

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

УДК 538.9

**IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СУРФАКТАНТА Bi
НА ФОРМИРОВАНИЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В СИСТЕМЕ
 $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ
ЭПИТАКСИИ**

И. П. Казаков

Исследован процесс формирования квантовых точек методом молекулярно-лучевой эпитаксии в системе $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ при воздействии потока паров Bi на поверхность роста при различных температурах подложки GaAs . Показано, что Bi действует как сурфактант, понижая температуру образования квантовых точек примерно на 50°C .

Ключевые слова: гетероструктуры $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$, сурфактант Bi , молекулярно-лучевая эпитаксия, квантовые точки, дифракция быстрых электронов.

Введение. Интерес к разбавленным твёрдым растворам на основе висмутидов V группы, например, GaBiAs , InBiAs и др., обусловлен их уникальными свойствами, такими как резкое уменьшение ширины запрещённой зоны E_g в зависимости от содержания Bi , аномально слабая зависимость величины E_g от температуры и гигантское, достигающее E_g , спин-орбитальное расщепление Δ_{so} [1]. Технологическое освоение этих термодинамически нестабильных твёрдых растворов сопровождается значительными трудностями из-за их склонности к фазовому расслоению, упорядочению, сегрегации Bi . Вместе с тем, особенности формирования структуры висмутидов V группы открывают новые возможности для создания квантово-размерных объектов новых типов [2].

В Лаборатории молекулярно-лучевой эпитаксии ФИАН развёрнуты исследования по разработке технологии выращивания квантово-размерных гетероструктур (ГС) на основе системы InGaBiAs , в частности, квантовых точек (КТ). Мы уже сообщали о получении квантово-размерных объектов в этой системе методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) как при низкой температуре подложки $T_{\text{п}}$, когда происходит захват

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kazakovip@lebedev.ru.

Ві растущим эпитаксиальным слоем [3], так и при достаточно высоком значении $T_{\text{п}}$, когда Ві не входит в растущий слой, но выполняет функцию сурфактанта [4]. В статье представлены результаты *in situ* исследований начальной стадии образования КТ InGaAs/GaAs, как наиболее чувствительной к изменениям режимов роста из-за процессов зарождения и созревания.

Методика эксперимента. ГС выращивались на полуизолирующих подложках *i*-GaAs (001) методом МЛЭ на установке ЦНА-25 [5] из обычных тигельных молекулярных источников. После десорбции окислов, осаждался буферный слой GaAs (рис. 1, слой 1) толщиной 160 нм при температуре подложки $T_{\text{п}} = 630$ °С со скоростью 0.19 нм/с.

№	Состав	Толщина, нм
4	In _{0.52} Ga _{0.48} As	1.6
3	GaAs	100
2	In _{0.52} Ga _{0.48} As	1.6
1	GaAs	160
Подложка <i>i</i> -GaAs (001)		

Рис. 1: Схема ГС.

Для формирования КТ в слоях 2 и 4 образца А (контрольный, без Ві), температура $T_{\text{п}}$ понижалась до 495 °С и проводилось осаждение 5 монослоёв (МС) In_{0.52}Ga_{0.48}As методом циклического осаждения последовательности InAs (1 с)/GaAs (1 с) x 8 при эквивалентных давлениях паров (ЭДП) In, Ga, и As₄ 3.6×10^{-7} , 1.7×10^{-7} и 2.5×10^{-6} мм рт.ст., соответственно. Выращивание слоёв 2 и 4 в образцах В, С, D проводилось в потоке паров Ві при температурах $T_{\text{п}}$, равных 495, 467, 435 °С, соответственно. Скорость осаждения была измерена на специально выращенных образцах с толщиной слоёв 0.3 мкм и составляла 0.095 нм/с как для InAs, так и для GaAs. Покровный слой GaAs 3 выращивался при том же значении $T_{\text{п}}$, что и слои 2 и 4. Перед началом осаждения слоёв 2 и 4 в образцах В, С, D поверхность GaAs выдерживалась в парах Ві в течение 30 с.

Содержание In в твёрдом растворе определялось методом рентгеновской дифракции (РД) на специально выращенном на подложке InP слое In_{0.52}Ga_{0.48}As при указанных выше значениях ЭДП. Материал подложки был выбран из-за соответствия параметров кристаллической решётки InP и твёрдого раствора In_{0.52}Ga_{0.48}As.

Поток атомов Ві на поверхность растущей ГС определялся по измерениям методом РД состава специального образца со слоем GaBi_xAs_{1-x} толщиной 50 нм, выращенном на подложке GaAs при достаточно низкой температуре $T_{\text{п}} = 285$ °С, когда реиспарение Ві с ростовой поверхности не происходит [1]. Для увеличения концентрации Ві в

твёрдом растворе $\text{GaBi}_x\text{As}_{1-x}$ ЭДП Ga было понижено до 6×10^{-8} мм рт.ст., а ЭДП Bi было такое же, как и при выращивании ГС. Значение концентрации Bi, рассчитанное с использованием закона Вегарда в предположении разбавленного твёрдого раствора $\text{GaBi}_x\text{As}_{1-x}$, было равно $x = 0.105$. Это позволило оценить поток атомов Bi на поверхность подложки при выращивании слоёв $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ величиной 5.8×10^{12} ат/см²/с. При выращивании КТ поток атомов III группы составлял 1.1×10^{14} ат/см²/с. Таким образом, соотношение потоков Bi и элементов III группы при выращивании ГС было равно $\text{Bi}/\text{III} \approx 0.05$.

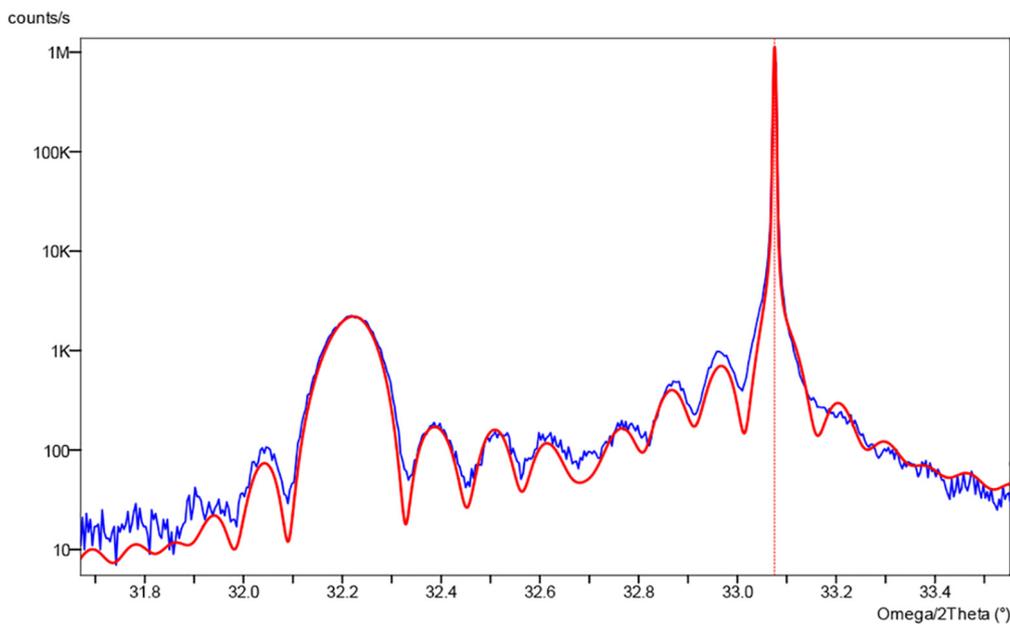


Рис. 2: Рентгенодифрактограмма эпитаксиального слоя $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ с концентрацией $x = 0.105$ (пик слева), выращенного на подложке GaAs (001) (пик справа). Эксперимент – синяя кривая, моделирование – красная.

Температура $T_{\text{п}}$ измерялась с точностью ± 5 °С с помощью термопары, расположенной в центре нагревателя, и инфракрасного пирометра Mikrop M680, который использовался для контроля переходных процессов при изменении $T_{\text{п}}$. Калибровка $T_{\text{п}}$ проводилась по следующим структурным переходам на поверхности подложки GaAs (001), наблюдаемым методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) в условиях отсутствия потока As: десорбция аморфного As, смена реконструкций $(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 3) \rightarrow (2 \times 4) \rightarrow (3 \times 6) \rightarrow (4 \times 2)$, которые происходят при характерных температурах 250, 354, 395, 500, 549 °С, соответственно, [6].

Наблюдение за формированием ГС в ростовой камере установки МЛЭ проводилось методом ДБЭ. Результаты структурных исследований полученных образцов методами атомно-силовой и электронной микроскопии будут опубликованы позже.

Результаты и обсуждение. Предварительно, перед выращиванием ГС А-Д, были проведены эксперименты по наблюдению ДБЭ при циклическом осаждении 5 МС $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ при выше указанных ЭДП и различных температурах T_n . После выращивания буферного слоя (рис. 1, слой 1) на всех образцах наблюдалась картина дифракции (КД), характерная для реконструкции атомно-гладкой поверхности GaAs (2×4), как показано на рис. 3(а).

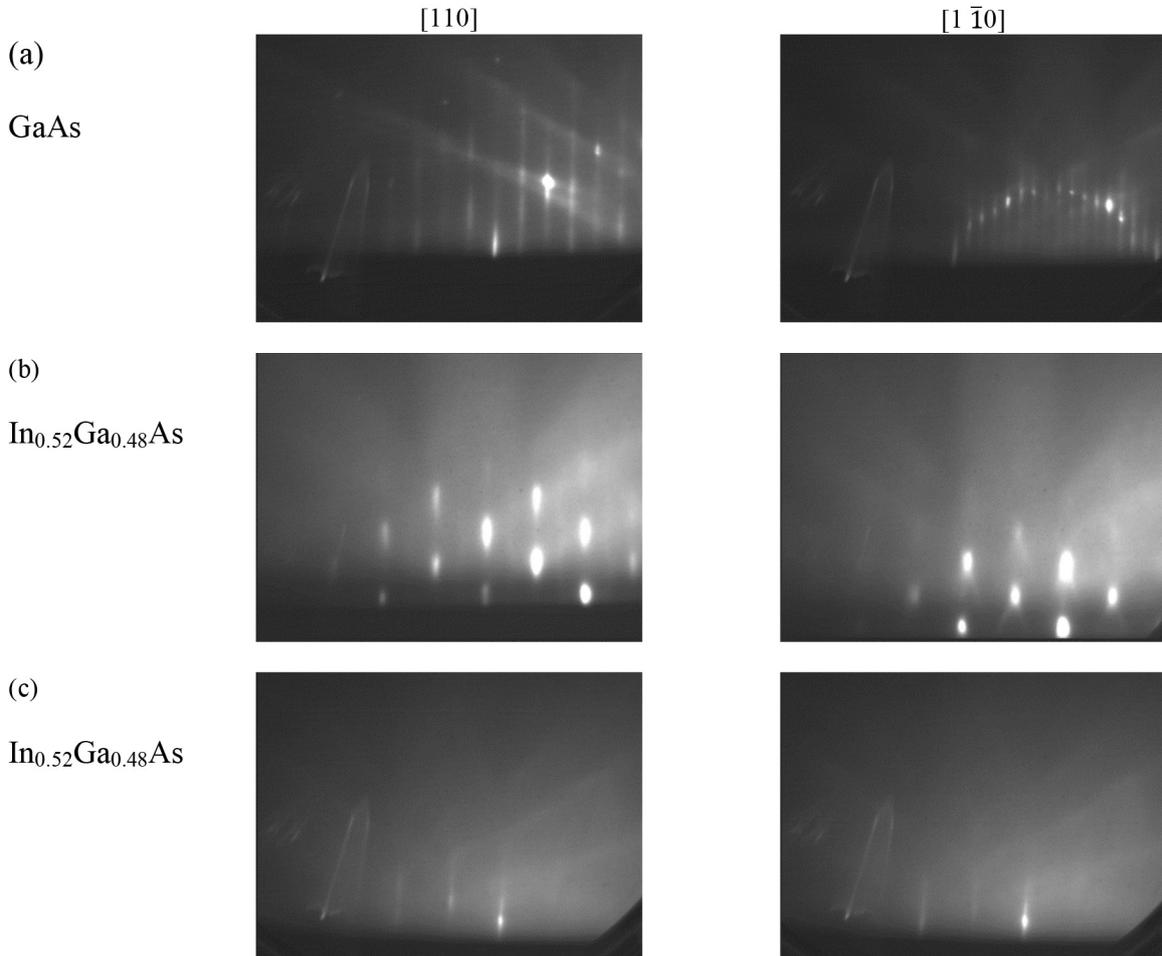


Рис. 3: КД в азимутах $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ на поверхности подложки GaAs после схода окисла (а), на поверхности слоя из 5 МС $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ (б), (с) в отсутствие потока Bi при различных температурах T_n : 630°C (а), 495°C (б), 467°C (с).

При температуре $T_{\text{п}} = 495$ °С КД от поверхности выращенного слоя $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ становилась точечной (рис. 3 (b)), а при $T_{\text{п}} = 467$ °С наблюдалась слегка размытая КД с вытянутыми рефлексами дифракции электронов (рис. 3(с)).

Переход от вытянутых рефлексов (рис. 3(а)) к точечным (рис. 3(б)) означает образование КТ (переход $2D \rightarrow 3D$) на растущей поверхности эпитаксиального слоя (рис. 4), а высокая яркость рефлексов свидетельствует о незначительных напряжениях несоответствия кристаллических решёток $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ и GaAs , что характерно для КТ [6].

Напротив, присутствие вытянутых рефлексов (рис. 3(с)) означает, что поверхность слоя $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ осталась атомно-гладкой, а размытие ДК указывает на наличие остаточных напряжений несоответствия из-за затруднённой его релаксации. Таким образом, было обнаружено, что при данных условиях выращивания и $T_{\text{п}} = 495$ °С, релаксация напряжений несоответствия кристаллических решёток $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ и GaAs происходит благодаря переходу $2D \rightarrow 3D$, а при $T_{\text{п}} = 467$ °С релаксация затруднена.

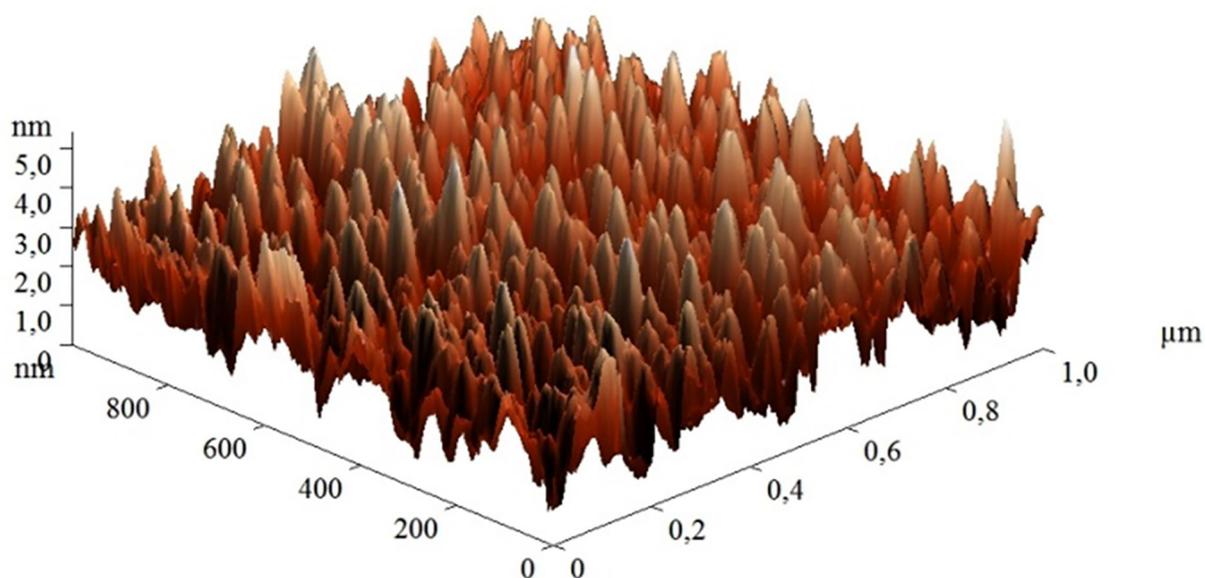


Рис. 4: Изображение КТ на поверхности слоя $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ образца А, полученное методом атомно-силовой микроскопии.

ДК от поверхности слоёв $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ образцов В, С и D, выращенных в потоке атомов Bi (рис. 5), существенно отличались от ДК предварительно исследованных слоёв, выращенных без Bi (рис. 3). Формирование КТ наблюдалось при всех указанных значениях температуры $T_{\text{п}}$. На всех ДК имелись рефлексы от промежуточной реконструкции (2×3) , характерной для роста слоёв GaAs в присутствии паров Bi [7]. Как

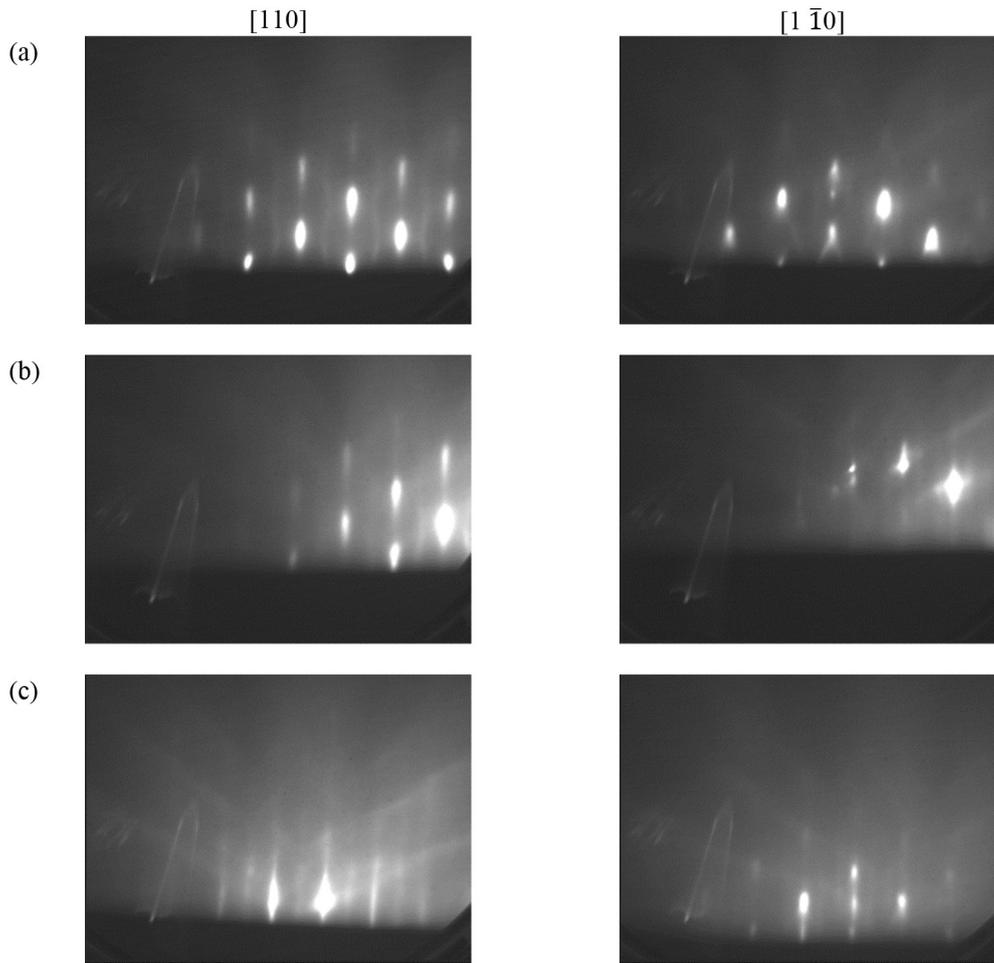


Рис. 5: КД в азимутах $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ на поверхности слоёв $In_{0.52}Ga_{0.48}As$, выращенных в молекулярном потоке Bi при различных температурах T_n : (a) $495\text{ }^\circ C$ (sample B), (b) $467\text{ }^\circ C$ (sample C) и (c) $435\text{ }^\circ C$ (sample D).

видно из рис. 5, формирование КТ наиболее отчётливо проявлялось при $T_n = 495\text{ }^\circ C$, о чём свидетельствует яркая КД. При понижении температуры T_n рефлексы приобретали всё более вытянутую форму (рис. 5(b) и (c)), свидетельствующую о выглаживании поверхности.

Как видно из рис. 2, при выращивании слоя $GaAs$ в потоке атомов Bi при достаточно низкой температуре $T_n = 285\text{ }^\circ C$ образуется твёрдый раствор $GaBi_xAs_{1-x}$, т. е. Bi входит в растущий слой с концентрацией $x = 0.105$ при соотношении ЭДП $Bi/Ga = 0.75$. При выращивании слоёв ГС 2 и 4 (рис. 1), ЭДП $Bi/Ga = 0.27$, что позволяет оценить возможную концентрацию Bi в них. В предположении образования твёрдого раствора

$\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{Bi}_x\text{As}_{1-x}$, при отсутствии реиспарения и сегрегации Bi, значение x должно быть равно 0.04.

Однако в нашем случае температуры $T_{\text{п}}$ превышали 400 °С и сегрегация Bi должна играть существенную роль в формировании ГС. Действительно, реконструкция (2×3) , которая наблюдалась на поверхности слоёв $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ в образцах В, С и D (рис. 4), выращенных в потоке Bi, является промежуточной при переходе от реконструкции (2×1) , обычно наблюдаемой при росте $\text{GaBi}_x\text{As}_{1-x}$ и соответствующей 1 атомному слою Bi на поверхности GaAs, к реконструкции (4×3) , характерной при остановке роста [8]. Если допустить, что фазовые диаграммы поверхности $\text{GaBi}_x\text{As}_{1-x}$ и GaAs со смачивающим слоем $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, на которой формируются КТ, различаются не сильно, то можно заключить, что поверхностная концентрация Bi на смачивающем слое высока (около 1 атомного слоя), что, принимая во внимание выше определённое значение $x \approx 0.04$ в предположении образования твёрдого раствора $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{Bi}_x\text{As}_{1-x}$, указывает на сильную сегрегацию Bi в процессе роста слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и формирования КТ. Таким образом, Bi проявляет характерные свойства сурфактанта при всех температурах выращивания наших образцов (В, С, D).

В процессе 30 с выдержки в парах Bi поверхности GaAs перед осаждением КТ около 0.6 атомного слоя Bi должно осаждаться в предположении, что реиспарение отсутствует. Это обеспечивает формирование КТ в присутствии Bi, и, в то же время, не допускает образования капель Bi на растущей поверхности.

Заключение. В процессе МЛЭ исследовано формирование КТ методом ДБЭ в системе InGaAs/GaAs при воздействии потока паров Bi на поверхность роста при различных температурах $T_{\text{п}}$.

Показано, что на поверхности растущих слоёв $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в присутствии паров Bi наблюдается реконструкция (2×3) , характерная для обогащения поверхности Bi, а температура образования КТ снижается примерно на 50 °С, что может указывать на проявление его сурфактантных свойств.

Автор выражает благодарность В. П. Мартовицкому за проведение измерений методом РД.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] K. Nagaraja, Yu. A. Mityagin, M. P. Telenkov, I. P. Kazakov, Critical Review in Solid State and Material Sciences **42**(3), 239 (2016). DOI: 10.1080/10408436.2016.1186007.

- [2] E. Luna, M. Wu, J. Puustinen, et al., J. of Appl. Phys. **117**, 185302-1 (2015).
Doi.org/10.1063/1.4919896.
- [3] I. A. Likhachev, I. N. Trunkin, V. I. Tsekhosh, et al., J. Mater. Res. **33**(16), 2342 (2018).
DOI: 10.1557/jmr.2018.254.
- [4] H. Alghamdi, A. Alhassni, S. Alhassan, et al., Journal of Alloys and Compounds **905**, 164015(2022). Doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164015.
- [5] И. П. Казаков, В. И. Цехош, М. Е. Игонин и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **37**(5), 6 (2010). DOI: 10.3103/S1068335610050027.
- [6] V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, Semiconductors **36**, 837 (2002).
DOI: 10.1134/1.1500455.
- [7] A. Nemcsics, Growth information carried by reflection high-energy electron diffraction, In B. A. Joyce (eds.), Quantum Dots: Fundamentals, Applications, and Frontiers, pp. 221–237 (2003). Doi.org/10.1007/1-4020-3315-X_15.
- [8] F. Bastiman, A. Cullis, J. P. R. David, S. Sweeney, J. of Cryst. Growth **341**, 19 (2012).
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.12.058.

Поступила в редакцию 25 апреля 2024 г.

После доработки 26 августа 2024 г.

Принята к публикации 27 августа 2024 г.