

УДК 621.315.592

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ В ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ДЛЯ ИК-ДИАПАЗОНА

© 2009 г. А. В. Двуреченский, А. И. Якимов

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск
E-mail: dvurech@isp.nsc.ru

Приведен анализ проблем и подходов в их решении для полупроводниковых наноструктур с квантовыми точками применительно к фотоприемникам ИК-диапазона. Представлены данные по однородности ансамбля квантовых точек, электронным состояниям в их плотном ансамбле, дизайну структур для ИК-фотоприемников. В плотном массиве квантовых точек возможно наложение полей упругих деформаций, что приводит к явлениям, вызывающим изменения электронных свойств наносистемы.

Полупроводниковые структуры с квантовыми точками (КТ) характеризуются рядом обнаруженных в них явлений и свойств, представляющих интерес для проведения фундаментальных исследований и привлекательных в нано- и оптоэлектронике [1]. Снятие запрета на оптические переходы, поляризованные в плоскости роста структур с КТ, обеспечило возможность поглощения электромагнитного излучения при нормальном падении света в отличие от структур с квантовыми ямами и проволоками. Ансамбль КТ характеризуется большим временем жизни неравновесных носителей заряда по сравнению с системами более высокой размерности вследствие снижения процесса рассеяния на фононах. В ансамблях КТ уменьшается скорость термической генерации носителей заряда вследствие дискретности энергетического спектра, возрастает величина силы осциллятора для внутризонных и экситонных переходов вследствие локализации волновой функции во всех трех направлениях.

Круг проблем, над решением которых продолжается работа мирового научного сообщества, заключается а) в повышении однородности массива КТ по размерам с сохранением единой формы и элементного состава КТ; б) в управлении пространственным расположением КТ (пространственно-упорядоченные массивы), плотностью КТ с возможностью получения предельно плотных и разряженных массивов; в) в снижении плотности дефектов – протяженных (дислокации) и точечных дефектов. Особый интерес представляют КТ малых размеров (≤ 10 нм), как искусственных атомов с небольшим числом связанных состояний, характеризующихся величиной энергетического зазора между дискретными уровнями, обеспечивающей работу приборов при комнатной температуре. Для практической реализации высокого коэффи-

циента усиления в лазерах, большой квантовой эффективности фотоприемных устройств, заметного сдвига порогового напряжения в транзисторных элементах памяти и быстрой обработки информации в квантовых сетях необходимо обеспечить как можно большую концентрацию электронов в системе. В сочетании с дополнительным требованием на малый размер КТ это условие приводит к необходимости формирования массивов со слоевой плотностью порядка 10^{12} см⁻² (эта величина близка к предельной, отвечающей смыканию КТ в сплошной слой). Актуальна также проблема дизайна структур с определенным пространственным расположением слоев КТ, квантовых ям, способным значительно изменять электрические и оптические свойства низкоразмерных систем. Некоторые подходы в решении существующих проблем будут проиллюстрированы в основном на примере наноструктур Ge/Si и InAs/GaAs с КТ.

ОДНОРОДНОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ МАССИВА КТ

В настоящее время развито несколько подходов в управлении плотностью и дисперсией КТ по размерам. Большинство подходов основано на управлении процессами зарождения и последующего роста КТ. Очевидна зависимость плотности КТ от температуры и плотности потока из молекулярных пучков. Менее очевидной оказалась зависимость однородности ансамбля КТ от потока материала, поставляемого на поверхность. Для системы Ge/Si было обнаружено, что повышение скорости роста на два порядка величины приводит к увеличению плотности КТ пирамидальной формы (“hut”-островки, основание 15 нм, высота 1.5 нм) германия в 5 раз (до значений $(3-6) \cdot 10^{11}$ см⁻²) и снижению их дисперсии по размерам при температуре

роста 500°C [2]. Наименьший разброс по размерам, составляющий 15% наблюдается на структурах, выращенных при относительно низких температурах ($\leq 500^{\circ}\text{C}$) и с высокой скоростью осаждения. Высокая степень однородности (неоднородность $\pm 3\%$) отмечалась при росте в области более высоких температур (600°C) ансамбля крупных КТ (в виде *dome*-островков, 70 нм основание, 15 нм высота), плотность которых обычно невелика ($3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$) [3]. Такие величины плотности КТ часто недостаточны для получения высоких значений параметров целого ряда приборов.

Помимо изменений параметров молекулярного пучка и температуры развиваются другие подходы в управлении зарождением и ростом КТ. К ним относятся а) предварительное нанесение субмонослойных покрытий примесных элементов (сурьма, кислород); б) облучение собственными ионами малых энергий в процессе гетероэпитаксии; в) создание напряженного слоя (предварительный рост слоев твердого раствора); г) формирование мест зарождения при отклонении поверхности роста от сингулярных плоскостей или травлении локальных областей после прецизионных операций литографии.

Зарождение КТ путем импульсного воздействия собственными низкоэнергетическими ($\sim 100 \text{ эВ}$) ионами в определенные моменты времени по степени заполнения монослоя в процессе гетероэпитаксии Ge/Si из молекулярных пучков обеспечило формирование более плотного массива КТ (до 10^{12} см^{-2}) и повышение его однородности (неоднородность до 11%). В [4] предложена модель ионно-стимулированного роста нанокристаллов Ge на поверхности Si, включающая в себя осаждение из молекулярного пучка; поверхностную диффузию адатомов; генерацию междоузельных атомов и вакансий ионным пучком в приповерхностном объеме растущего слоя. Предполагалось, что деформация поверхностного слоя приводит к изменению энергии связи адатома. В модели учитывались как деформации вследствие рассогласования решеток Ge и Si, так и деформации, обусловленные образованием вакансионных и междоузельных комплексов в приповерхностном слое вследствие ионного облучения. Расчеты на основе предложенной модели показали, что центрами преимущественного зарождения трехмерных островков на поверхности являются области локального растяжения, возникающие над комплексами междоузельных атомов или вакансий введенных ионным воздействием. Фактически это означает, что зарождение островков Ge происходит в местах наибольшего соответствия постоянных решетки Ge и Si.

Все рассматриваемые подходы основывались на управлении процессом зарождения и роста КТ в процессе гетероэпитаксии. Принципиально другой подход предполагает возможность исправления неоднородности КТ в уже выращенной структуре

с КТ, встроенными в кристаллическую матрицу. Подход основан на идее использования импульсного лазерного отжига слоев Ge/Si с квантовыми точками с целью улучшения однородности их структурных и электрофизических характеристик [5]. Суть предлагаемого подхода заключается в растворении более мелких КТ Ge в Si-матрице при лазерно-индуцированном плавлении Ge и диффузионных процессах в системе жидкий Ge – окружающая твердофазная матрица Si. Температура плавления Ge (958.5°C) ниже температуры плавления Si (1410°C). Таким образом, импульсное лазерное воздействие способно осуществить плавление КТ Ge, оставляя окружающую кремниевую матрицу в твердой фазе. Время последующего затвердевания определяется диффузией тепла из нагретого приповерхностного слоя Si со встроенными КТ Ge в подложку Si. Характерная длительность процесса остывания, когда толщина нагретого слоя меньше толщины подложки, сравнима с длительностью импульсного лазерного воздействия и определяется параметрами подложки. Поскольку мелкие КТ имеют большее отношение поверхность/объем, по сравнению с КТ больших размеров, при фиксированном времени остывания мелкие КТ способны легче растворяться в окружающей матрице. В результате плотность германиевых КТ может снизиться, размеры их подрасти, однако при этом должна существенно улучшиться однородность ансамбля КТ по размеру, составу и другим параметрам. Действительно, в обработанных лазером образцах уменьшается разброс энергетических уровней в массиве КТ, что свидетельствует об увеличении однородности размеров нанокластеров под воздействием лазерного излучения.

Для системы InAs/GaAs высокие значения плотности КТ достигались добавлением потока Al, что обеспечивало получение плотности КТ $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ [6]. Фактически в данном случае зарождение управляется напряженными локальными областями при формировании твердого раствора.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В НАНОСТРУКТУРАХ С ПЛОТНЫМ МАССИВОМ КТ

Основные свойства такого массива заключаются в проявлении туннельной связи между КТ, а также корреляционных эффектов вследствие дальнего действующего кулоновского взаимодействия и спиновых явлений. Для плотного массива КТ существенной оказалась еще одна характеристика наносистемы: упругие деформации, возникающие вследствие различия постоянных решеток материалов КТ и матрицы, в которую КТ встраиваются. В плотном массиве КТ возможно наложение полей упругих деформаций от соседних нанокристаллов, что приводит к явлениям, приводящим к существенному изменению электронных свойств наносистемы.

Прецизионное управление расстоянием между КТ достигается при росте многослойных структур (трехмерный массив КТ). В наноструктурах Ge/Si, InAs/GaAs, GaN/AlN рост многослойных структур способен приводить к формированию наносистемы, в которой КТ расположены строго друг над другом.

Данные по пространственному распределению упругих деформаций в системе Ge/Si показывают, что максимальная величина деформаций в Si достигается в окрестности вершины нанокристаллов Ge пирамидальной формы и представляет собой сжатие в направлении роста [001] и растяжение в плоскости структуры [2]. Деформации приводят к снятию шестикратного вырождения дельта-долин зоны проводимости Si, в результате низшими по энергии минимумами в деформированном Si оказываются две из шести дельта-долин, расположенные в направлении [001] в зоне Бриллюэна. Таким образом, в Si вблизи вершин нанокристаллов Ge пирамидальной формы возникают трехмерные потенциальные ямы для электронов, в которых образуются связанные электронные состояния (рис. 1). Для одного слоя КТ такие ямы являются мелкими, энергия связи электрона в них составляет около 10 мэВ [2]. В многослойных структурах Ge/Si с вертикально совмещенным расположением нанокристаллов Ge дальнедействующие поля упругих деформаций складываются, и глубина потенциальной ямы для электронов в зоне проводимости Si значительно увеличивается, достигая величины 100 мэВ [7].

Методом ЭПР получены прямые доказательства локализации электронов в трехмерной потенциальной яме, образующейся в напряженных слоях Si вблизи гетерограницы с нанокристаллами Ge [8]. Симметрия g -фактора соответствует аксиальной симметрии единичной дельта-долины зоны проводимости кремния, главные значения g -фактора соответствуют зоне проводимости объемного Si. Анизотропия ширины линии связана с существованием эффективного магнитного поля Бычкова–Рашба, возникающего вследствие туннельного переноса носителей между КТ со структурной асимметрией. Перенос заряда осуществляется преимущественно между близко расположенными КТ с сильной туннельной связью. Частота прыжков между квантовыми точками может рассматриваться как характерная частота флуктуаций эффективного магнитного поля. Из анализа угловой зависимости ширины ЭПР-линии были получены характерная частота флуктуаций $1/\tau_c = 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ и величина эффективного магнитного поля $H \approx 30 \text{ Гс}$. Перенос носителей заряда по цепочке вертикально сопряженных квантовых точек не приводит к возникновению магнитного поля Бычкова–Рашба. Важно отметить, что присутствующая дисперсия размеров квантовых точек в 15–20% практически не дает вклада в уширение линии сигнала ЭПР ло-

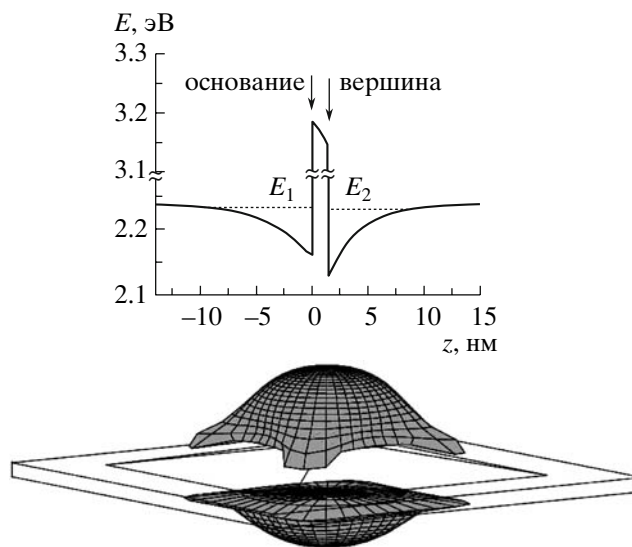


Рис. 1. Потенциальные ямы для электронов на границе квантовой точки Ge в Si и профиль зоны проводимости вдоль оси симметрии КТ Ge.

кализированных электронов, что важно при использовании такой спиновой системы для построения кубитов.

Основные изменения электронных свойств наносистемы с вертикально совмещенными квантовыми точками достаточно ярко иллюстрируются на примере двухатомной квазимолекулы, состоящей из двух нанокристаллов Ge пирамидальной формы в матрице Si [9]. При сближении КТ Ge в составе двухатомной искусственной молекулы наблюдаются два эффекта, неожиданные с точки зрения традиционного квантово-механического представления (рис. 2): 1) уменьшение энергии связи дырки в двойной квантовой точке по сравнению с энергией ионизации одиночной квантовой точки Ge; 2) разрушение гибридной дырочной орбитали и локализация волновой функции дырки в одной из квантовых точек и последующее восстановление молекулярной орбитали при продолжении сближения квантовых точек. Первый эффект обусловлен частичной релаксацией упругих напряжений в кристалле, вызванной взаимным влиянием нанокристаллов Ge в матрице Si; второй – асимметрией потенциальной энергии дырки в двух квантовых точках, возникшей в результате наложения полей упругих деформаций вертикально совмещенных нанокластеров Ge.

ДИЗАЙН СТРУКТУР С КТ ДЛЯ ФОТОПРИЕМНИКОВ ИК-ДИАПАЗОНА

Возможность повышения температуры функционирования прибора до комнатных значений является одним из наиболее привлекательных параметров для приборов. Теоретический анализ пока-

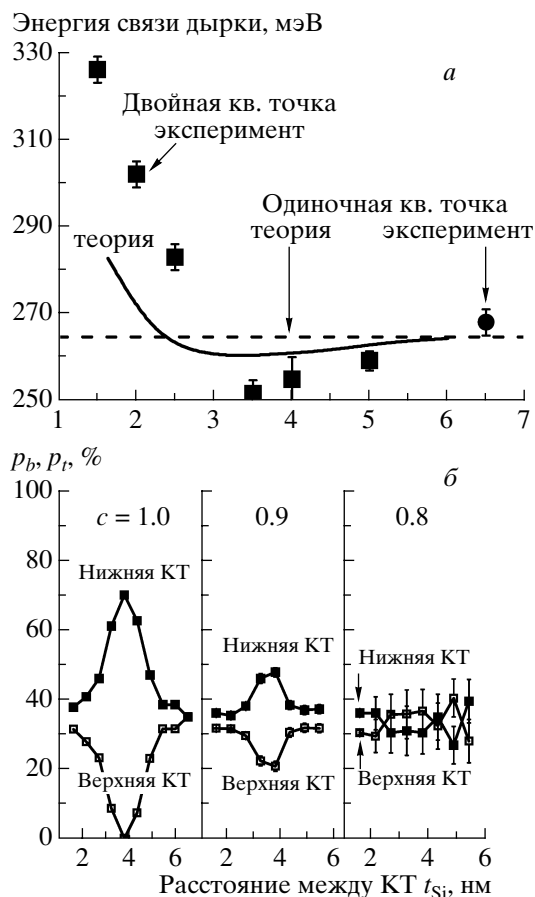


Рис. 2. *a* – энергия связи дырки в основном состоянии “двухатомной” квазимолекулы как функция толщины барьерного слоя Si между квантовыми точками Ge; содержание Ge в нанокластерах $c = 0.9$; черные квадраты – экспериментальные данные, сплошная линия – теоретическая кривая; штриховой линией показан расчетный энергетический уровень дырки в одиночной квантовой точке; круглый маркер – результат измерений для структуры с одним слоем нанокластеров Ge; *b* – расчетные вероятности нахождения дырки в нижней (p_b) и в верхней (p_t) квантовых точках Ge_cSi_{1-c} как функция расстояния между нанокластерами t_{Si} и их состава.

зывает, что в области комнатной температуры ожидаемые темновые токи и обнаружительная способность D^* фотоприемника с КТ превышает D^* фотоприемника на основе твердого раствора кадмий–ртуть–теллур, являющегося в настоящее время материалом номер один для фотоприемных устройств ИК-диапазона. Впечатляют продемонстрированные возможности создания на структурах с КТ многоцветного фотоприемника в ближнем, дальнем ИК- и терагерцевом диапазонах, управления спектральным диапазоном работы прибора прикладываемым внешним смещением.

Большинство работ по разработке фотоприемников с КТ выполнено на основе соединений АЗВ5 (InAs, InGaAs, InAlAs/GaAs, GaN/AlN) и Ge/Si. Для

соединений АЗВ5 основная проблема в достижении высоких значений параметров фотоприемника с КТ заключается в достаточно больших темновых токах – это, по-видимому, следствие проявления дефектов (протяженных и точечных), образовавшихся в процессе роста структуры и формирования прибора. Снижение темнового тока удастся достичь введением в процессе роста в систему с КТ двухбарьерной структуры, обеспечивающей резонансное туннелирование носителей заряда заданной энергии, связанной с полосой спектральной чувствительности детектора. Так, в структурах $In_{0.4}Ga_{0.6}As/GaAs$ с КТ темновые плотности тока снижались практически на два порядка при введении туннельной двухбарьерной структуры [6]. Лучшие значения плотности темнового тока при комнатной температуре достигали $0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Для более полной реализации идеи с двухбарьерной структурой необходимо иметь однородный массив КТ, поскольку часть фототока теряется из-за дисперсии энергии локализованных состояний вследствие разброса размеров КТ. Авторы этой же работы отмечали снижение плотности темнового тока почти на два порядка при увеличении размеров КТ, что связывалось со снижением плотности дефектов.

Еще одно ограничение в достижении высоких значений параметров такого фотоприемника – влияние упругих деформаций, релаксация которых приводит к генерации дислокаций. Коэффициент поглощения на КТ $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ в GaAs составляет $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Увеличение поглощения падающего на детектор излучения достигается созданием многослойной структуры. Эксперименты показали, что накопление напряжений при росте многослойной системы со встроенными двухбарьерными структурами ограничивает число слоев из-за введения дислокаций. В рассматриваемой системе InGaAs/GaAs число слоев не может быть больше 10, что ограничивает возможности достижения больших значений по фотоэффекту и обнаружительной способности.

Структуры Ge/Si с КТ демонстрируют малые плотности темнового тока $(2-3) \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [2, 3]. Это обстоятельство обеспечивает получение достаточно высоких значений параметров фотоприемников Ge/Si с КТ в ближнем, среднем и дальнем ИК-диапазонах. Впервые на этих структурах были продемонстрированы возможности управления спектральным диапазоном работы детектора путем приложения внешнего смещения, продемонстрирован двухцветный приемник в среднем и дальнем ИК-диапазонах, получены высокие значения обнаружительной способности при комнатной температуре. Проблемой такого материала остается малая по сравнению структурами на основе АЗВ5 сила осциллятора оптических переходов. Кроме того, энергетическая структура системы Ge/Si такова, что обеспечивает локализацию прежде всего

дырок. Для локализации электронов необходим определенный дизайн системы, что обсуждалось выше. Возможность повышения силы осциллятора оптических переходов в системе Ge/Si может заключаться в управлении плотностью КТ в слое и дизайне многослойной структуры.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 08-02-00121 и 06-02-16143), Госконтракта 02.513.11.3156.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices. V. 1. Quantum dots, Nanowires and Self-Assemblies / Ed. Balandin A.A., Wang K. N.Y.: Amer. Sci. Publ., 2006.
2. Yakimov A.I., Dvurechenskii A.V., Nikiforov A.I. // J. Nano- and Optoelectronics. 2006. V. 1. № 2. P. 119.
3. Wang K.L., Cha D., Liu D., Chen C. // Proc. IEEE. 2007. V. 95. № 9. P. 1866.
4. Смагина Ж.В., Зиновьев В.А., Ненашев А.В., и др. // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. № 2. С. 593.
5. Yakimov A.I., Dvurechenskii A.V., Volodin V.A. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 11. 115318.
6. Bhattacharya P., Su X., Ariyawansa G., Perera A.G.U. // Proc. IEEE. 2007. V. 95. № 9. P. 1828.
7. Якимов А.И., Двуреченский А.В., Блошкин А.А., Ненашев А.В. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. Вып. 4. С. 189.
8. Zinovieva A.F., Dvurechenskii A.V., Stepina N.P. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. № 7. 115319.
9. Yakimov A.I., Mikhalyov G.Yu., Dvurechenskii A.V., Nikiforov A.I. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 20. P. 093714.