# КВАНТОВАЯ ИНЖЕНЕРИЯ: САМООРГАНИЗОВАННЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

### И. А. КАРПОВИЧ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

### QUANTUM ENGINEERING: SELF-ASSEMBLED QUANTUM DOTS

### I. A. KARPOVICH

The self-assembled quantum dots are a new topic in nanoelectronics, which draws much attention of physicists, engineers, technologists, and designers of the optoelectronic devices. The problems of growth, study and applications of the self-assembled quantum dot heterostructures are discussed.

Самоорганизованные квантовые точки – новый объект наноэлектроники, привлекающий большое внимание физиков, инженеров, технологов и разработчиков оптоэлектронных приборов. Рассмотрены вопросы получения, исследования и применения гетероструктур с самоорганизованными квантовыми точками.

#### введение

В декабре 2000 года исполнилось 100 лет квантовой физике. Ее днем рождения считается 14 декабря 1900 года, когда на заседании Немецкого физического общества Макс Планк сообщил об идее квантования энергии электромагнитного излучения и введении в физику новой мировой константы h, определившей величину кванта энергии и получившей название постоянной Планка. На идеях квантовой физики возникла квантовая инженерия — разработка приборов, принцип действия которых основан на квантовых эффектах. Квантовая физика и инженерия дали миру огромное количество научно-технических открытий, и среди них два крупнейших открытия XX столетия — изобретение транзистора и лазера, породившие глобальный информационный взрыв.

В начале нового квантового столетия мы являемся свидетелями выдающихся достижений квантовой инженерии в электронике твердого тела, которая, подобно генной инженерии в биологии, создает искусственные атомы — квантовые точки и приборы на их основе, а также квантовые объекты, аналогов которым нет в природе, разрабатывает методы управления движением единичных электронов и делает многое другое, еще недавно казавшееся невозможным.

В начале 1960-х годов физики, работающие в области полупроводников, стали осознавать, что объектом их исследований и применения в электронике могут быть не только природные квантовые электронные структуры (атомы, молекулы, кристаллы), но и подобные структуры с так называемым размерным квантованием, созданные искусственно в твердом теле. Появились первые теоретические, а затем и экспериментальные исследования размерного квантования в тонких слоях полуметаллов (Bi) и полупроводников (InSb) (подробнее см. [1]).

Карпович И.А., 2001

Θ

# Ф И З И К А

Подлинный бум в этой области начался в 1980-х годах, когда технологи научились контролируемо выращивать на поверхности кристаллов одних полупроводников совершенные монокристаллические слои других полупроводников толщиной всего в несколько слоев атомов, то есть порядка нанометра, и создавать неоднородные структуры (гетероструктуры) с такими слоями. Центральным объектом исследований стали гетеронаноструктуры с квантовыми ямами и квантовыми сверхрешетками из таких ям на основе арсенида галлия (GaAs) и его твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As u In_xGa_{1-x}As)$ разного состава (x = 0, 1-1). Эти материалы имеют подходящую для применения во многих электронных, и особенно оптоэлектронных, приборах структуру энергетических зон и относительно малую эффективную массу электронов, что облегчает создание условий для размерного квантования.

С начала 1990-х годов интерес исследователей все больше перемещается на гетероструктуры с квантовыми точками (KT), особенно после того, как была выяснена возможность самоорганизованного роста массивов бездефектных включений (кластеров) InAs в матрице GaAs, проявляющих свойства квантовых точек [2]. Гетероструктуры с самоорганизованными квантовыми точками (CKT) и являются предметом рассмотрения в этой статье.

### ЭФФЕКТ РАЗМЕРНОГО КВАНТОВАНИЯ. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

Эффект размерного квантования состоит в том, что ограничение движения частицы в пространстве в какомлибо направлении стенками потенциальной ямы приводит к квантованию соответствующей компоненты ее кинетической энергии: она перестает изменяться непрерывно, как в классической механике, а принимает только строго определенные дискретные значения [1].

Согласно квантовой механике, не только волны проявляют свойства частиц, как впервые предположил М. Планк, но и микрочастицы проявляют волновые свойства, которые характеризуются длиной волны частицы  $\lambda_e = h/(2m_e E)^{1/2}$ , где h –постоянная Планка,  $m_e$  – эффективная масса частицы, E – ее кинетическая энергия. Эффект размерного квантования становится существенным, когда ширина потенциальной ямы L соизмерима с  $\lambda_e$ .

Дальше под частицами будем иметь в виду свободные носители заряда – электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне полупроводникового кристалла с эффективными массами  $m_e$  и  $m_h$  соответственно, которые могут быть значительно меньше массы электрона в вакууме  $m_0$ . В GaAs  $m_e = 0.07m_0$  и  $m_h = 0.5m_0$ . Кинетическая энергия теплового движения электронов и дырок  $E \approx 0,025$  эВ и, следовательно,  $\lambda_e \approx 8$  нм для электронов и 3 нм для дырок. Нанометровый масштаб и определяет характерный размер структур, в которых проявляется размерное квантование. От него и произошло название электроники таких структур – наноэлектроника.

Если движение электронов ограничено только по одному направлению (например, по оси z), то в плоскости x, y они движутся свободно и соответствующие компоненты их энергии не квантуются. Об ансамбле таких электронов говорят как о двумерном электронном газе, а гетероструктуры с такими областями называют гетероструктурами с квантовыми ямами.

Рассмотрим несколько более детально эффект размерного квантования на примере гетероструктуры с квантовой ямой, образованной путем встраивания тонкой (шириной  $L \sim 1-10$  нм) прослойки твердого раствора  $\ln_x Ga_{1-x}$  As в относительно более толстый (~1 мкм) слой GaAs. Ширина запрещенной зоны твердого раствора  $\ln_x Ga_{1-x}$  As  $E_g(x)$  меньше ширины запрещенной зоны GaAs 1,43 эВ и линейно уменьшается с ростом xдо значения 0,36 эВ в InAs. На границе этих материалов возникает гетеропереход (рис. 1, a), при котором разрывы зоны проводимости  $\Delta E_c(x)$  и валентной зоны  $\Delta E_v(x)$  образуют пространственно совмещенные потенциальные ямы соответственно для электронов и дырок.



Рис. 1. Энергетические диаграммы квантовой ямы (точки) без поля (*a*) и в электрическом поле (*б*), направление которого показывает стрелка **F**. Рисунок иллюстрирует также механизмы фотолюминесценции (*a*) и фотоэлектрической чувствительности (*б*) гетероструктур с СКТ

КАРПОВИЧ И.А. КВАНТОВАЯ ИНЖЕНЕРИЯ: САМООРГАНИЗОВАННЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

Дискретный энергетический спектр электронов *E*<sub>en</sub> и дырок *E*<sub>hn</sub> в бесконечно глубокой одномерной потенциальной яме имеет наиболее простой вид:

$$E_{\rm e(h)n} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\rm e(h)} L_z^2} n^2,$$
 (1)

где  $\hbar = h/(2\pi)$ , n – квантовое число, принимающее целочисленные значения 1, 2, 3, ... Выражение (1) определяет квантованные положения дна подзон с непрерывным для движения в плоскости x, y энергетическим спектром. Хотя подобная модель потенциальной ямы не обеспечивает необходимой точности расчета энергетического спектра реальных квантовых объектов, она правильно передает его основные качественные особенности.

В таком же приближении квантовую точку можно рассматривать как куб со сторонами  $L_x = L_y = L_z$  и бесконечно высокими потенциальными стенками. Энергетический спектр квантовой точки дается в этом случае суммой выражений вида (1) по каждому направлению. Принципиальное отличие энергетического спектра квантовой точки от спектра квантовой ямы состоит в том, что он полностью дискретный, как в атомах. Квантовую точку с полным основанием можно рассматривать как искусственный сверхатом, так как она обычно состоит из десятков и даже сотен тысяч обычных атомов. Их роль заключается в формировании потенциальной ямы с дискретным энергетическим спектром для одного электрона или дырки.

При расчете спектра размерного квантования реальных квантовых ям и точек  $\ln_x Ga_{1-x} As/GaAs$  необходимо учитывать конечную глубину потенциальной ямы, которая определяется разрывами зон на гетерогранице и не превышает 0,7 эВ, и упругие напряжения, возникающие из-за различия постоянных решеток  $\ln_x Ga_{1-x} As$  и GaAs и вызывающие существенные изменения энергетического спектра электронов и дырок. На энергетический спектр СКТ, естественно, влияют размеры и форма потенциальной ямы, которые определяются размерами и формой кластеров и распределением химического состава внутри них, а также некоторые другие факторы. В реальных квантовых ямах и точках обычно имеется небольшое число уровней квантования.

Одно время считалось, что при различии постоянных решеток более чем на ~0,1% невозможно получить совершенный гетеропереход из-за образования в месте сопряжения решеток дефектов в виде обрывов атомных плоскостей, называемых дислокациями несоответствия. Позднее выяснилось, что и при относительно большом несоответствии решеток можно выращивать бездислокационные гетерослои и гетерокластеры, если их размеры не превышают некоторых критических значений, которые зависят от степени несоответствия. В кристаллической решетке достаточно тонких слоев и не слишком больших кластеров возникают механические напряжения, вызывающие ее упругую деформацию, которая обеспечивает бездефектное (когерентное) сопряжение двух решеток. Постоянная решетки  $In_xGa_{1-x}As$  на 7x% больше постоянной решетки GaAs. Именно благодаря различию постоянных решеток этих материалов становится возможным образование СКТ.

Если размеры кластеров превышают критические значения, то в них образуются дислокации несоответствия. Они снимают внутренние упругие напряжения, но сильно ухудшают электронные характеристики СКТ, делая их непригодными для применения.

Существуют предельные размеры кластеров, при которых они проявляют квантовые свойства. Их минимальный размер определяется условием, чтобы в СКТ существовал хотя бы один уровень. Максимальный размер определяется условием: чтобы расстояние между первым и вторым уровнями в КТ было больше энергии теплового движения носителей заряда. Кроме того, на максимальный размер кластеров накладывает ограничения и требование отсутствия дислокаций. Согласно экспериментальным данным, СКТ InAs/GaAs пирамидальной формы могут достигать 50 нм в основании и 10 нм по высоте.

#### КАК ПОЛУЧАЮТ СКТ

Были предложены способы получения квантовых точек, не имевших развития в силу разных причин. Подлинный прорыв в этой области произошел около десяти лет назад, когда выяснилось, что существует природный процесс самоорганизации твердотельных наноструктур, позволяющий решить эту задачу, по-видимому, наилучшим на сегодняшний день образом. Под самоорганизацией понимается самопроизвольное возникновение упорядоченных макроскопических структур из менее упорядоченной среды. В основе процесса самоорганизации лежит свойство неравновесных физических систем при приближении к термодинамическому равновесию переходить в состояние, в котором свободная энергии системы, то есть та часть внутренней энергии, которая может быть превращена в работу, минимальна.

Представим себе, что на поверхности монокристалла из материала А осажден тонкий однородный слой материала В. Если температура и время выдержки системы обеспечивают установление термодинамического равновесия, то в слое В возникнет атомная структура и он примет форму, при которых свободная энергия системы будет минимальна. Важнейшими факторами, определяющими направление и конечный результат

## Ф И З И К А

процесса самоорганизации, являются рассогласование постоянных решеток А и В, создающее упругие напряжения в системе и повышающие ее внутреннюю энергию, толщина слоя, свободные энергии поверхности подложки, границы раздела и осаждаемого слоя, граней и ребер кристаллических кластеров, которые могут образоваться, и некоторые другие. Как показывают теоретические расчеты, при определенных значениях параметров, характеризующих эти факторы, может образоваться однородный по структуре и толщине слой материала В, повторяющий структуру подложки (эпитаксиальный слой). При других значениях параметров может оказаться энергетически более выгодным, чтобы материал В образовал массив напряженных трехмерных кластеров определенных размеров и формы или собрался в один большой кластер.

Экспериментально уже давно было установлено, что при осаждении из паровой фазы наблюдаются три типа начальной стадии роста слоя на подложке (рис. 2, *a*–*в*):

а) послойный (двумерный) рост слоя. Он происходит, если материал В смачивает подложку, то есть обладает большим сцеплением с ней, и его постоянная решетки мало отличается от постоянной решетки материала A;

б) островковый (трехмерный) рост слоя. Он имеет место при плохом смачивании;



Рис. 2. Механизмы самоорганизованного роста тонкого слоя на поверхности монокристалла: *а* – двумерный (послойный), *б* – трехмерный (островковый), *в* – промежуточный механизм роста (механизм Странского и Крастанова)

в) промежуточный механизм роста (механизм Странского и Крастанова), когда сначала происходит послойный рост слоя В, который при некоторой толщине смачивающего слоя сменяется островковым ростом. Этот механизм наблюдается при наличии смачивания и значительном рассогласовании решеток А и В (несколько процентов).

Последний механизм используется для получения СКТ в системе InGaAs/GaAs. Хотя сам механизм был открыт еще в 1938 году, его детальное изучение, стимулированное проблемой СКТ, началось только в последние годы. Самый важный результат этого изучения заключается в доказательстве возможности получения этим методом массива довольно однородных по размерам, бездефектных, напряженных нанокластеров InGaAs в матрице GaAs, обладающих свойствами квантовых точек.

Для получения гетероструктур с СКТ используются два основных метода: метод молекулярно-пучковой эпитаксии и метод газофазной эпитаксии из металлорганических соединений. Оба метода достаточно подробно описаны в статье [3]. В связи с этим мы только очень коротко напомним читателю основные их особенности.

В методе молекулярно-пучковой эпитаксии структуры получают направленным испарением в сверхвысоком вакууме компонентов структуры (Ga, In, As и др.), которые конденсируются на подложке, нагретой до температуры ~500°С. Весь процесс изготовления структуры полностью автоматизирован и управляется компьютером. Важным достоинством этого метода является возможность очень точной регулировки состава материалов на подложке, контроля толщины слоев начиная с одного монослоя, а также, что очень важно при получении СКТ, контроля перехода от двумерного к трехмерному росту. Контроль осуществляется посредством непрерывного наблюдения дифракции электронов от поверхности структуры в процессе ее роста.

В методе газофазной эпитаксии осаждение структуры происходит в химическом реакторе путем термического разложения металлорганических соединений Ga, In и арсина  $AsH_3$  на поверхности подложки, нагретой до температуры ~ 500-650°С. Процесс ведется в потоке водорода в качестве газа — носителя паров соединений. Наличие плотной, горячей и химически активной атмосферы в реакторе практически исключает возможность прямого контроля за процессом осаждения и формирования структуры, что, конечно, является существенным недостатком данного метода. Однако его относительная простота и экономические достоинства, особенно ценные при массовом производстве структур, способствуют развитию и этого метода.

В настоящее время главное направление технического применения СКТ видится в разработках инжекционных полупроводниковых лазеров для волоконнооптических линий связи. В связи с этим усилия исследователей направлены на решение трех важных для создания таких лазеров задач: выращивание СКТ, излучающих на длинах волн ~1,3 и ~1,55 мкм, на которых оптическое волокно имеет минимальные оптические потери, и повышение их однородности и поверхностной концентрации.

### КАК "ВИДЯТ" СКТ И ИЗУЧАЮТ ИХ СВОЙСТВА

Увидеть СКТ в обычный оптический микроскоп, очевидно, невозможно, так как их размеры значительно меньше длины волны видимого света. Однако ближнепольная оптическая микроскопия [5] преодолела дифракционный предел разрешения оптических приборов, и этот метод начинает все шире применяться для исследования СКТ.

Наблюдать СКТ можно в электронных лучах на электронном микроскопе. Электроны с энергией ~100 кэВ обладают не только достаточно малой длиной волны, но и необходимой для просвечивания тонких слоев с СКТ проникающей способностью.

Наиболее наглядную информацию о размерах, форме и поверхностной концентрации СКТ позволяет получить интенсивно развивающаяся в последние годы сканирующая зондовая микроскопия, в частности ее метод атомно-силовой микроскопии. Не имея возможности детально остановиться на этом методе, поясним лишь, что он основан на буквальном ощупывании неровностей нанорельефа поверхности образца с помощью специального заостренного зонда, перемещениями которого по поверхности (сканированием поверхности) управляет компьютер. Огибание зондом в режиме касания, например кластера – СКТ, преобразуется компьютером в видимый на мониторе рельеф поверхности. Незнакомому близко с этим методом человеку трудно представить, что методы сканирующей зондовой микроскопии позволяют видеть неровности атомного масштаба и даже различать отдельные атомы на поверхности.

В зависимости от способа и условий выращивания СКТ могут иметь пирамидальную, линзообразную и другую форму. На рис. 3 приведено зафиксированное на атомно-силовом микроскопе изображение слоя СКТ, полученного газофазной эпитаксией. Его анализ показывает, что СКТ имеют размер в основании ~40 нм, высоту ~6 нм и поверхностную плотность ~5 · 10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>.





Энергетический спектр СКТ обычно определяют с помощью методов фотолюминесцентной или фотоэлектрической спектроскопии.

Для возбуждения свечения СКТ (фотолюминесценции) образец освещается излучением лазера с энергией фотонов hv, превышающей ширину запрещенной зоны GaAs (см. рис. 1, a). Возникающие при поглощении излучения свободные электроны и дырки захватываются СКТ и рекомбинируют с испусканием фотонов с энергией  $hv = E_{ei} - E_{hj}$ , где индексы i, j – номера уровней в СКТ. Излучение пропускается через монохроматор, и его спектр анализируется с помощью фотодетектора.

Если бы СКТ имели одинаковые размеры, форму и химический состав, их спектры излучения состояли бы из одной или нескольких узких линий шириной меньше 0,1 мэВ, подобных линиям излучения в спектрах атомов. Однако из-за различия этих параметров у разных точек спектр фотолюминесценции от большого числа точек представляет собой довольно широкий пик (~50 мэВ на половине высоты). С помощью специальных приемов удалось получить спектры от небольшого числа точек и даже одиночных точек. Они действительно оказались состоящими из очень узких линий.

Фотоэлектрические спектры (фотопроводимости или фотопотенциала поверхности гетероструктур) получают при освещении образца монохроматическим излучением в спектральной области поглощения СКТ. Для возникновения фотоэффекта слой СКТ должен быть встроен в область сильного электрического поля поверхностного барьера или p—n-перехода. В электрическом поле энергетические зоны наклоняются и потенциальная яма принимает вид, показанный на рис. 1,  $\delta$ . При этом работа выхода электронов и дырок из потенциальной ямы СКТ уменьшается. В достаточно сильном

поле электрон и дырка могут пройти сквозь тонкий треугольный потенциальный барьер посредством туннельного эффекта [4] вообще без сообщения им какой-либо дополнительной энергии. Вне ямы электроны и дырки направляются электрическим полем барьера в разные стороны, что приводит к появлению фотосигнала в измерительной цепи, спектральная зависимость которого отражает энергетический спектр гетероструктуры.

На рис. 4 приведены экспериментальные спектры фотолюминесценции и фотопроводимости гетероструктуры с СКТ InAs/GaAs при комнатной температуре. На них хорошо видна дискретная природа энергетического спектра СКТ. Энергия основного перехода  $E_{e1} - E_{h1} = 0,91$  эВ (длина волны ~1,3 мкм). Ширина пика около 30 мэВ, что является неплохим показателем однородности ансамбля СКТ. На спектрах видны также два перехода в возбужденные состояния СКТ и полочка при  $hv \approx 1,35$  эВ, принадлежащая смачивающему слою.



Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (1) и фотоэлектрической чувствительности (2) гетероструктуры с СКТ InAs/GaAs. Интенсивность излучения от СКТ более чем в 1000 раз превышает интенсивность излучения от слоя GaAs (пик при энергии фотонов ~1,4 эВ, увеличен в 100 раз). На фотоэлектрическом спектре, отражающем спектр оптического поглощения структуры, наблюдается обратное соотношение между значениями фоточувствительности от СКТ и GaAs

### ЛАЗЕРЫ НА СКТ

Преимущества полупроводниковых лазеров на СКТ связаны с полной дискретностью энергетического спектра и высокой пространственной локализацией электронов и дырок в СКТ. Ожидается, что это должно привести к снижению плотности порогового тока, при котором начинается генерация излучения, к повышению его температурной стабильности, увеличению усиления и мощности. Эти ожидания уже подтверждены экспериментально.



**Рис. 5.** Схема инжекционного полупроводникового лазера на СКТ. Подобное устройство имеет и лазер на квантовых ямах

На рис. 5 показана схема лазера на СКТ, излучающего в плоскости этого слоя. Активная область лазера с СКТ InAs/GaAs встроена в *p*–*n*-переход в GaAs и ограничена с обеих сторон слоями InGaP или AlGaAs, имеющих меньший, чем у GaAs, показатель преломления. Эти слои создают оптический волновод для излучения, которое распространяется в плоскости СКТ. Торцевые грани лазера, полученные раскалыванием кристалла по плоскостям спайности и покрытые с одной стороны глухим, а с другой полупрозрачным зеркалом, образуют резонатор Фабри–Перо длиной около 1 мм.

Через *p*–*n*-переход пропускается ток в прямом направлении, что приводит к заполнению уровней СКТ электронами и дырками и возникновению при достаточно большой плотности тока инверсной населенности уровней и генерации излучения [1]. Переход от спонтанной электролюминесценции в режим лазерной генерации проявляется в резком сужении линии излучении и увеличении ее интенсивности.

Со времени разработки первых лазеров на СКТ прошло меньше десяти лет. За это время достигнуты рекордные для полупроводниковых лазеров характеристики при комнатной температуре: пороговая плотность тока ~60 А/см<sup>2</sup> и выходная мощность излучения в режиме непрерывной генерации ~1 Вт. Такую мощность излучает кристалл объемом около 1 мм<sup>3</sup>, а объем активной части лазера (резонатора), где сконцентрировано излучение, еще в тысячу раз меньше.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проблеме СКТ тесно переплетены фундаментальная физика, квантовая инженерия и высокая технология. За несколько лет их взаимодействие дало впечатляющие научные и практические результаты. Разработки

лазеров на СКТ уже выходят из стадии лабораторных исследований и приобретают коммерческое значение. В связи с этим следует отметить, что объем продаж полупроводниковых лазеров оценивался в 1998 году в 2 млрд долларов.

Эта область находится в начале своего развития. Продолжается поиск путей повышения однородности и поверхностной плотности СКТ, создания трехмерной решетки СКТ, смещения линии излучения в более длинноволновую область (сейчас достигнута длина волны генерации 1,3 мкм). Разрабатываются конструкции вертикально излучающих лазеров, лазеров на одной квантовой точке, ведется поиск применения СКТ в других областях наноэлектроники.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Демиховский В.Я.* Квантовые ямы, нити, точки: Что это такое? // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 80–86.

2. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А. и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: Получение, свойства, лазеры: Обзор // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. С. 385-410.

3. *Ежовский Ю.К.* Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // Соросовский Образовательный Журнал. 2000. Т. 6, № 1. С. 56–63.

4. Делоне Н.Е. Туннельный эффект // Там же. С. 79-84.

5. *Либенсон М.Н*. Преодоление дифракционного предела в оптике // Там же. № 3. С. 99–104.

#### Рецензент статьи Н.Ф. Степанов

\* \* \*

Игорь Алексеевич Карпович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полупроводников и оптоэлектроники физического факультета Нижегородского государственного университета. Область научных интересов – фотоэлектронные явления на поверхности полупроводников и в квантово-размерных гетероструктурах. Автор более 200 научных публикаций и учебного пособия.