

УДК 621.315.592

# Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках — новый подход к формированию свойств материалов

## Обзор

© М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев\*

Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (Гиредмет), 109017 Москва, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 12 ноября 1997 г. Принята к печати 14 ноября 1997 г.)

Рассмотрены физические механизмы и основные методы получения наноразмерных атомных кластеров в полупроводниках. Анализируются возможности управления свойствами кластеров и кластерных материалов. Обсуждаются некоторые электронные свойства полупроводников, содержащих наноразмерные кластеры, и возможности их применения в электронике.

### 1. Введение

Традиционный подход к управлению свойствами полупроводниковых материалов основан на использовании процессов легирования их примесями, создающими определенные электронные уровни в запрещенной зоне. При этом задача состоит в правильном выборе легирующей примеси, обладающей необходимыми свойствами, оптимизации уровня и способа легирования, в получении кристаллически совершенных высокооднородных монокристаллов или эпитаксиальных пленок, не содержащих дефектов и посторонних примесей, которые могли бы существенным образом повлиять на свойства легированного материала. В применении ко многим важным проблемам эта задача была успешно решена, что и обеспечило быстрый прогресс полупроводниковой электроники. Однако в ряде случаев традиционный подход наталкивается на принципиальные ограничения, обусловленные отсутствием в природе примесей с подходящими свойствами, низким пределом растворимости атомов многих примесей в кристаллической решетке полупроводника, высокой концентрацией электрически активных собственных дефектов решетки в легированном материале и др. В связи с этим в последние годы активно развивается новый подход к управлению свойствами полупроводников, основанный на формировании в полупроводниковой матрице наноразмерных кластеров, в состав которых могут входить атомы вводимых примесей, атомы собственных компонентов, а также собственные точечные дефекты кристаллической решетки.

В данной статье рассмотрены физические механизмы и основные методы получения и управления свойствами таких объектов. Обсуждаются некоторые электронные свойства полупроводников, содержащих наноразмерные кластеры.

### 2. Формирование кластеров

Первоначально целесообразно сформулировать понятие атомный кластер в нашем случае. Под атомным кластером мы понимаем атомное образование (в том числе, с участием собственных точечных дефектов кристаллической решетки), вызывающее изменение энергетического состояния составляющих его компонентов и их влияния на фундаментальные свойства полупроводниковой матрицы при сохранении неизменным фазового состояния основного вещества. В отличие от кластеров, формирующихся в газовой или жидкой фазах, в нашем случае образование кластера происходит в кристаллической решетке полупроводника, играющей роль матрицы и оказывающей существенное влияние на все стадии кластерообразования, а также на свойства, конечного продукта.

#### 2.1. Причины кластерообразования

Движущей силой образования кластера, в общем случае, является стремление системы к состоянию с минимальной свободной энергией. В реальных объектах равновесное состояние многокомпонентной системы в силу энергетических или кинетических ограничений достигается далеко не всегда и поэтому, в большинстве случаев, мы имеем дело с метастабильными образованиями, которые тем не менее могут обладать значительной устойчивостью и в значительной мере влиять на свойства полупроводникового материала.

В общем случае изменение свободной энергии системы при кластерообразовании в кристаллической решетке полупроводника можно записать в виде

$$\Delta F = -\Delta F_v + \Delta F_s + \Delta F_{el}, \quad (1)$$

где  $\Delta F_v$  — изменение свободной энергии в результате перехода системы в более выгодное энергетическое со-

стояние. Например, в случае распада твердого раствора, движущей силой такого перехода является пересыщение.  $\Delta F_s$  — изменение свободной энергии, обусловленное формированием поверхности кластера.  $\Delta E_{el}$  — изменение свободной энергии из-за упругой деформации кластера и окружающей матрицы.

Вклад поверхности в изменение свободной энергии системы наиболее значителен для кластеров малого размера. Влияние упругой деформации возрастает по мере увеличения размера кластера. Строгие количественные оценки названных величин затруднены, ибо для этого необходимо построение точной модели кластера. Поэтому такие понятия, как "кристаллическая решетка" или "поверхность" кластера часто носят весьма условный характер.

В простейших случаях возможно получение количественных результатов. Например, в случае образования кластеров собственных межузельных атомов ( $Si_i$ ) в кристаллической решетке кремния из-за пересыщения соответствующего твердого раствора разумно предположить, что избыточные атомы  $Si_i$  занимают несколько соседних межузлий и связаны между собой как регулярные атомы решетки. В связи с тем что межузлия в решетке кремния образуют, аналогично регулярным атомам в узлах, алмазоподобную сетку, формирующийся кластер можно рассматривать как маленький кремниевый "кристалл", помещенный в кристаллическую решетку основного кристалла.

В связи с достаточно большими размерами межузлий в кристаллической решетке кремния, вкладом энергии упругой деформации в изменение свободной энергии системы в данном случае можно пренебречь. Увеличение свободной энергии кристалла с кластером (по сравнению с совершенным кристаллом, содержащим аналогичное количество атомов) обусловлено только ненасыщенными (разорванными) связями периферийных атомов кластера, которые связаны с кластером лишь частично, ибо нормальная связь обеспечивается четырьмя соседями. Изменение свободной энергии, обусловленное образованием кластера из  $n$  межузельных атомов

$$\Delta F(n) = -f_v n + f_s m, \quad (2)$$

где  $f_v = kT \log(C_i/C_i^e)$  — изменение свободной энергии, обусловленное пересыщением (движущая сила кластерообразования),  $m$  — количество разорванных связей,  $f_s$  — избыточная свободная энергия в расчете на одну разорванную связь, поддающаяся достаточно строгой количественной оценке. Мы привели этот пример для демонстрации принципиальных подходов к проблеме кластерирования.

В следующих разделах мы более детально рассмотрим возможные причины образования атомных кластеров в полупроводниках.

## 2.2. Стабильные комплексы примесей и собственных точечных дефектов

Упругое, кулоновское или химическое взаимодействие с участием атомов основного вещества, атомов легирующих или остаточных примесей, а также собственных точечных структурных дефектов (СТД) может приводить к образованию в полупроводнике различного рода комплексов. Процессы кластерообразования такого рода достаточно глубоко исследованы на примере германия, кремния, арсенида галлия и ряда других полупроводников (см., например, [1,2]), поэтому в настоящей статье мы не будем на них подробно останавливаться. Отметим только, что многие из образующихся в результате таких взаимодействий комплексов обладают достаточно высокой устойчивостью (в том числе и при нагреве до относительно высоких температур) и оказывают существенное влияние на свойства полупроводника, являясь эффективными центрами излучательной и безызлучательной рекомбинации, и, определяя в значительной мере степень компенсации, концентрацию и характер рассеяния носителей заряда, фоточувствительность и ряд других важных характеристик материала.

Процессы комплексообразования поддаются контролируемому воздействию. Эффективными способами контролируемых воздействий являются: различные виды радиационных и термических обработок (в том числе их сочетание), лазерный и быстрый термический отжиги, плазменно-химическое травление, процессы сложного легирования, различные варианты геттерирования быстродиффундирующих примесей и дефектов, ионная имплантация. Хорошие результаты дают такие нетрадиционные способы воздействия на состояние ансамбля СТД в кристалле, как легирование изовалентными примесями [3] и примесями редкоземельных элементов [4], химико-термическая обработка (например, окисление и нитридизация кремния). Можно также отметить использование процессов пассивации электрически и рекомбинационно-активных центров в кристаллах с помощью атомарного водорода.

## 2.3. Распад пересыщенных твердых растворов

Если содержание легирующих или остаточных примесей в монокристаллах или эпитаксиальных слоях находится на уровне, превышающем их растворимость в данном полупроводнике в достаточно широком температурном интервале, то образуются соответствующие пересыщенные твердые растворы и происходит их распад. Распад может происходить как непосредственно при выращивании в процессе охлаждения монокристалла или эпитаксиальной структуры от температуры кристаллизации, так и в процессе последующих термических обработок или других видов внешних воздействий на материал. Пересыщенные твердые растворы могут образовывать не только примеси, но и СТД (вакансии, межузельные

атомы), а также атомы избыточных компонентов полупроводниковых соединений, растворимость которых в полупроводниковой матрице обнаруживает резкую температурную зависимость.

Образование пересыщенных примесных твердых растворов характерно для сильно легированных монокристаллов и эпитаксиальных структур широкого круга полупроводниковых материалов. Характерным примером образования пересыщенных твердых растворов остаточными примесями является кислород в выращиваемых по методу Чохральского монокристаллах кремния. Как показывают результаты многочисленных исследований, в большинстве важных с практической точки зрения случаях, в силу энергетических и кинетических ограничений, распад пересыщенных примесных полупроводниковых растворов не приводит к достижению равновесного состояния в соответствующих системах. Как правило, процесс распада "замораживается" на стадии образования метастабильных примесьсодержащих предвыделений (атомных кластеров характерного состава), обладающих достаточно высокой устойчивостью и оказывающих существенное влияние на свойства полупроводника. Типичными примерами проявления такого влияния являются "примесная политропия" и связанные с ней характерные изменения степени компенсации, концентрации и подвижности носителей заряда, люминесценции и других свойств в сильно легированных монокристаллах Ge, Si, GaAs и других полупроводниках [1,5], а также образование кислородсодержащих термодоноров в монокристаллах кремния [6].

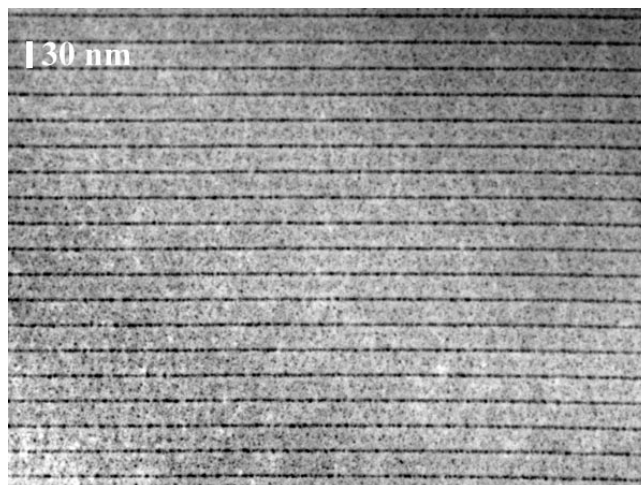
Продуктами распада пересыщенных по СТД твердых растворов являются вакансионные скопления, кластеры межзельных атомов, а также кластеры типа "вставок". Примером последних являются кластеры мышьяка в арсениде галлия, выращиваемом методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при низкой температуре [7], обеспечивающей захват атомов избыточного мышьяка в концентрации до 2 at %. Такие кластеры обладают характерной, зависящей от их размера кристаллической структурой, отличающейся как от структуры элементарного мышьяка, так и от структуры окружающей матрицы GaAs [8].

Процессом распада пересыщенных твердых растворов, также как и комплексобразованием, можно контролируемо управлять. Основными управляющими воздействиями в данном случае являются:

1) Выбор оптимальных тепловых условий выращивания. Здесь речь, прежде всего, идет о правильном выборе температуры и скорости кристаллизации, температурных градиентов у границы раздела фаз, а также режимов посткристаллизационного охлаждения монокристаллов или эпитаксиальной структуры.

2) Проведение многоступенчатых термообработок выращенных монокристаллов или эпитаксиальных структур.

3) Контролируемое локальное воздействие на процесс зародышеобразования. Примером этого может служить



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения сверхрешетки кластеров мышьяка в арсениде галлия, сформированной путем  $\delta$ -легирования индием в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии при 200°C и последующего отжига при 500°C. Толщина слоев GaAs между двумерными слоями кластеров As составляет 30 нм.

$\delta$ -легирование донорной примесью Si или изовалентной примесью In слоев GaAs, выращиваемых методом низкотемпературной МЛЭ (рис. 1). В таких  $\delta$ -легированных эпитаксиальных пленках при определенных условиях легирования и термообработки удается получить двумерные слои равномерно распределенных наноразмерных кластеров мышьяка в матрице GaAs [9]. В случае легирования кремнием эффект достигается за счет кулоновского взаимодействия кластеров с донорными атомами Si, размещающимися в узлах галлиевой подрешетки. При использовании изовалентной примеси In контролируемое зародышеобразование обусловлено локальными деформациями кристаллической решетки вблизи  $\delta$ -слоев индия. При этом вблизи двумерных слоев кластеров возникает область матрицы GaAs, в которой кластеры отсутствуют. При определенных условиях выращивания, легирования и термообработки материала обедненные области вблизи двумерных слоев кластеров перекрываются, и удается получить практически полностью упорядоченное в направлении роста распределение кластеров мышьяка. Следует отметить, что при отсутствии управляемой преципитации, определяемой строго определенными условиями легирования и термообработки, распределение кластеров As по объему пленки GaAs является, как правило, неупорядоченным и хорошо описывается теорией Лифшица–Слезова [10].

4) Регулирование состояния ансамбля СТД в кристаллической матрице путем различных внешних воздействий (химико-термические и плазмо-химические обработки, радиационные воздействия и т.д.). Этот вид воздействий нуждается в дополнительных пояснениях. Дело заключается в том, что формирование атомных кластеров и увеличение их размеров на ранних стадиях

распада сопровождается увеличением энергии упругой деформации образующихся ассоциатов и реакцией системы на это возмущение является эмиссия формирующимися кластерами собственных межузельных атомов в кристаллическую решетку или образование или поглощение вакансий (образование примесно-вакансионных ассоциатов). В связи с этим любые изменения состояния ансамбля СТД в системе (внешняя инжекция СТД или создание стоков для СТД) вызывают серьезные изменения скорости процессов кластерообразования, связанного с распадом пересыщенного твердого раствора (см., например, [10]).

#### 2.4. Упорядочение и разупорядочение полупроводниковых твердых растворов

Большинство физических процессов в многокомпонентных полупроводниковых твердых растворах трактуется с позиций статистического распределения компонент по узлам кристаллической решетки. Однако полупроводниковые материалы, образующие соответствующие твердые растворы, обладают отличающимися параметрами решетки. Это вызывает появление в кристаллической решетке твердого раствора упругих искажений и может приводить к фазовым переходам, понижающим упругую энергию системы с возникновением ближнего или дальнего упорядочения (или сверхструктур), а также к кластеризованию. Типичным проявлением энергетической нестабильности такого рода систем является спинодальный распад.

Отклонения распределения компонент от статистического оказывают существенное влияние на свойства соответствующих твердых растворов (изменения ширины запрещенной зоны, рассеяния носителей заряда, спектров люминесценции и фононных спектров, пластичности и т.д.). В зависимости от условий выращивания или последующих термообработок в одном и том же твердом растворе возможно проявление как эффектов упорядочения, так и эффектов спинодального распада (см., например, [12]).

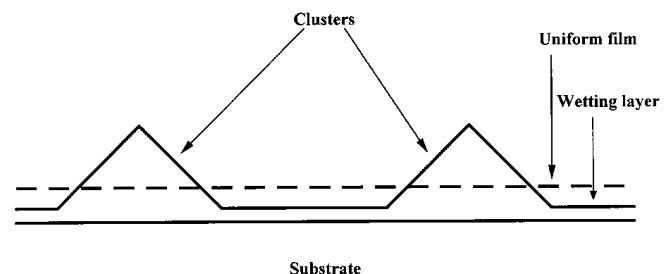
Эффективными способами управления этими процессами, как и в предыдущем случае, являются: выбор оптимальных тепловых условий выращивания и режимов последующих термообработок монокристаллов или эпитаксиальных структур, а также регулирование состояния ансамбля СТД в кристаллической решетке, соответствующего твердого раствора. Немаловажную роль при формировании квантово-размерных структур (в том числе квантовых точек) в эпитаксиальных композициях играют кристаллографическая ориентация ростовой поверхности и ее атомная структура.

Следует отметить, что процессы самоорганизации, упорядочения и разупорядочения связаны с весьма значительным массопереносом. Вследствие этого их реализация в объеме кристаллической фазы затруднена, а часто и невозможна. Более благоприятные условия для формирования кластеров, связанных с процессами

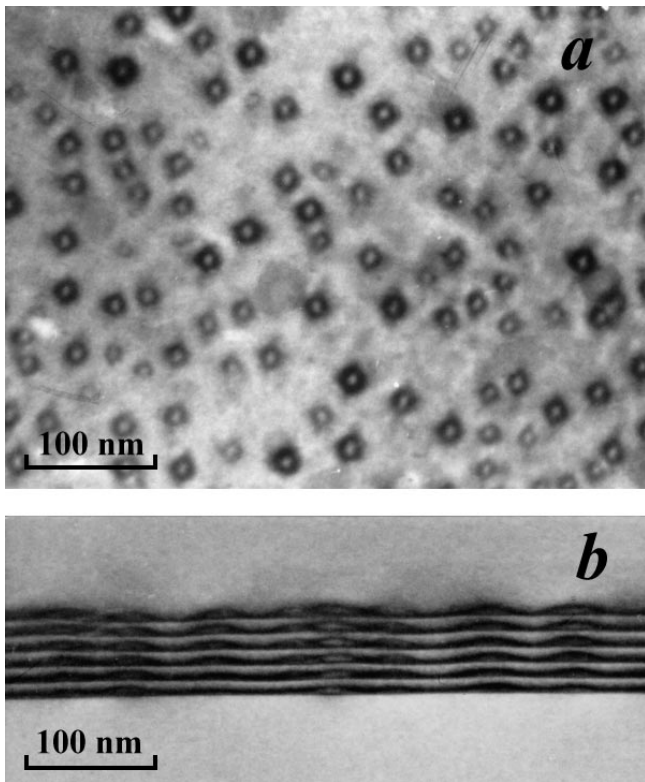
спинодального распада и упорядочения, имеют место в процессе эпитаксиального роста непосредственно на ростовой поверхности с последующим их зарастиванием. В данном случае возможно создание двумерных ( $\delta$ -легированные структуры, структуры с квантовыми ямами, сверхрешетки), одномерных (квантовые нити) или нульмерных (квантовые точки) квантово-размерных композиций. В последнем случае необходимо обеспечить формирование на ростовой поверхности наноразмерных островков.

Наиболее благоприятные возможности для реализации этого способа кластеризования имеют место в процессах газофазной и молекулярно-пучковой эпитаксии. В отличие от ранее рассмотренных, данный метод обеспечивает более широкие возможности для регулирования как количества, состава и размера кластеров, так и характера их распределения в кристаллической решетке эпитаксиальной композиции. Это открывает новые эффективные пути для управления фундаментальными свойствами традиционных полупроводников, а также для создания принципиально новых полупроводниковых композиций с прогнозируемыми свойствами.

В основе современной технологии формирования квантовых точек лежит процесс кристаллизации по механизму Странского–Крастанова. При осаждении тонкой эпитаксиальной пленки на подложку с иным параметром кристаллической решетки ее свободная энергия описывается выражением (1) и зависит от толщины пленки и геометрии ее поверхности [13]. Если в процессе роста пленки ее поверхность остается плоской, то энергия поверхности  $F_s$  не изменяется, а энергия упругой деформации  $F_{el}$  линейно возрастает. Однако при достижении определенной критической толщины пленки такая ситуация становится энергетически не выгодной. Минимуму свободной энергии системы будет соответствовать формирование на поверхности роста трехмерных островков (рис. 2). Основание таких островков, прилегающее к подложке, по-прежнему сильно деформировано. Однако по мере удаления от границы с подложкой упругая деформация уменьшается. Таким образом, уменьшение



**Рис. 2.** Образование кластеров по механизму Странского–Крастанова в результате трансформации эпитаксиальной пленки, выращиваемой на подложке с отличающимся параметром решетки. Штриховая линия — однородная пленка, сплошная линия — трехмерные островки и тонкий смачивающий слой.



**Рис. 3.** Электронно-микроскопические изображения в плоскости роста (*a*) и в поперечном сечении (*b*) массива вертикально совмещенных квантовых точек InGaAs, сформированных в эпитаксиальном слое GaAs.

энергии деформации является основной движущей силой кластерообразования.

Описанный подход был успешно реализован для формирования кластеров (квантовых точек) InAs и InGaAs на поверхности подложки GaAs (рис. 3) и для целого ряда других систем с использованием технологий молекулярно-лучевой и газовой эпитаксии [14].

Одной из существенных особенностей данного метода кластеризации является то, что кластер формируется непосредственно на ростовой поверхности, т.е. в условиях существенно большей "свободы", чем в объеме кристаллической решетки матрицы. Успешная его реализация, особенно в случае формирования структур типа квантовых нитей и точек, требует разработки способов тонкого управления потенциальным рельефом ростовой поверхности. В этих целях можно использовать различные методы регулирования атомной структурой поверхности подложек, а также нетермические методы локального воздействия на эту поверхность в сочетании с нетермическими методами локальной стимуляции процессов эпитаксиального роста (радиационные воздействия, ионная имплантация и др.). Немаловажную роль играет и прецизионное управление составом и пересыщением газовой фазы непосредственно у фронта кристаллизации, а также механизмом и кинетикой самого кристаллизационного процесса.

## 2.5. Материалы с высокой плотностью кластеров

Описанные выше методы позволяют формировать кластеры различной природы в разнообразных полупроводниковых матрицах. Однако доля кластеров в общем объеме материала обычно не превышает 1–2% (кластеры As в GaAs), а во многих случаях значительно меньше. Существуют, однако, методы, позволяющие получать материалы, в которых кластеры занимают если не большую, то весьма значительную часть их объема. К таким методам следует прежде всего отнести метод прямого осаждения "свободных" полупроводниковых кластеров (нанокластеров) на соответствующую подложку (рис. 4). В качестве источника кластеров может быть использована пересыщенная неравновесная среда, получаемая лазерным испарением твердотельной мишени [15]. Продукты испарения поступают в сверхзвуковое сопло, где в атмосфере буферного инертного газа происходит их быстрое охлаждение и формирование кластеров. Далее пучок кластеров анализируется и разделяется с помощью время-пролетного масс-спектрометра. Точности существующих масс-спектрометров вполне достаточно для селекции кластеров с числом частиц, отличающихся на единицу, в достаточно широком интервале полного числа атомов. В кластерах полупроводниковых соединений можно также варьировать и задавать отклонение от обычной кристаллической стехиометрии. Описанный метод является очень перспективным для получения новых кластерных (нанокристаллических) материалов. Однако в настоящее время он остается весьма трудоемким и дорогостоящим и пока не нашел широкого применения.

Большой интерес представляет возможность применения для получения нанокристаллов биотехнологических процессов. Примером удачного их использования является описанный в [16] синтез нанокристаллов CdS, в процессе которого в качестве переносчиков серы к напыленному на поверхность подложки ионам кадмия использованы определенные пептиды. В результате была получена своеобразная мозаика из нанокристаллов CdS, имевших преимущественный размер 21 Å. Такого рода биотехнологические процессы открывают новые пути для создания нанокристаллических сред. Однако исследования в этом направлении находятся еще на начальном этапе, и еще рано оценивать реальные перспективы биотехнологических методов. Пока же наиболее распространенными методами получения нанокристаллов являются традиционные методы кристаллизации на рельефных и пористых подложках.

Весьма распространенный в настоящее время метод получения нанокристаллического материала основан на использовании начальных стадий кристаллизации в пленочных структурах на основе гидрированных аморфных полупроводников. Тонкопленочные структуры на основе гидрированного аморфного кремния  $a\text{-Si:H}$  и родственных ему материалов интенсивно исследуются на протяжении последних двух десятилетий и уже широко и

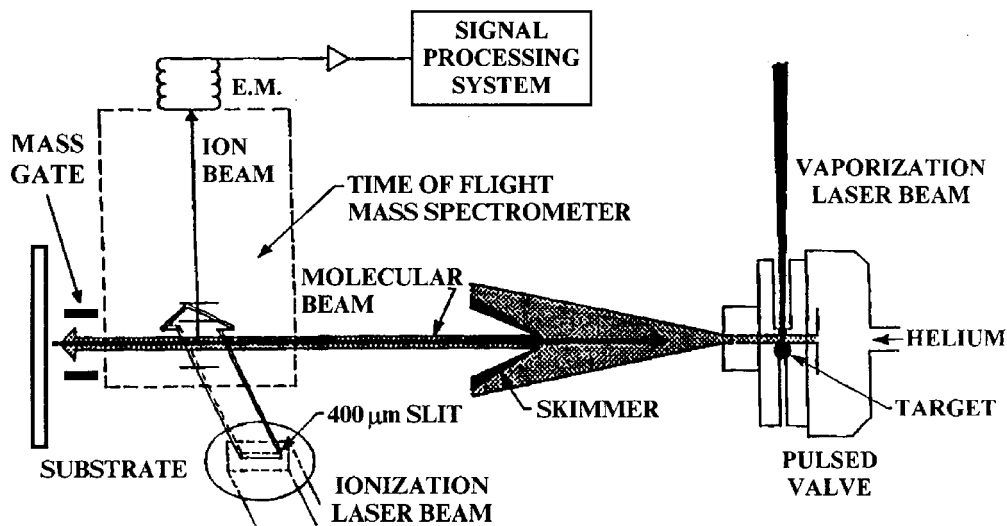


Рис. 4. Схема установки для осаждения кластеров.

успешно используются в системах регистрации и отображения информации, солнечной энергетике, электрофотографии, сенсорной технике и т. д. Одним из многообещающих направлений дальнейшего расширения возможностей этого нового класса полупроводников является создание на их основе "нанокристаллических сред", представляющих собой композиции из большого количества "кристаллов" нанометровых размеров, формирующихся в аморфной матрице на начальных этапах развивающегося в ней процесса кристаллизации. Образующиеся при этом нанокристаллы по своей сути являются атомными кластерами, формирующимися не в кристаллической решетке (как в предыдущих случаях), а в аморфной среде. При этом аморфная матрица предоставляет достаточно "комфортные" условия для формирования практически ненапряженных кластеров. В зависимости от размера и объемной плотности нанокристаллов фундаментальные свойства такой тонкопленочной структуры и, прежде всего, ширина ее запрещенной зоны могут изменяться в весьма широких пределах.

Формирование такого рода нанокристаллических композиций наиболее просто осуществить путем лазерного или быстрого термического отжига гидрированной аморфной пленки. Накопленный к настоящему времени обширный экспериментальный материал свидетельствует о возможности создания тонкопленочных структур с контролируемыми размерами и объемной плотностью равномерно распределенных в аморфной матрице нанокристаллов. На очереди дня решение проблемы обеспечения высокой временной стабильности таких нанокристаллических композиций.

Другим примером кластерного материала является пористый кремний. Этот материал получают путем электрохимической (фотоэлектрохимической) обработки пластин кристаллического Si, в результате которой формируется структура наноразмерных кластеров и ни-

тей. Размеры пор между ними также составляют единицы нанометров. Структурой пленки пористого кремния можно управлять с помощью плотности тока и концентрации химических реагентов в электрохимической реакции, легирования и предварительной обработки исходной пластины. С момента открытия в пористом кремнии эффективной красно-оранжевой люминесценции в 1990 г. [17] этот материал привлекает очень большое внимание. Структуре и свойствам пористого кремния посвящено множество работ и специальных обзоров (см., например, [18]), поэтому в данной статье мы не будем останавливаться на этом сколько-нибудь подробно. Отметим только, что, несмотря на существенные различия исходных материалов, пористый кремний и нанокристаллический кремний часто демонстрируют сходные свойства. В частности, оба материала демонстрируют люминесценцию в красной области спектра [18,19].

### 3. Влияние кластеров на электронные свойства материала и применение полупроводников, содержащих кластеры

Кластеры, встроенные в полупроводниковую матрицу, могут оказывать существенное влияние на фундаментальные свойства полупроводника. В следующих разделах статьи мы кратко рассмотрим основные механизмы этого влияния и покажем, что в ряде случаев использование кластеров позволяет создавать уникальные материалы и приборные структуры.

#### 3.1. Локальные уровни в запрещенной зоне

В силу малого размера кластера волновая функция электрона в нем ограничена потенциальным барьером по всем трем направлениям, и электронная плотность со-

стояний имеет  $\delta$ -образный вид. Таким образом, кластеры могут создавать в запрещенной зоне полупроводника локальные уровни, подобные уровням обычных примесей. Хорошо известным примером этого являются уровни комплексов СТД и примесей.

Конечно, формирование подходящего набора кластерных уровней в полупроводнике представляет собой достаточно сложную задачу. В отличие от обычного легирования для создания системы кластеров необходимо тонкое управление всем ансамблем СТД и примесей. Тем не менее использование кластеров представляется целесообразным, когда в природе не существует примесей, которые могли бы создать требуемый электронный уровень в полупроводнике, или когда растворимость примесей слишком мала. Более сложная структура кластеров предоставляет много возможностей для конструирования электронных уровней. Примером этого является хорошо изученная трансформация уровней термодоноров в кремнии при термообработках материала [6].

### 3.2. "Захороненные" барьеры Шоттки

Металлические кластеры, встроенные в матрицу полупроводника и содержащие достаточно много атомов, могут воздействовать на свойства материала по механизму, отличающемуся от обыкновенного легирования. Этот механизм был предложен Уорреном с соавт. [20] для объяснения свойств арсенида галлия, содержащего кластеры полуметалла мышьяка.

Известно, что при контакте металла с полупроводником образуется барьер Шоттки. При этом уровень Ферми полупроводника обычно закрепляется на гетерогранице в некоторой точке запрещенной зоны. В случае контакта большинства металлов с арсенидом галлия, уровень Ферми закрепляется вблизи середины запрещенной зоны и в материале как  $n$ - так и  $p$ -типа проводимости возникают области обеднения. Ширина областей обеднения зависит от величины проводимости полупроводника.

Поскольку мышьяк является полуметаллом, массив кластеров мышьяка в GaAs представляет собой систему множественных "захороненных" барьеров Шоттки, каждый из которых окружен областью обеднения (рис. 5). При не слишком высоких уровнях традиционного легирования матрицы полупроводника размер области обеднения значительно больше собственного размера кластера. При достаточно высокой концентрации кластеров создаваемые ими локальные области обеднения перекрываются и распространяются на весь объем полупроводника (рис. 5, *b*). В результате матрица GaAs должна приобрести полуизолирующие свойства, что и наблюдалось экспериментально. Кроме того, высокая концентрация кластеров и наличие встроенных электрических полей должны способствовать быстрому захвату и рекомбинации неравновесных носителей заряда. Характерные времена жизни носителей заряда, экспериментально измеренные в GaAs, содержащем кластеры мышьяка, составляют менее 1 пс.

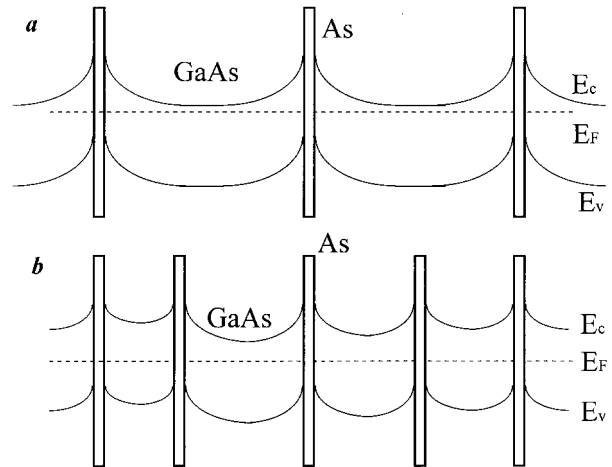


Рис. 5. Модель "захороненных" барьеров Шоттки, формируемых кластерами As в матрице GaAs  $n$ -типа. *a* — низкая концентрация кластеров, *b* — высокая концентрация кластеров.

Большое удельное сопротивление в сочетании с рекордно малым временем жизни носителей заряда и высоким структурным совершенством делают GaAs, содержащий кластеры мышьяка, чрезвычайно привлекательным для различных применений в сверхбыстродействующей полупроводниковой электронике. Среди них следует упомянуть фотоприемники с временем отклика менее 1 пс, активная область которых представляет собой арсенид галлия, содержащий кластеры мышьяка, а также полевые транзисторы и интегральные микросхемы, где такой материал используется в качестве буфера для увеличения пробивного напряжения на затворе и для устранения целого ряда паразитных эффектов в канале.

### 3.3. Запрещенная зона и управление свойствами

Если кластеры составляют основную часть материала, то изменения их размеров и концентрации приводят к изменению фундаментальных свойств полупроводника, таких как ширина запрещенной зоны, величина проводимости, энергия фундаментальных оптических переходов и др. Это открывает возможности для конструирования новых полупроводниковых материалов, свойства которых могут значительно отличаться от свойств, проявляемых тем же полупроводником в монокристаллическом или аморфном состояниях. Несомненно наибольший интерес представляет реализация таких возможностей для кремния — базового материала современной полупроводниковой электроники.

Известно, что как кристаллический, так и аморфный кремний обладают низкой эффективностью излучательной рекомбинации и не пригодны для создания светоизлучательных приборов. Это обусловлено фундаментальными причинами. В первом случае такой причиной является непрямоугольная структура зон, во втором случае — про-

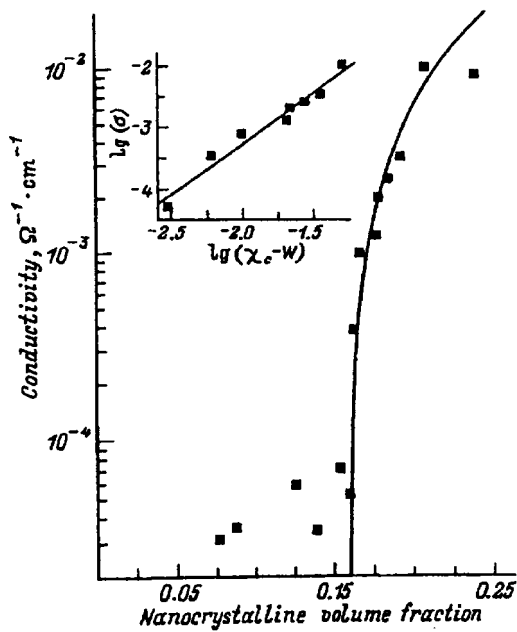


Рис. 6. Зависимость удельной проводимости от объемной доли нанокристаллической фазы в пленках кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим составом. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет по теории протекания.

странственное разделение и локализация носителей заряда. Однако в 1990 г. весьма интенсивная люминесценция в видимой области спектра при комнатной температуре была обнаружена в пористом кремнии [17]. Эффективная люминесценция была обнаружена и в пленках кремния, представляющих собой смесь нанокристаллической и аморфной фаз [19].

В настоящее время для объяснения достаточно эффективной люминесценции в кластерном (пористом и нанокристаллическом) кремнии используются две модели. Одна из них основана на эффекте размерного квантования электронов в кластерах. Этот эффект объясняет возможность излучения кластерным кремнием в видимой области спектра (объемный кристаллический кремний имеет ширину запрещенной зоны 1.1 эВ, что соответствует инфракрасной области спектра). Он также объясняет наблюдаемую экспериментально зависимость длины волны излучения от размера кластеров.

Другая модель, объясняющая люминесценцию кластерного кремния, основана на том, что система кластеров имеет огромную поверхность, на которой атомы кремния образуют связи типа Si–H и Si–O–H. Предполагается, что люминесценция обусловлена электронными переходами в таких молекулярных группах. Эта модель объясняет чрезвычайную чувствительность параметров люминесценции к составу поверхностного покрытия, термообработкам и различным физико-химическим воздействиям.

Ни модель размерного квантования, ни модель молекулярной люминесценции по отдельности не описывают

полностью свойства кластерного кремния. По-видимому, для описания реальных объектов, обладающих весьма сложной структурой, необходим учет обоих эффектов, тем более, что разделение явлений на "поверхностные" и "объемные" для кластеров нанометрового размера представляется весьма условным.

Основными проблемами, которые предстоит решить для широкого практического использования люминесцентных свойств кластерного кремния, являются обеспечение стабильности параметров материала и возможность эффективной инжекции носителей заряда в нем. Решение этих проблем связано с пониманием природы наблюдаемых явлений и управлением структурой материала. В частности, изменение атомной доли кластеров в нанокристаллическом кремнии позволяет изменять его электрическую проводимость на несколько порядков (рис. 6) [21].

### 3.4. Лазеры с квантовыми точками

Прямые доказательства того, что спектр электронных состояний кластеров в полупроводнике подобен атомному, были получены при исследованиях микроатодолюминесценции квантовых точек InAs в матрице арсенида галлия [22]. Было обнаружено, что одиночная квантовая точка дает узкую (0.15 мэВ) линию люминесценции, причем ширина линии не изменяется с температурой.  $\delta$ -образный электронный спектр является принципиально важным для использования квантовых точек в полупроводниковых лазерах. Можно ожидать, что лазеры на квантовых точках будут обладать высоким дифференциальным усилением, низким пороговым током и высокой температурной стабильностью порогового тока [23]. Проводимые в последние годы интенсивные исследования атомной структуры и электронных свойств квантовых точек позволили разработать конструкцию (рис. 7) и создавать лазеры на квантовых точках, которые подтвердили эти ожидания [14]. При использовании системы вертикально-совмещенных квантовых точек InGaAs в активной области GaAs уже удалось создать лазеры с плотностью порогового тока 90 А/см<sup>2</sup> при 300 К.

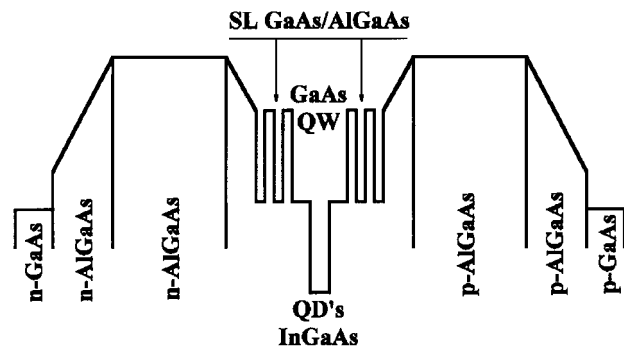


Рис. 7. Схематическая диаграмма полупроводникового лазера с массивом квантовых точек (QD's InGaAs) в активной области (QW GaAs).



Такие лазеры обладали ультравысокой стабильностью порогового тока: в температурном диапазоне 77–220 К пороговый ток составлял 50 А/см<sup>2</sup> и практически не зависел от температуры [24].

Таким образом, уже сейчас лазеры на квантовых точках по основным параметрам не уступают, а по стабильности порогового тока — значительно превосходят лучшие полупроводниковые лазеры с квантовыми ямами в активной области. В ближайшем будущем можно ожидать дальнейшего прогресса в разработке таких лазеров за счет оптимизации приборных структур и за счет использования новых материалов в качестве матрицы и в качестве квантовых точек.

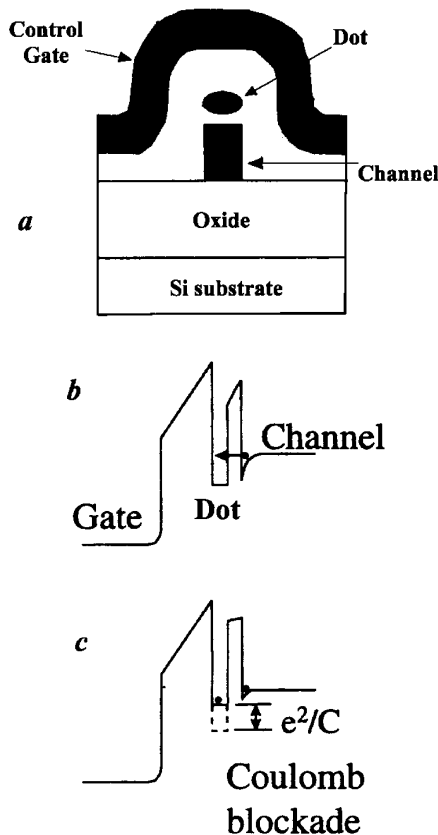
### 3.5. Одноэлектронный транспорт

Рассмотрим металлический кластер (для определенности сферический, радиуса  $R$ ), помещенный в диэлектрическую среду с проницаемостью  $\epsilon$ . Потенциал такого кластера

$$U = q/C, \tag{3}$$

где  $q$  — электрический заряд и  $C = \epsilon R$  — емкость. Для кластера размером в несколько нанометров емкость

составляет  $\sim 10^{-18}$  Ф. Поэтому один электрон, помещенный в такой кластер, создает потенциал порядка 0.1 В. Такой потенциал может оказаться вполне достаточным для кулоновской блокады транспорта других электронов. Это открывает возможности для создания нового класса так называемых одноэлектронных приборов. Разработано несколько типов приборных структур такого типа: одноэлектронные элементы памяти (рис. 8); полевые транзисторы, управляемые одиночным электроном на затворе; одноэлектронный аналог биполярного транзистора; "одноэлектронный насос" и др. В настоящее время практическая реализация таких структур, как правило, основана на использовании прецизионной литографии тонких металлических пленок или полупроводниковых слоев с двумерным газом. Пространственное разрешение, характерное для этого подхода, как правило, не позволяет создать объекты достаточно малого размера, что ограничивает рабочую температуру таких устройств на уровне температуры жидкого гелия и ниже. Следует однако отметить значительный прогресс этой технологии, достигнутый в последнее время. Например, в работе [25] сообщается о создании одноэлектронной памяти, работающей при комнатной температуре, на основе полевого транзистора с очень узким каналом и плавающим затвором нанометрового размера. Тем не менее не вызывает сомнений, что использование методов кластерообразования, описанных в разд. 2 данной статьи и позволяющих получать систему кластеров размером в единицы нанометров, является чрезвычайно перспективным для реализации одноэлектронных приборов, работающих при комнатных температурах.



**Рис. 8.** Одноэлектронное устройство памяти с наноразмерным кластером в качестве плавающего затвора. Схематическое изображение структуры (a) и энергетическая диаграмма до (b) и после (c) захвата электрона на кластер. Захват одного электрона приводит к запираанию узкого канала за счет эффекта кулоновской блокады.

### 4. Заключение

Мы рассмотрели основные подходы и закономерности формирования и управления системой наноразмерных кластеров в полупроводниках. Хотя кластеры в полупроводниках начали привлекать пристальное внимание исследователей относительно недавно, в технологии кластерообразования уже достигнут значительный прогресс. В ряде практически важных случаев удается контролировать химический состав, размер, концентрацию и пространственное расположение кластеров в полупроводнике.

Достигнутый прогресс в технологии получения кластеров позволяет уже сегодня использовать их в приборах полупроводниковой электроники. Наибольшие успехи достигнуты в создании полупроводниковых лазеров с квантовыми точками и в использовании слоев GaAs, содержащих кластеры мышьяка, в сверхбыстродействующих фотоприемниках, транзисторах и интегральных микросхемах. В близком будущем можно рассчитывать на создание эффективных светоизлучательных приборов на основе кластерного кремния и реализацию одноэлектронных приборов, работающих при комнатной температуре.

В целом исследования методов формирования, структуры и свойств наноразмерных кластеров являются, на наш взгляд, одним из наиболее перспективных направлений современной физики и технологии полупроводников.

Авторы благодарны Е.В. Астровой, Н.А. Берту, Ю.Г. Мусихину, А.Б. Певцову, А.А. Суворовой и В.М. Устинову за предоставленные ими экспериментальные данные и полезные обсуждения.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Министерством науки России (программа "Фуллерены и атомные кластеры").

## Список литературы

- [1] М.Г. Мильвидский, В.В. Освенский. *Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников* (Металлургия, М., 1984).
- [2] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1981).
- [3] М.Г. Мильвидский, Н.С. Рыгова, Е.В. Соловьева. В сб.: *Проблемы кристаллографии* (М., Наука, 1987). Т. 3. С.215.
- [4] *Rare Earth Doped Semiconductors*, MRS Symposium Proc., v. 301, ed. by G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Lander (Pittsburg, USA, 1993).
- [5] В.И. Фистуль. *Сильно легированные полупроводники* (М., Наука, 1965).
- [6] V.V. Voronkov. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 2037 (1993).
- [7] F.W. Smith, A.R. Calawa, C.L. Chen, M.J. Mantra, L.J. Mahoney. *Electron. Dev. Lett.*, **9**, 77 (1988).
- [8] Н.А. Берт, В.В. Чалдышев. *ФТП*, **30**, 1889 (1996).
- [9] Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин. *ФТП*, **29**, 2232 (1995).
- [10] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ЖЭТФ*, **35**, 479 (1958).
- [11] В.В. Воронков, М.Г. Мильвидский. *Кристаллография*, **33**, 471 (1988).
- [12] Е.В. Соловьева, М.Г. Мильвидский, А.И. Белогорохов, Г.И. Виноградова, Д.Т. Гоголадзе, Л.М. Долгинов, Н.В. Малькова, В.М. Новикова, А.Н. Осипова. *ФТП*, **25**, 965 (1991).
- [13] А.А. Чернов. *Современная кристаллография* (М., Наука, 1980). Т. 3. С. 7.
- [14] Zh.I. Alferov. *Physica Scripta*, **68**, 32 (1996).
- [15] M.L. Cohen, W. Knight. *Phys. Today*, No 12, 43 (1990).
- [16] C.T. Dameron, R.N. Reese, R.K. Mehra, A.R. Kortom, P.J. Carrol, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, D.R. Winge. *Nature*, **338**, 596 (1989).
- [17] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [18] *Porous Silicon. Science and Technology*, Ed. by J.-C. Vial, J. Derrier (Springer Verlag, Berlin, 1995).
- [19] E. Edelberg, S. Bergh, R. Naone, M. Hall, E.S. Aydil. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1415 (1996).
- [20] A.C. Warren, J.M. Woodall, J.L. Freeouf, D. Grischkowski, D.T. McInturff, M.R. Melloch, N. Otsuka. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1331 (1990).
- [21] В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ*, **39**, 1348 (1997).
- [22] M. Grudmann, J. Christen, N.N. Ledentsov, J. Bohrer, D. Bimberg, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gosele, J. Heidenreich, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4043 (1995).
- [23] Y. Arakawa, H. Sakaki. *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 939 (1982).
- [24] Ж.И. Алферов, Н.А. Берт, А.Ю. Егоров, А.Е. Жуков, П.С. Копьев, А.О. Косоогов, И.Л. Крестников, Н.Н. Леденцов, А.В. Лунев, М.В. Максимов, А.В. Сахаров, В.М. Устинов, А.Ф. Цапульников, Ю.М. Шерняков, Д. Бимберг. *ФТП*, **30**, 351 (1996).
- [25] L. Guo, E. Leobandung, S.Y. Chou. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 850 (1997).

Редактор В.В. Чалдышев

## Nanoscale atomic clusters in semiconductors as a new approach to formation of materials properties

M.G. Mil'vidskii, V.V. Chaldyshev\*

Institute of Rare Metals,  
109017 Moscow, Russia

\*A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia

**Abstract** We consider physical mechanisms and main methods of nanoscale atomic cluster formation in semiconductors. Possibilities to control properties of the clusters and cluster materials are analyzed. Some electronic properties of semiconductors containing nanoscale clusters are discussed from the point of view of their application in electronics.