

## Пути получения упорядоченных гетероструктур Ge–Si с германиевыми нанокластерами предельно малых размеров

© Ю.Б. Болховитянов, С.Ц. Кривошапов, А.И. Никифоров, Б.З. Ольшанецкий, О.П. Пчеляков, Л.В. Соколов, С.А. Тийс

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: pch@isp.nsc.ru

Обсуждаются пути получения ансамблей нанокластеров германия предельно малых размеров и большой плотности распределения по площади подложки. Рассматриваются возможные варианты управления морфологией и упорядочением этих ансамблей.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 03-02-16506-а) и Министерством промышленности, науки и технологий РФ (госконтракт № 37.039.1.1.0041).

С появлением квантовых наноструктур (особенно структур с квантовыми точками) традиционные, но непрямозонные, полупроводники Si и Ge получили перспективу перейти в класс оптических материалов. В большой мере именно с этим можно связать устойчивый рост интереса к квантовым структурам на их основе. Физические эффекты, наблюдаемые в таких структурах в последние годы, становятся основой создания новой элементной базы для СВЧ-электроники гигагерцового и терагерцового диапазонов, оптоэлектронных устройств и квантовой вычислительной техники. В связи с этим приобретает особую актуальность поиск путей получения наноструктур с ультрамалыми ( $< 5$  nm) квантовыми точками Ge в Si.

Проявление эффекта упорядочения в массивах островков нанометровых размеров в гетеросистемах Ge–Si позволило получать бездефектные квантовые точки относительно малых размеров (10–100 nm) с плотностью  $10^{10}–10^{11}$  cm $^{-2}$  и привело к более четкому проявлению атомноподобных характеристик в электронных и оптических спектрах этих объектов. Именно в этой системе для выявления одноэлектронных эффектов впервые были использованы массивы островков [1]. В дальнейшем большая часть работ по исследованию электронных свойств квантовых точек выполнялась на основе соединений III–V. Это обусловлено несколькими факторами: а) успехами в развитии технологии гетероэпитаксии соединений III–V; б) возможностью создания гетероструктур I типа (разрывы в зоне проводимости и в валентной зоне имеют противоположные знаки), что важно для оптических свойств систем; в) малой величиной эффективной массы носителей, что обеспечивало проявление эффектов размерного квантования при относительно больших размерах островков. Первые исследования по квантовым точкам на основе соединений III–V были проведены авторами работ [2,3] на структурах InAs–GaAs. Интерес к таким нанобъектам продолжает расти и в настоящее время. Для расширения применения структур с нанокластерами германия в кремнии очень важен поиск путей снижения их размеров, увеличения плотности распределения по поверхности и степени упорядочения.

Анализ современного состояния представлений о механизмах начальной стадии самоформирования и упорядочения ансамблей нанокластеров при гетероэпитаксии Ge на Si проведен в большом количестве обзорных работ (см., например, [4–8]). Показано влияние взаимной диффузии на формирование нанокластеров при температурах выше 600°C [9].

На примере гетеросистемы германий на кремнии давно изучается переход от послойного роста пленки к образованию трехмерных (3D) островков. При относительно низких температурах синтеза (300–500°C) процессом взаимной диффузии материалов пленки и подложки можно пренебречь [10,11]. Такие островки не содержат дислокаций несоответствия даже после существенного превышения ими критических толщин, что впервые было показано в работе [4]. Именно после этих публикаций начался бурный рост числа исследований механизмов образования напряженных островков и особенностей их упорядочения, так как была обнаружена возможность создавать массивы бездефектных 3D объектов нанометровых размеров, имеющих практическое применение в нанoeлектронике.

Кроме различия внутренних и поверхностных энергий, параметров решеток и упругих деформаций в эпитаксиальных пленках и трехмерных островках Ge на Si, ключевыми факторами, влияющими на особенности протекания начальной стадии гетероэпитаксии, являются энергия границы раздела пленка–подложка, а также определяющие ее величину структура и состав поверхности подложки кремния. Эти факторы обуславливают не только морфологическую устойчивость сплошного псевдоморфного (смачивающего) слоя Ge, на поверхности которого на более поздних стадиях роста самоформируется островковая пленка (механизм Странского–Крастанова). Они влияют на форму, размер и пространственное распределение нанокластеров германия в первых атомных слоях, коалесценция которых приводит к образованию смачивающего слоя.

В формировании объемных островков можно выделить стадии зарождения и их дальнейшего развития. Основные закономерности зарождения островков в

эпитаксиальной гетеросистеме определяются балансом поверхностных энергий пленки и подложки, а также энергии границы раздела пленка–подложка и внутренней энергии объема островка. Свободная энергия вновь образованного зародыша на поверхности подложки может быть выражена в виде трех составляющих [12]

$$\Delta G = -V\Delta\mu + \gamma s + E_i(V, h/l).$$

Здесь первый член — работа образования нового зародыша объема  $V$ ,  $\Delta\mu$  — термодинамическая движущая сила кристаллизации — пересыщение; второй член — работа, необходимая для создания дополнительной поверхности  $s$ ;  $\gamma$  — поверхностная энергия зародыша (в уточненной форме этот член должен учитывать различие поверхностной энергии зародыша и энергии границы раздела подложка–зародыш). Третий член представляет дополнительную энергию, возникающую из-за упругой деформации зародыша. Если два первых члена этого выражения представляют классический вариант теории зарождения (см., например, [13]), то последний член появляется только в случае выращивания напряженных пленок. При больших рассогласованиях, таких, как в системе Ge–Si, величина этой дополнительной энергии зависит не только от объема зародыша, но и от его формы ( $h/l$  — отношение высоты к поперечному размеру зародыша), и является существенной в переходе  $2D$ – $3D$ . Вклад этого члена по расчетам [12] выглядит как быстро спадающая функция  $h/l$ . Чем больше выражена трехмерность напряженного зародыша, тем более заметен вклад упругой релаксации (уменьшения деформаций в наиболее удаленных от подложки его частях), тем меньше дополнительный вклад энергии напряжений в его свободную энергию. Поверхностная энергия системы пленка Ge (и островок Ge)–подложка Si также зависит от толщины покрытия Ge (и формы островка Ge) [14]. Энергия границы раздела будет иметь тем большее влияние на форму островков, чем меньше толщина слоя германия. Подтверждение этому выводу можно найти в работах [15,16], где экспериментально показана возможность получения плотных массивов квантовых точек рекордно малых размеров путем нанесения слоев фторида кальция и монослойных покрытий кислорода. Однако наибольшего упорядочения системы квантовых точек Ge, по-видимому, следует ожидать при гетероэпитаксии на чистой монокристаллической поверхности кремния. Несмотря на очень большое количество экспериментальных исследований и подробные аналитические обзоры [4–8] в них нет указаний на возможность получения системы упорядоченных нанокластеров в процессе формирования псевдоморфного смачивающего слоя. Рассмотрим некоторые аспекты этой проблемы.

В случае гомоэпитаксии, когда механические напряжения в пленке минимальны, на достаточно чистой поверхности практически для всех полупроводников объемные островки не образуются, а рост пленок идет либо за счет движения ступеней (ступенчато-слоевой рост), либо путем формирования и срастания двумерных

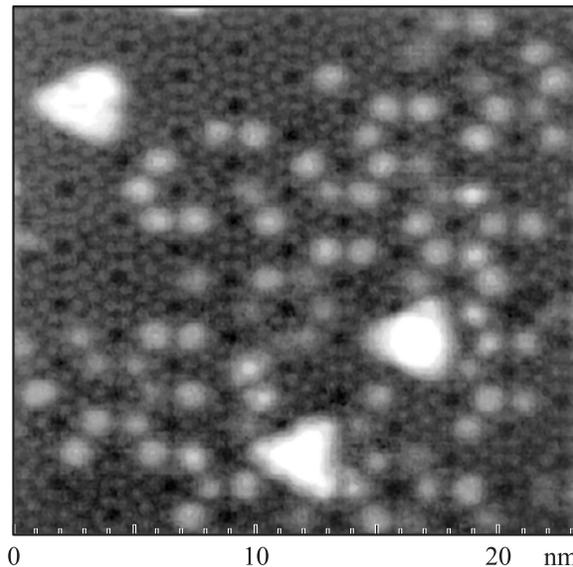


Рис. 1. СТМ изображение нанокластеров Ge на поверхности Si (111)  $7 \times 7$ .

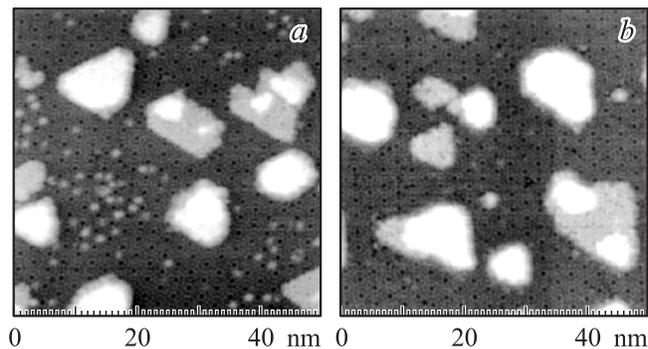


Рис. 2. СТМ изображения поверхности кремния Si (111)  $7 \times 7$  с нанокластерами и островками германия при степени покрытия 0,4 бислоя до (а) и после (б) отжига при  $350^\circ\text{C}$  в течение 2 h.

островков. На самых начальных стадиях гетероэпитаксии в развитии двумерных островков механические напряжения, так же как и при гомоэпитаксии, не играют существенной роли. Более важным фактором становится состояние поверхности подложки. Это и приводит к сходу морфологических особенностей роста первых монослоев на атомарно-чистых поверхностях при гомо- и гетероэпитаксии. В этой связи можно сделать вывод о том, что процесс самоформирования нанокластеров предельно малых размеров можно наблюдать на начальной стадии роста псевдоморфного смачивающего слоя германия по двумерно-островковому механизму. Их формой и распределением можно управлять, меняя структурное состояние поверхностного слоя кремния. Экспериментальные подтверждения этому выводу получены в работах [16–21]. Было продемонстрировано влияние сверхструктурной перестройки поверхности Si (111)  $7 \times 7$  на формирование нанокластеров

металлов (In, Mn, Ag) [18] и Ge [17–20], имеющих размеры менее 5 nm (рис. 1) [18,19]. Установлено, что образование зародышей как металлов, так и германия происходит преимущественно внутри половины элементарной ячейки  $7 \times 7$ , находящейся в позиции дефекта упаковки. Такие кластеры обладают значительной температурной устойчивостью. Даже после отжига при  $350^\circ\text{C}$  в течение 2 h на поверхности кремния между островками германия относительно больших размеров остаются фрагменты нанокластеров (рис. 2).

Для управления характером упорядочения системы нанокластеров представляется возможным использование примесных сверхструктур, имеющих различные размеры и структуру элементарных ячеек. Такие сверхструктуры на поверхности кремния образуют, в частности, примеси металлов (см., например, [22–24]). Эти предпосылки не имеют в настоящий момент удовлетворительного экспериментального подтверждения и стимулируют проведение дальнейших детальных исследований механизмов упорядочения ансамблей полупроводниковых нанокластеров путем модификации поверхностных сверхструктур.

## Список литературы

- [1] A.I. Yakimov, V.A. Markov, A.V. Dvurechenskii, O.P. Pchelyakov. *Phil. Mag.* **65**, 701 (1992).
- [2] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars, P.M. Petroff. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3203 (1993).
- [3] J.-M. Marzin, J.-M. Gerard, A. Izrael, D. Barrier. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716 (1994).
- [4] D.J. Eaglesham, M. Cerullo. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [5] F. Liu, M.G. Lagally. *Surf. Sci.* **386**, 169 (1997).
- [6] P. Moriarty. *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297 (2001).
- [7] T.I. Kamins, K. Nauka, R.S. Williams. *Appl. Phys. A* **73**, 1 (2001).
- [8] K. Brunner. *Rep. Prog. Phys.* **65**, 27 (2002).
- [9] N.V. Vostokov, I.V. Dolgov, Yu. N. Drozdov, Z.F. Krasil'nik, D.N. Lobanov, L.D. Moldavskaya, A.V. Novikov, V.V. Postnikov, D.O. Filatov. *Journal of Crystal Growth* **209**, 302 (2000).
- [10] T.I. Kamins, G. Medeiros-Ribeiro, D.A.A. Ohlberg, R. Stanley Williams. *J. Appl. Phys.* **85**, 1159 (1999).
- [11] G. Capellini, M. De Seta, F. Evangelisti. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3, 303 (2001).
- [12] P. Müller, R. Kern. *J. Cryst. Growth* **193**, 257 (1998).
- [13] A.A. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров. *Современная кристаллография*, 3. Наука, М. (1980).
- [14] F. Liu, M.G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3156 (1996).
- [15] A.I. Yakimov, A.S. Derjabin, L.V. Sokolov, O.P. Pchelyakov, A.V. Dvurechenskii, M.M. Moiseeva, N.S. Sokolov. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3, 499 (2002).
- [16] A.I. Nikiforov, V.A. Cherepanov, O.P. Pchelyakov. *Mater. Sci. Eng. B* **89**, 1–3, 180 (2002).
- [17] U. Kohler, O. Jusuko, G. Pietch, B. Muller, M. Henzler. *Surf. Sci.* **321**, 248 (1991).
- [18] S.A. Teys, B.Z. Olshanetsky. *Physics of Low-Dimensional Structures 1/2*, 37 (2002).

- [19] O.P. Pchelyakov, Yu.B. Bolkhovityanov, A.I. Nikiforov, B.Z. Olshanetsky, L.V. Sokolov, S.A. Teys, B. Voigtlander. *NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry* **65**, 371 (2001).
- [20] J. Li, J. Jia, X. Liang, X. Liu, J. Wang, Q. Xue, Z. Li, J. Tse, Z. Zhang, S. Zhang. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 066101–1 (2002).
- [21] L. Yan, H. Yang, H. Gao, S. Xie, S. Pang. *Surf. Sci.* **498**, 83 (2002).
- [22] O. Hellman. *J. Appl. Phys.* **76**, 3818 (1994).
- [23] S. Parikh, M. Lee, P. Bennett. *Surf. Sci.* **356**, 53 (1996).
- [24] X. Lin, H. Mai, I. Chizhov, R. Willis. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 995 (1996).