

Линейные цепочки квантовых точек Ge/Si при росте на структурированной поверхности, сформированной ионным облучением

© Ж.В. Смагина[†], А.В. Двуреченский^{†*}, В.А. Селезнев[†], П.А. Кучинская[†],
В.А. Армбристер[†], В.А. Зиновьев[†], Н.П. Степина[†], А.Ф. Зиновьева[†],
А.В. Ненашев^{†*}, А.К. Гутаковский^{†*}

[†] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 6 ноября 2014 г. Принята к печати 20 ноября 2014 г.)

Исследовался рост нанокластеров Ge на структурированной поверхности Si(100), сформированной сочетанием наноимпринт-литографии и последующего облучения ионами Ge⁺. Структурированная поверхность представляла собой систему параллельных канавок шириной 100 нм, повторяющихся с периодом 180 нм. Облучение подложки проводилось при двух температурах: комнатной (холодное облучение) и 400 °С (горячее облучение). Показано, что в процессе эпитаксии (550–700 °С) остаточные радиационные дефекты под канавками подавляют зарождение нанокластеров Ge в канавках. На структурированных подложках с полностью удаленными дефектными областями нанокластеры растут в канавках.

1. Введение

Массивы квантовых точек (КТ) являются объектами как фундаментальных, так и прикладных исследований для применений в нано- и оптоэлектронике [1–4]. Особый интерес представляют квантовые точки малых размеров (< 10 нм) как искусственные атомы с небольшим числом связанных состояний. Обнаруженный в конце прошлого столетия эффект самоорганизации в гетероэпитаксиальных системах по механизму Странского–Крастанова в настоящее время является основой получения структур с КТ [5]. Однако типичное значение дисперсии по размерам нанокристаллов в структурах, полученных данным методом, достигает 20%. Это связано с тем, что в процессе эпитаксии зарождение островков происходит хаотично. Достигнуть однородности по размерам и пространственно упорядоченного расположения нанокластеров можно с помощью создания центров зарождения островков за счет структурирования поверхности подложки. За последние 20 лет достигнуты большие успехи в разработке методов управления формой и распределением наноструктур Ge за счет создания нанорельефа на поверхности Si-подложек [6,7]. Было показано пространственное упорядочение Ge-наноструктур на Si-подложках со структурированной поверхностью, созданной с помощью электронно-лучевой литографии и литографии, основанной на интерференции ультрафиолетовых лучей [6,7]. Для переноса литографического рисунка при этом использовали метод реактивного ионного травления. Однако, несмотря на заметный прогресс в области создания структур с упорядо-

ченными КТ, остается нерешенной научно-технической проблемой формирование пространственно упорядоченного массива наноструктур Ge с достаточно малым шагом периодической структуры (~ 200 нм) на площади, сопоставимой с площадью полупроводниковой подложки.

Авторами данной работы был предложен метод создания структурированной поверхности кремния, который включает в себя комбинацию наноимпринт-литографии и ионного облучения [8]. Идея метода заключается в том, чтобы за счет ионного облучения поверхности через маску создавать места для преимущественного зарождения островков. Наноимпринт-литография позволяет быстро создавать маску с периодически повторяющимся рисунком нанометрового размера на всей поверхности кремниевой пластины. Преимущество этого метода в том, что, в отличие от электронной литографии, разрешение наноимпринта не ограничено эффектами волновой дифракции, рассеяния, отражения от подложки и интерференции [9]. В предложенном методе для переноса наноразмерного рельефа на поверхность Si использовался эффект преимущественного окисления разупорядоченного (аморфного) кремния по сравнению с кристаллическим кремнием [8].

Целью данной работы является определение структурных изменений, происходящих в полупроводнике под действием ионного облучения через маску, и выявление закономерностей роста островков Ge на поверхности Si(100), структурированной предложенным методом. Для достижения этой цели использовались методы высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), комбинационного рассеяния света (КРС), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

[†] E-mail: smagina@isp.nsc.ru

2. Ионное облучение через маску и создание структурированной поверхности

Основные этапы получения структурированной поверхности схематически представлены на рис. 1. Сначала на поверхности подложки Si(100) был создан защитный слой термического оксида кремния толщиной 40 нм, полученного в атмосфере сухого кислорода. Далее на поверхности SiO₂/Si(100) с помощью наноимпринт-литографа Eitre-6 („Obducat“) создавалась маска в виде параллельных периодически расположенных „канавок“ в резисте TU-90. Ширина канавок в резисте составляла 100 нм, период повторения ~ 180 нм (рис. 1, *a*). Канавки были ориентированы в направлении [100]. Маска создавалась на всей площади пластины диаметром 76 мм.

На следующем этапе через маску проводилось облучение поверхности ионами Ge⁺. Для разных струк-

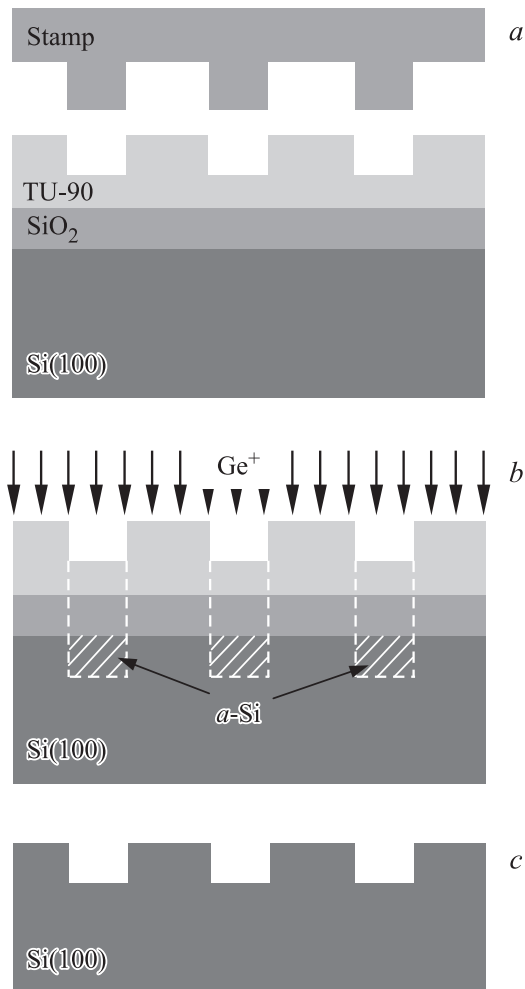


Рис. 1. Схема получения структурированной поверхности на Si(100). *a* — наноимпринт-литография; *b* — облучение структуры резист/SiO₂/Si(100) ионами Ge⁺, 80 кэВ; *c* — схематическое изображение структурированной поверхности после удаления маски, SiO₂ и аморфного слоя Si.

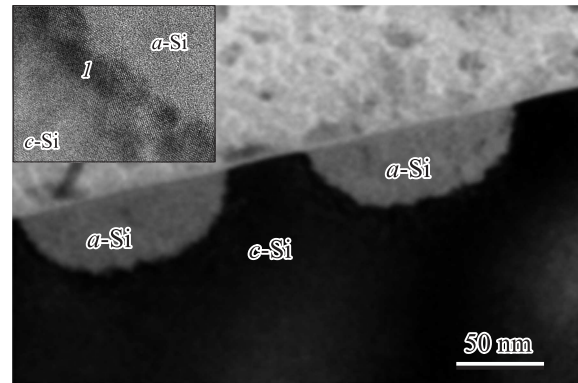


Рис. 2. ВРЭМ-изображение поперечного среза подложки кремния, облученной ионами германия через маску (энергия 80 кэВ, доза 10¹⁵ см⁻², температура подложки 400°С). Светлые области соответствуют аморфному слою кремния. На вставке — увеличенный фрагмент (33 × 28 нм) границы между аморфной и кристаллической областями: *a*-Si — аморфный кремний, *l* — переходная область, содержащая кластеры точечных дефектов, *c*-Si — кристаллический кремний.

тур использовалось облучение при двух температурах: комнатной (холодное облучение) или 400°С (горячее облучение). Как будет показано далее, температура подложки в процессе облучения влияет на процесс накопления радиационных нарушений и, как следствие, на последующий рост КТ. Энергию ионов подбирали такой, чтобы они достигали поверхности кремния только в тех областях, где резист имеет меньшую толщину, т.е. в местах формирования канавок (рис. 1, *b*). Расчет необходимой энергии проводили с помощью программы SRIM. В работе представлены результаты, полученные при использовании ионов с энергией 80 кэВ. Доза облучения менялась от 10¹³ до 10¹⁵ см⁻².

Как результат, в областях, открытых для ионного облучения, происходило нарушение (аморфизация) кремния. Об этом свидетельствуют изображения поперечных срезов структур (рис. 2), полученные методом высокоразрешающей электронной микроскопии. На снимках ВРЭМ видна периодическая структура чередующихся областей аморфного (светлая часть) и кристаллического кремния (темная часть). Период повторения аморфных областей совпадает с периодом углублений в маске. Исследования облученных структур, выполненные различными методами, показали, что при холодном облучении глубина области, в которой происходит аморфизация кремния, а также количество созданных радиационных дефектов значительно больше, чем при горячем облучении. Так, по данным ВРЭМ глубина аморфизации составляет 55 нм при холодном облучении и 40 нм при горячем облучении. Данное различие в 1.4 раза подтверждается сравнением спектров КРС структур, облученных в различных условиях, в которых интенсивность сигнала, связанного с нарушенными слоями кремния, значительно выше в случае холодного облучения. Сравни-

нение интегральных интенсивностей сигналов ЭПР от оборванных связей для образцов с горячим и холодным облучением показало, что количество дефектов в образцах двух типов различается приблизительно в 4 раза. В случае горячего облучения оборванных связей меньше. Наблюдаемый эффект связан с тем, что при горячем облучении основная часть точечных дефектов отжигается. Остаются крупные дефекты, объединенные в кластеры. На вставке к рис. 2 видна переходная область между аморфным и кристаллическим кремнием. Эта область, насыщенная радиационными дефектами, сохраняется также и после отжига структур при температуре 750°C в течение 30 мин.

После облучения структуры резист/SiO₂/Si(100) маска была удалена. Затем для переноса наноразмерного рельефа проводилось несколько циклов удаления оксида в плавиковой кислоте и окисления поверхности Si в растворе NH₄OH + H₂O + H₂O₂. Такие процедуры окисления и удаления SiO₂ повторялись несколько раз, после чего была получена структурированная поверхность с канавками глубиной до 80 нм (рис. 1, *c*). Меняя параметры ионного облучения (температура подложки, энергия и доза ионов), количество циклов окисления и удаления SiO₂, можно получать структурированную поверхность с канавками разной формы [10]. Так, например, канавки становятся глубже с увеличением энергии ионов. При дозах ионов 10¹³ см⁻² происходит нарушение только поверхностных слоев кремния, поэтому канавки имеют глубину не больше 4 нм, в то время как при дозах 10¹⁵ см⁻² происходит аморфизация Si в облученных областях и глубина канавки увеличивается в 10 раз. Среди полученных форм структурированной поверхности можно выделить три основных типа: синусоидальную, с плоским дном канавок и с плоской вершиной холмов [10].

3. Эпитаксия на структурированных подложках

Эксперименты по росту Ge на структурированной подложке Si проводились в установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) фирмы Riber SIVA-21. Перед загрузкой структурированной подложки в камеру МЛЭ на ее поверхности оставался слой SiO₂, который не удалялся после последней вышеописанной химической обработки. В установке МЛЭ проводилась очистка поверхности (удаление слоя SiO₂) при температуре 750°C в слабом потоке Si. Для всех образцов на чистую структурированную поверхность осаждали 1 нм Ge со скоростью 0.005 нм/с. Температуру осаждения Ge варьировали от 550 до 700°C.

На подложках, которые облучались через маску ионами Ge⁺ с энергией 80 кэВ и дозой 10¹⁵ см⁻², были получены структуры с нанокластерми Ge, выстроенными в цепочки. Обнаружено, что если глубина канавок

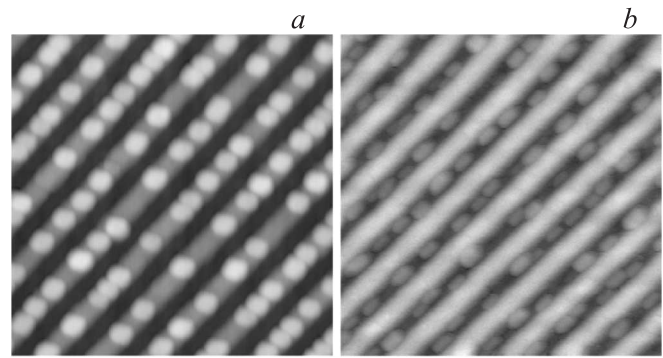


Рис. 3. АСМ-изображения (1500×1500 нм) поверхностей после осаждения 1 нм Ge на структурированную подложку Si при температуре 600°C: *a* — глубина канавки ~ 20 нм, *b* — глубина канавки ~ 50 нм.

составляет от 15 до 30 нм, то островки зарождаются преимущественно на необлученных участках поверхности, т.е. на холмах, независимо от формы структурированной поверхности (рис. 3, *a*). Наши результаты свидетельствуют о закономерности, противоположной полученной в работах других экспериментальных групп [11,12], где не использовалось ионное облучение при создании структурированной поверхности. В этих работах островки при такой глубине рельефа растут внутри канавок.

В нашем случае, по-видимому, пространственное расположение островков определяется наличием/отсутствием кластеров точечных дефектов, а также глубиной их залегания. В работе [10] было показано, что доминирующее влияние на зарождение островков Ge оказывают деформации, вызванные наличием точечных дефектов. Подтверждением данного предположения служит тот факт, что зарождение островков происходит в канавках при глубоком травлении (глубина канавки > 30 нм), когда радиационные дефекты практически полностью удаляются (рис. 3, *b*). Островки растут внутри канавок, так же и в том случае, когда на структурированную поверхность осаждается тонкий (толщиной от 10 до 40 нм) буферный слой кремния. В этом случае мы увеличиваем эффективную глубину залегания радиационных дефектов и тем самым уменьшаем их влияние на рост островков. Аналогичные закономерности обнаружены и на подложках, структурированных при горячем облучении. Температура, при которой происходило ионное облучение, оказывает влияние только на размеры и плотность островков Ge.

Плотность островков и их размеры существенно зависят от температуры подложки при эпитаксии. На рис. 4 показана такая зависимость при глубине канавки 20 нм. Обнаружено, что при повышении температуры подложки от 500 до 700°C плотность островков уменьшается примерно в 6 раз (от 6.5 · 10⁹ до 10⁹ см⁻²) для холодного облучения и в 8 раз (от 8 · 10⁹ до 10⁹ см⁻²) для горячего облучения (рис. 4). Размер островков увеличивает-

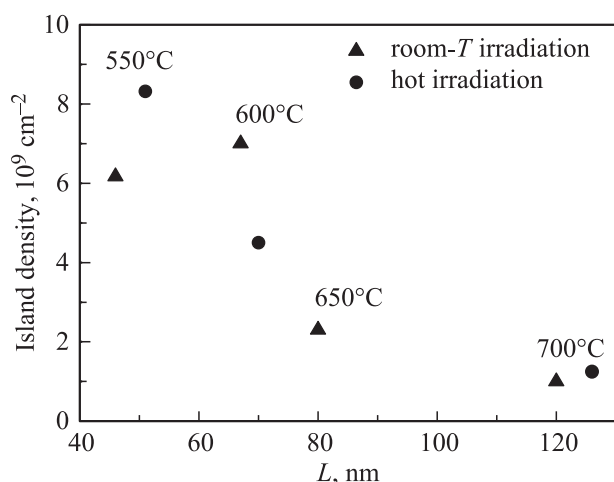


Рис. 4. Средний размер (L) и плотность островков при различных температурах эпитаксии. Облучение проводилось ионами Ge^+ с энергией 80 кэВ, дозой 10^{15} см^{-2} , при глубине канавок 20 нм, температуре подложки 25°C (room- T irradiation) и 400°C (hot irradiation). Толщина осажденного слоя $\text{Ge} \sim 1 \text{ нм}$.

ся с повышением температуры в этом диапазоне. Оптимальная температура, при которой получены наиболее однородные по размерам массивы нанокластеров, — 600°C как для холодного, так и для горячего облучения. Надо отметить, что при температуре 700°C наблюдается увеличение глубины канавок в процессе осаждения Ge ; рост островков происходит преимущественно внутри канавок. В области температур $600\text{--}650^\circ\text{C}$ островки растут исключительно на холмах.

Был исследован рост многослойных структур. Поверх первого слоя с упорядоченно выстроенными островками осаждали четыре слоя германия (толщиной 1 нм каждый слой) при 600°C , разделенных слоями кремния (15 нм), выращиваемых при температуре 500°C . Данные АСМ показали, что в верхнем слое (пятый слой) сохраняются цепочки из островков. На поперечных срезах этих структур видно, что рост островков характеризуется корреляцией по вертикали. Показано, что эффект пространственного упорядочения островков, описанного в работах [13,14], сохраняется при многослойном росте на структурированной поверхности, как в плоскости роста, так и по вертикали.

4. Заключение

Предложен метод создания структурированной поверхности полупроводника, основанный на ионном облучении поверхности через маску, созданную с помощью наноимпринт-литографии. После удаления нарушенных слоев Si образуется структурированная поверхность, которая представляет собой систему параллельных канавок шириной 100 нм, повторяющихся с периодом 180 нм и ориентированных вдоль направления типа $\langle 100 \rangle$. Показано, что глубиной и формой канавок можно управлять,

варьируя параметры ионного облучения и последующего химического травления. Обнаружено, что в процессе гетероэпитаксии Ge на структурированной поверхности $\text{Si}(100)$ нанокристаллы Ge выстраиваются в линейные цепочки на холмах (не облученных ионами областях Si), если глубина канавок находится в диапазоне 15–30 нм, что меньше проецированного пробега ионов. Нанокристаллы растут преимущественно внутри канавок при глубоком травлении, в ходе которого радиационные дефекты практически полностью удаляются. Установлено, что оптимальная температура для роста упорядоченных линейных цепочек квантовых точек Ge составляет 600°C . Исследования роста многослойных структур, сформированных на структурированных поверхностях, показывают формирование вертикально совмещенных цепочек из квантовых точек.

Авторы выражают благодарность В.А. Володину за проведение исследований образцов методом комбинационного рассеяния. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-01181) и программы ОНИТ РАН.

Список литературы

- [1] L. Jacak, P. Hawrylak, A. Wojs. *Quantum dots* (Berlin, Springer-Verlag, 1998).
- [2] L.P. Kouwenhoven, D.G. Austing, S. Tarucha. *Rep. Progr. Phys.*, **64**, 701 (2001).
- [3] Ж.И. Алфёров. *ФТП*, **32**, 13 (1998).
- [4] V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan. *J. Appl. Phys.*, **89** (4), 2268 (2001).
- [5] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. *ФТП*, **34**, 1281 (2001).
- [6] Zh. Zhong, O.G. Schmidt, G. Bauer. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 133 111 (2005).
- [7] D. Grutzmacher, T. Fromherz, C. Dais, J. Stangl, E. Müller, Y. Ekinci, Harun H. Solak, H. Sigg, R.T. Lechner, E. Wintersberger, S. Birner, V. Holy, G. Bauer. *Nano Lett.*, **7**, 3150 (2007).
- [8] А.В. Двуреченский, Ж.В. Смагина, Н.П. Степина. Патент № 2519865 (2014).
- [9] Е.М. Аракчеева, Е.М. Танклевская, С.И. Нестеров, М.В. Максимов, С.А. Гуревич, J. Seekamp, С.М. Sotomayor Torres. *ЖТФ*, **75** (8), 80 (2005).
- [10] Zh.V. Smagina, N.P. Stepina, V.A. Zinoviyev, P.L. Novikov, P.A. Kuchinskaya, A.V. Dvurechenskii. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 153 106 (2014).
- [11] Zh. Zhong, A. Halilovic, M. Mühlberger, F. Schäffler, G. Bauer. *J. Appl. Phys.*, **93**, 6258 (2003).
- [12] G. Bauer, F. Schäffler. *Phys. Status Solidi A*, **203**, 3496 (2006).
- [13] J. Zhu, K. Brunner, G. Abstreiter. *Appl. Phys. Lett.*, **73** (5), 620 (1998).
- [14] J. Tersoff, C. Teichert, M.G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **76** (10), 1675 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Linear chains of Ge/Si quantum dots under the growth on pre-patterned substrate formed by ion irradiation

Zh.V. Smagina⁺, A.V. Dvurechenskii⁺⁺,
V.A. Seleznev⁺, P.A. Kuchinskaya⁺, V.A. Armbrister⁺,
V.A. Zinovyev⁺, N.P. Stepina⁺, A.F. Zinovieva⁺,
A.V. Nenashev⁺⁺, A.K. Gutakovskii⁺⁺

⁺ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

^{*} Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Growth of Ge nanoclusters on the patterned Si(100) surface formed by combination of nanoimprint lithography and subsequent irradiation by Ge⁺ ions was investigated. The patterned surface represents a system of parallel grooves of 100 nm width, repeated with the period of 180 nm. Irradiation of the substrate was carried out at two temperatures: the room temperature (cold irradiation) and at 400°C (hot one). It is shown that, during the epitaxy at 550–700°C, residual radiation defects under the grooves suppress nucleation of the Ge nanoclusters in the grooves. On patterned substrates where defect areas were completely removed, nanoclusters grow inside the grooves.