

УДК 537.9

ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК КРЕМНИЯ В ГЕРМАНИИ*

Н. П. Степина¹, А. Ф. Зиновьева¹, А. С. Дерябин¹, В. А. Зиновьев¹,
В. А. Володин¹, А. А. Шкляев¹, А. В. Двуреченский¹, С. В. Гапоненко²

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

²Институт физики НАН Беларуси,
220072, г. Минск, просп. Независимости, 68
E-mail: stepina@isp.nsc.ru

Проведено исследование процессов формирования квантовых точек Si в Ge. Показано принципиальное различие процессов зарождения и роста квантовых точек на подложках с разной ориентацией, связанное как с образованием слоя твёрдого раствора SiGe, так и с формой квантовых точек. Определён температурный интервал формирования нанокристаллов Si на Ge(111). Показано, что изменение температуры эпитаксии от 480 до 400 °С приводит к увеличению содержания кремния в квантовых точках от 58 до 75 %. Проведён анализ влияния сурфактантов (в частности, водорода) на зарождение и рост nanoостровков кремния; продемонстрированы уменьшение размеров квантовых точек и существенное увеличение их плотности при использовании водорода в качестве сурфактанта. Наблюдаемые эффекты объясняются подавлением поверхностной диффузии атомов в присутствии водорода.

Ключевые слова: квантовые точки, кремний, германий, водород.

Введение. Исследование процессов формирования и электронной структуры кремниевых точек стимулировано успехами в изучении спиновых свойств носителей заряда, локализованных в низкоразмерных структурах. Целью исследований в данной области является поиск систем, позволяющих эффективно управлять спином носителя заряда и достаточно долго хранить спиновую информацию. Кремниевые точки по своим характеристикам вполне удовлетворяют требованиям спинтроники. Локализация электрона в Si даёт возможность ожидать в этой системе длительных времён спиновой релаксации из-за малости спин-орбитального взаимодействия в материале. Присутствие Ge в квантовых точках (КТ) Si вследствие большой константы спин-орбитального взаимодействия в Ge может свести на нет все ожидания исследователей. Поэтому задача установления условий роста, позволяющих контролировать элементный состав КТ, является актуальной для их дальнейшего применения в спинтроники. Это сделать не просто, поскольку Si и Ge имеют малую энергию взаимного перемешивания, которая приводит к активной взаимной диффузии и росту слоёв SiGe. Кроме того, данная причина затрудняет формирование КТ Si без примеси Ge, что уменьшает как эффективность локализации электрона, так и время жизни спинового состояния. Формирование КТ Si в Ge имеет ещё одну особенность по сравнению с КТ Ge в Si, заключающуюся в меньшей поверхностной энергии Ge, которая должна приводить к образованию трёхмерных островков без смачивающего слоя.

Создание массивов нанокристаллов Si, встраиваемых в Ge, в настоящее время является актуальной, но мало изученной проблемой. Существующие экспериментальные и теоре-

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-02-90437) и Сибирского отделения РАН (интеграционный проект СО РАН и НАН Беларуси № 11.12).

тические исследования показывают, что формирование КТ Si на Ge кинетически затруднено, поскольку слой Si, осаждаемый на германиевую подложку, находится в растянутом состоянии [1–4]. Кроме того, в такой системе происходит более раннее введение дислокаций в осаждённый слой Si по сравнению с ростом КТ слоя Ge на подложках Si [2, 3]. Следовательно, толщина осаждённого слоя для перехода от сплошной плёнки к островковой должна быть меньше критической, при которой образуются дислокации. Отсутствие дислокаций в структурах с кремниевыми КТ является необходимым требованием для их применения в приборах оптоэлектроники и спинтроники. Формирование трёхмерных островков в процессе гетероэпитаксии определяется минимизацией полной энергии, которая включает поверхностную и межфазную энергии с учётом вклада упругих деформаций вследствие напряжений несоответствия постоянных решёток гетеропары. Этот энергетический баланс может быть модифицирован. Одним из способов модификации является использование поверхностно-активных веществ (сурфактантов), которые уменьшают поверхностную энергию. Другой метод модификации роста квантовых точек — это создание центров зарождения для трёхмерных островков. Известен ряд работ, посвящённых формированию квантовых точек Si на подложках Ge с ориентациями (100) и (111). В [5, 3] осуществлены попытки формирования КТ Si на Ge(111) и (100), однако в них исследования элементного состава не проводились. В [6] предпринята попытка уменьшения толщины слоя SiGe, на котором формируются островки Si, с применением сурфактантов Sb или C. Однако исследования показали, что в этих условиях в островки вводятся дислокации.

Таким образом, цель данной работы — установление факторов, определяющих процесс формирования совершенных по структуре КТ SiGe с высокой степенью содержания Si.

Методика эксперимента. Перед процессом роста квантовых точек производилась химическая обработка подложек германия по методике, описанной в [7]. Эксперименты осуществлялись на установке молекулярно-лучевой эпитаксии типа «Катунь», в состав которой входили: ростовая камера, оснащённая источниками Si и Ge, сверхвысоковакуумное аналитическое оборудование в виде дифрактометра быстрых электронов и масс-спектрометра SRS RGA 100, система подачи водорода с подсистемой его термического разложения в сверхвысоковакуумном объёме, система откачки на основе турбомолекулярного насоса "CompactTurbo TMU 261YP" (фирма "Pfeiffer"). Контроль потоков материалов осуществлялся с помощью методики измерения осцилляций интенсивности дифракции быстрых электронов, обеспечивающей монослойную точность определения толщины осаждаемой плёнки. На первом этапе ростовых экспериментов проводилась очистка поверхности подложек Ge в сверхвысоком вакууме путём термического удаления защитного окисного слоя GeO₂ (температура 550 °C), получаемого химическим способом на стадии предварительной химической подготовки подложки. Для получения атомарно-чистой поверхности после удаления окисла проводилось осаждение тонкого слоя Ge. В результате такой последовательности действий на картине дифракции быстрых электронов наблюдались рефлексы отражения, соответствующие сверхструктурной перестройке Ge, что является признаком получения чистой поверхности. Контроль потока водорода осуществлялся в процессе всего эксперимента с помощью масс-спектрометра SRS RGA 100 путём анализа остаточного парциального давления водорода в ростовой установке. В зависимости от плана эксперимента менялась температура подложки Ge и толщины выращиваемых слоёв.

Элементный состав формируемых структур исследовался с применением метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), или рамановской спектроскопии. Использовался спектрометр производства компании "Horiba Jobin Yvon". Спектральное разрешение имело значение не хуже 1,5 см⁻¹. Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения применялась линия Ar⁺-лазера с длиной волны 514,5 нм либо линия Ge—Ne-лазера с длиной волны 633 нм.

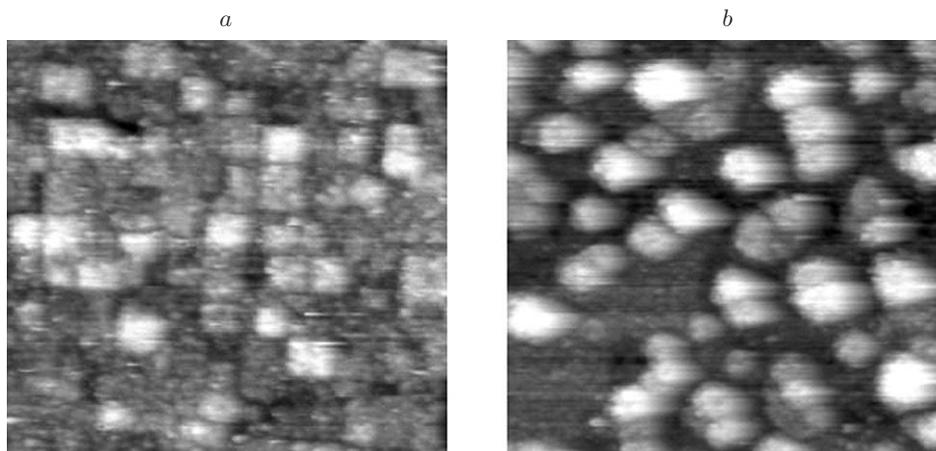


Рис. 1. СТМ-изображения массива квантовых точек Si: на подложке Ge(100) после осаждения десяти монослоёв Si (a) и на подложке Ge(111) после осаждения двух бислоёв Si (b). Размер исследуемой площади 100×100 нм

Экспериментальные результаты. Проводилось сравнение процессов роста наностроек Si на двух типах подложек с разными ориентациями: Ge(100) и Ge(111). При молекулярно-лучевой эпитаксии процесс формирования наностроек (переход от двумерного к трёхмерному росту) контролировался методом дифракции быстрых электронов. С помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) были исследованы форма, размер и плотность наностроек. Установлено, что процесс формирования наностроек принципиально отличается при росте на подложках с ориентациями (100) и (111). Результаты СТМ для двух ориентаций показаны на рис. 1, a, b. На подложке Ge(100) даже при достаточно низких температурах роста ($450\text{--}480$ °C) на начальном этапе осаждения Si происходит интенсивное перемешивание Si и Ge, что приводит к образованию относительно толстого слоя твёрдого раствора SiGe. При температуре 480 °C после осаждения семи монослоёв Si начинается переход к трёхмерному росту. Однородный массив наностроек с плотностью $\sim(2 \cdot 10^{11}) \text{ см}^{-2}$ формируется при осаждении 10–11 монослоёв Si (см. рис. 1, a). Островки имеют форму пирамиды с характерным отношением высоты h к размеру основания l , $h/l \sim 0,2$. Для ориентации подложек Ge(111) перемешивание Si и Ge сильно подавлено в данном температурном интервале и образования сплошного слоя твёрдого раствора SiGe перед началом зарождения трёхмерных островков не происходит. Для образования однородного массива квантовых точек с плотностью $\sim(4 \cdot 10^{11}) \text{ см}^{-2}$ (см. рис. 1, b) при 480 °C достаточно осадить только два бислоя кремния. Островки имеют форму пирамид и характеризуются отношением $h/l \sim 0,1$.

Для определения степени перемешивания материала в наностройках, выращенных на Ge(111), были проведены исследования спектров КРС для образцов с одним слоем КТ Si. Результаты представлены на рис. 2. Обработка спектров согласно методике, описанной в работе [8], даёт содержание Ge 50 % ($x \sim 0,5$). Исследования влияния содержания Ge в Si на электронный парамагнитный резонанс свидетельствуют о том, что замещение $\sim 1,3$ % атомов кремния атомами германия приводит к уширению резонансной линии в 2 раза по сравнению с чистым кремнием [9]. Для уменьшения перемешивания Si и Ge были предприняты эксперименты по выращиванию КТ Si при более низких температурах. Понижение температуры приблизительно до $300\text{--}350$ °C существенно меняет кинетику роста: формируется сплошная плёнка Si, перехода к трёхмерному росту не происходит. В диапазоне температур $400\text{--}480$ °C образуются трёхмерные островки. Спектры КРС и определённое из их анализа содержание кремния в наностройках при трёх температурах

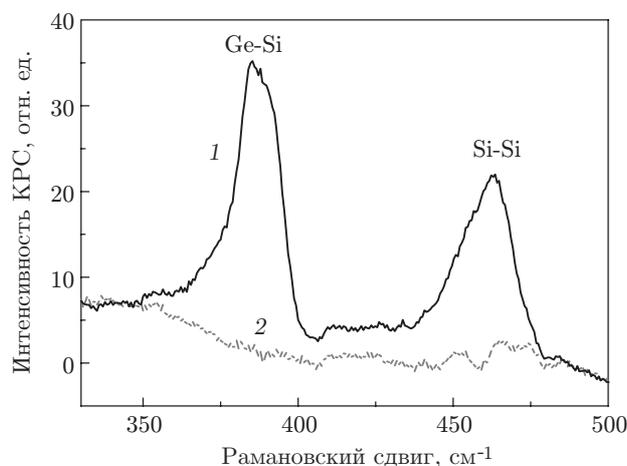


Рис. 2. Спектр КРС образца с квантовыми точками Si на подложке Ge(111) после осаждения двух бислоев Si при температуре 480 °С (кривая 1). Для сравнения приведён спектр подложки Ge(111) (кривая 2)

осаждения показаны на рис. 3. Установлено, что уменьшение температуры от 480 до 440 °С существенно увеличивает содержание Si в квантовых точках (приблизительно с 58 до 70 %) и достигает почти 75 % при понижении температуры до 400 °С.

Для дальнейшего уменьшения содержания Ge в Si проводились эксперименты по росту наностроек в присутствии атомарного водорода, который, как известно, подавляет диффузию атомов по поверхности. Сравнивались структурные характеристики и данные КРС на образцах, выращенных при давлении атомарного водорода в диапазоне от $7 \cdot 10^{-6}$ до $3,4 \cdot 10^{-5}$ Торр в ростовой камере. На рис. 4 приведены СТМ-изображения массивов наностроек, выращенных при 400 °С без водорода (*a, c*) и в потоке водорода с давлением в ростовой камере $7 \cdot 10^{-6}$ Торр (*b, d*). Установлено, что использование водорода приводит к существенному уменьшению латеральных размеров и высоты островков. Плотность массива островков возрастает, при этом их разброс по размерам увеличивается. Это легко понять в предположении, что водород подавляет диффузию атомов по поверхности, сле-

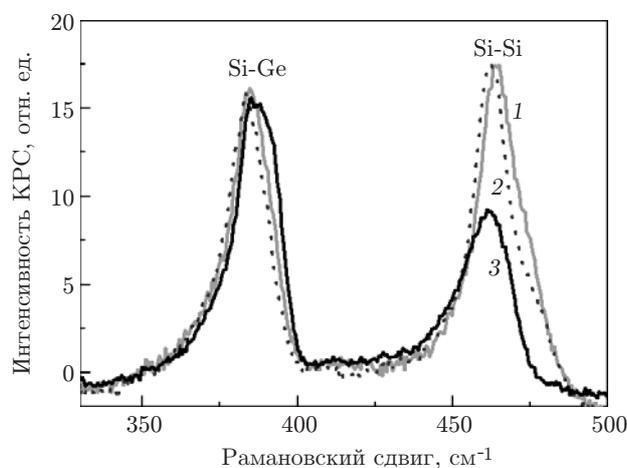


Рис. 3. Спектр КРС образцов с квантовыми точками Si на подложке Ge(111) после осаждения двух бислоев Si при температурах от 400 до 480 °С. Для сравнения приведён спектр подложки Ge(111). Кривая 1 — 400 °С, $x_{\text{Si}} \sim 88,6$ %; 2 — 440 °С, $x_{\text{Si}} \sim 85,4$ %; 3 — 480 °С, $x_{\text{Si}} \sim 66,5$ %

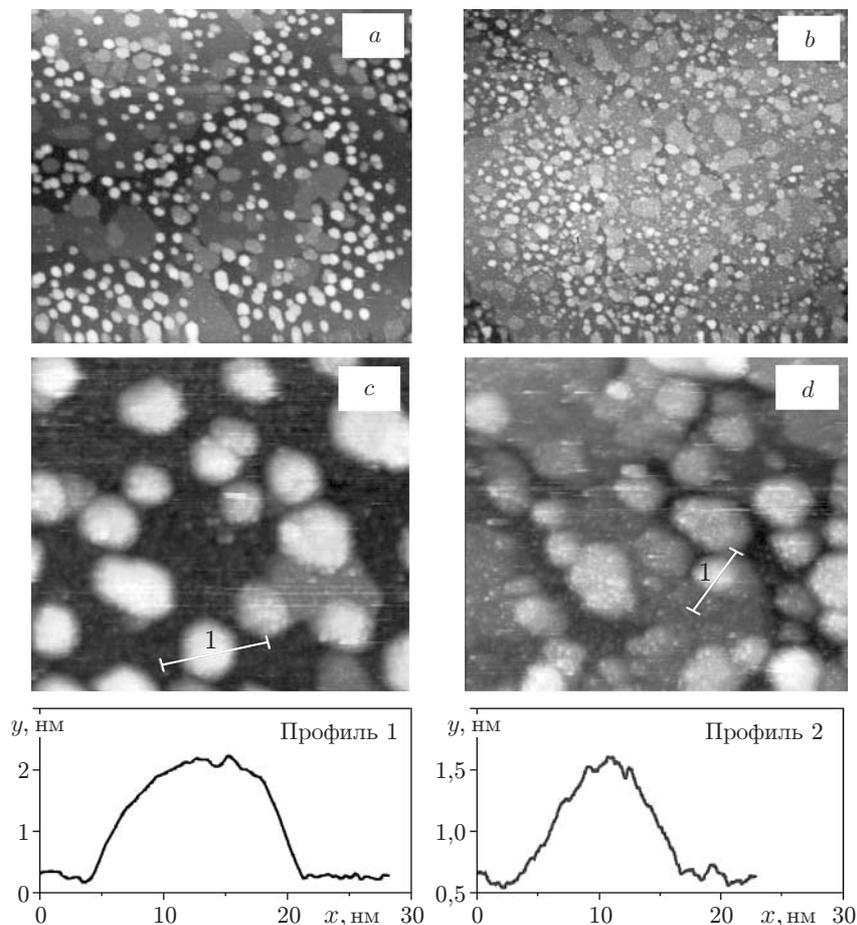


Рис. 4. СТМ-изображения массива с квантовыми точками Si на подложке Ge(111) после осаждения 2,5 бислоя Si: без водорода (*a, c*) и в присутствии атомарного водорода (*b, d*). Характерный профиль трёхмерного островка при росте в присутствии атомарного водорода (профиль 2) и без него (профиль 1). Размеры исследуемых площадей: 500×500 нм (*a, b*) и 100×100 нм (*c, d*)

довательно, обмен материалом между островками замедляется. Результаты исследований КРС показали, что водород практически не меняет состава наноструктур, выращенных при низкой температуре. Таким образом, оптимальным является низкотемпературный режим роста (400°C) без использования водорода.

Теоретические исследования электронной структуры квантовых точек Si.

Методом эффективной массы были рассчитаны энергетические спектры электронных и дырочных состояний для нанокристалла Si в форме пирамиды с квадратным основанием размером 10×10 нм, высотой 2 нм, встроенного в Ge. Локализация электрона происходит внутри кремниевого нанокристалла. Энергия основного электронного состояния равна 380 мэВ (разрыв зон Si-Ge составляет 430 мэВ). Состояние имеет *s*-образную волновую функцию (рис. 5). Энергия первого возбуждённого состояния электронов равна 290 мэВ. Волновая функция имеет *p*-образный вид. Энергия основного дырочного состояния составляет 100 мэВ, а первого возбуждённого — 94 мэВ. Основное состояние преимущественно локализовано в окружении Ge вблизи вершины КТ Si (рис. 6). Первое возбуждённое состояние имеет максимумы плотности вероятности в плоскости основания квантовой точки Si. Установлено, что при понижении содержания Si в квантовой точке энергия связи уменьшается как для электронных, так и для дырочных состояний.

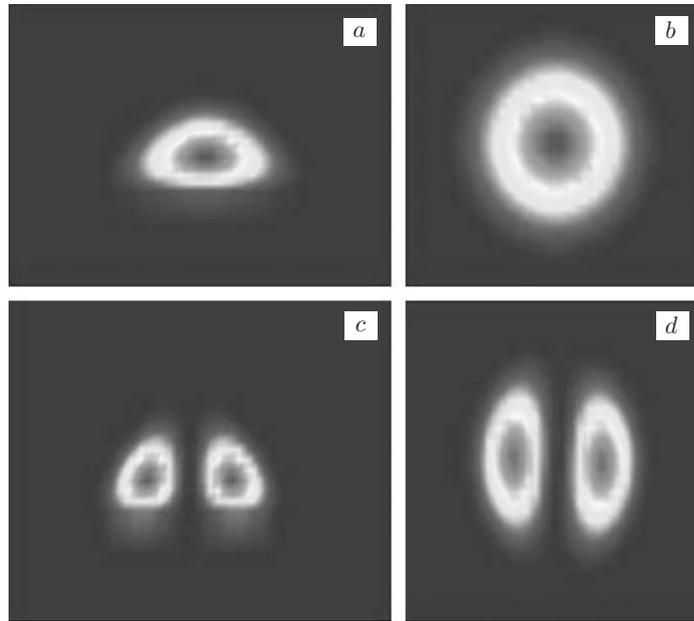


Рис. 5. Волновые функции основного и первого возбуждённого электронных состояний, локализованных внутри квантовой точки Si с латеральным размером 10 нм, высотой 2 нм: основное состояние (a, b), возбуждённое состояние (c, d). Сечения в плоскости YZ (a, c) и в плоскости XY (b, d) проходят через центр квантовой точки

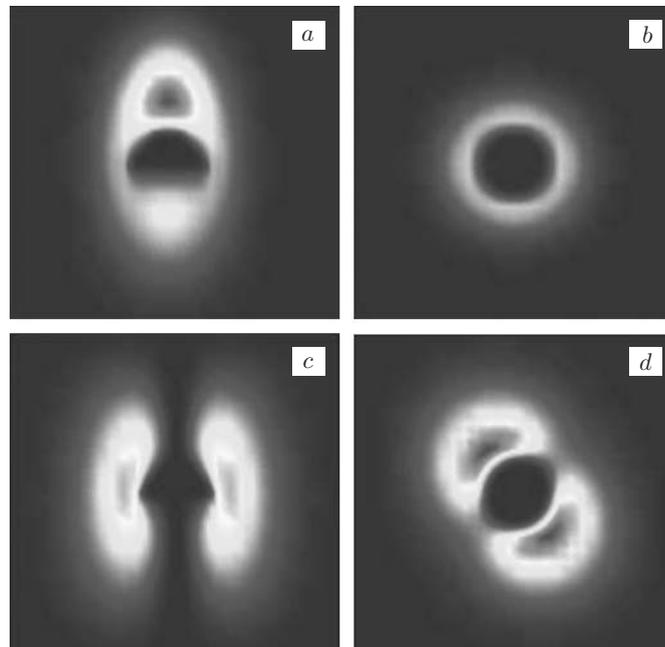


Рис. 6. Волновые функции основного и первого возбуждённого дырочных состояний электронов, локализованных в окружении Ge квантовой точки Si с латеральным размером 10 нм, высотой 2 нм: сечения в плоскости YZ (a, c) и в плоскости XY (b, d) проходят через центр квантовой точки

Заключение. В данной работе проведено исследование процессов зарождения и роста наностроек кремния на подложках германия с ориентациями (111) и (100). Наблюдается существенное отличие формы наностроек при росте на подложках с разной ориентацией: островки, выращенные на Ge(100), имеют форму пирамид с отношением высоты к размеру основания 0,2, тогда как на Ge(111) формируются островки с характерным отношением 0,1. Плотность островков составляет $(2-4) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Определён температурный интервал формирования трёхмерных наностроек Si на Ge(111). Показано, что изменение температуры эпитаксии от 480 до 400 °С приводит к увеличению содержания кремния в островках от 58 до 75 %. Проведён анализ влияния сурфактантов на зарождение наностроек кремния. Отмечено, что при использовании водорода островки имеют меньшие латеральные размер и высоту, а плотность массива островков существенно возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Xie Y. H., Glimmer G. H., Roland C. et al.** Semiconductor surface roughness: dependence on sign and magnitude of bulk strain // *Phys. Rev. Lett.* 1994. **73**, N 22. P. 3006–3009.
2. **Pachinger D., Groiss H., Lichtenberger H. et al.** Stranski-Krastanow growth of tensile strained Si islands on Ge (001) // *Appl. Phys. Lett.* 2007. **91**, N 23. 233106.
3. **Pachinger D., Lichtenberger H., Chen G. et al.** MBE growth conditions for Si island formation on Ge (001) substrates // *Thin Solid Films.* 2008. **517**, N 1. P. 62–64.
4. **Spencer B. J., Voorhees P. W., Tersoff J.** Morphological instability theory for strained alloy film growth: The effect of compositional stresses and species-dependent surface mobilities on ripple formation during epitaxial film deposition // *Phys. Rev. B.* 2001. **64**, N 23. 235318.
5. **Raviswaran A., Liu C.-P., Kim J. et al.** Evolution of coherent islands during strained-layer Volmer-Weber growth of Si on Ge(111) // *Phys. Rev. B.* 2001. **63**, N 12. 125314.
6. **Pachinger D., Groiss H., Teuchtmann M. et al.** Surfactant-mediated Si quantum dot formation on Ge(001) // *Appl. Phys. Lett.* 2011. **98**, N 22. 223104.
7. **Akane T., Okumura H., Tanaka J., Matsumoto S.** New Ge substrate cleaning method for $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ MOCVD growth // *Thin Solid Films.* 1997. **294**, N 1–2. P. 153–156.
8. **Володин В. А., Ефремов М. Д., Дерябин А. С., Соколов Л. В.** Определение состава и механических деформаций в $\text{Ge}_x\text{Si}_{(1-x)}$ -гетероструктурах из данных спектроскопии комбинационного рассеяния света: уточнение параметров модели // *Физика и техника полупроводников.* 2006. **40**, № 11. С. 1349–1355.
9. **Feher G.** Electron spin resonance experiments on donors in silicon. I. Electronic structure of donors by the electron nuclear double resonance technique // *Phys. Rev. B.* 1959. **114**, N 5. P. 1219–1244.

Поступила в редакцию 9 июля 2013 г.