

Элементный состав нанокластеров, формируемых импульсным облучением низкоэнергетическими ионами в процессе эпитаксии Ge/Si

А. В. Двуреченский¹⁾, Ж. В. Смагина, В. А. Зиновьев, В. А. Армбристер, В. А. Володин, М. Д. Ефремов

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630690 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 24 февраля 2004 г.

Методом комбинационного рассеяния света экспериментально исследованы многослойные кремниевые структуры со встроенными слоями нанокластеров Ge, сформированных импульсным воздействием пучком низкоэнергетических собственных ионов в процессе эпитаксии из молекулярных пучков. Установлено, что ионно-стимулированное зарождение и последующий рост позволяют получать нанокластеры Ge, практически не содержащие Si.

PACS: 61.14.Hg, 61.80.—x, 68.55.—a

В настоящее время наиболее перспективный метод формирования массива квантовых точек (КТ) основан на эффектах самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных системах [1–4]. Нанесение материала с параметром решетки, существенно отличающимся от параметра решетки подложки, вызывает упругие деформации в эпитаксиальной пленке и островках на ее поверхности. Эти деформации являются ключевым фактором как в морфологическом переходе от плоской пленки к островковой (механизм Странского–Крастанова), так и в последующих изменениях размеров, формы и пространственного распределения островков, обеспечивая в определенных условиях формирование массива когерентно напряженных островков нанометрового размера.

Задача контролируемого формирования массивов КТ связана с необходимостью создания новых перспективных устройств, таких как квантовые транзисторы, быстродействующие элементы электронной памяти, узкополосные светодиоды, гетеролазеры с излучением нужного цвета, фотоприемники ИК диапазона. Для практической реализации уникальных характеристик новых устройств необходимо обеспечить высокую плотность КТ. В сочетании с требованием на малый размер КТ (< 10 нм), слоевая плотность должна быть порядка 10^{12} см⁻² (при больших плотностях КТ указанного размера смыкаются в сплошной слой).

Авторы работы [4] разработали метод низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) Ge на Si(100), обеспечивающий получение островков

нанометровых размеров с поверхностной плотностью $(3 - 5) \cdot 10^{11}$ см⁻². Средний размер кластеров Ge пирамидальной формы составлял 15 нм (основание пирамиды), высота пирамиды – 1.5 нм, разброс размеров не хуже 17%. Типичные условия формирования структур Ge/Si включали процессы гомоэпитаксии на Si(100) при 700 °С со скоростью 1–2 монослоя (ml) в секунду, гетероэпитаксии Ge при 300 °С, 0.2 ml/с, эпитаксии Si поверх островков Ge при 500 °С. Достаточно низкая температура при осаждении Ge и последующем заращивании слоем Si обеспечивали подавление процесса перемешивания двух материалов, в результате нанокластеры Ge практически не содержали Si [5].

Предложенный нами метод контролируемого формирования массива КТ заключается в импульсном облучении собственными низкоэнергетическими (~ 100 эВ) ионами в процессе гетероэпитаксии в определенные моменты времени по степени заполнения монослоя [6–8]. Нами было обнаружено, что облучение низкоэнергетическими ионами Ge в процессе гетероэпитаксии Ge на кремнии приводит к стимулированному зарождению островков Ge и уменьшению критической толщины псевдоморфной пленки Ge, при которой происходит переход от двумерно-слоевого к трехмерному росту. При этом происходит уменьшение среднего размера трехмерных (3D) островков Ge, увеличение их плотности, уменьшение среднеквадратичного отклонения от среднего значения по сравнению с аналогичными величинами при эпитаксии из молекулярных пучков (эффект самоорганизации ансамбля нанокластеров при импульсном облучении низкоэнергетическими ионами в процессе гетероэпитаксии).

¹⁾e-mail: dvurech@isp.nsc.ru



Место для тонового рисунка

Рис.1. Дифракционные картины, полученные в процессе обычной гетероэпитаксии Ge/Si(100) без ионного облучения (a), (c) и гетероэпитаксии с импульсным (0.5 с) облучением низкоэнергетическими (≈ 100 эВ) ионами Ge⁺ (b), (d) при температуре подложки – 350 °С для двух эффективных толщин осажденного Ge: (a), (b) 5 ml и (c), (d) 7 ml

Поскольку ионное облучение способно стимулировать процесс перемешивания разнородных материалов [9], то оставался неясным конечный элементный состав КТ в формируемых Ge/Si наноструктурах.

Данная работа направлена на установление элементного состава КТ с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) в структурах, сформированных на основе эффекта самоорганизации ансамбля нанокластеров при импульсном облучении низкоэнергетическими ионами в процессе гетероэпитаксии Ge на (100)Si.

Исследуемые образцы выращивались в установке МЛЭ со встроенным ионно-молекулярным источником германия (см. подробнее [6, 7]). Структуры Ge/Si формировались двумя методами: 1) МЛЭ Ge на Si; 2) импульсное (длительностью 0.5 с) облучение ионами Ge⁺ с энергией около 100 эВ в процессе МЛЭ Ge на Si. Импульсы подавались в моменты времени, соответствующие осаждению каждого атомного слоя Ge. Скорость осаждения Ge составляла 0.1 ml/c (1 ml = $6.8 \cdot 10^{14}$ атом/см²), скорость осаждения Si – 1.2 ml/c, температура подложки – 350 °С.

Каждым методом выращивались структуры двух видов, отличающихся количеством осажденного германия: 5 и 7 ml. Поверх осажденной пленки Ge выращивался слой Si толщиной 50 нм, и такая процедура последовательного роста Ge/Si повторялась 10 раз. Последний, закрывающий слой Si, выращивался толщиной 100 нм при температуре 500 °С.

Контроль толщины и морфологии осаждаемых пленок осуществлялся методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) на отражение. Выбор двух величин осаждаемого количества Ge (5 и 7 ml) основывался на данных ДБЭ. При осаждении 5 ml Ge методом МЛЭ трехмерные островки Ge еще не формируются (рис.1a). В тех же условиях роста импульсное ионное облучение приводит к формированию 3D островков на поверхности Ge/Si (рис.1b). Для более толстых слоев осажденного Ge (7ml) островки формируются уже при обычной МЛЭ, и различия в дифракционных картинах от пленок Ge, сформированных обоими методами, практически отсутствуют, и, по данным ДБЭ, наблюдается переход от роста 3D островков в форме hut-кластеров к росту островков в форме dome-кластеров (рис.1c,d).

Полученные образцы исследовались с применением спектроскопии КРС. Многослойность структуры Ge/Si обеспечивала сигнал КРС достаточной интенсивности. Спектры регистрировались при комнатной температуре с помощью автоматизированной установки на базе спектрометра ДФС-52. В качестве источника возбуждения использовался лазер Ar^+ ($\lambda = 514.5$ нм). Эксперименты по КРС были выполнены в геометрии квазиобратного рассеяния. Применялась следующая поляризационная геометрия рассеяния: вектор поляризации падающего излучения был направлен вдоль кристаллографического направления структур $\langle 100 \rangle$, рассеянный свет регистрировался в поляризации $\langle 010 \rangle$. Это позволяет избавиться от сложностей в интерпретации спектров КРС, рассмотренных в работе [10].

Экспериментальные спектры КРС представлены на рис.2. На всех спектрах присутствуют пики с положением от 307 до 315 cm^{-1} , соответствующие КРС

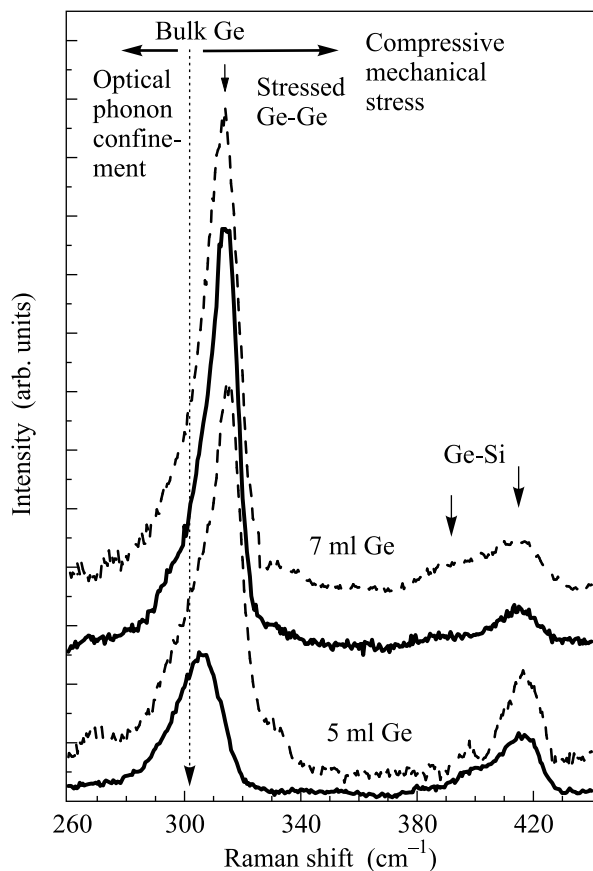


Рис.2. Спектры КРС от многослойных гетероструктур Ge/Si для двух толщин осажденного германия: 5 и 7 монослоев. Сплошная линия соответствует структуре полученным при обычной МЛЭ, штриховая линия – МЛЭ с импульсным ионным облучением

на оптических колебаниях Ge–Ge-связей. Уменьшение толщины слоя Ge смещает данный пик в сторону меньших частот, механические напряжения сжатия приводят к смещению пика в сторону больших частот. Во всех пиках присутствует низкочастотное "крыло", обусловленное как вкладом в рассеяние локализованных мод более высокого порядка, так и вкладом смачивающего слоя германия. Наблюдаемые в промежутке от 370 до 430 cm^{-1} пики соответствуют КРС на оптических колебаниях связей Ge-Si [10, 11].

Для определения характеристик наноструктур Ge-Si на основе данных КРС были проведены численные расчеты собственных частот и собственных векторов колебаний в приближении Борна-фон-Кармана. Константы жесткости связей Ge-Ge были определены путем сопоставления экспериментальных данных с расчетными дисперсиями фононов в объемном германии [12]. Из этих данных были рассчитаны спектры КРС в модели аддитивной поляризуемости связей Волькенштейна [13]. Расчет проводился в рамках одномерного приближения, поскольку латеральные размеры трехмерных островков, формируемых в процессе гетероэпитаксии Ge/Si(100), обычно много больше их высоты. Из расчета следует, что при уменьшении толщины германия происходит уменьшение частот активных в КРС колебаний Ge–Ge связей. В случае плоского (ненапряженного) слоя Ge толщиной 5 ml, частота основного Ge-Ge пика составляет 290 cm^{-1} , для 7 ml – 294 cm^{-1} , для 10 ml – 298 cm^{-1} .

Механические напряжения в расчет не закладывались, но их влияние можно учесть посредством сдвига всех частот на величину, пропорциональную напряжениям, как это было сделано в работах [14, 15]. По нашим оценкам, смещение пика КРС для Ge–Ge-связей за счет механических напряжений в упруго деформированных островках Ge в Si (вследствие различий в постоянной решетки на 4.2%) достигает 17 cm^{-1} относительно частоты оптического фонона в ненапряженном объемном Ge (302 cm^{-1}). Для структур с эффективной толщиной Ge 5 ml, выращенных обычной МЛЭ, положение пика составляет 307.5 cm^{-1} (рис.2). Расчетное значение частоты колебаний для однородной по толщине ненапряженной пленки Ge для 5 ml составляет 290 cm^{-1} . Смещение в сторону больших частот колебаний на 17.5 cm^{-1} хорошо согласуется с приведенными оценками для напряженной структуры и с данными ДБЭ, свидетельствующими об отсутствии 3D островков Ge.

В спектре образцов с такой же средней толщиной осажденного германия, выращенных МЛЭ с импульсным ионным облучением, положение максимумов

ма сигнала КРС Ge–Ge-связей составляет 315 см^{-1} . В этом случае разница между экспериментальным и расчетным положениями пиков составляет 25 см^{-1} . Это значительно больше, чем максимально возможное смещение, вследствие влияния механических напряжений сжатия (17 см^{-1}). Такой сдвиг уже нельзя интерпретировать как эффект механических напряжений. Очевидно, в этом случае германиевый слой не является двумерным, а содержит 3D островки, в которых толщина германия намного больше средней толщины, что согласуется с данными ДБЭ. Изменение положения и формы дифракционных рефлексов в условиях роста с импульсным ионным облучением соответствует появлению трехмерных островков в форме hut-кластеров (рис.1b).

Согласно данным СТМ и ДБЭ, полученным нами в работе [8], суммарная высота 3D островков и подлежащего смачивающего слоя Ge в этом случае составляет около 10 нм . Для таких размеров островковой структуры расчетное положение пика составляет 298 см^{-1} . Разница расчетного и экспериментального положений пиков составляет 17 см^{-1} , что близко к максимально возможному сдвигу за счет механических напряжений. Этот результат указывает на то, что в 3D островках, полученных в условиях ионного облучения, пластическая релаксация механических напряжений отсутствует.

С увеличением средней толщины осаждаемого германия до 7 нм спектральные различия КРС между образцами, выращенными в условиях импульсного облучения ионами Ge^+ , и обычной МЛЭ практически исчезают (рис.2), что согласуется с данными ДБЭ (рис.1c,d). Небольшое смещение положения пика КРС Ge–Ge-связей в сторону значения для объемного материала в сравнении с положением пика КРС в структурах с 5 нм , выращенных с импульсным воздействием, связана, по-видимому, с частичной релаксацией напряжений, примерно на $10\text{--}20\%$ (рис.2).

Из соотношения интенсивностей пиков для Si–Ge- и Ge–Ge-связей были проведены оценки содержания германия в исследуемых структурах. В образцах с эффективной толщиной 5 нм , выращенных обычной молекулярно-лучевой эпитаксией, отношение интегральных интенсивностей ($I_{\text{SiGe}}/I_{\text{GeGe}}$) пиков составляет 0.43 . Для структур с такой же средней толщиной осаждаемого германия, полученных в условиях импульсного ионного облучения, отношение $I_{\text{SiGe}}/I_{\text{GeGe}}$ уменьшается и составляет 0.2 . С увеличением эффективной толщины пленки до 7 нм наблюдается дальнейшее уменьшение интенсивности пиков КРС на оптических колебаниях Si–Ge-связей по сравнению с интенсивностью пиков от Ge–Ge-связи

(рис.2). Основываясь на отношении интенсивностей пиков Si–Ge и Ge–Ge, сделана оценка отношения количества связей кремния и германия ($N_{\text{SiGe}}/N_{\text{GeGe}}$) в слоях:

$$\frac{I_{\text{SiGe}}}{I_{\text{GeGe}}} \simeq B \frac{N_{\text{SiGe}}}{N_{\text{GeGe}}}, \quad (1)$$

где $B \approx 3.2$ (см. работы [11, 16]).

В структурах с эффективной толщиной 5 нм , выращенных в условиях импульсного ионного облучения, отношение $N_{\text{SiGe}}/N_{\text{GeGe}}$ составляет 0.64 . В структурах с эффективной толщиной 7 нм это отношение уменьшается до 0.5 . Из отношения числа связей проведена оценка доли содержания германия χ . Для структур, выращенных из ионно-молекулярного пучка, $\chi > 0.75$. Поскольку островки Ge находятся в окружении Si и вклад в N_{SiGe} могут давать связи Si–Ge на границе раздела фаз, то приведенная оценка является нижним пределом содержания Ge. Полученное значение $N_{\text{SiGe}}/N_{\text{GeGe}}$ можно сравнить с отношением числа связей в модельной структуре, содержащей островки Ge ($\chi = 1$) в форме hut-кластеров, встроенных в кремниевую матрицу. Латеральный размер островков выбирался равным 10 нм , высота – 1 нм , эффективная толщина слоя Ge – 5 нм , толщина смачивающего слоя – 3 нм , плотность островков 10^{12} см^{-2} . В этом случае отношение $N_{\text{SiGe}}/N_{\text{GeGe}}$ равно 0.52 . Полученная величина для выбранной модельной структуры оказалась достаточно близка к экспериментальным значениям. Таким образом, сопоставление эксперимента с результатами расчета для модельной структуры позволяет предположить, что в гетероструктурах, полученных эпитаксией из ионно-молекулярных пучков, нанокластеры Ge практически не содержат Si.

Важный вывод из полученных результатов состоит в том, что импульсное ионное облучение в процессе роста структур Ge/Si не приводит к заметному перемешиванию слоев Ge и Si. Содержание германия в трехмерных островках, полученных обычной эпитаксией и эпитаксией с ионным облучением, оказалось практически одинаковым.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (# 02-02-16020), INTAS # 2001-0615 и федеральной НТП (контракт 40.012.1.1.1153).

1. Ж. И. Алферов, ФТП **32**, 317 (1998).
2. Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, В. А. Шукин и др., ФТП **32**, 385 (1998).

3. Н. В. Востоков, С. А. Гусев, И. В. Долгов и др., ФТП **34**, 8 (2000).
4. О. П. Пчеляков, Ю. Б. Болховитянов, А. В. Двуреченский и др., ФТП **34**, 1281 (2000).
5. С. Б. Эренбург, Н. В. Бауск, А. В. Ненашев и др., Журнал структурной химии **41**, 890 (2000).
6. А. В. Двуреченский, В. А. Зиновьев, В. А. Кудрявцев, Ж. В. Смагина, Письма в ЖЭТФ **72**, 190 (2000).
7. А. В. Двуреченский, В. А. Зиновьев, Ж. В. Смагина, Письма в ЖЭТФ **74**, 296 (2001).
8. A. V. Dvurechenskii, J. V. Smagina, A. V. Zinovyev et al., in: *Proceedings of 11th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology"*, Eds. Zh. Alferov and L. Esaki, Publishing Department of Ioffe Institute, 2003.
9. J. Gyulai, in: *Ion Implantation, Science and Technology*, Ed. J. F. Ziegler, Academic Press, 1988, p. 93.
10. A. V. Kolobov, J. Appl. Phys. **87**, 2926 (2000).
11. P. H. Tan, K. Brunner, D. Bougeard, and G. Abstreiter, Phys. Rev. **B68**, 125302 (2003).
12. G. Nelin and G. Nilsson, Phys. Rev. **B5**, 3151 (1972).
13. M. Wolkenstein, Compt. Rend. Acad. Sci. USSR **32**, 185 (1941).
14. F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, and M. Cardona, Phys. Rev. **B5**, 580 (1972).
15. J. Groenen, R. Carles, S. Christiansen et al., Appl. Phys. Lett. **71**, 3856 (1997).
16. P. M. Mooney, F. Dacol, J. C. Tsang, and J. O. Chu. Appl. Phys. Lett. **62**, 2069 (1993).