

## ФОРМИРОВАНИЕ НУЛЬ-МЕРНЫХ ДЫРОЧНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ Ge НА Si (100)

А.И.Якимов<sup>1)</sup>, А.В.Двуреченский, А.И.Никифоров, О.П.Пчеляков

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН  
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 10 июня 1998 г.

Методом емкостной спектроскопии исследованы особенности электронного спектра в гетероструктурах Ge/Si (100), полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Обнаружено, что самоорганизация пленки Ge в островковую при эффективной толщине германия более 6 монослоев сопровождается появлением связанных состояний дырок, которые интерпретируются как результат размерного квантования и кулоновского взаимодействия носителей в массиве квантовых точек Ge.

PACS: 73.20.Dx

Использование процессов самоорганизации сплошной полупроводниковой пленки в островковую при гетероэпитаксии систем с большой разницей постоянных решеток позволяет в определенных условиях синтезировать плотный массив квантовых точек (QD), размеры которых составляют 10 нм и менее [1–4]. Большинство экспериментальных и теоретических работ, направленных на изучение структурных и электронных свойств самоорганизующихся QD, посвящены гетеросистеме InAs/GaAs [5–8]. Однако сложившаяся в настоящее время тенденция в микроэлектронике требует развития методов создания квантовых точек в структурах на основе кремния. Примером такой гетеросистемы, проявляющей свойство самоорганизации, является Ge/Si [9–13].

Обычно формирование островков Ge на поверхности Si при достижении пленки Ge критической толщины  $h_c$  фиксируют с помощью дифракции быстрых электронов [9], атомно-силовой микроскопии (см., например, [13]), высокоразрешающей электронной микроскопии [2]. Кроме того, применяются более косвенные методы, позволяющие судить о появлении новых особенностей спектра носителей в пленке Ge, такие как комбинационное рассеяние света [14], фотолюминисценция [4, 13] и спектроскопия адмиттанса [3]. В настоящей работе методом емкостной спектроскопии обнаружено, что при определенных толщинах эпитаксиальной пленки Ge на Si (100) в гетероструктуре происходит появление нуль-мерной плотности состояний, которая обусловлена размерным квантованием дырочного спектра в нанокристаллах германия.

В основе емкостной спектроскопии QD лежит тот факт, что заряд в нуль-мерных системах может меняться только дискретным образом на величину  $\delta Q = eN$ , где  $e$  – заряд электрона,  $N$  – число квантовых точек в образце, то есть (полное число дырок в одном связанном состоянии<sup>2)</sup>. Внешнее напряжение  $V_g$  на управляющем электроде Al, смещая потенциал в островках по отношению к уровню Ферми в контакте, отделенном от островкового слоя туннельно прозрачным барьером, стимулирует либо захват носителей из контакта на уровни энергии в QD, либо опустошение этих

<sup>1)</sup> e-mail: yakimov@isp.nsc.ru

<sup>2)</sup> Разумеется, для этого необходима достаточная однородность QD по размерам.

уровней в зависимости от полярности  $V_g$  (см. вставку к рис.3). При совпадении уровня Ферми в контакте с энергией связанного состояния в QD дифференциальная емкость  $C(V_g) = dQ/dV_g$  должна иметь пик, свидетельствующий о наличии дискретного уровня энергии. Полная емкость структуры представляет собой сумму двух вкладов: первый обусловлен наличием области пространственного заряда (ОПЗ) в обедненном носителями слое кремния, второй вклад ( $C_{QD}$ ) связан с зарядкой квантовых точек. Поскольку величина  $C_{QD}$  пропорциональна плотности состояний в QD:  $C_{QD} = e(d\mu/dV_g)(dN/d\mu)$ , где  $\mu$  – химический потенциал, то вольт-фарадная характеристика позволяет восстановить величину  $dN/d\mu$ .

Гетероструктуры, использованные в наших экспериментах, представляли следующую последовательность слоев, начиная от подложки:

- $p^+$ -подложка кремния с ориентацией (100), концентрация дырок  $p = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ;
- слой  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  толщиной  $L = 10 \text{ нм}$ , обеспечивающий резкую гетерограницу последующего туннельного барьера Si;
- туннельно прозрачный барьер Si,  $p = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $L = 7 \text{ нм}$ ;
- пленка Ge;
- блокирующий слой Si,  $p = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $L = 50 \text{ нм}$ ;
- управляющий электрод Al, формирующий на границе с кремнием барьер Шоттки; площадь алюминиевой площадки составляла  $\approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ , по размеру которой вытравливалась цилиндрическая мезоструктура на глубину порядка 5 мкм.

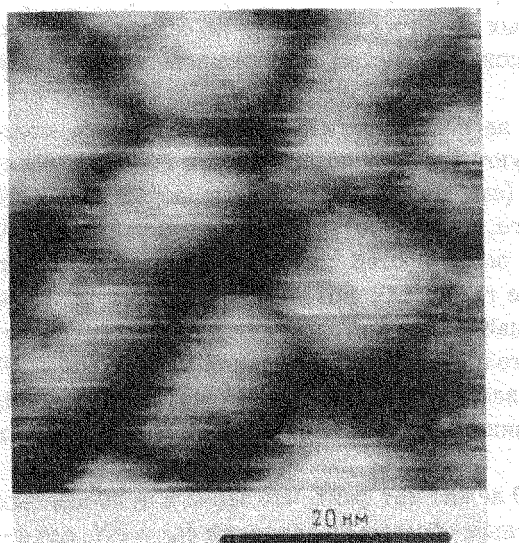


Рис.1. Изображение поверхности пленки германия ( $d_{eff} = 10 \text{ ML}$ ), полученное с помощью сканирующей туннельной микроскопии

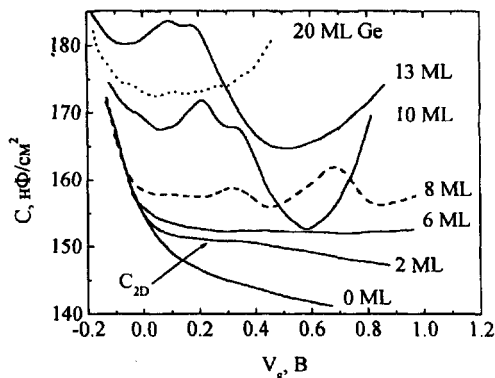


Рис.2. Вольт-фарадные характеристики гетероструктур Ge/Si (100) с различной эффективной толщиной пленки Ge. Температура измерения  $T = 300 \text{ K}$

Температура роста пленки Ge составляла  $300^\circ\text{C}$ , скорость роста  $0.35 \text{ \AA/с}$ . Количество осажденного Ge (эффективная толщина  $d_{eff}$ ) варьировалось от 0 до 20 моно-

атомных слоев (ML, 1 ML=1.4 Å). На рис.1 представлено изображение слоя германия ( $d_{eff} = 10$  ML), полученное ex-situ с помощью сканирующей туннельной микроскопии при комнатных условиях. Размер островков в плоскости роста составлял 13–15 нм, средняя высота островков 2.0–2.5 нм. Слоевая концентрация островков составляла величину  $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , что почти на два порядка выше, чем в самоорганизующихся структурах InAs/GaAs [6].

Измерение вольт-фарадных (C-V)-характеристик проводилось на частоте 40–4950 Гц с помощью фазочувствительного детектирования комплексной проводимости по схеме с емкостным делителем [15]. На рис.2 приведены C-V-зависимости, полученные при комнатной температуре в структурах с различным количеством осажденного Ge. Кривая для образца, не содержащего слой германия, не обладает никакими особенностями и имеет вид обычной вольт-фарадной характеристики обедненного слоя Si *p*-типа. Анализ такой характеристики в рамках приближения обедненного слоя позволяет восстановить профиль концентрации свободных носителей в эпитаксиальном слое (рис. 3). С учетом пространственного разрешения C-V-метода, которое при концентрации примеси порядка  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , составляет около 100 Å, граница обедненного слоя при обратном смещении находится вблизи сильнолегированной подложки. По этой причине барьерная емкость структуры слабо зависит от напряжения.

В случае  $d_{eff} = 2$  ML в области напряжения  $V_g = 0.1 \div 0.3$  В появляется плато (рис. 2), характерное для двумерного (2D) газа носителей. На профиле концентрации при этом наблюдается максимум (рис. 3), что свидетельствует об образовании сплошной пленки Ge и накоплении в ней заряда.

По данным дифракции быстрых электронов [9] и комбинационного рассеяния света [14], критическая толщина Ge

В области эффективных толщин германия  $8 \leq d_{eff} \leq 13$  ML на C-V-кривых при положительной полярности появляются два пика, расстояние между которыми, их ширина и положение на шкале напряжения (энергетической шкале) зависит от  $d_{eff}$ . Наличие двух дискретных уровней становится более отчетливым при понижении температуры (рис.4 б). Аппроксимация формы линий функцией Гаусса  $C_{QD} \propto (\delta V_g \sqrt{\pi})^{-1} \exp[-V_g^2 / 2(\delta V_g)^2]$  после вычитания компоненты емкости, связанной с ОПЗ, позволяет найти ширину пиков  $\delta V_g$  и расстояние между ними  $\Delta V_g$ . Результаты представлены в таблице. В качестве  $\delta V_g$  мы привели среднюю величину для двух линий. Видно, что с ростом  $d_{eff}$  пики становятся уже и уменьшается энергетический зазор между ними.

$d_{eff}$ , ML,	$T$ , К	$\Delta V_g$ , мВ	$\delta V_g$ , мВ	$\Delta E$ , мэВ	$A/e, 10^{11} \text{ см}^{-2}$
8	300	342	80	87	6.0
10	300	142	60	36	5.4
13	300	126	56	32	5.8
10	4.2	213	44	54	4.1

Появление осцилляций емкости мы связываем с формированием достаточно однородного по размерам массива нанокристаллов Ge, в котором плотность дырочных состояний является  $\delta$ -образной функцией энергии. С увеличением количества осажденного Ge увеличиваются размеры островков. Последнее, в свою очередь, приводит к росту величины упругих напряжений в области границы раздела фаз Ge/Si и, следовательно, к возрастанию энергетического барьера для встраивания адатомов, диффундирующих по поверхности, свободной от островков [16]. Этот эффект

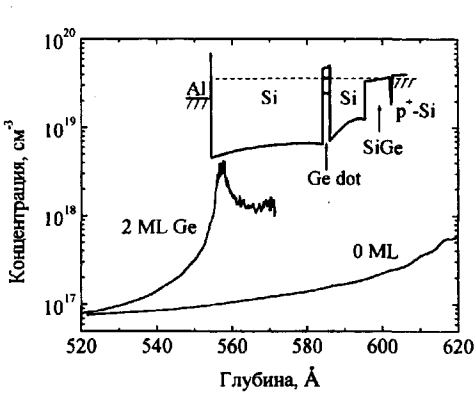


Рис.3. Профиль концентрации дырок в эпитаксиальном слое структуры без пленки Ge и с  $d_{eff} = 2$  ML, восстановленные из C-V-характеристики в приближении обедненного слоя с помощью соотношения  $p(x) = -C^3 / [\epsilon\epsilon_0 S^2 (dC/dV_g)]$ , где глубина  $x$  отсчитывается от поверхности структуры и определяется как  $x = \epsilon\epsilon_0 S / C(V_g)$ . Здесь  $\epsilon\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость,  $S$  – площадь барьера. На вставке показан профиль валентной зоны при обратном смещении

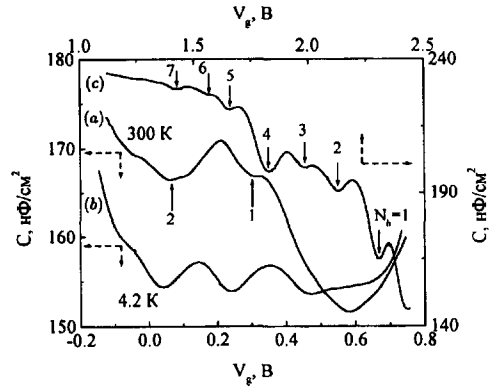


Рис.4. Вольт-фарадные характеристики гетероструктур Ge/Si ( $d_{eff} = 10$  ML) с содержанием фоновой примеси бора в эпитаксиальной пленке Si  $p = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (кривые a –  $T = 300$  K b –  $T = 4.2$  K) и  $p = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (кривая c –  $T = 300$  K). Стрелками показаны значения напряжения на затворе Шоттки, при которых происходит опустошение дырочных уровней в островках, цифрами – число дырок в островке

обеспечивает более быстрый рост мелких кластеров по сравнению с крупными, приводя к формированию узкого распределения островков по размерам и к появлению хорошо разрешаемого даже при комнатной температуре дискретного спектра носителей. При дальнейшем увеличении толщины Ge пленки (20 ML) происходит релаксация упругого напряжения, исчезает псевдоморфная фаза и формируются крупные ( $\approx 1000 \text{ \AA}$ ) островки с дислокациями [9, 14]. В нашем эксперименте это проявляется в исчезновении пиков емкости на вольт-фарадных характеристиках (рис. 2). С появлением прорастающих дислокаций и пробоем области пространственного заряда, по-видимому, связано и сильное возрастание емкости, сопровождаемое резким увеличением активной части проводимости, при напряжениях 0.4-0.6 В.

Разрыв валентных зон Si и псевдоморфного Ge составляет 0.5–0.8 эВ [17]. Образовавшаяся в валентной зоне Ge-слоя потенциальная яма <поглощает> дырки из окружающего кремния. Оценить, какое количество дырок  $N_h$  заселяет каждую QD при нулевом смещении, можно, взяв отношение полного числа дырок в эпитаксиальном слое к полному числу островков в образце:  $N_h = pL_T/n_{QD}$ . Здесь  $p$  – концентрация дырок в кремнии,  $L_T$  – толщина эпитаксиального слоя,  $n_{QD}$  – слоевая концентрация островков. Для  $p = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $L_T = 670 \text{ \AA}$ ,  $n_{QD} = 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , получаем  $N_h \approx 1.5$ . Эта оценка согласуется с наличием двух пиков на C-V-характеристиках в области обратного смещения, поскольку именно при этой полярности зондируются заполненные дырками состояния. На рис. 4c приведена вольт-фарадная кривая для образца с повышенным содержанием примеси бора в эпитаксиальном слое Si ( $p \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Видно, что при этом происходит пропорциональное увеличение числа заполненных состояний в QD до 6-7 штук на островок. Более сильное изменение емкости в этом случае по сравнению со слабо легированным образцом обусловлено изменением тол-

щины обедненного слоя в объеме эпитаксиальной пленки кремния, тогда как в первом случае граница ОПЗ находится в буферном слое вблизи подложки (при  $T = 4.2$  К – непосредственно в подложке).

Очевидно, что если два пика на  $C$ - $V$ -характеристике отвечают двум уровням в каждом островке, то площадь под ними  $A$ , деленная на заряд электрона  $e$ , должна равняться удвоенной поверхностной концентрации островков ( $2n_{\text{QD}} \approx 6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ). Результаты численного интегрирования представлены в таблице. Видно, что соотношение  $A/e \approx 2n_{\text{QD}}$  выполняется с хорошей точностью.

Интересно ответить на вопрос, какова природа расщепления уровней на рис. 2: связано ли оно с размерным квантованием или является следствием многочастичных эффектов кулоновского взаимодействия. Исследования методом DLTS энергетического спектра в Ge островках, аналогичных тем, которые изображены на рис.1, показали, что расстояние между уровнями размерного квантования (между  $s$ -оболочкой и  $p$ -оболочкой) составляет примерно 100 мэВ, расщепление уровней вследствие кулоновского взаимодействия дырок в области температур выше 100 К лежит в диапазоне 29-31 мэВ [13]. Оценить энергетический зазор между уровнями  $\Delta E$  по данным емкостной спектроскопии можно как  $\Delta E = e\Delta V_g b/L_T$ , где  $b$  – расстояние от островкового слоя до подложки. Взяв  $b = 170 \text{ \AA}$  (суммарная толщина нижнего слоя Si и твердого раствора  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ ),  $L_T = 670 \text{ \AA}$ , получаем  $\Delta E = 36$  мэВ для  $T = 300$  К и  $\Delta E = 54$  мэВ для  $T = 4.2$  К. В таблице приведены также значения  $\Delta E$  и для других образцов. Эти расчеты позволяют интерпретировать два пика емкости как основное состояние дырок, расщепленное электрон-электронным взаимодействием<sup>3)</sup>.

Уменьшение величины  $\Delta E$  с ростом температуры мы объясняем экранированием кулоновского взаимодействия зарядами изображения в необедненной области буферного слоя SiGe и сильнолегированной подложки. Действительно, простые оценки показывают, что уменьшение ширины ОПЗ при повышении температуры от 4.2 К до 300 К составляет  $40 \text{ \AA}$  (учет этой поправки слабо влияет на отношение  $b/L_T$ ). Это означает появление свободных носителей в пленке твердого раствора. Согласно [7], поправка к энергии взаимодействия из-за сил изображения дается выражением

$$\delta E = -\frac{e^2}{2\epsilon d} + \frac{2\pi e^2}{\epsilon} n_{\text{QD}} (\sqrt{4d^2 + r_{\text{min}}^2} - r_{\text{min}}), \quad (1)$$

где  $d$  – расстояние до металлической плоскости,  $r_{\text{min}}$  – минимальное расстояние между соседними островками. Первое слагаемое в (1) представляет собой поправку к взаимодействию носителей внутри квантовой точки, второе – к взаимодействию носителей на соседних QD. Расчеты по формуле (1) для  $r_{\text{min}} \approx 50 \text{ \AA}$  (см. рис.1),  $d(300 \text{ К}) = 130 \text{ \AA}$ ,  $d(4.2 \text{ К}) = 170 \text{ \AA}$  показывают, что разница между величиной  $\delta E$  при  $T = 300$  К и 4.2 К, обусловленная сдвижкой ОПЗ на  $40 \text{ \AA}$ , равна 19 мэВ, причем основной вклад (18 мэВ) вносит второе слагаемое. Это согласуется с разностью экспериментальных значений  $\Delta E(4.2 \text{ К}) - \Delta E(300 \text{ К}) = 18$  мэВ.

Ширина уровней слабо меняется с температурой (см. таблицу) и, по-видимому, определяется разбросом размеров островков. Поскольку  $\delta V_g \approx (0.2 \div 0.3) \cdot \Delta V_g$ , а энергия взаимодействия обратно пропорциональна размеру QD, то относительная

<sup>3)</sup> Состояния  $p$ -оболочки в данном варианте структуры должны наблюдаться в области прямого смещения, однако этому препятствует сильное возрастание емкости вследствие уменьшения ширины ОПЗ в эпитаксиальном слое.

величина неоднородности размеров островков в массиве находится на уровне 20–30%, что коррелирует с данными микроскопии.

В заключение мы хотели бы обратить внимание на общий подъем C-V-характеристик при  $d_{eff} \geq 10$  ML, который связан с формированием квазинепрерывной области поверхностных состояний на границе раздела Ge/Si с плотностью порядка  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>.

Авторы благодарны Б.З.Ольшанецкому, С.А.Тийсу и И.Г.Кожемяко за проведение измерений на СТМ. Работа выполнена при поддержке Межотраслевой научно-технической программы "Физика твердотельных наноструктур" (грант # 98-1100) и межвузовской научной программы "Университеты России – фундаментальные исследования" (грант # 4103).

- 
1. A.I.Yakimov, V.A.Markov, A.V.Dvurechenskii, and O.P. Pchelyakov, *Phil. Mag.* **B65**, 701 (1992).
  2. A.I.Yakimov, V.A.Markov, A.V.Dvurechenskii, and O.P.Pchelyakov, *J. Phys.* **C6**, 2573 (1994).
  3. S.K.Zhang, H.J.Zhu, F.Lu et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3340 (1998).
  4. C.S.Peng, Q.Huang, W.Q.Cheng et al., *Phys. Rev.* **B57**, 8805 (1998).
  5. G.Medeiros-Ribeiro, D. Leonard, and P.M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1767 (1995).
  6. R.J.Warburton, C.S.Durr, K.Karrai et al. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5282 (1997).
  7. G.Medeiros-Ribeiro, F.G.Pikus, P.M.Petroff, and A.L.Efros, *Phys. Rev.* **B55**, 1568 (1997).
  8. B.T.Miller, W.Hansen, S.Manus et al. *Phys. Rev.* **B56**, 6764 (1997).
  9. V.A.Markov, A.I.Nikiforov, and O.P.Phelyakov, *J. Crystal Growth* **175/176**, 736 (1997).
  10. G.Abstreiter, P.Schittenhelm, C.Engel et al., *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1521 (1996).
  11. D.J.Eaglesham and M.Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
  12. Feing Liu and M.G.Lagally, *Surface Science* **386**, 169 (1997).
  13. В.Я.Алешкин, Н.А.Бекин, Н.Г.Калугин и др., *Письма в ЖЭТФ* **67**, 46 (1998).
  14. А.Б.Талочкин, В.А.Марков, С.П.Супрун, А.И.Никифоров, *Письма в ЖЭТФ* **64**, 203 (1996).
  15. A.I.Yakimov, A.V.Dvurechenskii, V.A.Markov et al., *Physica E*, in press.
  16. I.Goldfarb, P.T.Hayden, J.H.G.Owen, and G.A.D.Briggs, *Phys. Rev.* **B56**, 10459 (1997).
  17. L.Colombo, R.Resta, and S.Baroni, *Phys. Rev.* **B44**, 5572 (1991).