

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭПИТАКСИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР

УДК 621.315.592

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ГРУПП КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПРИ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ Ge/Si*

В. А. Зиновьев¹, А. В. Двуреченский¹, П. А. Кучинская¹,
В. А. Армбристер¹, А. В. Мудрый²

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: zinoviev@isp.nsc.ru

²ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19
E-mail: mudryi@ifttp.bas-net.by

Развит новый подход к созданию упорядоченных в кольца наностроек Ge при эпитаксии на поверхности гетерофазной структуры, представляющей собой подложку Si(100) с предварительно созданными на ней затравками в виде нанодисков SiGe или наноклец SiGe. Показано, что пространственная конфигурация островков в группе обусловлена зарождением островков в области локальных минимумов плотности упругой энергии на поверхности круговой затравки. На основе предложенного подхода выращены многослойные структуры с вертикально совмещёнными кольцевыми группами квантовых точек. Проведено исследование элементного состава и люминесцентных свойств упорядоченных структур.

Ключевые слова: наноструктуры, гетероэпитаксия, квантовые точки, пространственное упорядочение.

Введение. В последние два десятилетия полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми точками вызывают повышенный интерес во всём мире в связи с их уникальными физическими свойствами и возможностью разработки на их основе светоизлучательных приборов и фотоприёмников [1–3]. Прогресс, наблюдаемый в создании наноструктур пониженной размерности, связан с использованием эффектов самоорганизации. Эффект спонтанного образования трёхмерных островков при гетероэпитаксии материалов с большим рассогласованием постоянных решёток (>2 %) позволяет получать массивы квантовых точек с высокой плотностью и однородностью по размерам [3, 4]. В настоящее время группы туннельно-связанных квантовых точек, упорядоченных в пространстве, считаются наиболее перспективными объектами для создания на их базе приборов нового поколения, работа которых будет основана на законах и принципах квантовой механики [5–7].

В данной работе исследуется пространственная организация нанокристаллов Ge, формируемых при эпитаксии на поверхности гетерофазной структуры, представляющей собой подложку Si(100) с предварительно созданными на ней затравками в виде напряжённых нанодисков SiGe или наноклец SiGe. Идея формирования пространственно упорядоченных структур заключалась в том, чтобы использовать деформацию поверхностного слоя над напряжёнными затравками для управления пространственным расположением растущих нанокристаллов. В результате реализации данного подхода были получены массивы

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-02-90036, № 12-02-31077), Программы РАН и Министерства образования и науки РФ («Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», грант № 8228).

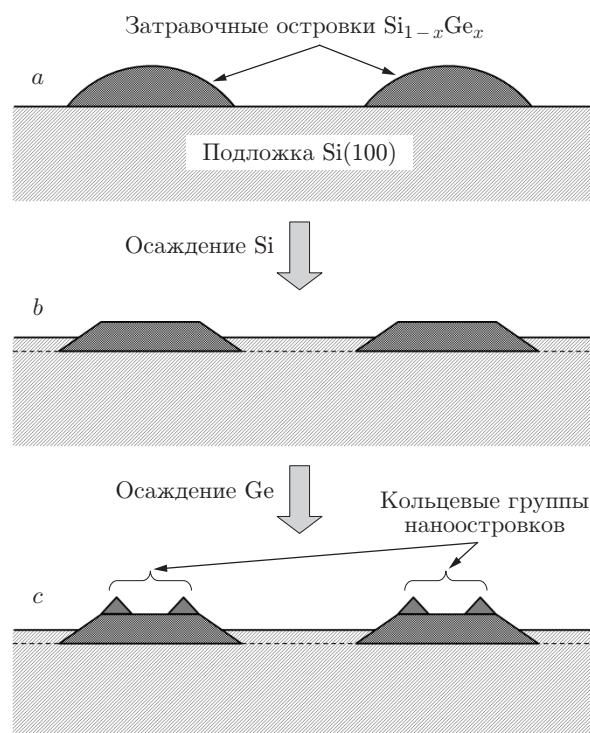


Рис. 1. Схема метода создания кольцевых групп наностроек Ge на подложке Si

из групп близкорасположенных квантовых точек, упорядоченных в кольцевые цепочки в плоскости роста структуры.

Методика эксперимента. Упорядоченные наноструктуры Ge/Si выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии в установке "Riber SiVA-21" [8]. Морфология ростовой поверхности анализировалась с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Последовательность технологических процессов, приводящих к формированию групп пространственно упорядоченных наностроек Ge, состояла из следующих этапов:

1) формирование массива затравочных трёхмерных островков SiGe путём осаждения Ge из молекулярного пучка на подложку Si(100) при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, а);

2) изменение формы затравочных трёхмерных островков SiGe путём частичного наращивания их кремнием (рис. 1, б);

3) осаждение Ge поверх затравочных островков SiGe с формированием групп пространственно упорядоченных наностроек при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, в).

Островки, созданные на первой стадии, в дальнейшем играют роль затравок для формирования групп наностроек Ge. Из этого вытекают требования к островкам: они должны иметь достаточно большой размер, чтобы разместить на них целую группу наностроек, и достаточно низкую плотность, чтобы группы нанокластеров были хорошо отделены друг от друга. Для достижения этих целей нами использована самоорганизация островков в процессе роста при высоких температурах ($\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) и эффект уменьшения плотности массива островков при выращивании многослойных структур [9].

Экспериментальные результаты и обсуждение. На рис. 2, а показана морфология поверхности структуры, полученной путём последовательного выращивания трёх слоёв Ge, разделённых слоями кремния, на подложке Si(100). Структура была получена в следующих условиях роста: температура осаждения Ge $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, количество осаждённого Ge семь монослоёв (МС) в каждом слое, толщина кремниевых прослоек 20 нм. По сравнению с аналогичной структурой, содержащей только один слой Ge, происходит уменьшение

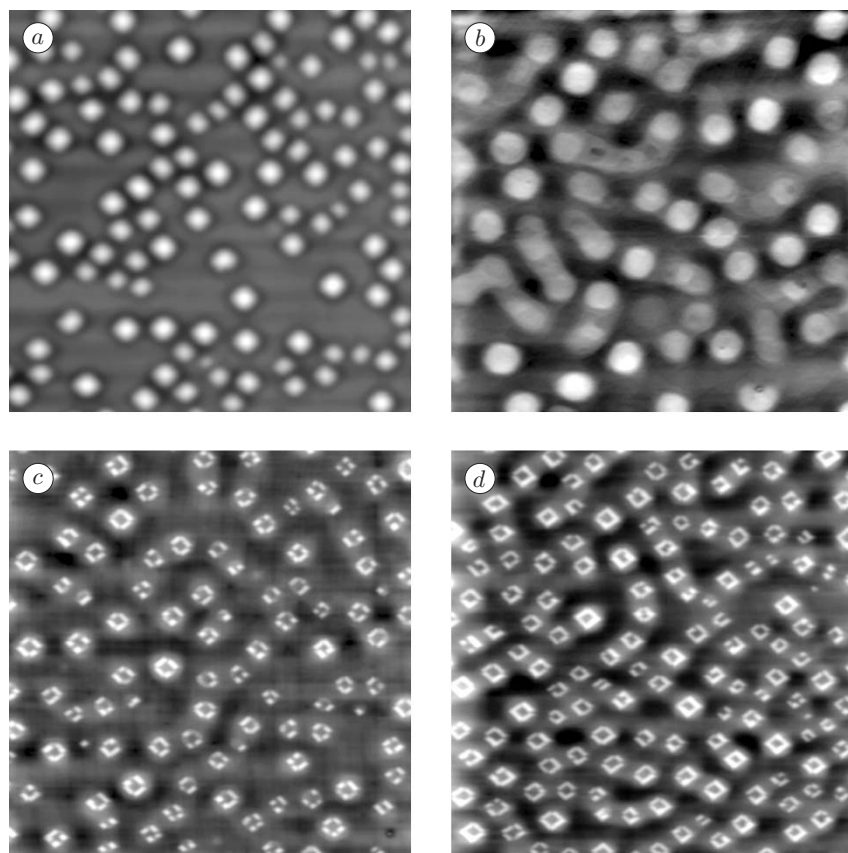


Рис. 2. АСМ-изображения участков поверхности (3×3 мкм) на разных стадиях роста: *a* — затравочные трёхмерные островки SiGe, полученные осаждением семи МС Ge при температуре 700°C ; *b* — затравочные островки, модифицированные осаждением 5 нм Si при 700°C ; *c, d* — группы пространственно упорядоченных наноструктур, образующиеся в результате осаждения Ge (четыре и пять МС соответственно) поверх затравочных островков при 600°C

количества островков на единицу площади и сужение распределения размеров островков. Результат трансформации островков при частичном закрытии их кремнием показан на рис. 2, *b*. Качественная модель этого процесса заключается в образовании впадины (кратера) в центре нанокристалла Ge за счёт высокой скорости диффузии Ge из квантовой точки на прилежащие слои кремния [10]. Другая модель, объясняющая формирование данных структур, основана на смачивании германием поверхности кремния. Германий имеет более низкую поверхностную энергию, чем кремний, и стремится закрыть максимально возможную площадь поверхности окружающего кремния [11]. В зависимости от условий роста окончательная форма затравочного островка может варьироваться от кольцеобразной до усечённого конуса.

Заключительная стадия представляла собой осаждение германия при более низкой температуре. При этом подлежащие островки играют роль мест преимущественного зарождения островков в следующем слое. В результате на одном островке подлежащего слоя вырастает целая группа островков меньшего размера с большим содержанием германия. Расположение этих островков может варьироваться в зависимости от условий создания подлежащих слоёв. Изображения поверхности на заключительной стадии показаны на рис. 2, *c, d*. При осаждении четырёх МС Ge образовались группы, состоящие из отдельных островков в форме *hut*-кластеров (см. рис. 2, *c*). Геометрические размеры *hut*-кластеров,

входящих в группу: высота ~ 5 нм, ширина ~ 50 нм, длина ~ 92 нм. Дисперсия по размерам не превышала 15 %. Поверхностная плотность островков составляла $\sim (3,2 \cdot 10^9)$ см $^{-2}$. Увеличение количества осаждённого германия до пяти МС приводило к срастанию островков в пределах групп с образованием колец, основание которых представляло собой фигуру, ограниченную с внешней и внутренней стороны двумя вложенными квадратами (см. рис. 2, *d*). Полученные островки обладали преимущественной ориентацией — как абсолютной (по отношению к кристаллографическим направлениям), так и относительно друг друга. Для выяснения причин упорядоченного расположения островков в группе были проведены расчёты распределения плотности энергии упругой деформации вдоль поверхности напряжённого диска SiGe. Расчёты показали, что вблизи периметра круговой затравки имеется четыре локальных минимума плотности упругой энергии, расположенных по направлениям типа $\langle 100 \rangle$ относительно центра затравки. Установлено, что наличие локальных минимумов энергии обусловлено анизотропией упругих свойств Si и Ge. Исследования начальных стадий роста наноструктур показали, что именно над этими минимумами упругой энергии происходит зарождение островков. Мы предполагаем, что в энергию адатома на поверхности входит в качестве слагаемого энергия упругой деформации вблизи поверхности. Это объясняет корреляцию между распределением упругой энергии и зарождением островков: адатомам энергетически выгодно мигрировать в область локального минимума упругой энергии, что повышает вероятность зарождения островка над этим минимумом.

На основе предложенного подхода были выращены образцы, представляющие собой многослойные структуры с вертикально совмещёнными группами квантовых точек SiGe, упорядоченными в кольца, разделёнными тонкими прослойками Si. Фактически деформация в разделяющем слое Si над напряжёнными квантовыми точками SiGe и квантовыми кольцами обеспечивала коррелированный рост квантовых точек в вышележащих слоях. Кристаллическая структура и элементный состав сформированных упорядоченных наноструктур исследовались с помощью метода рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). На рис. 3 показаны рентгенограммы, содержащие рефлексы 400 для двух образцов: с кольцевыми цепочками из квантовых точек SiGe (образец 1) и квантовыми кольцами, образованными при срастании квантовых точек в цепочках (образец 2). В выбранных условиях дифракции были получены данные о меж-

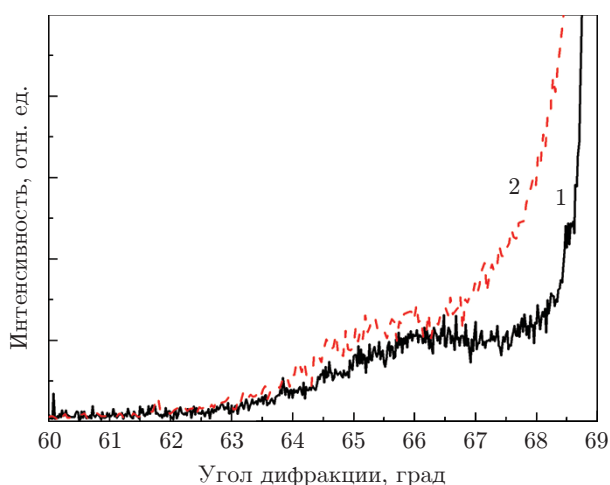


Рис. 3. Рентгенограммы гетероструктур Ge/Si с вертикально совмещёнными группами квантовых точек (образец 1) и группами квантовых точек, сросшихся в «квадратные» кольца (образец 2), в области углов $2\Theta = 60-69^\circ$

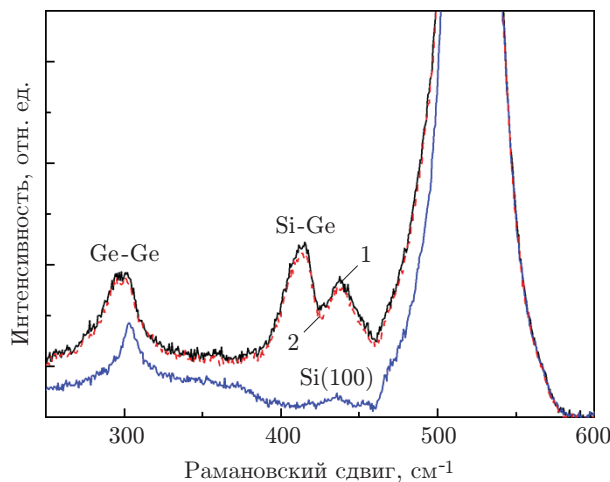


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света многослойных структур Ge/Si с вертикально совмещёнными группами квантовых точек (образец 1) и группами квантовых точек, сросшихся в квадратные кольца (образец 2)

плоскостных расстояниях в направлении, перпендикулярном плоскости роста структуры. Анализ показал, что максимум отражения в области углов $2\Theta \sim 66^\circ$ для образца 2 может быть отнесён к отражению от плоскости (400)Ge. Значение постоянной решётки, найденное по угловому положению рефлекса (400)Ge, составляет $a \sim 5,657 \text{ \AA}$. Для образца 1 угловое положение рефлекса (400)Ge составляет $2\Theta \sim 66,3^\circ$, что соответствует $a \sim 5,634 \text{ \AA}$. Несколько большее значение постоянной решётки в направлении, перпендикулярном плоскости роста, для образца 2 по сравнению с образцом 1 указывает на более высокий уровень деформации в области квантовых колец, образовавшихся при срастании SiGe квантовых точек в кольцевых группах. Одной из причин наблюдаемого различия может быть несовпадение объёмных концентраций Ge в исследуемых структурах. Однако результаты исследования методом КРС (рис. 4) продемонстрировали, что содержание Ge в образцах 1 и 2 практически одинаково. Из рисунка хорошо видно, что спектры КРС для двух образцов совпадают друг с другом. Отсюда можно заключить, что несовпадение величин деформации в образцах 1 и 2 связано, прежде всего, с различием в геометрическом строении формируемых наноструктур (см. рис. 2, *c, d*). Анализ интегральных интенсивностей пиков от связей Ge-Ge и Si-Ge позволил определить среднее содержание Ge в многослойных структурах [12], которое составило около 43 % для обоих образцов. С другой стороны, оценка содержания Ge, основанная на значениях постоянных решёток, измеренных методом рентгеновской дифракции [13], даёт величину около 54 %. Наблюдаемое несовпадение значений может быть обусловлено более высокой чувствительностью метода рентгеновской дифракции к неоднородному распределению деформации в эпитаксиальных структурах с квантовыми точками. Величина деформации в области вершин квантовых точек SiGe может существенно превосходить среднее значение деформации в исследуемых структурах с квантовыми точками [14].

Проведено исследование фотолуминесцентных (ФЛ) свойств многослойных структур с вертикально совмещёнными квантовыми точками, упорядоченными в кольца. Спектры ФЛ измерялись при гелиевых температурах $\sim 4,2 \text{ K}$ с использованием лазерных источников возбуждения в диапазоне длин волн 405–532 нм. На спектрах ФЛ от исследуемых структур наблюдается широкая спектральная полоса, которая может быть приписана квантовым точкам SiGe (рис. 5). Установлено, что максимум спектральной полосы смещается в область более высоких энергий излучаемых фотонов (от 0,82 до 0,87 эВ) при увеличении

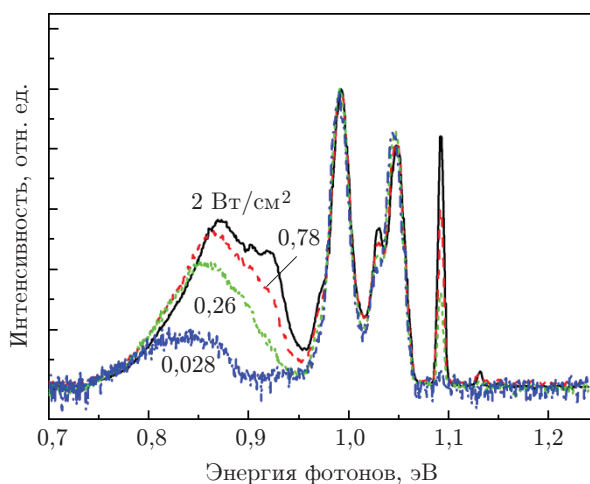


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции гетероструктур Ge/Si с вертикально совмещёнными группами квантовых точек, измеренные при температуре 4,2 К для различных мощностей лазерного возбуждения

мощности лазерного возбуждения. Наблюдаемый сдвиг спектральной полосы обусловлен, прежде всего, увеличением степени заполнения квантовых точек электронами и дырками при возрастании уровня лазерного возбуждения. Отметим, что в первую очередь происходит захват дырок на основное состояние в квантовых точках, а уже затем электроны притягиваются к положительно заряженным квантовым точкам, формируя связанные экситоны. Поскольку в массиве самоорганизующихся квантовых точек существует разброс по размерам ($\sim 15\%$), то сначала будут заполняться «большие» квантовые точки, превышающие средний размер по ансамблю, так как они формируют более глубокие потенциальные ямы для дырок. По мере увеличения мощности лазерного возбуждения в процесс рекомбинации экситонов вовлекаются квантовые точки меньшего размера, для которых энергия основного состояния дырок лежит ближе к краю валентной зоны кремния, что и приводит к наблюдаемому сдвигу энергий фотонов в область более высоких энергий. При дальнейшем увеличении возбуждения ($> 0,3 \text{ Вт/см}^2$) появляется дополнительная полоса при $\sim 0,92 \text{ эВ}$, которую мы связываем с заполнением дырками возбуждённых состояний в квантовых точках.

Заключение. В данной работе изложены результаты создания близкорасположенных упорядоченных в кольца наностроек Ge при эпитаксии на подложках Si(100) со специально созданными затравками в виде напряжённых нанодисков SiGe или наноклец SiGe. Установлено, что в зависимости от условий роста можно получать либо компактные группы из отдельных островков, либо островки, сросшиеся в кольца. Методами спектроскопии КРС и рентгеновской дифракции исследован элементный состав и механические напряжения в формируемых структурах. Полученные данные свидетельствуют о том, что срастание наностроек в группах приводит к увеличению уровня деформации в структуре, тогда как изменений в элементном составе не происходит. На спектрах ФЛ от исследуемых структур наблюдается полоса, связанная с квантовыми точками SiGe. Установлено, что максимум спектральной полосы смещается в область более высоких энергий излучаемых фотонов при увеличении мощности лазерного возбуждения. Наблюдаемый сдвиг максимума спектральной полосы обусловлен увеличением степени заполнения квантовых точек электронами и дырками при возрастании уровня лазерного возбуждения.

Авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук В. А. Володину за исследование образцов методом спектроскопии КРС и полезные обсуждения результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щукин В. А. и др.** Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // Физика и техника полупроводников. 1998. **32**, № 4. С. 385–410.
2. **Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I.** Germanium self-assembled quantum dots in silicon for nano- and optoelectronics // Journ. Nanoelectronics and Optoelectronics. 2006. **1**, N 2. P. 119–175.
3. **Пчеляков О. П., Болховитянов Ю. Б., Двуреченский А. В. и др.** Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства // Физика и техника полупроводников. 2000. **34**, № 11. С. 1281–1299.
4. **Stangl J., Holy V., Bauer G.** Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures // Rev. Modern Phys. 2004. **76**, N 3. P. 725–783.
5. **Bayer M., Hawrylak P., Hinzer K. et al.** Coupling and entangling of quantum states in quantum dot molecules // Science. 2001. **291**, N 5503. P. 451–453.
6. **Kiravittaya S., Rastelli A., Schmidt O. G.** Advanced quantum dot configurations // Rep. Prog. Phys. 2009. **72**, N 4. 046502.
7. **Yakimov A. I., Bloshkin A. A., Dvurechenskii A. V.** Calculating the energy spectrum and electronic structure of two holes in a pair of strained Ge/Si coupled quantum dots // Phys. Rev. B. 2010. **81**, N 11. 115434.
8. **Кучинская П. А., Зиновьев В. А., Ненашев А. В. и др.** Квантовые кольца SiGe на поверхности Si(100) // Изв. вузов. Сер. Материалы электронной техники. 2011. № 4. С. 42–46.
9. **Tersoff J., Teichert C., Lagally M. G.** Self-organization in growth of quantum dot superlattices // Phys. Rev. Lett. 1996. **76**, N 10. P. 1675–1678.
10. **Lee C.-H., Shen Y.-Y., Liu C. W. et al.** SiGe nanorings by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett. 2009. **94**, N 14. 141909.
11. **Baranwal V., Biasiol G., Heun S. et al.** Kinetics of the evolution of InAs/GaAs quantum dots to quantum rings: A combined x-ray, atomic force microscopy, and photoluminescence study // Phys. Rev. B. 2009. **80**, N 15. 155328.
12. **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.
13. **Hartmann J. M., Gallas B., Zhang J., Harris J. J.** Gas-source molecular beam epitaxy of SiGe virtual substrates: II. Strain relaxation and surface morphology // Semiconductor Sci. and Technol. 2000. **15**, N 4. P. 370–377.
14. **Ненашев А. В., Двуреченский А. В.** Пространственное распределение упругих деформаций в структурах Ge/Si с квантовыми точками // ЖЭТФ. 2000. **118**, № 3. С. 570–580.

Поступила в редакцию 24 июня 2013 г.