



УДК 537.311.322

© 2010

Ю. М. Козирев, член-кореспондент НАН України М. Т. Картель,
М. Ю. Рубежанська, В. К. Скляр, Н. В. Дмитрук, К. Тайхерт,
К. Хофер

Дослідження систем нанокластерів Si та Ge на поверхні SiO_x/Si , одержаних методом молекулярно-променевої епітаксії

Системи самоорганізованих нанокластерів Si та Ge одержано методом молекулярно-променевої епітаксії на первісно аморфному оксидованому шарі SiO_x ($x \leq 2$). На відміну від нанокластерів Si, які виявляють ознаки монокристалічності: бокові фасети $\{113\}$ з характерними кутами нахилу приблизно 25° та верхніми терасами (100), нанокластери Ge набувають форми напівсфер з низьким співвідношенням латерального розміру нанокластера до висоти β . Запропоновано механізм формування таких систем.

Використання надтонких шарів (1–5 нм) SiO_x ($0 < x \leq 2$) як матриці для гетероструктур $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ стало актуальним в останні роки завдяки прояву нових властивостей таких систем. Особливо цікавими є перспективи їх застосування в інфрачервоній оптоелектроніці при кімнатній температурі [1], збільшенні швидкодії транзисторів [2], елементах пам'яті [3] та інших. Моношарові плівки оксиду кремнію на ростовій поверхні впливають на щільність розподілу квантових точок Ge та їх однорідність [1]. Таким чином, морфологія таких структур є важливою складовою отримання їх методом молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ), відповідно до умов їх застосування. Поряд з різними способами збільшення густини нанокластерів Ge та SiGe, наприклад з побудовою проміжних шарів [4, 5], часто в якості останньої поверхні використовували різним чином виготовлену надтонку плівку оксиду — від моношару до 2 нм [6, 7] з метою створення умов для більш керованого епітаксійного росту. При цьому, залежно від товщини плівки існує принаймні дві можливості: по-перше, це контакт германію з підкладкою й, відповідно, монокристалічні нанокластери [8], а по-друге, це взаємодія потоку Si чи Ge з первісно аморфним шаром SiO_x ($0 < x \leq 2$). За останніх умов не варто очікувати монокристалічність нанокластерів, достатньо у першому наближенні зрозуміти, яким чином аморфна поверхня трансформується у систему тривимірних об'єктів. Це, власне, і є метою даної роботи.

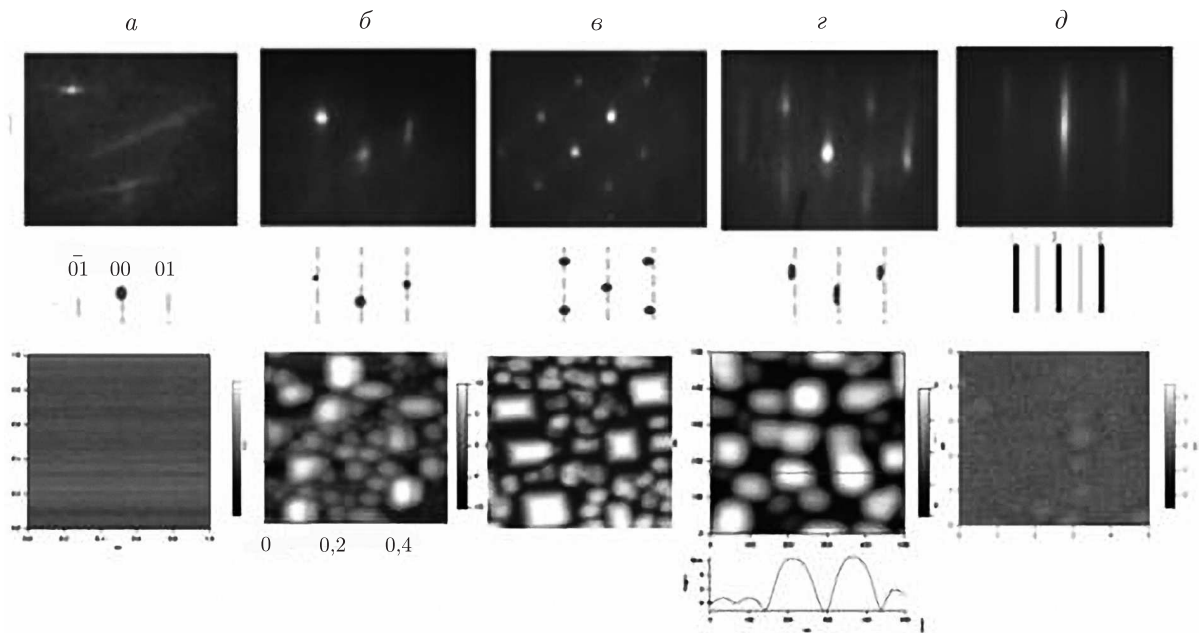


Рис. 1. Стадії епітаксії Si на SiO_x : поверхня SiO_2 (а); формування зародків нанокластерів Si (б); формування нанокластерів Si (в); початок зростання нанокластерів (г); утворення суцільної монокристалічної плівки Si (100) (д)

Експериментальні дослідження та обговорення результатів. Підкладки Si (100) з розорієнтацією $\leq 1^\circ$ спочатку проходили хімічну обробку, в результаті якої замість пасивуючого окислу на поверхні утворювався тонкий шар нового окисиду, товщина якого залежала від часу і могла становити від 0,5 до 2 нм, а збільшення його товщини обмежувалося виникненням порсткості поверхні. В умовах надвисокого вакууму ($< 10^{-8}$ Па) в камері установки МПЕ “Катунь” здійснювалося відпалювання підкладки протягом 1–2 год при $T_{\text{п}} \approx 800$ °С. Після цього при $T_{\text{п}} = 750$ °С в режимі згону окислу подавався потік Si, значення якого відповідало швидкості дифузії кисню на поверхню, щоб в умовах термодинамічної рівноваги процес сорбції (Si) – десорбції (SiO) відбувався за схемою: $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO} \uparrow$. Залежно від товщини шару SiO_2 через 3–10 хв поверхня підкладки ставала атомарно чистою, про що свідчила поява надструктури 2×1 для Si (100).

Інша картина виникає, коли рівновага порушується в бік збільшення потоку кремнію, в той час як швидкість дифузії залишається незмінною, оскільки визначається температурою підкладки. В цьому випадку не всі атоми кисню встигають продифундувати з об’єму на поверхню і утворити зв’язки з кремнієм. Атоми кремнію, що надходять, вбудовуються в ґратку, утворюючи зв’язки з іншими атомами кремнію та атомами кисню, що не можуть десорбувати.

Тепер розглянемо динаміку зміни дифракційної картини поверхні для всіх стадій епітаксії Si на SiO_x та відповідні структури, зображення яких одержані за допомогою атомно-силової мікроскопії (рис. 1). Перше, що впадає в вічі, — це відносно швидка трансформація (30–60 с) поверхні з появою рефлексів (рис. 1, б), які свідчать про формування тривимірних зародків нанокластерів. Цього не відбувається в умовах термодинамічної рівноваги, коли відразу формуються зародки дифракційних ліній (рис. 1, г). При подальшій експозиції Si збільшується порядок рефлексів, що відповідає переходу до більших розмірів нанокласте-

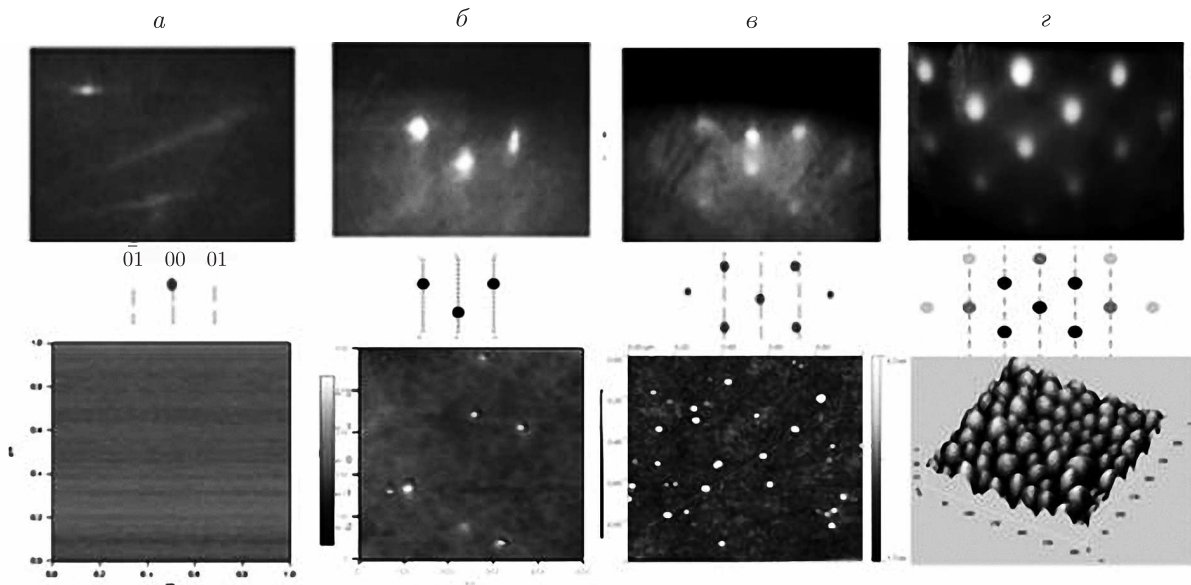


Рис. 2. Стадії епітаксії Ge на SiO_x : поверхня SiO_2 (а); формування зародків нанокластерів Ge (б, в); формування тривимірних напівсферичних нанокластерів Ge (г)

рів з ознаками монокристалічності — боковими фасетами $\{113\}$ і верхньою гранню $\{100\}$ (рис. 1, в). Потім ці нанокластери починають зростатися (рис. 1, г), поступово з'являється надструктура 2×1 , характерна для суцільної монокристалічної плівки Si (100) (рис. 1, д).

У випадку експозиції поверхні SiO_x в потоці Ge рефлекси, які відповідають тривимірній структурі (рис. 2, б), з'являються трохи пізніше, порівняно з кремнієм, оскільки потік Ge приблизно вдвічі менший і вбудовування атомів Ge потребує більше часу, як це буде показано нижче. Ці рефлекси поступово стають чіткішими, що відповідає трансформації плоскої поверхні SiO_x у тривимірну (рис. 2, в), та з'являються додаткові порядки рефлексів (рис. 2, г), які, за нашими спостереженнями, пов'язані із збільшенням розмірів та густини розподілу нанокластерів по поверхні. Але на відміну від епітаксії Si на SiO_x , нанокластери Ge не зростають у суцільну плівку та не виявляють ознак монокристалічності (ані фасет, ані верхньої грані), а набувають напівсферичної форми (рис. 2, г) із співвідношенням латерального розміру нанокластера до його висоти $l/h \sim 5 \div 6$, приблизно вдвічі меншу, ніж для Ge на Si [8].

Виникає питання, яким чином на первісно аморфній поверхні SiO_x відбувається формування нанокластерів Si з ознаками монокристалічності та напівсферичних нанокластерів Ge. За нашим припущенням, реконструкції, що відбуваються на поверхні SiO_x при експозиції в потоці кремнію, який в декілька разів перевищує критичне значення, можна описати наступними реакціями (рис. 3). В цьому випадку може відбуватися очищення поверхні з відривом фрагмента SiO при $1 < x < 2$: $\text{SiO}_x + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}_{x-1} + \text{SiO} \uparrow$ або заліковування хімічної неоднорідності із вбудовуванням атома Si у оксид при $1 < x < 2$: $\text{SiO}_x + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}_{x/2}$, утворюючи центри кристалізації нанокластерів Si. Таким чином, виявляється, що оксидний шар SiO_x збіднюється киснем з двох боків — від підкладки за рахунок дифузії та зверху за рахунок реакції кисню з атомами кремнію, що надходять.

Епітаксійне формування нанокластерів Ge на SiO_x відбувається за аналогічних умов, але в цьому випадку більш істотними стають пружні деформації, що виникають за рахунок

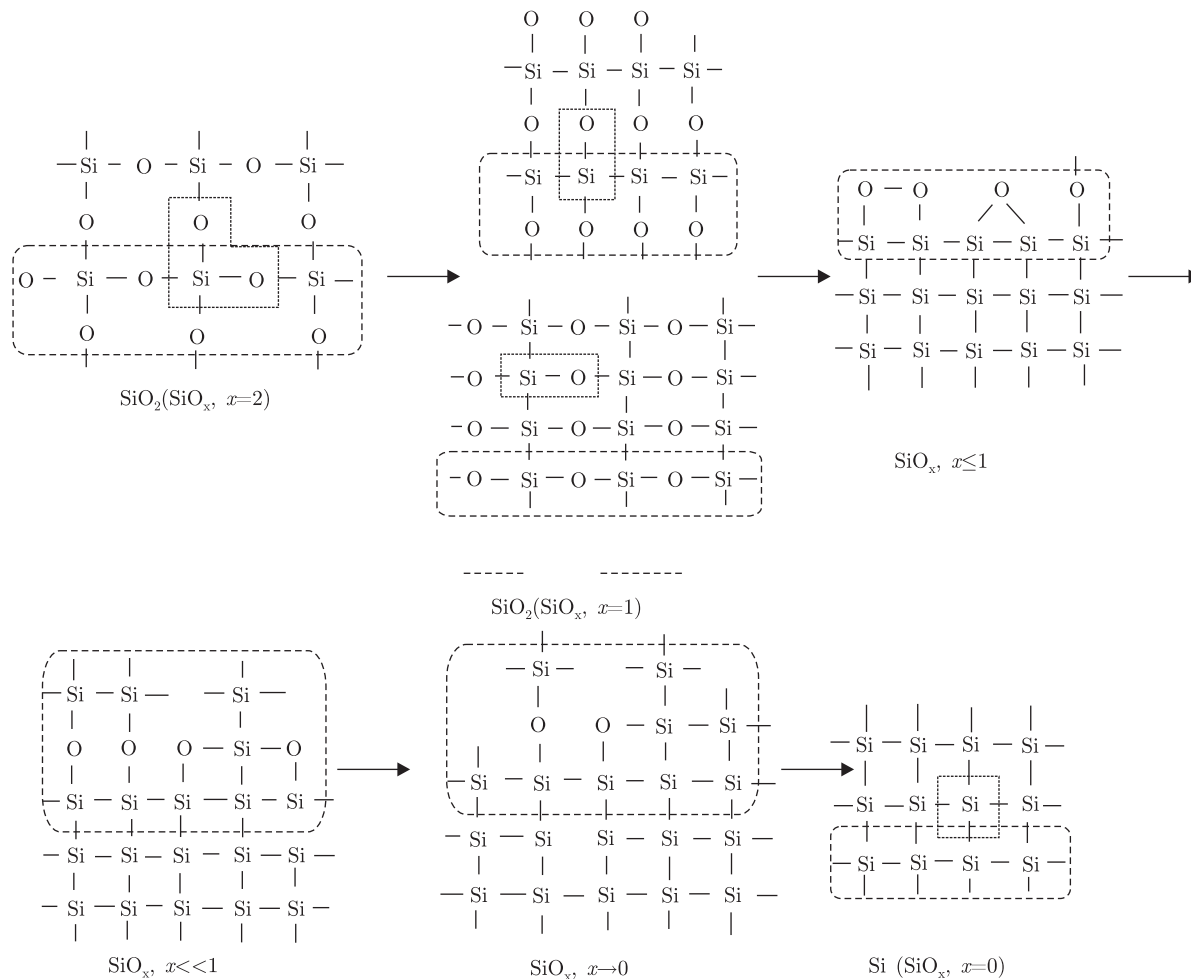


Рис. 3. Динаміка реконструкції поверхні SiO_x при поступовому переході від SiO_2 до Si

невідповідності сталих ґраток між Si та Ge . З високою вірогідністю атоми кремнію або германію, що утворили хімічний зв'язок з атомами кисню, можуть складати фрагменти, які відриваються від поверхні:



У той же час може відбуватися вбудовування атомів германію в структуру: $\text{SiO}_x + \text{Ge} \rightarrow \text{SiGeO}_x$. При подальшій експозиції германію атоми Ge , що надходять, мігрують по поверхні, займаючи місця, які відповідають мінімуму сумарної енергії поверхні або максимуму локальних пружних деформацій, утворюючи зародки наноострівців SiGe . На початкових стадіях їх формування може відбуватися за механізмом Фольмера–Вебера, коли змочувальний шар SiGe ще не сформувався. Потім формування нанокластерів іде, згідно з нашим припущенням, за механізмом Саранського–Крастанова, внаслідок виникнення пружних деформацій між SiGeO_x та Ge . При цьому локально епітаксійний ріст може відбуватися монокристалічно, але, внаслідок істотної неоднорідності поверхні SiGeO_x за хімічним складом та енергетично, може утворюватися багато центрів кристалізації, орієнтованих один відносно одного досить хаотично. Внаслідок цього сформовані нанокластери германію набувають

форми напівсфер і не мають ознак монокристалічності. Аналогічну форму напівсферичних нанокластерів германію на SiO_x одержано у роботі [9] шляхом відпалювання структури з нанокластерами Ge на Si в атмосфері кисню при 800 °C.

Можливість одержання суцільної монокристалічної плівки кремнію на первісно аморфному SiO_x нами була використана для формування багатопшарових систем вертикально інтегрованих квантових точок Ge, які виявили цікаві властивості при дослідженні подовжньої фотопровідності та фото-ерс, зокрема завдяки відриву активних елементів від кремнієвої підкладки ізолюючим шаром SiO_x . Був виявлений істотний зсув спектра фоточутливості в інфрачервону область [10, 11] та значне збільшення електрорушійної сили [8]. Цей ефект потребує подальшого дослідження, але вже зараз можна припустити, що наявність в зоні гетеропереходу Si–Ge субмоношару SiO_x істотно збільшує вірогідність утворення фотоструму за рахунок збільшення часу рекомбінації електрон-діркових пар і, як наслідок, збільшення ємності наногетеропереходу.

Таким чином, у роботі вперше одержано методом молекулярно-променевої епітаксії системи самоорганізованих нанокластерів германію та кремнію на наноплівці первісно аморфного SiO_x ($x \leq 2$). Нанокластери Si виявляють ознаки монокристалічності, а полікристалічні або аморфні нанокластери германію мають напівсферичну форму. Геометрія та густина розподілу цих утворень залежить від умов вирощування. Запропоновано механізм утворення нанокластерів при взаємодії надкритичних потоків германію або кремнію з первісно аморфною поверхнею, що базується на виникненні напружень через невідповідність постійних ґраток.

Роботу виконано в рамках спільної австрійсько-української науково-технічної програми “Механізми формування та квантоворозмірні ефекти в системах квантових точок Ge на Si (100) та Si (111)”, що виконується згідно з договором з Міністерством освіти і науки України № М/139–2007 від 17 квітня 2007 р., та проекту № 9/07 програми фундаментальних досліджень НАН України “Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології”.

Автори вдячні акад. НАН України А. Г. Наумовцю за плідне обговорення результатів роботи.

1. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I. Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices / Ed. by A. A. Balandin and K. L. Wang. – 2006. – 1. – P. 33–102.
2. Rodriguez N., Cristoloveanu S., G'amiz F. Evidence for mobility enhancement in double-gate silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistors // J. Appl. Phys. – 2007. – 102. – P. 083712–083716.
3. Болховитянов Ю. Б., Гутаковская А. К., Дерябин А. С. и др. Возможности и основные принципы управления пластической релаксацией пленок GeSi/Si и Ge/Si ступенчато изменяемого состава. Обзор // Фізика и техника полупроводников. – 2008. – 42. – С. 3–22.
4. Dadykin A. A., Naumovets A. G., Kozyrev Yu. N. et al. Field and Photo-Field Electron Emission from Self-Assembled Ge–Si Nanostructures with Quantum Dots // Pr. Surf. Sci. – 2003. – 74. – P. 305–318.
5. Гречко Л. Г. Козирев Ю. М. Лерман Л. Б. та ін. Експериментальні дослідження та математичне моделювання розмірних характеристик системи квантових точок Ge на Si(100) // Доп. НАН України. – 2005. – № 10. – С. 80–84.
6. Shklyayev A. A., Ichikawa M. Effect of interfaces on quantum confinement in Ge dots grown on Si surfaces with SiO_2 coverage // Surf. Sci. – 2002. – 514. – P. 19–26.
7. Kozyrev Yu. N., Rubezhanska M. Yu., Kondratenko S. V. et al. Morphological peculiarities and physical properties of three-dimensional Ge nanoclusters growing on SiO_x ($x < 2$) film // Proceedings of the 58-th Annual Meeting of Austria Physics Society. – Leoben, Austria, September 22–26, 2008. – P. 78.
8. Kozyrev Yu. N., Rubezhanska M. Yu., Kondratenko S. V. et al. Morphology of three-dimensional Ge nanoclusters growing on SiO_x ($x < 2$) film and efficiency of photoelectromotive force in this structure // Proceedings of the 14th Intern. Conf. on Thin Films & Reactive Sputter Deposition 2008. – Gent, Belgium 17–20 November, 2008. – P. 38–42.

9. *Kanjilal A., Hansen J., Gaiduk P. et al.* Size and aerial density distributions of Ge nanocrystals in a SiO₂ layer produced by molecular beam epitaxy and rapid thermal processing // *Appl. Phys. A.* – 2005. – **81**. – P. 363–366.
10. *Kondratenko S. V., Vakulenko O. V., Nikolenko A. S. et al.* Photocurrent spectroscopy of indirect transitions in Ge/Si multilayer quantum dots at room temperature // *Surf. Sci.* – 2007. – **601**. – L45-L48.
11. *Kondratenko S. V., Vakulenko O. V., Nikolenko A. S. et al.* Photoconductivity spectra of Ge/Si heterostructures with Ge quantum dots // *Nanotechnology.* – 2007. – **18**. – P. 185401–185405.

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка

НАН України, Київ

Інститут фізики Леобенського університету, Австрія

Надійшло до редакції 24.04.2009

Yu. M. Kozyrev, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. T. Kartel**,
M. Yu. Rubezhanska, **V. K. Sklyar**, **N. V. Dmitruk**, **K. Teichert**, **K. Hofer**

Investigation of Si and Ge nanocluster systems on the surface SiO_x/Si prepared by molecular beam epitaxy

Self-assembled Si and Ge nanoclusters are prepared by molecular-beam epitaxy on an initially amorphous silicon oxide SiO_x ($x \leq 2$) layer. In contrast to Si nanoclusters that seem to show monocrystalline features: $\{113\}$ side facets with characteristic angles of about 25 ° and top (100) terraces, the formed Ge nanoclusters take a shape of hemispheres with a lower ratio of the nanocluster lateral size to height β . A mechanism of formation of such a system is proposed.