

Влияние сурьмы на морфологию и свойства массива Ge/Si(100)-квантовых точек

© Г.Э. Цырлин^{*,**,**}, А.А. Тонких^{*,**,**}, В.Э. Птицын^{*}, В.Г. Дубровский^{**},
С.А. Масалов^{**}, В.П. Евтихийев^{**}, Д.В. Денисов^{**}, В.М. Устинов^{**}, Р. Werner^{***}

* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190103 Санкт-Петербург, Россия

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*** Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,
06120 Halle (Saale), Germany

E-mail: cirilin@beam.ioffe.rssi.ru

Методами дифракции быстрых электронов на отражение и атомно-силовой микроскопии исследованы морфологические особенности формирования квантовых точек в системе (Ge,Sb)/Si при молекулярно-пучковой эпитаксии. Обнаружено, что в случае одновременного напыления Ge и Sb происходит увеличение плотности и однородности наноструктур по сравнению со случаем напыления чистого Ge. Закономерности образования островков обсуждаются с точки зрения теории формирования островков в системах, рассогласованных по параметру решетки. Проведено исследование полевых эмиссионных свойств полученных объектов с помощью сканирующего электронного микроскопа. Оценка приведенной яркости для (Ge,Sb)/Si-наноструктур дает величину $B \sim 10^5 \text{ A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{V})$, что на порядок превышает значение этой величины для Шоттки-катодов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке научными программами Министерства науки и образования, Российской академии наук, а также Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16374). Г.Э. Цырлин выражает признательность Alexander von Humboldt Stiftung, А.А. Тонких благодарит фонд DFG.

1. Введение

Кремний является базовым материалом современной полупроводниковой промышленности, большинство микроэлектронных устройств создается с помощью планарной кремниевой технологии. Вместе с тем в последнее время активно развиваются и другие направления использования структур на основе кремния. Перспективной с точки зрения создания светоизлучающих приборов на подложке Si является система материалов Ge/Si. Внедрение Ge в матрицу Si возможно, например, в виде наноразмерных включений — островков, получаемых естественным путем в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Общепринятым считается, что дырки в этом случае локализованы в Ge, а электроны за счет кулоновского притяжения локализуются в прилегающем слое Si. Подобные объекты служат источниками излучательной рекомбинации, которая наблюдается в спектрах фотолюминесценции в диапазоне длин волн 1.5–1.9 μm [1]. В случае создания многослойных структур с квантовыми точками (КТ) Ge в матрице Si возможно получение массива туннельно-связанных наноструктур и образование мини-зоны для электронов [2]. При этом времена излучательной рекомбинации могут существенно уменьшаться по сравнению с объемным кремнием. Системы Ge-наноструктур на подложке Si используются также в многоострийных полевых эмиттерах [3]. Для приборных приложений необходимо получение по возможности наиболее однородных массивов нанометровых островков, что стимулирует даль-

нейшие исследования в этой области. Известно, что при МПЭ-росте островки Ge (в общем случае) образуют на поверхности кремния (100) две фазы, различающиеся по форме и размерам, — так называемые hut- и dome-фазы [4]. При МПЭ в области температур 550–600 °C на поверхности подложки обычно наблюдаются обе эти фазы, что приводит к существенному разбросу островков по размерам. В данной работе нами предлагается подход, позволяющий избежать формирования dome-кластеров при температурах подложки 550–600 °C, повысить однородность размеров и плотность Ge-островков.

2. Эксперимент

Ростовые эксперименты проводились на установках МПЭ Riber Siva-45 и Riber Supra. Источниками атомарных потоков Si и Ge служили электронно-лучевые испарители. Контроль потоков осуществлялся с помощью двух квадрупольных масс-спектрометров, настроенных на 28 и 74 массы соответственно, а также кварцевых датчиков. Предростовая химическая подготовка поверхности кремния выполнялась RCA-методом. Удаление защитного оксидного слоя с подложки Si(100) (использовались подложки *p*-типа с удельным сопротивлением 2–20 Ω/cm и *n*-типа с удельным сопротивлением 0.001–0.01 Ω/cm) происходило непосредственно в ростовой камере, после чего осаждался буферный слой кремния толщиной 100 nm. Слой Ge с эквивалентной толщиной 0.75–1.0 nm наносился на этот слой кремния. Температура подложки T_s варьировалась от

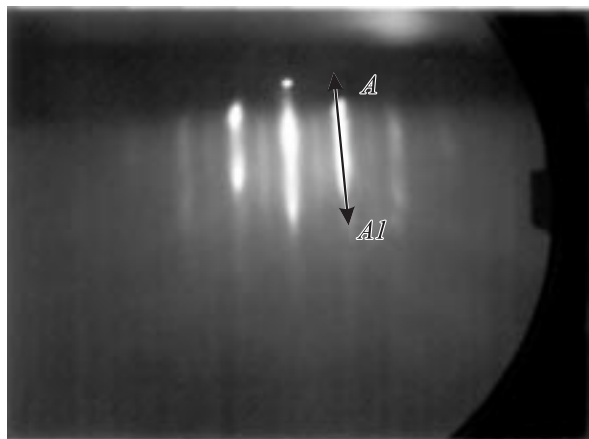


Рис. 1. ДБЭО-изображение поверхности Si, покрытой 0.7 нм Ge.

500 до 600°C, причем в ряде исследуемых образцов осаждение германия сопровождалось экспозицией поверхности подложки в потоке Sb, в других образцах на поверхность Si осаждался только Ge. Скорость роста Ge изменялась в интервале 0.002–0.02 нм/с. Температура источника Sb₄ была постоянной (450°C), что соответствовало эффективной скорости осаждения 0.2 ML/s (1 ML = $6.8 \cdot 10^{14}$ см⁻²) на холодную подложку. Наблюдения за картинами дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) свидетельствовали об образовании островков Ge для всех образцов. После окончания ростовых экспериментов образцы быстро охлаждались до комнатной температуры и извлекались из вакуумной камеры. Исследование морфологических характеристик структур проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в бесконтактном режиме на атмосферном микроскопе производства Digital Instruments Inc. Для исследования полевых эмиссионных свойств Ge/Si-наноструктур использовался высоковакуумный сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) LS SPM Omicron.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Морфологические характеристики ансамбля Ge/Si-КТ. Для исследования влияния ростовых параметров на морфологические характеристики ансамбля Ge/Si-КТ было выращено несколько серий образцов с различными скоростями роста Ge, температурой подложки в присутствии/отсутствии сурьмы. На рис. 1 представлена типичная картина ДБЭО в направлении [011] от поверхности Si(100) в момент времени, соответствующий напылению слоя Ge с эффективной толщиной 0.7 нм. Температура подложки в данном случае составляла 550°C. Яркие точечные рефлексы свидетельствуют об образовании на поверхности подложки трехмерных островков. Для получения точной информации о моменте перехода от двумерного к трехмерному росту была прослежена динамика интенсивно-

сти рефлекса (01) по сечению A–A1, отмеченному на рис. 1, с помощью методики, описанной в [5]. Следует отметить, что для всех образцов, в которых использовалось одновременное осаждение потоков Sb и Ge, момент образования трехмерных островков наступал раньше (при прочих равных условиях роста), чем в случае осаждения чистого германия, в то время как при росте на сильно разориентированной поверхности Si(100) и предварительном осаждении 0.5–1.0 ML сурьмы наблюдалась обратная картина [6]. Морфология образцов при наличии/отсутствии Sb существенно различалась. В качестве примера на рис. 2, *a* представлено АСМ-изображение поверхности Si(100) с островками Ge, полученными при скорости роста $V_{gr} = 0.02$ нм/с и $T_s = 550^\circ\text{C}$. Островки имеют основания прямоугольной и квадратной формы. Это типичные hut-кластеры [3]. На рис. 2, *b* приводится АСМ-изображение поверхности Si(100), покрытой Ge-островками, которые были сфор-

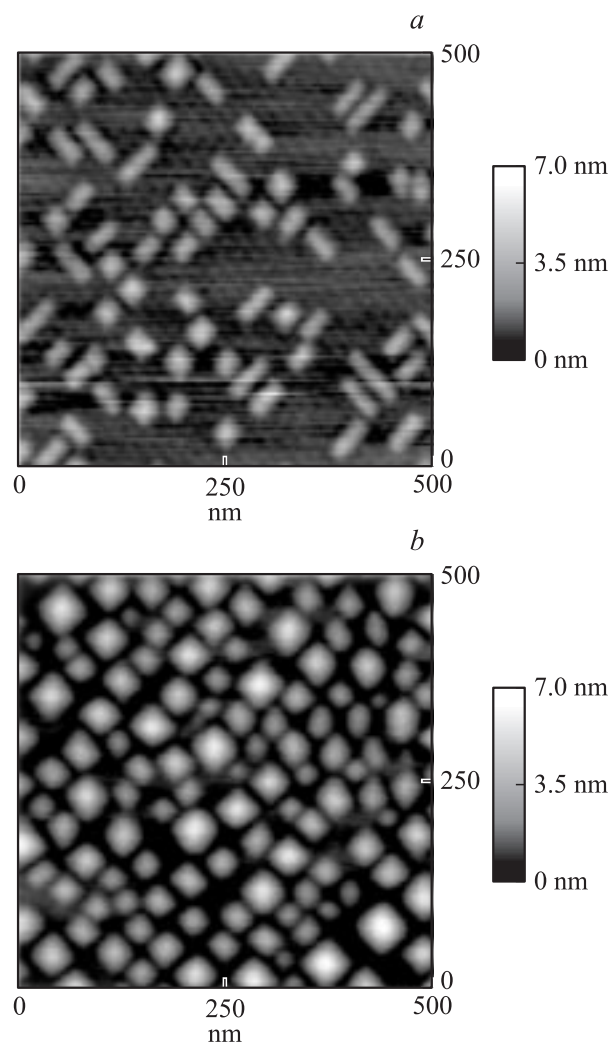


Рис. 2. АСМ-изображение 0.85 нм Ge на поверхности Si (Ge осаждался при температуре подложки 550° со скоростью 0.02 нм/с) (*a*) и на поверхности Si(100) с островками Ge, который осаждался вместе с Sb при температуре подложки 550°C со скоростью 0.02 нм/с (*b*).

Морфологические характеристики ансамблей Ge/Si-КТ при различных условиях роста

Номер об- разца	$T_s, ^\circ\text{C}$	Германий		Нали- чие Sb	Hut-кластеры				Dome-кластеры		Пирамидальные кластеры			Общая поверх- ностная плотность, 10^{10} cm^{-2}	
		Тол- щина, nm	$V_{gr},$ nm/s		Прямоуголь- ное основа- вание, nm	Квадрат- ное основа- вание, nm	Поверх- ностная плотность, 10^{10} cm^{-2}	$D^*,$ nm	$H,$ nm	Поверх- ностная плотность, 10^8 cm^{-2}	$D^*,$ nm	$H,$ nm	Поверх- ностная плотность, 10^{10} cm^{-2}		
															X
1	500	0.85	0.002	–	97.0	17.0	23.2	8	53	15	6	–	–	–	8
2	500	0.85	0.004	–	73.8	17.2	22.0	11	47	16	4	–	–	–	11
3	500	0.85	0.008	–	52.5	14.0	18.0	15	–	–	–	–	–	–	15
4	500	0.85	0.015	–	42.2	13.7	19.5	18	–	–	–	–	–	–	18
5	550	0.85	0.002	–	75.5	22.3	27.0	2.1	64.5	9.3	20	–	–	–	2.3
6	550	0.85	0.005	–	57.0	25.0	23.7	4.1	57.2	7.4	32	–	–	–	4.4
7	550	0.85	0.01	–	63.0	22.7	34.0	–	–	–	–	–	–	–	2.8
8	550	0.85	0.02	–	64.0	26.3	35.7	–	–	–	–	–	–	–	3.3
9	600	0.75	0.02	–	–	–	–	–	73.5	10	50	–	–	–	0.5
10	500	0.7	0.02	+	–	–	–	–	–	–	–	17.3	1.2	22	22
11	550	0.85	0.002	+	–	–	–	–	–	–	–	24.0	2.6	14	14
12	550	0.85	0.02	+	–	–	–	–	–	–	–	40.0	3.1	5.2	5.2
13	550	1	0.02	+	–	–	–	–	–	–	–	45.3	4.0	5.6	5.6
14	600	0.75	0.02	+	–	–	–	–	–	–	–	40.6	1.5	1.3	1.3

мированы при тех же условиях роста, однако во время осаждения германия поверхность подложки подвергалась экспозиции в потоке сурьмы. Очевидны следующие различия. Во-первых, в присутствии сурьмы с поверхности полностью пропадает hut-фаза Ge-островков. Во-вторых, средние размеры островков увеличиваются и составляют $D^* = 40 \text{ nm}$ (сторона основания пирамиды) и $H = 3 \text{ nm}$ (высота пирамиды). Грани пирамид имеют индексы $\{106\}$. Нельзя считать подобные островки dome-фазой, так как при анализе картин ДБЭО не была выявлена мультифасеточная структура граней, что подтверждается данными АСМ. Фурье-образ АСМ-изображения (рис. 2, b) свидетельствует об упорядочении объектов пирамидальной формы (в нашем случае Ge-островков) в реальном пространстве по кристаллографическим направлениям $\langle 010 \rangle$ [7].

Результаты измерения выращенных образцов сведены в таблицу. На основании анализа приведенных данных можно сделать следующие выводы.

1) Во всех случаях, когда осаждение Ge сопровождалось экспозицией поверхности подложки в Sb, плотность массива Ge-островков была выше, чем в соответствующих образцах, выращенных без Sb. Это находится в соответствии с данными ДБЭО, согласно которым эффективная толщина смачивающего слоя меньше в случае одновременного напыления Ge и Sb.

2) Увеличение скорости осаждения Ge, а также одновременное осаждение Sb и Ge позволяет подавить образование dome-кластеров на поверхности Si, а также сформировать плотный и однородный по размерам ансамбль кластеров.

3) При осаждении чистого Ge формируются либо hut-кластеры с гранями $\{105\}$, либо hut- и dome-кластеры. При добавлении примеси Sb грани кластеров ориентиро-

ваны по направлениям $\{106\}$. В последнем случае характерный латеральный размер кластеров по крайней мере в 2 раза меньше характерного размера dome-кластеров, образующихся при тех же значениях эффективной толщины и температуры поверхности в отсутствие Sb.

Представленные результаты могут быть интерпретированы с позиций кинетической модели формирования упругонапряженных островков в гетероэпитаксиальных системах, рассогласованных по параметру решетки, развитой в работе [8]. В соответствии с теорией квазистационарный размер островков L_R (при фиксированном отношении его высоты к линейному размеру) может быть записан в следующем виде [8]:

$$L_R \propto \frac{(\Delta E_{\text{surf}})^{3/2} D^{1/2} (T)}{(\Delta E_{\text{elas}})^{1/2} T V^{1/2}}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, T — температура поверхности, V — скорость поступления потока на поверхность, ΔE_{surf} и ΔE_{elas} — соответственно изменение поверхностной и упругих энергий на единицу площади за счет образования островков.

Кинетическая модель предсказывает увеличение поверхностной плотности островков и уменьшение их размера с увеличением скорости осаждения материала при постоянной температуре поверхности и эффективной толщине осажденного слоя. В рассматриваемой системе повышение скорости роста приводит к увеличению центров флуктуационного зарождения кластеров, при этом характерные размеры, до которых кластеры успевают дорасти к моменту выключения источника Ge, остаются достаточно малыми и dome-кластеры не появляются. Примесь Sb приводит к изменению как энергетических, так и кинетических свойств системы [9]. Во-первых, уменьшается диффузионная длина атомов

на поверхности, что приводит к снижению скорости роста кластеров по сравнению с осаждением чистого Ge. Во-вторых, уменьшается активационный барьер нуклеации кластеров, что при прочих равных условиях ведет к увеличению их числа, уменьшению среднего размера и снижению критической толщины образования островков.

3.2. Исследование полевых эмиссионных свойств. Для реализации полевых эмиттеров на основе наноструктур необходимо соблюдение ряда условий, главным из которых является наличие массива наноструктур, равномерных по размерам и пространственному расположению [10]. Для исследования полевых эмиссионных свойств ансамбля Ge/Si-КТ был выращен образец, морфологические характеристики которого соответствовали образцу № 14 (см. таблицу); в качестве подложки использовалась плоскость Si(100) n^+ -типа. Отметим, что поверхностная плотность кристаллических Ge-наноструктур составляла $\sim 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Для указанной плотности при измерении полевых эмиссионных свойств (в пределах выбранной микрообласти) можно выделить два типа характерных направлений перемещения зонда STM в процессе пространственного сканирования: 1) направление, в котором зонд преимущественно движется только над „гладкой“ поверхностью подложки; 2) направление, в котором зонд сканирует площадь преимущественно над вершинами нанокристаллов Ge.

Кроме того, специально ограничивая пределы пространственного сканирования зонда, можно было проводить измерения тока полевой эмиссии с поверхности вершины единичной КТ.

При измерениях вольт-амперных характеристик (ВАХ) между зондом и подложкой прикладывалось пилообразное напряжение, которое изменялось от некоторого начального значения V_0 ($V_0 \approx 0 \text{ V}$) до максимального значения V_m . Полное перемещение зонда (в пределах выбранной микрообласти) осуществлялось посредством последовательных шагов, на каждом из которых (при фиксированном положении зонда) производилось измерение зависимости тока эмиссии I_e от напряжения V_e . Отметим, что при измерениях ВАХ знак потенциала зонда мог устанавливаться либо положительным, либо отрицательным. Потенциал исследуемой поверхности (с учетом конструктивных особенностей STM установки LS SPM) всегда имел нулевое значение. Таким образом, при положительном значении потенциала зонда эмиттером электронов является участок исследуемой поверхности. И наоборот, при отрицательном значении потенциала V_e эмиттер электронов — зонд STM. Результаты измерений ВАХ представлены на рис. 3, 4.

В условиях проведенного эксперимента единственным возможным механизмом эмиссии электронов с поверхности Ge/Si-наноструктур, очевидно, является тунелирование электронов через потенциальный барьер на границе раздела исследуемый участок поверхности — вершина зонда. Однако размерность и форма потенциального барьера, а также абсолютное значение ва-

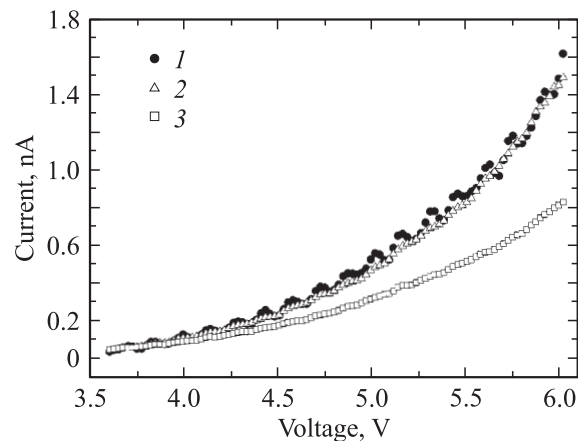


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики Ge/Si-наноструктур. Области сканирования: 1 — смачивающий слой Ge, 2 — смачивающий слой Ge + Ge-КТ, 3 — отдельная КТ Ge.

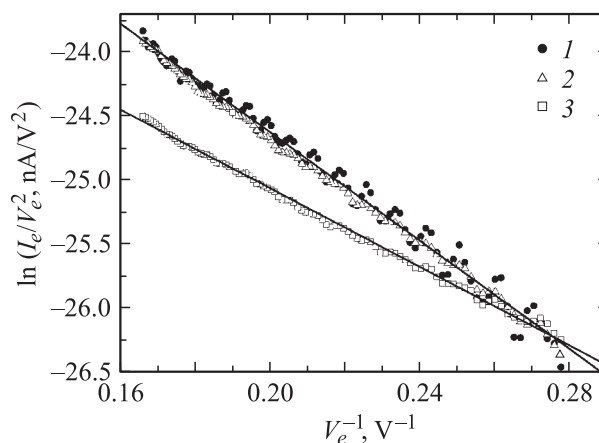


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики Ge/Si-наноструктур, построенные в координатах Фаулера–Нордгейма. Обозначение кривых то же, что на рис. 3.

кумного зазора являлись неизвестными параметрами эксперимента. В связи с этим для интерпретации экспериментальных данных, полученных для $I_e(V_e)$, необходимо выяснить, в какой мере правомерно приближение одномерности потенциального барьера — одно из основных приближений феноменологической модели механизма полевой эмиссии [11], известной как теория Фаулера–Нордгейма (Ф–Н). Согласно теории Ф–Н, для одномерного потенциального барьера (с учетом „сил изображения“) зависимость $I_e(V_e)$ в координатах (I_e, V_e) является экспоненциальной функцией, а в координатах $(V_e^{-1}, \ln(I_e/V_e^2))$ — линейной функцией. Отметим, что теория Ф–Н получила подтверждение в многочисленных экспериментах для металлических острых эмиттеров при изменении тока эмиссии в пределах более шести порядков [11]. Для полупроводниковых эмиттеров согласие теории Ф–Н и эксперимента наблюдается на так называемом начальном участке ВАХ при изменении тока эмиссии в пределах двух-трех порядков [12].

Из рис. 3, 4 следует, что в соответствующих координатах экспериментальные кривые удается удовлетворительно аппроксимировать либо экспонентой, либо прямой линией. Это обстоятельство позволяет использовать уравнение $\Phi-N$

$$I_e/S_e \approx \frac{1.537 \cdot 10^{-6} \beta^2 V_e^2}{\varphi t^2(y)} \exp\left(-\frac{6.83 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}}{\beta V_e} v(y)\right), \quad (2)$$

где S_e — площадь эмитирующей поверхности (в см^2), φ — работа выхода (в eV), β — геометрический фактор или фактор поля (в см^{-1}); V_e (в V), $t(y)$ и $v(y)$ — табулированные функции аргумента $y = 3.79 \cdot 10^{-4} \beta^{1/2} V_e^{1/2} \varphi^{-1}$, необходимые для интерпретации полученных данных и, в частности, для оценки плотности тока эмиссии, а также приведенной яркости (B) эмиттера электронов. Уравнение (2) и данные, приведенные на рис. 4, позволяют сделать следующие оценки для процесса эмиссии с поверхности единичного островка Ge:

$$\ln \left\{ \frac{1.537 \cdot 10^{-6} \beta^2 S_e}{\varphi t^2(y)} \right\} \cong -15.3,$$

$$\left(\frac{6.83 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}}{\beta} v(y) \right) \cong 22.$$

Полагая $\varphi_{\text{Ge}} \approx 4.8 \text{ eV}$ [13], $t(y) = t(0.5) \approx 1.044$, $v(y) \approx v(0.5) \approx 0.7$ и учитывая полученные выше численные оценки, находим, что при варьировании V_e от V_0 до V_m плотность тока полевой эмиссии и приведенная яркость Ge-эмиттера изменяются в следующих пределах:

$$10^4 \leq I_e/S_e \leq 2.5 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2,$$

$$3 \cdot 10^4 \leq B \leq 5 \cdot 10^5 \text{ A/(cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{V)}.$$

Приведенные оценки численных значений для плотности тока полевой эмиссии хорошо согласуются с результатами исследований явления полевой эмиссии с поверхности острых полупроводниковых эмиттеров (в том числе Ge-эмиттеров) [12]. Что касается оценок приведенной яркости, то они значительно превышают максимальные значения этой величины ($\sim 10^4 \text{ A/(cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{V)}$) [14]), достигнутые в настоящее время для так называемых Шоттки-катодов, которые широко используются в сканирующих электронных микроскопах и установках электронной литографии. Полученный результат объясняется тем, что в условиях проведенных экспериментов β -фактор оказывается существенно больше (примерно на два порядка величины), чем β -фактор для Шоттки-катодов, используемых в данных приборах.

4. Заключение

Система островков Ge(Sb) на поверхности Si представляет собой новую фазу гетероэпитаксиальной системы Ge/Si, важными свойствами которой являются

упорядочение формы островков (на поверхности Si присутствуют лишь пирамидальные островки с квадратным основанием, отсутствует мультифасетирование граней) и значительное увеличение поверхностной плотности. В отдельных случаях наблюдается упорядочение островков по кристаллографическим направлениям $\langle 010 \rangle$, формирующее двумерную решетку на поверхности Ge смачивающего слоя. Предложенные методы формирования массива островков одинаковой формы могут служить основой при создании приборов на базе кремния. Так, предлагаемые наноструктуры могут быть использованы для создания источников электронов со сверхвысокой приведенной яркостью (до $\sim 10^6 \text{ A/(cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{V)}$). Отметим также, что приведенная оптимизация ростовых параметров позволила создать светоизлучающий диод на основе многослойных структур с Ge/Si-KT, работающий при комнатной температуре [15].

Список литературы

- [1] Н.В. Востоков, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, М.В. Шалеев, А.Н. Яблонский. ФТТ **46**, 63 (2004).
- [2] N.D. Zakharov, V.G. Talalaev, P. Werner, A.A. Tonkikh, G.E. Cirlin. Appl. Phys. Lett. **83**, 3084 (2003).
- [3] V.N. Tondare, B.I. Birajdar, N. Pradeep, D.S. Joag, A. Lobo, S.K. Kulkarni. Appl. Phys. Lett. **77**, 2394 (2000).
- [4] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. ФТП **34**, 1281 (2000).
- [5] Г.Э. Цырлин, Н.П. Корнеева, В.Н. Демидов, Н.К. Поляков, В.Н. Петров, Н.Н. Леденцов. ФТП **31**, 1230 (1997).
- [6] I. Berbezier, A. Ronda, A. Portavoce, N. Motta. Appl. Phys. Lett. **83**, 4833 (2003).
- [7] А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, В.М. Устинов, Р. Werner. ФТП, **38**, 1239 (2004).
- [8] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. Phys. Rev. B **68**, 075 409 (2003).
- [9] C.S. Peng, Q. Huang, W.Q. Cheng, J.M. Zhou, Y.H. Zhang, T.T. Sheng, C.H. Tung. Appl. Phys. Lett. **72**, 2541 (1998).
- [10] D. Temple. Mater. Sci. Eng. R **24**, 183 (1999).
- [11] А. Модинос. Авто-, термо- и вторично-электронная эмиссионная спектроскопия. Наука, М. (1990). 320 с.
- [12] Р. Фишер, Х. Нойман. Автоэлектронная эмиссия полупроводников. Наука, М. (1971). 215 с.
- [13] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов, Наук. думка, Киев (1981). 184 с.
- [14] M.J. Fransen, M.H.F. Overwijk, P. Kruit. Appl. Surf. Sci. **146**, 357 (1999).
- [15] V.G. Talalaev, G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, N.D. Zakharov, P. Werner. Phys. Stat. Sol. (a) **198**, R 4 (2003).