

Зарождение и рост упорядоченных групп квантовых точек SiGe

© В.А. Зиновьев^{†*}, А.В. Двуреченский^{†*}, П.А. Кучинская[†], В.А. Армбристер[†], С.А. Тийс[†],
А.А. Шкляев^{†*}, А.В. Мудрый[‡]

[†] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

[‡] ГНПО „Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению“, 220072 Минск, Белоруссия

(Получена 23 мая 2014 г. Принята к печати 16 июня 2014 г.)

Развит подход к формированию упорядоченных групп наностроек Ge (квантовых точек) при эпитаксии на поверхности гетероструктуры, представляющей собой подложку Si(100) с предварительно сформированными на ней затравками в виде нанодисков SiGe. Установлено, что наблюдаемое расположение квантовых точек в пределах группы обусловлено анизотропным характером распределения энергии упругой деформации на поверхности нанодиска SiGe, а именно существованием 4 локальных минимумов энергии, упорядоченно расположенных вдоль направлений типа [100] и [010] относительно центра затравки. На основе предложенного подхода выращены многослойные структуры с вертикально-совмещенными группами квантовых точек. Кристаллическая структура и элементный состав пространственно упорядоченных наноструктур исследовались с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

1. Введение

В последние два десятилетия полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми точками вызывают повышенный интерес во всем мире в связи с их уникальными физическими свойствами и возможностью создания на их основе светоизлучательных приборов и фотоприемников [1–3]. Прогресс, наблюдаемый в создании наноструктур пониженной размерности, связан с использованием эффектов самоорганизации. Эффект спонтанного образования трехмерных островков при гетероэпитаксии материалов с большим рассогласованием постоянных решеток ($> 2\%$) позволяет получать массивы квантовых точек с высокой плотностью и высокой однородностью по размерам [3,4]. В настоящее время группы туннельно-связанных квантовых точек, упорядоченных в пространстве, считаются наиболее перспективными объектами для создания на их основе приборов нового поколения, работа которых будет основана на законах и принципах квантовой механики [5–7]. В данной работе исследуется пространственная организация кристаллических наностроек Ge (квантовых точек), формируемых при эпитаксии на поверхности гетероструктуры, представляющей собой подложку Si(100) с предварительно созданными на ней затравками в виде напряженных нанодисков SiGe. Идея подхода к формированию упорядоченных структур состояла в том, чтобы использовать деформацию поверхностного слоя над напряженными затравками для управления пространственным расположением растущих нанокристаллов. В результате реализации данного подхода были созданы массивы, состоящие из групп близко расположенных квантовых

точек, упорядоченных в кольцевые цепочки в плоскости роста структуры.

2. Методика эксперимента

Упорядоченные наноструктуры Ge/Si выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии в установке Riber SiVA-21. Кремний и германий испарялись с помощью электронно-лучевых испарителей. Скорость осаждения составляла 0.06 нм/с для Si и 0.005 нм/с для Ge. Морфология ростовой поверхности анализировалась с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Последовательность технологических процессов, приводящих к формированию групп пространственно-упорядоченных наностроек Ge, состояла из следующих этапов:

- 1) формирование массива затравочных трехмерных островков SiGe путем осаждения Ge из молекулярного пучка на подложку Si(100);
- 2) изменение формы затравочных трехмерных островков SiGe путем частичного зарастивания их кремнием;
- 3) осаждение Ge поверх затравочных островков с формированием групп пространственно-упорядоченных наностроек.

Островки, созданные на первом этапе, в дальнейшем играют роль затравок для формирования групп наностроек Ge. Из этого вытекают требования к затравочным островкам: они должны иметь достаточно большой размер, чтобы можно было разместить целую группу наностроек, и достаточно низкую плотность, чтобы группы наностроек были хорошо отделены друг от друга. Для достижения этих целей нами использована самоорганизация в процессе роста при высоких

[†] E-mail: zinoviev@isp.nsc.ru

температурах, $\sim 700^\circ\text{C}$, и эффект уменьшения плотности массива островков при выращивании многослойных стековых структур [8].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Многослойная структура с затравочными островками SiGe формировалась путем последовательного выращивания трех слоев Ge, разделенных слоями Si, на подложке Si(100). Температура поверхности при осаждении Ge и Si составляла 700°C , количество осажженного Ge — 7 монослоев (МС) в каждом слое, толщина прослоек Si — 20 нм. Согласно данным АСМ, на поверхности после осаждения 7 МС Ge формировались два типа трехмерных островков SiGe в форме пирамид с квадратным основанием и *dome*-кластеров [3,4]. По сравнению с аналогичной структурой, содержащей только один слой Ge, наблюдалось уменьшение количества трехмерных островков на единицу площади поверхности и сужение распределения островков по размерам. Рис. 1 показывает результат трансформации трехмерных островков SiGe при их частичном закрытии тонким слоем Si толщиной 5 нм при температуре 700°C . Из представленного АСМ-снимка хорошо видно, что в результате осаждения кремния затравочные островки приобретают симметричную дискообразную форму. Качественная модель этого процесса заключается в изменении формы островков в процессе взаимного перемешивания Ge и Si. Данный процесс сопровождается уходом Ge из центральной части трехмерного островка на его периферию за счет более высокой диффузионной подвижности Ge по сравнению с Si [9,10].

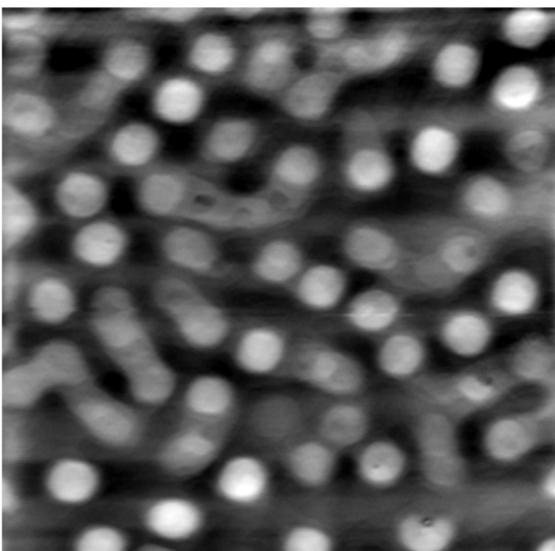


Рис. 1. АСМ-снимок участка поверхности $3 \times 3 \text{ мкм}^2$ с затравочными островками SiGe, модифицированными осаждением 5 нм Si при 700°C .

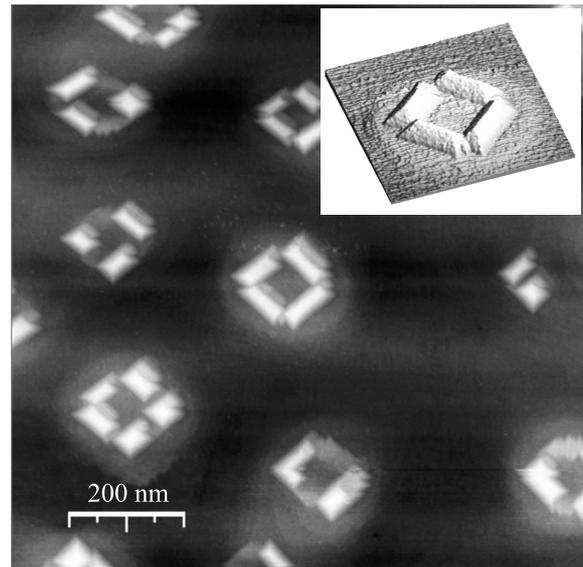


Рис. 2. СТМ-снимок участка поверхности $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ с группами пространственно-упорядоченных трехмерных островков в форме *hut*-кластеров, сформированных поверх затравочных островков осаждением 4 МС Ge при температуре 600°C .

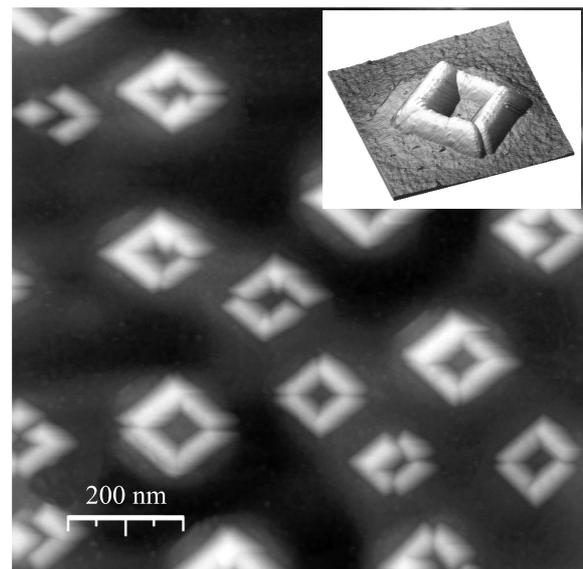


Рис. 3. СТМ-снимок участка поверхности $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ с нанокольцами, образовавшимися за счет срастания островков в группах после осаждения 5 МС Ge при температуре 600°C .

Заключительная стадия представляла собой осаждение Ge при более низкой температуре, чем температура формирования затравочных островков. В результате на одном островке подлежащего слоя вырастает целая группа островков меньшего размера с большим содержанием Ge. На рис. 2 и 3 приведены СТМ-снимки двух типов упорядоченных островковых структур, формируемых на поверхности после осаждения Ge поверх затравочных областей при температуре 600°C .

При осаждении 4 МСGe образовывались группы, состоящие из отдельных островков в форме *hut*-кластеров (рис. 2). Геометрические размеры *hut*-кластеров, входящих в группу, были следующие: 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 осажденного германия до 5 МС приводило к срастанию островков в пределах групп с образованием колец, основание которых представляло собой фигуру, ограниченную с внешней и с внутренней сторон двумя вложенными квадратами (рис. 3). Полученные островки обладали преимущественной ориентацией, как абсолютной (по отношению к кристаллографическим направлениям), так и относительно друг друга.

Упорядоченное расположение островков в группах можно объяснить зарождением островков в локальных минимумах химического потенциала на поверхности. Согласно существующим моделям [11,12], химический потенциал поверхности может быть представлен следующим образом:

$$\mu = \mu_0 + \Omega\kappa\gamma + \Omega E_{\text{strain}}, \quad (1)$$

где μ_0 — химический потенциал плоской ненапряженной поверхности, Ω — объем, приходящийся на 1 атом, κ — кривизна поверхности, γ — удельная свободная энергия поверхности, E_{strain} — плотность энергии упругой деформации на поверхности.

Из приведенного выражения (1) следует, что изменение химического потенциала контролируется двумя вкладками, связанными с кривизной и деформацией поверхности. Для того чтобы выяснить, как влияет кривизна поверхности на зарождение и рост наноструктур в группах, нами были выращены структуры с большей толщиной слоя Si, осаждаемого поверх затравочных островков SiGe. Было установлено, что для толщины

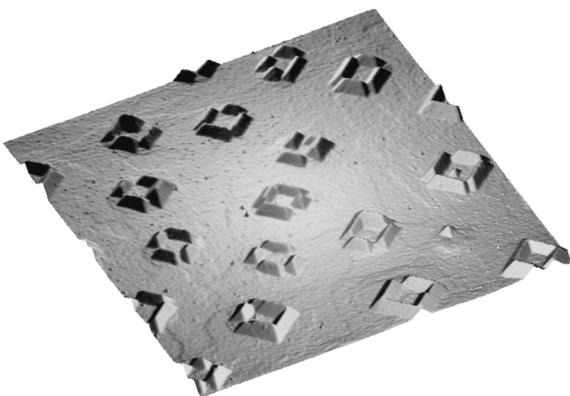


Рис. 4. Трехмерное представление STM-снимка участка поверхности 1×1 мкм 2 с группами пространственно-упорядоченных наноструктур в форме *hut*-кластеров, сформированных осаждением 4.5 МС Ge при температуре 600°C. Толщина слоя Si, осаждаемого поверх затравочных островков, увеличена с 5 до 10 нм.

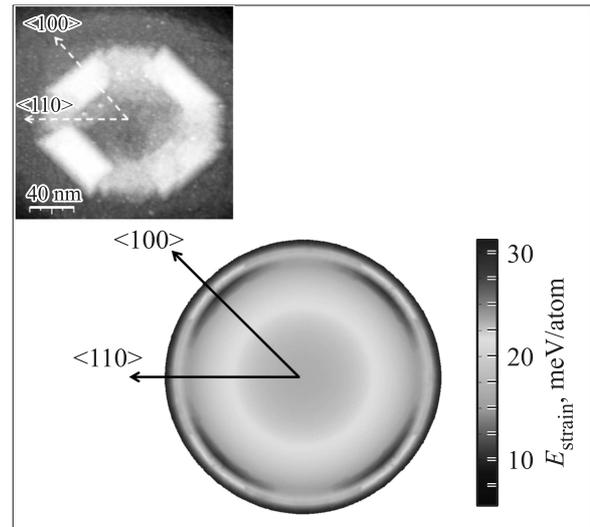


Рис. 5. Расчетное распределение плотности упругой энергии на верхней грани островка-затравки SiGe в форме усеченного конуса, покрытого тонким смачивающим слоем Ge, расположенного на подложке Si(100). Отношение высоты конуса к размеру его основания составляет 0.025, наклон боковых граней — 14°. Процентное содержание Ge в модельном затравочном островке — 35%. На вставке: STM-снимок группы из трехмерных островков Ge, зародившихся поверх затравочного островка после осаждения 3.5 МС Ge при температуре 600°C.

закрывающего слоя Si 10 нм поверхность становится практически планарной, и в этих условиях вкладом кривизны поверхности можно пренебречь. Однако, несмотря на это, характер пространственной организации островков в группах сохраняется, как это хорошо видно из приведенного микроскопического изображения (рис. 4). Таким образом, из полученных данных следует, что в условиях наших экспериментов вклад упругой деформации в химический потенциал поверхности является определяющим для контроля мест преимущественного зарождения островков в группах.

Для определения данного вклада нами были проведены расчеты распределения плотности упругой энергии вдоль поверхности напряженного затравочного островка SiGe, покрытого тонким смачивающим слоем Ge (рис. 5). Расчеты выполнялись методом конечных элементов. Форма затравочного островка была выбрана близкой к экспериментальной и соответствовала сильно усеченному конусу с отношением высоты к размеру основания 0.025. Процентное содержание Ge в модельном затравочном островке было выбрано равным 35%, что соответствовало типичному элементному составу островков SiGe, модифицированных осаждением кремния при температурах, близких к 700°C [11]. Расчеты показали, что вблизи периметра круговой затравки имеется четыре локальных минимума плотности упругой энергии, симметрично расположенных относительно центра затравки по направлениям типа $\langle 100 \rangle$. Уста-

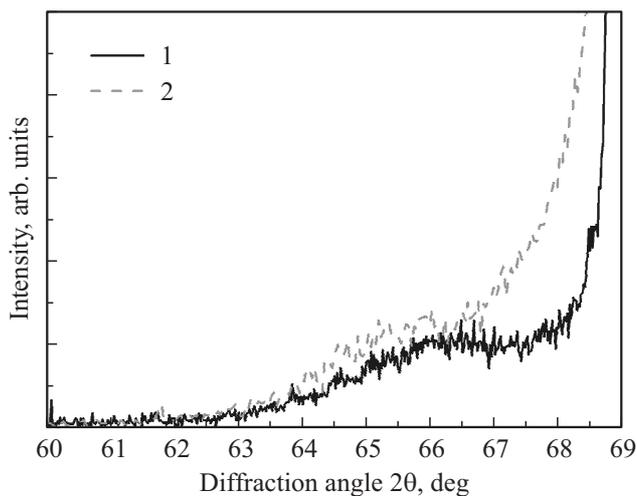


Рис. 6. Рентгенограммы гетероструктур Ge/Si с вертикально-совмещенными группами квантовых точек (образец 1) и группами квантовых точек, сросшимися в „квадратные“ кольца (образец 2), в области углов дифракции $2\theta = 60\text{--}69^\circ$.

новлено, что наличие данных локальных минимумов в распределении плотности упругой энергии обусловлено анизотропией упругих свойств Si и Ge. Если расчет проводить в приближении изотропной среды, то указанных минимумов не наблюдается. Энергия упругой деформации входит в качестве слагаемого в химический потенциал поверхности согласно выражению (1). Это позволяет нам объяснить корреляцию между распределением упругой энергии и зарождением островков: адатомам энергетически выгодно мигрировать в область локального минимума плотности упругой энергии, что повышает вероятность зарождения островка над ним. Действительно, исследования начальных стадий роста nanoостровков методом СТМ показали, что именно в области этих четырех локальных минимумов наблюдается преимущественное зарождение островков (рис. 5, вставка).

На основе предложенного подхода были выращены образцы, представляющие собой многослойные структуры с вертикально-совмещенными группами квантовых точек SiGe, упорядоченных в кольца, разделенными тонкими прослойками Si. Фактически деформация в разделяющем слое Si над напряженными квантовыми точками обеспечивала коррелированный рост квантовых точек в вышележащих слоях. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что сформированные многослойные структуры имеют высокую степень кристаллического совершенства и не содержат дислокаций несоответствия.

Элементный состав и механические напряжения в упорядоченных наноструктурах исследовались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и метода рентгеновской дифракции. На рис. 6 показаны рентгенограммы, содержащие рефлексы (400) для двух образцов, содержащих кольцевые цепочки из

квантовых точек SiGe (образец 1) и квантовые кольца, образованные при смыкании квантовых точек в цепочках (образец 2). В выбранных условиях дифракции были получены данные о межплоскостных расстояниях в направлении, перпендикулярном плоскости роста структуры. Анализ показал, что максимум отражения в области углов дифракции $2\theta \approx 66^\circ$ для образца 2 может быть отнесен к отражению от плоскости (400) Ge. Значение постоянной решетки, найденное по угловому положению рефлекса (400) Ge, составляет $a \approx 5.657 \text{ \AA}$. Для образца 1 угловое положение рефлекса (400) Ge составляет $2\theta \approx 66.3^\circ$, что соответствует $a \approx 5.634 \text{ \AA}$. Несколько большее значение постоянной решетки 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 квантовых точек SiGe в кольцевых группах. Одной из причин наблюдаемого различия может быть несовпадение объемных концентраций Ge в исследуемых структурах. Однако результаты исследования методом КРС показали, что содержание Ge в образцах 1 и 2 практически одинаково. Отсюда можно заключить, что несовпадение величины деформации в образцах 1 и 2 связано, прежде всего, с различием в геометрическом строении формируемых наноструктур (рис. 2 и 3). Таким образом, рентгенодифракционные исследования указывают на более высокий уровень деформации в структурах с квантовыми кольцами, образованными при смыкании квантовых точек в группах. Анализ интегральных интенсивностей пиков от связей Ge–Ge и связей Si–Ge позволил определить среднее содержание Ge в многослойных структурах [13], которое составило $\sim 43\%$ для обоих образцов. С другой стороны, оценка содержания Ge, основанная на значениях постоянных решеток, измеренных методом рентгеновской дифракции [14], дает величину $\sim 54\%$. 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 [15].

4. Заключение

В данной работе изложены результаты по созданию упорядоченных групп nanoостровков Ge при эпитаксии на подложках Si(100) со специально созданными затравками в виде напряженных нанодисков SiGe. Найдены условия роста, при которых формируются кольцевые группы из четырех близко расположенных трехмерных островков в форме *hut*-кластеров, упорядоченных вдоль направлений [010] и [100]. Показано, что данная пространственная конфигурация обусловлена анизотропным

характером распределения плотности упругой энергии на поверхности затравочных островков в виде нанодисков SiGe. Установлено, что в зависимости от условий роста можно получать либо компактные группы из отдельных островков, либо кольца из сомкнувшихся между собой островков. На основе развитого подхода созданы многослойные структуры с вертикально-совмещенными группами квантовых точек SiGe. Методами спектроскопии КРС и рентгеновской дифракции исследованы элементный состав и механические напряжения в формируемых структурах. Полученные данные свидетельствуют о том, что срастание nanoостровков в группах приводит к увеличению уровня деформации в многослойной структуре, тогда как изменений в элементном составе не происходит.

Авторы выражают благодарность А.К. Гутаковскому за проведение исследований образцов методом просвечивающей электронной микроскопии и В.А. Володину за исследование образцов методом спектроскопии КРС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 13-02-12105, 14-02-90036).

Список литературы

- [1] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32** (4), 385 (1998).
- [2] A.I. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforov. J. Nanoelectr. Optoelectr., **1**, 119 (2006).
- [3] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. ФТП, **34** (11), 1281 (2000).
- [4] J. Stangl, V. Holy, G. Bauer. Rev. Mod. Phys., **76**, 725(2004).
- [5] M. Bayer, P. Hawrylak, K. Hinzer, S. Fafard, M. Korkusinski, Z.R. Wasilewski, O. Stern, A. Forchel. Science, **291** (5503), 451 (2001).
- [6] S. Kiravittaya, A. Rastelli, O.G. Schmidt. Reports Progr. Phys., **72**, 046 502 (2009).
- [7] A.I. Yakimov, A.A. Bloshkin, A.V. Dvurechenskii. Phys. Rev. B, **81**, 115 434 (2010).
- [8] J. Tersoff, C. Teichert, M.G. Lagally. Phys. Rev. Lett. **76**, 1675 (1996).
- [9] C.-H. Lee, C. W. Liu, H.-T. Chang, S.W. Lee. J. Appl. Phys., **107**, 056 103 (2010).
- [10] M. Stoffel, A. Malachias, A. Rastelli, T.H. Metzger, O.G. Schmidt. Appl. Phys. Lett., **94**, 253 114 (2009).
- [11] B. Yang, F. Liu, M.G. Lagally. Phys. Rev. Lett., **92**, 025 502 (2004).
- [12] G. Springholz, M. Pinczolits, V. Holy, S. Zerlauth, I. Vavra, G. Bauer. Physica E, **9**, 149 (2001).
- [13] В.А. Володин, М.Д. Ефремов, А.С. Дерябин, Л.В. Соколов. ФТП, **40** (11), 1349 (2006).
- [14] J.M. Hartmann, B. Gallas, J. Zhang, J.J. Harris. Semicond. Sci. Technol., **15**, 370 (2000).
- [15] А.В. Ненашев, А.В. Двуреченский. ЖЭТФ, **118** (3), 570 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Nucleation and growth of ordered groups of SiGe quantum dots

V.A. Zinovyev⁺, A.V. Dvurechenskii^{+*},
P.A. Kuchinskaya⁺, V.A. Armbrister⁺, S.A. Teys⁺,
A.A. Shklyayev⁺, A.V. Mudryi[‡]

⁺ Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

^{*} Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

[‡] State Scientific and Production Association
„Scientific-Practical Materials Research Center of the
National Academy of Sciences of Belarus“,
220072 Minsk, Belarus

Abstract A new approach to the formation of the groups of ordered Ge nanoislands (quantum dots) by epitaxy on the surface of a heterostructure consisting of a Si(100) substrate with premade seeding islands in the form of disk-like SiGe nanomounds is developed. It was found, that the spatial arrangement of quantum dots inside the groups is affected by anisotropic strain energy distribution on the top of SiGe nanomounds, namely, by the existence of four local minima, which are arranged along the [100] and [010] directions around central part of the mound. On the basis of this approach, multilayer structures with vertically aligned groups of quantum dots were grown. The crystal structure and elemental composition of the spatially ordered nanostructures were studied by transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy.