

Молекулярно-пучковая эпитаксия и свойства гетероструктур с InAs нанокластерами в Si матрице

© Д.В. Денисов*, И.Т. Серенков*, В.И. Сахаров*, Г.Э. Цырлин*,**, В.М. Устинов*

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

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

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

(Поступила в Редакцию 18 марта 2003 г.)

Методами дифракции быстрых электронов на отражение, рассеяния ионов средних энергий и сканирующей электронной микроскопии исследованы процессы формирования гетероэпитаксиальных структур с InAs-нанокластерами в Si-матрице при молекулярно-пучковой эпитаксии, а также изменение параметров таких структур при термическом отжиге. Показано, что в определенном температурном диапазоне при осаждении InAs на Si(100)-поверхности происходит формирование четырехгранных нанопирамид с {111}-ориентацией боковых граней. Установлена возможность последующего эпитаксиального зарастывания InAs-наповерхности кремнием с постепенным сглаживанием трехмерного рельефа. Определено, что при отжиге в вакууме структуры Si/InAs/Si(100) являются стабильными при температурах до 700°C.

Настоящая работа выполнена при частичной финансовой поддержке научными программами Минпромтукки и технологии РФ и Российского фонда фундаментальных исследований.

В настоящее время Si по-прежнему является основным материалом полупроводниковой электроники. Это объясняется во многом природными качествами Si как технологичного и относительно дешевого материала. Дальнейшее развитие Si-микронэлектроники предполагает увеличение степени интеграции, рабочей частоты, уменьшение энергопотребления, а также совмещение на одном кристалле интегральных схем микро- и оптоэлектронных элементов. Однако по своей природе Si является непрямозонным материалом с низкой эффективностью межзонной излучательной рекомбинации, что накладывает существенные ограничения на его применения в оптоэлектронике. Поэтому проведение научных исследований, направленных на создание оптоэлектронных приборов нового типа, совместимых конструктивно и технологически с существующей Si-планарной технологией, является весьма актуальной задачей современной твердотельной электроники.

Одним из возможных вариантов решения этой задачи является формирование в Si-матрице множества оптически активных центров — плотного массива наноразмерных включений прямозонного полупроводника с меньшей, чем у Si, шириной запрещенной зоны [1]. Для получения такого рода структур было предложено использовать молекулярно-пучковую эпитаксию (МПЭ) InAs на Si [2]. В этом случае массив нанобъектов вначале формируется на поверхности в результате возникновения и самосогласованного роста наноразмерных когерентно-напряженных островков при гетероэпитаксии материалов с большим рассогласованием периодов кристаллических решеток. Последующее зарастывание массива нанобъектов слоем основного материала создаст в итоге структуру с квантовыми точками (КТ). Таким образом были получены лазерные структуры с InAs-КТ

в активной области в традиционной гетеросистеме InGaAs—AlGaAs [3]. В настоящее время активно исследуются Si_{1-x}Ge_x/Si(100) структуры, демонстрирующие квазипрямозонную излучательную рекомбинацию электронов из кремния с дырками в кремний-германиевых наноструктурах [4].

МПЭ для гетеросистемы InAs—Si, содержащей как элементарный неполярный, так и бинарный полярный полупроводники, имеет свои особенности: большее рассогласование периодов кристаллических решеток (InAs/Si — 11%, в то время как InAs/GaAs — 7%, а Ge/Si — 4%), взаимодиффузия материалов гетеропары, возможное образование антифазных доменов. Следует отметить также значительно различающиеся условия гомоэпитаксии InAs и Si. InAs растут при температурах 400–500°C и давлении паров As ~ 10⁻⁶ Torr [5,6]. Эпитаксиальные слои Si высокого качества получают при температурах роста 600–800°C и фоновом давлении остаточной атмосферы ~ 10⁻⁸ Torr и менее [7] (при таких условиях происходит термическая диссоциация InAs [8]).

В данной работе методами дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО), рассеяния ионов средних энергий (РИСЭ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проведено исследование особенностей формирования и свойств InAs—Si-гетероструктур со встроенным в Si-матрицу слоем наноразмерных 3D-кластеров InAs, полученных методом МПЭ на пластинах кремния ориентации (100).

Эксперименты по МПЭ-росту в гетеросистеме InAs—Si проводились на установке SUPRA-32, имевшей в своем составе электронно-лучевой испаритель (ЭЛИ) для получения необходимого потока Si и эффузионные ячейки для испарения In и As. Базовое давление в росто-

вом модуле установки составляло не хуже $3 \cdot 10^{-10}$ Торг. При работе ЭПИ (мощность ~ 1 kW, скорость осаждения Si ~ 1.0 Å/s) давление не превышало $1 \cdot 10^{-8}$ Торг. Давление в камере и состав фоновой атмосферы контролировались вакууметром Байярда–Альперта и квадрупольным масс-спектрометром. Конструкция манипулятора позволяла осуществлять непрерывное вращение образца в процессе роста, а штатный танталовый ленточный нагревательный элемент обеспечивал его термический нагрев до 800°C . Для измерения температуры образцов использовались ИК-пирометр IRCON–V и W–Re-термопара. Для контроля морфологии поверхности роста *in situ* применялись система ДБЭО с энергией электронов в пучке до 10 keV и аппаратура регистрации дифракционных картин на основе компактной цифровой камеры. Для эпитаксии были использованы (100)-ориентации подложки кремния *n*-типа с концентрацией легирующей примеси $2 \cdot 10^{15}$ cm $^{-3}$.

Послеростовые исследования полученных структур проводились методами СЭМ и РИСЭ. Для получения электронно-микроскопического изображения поверхности образцов использовался электронный микроскоп CamScan S4-90FE. Регистрация осуществлялась во вторичных электронах при энергии зондирующего пучка 20 keV. Исследование образцов методом РИСЭ выполнялось на установке, описанной в работе [9]. Для зондирования использовались ионы He $^+$ с энергиями 96 и 191 keV. Обратнорассеянные на угол 120° ионы регистрировались электростатическим анализатором (ЭСА) с разрешением $\Delta E/E = 0.005$ в режимах неориентированного пучка или каналирования вдоль оси [100]. Объектами исследования являлись образцы, соответствующие основным этапам формирования методом МПЭ гетероструктур с InAs-нанокластерами в Si-кристаллической матрице: 1) Si\Si(100) — получение химически-чистой, атомарно-гладкой, структурно-совершенной (100)-поверхности Si; 2) InAs\Si(100) — формирование на поверхности Si массива наноразмерных островков InAs; 3) Si\InAs\Si(100) — зарращивание наноструктур InAs слоем Si.

Для получения достоверных данных о процессах зарождения и роста InAs-наноструктур при гетероэпитаксии необходимо учитывать состояние исходной поверхности Si. Использование только метода ДБЭО для мониторинга предростовой подготовки подложки может приводить к неверным выводам, так как возможно возникновение ямок травления в процессе удаления защитного окисла [10,11]. Поэтому состояние поверхности на всех этапах предэпитаксиальной подготовки дополнительно отслеживалось методом СЭМ.

Предростовая химическая обработка Si-подложек заключалась в очистке и последующем формировании на рабочей поверхности защитного слоя тонкого нестехиометрического окисла кремния по методу Ширази [12]. Подготовленные таким образом образцы сразу же загружались в установку. Непосредственно перед проведением ростовых экспериментов подложка последовательно

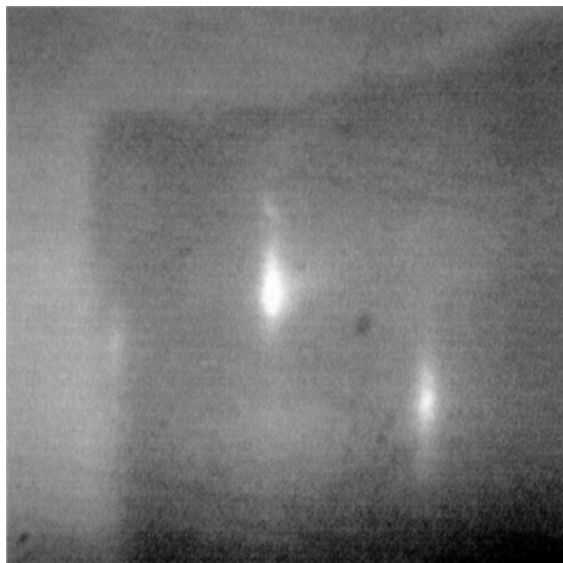


Рис. 1. Картина ДБЭО от поверхности Si(100)-подложки после предростовой химической подготовки. Энергия электронов 10 keV. Направление падения электронного пучка [011].

обезгаживалась при температурах 400 и 750°C в течение 50 и 20 минут соответственно, после чего при температуре 750°C в слабом потоке Si (~ 0.02 Å/s) за 15 – 20 минут с поверхности удалялся слой окисла кремния. Процесс предэпитаксиальной подготовки в вакууме контролировался методом ДБЭО.

Кремниевые подложки, использовавшиеся для проведения ростовых экспериментов, имели микроскопически-гладкую поверхность. На это указывает отсутствие топографического контраста на электронно-микроскопических изображениях, полученных на СЭМ. После проведения химической обработки морфология поверхности подложек на микроскопическом уровне не изменялась. Наличие на ДБЭО-картине от такой поверхности вытянутых дифракционных рефлексов (рис. 1), соответствующих решетке Si, свидетельствует об атомарной гладкости поверхности подложек, а также о том, что толщина сформированного слоя SiO $_2$ не превышает нескольких монослоев. Удаление защитного окисла прогревом при 750°C в потоке атомов Si (~ 0.02 Å/s, $t \sim 15$ – 20 min) либо чисто термическим путем при 800°C ($t \sim 10$ – 15 min), согласно данным СЭМ и ДБЭО (рис. 2), позволяет получить атомарно-гладкую, структурно-упорядоченную поверхность кремния. По данным РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) в пределах чувствительности метода (менее 0.1 монослоя) на поверхности отсутствовали какие-либо загрязнения. На подготовленных подложках при температурах от 350 до 750°C и скорости осаждения 1.0 Å/s выращивались контрольные слои Si толщиной от 100 до 500 Å. Все полученные образцы демонстрировали линейчатые (2×2)-картины дифракции и имели поверхность без микронеровностей.

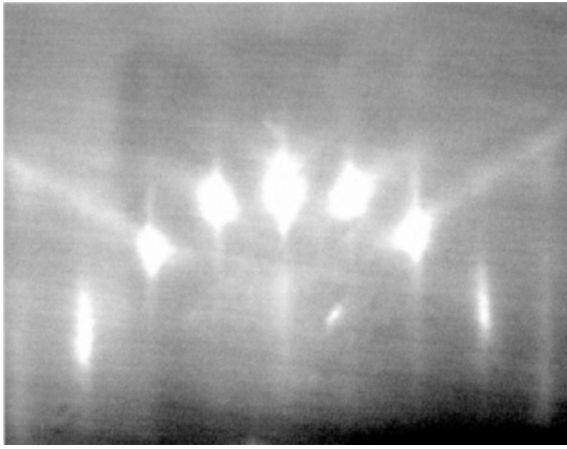


Рис. 2. Картина ДБЭО от поверхности Si(100)-подложки после удаления оксидного слоя. Энергия электронов 10 keV. Направление падения электронного пучка [011].

Перед ростом InAs давление паров As в камере поднималось до $\sim 10^{-6} - 10^{-5}$ Торр. При таком давлении число молекул из фоновой атмосферы, достигающих поверхности образца, приблизительно соответствует монослою (ML) за несколько секунд (для Si(100)-поверхности $1 \text{ ML} = 6.8 \cdot 10^{14} \text{ atom/cm}^2$), но так как давление насыщенных паров As при температуре 200°C составляет $\sim 10^{-5}$ Торр, на поверхности кремния, нагретого выше 200°C , не может адсорбироваться более одного монослоя атомов As. Это подтверждается как результатами исследования электронного состояния атомов As на Si [13,14], так и тем, что осаждение As из фоновой атмосферы или из прямого потока эффузионной ячейки не вызывает изменений (2×2) -картины дифракции от (100)-поверхности Si, нагретого выше 200°C . С другой стороны, РФЭС-измерения показали, что заметная термическая десорбция As с (100)-поверхности кремния начинается после 600°C [15,16]. Таким образом, еще до начала роста поверхность Si оказывается покрыта монослоем упорядоченно расположенных атомов As, что согласуется с выводами работы [17].

Осаждение InAs осуществлялось при следующих неизменных условиях роста: давление паров As в камере составляло $\sim 2 - 5 \cdot 10^{-6}$ Торр, поток In из эффузионного источника был предварительно откалиброван на скорость роста InAs, равную 0.1 ML/s, соотношение потоков In и As поддерживалось в пределах от 1:2 до 1:5. Температура для различных образцов варьировалась от 350 до 500°C . Процесс гетероэпитаксиального роста InAs на (100)-поверхности Si контролировался путем наблюдения за динамикой картин ДБЭО.

На начальном этапе осаждения InAs исходная (2×2) -картина дифракции, соответствующая Si(100)-поверхности, претерпевала следующие общие для всех ростовых экспериментов изменения. При толщине осажденного InAs $\sim 1/3 \text{ ML}$ исчезали сверхструктурные рефлексы. При осаждении $\sim 2/3 \text{ ML}$ InAs ослабевали и становились

более размытыми основные рефлексы, усиливался диффузный фон.

Дальнейшая эволюция дифракционной картины в процессе осаждения InAs определялась температурой образца. Для температур 400°C и менее точечные рефлексы появлялись почти синхронно с ослаблением основных тяжей. В диапазоне от 410 до 440°C точки на дифракционной картине становились заметными при толщине InAs на Si от 2 до 20 ML. Причем при приближении к верхней границе этого температурного диапазона наблюдаемые точечные рефлексы становились все менее четкими, а количество осажденного InAs, необходимого для их появления, должно было быть увеличено. Для

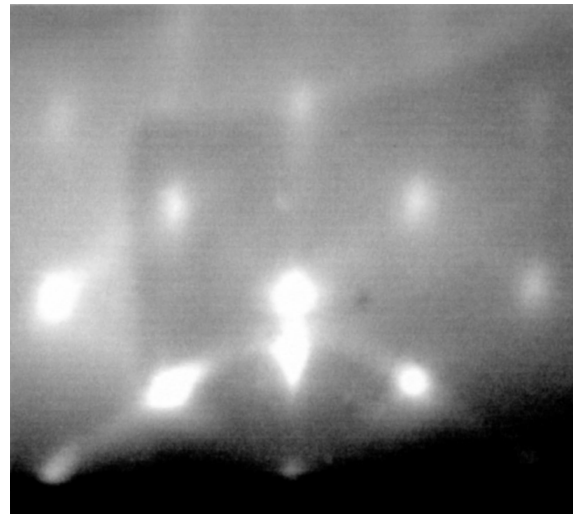


Рис. 3. Картина ДБЭО от поверхности InAs/Si(100)-структуры. Количество осажденного при 400°C InAs 4.0 ML. Энергия электронов 10 keV. Направление падения электронного пучка [011].

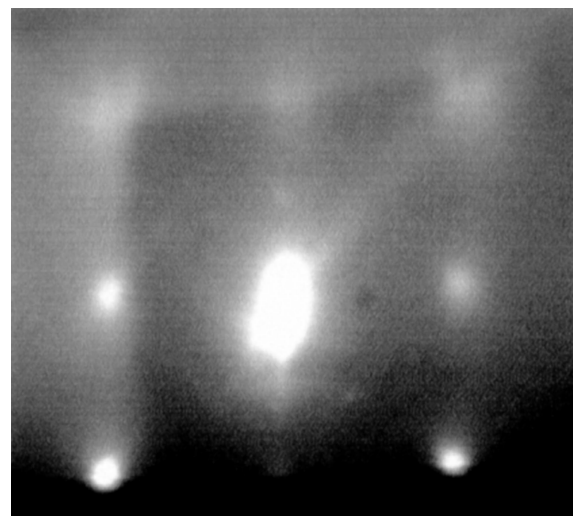


Рис. 4. Картина ДБЭО от поверхности InAs/Si(100)-структуры. Количество осажденного при 400°C InAs 4.0 ML. Энергия электронов 10 keV. Направление падения электронного пучка [010].

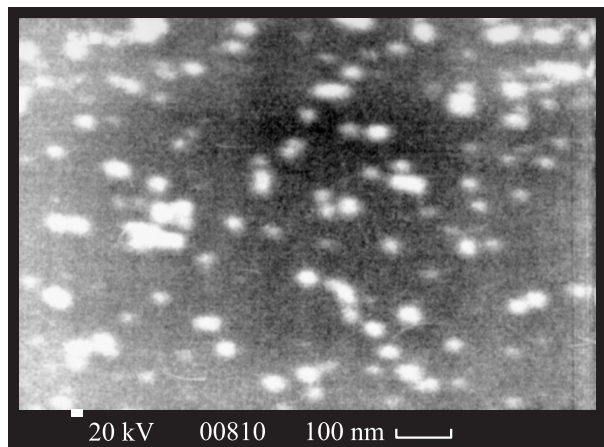


Рис. 5. СЭМ-изображение поверхности InAs/Si(100)-структуры. Количество осажденного при 400°C InAs 4.0 ML. Стороны изображения параллельны [011]- и [0-11]-направлениям.

образцов, нагретых выше 450°C, появление точечных рефлексов не фиксировалось даже после осаждения нескольких десятков монослоев InAs. На картине ДБЭО в этом случае наблюдался лишь зеркальный рефлекс на фоне сильного диффузного рассеяния.

Появление точечных рефлексов на картине ДБЭО (рис. 3,4) однозначно свидетельствует о трехмерном характере роста InAs. Анализ геометрии дифракционных картин в различных направлениях показал, что период кристаллической решетки осажденного InAs соответствует объемному материалу, а ее ориентация совпадает с ориентацией Si-подложки. При наблюдении в направлении [011] одновременно с точечными рефлексами появляются также линии дифракции, соответствующие фасетированной поверхности с {111}-плоскостями микрограней. Для образцов, выращенных при температуре ниже 400°C, характерной чертой является также наличие основных и сверхструктурных тяжей от Si(100)-поверхности. При более высокой температуре осаждения на ДБЭО-картинах присутствуют только точечные рефлексы от InAs. На рис. 5 приведен типичный для структур InAs/Si(100) электронно-микроскопический снимок поверхности, полученный на СЭМ. На нем отчетливо видны нанобъекты, сформировавшиеся на изначально гладкой поверхности. Все изложенное выше позволяет сделать вывод, что трехмерный рельеф, возникающий при осаждении InAs на Si(100)-поверхность в температурном диапазоне 350–430°C, представляет собой массив наноструктур InAs, имеющих форму четырехгранных пирамид с боковыми гранями, параллельными {111}-плоскостям. Оценка латеральных размеров и плотности расположения 3-D-островков на основе данных, полученных на СЭМ, дает величины $\sim 200\text{--}400 \text{ \AA}$ и $\sim 1\text{--}3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ соответственно. Для островков, имеющих форму правильных четырехугольных пирамид и ограненных {111}-плоскостями, простой расчет дает высоту $\sim 140\text{--}280 \text{ \AA}$. Из

этих оценок следует, что полное количество вещества, содержащееся в островках, составляет $(1\text{--}7) \cdot 10^{15}$ молекул InAs на квадратный сантиметр при доле покрытия поверхности подложки 10–60%.

Следует отметить, что значительное изменение исходной (2×2) -картины дифракции происходит уже при осаждении менее чем 1.0 ML InAs. Это, по всей видимости, обусловлено отмеченным выше различием периодов решеток в гетеросистеме InAs/Si. Островки InAs толщиной в 1.0 ML, занимая чуть более 1/3 площади, порождают упругие напряжения в приповерхностном слое, приводящие к исчезновению упорядоченной структурной перестройки Si(100)-поверхности. При осаждении 2/3 ML InAs кристаллическая решетка приповерхностного слоя Si искажается на глубину в несколько монослоев, что вызывает ослабление основных тяжей и возрастание диффузного фона.

Таким образом, на основании анализа картин ДБЭО можно говорить о том, что критическая толщина, при которой происходит трансформация слоя осажденного InAs, зависит от температуры осаждения. При 400°C и менее InAs-наноструктуры формируются непосредственно на поверхности Si. При этом за счет частичного снятия упругих напряжений открытые участки Si вносят вклад в дифракционную картину в виде основных и сверхструктурных тяжей. В диапазоне 410–430°C наноструктуры возникают поверх смачивающего слоя InAs. Такой слой, являясь псевдоморфным, при электронной дифракции лишь усиливает общий диффузный фон. Выше 440°C образования наноструктур не происходит, а растет слой InAs с разупорядоченной кристаллической решеткой (скорость стехиометрического испарения InAs в температурном диапазоне 440–500°C существенно меньше 0.1 ML/s [18]).

Исследование структур InAs/Si(100) с помощью РИСЭ позволило получить информацию, подтверждающую выводы, сделанные на основании ДБЭО, и дающую дополнительные сведения об InAs-нанокластерах.

Спектры РИСЭ одного из исследованных образцов приведены на рис. 6. В качестве зондирующих частиц использованы ионы He⁺ с начальной энергией $E_0 = 96 \text{ keV}$. Угол рассеяния составляет 120°. Начальной энергии E_0 соответствует 329 канал. На рисунке приведены два экспериментальных спектра: в режиме „случайной“ ориентации (II) и в режиме каналирования (I), в последнем случае направление движения ионов совпадает с направлением [100] в Si-монокристалле подложки. Отметим следующее. Отношение интенсивностей каналового и „случайного“ спектров, или минимальный выход χ_{\min} (штрих-пунктирная линия на рис. 6), для участка спектра, соответствующего приповерхностным слоям Si (на рисунке это каналы 190–210), составляет 5% и отвечает параметрам хорошего монокристалла Si. На участке спектра, соответствующего In и As (каналы 260–300), тоже наблюдается явление каналирования, что свидетельствует об упорядоченности кристаллической структуры нанокластеров. При этом для пика, соответствующего

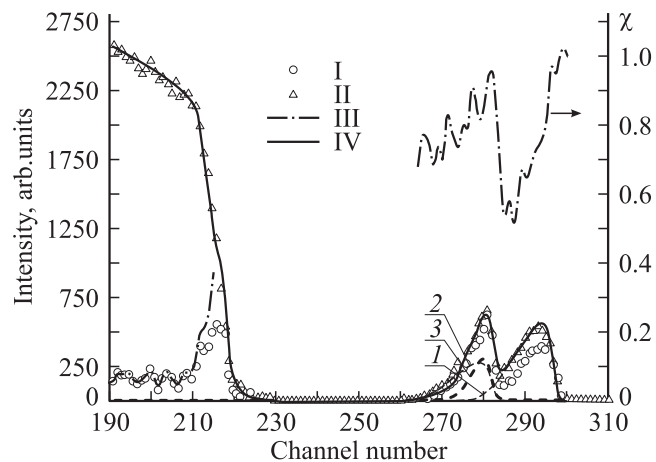


Рис. 6. Спектры РИСЭ для InAs/Si(100)-структуры. I — спектр в режиме каналирования, II — спектр в режиме „случайной“ ориентации, III — минимальный выход χ_{\min} , IV — модельный спектр. 1 и 2 — парциальные спектры In и As, образующих соединение InAs; 3 — парциальный спектр „избыточного“ As.

шего рассеянию ионов от атомов As (каналы 280–285), значение $\chi_{\min} = 0.75–0.85$ превышает значение этой величины для пика In (каналы 285–300), составляющее 0.55–0.75. Это может быть объяснено только тем, что часть As не входит в монокристаллический InAs, а образует поликристаллическую или аморфную фазу. Данный факт согласуется с тем, что соотношение амплитуд пиков, соответствующих рассеянию от As и In, близко к единице, в то время как для монокристалла InAs оно должно быть равно отношению квадратов зарядов ядер, т. е. 0.45. Таким образом, можно предположить, что обнаруженный избыточный As, находящийся в аморфной фазе, осаждается на поверхности при охлаждении образца.

Более точная информация о структуре кластеров InAs может быть получена с помощью процедуры моделирования — сопоставления расчетного спектра с экспериментально измеренным. По ряду параметров только такая процедура позволяет сформулировать однозначные выводы. На рис. 6 приведен модельный спектр (сплошная линия), наилучшим образом согласующийся с экспериментальным. Штриховые и пунктирные линии соответствуют парциальным спектрам In (кривая 1) и As (кривые 2, 3). При этом пик As описывается двумя составляющими: 2 — спектр As, следующий из стехиометрии соединения InAs, и 3 — спектр „избыточного“ As. Количество избыточного As при этом оценивается в $2.6 \cdot 10^{14}$ atom/cm². Рассматривались два варианта описания „избыточного“ As: в виде монослоя на поверхности образца (этот вариант приводил к сильному расхождению модельного и экспериментального спектров) и сосредоточение „избыточного“ As в виде островков, имеющих среднюю толщину $8.8 \cdot 10^{15}$ atom/cm² и

занимающих 3% поверхности подложки (этот вариант позволил хорошо описать спектр).

В результате моделирования получены следующие параметры: а) кластеры InAs занимают 7% площади поверхности подложки; б) средняя толщина кластеров $h_{\text{mean}} = 8.4 \cdot 10^{15}$ молекул InAs на cm², что для монокристаллического InAs соответствует 47 Å; в) разброс толщин $\sigma = 7 \cdot 10^{15}$ molecule/cm² [19]. Из этих данных следует, что полное количество InAs, содержащегося в кластерах, составляет $6 \cdot 10^{14}$ molecule/cm².

Соотношение $h_{\text{mean}} \cong \sigma$ согласуется со сделанным ранее выводом о пирамидальной форме кластеров. В рамках сделанного предположения о форме пирамид можно определить их полную высоту, которая составляет $3h_{\text{mean}}$, т. е. около 150 Å.

Таким образом, данные, полученные в результате анализа РИСЭ-спектров, находятся в удовлетворительном согласии с приведенными выше оценками геометрии кластеров, полученными методами СЭМ и ДБЭО.

Процесс зарощивания InAs нанокластеров слоем Si исследовался при условиях, соответствующих крайним случаям давления паров As в ростовой камере: в первой ростовой серии $\sim 10^{-6}$ Torr, как при осаждении InAs во второй ростовой серии менее 10^{-8} Torr, как при гомоэпитаксии Si. Температура подложки и скорость осаждения Si для всех образцов были равны и составляли 400°C и 1.0 Å/s соответственно. Относительно низкая для кремниевой МПЭ температура подложки при зарощивании была выбрана, чтобы избежать таких нежелательных явлений, как термическое разложение InAs и взаимная диффузия элементов гетеросистемы.

В экспериментах первой серии рост Si-слоя толщиной до 400 Å начинался сразу после осаждения InAs. Точечная картина ДБЭО при этом изменялась незначительно. По мере осаждения Si возрастала интенсивность фона, соответствующего диффузному рассеянию, а точечные рефлексы становились все более размытыми.

В экспериментах второй серии образцы зарощивались Si по истечении времени, необходимого для снижения давления фонового As. Пребывание структур InAs/Si(100) в течение нескольких десятков минут при температуре 400°C и давлении As, пониженном по отношению к ростовому на несколько порядков, не сопровождалось заметным изменением дифракционной картины. При таких условиях зарощивания InAs нанокластеров точечная дифракция наблюдалась только на начальной стадии, а затем по мере осаждения Si точечные рефлексы ослабевали, начинали проявляться тяжи, так что при толщине Si-слоя ~ 150 Å формировалась картина, соответствующая (1 × 1)-структуре поверхности Si (рис. 7). Следует отметить отсутствие сверхструктурных рефлексов и наличие на тяжах более ярких узлов, образующих точечную картину, типичную для дифракции на трехмерной кристаллической решетке Si.

Процесс зарощивания InAs-нанокластеров исследовался также методом РИСЭ. На рис. 8 приведе-



Рис. 7. Картина ДБЭО от поверхности гетероэпитаксиальной структуры Si/InAs/Si(100). Количество осажденного при 400°C InAs 4.0 ML. Покрывающий слой Si толщиной в 200 Å выращен при 400°C и фоновом давлении $9 \cdot 10^{-9}$ Torr. Энергия электронов 10 keV. Направление падения электронного пучка [011].

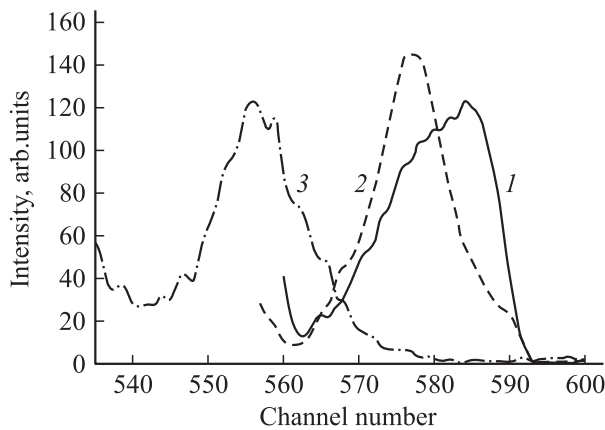


Рис. 8. Фрагменты РИСЭ спектров, соответствующие рассеянию ионов на атомах In, для гетероэпитаксиальных структур Si/InAs/Si(100) с различной толщиной покрывающего слоя Si. 1 — непокрытый образец InAs/Si(100), 2 — толщина покрывающего Si-слоя 50 Å, 3 — толщина покрывающего Si-слоя 130 Å.

ны фрагменты спектров обратного рассеяния ионов He^+ с $E_0 = 191 \text{ keV}$ трех образцов: исходного непокрытого (кривая 1), покрытого слоем Si толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$ (кривая 2) и покрытого слоем Si толщиной $\sim 130 \text{ \AA}$ (кривая 3). Показаны только сигналы (пики), соответствующие рассеянию ионов на атомах In. Характерная особенность кривой 1 — существенно большая крутизна переднего фронта (каналы 585–595) по отношению к крутизне заднего фронта (каналы 565–580), что соответствует пирамидальной форме кластеров InAs. Из рисунка также следует, что при толщине покрывающего Si слоя $\sim 50 \text{ \AA}$ островки InAs не полностью покрыты

кремнием, а частично выступают над поверхностью, о чем свидетельствует совпадение начала передних фронтов кривой 1 и 2 (593 канал). В то же время сдвиг верхней части переднего фронта кривой 2 относительно кривой 1 (каналы 580–585) обусловлен частичным покрытием кремнием нанокластеров InAs. При толщине Si-слоя $\sim 130 \text{ \AA}$ (кривая 3) выхода In на поверхность не наблюдается, так как весь пик целиком сдвинут в сторону меньших энергий. Методом моделирования можно показать, что форма спектра In (пик 3), при которой передний фронт пика (каналы 560–580) имеет существенно меньшую крутизну, чем его спад (каналы 550–560), соответствует ситуации, когда островки пирамидальной формы полностью покрыты кремнием и в то же время поверхность покрывающего слоя не повторяет рельеф исходной структуры, а является гладкой.

В третьей и четвертой сериях экспериментов InAs не осаждался. Si(100)-подложки лишь подвергались экспозиции в прямом потоке As из эффузионного источника при фоновом давлении в камере $\sim 10^{-6}$ Torr с последующей гомоэпитаксией Si в условиях, соответствующих режимам зарождения InAs нанокластеров в первой и второй сериях экспериментов.

При давлении в камере $\sim 10^{-9}$ Torr гомоэпитаксиальный рост Si протекал по двумерному механизму. Наблюдаемые дифракционные картины имели линейчатую (2×2) -структуру. По данным СЭМ поверхность оставалась микроскопически гладкой. Увеличение фонового давления As до уровня $\sim 10^{-6}$ Torr приводило к трехмерному росту. На электронных микрофотографиях появлялся трехмерный рельеф (рис. 9), наблюдавшиеся ДБЭО-картины по своему виду были близки к точечным [15].

Исследование методом РИСЭ стадии формирования покрывающего InAs-нанокластеры слоя кремния показало, что в зависимости от условий получения этого слоя

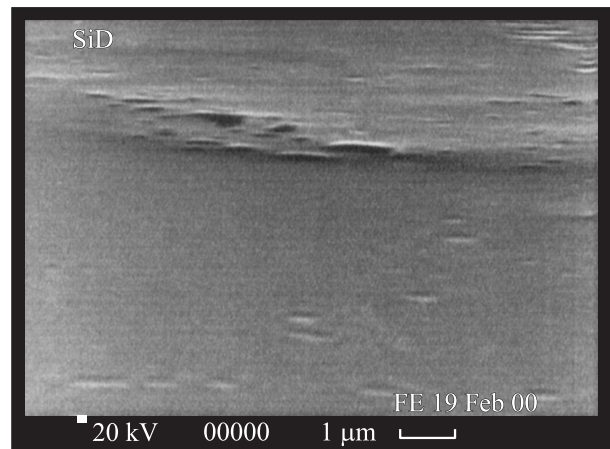


Рис. 9. СЭМ-изображение поверхности Si-гомозитаксиального слоя, выращенного при наличии фонового As. Количество осажденного при 400°C Si 130 Å. Стороны изображения параллельны [011]- и [0-11]-направлениям.

(главным образом температуры кремниевой подложки) относительная концентрация содержащегося в нем мышьяка может достигать 6.5%. На рис. 10 приведен РИСЭ спектр образца, в котором этап формирования InAs-кластеров отсутствовал, т.е. на экспонированную в потоке As чистую Si(100)-подложку осаждался слой кремния. На рисунке изображены спектры для двух ориентаций зондирующего пучка: в направлении, совпадающем с [100]-направлением нормали к поверхности Si-подложки (канальный спектр) (I), и при отклонении от него на углы более 9° (случайный спектр) (II). Сплошные линии изображают парциальные случайные спектры, полученные при моделировании эксперимента: 1 — подложки, 2 — осажденного слоя Si, 3 — атомов As. Из анализа спектров можно сделать следующие выводы.

а) Минимальный выход χ_{Si} для выращенного слоя Si составляет $\sim 5\%$, что соответствует достаточно хорошему монокристаллу.

б) Атомы As, находящиеся в слое Si, обнаруживают каналирование с минимальным выходом $\chi_{As} \sim 15\%$, что свидетельствует об их встроенности в ряды атомов Si. Исследования зависимостей выхода обратнорассеянных ионов от угла между направлением пучка и [100]-направлением в образце, выполненные при настройке ЭСА на 530 канал, подтверждают это предположение.

в) Начальный (от поверхности) участок спектра As (каналы 555–540) не обнаруживает эффекта каналирования. Это может быть объяснено тем, что данный участок спектра соответствует атомам мышьяка, осадившегося поверх Si-слоя из фоновой атмосферы после окончания роста. Этот вывод подтвержден результатами роста Si-слоя при более высоких температурах, где концентрация встроенных в решетку Si-слоя атомов As

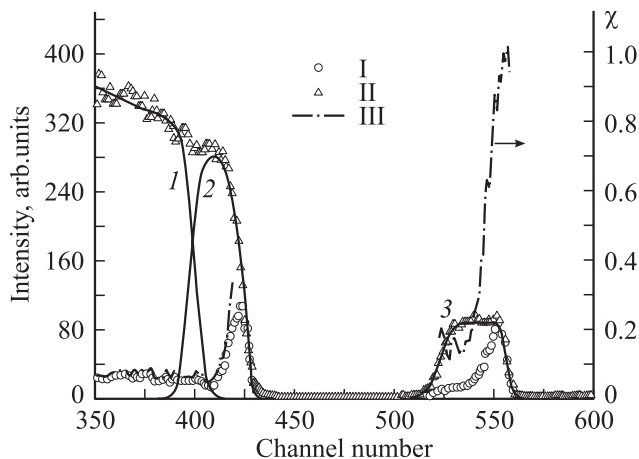


Рис. 10. РИСЭ-спектры гомоэпитаксиального Si, выращенного при наличии фонового As. I — падение ионного пучка вдоль [100]-направления монокристалла Si, II — „случайное“, неканализующее направление, III — отношения интенсивностей канального и случайного спектров. Сплошные линии — модельные спектры: 1 — кремниевая подложка, 2 — гомоэпитаксиальный Si и 3 — атомы As.

Характеристики покрывающего Si-слоя в зависимости от условий роста

Образец	$T_{sub}, ^\circ C$	$P_{As}, Torr$	n_{As}/n_{Si}	χ_{Si}	χ_{As}	d_{Si}, nm
1	700	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	0.033	0.44	17.0
2	700	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.034	0.27	17.0
3	600	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	0.048	0.41	27.0
4	550	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	0.025	0.21	> 27
5	400	$3.4 \cdot 10^{-7}$	$6.5 \cdot 10^{-2}$	0.040	0.15	10.8
6	400	$7.1 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.040	0.20	13.6
7	400	$5.3 \cdot 10^{-9}$	$0.5 \cdot 10^{-2}$	0.025	0.20	12.8

на несколько порядков меньше (см. таблицу), в то время как поверхностный пик As имеет близкие величины.

В таблице приведены результаты исследования ряда образцов с покрывающим слоем Si, выращенным при различных температурах подложки T_s и различных фоновых давлениях мышьяка P_{As} . При этом использованы следующие параметры: относительная атомная концентрация мышьяка n_{As}/n_{Si} , величины χ_{Si} и χ_{As} , характеризующие упорядоченность кристаллической решетки слоя (χ_{Si}) и встроенность атомов As в ряды атомов Si (χ_{As}), толщина Si-слоя d_{Si} .

Основываясь на данных, приведенных в таблице, можно утверждать, что при равных фоновых давлениях As увеличение температуры подложки при росте слоя Si резко, на 2 порядка, уменьшает количество атомов As, встроенных в решетку Si. При этом качество кристаллической структуры Si-слоя, по нашим данным, практически не зависит от температуры.

Таким образом, собственно зарращивание InAs нанокластеров Si носит эпитаксиальный характер и происходит с постепенным сглаживанием исходного трехмерного рельефа. При этом ясно, что высота InAs-пирамид для образцов второй серии не превышала 150 \AA . Наличие трехмерного рельефа и сильный диффузный фон на ДБЭО-картинах образцов первой серии связаны с влиянием паров As на характер роста Si покрывающего слоя.

Исследование термической стабильности InAs/Si(100)-структур проводилось при давлении паров As $\sim 10^{-6}$ Torr, что соответствует условиям осаждения InAs в наших экспериментах. Полученные результаты показали, что термическая диссоциация InAs на Si(100)-поверхности происходит при более высокой температуре, чем массивного InAs. Так, (2×4) -дифракционная картина от атомарно-гладкой As-стабилизированной (100)-поверхности InAs при подъеме температуры выше $500^\circ C$ в течение минуты трансформировалась в точечную, а затем интенсивность картины ДБЭО существенно уменьшалась. Для InAs/Si(100)-структур с массивом когерентных InAs-нанокластеров точечная картина сохраняется без изменений до $540^\circ C$. Дальнейшее повышение температуры приводит к тому, что точечные рефлексы начинают размываться и при $560\text{--}590^\circ C$ полностью пропадают, в результате наблюдается

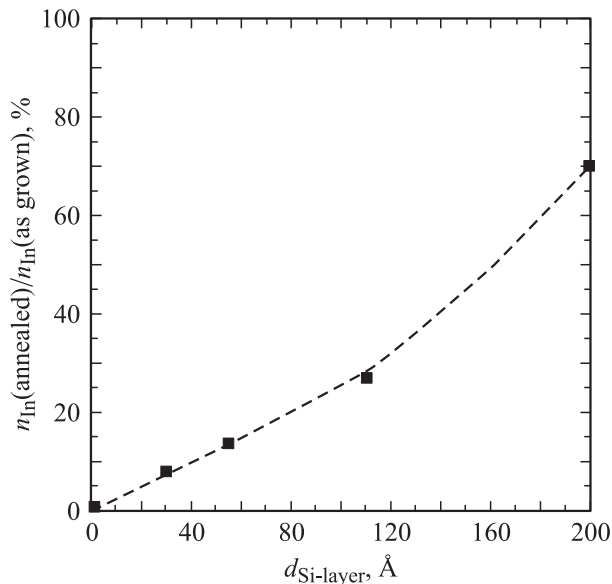


Рис. 11. Зависимость доли неиспарившегося при отжиге InAs от толщины Si-покрывающего слоя d в гетероэпитаксиальных структурах Si\InAs\Si(100).

линейчатая (2×2) ДБЭО картина, соответствующая Si(100)-поверхности. Образцы со сплошным слоем InAs, полученным осаждением при температурах выше 440°C , демонстрируют такой же характер изменения дифракционной картины при нагреве. По данным ДБЭО слоя InAs остается стабильным до 540°C . При более высокой температуре яркость диффузного фона и зеркального рефлекса на дифракционной картине начинает падать, и при $560\text{--}590^\circ\text{C}$ появляется (2×2)-картина от Si(100)-поверхности. Такие же значения температур были получены авторами работы [20], использовавшими метод термостимулированной десорбции, при исследовании процессов адсорбции и десорбции In на частично покрытой As (100)-поверхности Si.

Термическая стабильность заросших структур Si\InAs\Si(100) изучалась путем их непродолжительного ($\sim 10\text{--}20$ min) отжига при 700°C . При этом исследовались образцы с Si-покрывающим слоем, выращенным как при высоком ($\sim 10^{-9}$ Torr), так и при низком ($\sim 10^{-7}\text{--}10^{-6}$ Torr) фоновом давлении As. И в первом, и во втором случае трансформация исходных, точечной и (1×1)-картин дифракции в (2×2) происходила при 650°C . При слое толщиной в 50Å неприкрытые наноструктуры InAs при отжиге полностью испарялись. Для образцов с покрывающим слоем толщиной в 150Å InAs нановключения в Si-матрице сохранялись и были видны в СЭМ и после прогрева, т.е. слой Si толщиной в 100Å и более предохраняет гетероструктуры с InAs-нанокластерами от термодесорбции в интервале температур до 750°C .

Количество вещества, оставшегося в InAs-кластерах после термического прогрева, оценивалось по интегральной интенсивности пика In в неориентированных

РИСЭ-спектрах. Полученные результаты представлены на рис. 11, где по вертикальной оси отложены в процентах отношение количества In в структурах, подвергшихся отжигу, и в образцах, не прошедших его (количество изначально осажденного InAs и Si для соответствующих пар структур одно и то же), а по горизонтали — толщина Si-покрывающего слоя.

Из рисунка видно, что даже для покрывающего слоя Si толщиной в 200Å значительная часть ($\sim 30\%$) In при отжиге испаряется. Это может быть объяснено, по нашему мнению, характером процесса зарастивания InAs наноклаusters. Атомы Si, мигрируя по поверхности, встраиваются в кристаллическую решетку преимущественно на плоских участках между InAs-нанокластерами, „заливая“ исходную трехмерную поверхность InAs\Si(100)-структур и, таким образом, постепенно выравнивая ее. Тогда вследствие наличия разных по высоте InAs наноклаusters вершины наиболее крупных из них остаются непокрытыми слоем Si, и соответственно такие наноклаusters испаряются при отжиге. С увеличением количества осажденного Si процент незаросших наноклаusters уменьшается, что отражается на увеличении доли сохранившегося после отжига In.

Морфологические изменения поверхности, наблюдаемые при 650°C , по всей видимости, обусловлены термической десорбцией As, так как при такой же температуре происходит изменение картины дифракции с точечной на (2×2) линейчатую при гомоэпитаксии Si в условиях повышенного фонового давления паров As ($\sim 10^{-7}\text{--}10^{-6}$ Torr) [15].

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1) При МПЭ в гетеросистеме InAs–Si образование и рост InAs наноклаusters в зависимости от условий осаждения могут протекать как по механизму Фольмера–Вебера, т.е. непосредственно на Si(100)-поверхности (при более низких температурах), так и по механизму Странски–Крастанова, т.е. поверх смачивающего слоя (при более высоких температурах). При этом формирование наноструктур может происходить даже при наличии на поверхности менее одного монослоя InAs. При температурах выше критической (в нашем случае 440°C) образования наноклаusters не происходит, InAs осаждается на (100)-поверхность Si в виде слоя, имеющего слабо-упорядоченную кристаллическую решетку.

2) Кристаллическая решетка InAs в наноклаusters имеет ту же ориентацию, что и исходная Si(100)-подложка. Сами наноклаusters имеют форму правильных четырехугольных пирамид с {111}-боковыми гранями. В объеме наноклаusters происходит релаксация упругих напряжений, вызванных несоответствием периодов кристаллических решеток Si и InAs. Характерный латеральный размер наноструктур, плотность их расположения и доля покрытия Si(100)-поверхности при осаждении

нескольких монослоев InAs составляют $\sim 200\text{--}400 \text{ \AA}$, $1\text{--}3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ и 10–60% соответственно.

3) Возможны эпитаксиальное зарастивание InAs-нанокластеров, сформированных на Si(100)-поверхности, и получение планарных Si\InAs\Si(100)-структур. При этом осаждение Si происходит не равномерным слоем, а с постепенным сглаживанием исходного трехмерного рельефа. Боковые грани InAs нанопирамид зарастиваются по мере увеличения толщины Si-слоя на плоских участках поверхности между ними.

4) Структуры с InAs-нанокластерами, встроенными в кристаллическую решетку Si, являются термически стабильными при непродолжительном ($\sim 10\text{--}20 \text{ min}$) нагреве до 700°C . Термодесорбция в процессе отжига некоторой доли первоначально осажденного InAs, скорее всего, связана с имеющимся разбросом по размерам среди сформировавшихся InAs-нанокластеров и, вследствие этого, неполного зарастивания наиболее высоких из них.

5) Наличие фоновой составляющей паров As при МПЭ гетероструктур InAs\Si(100) и Si\InAs\Si(100) приводит к захвату и встраиванию атомов As в узлы кристаллической решетки растущего Si-слоя в значительных количествах (до 6.5% в слоях Si, выращенных при 400°C и давлении As $\sim 10^{-6} \text{ Torr}$), а также к выпадению As на поверхности структур в виде аморфных островковых образований при снижении температуры.

Г.Э. Цырлин выражает признательность Alexander von Humboldt Stiftung.

Список литературы

- [1] N.N. Ledentsov. Proc. 23th Int. Conf. Phys. Semiconductors / Ed. by M. Scheffler, R. Zimmermann. Berlin (1996). World Scientific, Singapoure (1996). Vol. 1. P. 19.
- [2] Г.Э. Цырлин, В.Н.Петров, В.Г. Дубровский, С.А. Масалов, А.О. Голубок, Н.И. Комяк, Н.Н. Леденцов, Ж.И. Алферов, Д. Бимберг. Письма в ЖТФ **24**, 8, 10 (1998).
- [3] N.N. Ledentsov, V.A. Shchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Bohrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kor'ev, S.V. Zaitsev, N.Yu. Gordeev, Zh.I. Alferov, A.I. Borovkov, A.O. Kosogov, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Gosele, J. Heydenreich. Phys. Rev. B **54**, 8743 (1996).
- [4] G.E. Cirilin, V.G. Talalaev, N.D. Zakharov, V.A. Egorov, P. Werner. Phys. Stat. Solid **B232**, R1–R3 (2002).
- [5] S.N. Newstead, R.A.A. Kubiak, E.H.C. Parker. J. Cryst. Growth **81**, 49 (1987).
- [6] П.С. Копьев, Н.Н. Леденцов. ФТП **22**, 10 1729 (1988).
- [7] W.-X. Ni, W.M. Chen, I.A. Buyanjva, A. Henry, G.V. Hansson, B. Monemar. J. Cryst. Growth **157**, 242 (1995).
- [8] C. Sasaoka, Y. Kato, A. Usui. Appl. Phys. Lett. **62**, 2338 (1993).
- [9] В.В. Афросимов, Г.О. Дзюба, Р.Н. Ильин, М.В. Панов, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Е.А. Ганза. ЖТФ **66**, 12, 76 (1996).
- [10] G.D. Wilk, Yi Wei, Hal Edwards, R.M. Wallace. Appl. Phys. Lett. **70**, 2288 (1997).

- [11] E. Kasper, M. Bauer, M. Oehme. Thin Solid Films **321**, 148 (1998).
- [12] A. Ishizaka, Y. Shiraki. J. Electrochem. Soc. **666**, 133 (1986).
- [13] T. Mano, H. Fujioka, K. Ono, Y. Watanabe, M. Oshima. Appl. Surf. Sci. **130–132**, 760 (1998).
- [14] R.I.G. Uhrberg, R.D. Bringans, R.Z. Bachrach, J.E. Northrup. Phys. Rev. Lett. **65**, 520 (1986).
- [15] Г.Э. Цырлин, В.Н. Петров, Н.К. Поляков, С.А. Масалов, А.О. Голубок, Д.В. Денисов, Ю.А. Кудрявцев, Б.Я. Бер, В.М. Устинов. ФТП **33**, 10, 1158 (1999).
- [16] A.K. Ott, S.M. Casey, S.R. Leone. Surf. Sci. **405**, 228 (1998).
- [17] A.L. Alstrin, P.G. Strupp, S.R. Leone. Appl. Phys. Lett. **63**, 815 (1993).
- [18] A.N. Alexeev, S.Yu. Karpov, M.A. Maiorov, V.E. Myachin, Yu.V. Pogorelsky, I.A. Sokolov. J. Cryst. Growth **166**, 167 (1996).
- [19] В.В. Афросимов, Р.Н. Ильин, С.Ф. Карманенко, В.И. Сахаров, А.А. Семенов, И.Т. Серенков, Д.В. Яновский. ФТТ **41**, 4, 588 (1999).
- [20] D.J. Oostra, R.V. Smilgys, S.R. Leone. Appl. Phys. Lett. **55**, 1333 (1989).