

Альтернативные технологии создания структур с квантовыми точками Ge/Si

Н.А.Кульчицкий, А.А.Мельников, *А.В.Войцеховский, *С.Н.Несмелов

***А.П. Коханенко, *К.А.Лозовой**

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет), г.Москва, пр. Вернадского, 79

**Томский государственный университет, г.Томск, пр. Ленина, 36*

E-mail: n.kulchitsky@gmail.com

Рассмотрены особенности технологии создания структур с квантовыми точками в системе Ge/Si методами субмонослойной молекулярно-лучевой эпитаксии, осаждения из газовой фазы, ионной имплантации.

Alternative technologies to create structures with quantum dots of Ge/Si. N. A. Kulchitskiy, A. A. Melnikov, A. V. Voitsekhovskii, S. N. Nesmelov, A. P. Kokhanenko, K. A. Lozovoy. The peculiarities of the technology to create structures with quantum dots in the system Ge/Si by submonolayer molecular beam epitaxy, vapor deposition, ion implantation are discussed.

Помимо существующей технологии изготовления структур с квантовыми точками при помощи молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в режиме Странского-Крастанова активно разрабатываются альтернативные технологии создания структур с квантовыми точками Ge/Si: субмонослойная молекулярно-лучевая эпитаксия [1, 2], осаждение из газовой фазы [10–14], ионная имплантация [15–18]. В настоящем обзоре рассмотрены особенности технологии создания структур с квантовыми точками в системе Ge/Si этими методами.

Сверхплотные массивы квантовых точек Ge/Si, созданные при помощи субмонослойной молекулярно-лучевой эпитаксии

В работе [1] отмечается, что в последние годы активно велись работы по использованию SiGe и SiGeC/Si квантовых точек, полученных методом роста Странского-Крастанова на поверхности кремния с целью увеличения интенсивности фотолюминесценции. Однако сравнительно большой размер (более 10 нм) квантовых точек, созданных методом Странского-Крастанова, приводит к сильному пространственному разделению волновых функций дырки, локализованной в Ge квантовой точке, и электрона, локализованного в кремниевой матрице. В структурах наблюдается сильный коротковолновый сдвиг люминесценции с накачкой, характерный для квантовых точек второго типа. Большой размер квантовых точек приводит к необходимости использования относительно толстых разделительных слоев кремния (не менее 10 нм). Для случая использования режима Странского-Крастанова поверхностная плотность находится на уровне 10^9 – 10^{10} см⁻², а объемная плотность не превышает 10^{16} см⁻³, что является проблемой для достижения лазерной генерации.

Другой класс квантовых точек может быть получен при сверхтонких внедрениях (например, субмонослойных) узкозонного материала в широкозонную матрицу. В этом случае может быть достигнут меньший латеральный размер и большая плотность, чем в случае использования для создания квантовых точек режима Странского-Крастанова. Для системы SiGe реализация подобных квантовых точек, если таковые можно получить, позволит решить все основные проблемы для применения в оптоэлектронике.

Малый латеральный размер (3–5 нм) эффективно снимает запрет по правилам отбора по импульсу для излучательной рекомбинации с электронами из непрямого минимума зоны проводимости. Кроме того, мощность отталкивающего потенциала в зоне проводимости оказывается мала, что позволяет реализовать локализацию электрона и дырки в одной и той же пространственной области.

В работе [1] предлагается использовать для целей оптоэлектроники сверхмалые квантовые точки, получаемые осаждением слоев Ge толщиной меньше критической, необходимой для перехода к трехмерному росту по механизму Странского-Крастанова. Показано, что при определенных условиях осаждения действительно формируются массивы квантовых точек, в которых с учетом кулоновского эффекта реализуется прямая структура в реальном пространстве, а также максимальная делокализация дырки в k -пространстве.

Исследуемые структуры были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке Riber Siva 45 на подложках Si(100) n -типа (удельное сопротивление подложки составляло 3 Ом·см, легирование фосфором). Для получения субмонослоев (СМС) германия использовалась субмонослойная методика, применяемая ранее данной группой для выращивания СМС соединений A^3B^5 и A^2B^6 . Структуры состояли из буферного слоя Si толщиной 100 нм, сверхрешетки Ge(0,07 нм)/Si(3,5 нм) (99 пар) и покрывающего слоя кремния толщиной 20 нм. Скорости роста для Si и Ge составляли 0,05 и 0,005 нм/с соответственно. Постоянство скоростей напыления обеспечивалось с помощью двух масс-спектрометров с обратной связью, настроенных на 28(Si) и 74(Ge) атомные массы. Давление остаточных паров атмосферы во время роста не превышало $5 \cdot 10^{-9}$ Торр. Температура подложки для первого образца составляла 500 °С, а для второго 750 °С.

Проведенные фотолюминесцентные исследования [2] позволили обнаружить для структур, выращенных при 750 °С, набор пиков фотолюминесценции, отличающихся от типичного спектра Si. Анализ оптических данных позволил установить, что за появление данных линий ответственны СМС включения Ge с характерными латеральными размерами, меньшими Боровского радиуса дырки.

В работе [1] приводятся результаты исследований структурных и оптических свойств сверхтонких внедрений Ge в матрице кремния. Исследованные образцы представляли собой периодические внедрения Ge в матрице Si, осажденные на буферном слое толщиной 100 нм, выращенном при температуре подложки 600 °С методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Были выращены сверхрешетки двух типов. Одни состояли из 20 слоев субмонослойных внедрений Ge разной толщины, разделенных прослойками Si толщиной 4–5 нм, эффективная толщина слоев Ge в структурах изменялась от 0,07 до 0,14 нм. Другие сверхрешетки, состоящие из десяти периодов, включали в себя 0,5–0,7 нм слои Ge, разделенные прослойками Si. Эти прослойки состояли из 9 нм нелегированного кремния и 2 нм Si, легированного атомами Sb с концентрацией $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ в центре разделяющего кремниевого слоя. Температура роста нелегированных сверхрешеток составляла 750 °С, легированных – 700 °С. Для предотвращения сегрегации Sb спэйсеры были выращены при 600 °С. Скорость роста для Si и Ge составляла 0,05 нм/с и 0,005 нм/с соответственно. Просвечивающая электронная микроскопия указывает на спонтанное формирование массива дискообразных квантовых точек малого латерального размера (3–10 нм) в диапазоне номинальных толщин вставок Ge от субмонослойных до близким к критическим для перехода к трехмерному росту по механизму Странского-Крастанова. Оптические исследования показывают, что такие структуры являются структурами первого типа из-за сильного вклада кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, пересиливающего отталкивающий потенциал для этого электрона, существующий в зоне проводимости Ge. Малый латеральный размер точек

снимает запрет на непрямую рекомбинацию в k -пространстве. С другой стороны, высокая поверхностная плотность квантовых точек (10^{12} – 10^{13} см⁻²) и возможность их складирования с использованием сверхтонких разделяющих подслоек Si позволяет получать сверхвысокую объемную плотность квантовых точек (до 10^{19} см⁻³), необходимую для получения достаточного модального усиления для реализации стимулированного излучения в Si. Образец со складированными квантовыми точками, полученными 0,7 нм внедрениями, показал сверхлинейный рост интенсивности фотolumинесценции, сопровождающийся сужением линий фотolumинесценции. Легирование Si-Ge структур донорной примесью позволяет кардинально увеличить интенсивность фотolumинесценции при высоких температурах наблюдения, препятствуя обеднению активной области слабо локализованными электронами.

Создание структур с квантовыми точками Ge/Si при помощи осаждения из газовой фазы

В работе [11] сообщается об исследованиях оптических свойств методом фотolumинесценции структур с квантовыми точками Ge/Si, сформированными при помощи осаждения из газовой фазы (CVD). Исследуемые образцы выращивались как при низком, так и при высоком давлении. В качестве источников использовались силан и герман, которые добавлялись в водород. Для образцов, выращенных при низких давлениях, температура выращивания составляла 600 °С, а давление газов около $5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Для образцов, осажденных при высоких давлениях в промышленном реакторе с радиационным нагревом, температура выращивания составляла 625 °С, а давление не превышало 100 Торр. Исследовались два типа структур: одиночный скрытый слой квантовых точек Ge и многослойная структура из десяти периодов квантовых точек Ge, разделенных барьерами Si толщиной 30 нм. Многослойная структура обладала хорошей однородностью свойств различных слоев, что было достигнуто регулированием общего количества Ge в каждом слое для компенсации уменьшения критической толщины, индуцированного полями напряжений, захороненных островков из предшествующих слоев. Данные фотolumинесценции подтверждают хорошую однородность свойств слоев. Образцы исследовались при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии, что позволило установить типичные латеральные размеры островков (100 нм) и типичные высоты островков (6 нм). Плотность островков для случая высокого и низкого давления составляла $6 \cdot 10^9$ см⁻³ и $2 \cdot 10^9$ см⁻³ соответственно. Островки имели формы lens или dome при круглом основании.

В работе [5] сообщается об изготовлении для исследования фотопроводимости меза-структур на основе квантовых точек, созданных методом осаждения из газовой фазы. Были изготовлены несколько многослойных структур (10–15 периодов) при различных концентрациях примеси в дырочном δ -легированном слое и при различном его расположении. Точки имели форму конуса и были вертикально упорядочены. Показано, что темновые токи снижаются при прямом легировании слоя квантовых точек, а при легировании барьерных кремниевых слоев темновые токи возрастают.

В работе [4] сообщается о создании в Китае установки для осаждения из газовой фазы при ультравысоком вакууме и успешном выращивании множественных квантовых ям SiGe/Si второго типа и самоорганизованных островков Ge/Si при помощи метода осаждения из газовой фазы при ультранизком давлении. Исследовались ростовые характеристики и спектры фотolumинесценции при различных температурах. Показано, что при определенных температурах накопление носителей в островках приводит к увеличению интенсивности фотolumинесценции, связанной с островками Ge.

Формирование наноразмерных структур Si-Ge путем ионной имплантации атомов Ge⁺

Достаточно естественной альтернативной технологической возможностью для создания структур с квантовыми точками Ge/Si помимо молекулярно-лучевой эпитаксии является ионная имплантация. Первые успешные эксперименты в этом направлении описаны в работе [6].

При внедрении ионов Ge⁺ в кремниевую подложку и последующем исследовании облученной поверхности при помощи атомно-силового микроскопа оказалось, что облученная поверхность становится шероховатой с явно выраженными наноразмерными неоднородностями. Существующие неоднородности при определенных режимах могут организовываться в параллельно расположенные вытянутые образования, которые могут представлять собой квантовые проволоки. Особенно очевидным такое упорядочение становится при использовании специальных режимов работы атомно-силового микроскопа (АСМ)), а также при проведении Фурье-анализа. Показано, что находящиеся вблизи поверхности атомы германия собираются в кластеры и формируют как образование шероховатости, так и немонотонный характер зависимости емкости от координаты. Более подробную и очевидную информацию о кластерообразовании дают результаты измерения состава в области кластера с помощью точечной Оже-спектроскопии. Показано, что кластеры обогащены атомами Ge, т.е. распределение внедренных атомов Ge является сугубо неоднородным. Общая картина по формированию кластеров Ge-Si практически идентична той, что наблюдается при создании таких систем с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. Проявление квантово-размерных свойств в этих структурах было обнаружено при исследовании спектра комбинационного рассеяния с выявлением характерных деталей.

Дальнейшее развитие эти исследования получили в работе [7], в которой приводятся первые результаты исследований методами оже-электронной микроскопии, атомно-силовой и растровой электронной микроскопии свойств самоорганизованных квантовых точек Ge/Si, сформированных методом ионно-лучевого синтеза. Обнаружено, что в имплантированных ионами германия слоях Si после их отжига появляется пространственно коррелированное распределение атомов Ge, в результате чего образуются области нанометровых размеров, обогащенные германием, в которых его концентрация на 10–12 % выше, чем в окружающей матрице твердого раствора SiGe. Оптические свойства слоев исследовались при помощи методов комбинационного рассеяния и фотолюминесценции. Обнаружен интенсивный пик фотолюминесценции в диапазоне длин волн 1,54–1,58 мкм при комнатной температуре.

В пластины кристаллического кремния p-Si ориентации (111) имплантировали ионы германия ⁷⁴Ge⁺ на сильноточном ускорителе SCI-218 «BALZERS». Дозы имплантации составляли $D = 5 \cdot 10^{16}, 10^{17} \text{ см}^{-2}$, энергии ионов $E = 50 \text{ кэВ}$. Для предотвращения эффектов каналирования падающий на кремниевую подложку ионный поток направлялся с отклонением 7° от нормального падения. После имплантации образцы подвергали фотонному импульсному отжигу при температуре 900 °С в атмосфере азота в течение 3 с. В результате подобного воздействия в тонком слое твердого раствора SiGe удалось сформировать области с повышенной концентрацией атомов Ge, протяженность которых составляла несколько десятков нанометров и высота – до 10 нм (наноразмерные структуры). Исследования локального элементного состава и оценки геометрических размеров и пространственного расположения квантовых точек в приповерхностной области использовали оже-спектрометр PHI-680 фирмы Physical Electronics (США). Ускоряющее напряжение первичных электронов составляло 10 кэВ, ток 10 нА, диаметр первичного пучка около 15 нм, глубина анализа не более 5 нм. Топографию поверхности изучали при помощи атомно-силового микроскопа Solver P47

фирмы NT-MDT. Спектры комбинационного рассеяния измерялись в геометрии обратного рассеяния с использованием линии возбуждения Ag^+ -лазера на длине волны 457,9 нм, возбуждение фотolumинесценции осуществлялось излучением He-Ne лазера (длина волны 632,8 нм, мощность 10–20 мВт/см²).

Химическое травление поверхности созданных структур позволило выявить упорядоченную по размерам структуру, рельеф которой обусловлен различием скоростей травления кремния и германия. При помощи АСМ-измерений показано, что структура состоит из областей, латеральные размеры которых составляют 40–60 нм, а высота 5–10 нм. С помощью метода электронной оже-спектроскопии был определен элементный состав подобных областей. Оказалось, что концентрация атомов германия в них на 10–12 % выше, чем в окружающем твердом растворе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (вне такой области) и составляет около 30 %. После отжига структур в их спектрах комбинационного рассеяния исчезли пики, связанные с рассеянием квантов света на поперечных (ТО) и продольных (ЛО) оптических фононах в аморфном материале SiGe, что свидетельствует об исчезновении аморфной фазы в отожженных образцах.

В работе [8] сообщается о самоорганизованном возникновении включений сферической формы в структуре SiGe/Si после ионной имплантации Ge с энергией 800 кэВ и последующего быстрого термического отжига. Включения имеют нанометровый размер и организуются в тонкие квантовые ямы SiGe в приповерхностной области (менее половины длины пробега ионов) имплантированного образца. Результаты объясняются в рамках модели, учитывающей различие по глубине профилей вакансией и междоузельных атомов, что обусловлено тем, что импульс отскакивающих атомов кремния направлен преимущественно вперед. Напряжения вокруг квантовых ям SiGe являются возможной причиной возникновения эффекта самоорганизации включений. В работе [9] сообщается о наблюдении включений сферической формы нанометрового размера, которые организованы в узкие имплантированные зоны. Образцы для измерений изготавливались при помощи МЛЭ и последующей имплантации As и Ge при энергии 1 кэВ. Включения образуются в слоях только после тепловой обработки с температурой выше 700 °С и являются стабильными вплоть до температур отжига 900 °С. Ионы мышьяка, имплантированные при похожих условиях, не приводят к формированию включений, но вызывают регулярные петли междоузельных дислокаций. Стадия образования ядра включения сопровождается сильной фотolumинесценцией в спектральном диапазоне 1,4–1,55 мкм, возникающей в напряженных слоях SiGe, содержащих вакансионные кластеры или малые включения.

Литература

1. Makarov A.G., Ledentsov N.N., Tsatsul'nikov A.F., et al. Optical properties of structures with ultradense arrays of Ge QDs in an Si matrix // *Semiconductors*. – 2003. – V. 37. – № 2. – P. 210-214.
2. Cirilin G.E., Werner P., Gosele G., et al. Optical properties of submonolayer germanium clusters formed by molecular-beam epitaxy in a silicon matrix // *Technical Physics Letters*. – 2001. – T. 27. – № 1. – С. 14-16.
3. Boucaud P., Sauvage S., Elkurdi M., Mercier E., Brunhes T., Thanh V. Le, Bouchier D. Optical recombination from excited states in Ge/Si self-assembled quantum dots // *Physical review B*. – 2001. – Vol. 64. – P. 155310 (1-6).
4. Yu J., Huang C., Cheng B., Zuo Y., Luo L., Wang Q. Type-II SiGe/Si MQWs (multi quantum wells) and self-organized Ge/Si islands grown by UHV/CVD system // *International Journal of Modern Physics B*. – 2002. – Vol. 16. – № 28-29. – P. 4228-4233.

5. Rappaport N., Finkman E., Boucaud P., Sauvage S., Brunhes T., Thanh V. Le., Bouchier D., Schacham S.E. Photoconductivity of Ge/Si quantum dot photodetectors // *Infrared physics & technology*. – 2003. – Vol. 44. – P. 513-516.
6. Gerasimenko N.N. Nanorazmernye struktury v implantirovannykh poluprovodnikakh // *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. – 2002. – V. 46. – № 5. – P. 30-41.
7. Parkhomenko Yu.N., Belogorokhov A.I., Gerasimenko N.N., et al. Properties of self-organized SiGe nanostructures formed by ion implantation // *Semiconductors*. – 2004. – V. 38, № 5. – P. 572-575.
8. Gaiduk P.I., Nylandsted Larsen A., Lundsgaard Hansen J., Wendler E., Wesch W. Self-assembling of nanavoids in 800-keV Ge-implanted multilayered structures // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67. – P. 235311 (1-4).
9. Gaiduk P.I., Nylandsted Larsen A., Lundsgaard Hansen J., Steinmann E.A. Nanovoids in MBE-grown SiGe alloys implanted in situ with Ge⁺ ions // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67. – P. 235310 (1-7).