

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Предельно плотные массивы наноструктур германия и кремния

А.А. Шкляев, М. Ичикава

В обзоре анализируются результаты исследования поверхностных процессов образования наноструктур германия и кремния. Рассмотрены закономерности зарождения трехмерных островков и релаксации напряженного двумерного слоя при гетероэпитаксии германия на кремнии, которые вызывают самопроизвольный рост островков. Окисление поверхности кремния перед осаждением германия или кремния кардинально изменяет механизм роста и приводит к созданию островков с предельно высокой плотностью $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и размерами менее 10 нм. Их свойства определяются эффектами пространственного квантования. Массивы этих островков, в свою очередь, образуют уникальную поверхность для роста на ней слоев кремния, способных излучать фотоны с длиной волны 1,5–1,6 мкм.

PACS numbers: 78.55.Ap, 81.07. – b, 81.16. – c

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200802b.0139

Содержание

1. Введение (139).
2. Самоорганизация слоев германия на поверхностях Si(111) 7×7 (141).
 - 2.1. Размер и плотность островков.
 - 2.2. Критический размер островков.
 - 2.3. Свидетельства распада двумерного слоя.
 - 2.4. Самоиндуцированный рост островков после зарождения.
 - 2.5. Нестабильность двумерных слоев германия на других гранях кремния.
 - 2.6. Влияние атомных ступеней на зарождение островков.
 - 2.7. Образование островков германия в окнах Si(111) в слое оксида кремния.
3. Образование островков германия на окисленной поверхности кремния (151).
 - 3.1. Размеры и структура островков.
 - 3.2. Причины эпитаксиального роста.
 - 3.3. Механизм зарождения.
 - 3.4. Оценка плотности.
 - 3.5. Локальная структура.
 - 3.6. Многослойные структуры островков германия в матрице кремния.
4. Рост кремния на окисленной поверхности кремния (157).
 - 4.1. Морфология и структура тонкого слоя кремния.
 - 4.2. Поверхностные процессы при образовании островков.
 - 4.3. Причины устойчивости островков.
 - 4.4. Плотность массива островков.

5. Излучательные свойства наноструктур германия и кремния (161).
 - 5.1. Фотолюминесценция наноструктур Ge/Si, выращенных различными методами.
 - 5.2. Условия образования nc-Si на слое островков германия.
 - 5.3. Наноструктуры Ge/Si, выращенные при высоких температурах.
 - 5.4. Слои nc-Si, выращенные на окисленной поверхности кремния.
 6. Заключение (167).
- Список литературы (167).

1. Введение

Создание полупроводниковых структур с новыми физическими свойствами является основной задачей нанотехнологии, имеющей целью расширение пределов применимости полупроводниковых материалов [1–4]. Ключевым направлением является уменьшение создаваемых структур до размеров, при которых эффекты пространственного квантования существенно изменяют их электронные свойства. Особое внимание уделяется структурам на основе кремния, составляющим элементную базу большинства современных электронных устройств. Обнаружение новых физических свойств в этих случаях позволяет создавать новые приборы, используя развитую технологию кремниевой микроэлектроники. Принципиально важной, но пока не решенной проблемой является создание структур кремния и германия/кремния с эффективностью оптических переходов достаточной для их применения в качестве источников излучения света. Повышение эффективности возможно благодаря эффектам пространственного квантования. Для проявления этих эффектов геометрические размеры наноструктур должны составлять около 10 нм и менее [1, 3]. Кроме этого требуется максимально высокая плотность их массивов.

Методы получения плотных массивов трехмерных наноостровков на поверхностях полупроводников обычно основываются на использовании процесса самоорга-

А.А. Шкляев. Институт физики полупроводников СО РАН, просп. акад. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Российская Федерация
Тел. (383) 330-85-91. Факс (383) 333-27-71
E-mail: shklyaev@thermo.isp.nsc.ru
Quantum-Phase Electronics Center, Department of Applied Physics, University of Tokyo and Japan Science and Technology Agency, CREST, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
Tel./Fax +81 3 5841 7903. E-mail: shklyaev@exp.t.u-tokyo.ac.jp
М. Ичикава. Quantum-Phase Electronics Center, Department of Applied Physics, University of Tokyo and Japan Science and Technology Agency, CREST, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
Tel./Fax +81 3 5841 7901. E-mail: ichikawa@ap.t.u-tokyo.ac.jp

Статья поступила 1 февраля 2007 г., после доработки 21 июня 2007 г.

низации при эпитаксиальном росте напряженных гетероструктур [1–6]. Механическое напряжение, возникающее из-за несоответствия постоянных решетки растущего слоя и подложки, вызывает переход от послойного двумерного роста к образованию трехмерных островков. С помощью такого механизма роста были получены различные наноструктуры для многих полупроводниковых материалов. Этот же подход реализуется и при гетероэпитаксии германия на кремнии [2, 6]. В случае осаждения германия на поверхность Si(001) при температурах около 500 °С двумерный рост смачивающего слоя сменяется образованием трехмерных островков, названных "хат"-кластерами (hut — хижина, шалаш) [7, 8]. Эти островки обладают наименьшим размером среди трехмерных островков германия, полученных на поверхностях кремния в режиме роста Странски–Крастанова (СК). Однако даже самые маленькие из них имеют размер не менее 20 нм в основании.

В данном обзоре на примере роста германия на поверхности Si(111) анализируется, почему образование островков размером менее 10 нм является невозможным при использовании перехода от двумерного к трехмерному росту в режиме СК. Причины этого кроются в кинетических факторах, определяющих механизм зарождения трехмерных островков в пересыщенном слое адатомов на поверхности упруго деформированного двумерного слоя германия. Релаксация поверхности после зарождения островков вызывает их самопроизвольный рост до размеров, значительно превышающих 10 нм.

Ограниченные возможности воздействия на самопроизвольный рост островков посредством подбора экспериментальных условий побудили развитие методов, основанных на модификации исходной поверхности кремния. Так, осаждение на поверхность кремния таких материалов, как углерод и мышьяк в количестве до одного монослоя существенно изменяет механизм последующего роста германия и позволяет получать островки размером менее 20 нм в основании с плотностью их массива около 3×10^{11} [9] и $5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ [10] соответственно. Наиболее сильные изменения механизма роста наблюдаются при использовании окисления поверхности кремния перед осаждением германия. В этом случае рост германия начинается сразу с зарождения трехмерных островков (без образования смачивающего слоя германия) с предельно высокой плотностью их массива, около $2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, и размерами до 10 нм [11]. Закономерности этого процесса детально рассматриваются в данном обзоре.

Гомоэпитаксиальный рост кремния происходит послойно посредством движения атомных ступеней как изначально существовавших на поверхности, так и вновь образующихся в результате зарождения двумерных островков на террасах атомных ступеней [12–14]. Этот механизм используется для создания квантовых ям и сверхрешеток посредством роста дельта-легированных слоев кремния в матрице кремния [15], а также различных поверхностных фаз [16]. При росте кремния на кремнии не возникает новых упругих деформаций решетки, а значит, и условий для образования трехмерных островков. Использование окисленной поверхности кремния для их получения является необходимым. Трехмерные островки кремния зарождаются на окисленной поверхности с плотностью массива более высокой, чем у

островков германия. Интересно, что при температурах около 640 °С и выше пленка оксида кремния полностью десорбируется с поверхности в течение стадии роста островков, тогда как сами трехмерные островки кремния образуются на поверхности и при более высоких температурах [17]. Использование окисленной поверхности кремния в принципе позволяет создавать легированные островки кремния в матрице кремния, если легирование происходит в процесс роста на стадии формирования трехмерных островков.

Роль механических напряжений в формировании наноструктур размером 10 нм и менее является несущественной по сравнению с кинетикой прямых межатомных взаимодействий и образованием локальных межатомных связей. Определяющими являются такие процессы, как поверхностная диффузия, зарождение островков и встраивание осаждаемых атомов в предпочтительные участки поверхности для обеспечения ее селективного роста. Реакции осаждаемых атомов с промежуточными покрытиями, создающими условия для зарождения островков, являются важными только на самой начальной стадии роста. Полусферическая форма образующихся островков размером до 10 нм свидетельствует о слабом влиянии на нее как кристаллической подложки кремния, так и сил, направленных на образование огранки посредством энергетически выгодных плоскостей. Появление огранки наблюдается только у островков кремния размером около 10 нм и более, выращенных при температурах выше 570 °С, когда количество остатков пленки оксида кремния на поверхности является незначительным [17].

Окисленная поверхность кремния, покрытая смесью эпитаксиальных и неэпитаксиальных трехмерных островков германия или кремния, является уникальной для последующего роста на ней слоев кремния. Осаждение атомов кремния приводит к продолжению роста трехмерных островков и к их коалесценции. При этом образуется слой, содержащий участки кремния с высокой концентрацией дефектов упаковки. Высокотемпературный отжиг формирует наноструктурированный кремний, состоящий из кластеров кристаллического кремния, разделенных участками с системой кристаллических дефектов, играющих роль квантовых ям с более узкой запрещенной зоной (около 0,8 эВ). Такие слои кремния способны эффективно излучать свет в практически важном диапазоне длин волн 1,5–1,6 мкм [18], который широко используется в оптоволоконных средствах связи.

Образование наноструктур германия и кремния с размерами в диапазоне 1–100 нм изучалось на установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), оснащенной оборудованием для сканирующей отражательной электронной микроскопии (СОЭМ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Конструкция установки позволяла получать изображения поверхности одновременно всеми этими методами во время роста слоев, а также проводить их исследование методом EDX-спектроскопии (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) после окончания роста. В отдельной камере выращивались наноструктуры кремния для их исследования методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) и спектроскопии характеристических потерь энергии медленными электронами. Наноструктуры на подложках кремния большого размера выращивались на другой специально сконструирован-

ной установке МЛЭ для их последующего изучения методами фотolumинесценции (ФЛ), электролюминесценции и спектроскопии тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей, а также просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

2. Самоорганизация слоев германия на поверхностях $\text{Si}(111)7 \times 7$

Рост германия на кремнии сопровождается появлением упругих деформаций, возникающих из-за несоответствия постоянных решетки подложки и растущего слоя. Частичное уменьшение этих деформаций происходит благодаря переходу от послойного роста к образованию трехмерных островков [7, 19–23]. Гетероэпитаксиальный рост с таким переходом называют режимом Странски–Крастанова. Важно, что уменьшение деформаций при этом может реализоваться без внедрения дислокаций [21, 24, 25]. Спонтанное образование трехмерных островков при переходе от двумерного к трехмерному росту было использовано как уникальный механизм для создания наноструктур [1–8, 24, 26, 27]. При росте германия на кремнии происходит образование островков довольно большого размера с основанием от 30 до 100 нм и от 30 до 600 нм на поверхностях $\text{Si}(111)$ [23, 28] и $\text{Si}(001)$ [7, 29] соответственно. Островки германия на $\text{Si}(111)$ проявляют тенденцию к упорядочению во время роста [30, 31]. Кроме того, известно, что размер и форма образующихся островков зависят от температуры [7, 24, 32–34]. Наличие температурной зависимости свидетельствует об определяющем влиянии кинетики поверхностных процессов на формирование морфологии поверхности при росте. Понимание ее роли в самопроизвольном образовании островков является необходимым при создании наноструктур с заданными размерами.

Процесс спонтанного образования островков детально исследован и теоретически описан в терминах минимизации свободной энергии, включающей энергию упругих деформаций, для случаев, когда растущие слои приобретают термодинамически равновесную морфологию независимо от значений кинетических параметров поверхностных процессов при росте. Для случая германия на кремнии построенные модели распределения упругих напряжений предсказывают регулярное расположение трехмерных островков на расстояниях около 100 нм как в латеральном направлении, так и в направлении роста при создании многослойных структур [35–37]. Однако теоретические модели требуют искусственного введения дополнительных параметров для учета причин образования поверхностных структур с меньшими характерными расстояниями. К такому случаю относятся, например, поверхности, покрытые хат-кластерами германия на $\text{Si}(001)$, и их эволюция к равновесной форме, состоящей из больших пирамидальных и куполообразных островков [36].

Другой подход к описанию образования островков состоит в использовании теории скоростей реакций, которая описывает взаимодействия поверхностных атомов [38–41]. Этот подход не предсказывает самого факта перехода от двумерного к трехмерному росту, однако его применение оправдано, когда роль кинетических параметров процессов зарождения и роста трехмерных островков является существенной в механизмах, формирующих морфологию поверхности. Обобщенная экспе-

риментальная информация о поверхностных процессах содержится в зависимостях плотности островков от температуры роста, скорости осаждения и величины покрытия [42].

Из ранних работ известно, что рост германия на поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ начинается с образования двумерного слоя, который при покрытиях около двух бислоев (БС) ($1 \text{ БС} = 2 \text{ монослоя (МС)} \approx 1,57 \times 10^{15} \text{ атомов см}^{-2}$ на $\text{Si}(111)$) подвергается реконструкции со сверхструктурой 5×5 . Переход от двумерного к трехмерному росту происходит при покрытиях между двумя и тремя бислоями в зависимости от температуры роста [20, 22, 28]. Этот переход характеризуется довольно внезапным появлением трехмерных островков [22, 28], которые приобретают форму скошенных четырехгранных пирамид с гранями $\{113\}$ на боковых сторонах [22]. Такая форма островков наблюдалась при температурах роста от 350 до 450 °C [28]. Большие покрытия германия характеризуются образованием островков большего размера, но с плоской вершиной, имеющей ориентацию (111) со сверхструктурой 7×7 [22]. Можно отметить, что наблюдались и другие грани на боковых сторонах островков, такие как $\{133\}$, $\{112\}$ и $\{122\}$, которые образовывались на больших плоских островках после осаждения 25 БС [20]. В данном разделе обзора приводятся данные о зарождении и росте трехмерных островков германия на поверхности $\text{Si}(111)$ при покрытиях вблизи перехода от двумерного к трехмерному росту.

2.1. Размер и плотность островков

На рисунке 1 приведены СОЭМ-изображения поверхности после нанесения 3,5 БС германия при трех температурах. Форма островков зависит от температуры роста [34]. Островки пирамидальной формы с фасетками $\{113\}$ на боковых гранях [28] назовем высокими для их отличия от плоских островков, которые образуются в области более высоких температур. Высокие островки имеют форму юлы на СОЭМ-изображениях, как видно на рис. 1б. Это связано с тем, что в методе СОЭМ используется скользящий угол падения пучка электронов к поверхности, при котором изображение островка состоит из его реальной верхней части и его тени, представляющей нижнюю часть изображения. Высокие островки образуются на поверхности при температурах от 380 до 450 °C (рис. 1а). Совместное образование высоких и плоских островков наблюдается в среднем интервале температур приблизительно от 450 до 580 °C (рис. 1б). Плоские островки с основанием большого размера формируются при температурах выше 580 °C (рис. 1в). Поверхность между островками подвергается реконструкции со сверхструктурой 5×5 [34], которая является типичной для псевдоморфных слоев германия на поверхности $\text{Si}(111)$ [22]. Рисунок 1г показывает, что плотность островков N изменяется приблизительно на три порядка при изменении температуры от 380 до 690 °C. Отметим, что наклон температурной зависимости немного различается на участках высоких и низких температур.

Информация о процессе зарождения островков содержится в форме зависимости плотности островков от потока атомов F , падающего на поверхность. Рисунок 2 показывает, что плотность островков значительно выше при большем потоке атомов германия. При этом соотношение между числом высоких и плоских островков от

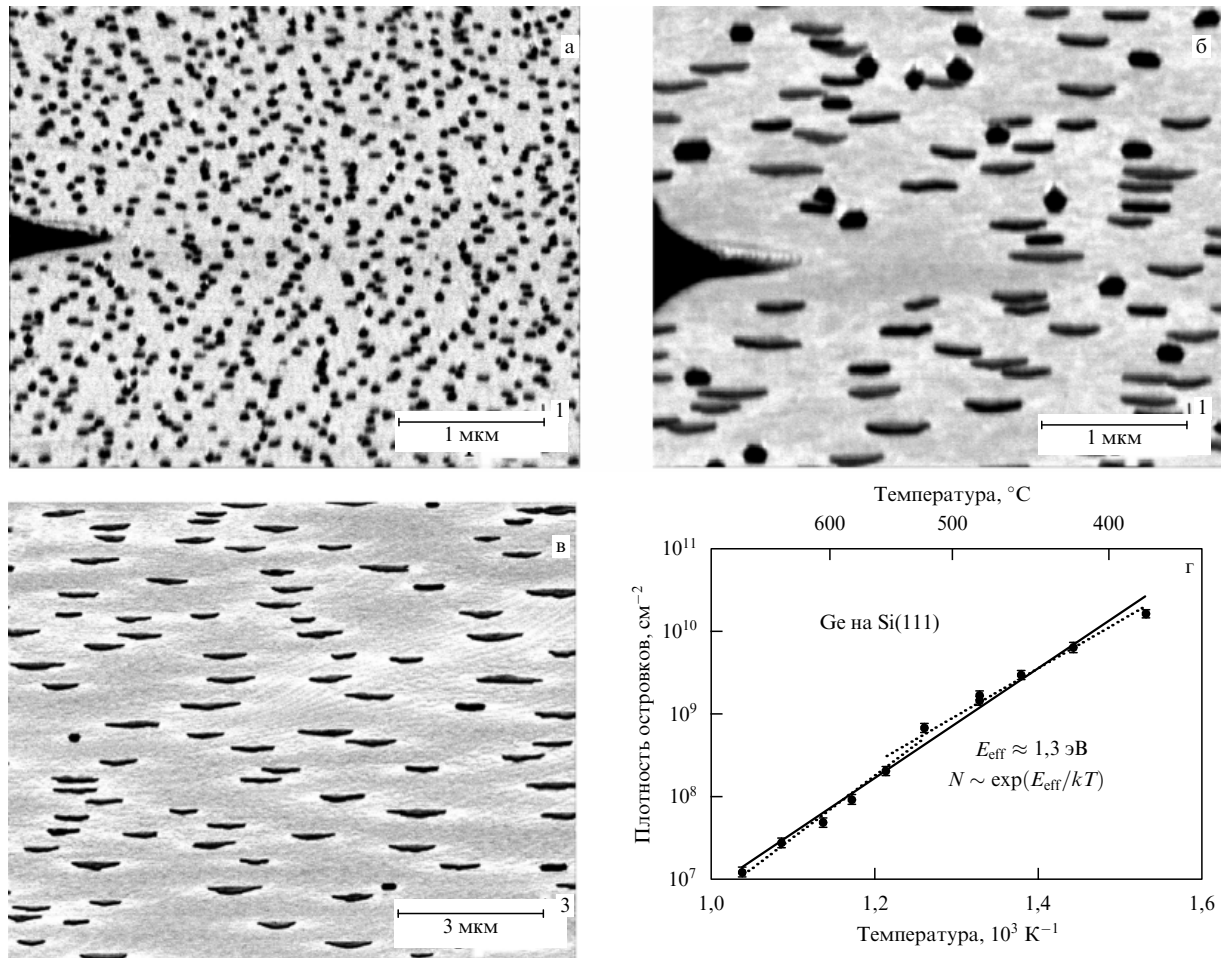


Рис. 1. СЭМ-изображения подложки Si(111), покрытой трехмерными островками германия, полученными после осаждения 3,5 БС германия со скоростью $0,24 \text{ БС мин}^{-1}$ при температурах: (а) 420, (б) 500 и (в) 580 °С. (г) Соответствующая температурная зависимость плотности трехмерных островков германия. Сплошная линия представляет аппроксимацию экспериментальных данных одной экспоненциальной функцией во всем температурном диапазоне. Пунктирные линии показывают аппроксимации отдельно для областей высоких и низких температур.

величины потока не зависит. Зависимость плотности островков от потока была определена для двух температур (рис. 2в, см. также формулы (1)–(3)). Аппроксимация этих данных с помощью степенной функции дала величины показателей степени $p \approx 0,77$ и $0,79 \pm 0,01$ для 480 и 580 °С соответственно [34]. Различие в значениях показателя степени показывает, что размер критических островков увеличивается при большей температуре роста. Этот результат находится в согласии с наклоном кривых температурной зависимости плотности островков на рис. 1г, где больший наклон при более высокой температуре соответствует критическим островкам большего размера.

Поскольку плоские островки и высокие островки образуются одновременно в широком интервале температур, то была проверена возможность их трансформации из одной формы в другую в результате отжига. Исследования показали, что форма островков при отжиге не меняется. Следует также отметить, что одиночные атомные ступени на исходной поверхности кремния не оказывают влияния на вероятность зарождения и форму островков германия. С помощью СТМ было обнаружено, что высокие островки несколько изменяют свою форму по мере роста так, что их геометрический

фактор (отношение высоты островка к длине его основания) уменьшается [28]. Вышеизложенные данные показывают, что не найдено различий в процессе зарождения высоких и плоских островков и что различия в их форме появляются на стадии их роста.

Плотность островков достигает насыщения в короткий промежуток времени после появления первых островков (рис. 3). При величине потока атомов германия около $0,24 \text{ БС мин}^{-1}$ плотность островков достигала насыщения в интервале покрытий от 3,0 до 3,1 БС при температурах роста ниже 500 °С [34]. Это наблюдение согласуется с результатами других исследований, в которых появление трехмерных островков было охарактеризовано как внезапное [22, 28]. Таким образом, зависимости плотности от температуры и потока атомов, приведенные соответственно на рис. 1г и 2в, были получены для островков с плотностью в насыщении. Это обстоятельство было учтено при выборе адекватной теоретической модели для описания процесса зарождения островков.

2.2. Критический размер островков

Теория зарождения и роста островков на поверхности кристаллов нашла успешное применение для случаев,

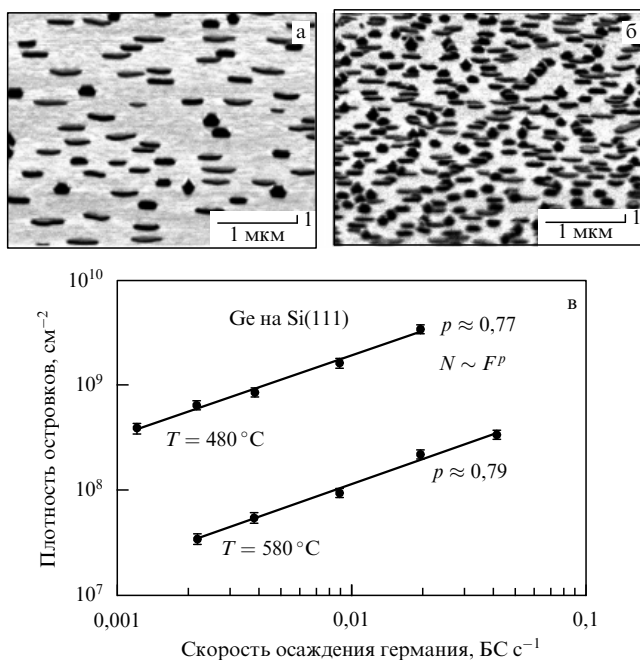


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности с трехмерными островками германия, выращенными при 480 °C на Si(111) при двух величинах потока германия: (а) 0,06 и (б) 0,6 БС мин⁻¹. (в) Зависимость плотности островков от потока атомов германия F . Осаждение германия проводилось до покрытия 3,5 БС при температурах 480 и 580 °C.

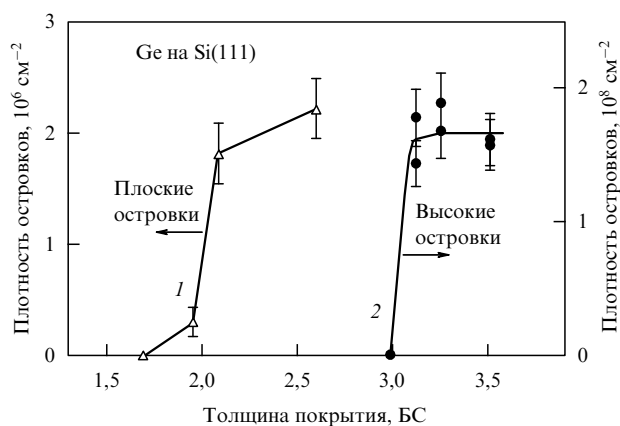


Рис. 3. Зависимость плотности островков от покрытия. (1) Большие плоские островки, появившиеся после осаждения двумерного слоя германия при 480 °C и последующего отжига при 700 °C и (2) высокие островки, образованные в результате осаждения германия при величине потока 0,24 БС мин⁻¹ и 480 °C. Указанная на рисунке ошибка измерений отражает различие плотности островков на разных участках поверхности.

когда островки критического размера являются маленькими, состоящими из нескольких атомов. Основным результатом теории, который обычно используется при анализе экспериментальных данных, является выведение простых соотношений между плотностью стабильных островков и параметрами процесса роста, такими как величина падающего потока атомов, размер "критического" островка, коэффициент поверхностной диффузии и энергия отрыва атома от островка критического размера [38–41]. Эти соотношения были получены для нескольких возможных случаев ранней стадии роста.

Размер критического островка является ключевым параметром теории и характеризует процесс роста следующим образом. Появление островков уменьшает концентрацию адатомов на поверхности за счет их расхода на рост зародившихся островков. Случай, когда зарождение островков происходит только на начальной стадии роста, означает, что процесс зарождения является очень чувствительным к концентрации адатомов. Это возможно, когда критический островок является большим, и сниженной концентрации адатомов становится недостаточно для образования новых зародышей критического размера. В случае, когда критические островки являются маленькими, высокая плотность адатомов для их зарождения не требуется. Тогда вероятность зарождения маленьких островков остается значительной, даже если плотность адатомов уменьшается. Рост германия на поверхности Si(111) характеризуется внезапным появлением островков [22, 28] с плотностью, соответствующей насыщению (см. рис. 3) [34]. Это свидетельствует о том, что критические островки сравнительно большие.

В рамках теории скоростей реакций было получено выражение для плотности островков [39–41]

$$N \sim \left(\frac{F}{D}\right)^p \exp\left(\frac{pE_i}{kT}\right), \quad (1)$$

где F — плотность потока атомов на поверхность, D — коэффициент диффузии адатомов, E_i — работа, совершаемая при диссоциации критического островка на отдельные адатомы, и показатель степени p является функцией параметров роста, таких как размерность зарождающихся островков и число атомов i в островке критического размера. Для определения размера критических островков из экспериментальных данных можно использовать соотношение между N и F :

$$N \sim F^p. \quad (2)$$

Как показано выше, зависимость плотности островков N от плотности потока атомов (рис. 2в) была получена для N в насыщении и на стадии роста вдали от начала коалесценции островков. Это соответствует квазистационарному режиму, и для случая полной конденсации с образованием трехмерных островков показатель степени p был получен в виде [39, 40]:

$$p = \frac{i}{i + 2,5}. \quad (3)$$

Для данных, приведенных на рис. 2в, формула (2) дает усредненный размер критических островков величиной 8,4 и $9,4 \pm 0,5$ атомов для 480 и 580 °C соответственно. Этот результат показывает наличие небольшого увеличения числа атомов i с увеличением температуры у критических островков германия на Si(111). Такое температурное поведение i является обычным [43–45], поскольку при более высоких температурах требуются критические островки большего размера, так как они более стабильны. Хотя для образования двумерных островков применимость выражения типа (3), дающего критические островки большого размера, была поставлена под сомнение [41], в нашем случае возможность существования больших i согласуется на качественном уровне со следующими особенностями процесса роста. Зарождение островков начинается только после формирования пересыщенного двумерного слоя германия тол-

щиной около трех бислоев (см. рис. 3) [22, 34]. Как будет показано ниже, этот двумерный слой частично распадается после зарождения трехмерных островков. Кроме того, в ходе осаждения германия островки появляются внезапно [22, 28] с плотностью, соответствующей насыщению (см. рис. 3) [46]. Необходимость образования критических островков большого размера соответствует малым значениям предэкспоненциального множителя константы реакции зародышеобразования и может быть связана со значительными структурными превращениями при переходе от двумерного к трехмерному росту. Отметим, что Воигтландер с коллегами [47] определил, что размер критических островков составляет около шести атомов для зарождения двумерных островков при росте кремния на Si(111). Авторы предположили, что такие критические островки требуются для зарождения бислоя, тогда как для зарождения островков монослоя при эпитаксии кремния на Si(001) достаточно критических островков значительно меньшего размера. Размер критических островков величиной 9 атомов был определен для роста германия на Si(111) из GeH₄. При этом стабильные кластеры размером 10 атомов наблюдались с помощью СТМ [48].

Полученные результаты соответствуют следующему сценарию перехода от двумерного к трехмерному росту. По мере увеличения толщины двумерного слоя германия до трех бислоев, упругие напряжения достигают такой величины, при которой встраивание адатомов в двумерный слой становится энергетически невыгодным. В результате происходит возрастание концентрации адатомов, и становится возможным образование зародышей большого размера. Эти зародыши растут как трехмерные, так как двумерный рост энергетически невыгоден. После зарождения островков происходит уменьшение концентрации адатомов за счет их расхода на рост островков, и зарождение новых островков не происходит.

Энергетические характеристики поверхностных процессов, действующих при зарождении островков германия, могут быть оценены из температурной зависимости плотности островков. В нашем случае действует соотношение

$$N \sim \exp \left[\frac{E_i + iE_d}{(i + 2,5)kT} \right], \quad (4)$$

где E_i — работа, требуемая для диссоциации островка критического размера на отдельные адатомы, и E_d — энергия активации диффузии адатомов германия. В дальнейшем мы пренебрежем небольшим увеличением размера критического островка с температурой и примем его равным $i = 9$ во всем исследованном температурном интервале. Описание температурной зависимости плотности островков соотношением $N \sim \exp(E_{\text{eff}}/kT)$ дает параметр $E_{\text{eff}} = 1,3$ эВ, как показано на рис. 1г. Если величина $\Delta E_i = E_i - E_{i-1}$ является работой, необходимой для отрыва одного атома от островка размером i , то для больших островков мы можем предположить, что ΔE_i не зависит от i и $E_i = i\Delta E$. С учетом этого предположения из уравнений (3) и (4) получаем

$$(\Delta E + E_d)p = E_{\text{eff}}. \quad (5)$$

Энергия активации для диффузии адатомов германия на поверхности Ge(111)c(2 × 8) была рассчитана теоретически [49].

Найдено, что наиболее предпочтительный маршрут диффузии проходит через два состояния, различающихся потенциальной энергией на величину около 0,6 эВ. Кроме того, при движении по этому маршруту атом преодолевает энергетический барьер величиной 0,2 эВ. В сумме это дает энергию активации диффузии около 0,8 эВ [49]. Используя эту величину для E_d и полагая $p \approx 0,78$ (рис. 2в), согласно уравнению (5) определяем, что для нашего случая $\Delta E \approx 0,9$ эВ. Соответствующая энергия активации отсоединения атома германия от островка с учетом необходимости преодоления энергетического барьера величиной также около 0,2 эВ ($E_{\text{det}} = \Delta E + 0,2$ эВ) получается равной 1,1 эВ. Отметим, что эта энергия активации находится вблизи 1 эВ, т.е. величины, полученной экспериментально с помощью полевого ионного микроскопа [50, 51] и дифракции электронов низких энергий [52] для поверхности Ge(111) в процессе ее релаксации путем отрыва и диффузии адатомов.

Образование трехмерных островков ослабляет упругие напряжения в двумерном эпитаксиальном слое германия на кремнии. Форма островков может характеризовать механизм релаксации этих напряжений. Для случая когерентно напряженных островков, т.е. островков, чье появление уменьшает напряжения без внедрения дислокаций, теоретическая модель [53] предсказывает, что в идеале энергия напряжения уменьшается, когда по мере увеличения покрытия когерентные островки приобретают форму шара, сидящего поверх двумерного слоя. Такая форма островков создает наименьшую область соприкосновения с подложкой. В нашем случае появление высоких островков с относительно малой областью соединения происходит, вероятно, без образования дислокаций [54]. Образование при высоких температурах плоских островков с большим размером основания может сопровождаться появлением сетки дислокаций [25, 55] на границе между островком и подложкой. Заметим, что для описания процесса зарождения островков была использована теория, которая не учитывает энергию упругой деформации решетки. Действие этой деформации направлено на уменьшение работы ΔE на величину, которая соответствует уменьшению энергии деформации в результате отсоединения атома германия от напряженного островка.

2.3. Свидетельства распада двумерного слоя

В данном разделе приведены прямые свидетельства того, что двумерные слои германия на поверхностях кремния являются нестабильными и частично распадаются после зарождения трехмерных островков. Этот распад инициирует самопроизвольный рост островков даже в отсутствие внешнего потока атомов германия. Образование нестабильных фаз является общим свойством роста в режиме СК при эпитаксии германия на поверхностях кремния. Это свойство возникает из-за конкуренции между кинетикой зарождения и роста островков и образованием термически стабильной морфологии поверхности.

Рисунки 4а–в показывают изображения поверхности Si(111), покрытой трехмерными островками германия при условии, когда нагрев образца был прекращен в течение нескольких секунд после окончания осаждения 3,1 БС германия. Последующий отжиг структуры при

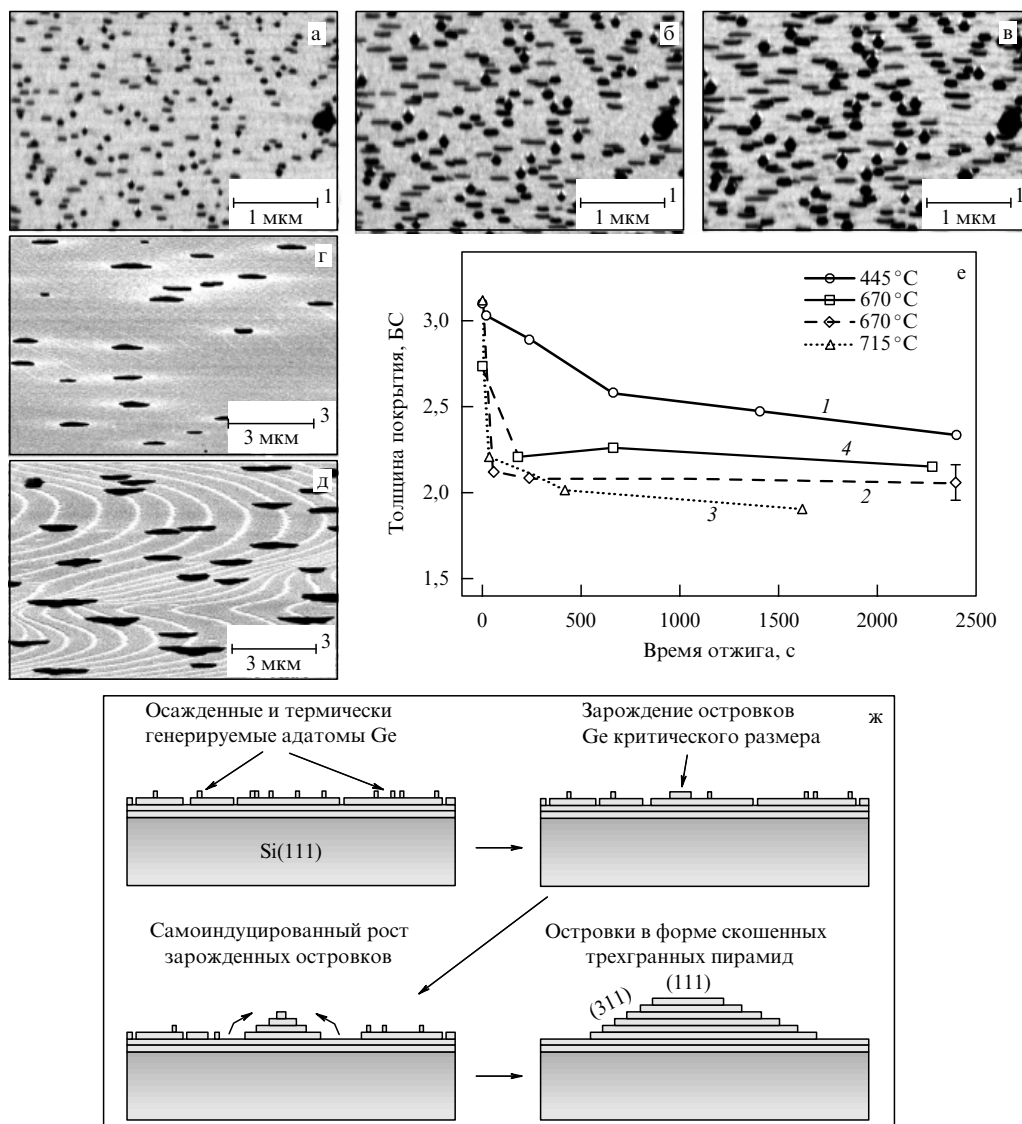


Рис. 4. (а–в) СЭМ-изображения поверхностей с трехмерными островками германия на Si(111), полученными после осаждения 3,1 БС германия при 480 °С (а) и последующих отжигах при 480 °С в течение 10 мин (б) и 25 мин (в). На всех изображениях показан один и тот же участок поверхности, на котором большой островок в правой части, являющийся частицей карбида кремния, использовался как метка. (г, д) СЭМ-изображения поверхностей с большими плоскими островками германия, появившимися (г) после осаждения приблизительно 2,7 БС германия на Si(111) при 510 °С и последующего отжига в течение 15 мин при этой же температуре и (д) после дополнительного отжига в течение 10 мин при 650 °С. (е) Зависимость толщины двумерного слоя германия между островками от времени отжига, измеренная для нескольких температур отжига. Кривые 1–3 получены для поверхностей с трехмерными островками германия, образовавшимися во время осаждения около 3,1 БС германия, т.е. еще до начала отжига, при температурах 445 °С (1) и 480 °С (2, 3). Кривая 4 получена для больших плоских островков, образовавшихся в результате осаждения 2,7 БС германия при 480 °С и последующего отжига в течение 3 мин при 670 °С (соответствует точке $t = 0$). (ж) Схематическая иллюстрация зарождения островков германия на Si(111) и их самоиндуцированный рост за счет поглощения 1 БС двумерного слоя германия.

480 °С в течение 10 мин приводит к значительному увеличению размера островков, тогда как их число остается неизменным (рис. 4б). Дополнительный отжиг вызывает дальнейший рост островков (рис. 4в). Увеличение размера островков при отжигах может происходить только за счет германия, диффундирующего к островкам с окружающих участков поверхности. Это означает, что толщина двумерного слоя германия вокруг островков должна уменьшаться. Это также означает, что в присутствии зародившихся трехмерных островков двумерный слой германия является термически нестабильным. Отметим, что увеличение размера трехмерных островков при отжигах наблюдается и при более низких температурах, таких как 380 °С [46].

3 УФН, т. 178, № 2

Термическая стабильность двумерных слоев германия зависит от толщины покрытия. При покрытиях от 2,0 до 2,6 БС слои термически стабильны до температуры 550 °С. После их отжига при более высоких температурах наблюдается образование небольшого количества больших плоских островков (кривая 1 на рис. 3). Температура отжига, при которой начинается образование трехмерных островков, уменьшается с ростом толщины покрытия германия. Рисунок 4г показывает островки на поверхности, покрытой германием, толщиной 2,7 БС, полученной после отжига при 510 °С в течение 15 мин. Поскольку участки поверхности, покрытые более толстым слоем германия, дают более темное поле на ОЭМ-изображениях, то наличие светлых участков вокруг

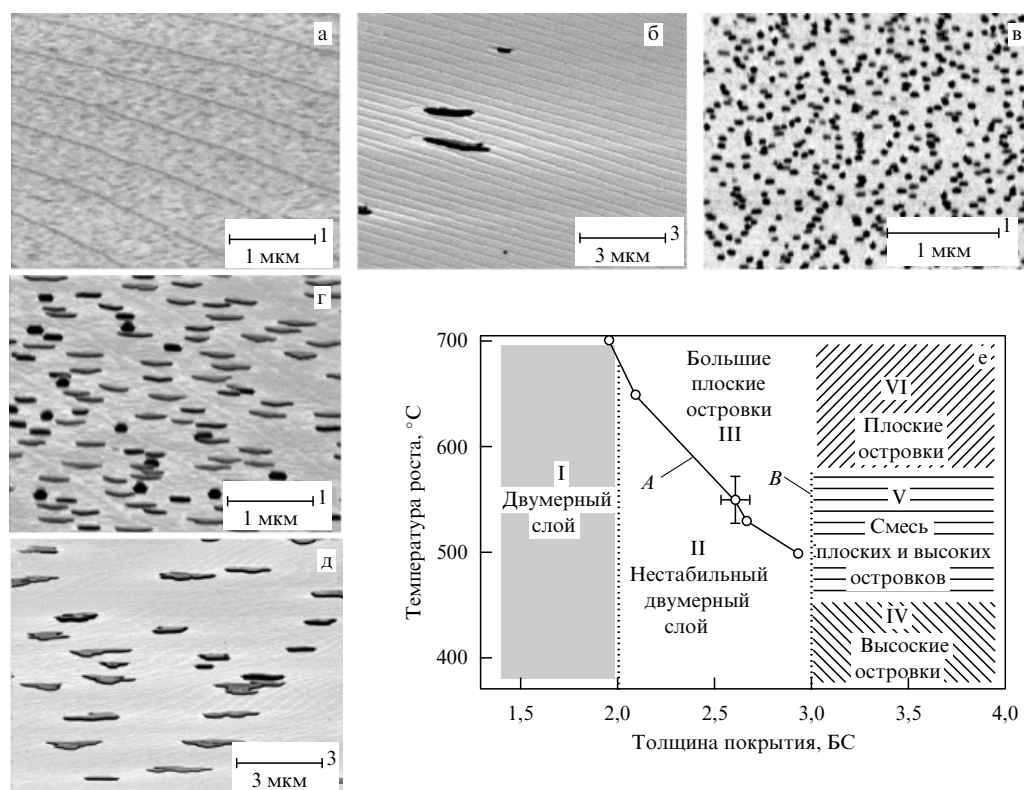


Рис. 5. СОЭМ-изображения слоев германия на Si(111), полученных после осаждения: (а) 2 БС при 510 °С, (б) 2 БС при 510 °С и последующего отжига при 705 °С в течение 10 мин, (в) 3,5 БС при 420 °С, (г) 3,7 БС при 510 °С и (д) 3,5 БС при 650 °С. (е) Диаграмма образования поверхностных структур германия на Si(111). СОЭМ-изображения соответствуют следующим областям на диаграмме: I (а), II (б), IV (в), V (г), VI (д) и III (рис. 4д). Линии А и В показывают границы между областями.

островков на рис. 4г свидетельствует об уменьшении толщины покрытия в результате диффузии германия к островкам. Дальнейший отжиг при более высокой температуре вызывает рост плоских островков до размера 3 мкм в основании и образование светлых и темных полос вдоль атомных ступеней (рис. 4д). Светлые полосы более тонкого слоя германия располагаются вдоль верхнего края атомной ступени. Такая структура двумерного слоя является термически стабильной. Трехмерные островки как высокие, так и большие плоские, тоже термически стабильны и не трансформируются один в другой при отжигах до 700 °С.

Уменьшение толщины германия на участках поверхности между трехмерными островками в результате отжига было измерено с помощью метода EDX-спектроскопии с использованием пучка электронов, сфокусированного до 4 нм в диаметре. Рисунок 4е показывает, что уменьшение толщины двумерного слоя германия между островками происходит быстрее при более высоких температурах отжига, при этом равновесные слои имеют толщину около 2 БС. Поскольку при температурах до 550 °С островки начинают образовываться на поверхности при покрытии около 3,0 БС, то его отличие по толщине от равновесного слоя означает, что около 1 БС двумерного слоя германия тратится на образование трехмерных островков [46].

Рисунок 5 показывает СОЭМ-изображения слоев германия на поверхности Si(111), полученных в разных экспериментальных условиях [56]. Изображение двумерного слоя германия на рис. 5а содержит линии, соответствующие атомным ступеням, и маленькие более темные

участки на террасах ступеней, представляющие двумерные островки. Температурная стабильность двумерных слоев германия, осажденных при температуре от 380 до 550 °С, зависит от их толщины. Покрытия германия толщиной до 1,9 БС остаются в виде двумерного слоя при отжигах при 700 °С. Область таких покрытий обозначена цифрой I на диаграмме 5е. Двумерный слой германия толщиной от 2 до 3 БС является термически нестабильным. Область температур отжига и покрытий, при которых осажденный германий остается в виде двумерного слоя после отжига в течение 10 мин, обозначена на диаграмме цифрой II. Отжиг при более высоких температурах вызывает появление больших плоских островков германия и двумерных полос германия вдоль атомных ступеней (рис. 5б). Кривая А на рис. 5е в координатах температуры отжига и величины покрытия описывает границу между термически стабильными структурами и структурами, изменяющимися при отжиге. Другими словами, кривая А показывает величину минимальной температуры, при которой большие плоские островки появляются на поверхности после отжига в течение 10 мин. Морфология поверхности такая же, как на рис. 5б, образуется, когда осаждение германия проводится непосредственно при условиях, соответствующих области III на рис. 5е. Кривая А показывает, что минимальная температура отжига уменьшается по мере того, как величина покрытия германия возрастает. Эта зависимость согласуется с данными, полученными Мари с коллегами с помощью метода ДБЭ [20].

При температурах роста ниже 550 °С трехмерные островки германия появляются на Si(111), когда покры-

тие германия превышает 3 БС. Это покрытие показано в виде границы *B* на рис. 5е. Область условий, при которых на поверхности образуются только высокие островки, обозначена цифрой IV на рис. 5е. Сосуществование высоких и плоских островков наблюдается в области V. Появление больших плоских островков является преобладающим при температурах роста выше 580 °С (область VI на рис. 5е). Отметим, что поверхности, показанные на рис. 4д и 5д, имеют одинаковую морфологию. По этой причине области III и VI на рис. 5е не разделены посредством продолжения границы *B* в область высоких температур. Полученная диаграмма описывает условия образования разных структур германия на Si(111) в зависимости от покрытия и температуры вблизи перехода от двумерного к трехмерному росту.

2.4. Самоиндуцированный рост островков после зарождения

Морфология поверхности, созданная ростом за счет атомов германия, поступающих из внешнего источника, трансформируется в равновесную форму при последующих отжигах. В значительной мере эта трансформация происходит посредством генерации и диффузии адатомов. Частичный распад двумерного слоя после зарождения трехмерных островков является процессом, аналогичным "релаксации по Оствальду" (Ostwald ripening), при которой различие в плотности термически генерированных адатомов на участках вблизи маленьких и больших островков приводит к росту больших островков, тогда как маленькие островки уменьшаются в размере и исчезают [57]. Промежуточное образование термически нестабильного двумерного слоя германия в нашем случае, вероятно, возникает из-за большого размера критических островков. В отсутствие внешнего потока атомов германия плотность адатомов на поверхности, термически генерируемых нестабильным двумерным слоем, является недостаточной для зарождения трехмерных островков при толщинах германия до 3 БС и температурах до 500 °С. Как следствие этого, изменение морфологии поверхности при отжиге развивается по другому пути. Известно, что при высоких температурах на границе между германием и кремнием легко образуются дислокации несоответствия [58, 59]. Их образование в месте расположения островка приводит к уменьшению в нем упругих напряжений посредством появления пластической деформации. Уменьшение упругих напряжений открывает возможность для продолжения двумерного роста и приводит к созданию большого плоского островка [28, 53, 58]. Этот процесс не требует высокой плотности адатомов и поэтому может происходить в отсутствие внешнего потока атомов германия. В этом случае морфология поверхности не зависит ни от температуры отжига, ни от величины потока атомов при нанесении германия.

В разделе 2.3 было показано, что стабильной структурой германия на Si(111) является двумерный слой толщиной до 2 БС. Этот слой стабилизирован реконструкцией со сверхструктурой 5×5 . При больших покрытиях количество германия, превышающее два бислоя, расходуется на рост трехмерных островков после их зарождения (рис. 4ж). При температурах ниже 500 °С и покрытиях выше 3 БС происходит преимущественное зарождение высоких когерентных островков. Их плотность и соответственно размер имеют сильную зависимость от

температуры роста, а также от потока атомов германия [34]. Наличие этих зависимостей свидетельствует о том, что результирующая морфология поверхности определяется кинетическими параметрами процессов зародышеобразования и роста.

При эпитаксии напряженных слоев рост трехмерных островков сразу после их зарождения происходит за счет присоединения атомов из пересыщенного слоя адатомов, обычно создаваемого внешним потоком [57]. Расчет показывает, что напряженные слои имеют более высокую равновесную концентрацию адатомов по сравнению с ненапряженными слоями [60]. Рост островков посредством поглощения избыточной концентрации адатомов происходит быстро, даже если внешний поток атомов прекращается. Это свойство процесса зарождения, требующее пересыщения, делает практически невозможным контролируемое создание очень маленьких островков с размерами чуть больше критического зародыша. Кроме того, нестабильность и распад части двумерного слоя являются дополнительным источником атомов для их роста, который можно назвать самоиндуцированным.

В области экспериментальных условий II, показанных на рис. 5е, нестабильный двумерный слой является благоприятным для стимулированного зарождения в нем трехмерных островков. Такое зарождение проводилось посредством облучения сфокусированным электронным пучком при комнатной температуре образца. После отжига при 570 °С в каждой облученной точке наблюдалось образование трехмерного островка [56]. Для фазовых переходов в объеме хорошо известно, что дефекты и примеси в пересыщенной фазе служат центрами зарождения новой фазы. Можно предположить, что аналогичный механизм имеет место и в нашем случае. Облучение электронным пучком может создавать точечные дефекты, а также вносить примеси в виде атомов углерода. Эти дефекты нарушают однородность двумерного слоя и поэтому служат центрами роста трехмерных островков.

В экспериментах по созданию трехмерных наноструктур с помощью зонда СТМ на поверхности двумерного слоя германия на кремнии наблюдался рост таких наноструктур при отжиге, когда толщина слоев германия была между 2 и 3 БС. Эти наблюдения также прямо показывают, что двумерный слой частично распадается после появления трехмерных структур и является источником атомов для их роста [61, 62].

Для расчета минимального размера трехмерного островка, который мог бы быть создан на поверхности со стабильной морфологией, было предположено, что после зарождения островки растут только за счет атомов германия, получаемых от распада одного бислоя. Такое количество германия обеспечивает образование скошенных пирамид размером около 60 нм в основании при плотности их массива 6×10^9 см⁻². В эксперименте образование такого массива островков наблюдается при величине падающего потока 0,24 БС мин⁻¹ и температуре 420 °С (рис. 1г). Они являются слишком большими для проявления в них эффектов пространственного квантования.

2.5. Нестабильность двумерных слоев германия на других гранях кремния

Описание островков германия, образующихся на разных гранях кремния при росте в области высоких температур

600–700 °С, дано в обзоре Вескана [63]. Здесь мы рассмотрим стабильность двумерного слоя германия по отношению к росту трехмерных островков в структурах, выращенных при меньших температурах. Вместо нестабильной составляющей двумерного слоя германия на поверхности Si(001) образуется промежуточная фаза хат-кластеров, которая предшествует формированию равновесных "макроскопических" островков [7]. Было предположено, что существование этой промежуточной фазы является результатом конкуренции между процессом роста и процессами, направленными на создание термодинамически равновесной морфологии поверхности. Эта конкуренция состоит в том, что хат-кластеры образуются и растут быстрее и, следовательно, появляются на поверхности раньше энергетически более предпочтительных, но медленно растущих макроскопических островков. Очень легкое образование хат-кластеров объясняет, почему нестабильный двумерный слой германия не наблюдался на Si(001) во многих экспериментах [7, 19–21, 58, 64, 65], в которых поверхность исследовалась после окончания роста.

Термически стабильный двумерный слой германия на Si(001) имеет толщину 3 МС [19, 64]. Тем не менее может наблюдаться рост двумерного слоя германия до больших толщин, когда контроль толщины слоя производится непосредственно во время роста. Измеряя осцилляции интенсивности дифракционных рефлексов с использованием метода ДБЭ, Сакамото с коллегами наблюдали двумерный рост германия на Si(001) до толщин около 6 МС, когда рост производился при сравнительно сильных потоках атомов германия на поверхность [66, 67]. Осиповым с коллегами с помощью эллипсометрии зафиксировано утоньшение двумерного слоя германия на Si(100) после зарождения трехмерных островков [68]. Нестабильная составляющая двумерного слоя успевает распасться после зарождения островков за время прекращения процесса роста и охлаждения образца до комнатной температуры. При этом образование хат-кластеров лимитируется не только кинетикой поверхностных процессов, но также термодинамически направленным формированием граней {105}, выраженным в удлинении их в энергетически предпочтительных направлениях [69]. Образование удлинённых хат-кластеров сопровождается образованием ямок в двумерном слое.

При эпитаксии германия на других гранях кремния, таких как Si(113) [33] и Si(105) [32], толщина двумерного слоя, при которой под действием внешнего потока атомов появляются трехмерные островки, уменьшается с увеличением температуры роста. Ранее такую же зависимость наблюдал Мари с коллегами [20] при построении фазовой диаграммы германия на Si(111); эта зависимость была связана нами с существованием нестабильного двумерного слоя (граница А на рис. 5е) [56]. Поскольку толщина термически стабильного двумерного слоя германия между трехмерными островками, вероятно, не зависит от температуры, то наблюдение этой зависимости указывает на существование нестабильных двумерных слоев германия при низких температурах осаждения также в случае поверхностей Si(113) и Si(105). Отметим, что при росте гетероэпитаксиальных структур полупроводниковых соединений типа A_3B_5 после зарождения островков выдерживается пауза в осаждении в течение нескольких десятков секунд перед

началом зарастивания этих островков соединением A_3B_5 другого состава [1]. За время паузы происходит самопроизвольный рост островков и формируется термически стабильная морфология поверхности. Таким образом, частичный распад двумерного слоя после зарождения трехмерных островков является общим свойством роста разных материалов в режиме СК [70].

2.6. Влияние атомных ступеней на зарождение островков

Наличие одиночных атомных ступеней не оказывает влияния на зарождение и рост трехмерных островков германия на Si(111), однако влияние эшелонов ступеней является существенным. Для создания эшелонов ступеней обычно используют процесс поверхностной электро-стимулированной миграции атомов, происходящей под действием постоянного электрического тока при высоких температурах образца [71]. Осаждения германия на поверхность кремния, содержащую эшелоны ступеней, при сравнительно низких температурах (400 °С) приводит к образованию высоких островков как на террасах ступеней, так и на поверхности эшелонов ступеней. На участках вдоль границы между плоскими террасами и эшелонами ступеней создаются зоны обеднения, на которых трехмерные островки не образуются (рис. 6а) [72].

Рисунок 6б показывает, что с увеличением температуры размер зоны обеднения увеличивается настолько, что при 500 °С распространяется на всю террасу. В результате трехмерные островки образуются только на поверхности эшелонов ступеней, несмотря на то, что количество осажденного германия превышает 3 БС, т.е. величину, необходимую для зарождения трехмерных островков на Si(111) без эшелонов ступеней. Такой процесс образования островков можно назвать селективным. Полученный результат, в частности, показывает, что длина диффузии адатомов германия на поверхности Si(111) при 500 °С превышает половину ширины террасы, т.е. 1 мкм.

Атомные ступени на Si(111), имеющие направление фронта по $[1\bar{1}2]$ и по $[11\bar{2}]$, отличаются конфигурацией атомов на краю. Рисунки 6в, г показывают, что селективное образование островков происходит на эшелонах ступеней обоих типов. Общим свойством островков было наличие фасетки с ориентацией (111) и реконструкцией 7×7 на их вершине. Однако только в случае ступеней с фронтом по $[11\bar{2}]$ островки имели форму, вытянутую вдоль направления ребра ступеней. Преимущественный рост островков в этом направлении приводил к их коалесценции вдоль эшелона ступеней, как показано на рис. 6г.

Различие в форме островков германия хорошо проявилось на поверхности, содержащей эшелоны ступеней обоих типов с направлениями фронта по $[1\bar{1}2]$ и $[11\bar{2}]$. Такая морфология поверхности была создана случайно в результате длительного отжига образца, аналогично тому, как описано Латышевым с коллегами [14, 73]. Рисунок 6д показывает, что вдоль эшелона ступеней с фронтом по $[11\bar{2}]$ образовалась сплошная полоса германия, тогда как на поверхности эшелона ступеней с фронтом по $[1\bar{1}2]$ появились отдельные островки. Эшелоны ступеней обоих типов могут быть созданы с помощью фотолитографии. Эта возможность позволяет производить селективный рост германия в виде

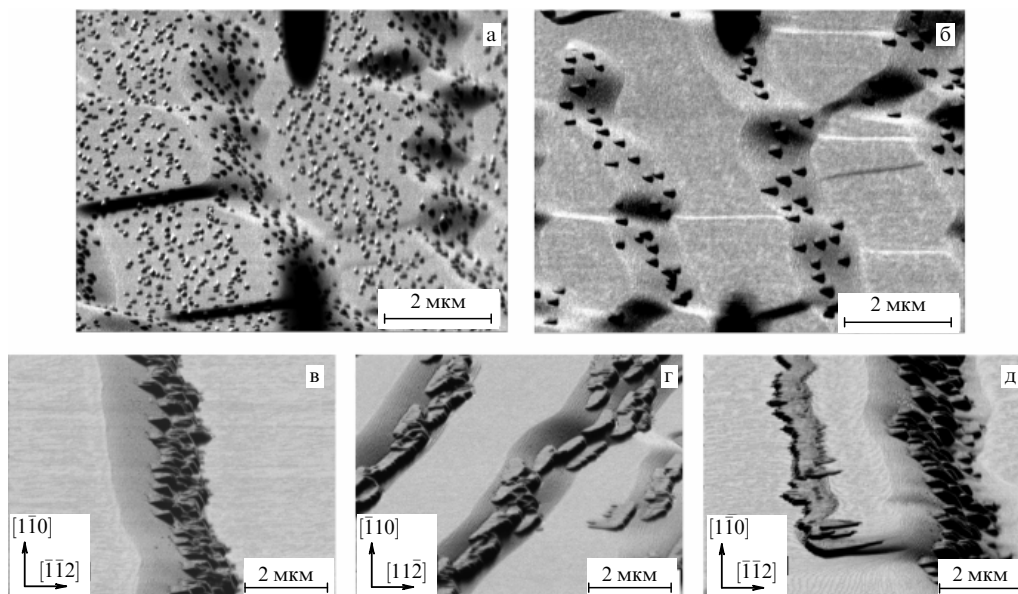


Рис. 6. СОЭМ-изображения поверхности кремния, имеющей отклонение от плоскости (111) на угол 2° в направлении (а–в, д) $[\bar{1}\bar{1}2]$ и (г) $[11\bar{2}]$, после осаждения (а) 4,3 БС германия при 400°C , (б) 3,6 БС при 500°C и (в–д) 13 БС при 650°C . Угол отклонения от Si(111) участков поверхности с эшелонами ступеней составляет приблизительно 6° .

полос или островков в заданных местах на поверхности кремния [74]. Участки поверхностей Si(001) и Si(111) становятся анизотропными для поверхностных процессов после создания на них эшелонов ступеней, тогда как поверхность Si(113) целиком анизотропна. Осаждение на нее германия приводит к образованию нанопроволок германия с направлением по $[33\bar{2}]$ [75, 76].

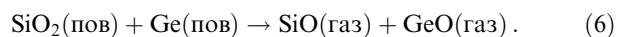
2.7. Образование островков германия в окнах Si(111) в слое оксида кремния

Свойства двумерного слоя германия на кремнии могут быть использованы для адресного создания островков германия в заданных точках на поверхности кремния. Для этих целей германий осаждался на окисленную поверхность кремния, содержащую окна чистого кремния [77]. Создание окон производилось с помощью сфокусированного пучка электронов, используя тот факт, что облучение оксида кремния электронным пучком снижает температуру его термического разложения [78, 79]. Облучение вызывает разрушение химических связей в SiO_2 с образованием SiO и молекул кислорода, которые десорбируются [80]. Термическое разложение оксида, преимущественно содержащего SiO, происходит при температурах приблизительно на 80°C ниже, чем разложение SiO_2 . При облучении сфокусированным пучком электронов диаметром 2–4 нм и последующем отжиге образца при $720\text{--}750^\circ\text{C}$ такой метод позволяет создавать окна кремния с минимальным размером около 10 нм в пленке оксида толщиной 0,5 нм на подложке кремния [78, 79]. Окна в пленке оксида кремния могут быть созданы также с помощью зонда СТМ [81].

Окна кремния на окисленной поверхности кремния видны на СОЭМ-изображениях в виде светлых точек на темном фоне, так как интенсивность пучка электронов, зеркально отраженного от участков чистой поверхности кремния, значительно выше, чем от оксида. После осаждения германия при повышенных температурах подложки различие в контрасте между участками Ge/Si

и Ge/SiO₂/Si на СОЭМ-изображениях усиливается (рис. 7а). Согласно картинам ДБЭ участки Ge/Si имеют структуру 1×1 .

Температура разложения оксида кремния, покрытого германием, оказалась ниже, чем его разложения без германия [79]. Понижение температуры возможно за счет образования и десорбции молекул GeO по следующей реакции:



На рисунке 7б дано СОЭМ-изображение, содержащее черные точки, соответствующие трехмерным островкам германия, возникшим в местах расположения окон кремния после отжига образца. Сверхструктура 5×5 , типичная для слоев германия на Si(111), наблюдалась на картинах ДБЭ как от светлых, так и от темных участков на СОЭМ-изображениях поверхности вокруг островков [77]. Появление сверхструктуры 5×5 свидетельствует о полном разложении пленки оксида кремния.

СОЭМ-изображения (рис. 7б) показывают, что участки поверхности вблизи островков выглядят светлее, чем участки вдали от островков. Отметим, что изображение светлых участков является вытянутым приблизительно в 8 раз в горизонтальном направлении по сравнению с вертикальным из-за скользящего угла падения первичного пучка электронов. Различие в яркости характеризует различие в толщине слоев германия на Si(111) и показывает, что двумерный слой германия вокруг островков тоньше, чем на удаленных участках поверхности. Участки более тонкого слоя германия могли образоваться за счет диффузии германия к трехмерным островкам. Рисунок 7в показывает, что дополнительный отжиг приводит к увеличению размера трехмерных островков и образованию однородного по толщине двумерного слоя германия на остальной поверхности. Заметим, что при получении изображения на рис. 7в было использовано меньшее увеличение, чтобы

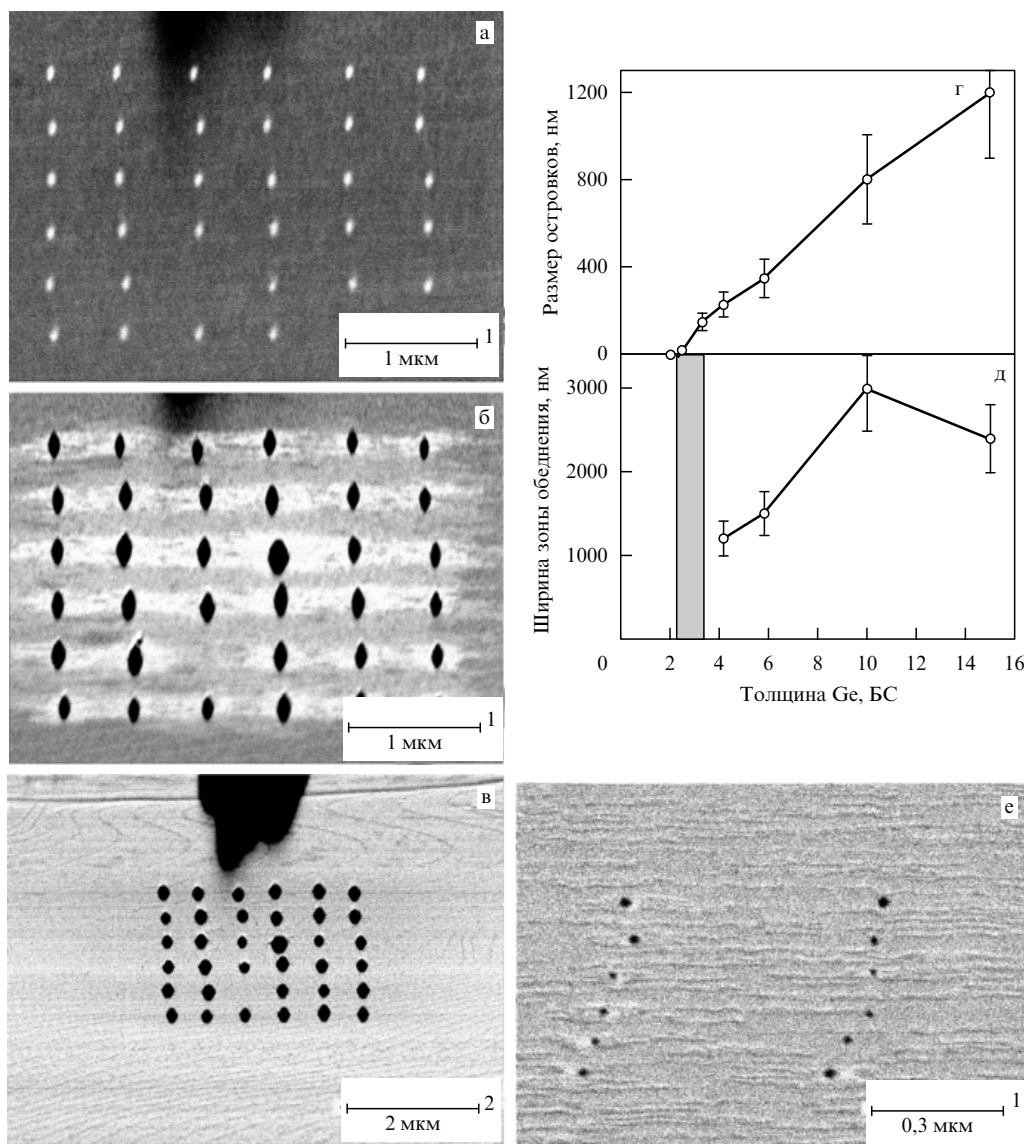


Рис. 7. СОЭМ-изображения поверхности на разных стадиях формирования островков германия: (а) слой оксида кремния с окнами чистой поверхности Si(111) после осаждения 3,3 БС германия при 550 °С (окна видны как светлые точки), (б) после разложения оксида кремния в результате отжига при 690 °С в течение 5 мин и (в) после дополнительного отжига при 690 °С в течение 5 мин. Большая черная структура в верхней части изображения — это тень от частицы SiC, использованной в качестве метки на поверхности. (г) Размер островков, образованных на месте расположения окон кремния в слое оксида кремния и (д) ширина зоны обеднения вокруг островков, представляющая собой двумерный слой германия, в зависимости от количества осажденного германия. После осаждения германия проводился отжиг при 690 °С в течение 10 мин. Область покрытий, при которых островки образовывались только в окнах, показана в виде затемненной области на рис. д. (е) СОЭМ-изображение островков германия, образовавшихся на месте окон кремния после осаждения 2,5 БС германия при 550 °С и последующего отжига при 690 °С в течение 10 мин. Место расположения каждого окна задавалось ручным позиционированием электронного пучка в заданную точку поверхности.

показать, что на поверхности нет других островков германия кроме тех, которые образовались на месте положения окон.

После полного термического разложения остатков пленки оксида кремния морфология поверхности существенно зависит от величины покрытия германия. При покрытиях меньше 2,2 БС наблюдается образование только двумерного слоя на всей поверхности. В диапазоне покрытий приблизительно между 2,2 и 3,3 БС, отмеченных затемненным участком на рис. 7д, трехмерные островки германия появляются только в точках расположения окон, при этом двумерный слой покрывает всю оставшуюся поверхность. При более высоких покрытиях поверхность содержит большие островки

германия, сформированные на месте расположения окон, зону обеднения вокруг них, состоящую из двумерного слоя, а также спонтанно зарождающиеся островки германия на ее остальной части (рис. 7г, д). Различие в покрытиях германия, необходимых для появления спонтанно зарождающихся островков в случаях чистой поверхности и поверхности, покрытой оксидом, показывает, что около 1 БС германия расходуется на полное разложение слоя оксида кремния толщиной 0,5 нм с образованием летучих молекул GeO₂, а также на возможную диффузию атомов германия в поверхностный слой кремния. Размер островков, образованных на местах расположения окон, плавно уменьшается с уменьшением толщины покрытия германия (рис. 7д). Островки

размером около 20 нм в основании были получены, когда покрытие имело толщину около 2,5 БС (рис. 7е).

3. Образование островков германия на окисленной поверхности кремния

В разделе 2 было показано, что самопроизвольный рост островков германия сразу после их зарождения на поверхности кремния не позволяет создавать островки размером 10 нм и менее. Для образования таких островков требуется модификация поверхности кремния. Найдено, что предварительное осаждение определенных материалов, таких как сурьма [82, 83] или углерод [84–86] в количестве до одного монослоя, стимулирует зарождение трехмерных островков при последующем осаждении германия. В случае сурьмы их плотность достигает $5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ [83]. Временное покрытие поверхности кремния слоем ксенона также создает условия для зарождения островков германия [87, 88]. Германий образует слой островков при осаждении на нитрированную поверхность кремния [89]. Однако наибольший эффект достигается при осаждении германия на окисленную поверхность кремния с толщиной оксида 0,3–0,5 нм [11, 90–94]. В этом случае островки германия образуются с предельно высокой плотностью около $2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и имеют полусферическую форму. Исследованы возможности использования и более толстых слоев оксида кремния [95]. Далее мы рассмотрим меха-

низм роста островков германия на окисленной поверхности кремния.

3.1. Размеры и структура островков

Одна из ключевых особенностей процесса образования островков германия на окисленной поверхности кремния состоит в зарождении трехмерных островков сразу после начала осаждения, т.е. без образования двумерного смачивающего слоя [11]. Рисунок 8 показывает, что осаждение 2,6 БС германия при 430 °С приводит к образованию островков округлой формы с диаметром основания $7,5 \pm 1,5 \text{ нм}$ и высотой около 2,5 нм. Плотность массива островков в слое достигает величины $2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. При значительно более высоких температурах роста (таких как 670 °С) плотность массива островков становится приблизительно в 1,4 раза выше и размер основания островков уменьшается до $5,5 \times 2,0 \text{ нм}$. Распределение островков по размеру имеет один пик и показывает полное отсутствие островков с размером, значительно отличающимся от среднего. Следует отметить, что действительный диаметр островков может быть несколько меньше размера, определяемого по СТМ-изображениям. Это связано с влиянием формы острия зонда СТМ на изображение основания островка, когда основание не является пологим, как в нашем случае островков полусферической формы. Отметим, что при плотности $2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ среднее расстояние между островками составляет

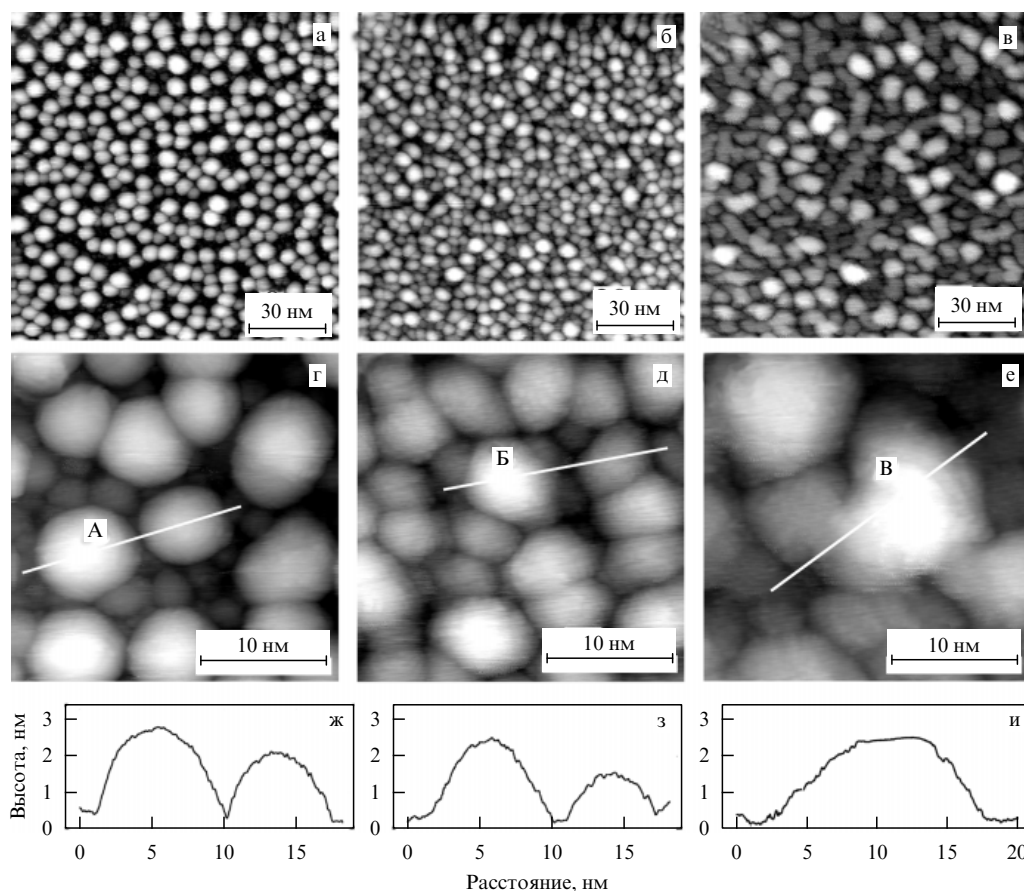


Рис. 8. Данные СТМ для островков германия, образовавшихся после осаждения 2,6 БС германия со скоростью $0,5 \text{ БС мин}^{-1}$ на окисленную поверхность Si(111) при температурах (а, г, ж) 430 °С, (б, д, з) 670 °С и (в, е, и) 740 °С. Эти данные содержат профили высот вдоль белых линий, отмеченных буквами А для профиля (ж), В для (з) и В для (и).

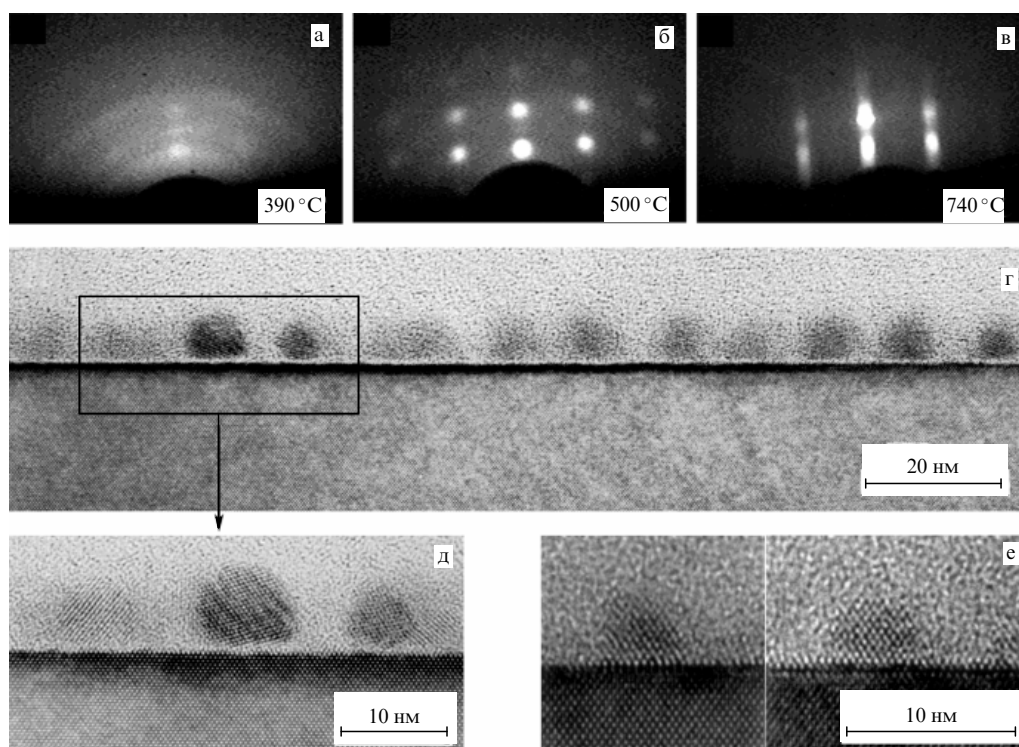


Рис. 9. (а–в) Картины ДБЭ от островков германия, выращенных при осаждении 2,6 БС германия на окисленную поверхность Si(111) при температурах, указанных на соответствующих изображениях. Скорость осаждения германия 0,5 БС мин⁻¹. (г–е) Изображения островков германия по данным ПЭМ. Островки были получены при осаждении (г, д) 12 и (е) 8 МС германия на окисленную поверхность Si(001). Температура подложки была (г, д) 390 и (е) 450 °С.

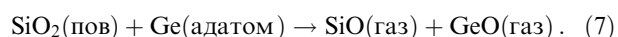
около 7 нм. Такую плотность можно считать предельно возможной для островков размером до 10 нм в основании.

Несмотря на то, что германий наносится на аморфную поверхность оксида кремния, картины ДБЭ показывают, что при определенных условиях роста, зависящих от температуры подложки и скорости осаждения германия, островки германия растут эпитаксиально по отношению к кристаллической подложке кремния. Кольца Дебая на картинах ДБЭ (рис. 9а) свидетельствуют о том, что островки германия были кристаллическими, но ориентированными случайно по отношению к подложке при низких температурах роста. Появление точечных рефлексов на картинах ДБЭ (рис. 9б) указывает на дифракцию, возникающую при рассеянии электронов на трехмерных островках, выросших эпитаксиально при температуре 500 °С.

Эти данные подтверждаются результатами исследований с помощью ПЭМ высокого разрешения, показывающими, что островки являются кристаллическими, округлой формы (рис. 9г–е). Кристаллические островки, полученные при низких температурах, имеют случайную ориентацию по отношению к кристаллической решетке подложки и отделены от подложки тонким слоем оксида кремния (рис. 9г, д). При высоких температурах островки растут эпитаксиально (рис. 9е). Данные, полученные разными исследовательскими группами [11, 90–96], хорошо согласуются. Якимовым с коллегами [91] получено ПЭМ-изображение островков германия в плоскости поверхности, которое подтверждает данные СТМ об округлой форме островков и их высокой плотности.

3.2. Причины эпитаксиального роста

Эпитаксиальный рост германия требует наличия участков чистой поверхности кремния. Такие участки появляются в результате взаимодействия адатомов осаждаемого германия с оксидом кремния по реакции



При повышенных температурах молекулы SiO и GeO представляют собой летучие продукты реакции. С помощью ОЭМ было найдено, что при взаимодействии молекул кислорода с чистой поверхностью кремния газовое травление кремния с образованием летучих молекул SiO происходит уже при таких низких температурах, как 500 °С [97, 98]. Такая температура для десорбции молекул SiO согласуется с исследованиями кинетики этой реакции [99]. Испарение молекул GeO в результате взаимодействия молекул кислорода с чистой поверхностью германия было зафиксировано при более низких температурах, таких как 360 °С [100]. По реакции (7) можно ожидать образование летучих продуктов при более низких температурах, чем при взаимодействии кислорода с чистыми поверхностями кремния, за счет более низкой температуры десорбции молекул GeO. В наших экспериментах при скорости осаждения германия 0,5 БС мин⁻¹ на окисленную поверхность кремния появление эпитаксиальных островков германия наблюдалось при такой температуре, как 430 °С, которую можно назвать нижней температурной границей эпитаксиального роста [11].

Определена также и верхняя температурная граница для образования трехмерных эпитаксиальных островков

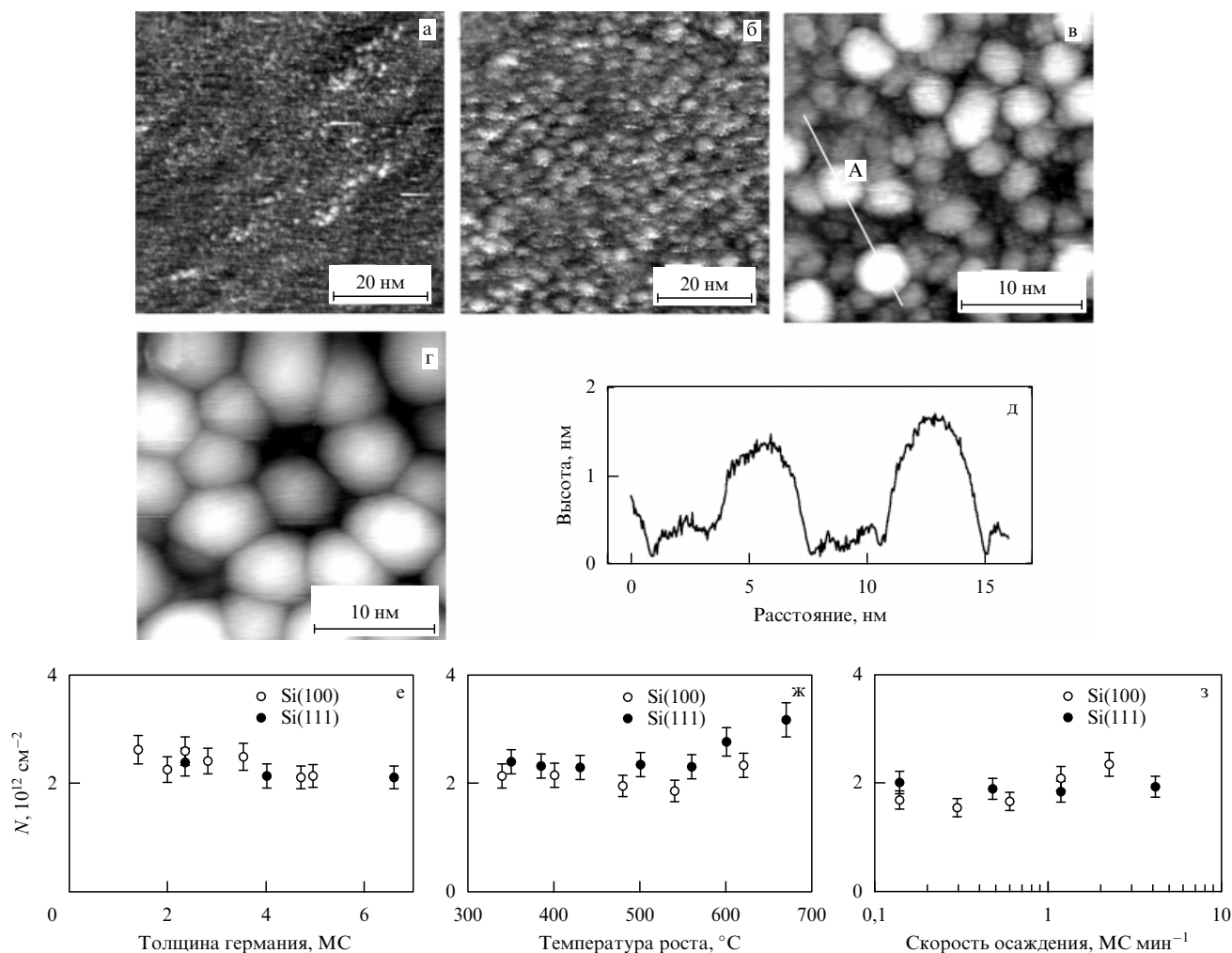


Рис. 10. СТМ-изображения поверхностей, полученных (а) до и (в–г) после осаждения германия со скоростью $0,5 \text{ BS min}^{-1}$ при 600°C на окисленную поверхность Si(111). Количество осажденного германия было (б) 0,5, (в) 1,0 и (г) 2,6 БС. (д) Профиль высоты, измеренный вдоль белой линии А на рис. в. Зависимость плотности островков от (е) количества германия, осажденного со скоростью $0,5 \text{ BS min}^{-1}$ на окисленные поверхности Si(001) (температура роста 400°C) и Si(111) (430°C), (ж) температуры роста при осаждении 2 БС германия со скоростью $0,5 \text{ BS min}^{-1}$ и (з) скорости осаждения германия для покрытий 2 и 2,6 БС и температур роста 480 и 430°C на Si(001) и Si(111) соответственно.

германия на окисленной поверхности кремния. СТМ-изображения (см. рис. 8) показали, что при температурах роста выше 670°C происходит коалесценция островков, и они приобретают более плоскую форму. Такое изменение формы согласуется с соответствующим изменением картины ДБЭ, приведенной на рис. 9в. При таких высоких температурах происходит десорбция значительной части оксида кремния в начальный период нанесения германия и, следовательно, условия роста приближаются к условиям гетероэпитаксии германия на чистой поверхности кремния.

Температурный интервал эпитаксиального роста островков германия зависит от скорости осаждения германия. Картины ДБЭ показали, что при 430°C островки, выращенные при скорости осаждения $0,05 \text{ BS min}^{-1}$, были эпитаксиальными, тогда как при скорости $2,0 \text{ BS min}^{-1}$ они имели случайную ориентацию по отношению к подложке кремния. Поскольку при меньшей скорости осаждения образец выдерживается при температуре роста более длительное время, можно было бы предположить, что за это время происходит реакция на границе между островком германия и оксидом кремния, приводящая к эпитаксиальному формированию ост-

ровка. Если роль реакции на границе островков – Ge/SiO_2 была бы существенной, то длительные отжиги неэпитаксиальных островков германия трансформировали бы их в эпитаксиальные. Однако эксперимент показал, что неэпитаксиальные островки не трансформируются в эпитаксиальные при отжиге [11]. Из этих экспериментов следует, что условия для эпитаксиального роста создаются в результате реакции (7) между адатомами германия и окисленной поверхностью кремния в начальный период осаждения германия, т.е. до зарождения островков. СТМ-изображения показали также, что форма как эпитаксиальных, так и неэпитаксиальных островков не меняется в результате последующих отжигов в течение 30 мин при температурах роста, что свидетельствует об их термической стабильности.

3.3. Механизм зарождения

Для определения механизма зарождения островков измерялась их плотность в зависимости от таких параметров, как температура роста, скорость осаждения и толщина покрытия. Островки становятся отчетливо различимыми на СТМ-изображениях после осаждения одного и более бислоев германия (рис. 10). Рисунки 10а –

показывают, что в интервале покрытий между 1 и 7 БС плотность массива островков остается неизменной и составляет приблизительно $2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для окисленных поверхностей как Si(111), так и Si(001) [101]. Это свойство постоянства плотности массива островков важно с практической точки зрения, так как означает, что размер островков определяется только количеством осажденного германия.

Рисунок 10ж показывает, что плотность массива островков практически не зависит от температуры роста в интервале 330–620 °С и является одинаковой для окисленных поверхностей Si(111) и Si(001). Она также является одинаковой для эпитаксиальных и неэпитаксиальных островков. Это указывает на идентичность поверхностных реакций, определяющих механизм зародышеобразования во всем исследованном температурном интервале.

Прямая информация о механизме зародышеобразования содержится в зависимости плотности массива островков от скорости потока атомов германия на поверхность образца. Экспериментальные данные показывают, что плотность остается неизменной для значений потока в интервале от 0,05 до 4 БС мин^{-1} (рис. 10ж). Поскольку скорость осаждения задает концентрацию адатомов на поверхности, полученный результат означает, что вероятность образования зародыша островка не зависит от концентрации адатомов.

Независимость плотности массива островков от условий роста возможна, когда на исходной поверхности имеется фиксированное количество структурных "дефектов", являющихся центрами роста островков. Окисленная поверхность кремния была исследована разными методами, при этом особенностей структуры поверхности, имеющих концентрацию порядка 10^{12} см^{-2} , обнаружено не было. В то же время известно, что металлы, нанесенные на поверхность SiO_2 , также образуют массивы островков с плотностью порядка 10^{12} см^{-2} [102]. При этом плотность массива зависит от сорта металла и для некоторых металлов отличается по величине почти на порядок. Другой процесс, который характеризует состояние окисленной поверхности кремния, является ее термическим разложением по реакции $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}$. Он также происходит через образование зародышей, но в виде пор. Их плотность составляет величину порядка $10^9\text{--}10^{10} \text{ см}^{-2}$ [103, 104], что значительно меньше плотности массива островков германия. Как показано в следующем разделе, рост кремния на окисленной поверхности кремния также происходит посредством зарождения трехмерных островков, но с плотностью порядка 10^{13} см^{-2} [17]. Все эти факты свидетельствуют о том, что плотность массива островков на окисленной поверхности кремния не связана с каким-нибудь типом структурных особенностей, а определяется параметрами реакций взаимодействия поверхности с осажденными атомами.

Независимость плотности массива островков германия от концентрации адатомов возможна в случае, когда один адатом в результате реакции с поверхностью становится зародышем, способным к дальнейшему росту. Согласно теории (соотношение (2)) плотность массива островков N пропорциональна скорости потока F по закону $N \sim F^p$, где показатель степени p является функцией размера критического зародыша i [105, 106]. В нашем случае $p \approx 0$ (рис. 10з). Это означает, что i также

равен нулю. Если под стадией зарождения островков подразумевать процесс, включающий взаимодействие между адатомами, то $i = 0$ соответствует тому, что рост островков начинается без такой стадии в результате взаимодействия одиночного адатома с поверхностью.

Механизм реакции образования зародышей в области низких температур роста при реакции одного адатома германия с поверхностью оксида кремния, вероятно, состоит в разрыве связи Si–O. Этот же процесс происходит и при образовании летучих молекул SiO и GeO по реакции (7) в области более высоких температур. Он обеспечивает образование участков чистого кремния, необходимых для эпитаксиального роста. Равенство плотностей массивов эпитаксиальных и неэпитаксиальных островков германия свидетельствует о том, что эта реакция лимитирует процесс зародышеобразования в обоих случаях.

3.4. Оценка плотности

Получим выражение для плотности массива островков при их зарождении посредством реакции одного адатома с поверхностью. Длина диффузии x адатомов германия на поверхности оксида кремния определяет расстояние d между островками, $d = 2x$. Длина диффузии выражается как

$$x = (D\tau_r)^{1/2}, \quad (8)$$

где $D = \nu a^2 \exp(-E_d/kT)$ — коэффициент поверхностной диффузии адатомов, ν — частота их колебаний ($\nu \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$), a — длина прыжка адатома, E_d — энергия активации диффузии и τ_r — время жизни адатомов на поверхности. В начальный момент осаждения германия на поверхность, когда образуются зародыши островков, время жизни адатомов определяется реакцией зародышеобразования и описывается формулой

$$\tau_r^{-1} = k_r^{(0)} \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right), \quad (9)$$

где $k_r^{(0)}$ — предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции и E_r — энергия активации реакции. Поскольку плотность массива островков $N = d^{-2}$, то из (8) и (9) получаем

$$N = \frac{k_r^{(0)}}{4\nu a^2} \exp\left(\frac{E_d - E_r}{kT}\right). \quad (10)$$

То, что плотность массива островков не зависит от температуры, показывает, что $E_d \approx E_r$. Величина a определяется периодом повторяемости поверхностной структуры, и, следовательно, $a \approx 0,3 \text{ нм}$ на оксиде кремния. Для реакций на поверхности множитель $k_r^{(0)}$ не просто равен частоте колебаний адатомов, т.е. не каждое колебание адатома заканчивается реакцией. Для реакций адатома с атомами поверхности отношение $k_r^{(0)}/\nu$ обычно находится в интервале между 10^{-2} и 10^{-3} [107]. Тогда оценка плотности по формуле (10) дает значение $N \sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$, которое совпадает по порядку величины с плотностью массива островков германия, образующихся на окисленной поверхности кремния. Поскольку $N = d^{-2} = x^{-2}/4$, то длина диффузии адатомов германия на окисленной поверхности кремния составляет около 4 нм.

Отметим, что выражения, подобные (10), были получены в нескольких работах для условий, когда величина концентрации адатомов на поверхности определялась

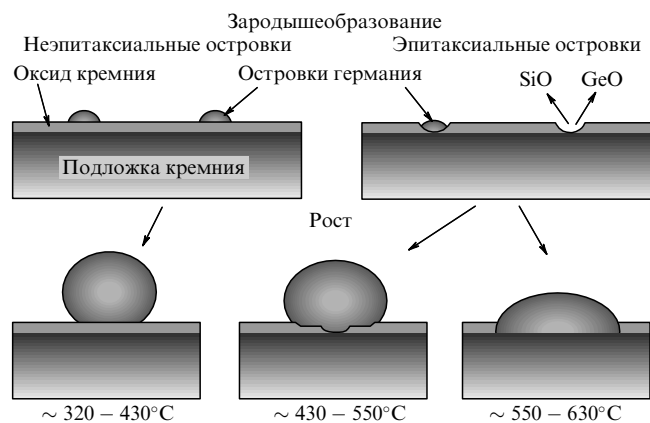


Рис. 11. Схема формирования островков германия на окисленной поверхности кремния при различных температурах.

балансом между осаждением и быстрой стадией десорбции [108, 109]. Особенность нашего случая состоит в том, что процесс осаждения происходит в условиях полной конденсации, и стабильный зародыш образуется при взаимодействии одного адатома с поверхностью.

Размер участка чистой поверхности кремния для эпитаксиального роста островков германия определяется соотношением между скоростями поверхностных реакций. Экспериментальные данные указывают на то, что размер этого участка меньше площади основания островка при температурах роста до 600 °C. Это означает, что скорость разложения оксида кремния по реакции (7) значительно ниже скорости присоединения адатомов германия к зародившемуся островку. В результате такого соотношения скоростей разложение оксида кремния происходит до зарождения островков, тогда как после их зарождения они становятся центрами присоединения адатомов германия. Это приводит к росту островка поверх окружающих его участков оксида кремния (рис. 11). Соответствующая структура является менее напряженной по сравнению со структурой островков германия на кремнии, выращенной на чистой поверхности кремния в режиме СК. Это согласуется с теоретическими расчетами, которые показывают, что энергия напряжения уменьшается по мере того, как форма островка становится сферической. При такой форме островок имеет наименьший размер области контакта с подложкой и характеризуется минимально возможным напряжением.

С увеличением температуры скорость разложения оксида кремния возрастает сильнее, чем скорость поверхностной диффузии и встраивания адатомов в растущий островок. Это происходит за счет более высокой энергии активации разложения оксида, которая имеет величину около 3 эВ, что значительно больше величины 1 эВ, соответствующей энергии активации диффузии и встраивания адатома в островок. В результате увеличивается размер участка прямого контакта атомов островка (германия) и подложки (кремния), и островок приобретает более плоскую форму.

3.5. Локальная структура

Структура островков германия была исследована методом спектроскопии тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей после извлечения образцов на

воздух [90, 110, 111]. Спектры неэпитаксиальных островков, выращенных при 380 °C, идентичны спектру германия в объеме, т.е. они не содержат признаков наличия окисленных фаз германия и, следовательно, являются устойчивыми к окислению при комнатной температуре. В то же время спектры эпитаксиальных островков, выращенных при 450 °C, могут быть представлены как суперпозиция спектров металлического германия и GeO₂. Результаты подгонки показали, что доля окисленной фазы составляла около 50 %. Были также сделаны попытки подгонки спектра эпитаксиальных островков к спектру, ожидаемому от сплава Ge–Si [112]. Спектр от сплава существенно отличался от измеренного. Это позволяет заключить, что перемешивание атомов германия и кремния в случае эпитаксиальных островков является пренебрежимо малым.

Можно выделить два фактора, определяющих различие между эпитаксиальными и неэпитаксиальными островками германия с точки зрения реакционной способности их поверхности. Эпитаксиальные островки имеют кристаллическую структуру, испытывающую упругую деформацию, заданную подложкой кремния, которая влияет также и на реконструкцию поверхности островков. Известно, что при комнатной температуре германий является более инертным к окислению по сравнению с кремнием: коэффициент прилипания молекул O₂ к поверхности Ge(111) на два порядка меньше, чем к поверхности Si(111). Более того, адсорбция O₂ на германий насыщается уже при таком малом покрытии, как 0,1 МС, показывая, что только "дефекты" (например ступени) являются местами адсорбции [100]. Поэтому менее связанные с подложкой неэпитаксиальные островки германия могут иметь энергетически более выгодную поверхностную реконструкцию, которая не обладает состояниями, активными для реакции с кислородом при относительно низких температурах. Второй фактор состоит в том, что более сильная деформация эпитаксиальных островков облегчает окисление, поскольку окисление приводит к релаксации напряжений.

Островки германия в матрице кремния, выращенные в режиме СК, характеризуются значительным перемешиванием атомов германия и кремния [110, 113–117], которое обеспечивает уменьшение упругих напряжений. Хотя интенсивность пиков в спектрах комбинационного рассеяния света не является величиной, пропорциональной числу соответствующих атомных связей в структуре [118], тем не менее очень слабая интенсивность пика комбинационного рассеяния, ассоциированного с колебанием связей Si–Ge, свидетельствует о незначительном перемешивании атомов в структурах, выращенных с использованием окисления поверхности кремния [119]. Характеристика состояния островков германия в матрице кремния содержится в положении пика, связанного с колебанием связей Ge–Ge, которое в значительной степени определяется действием двух факторов. А именно степенью упругой деформации, сопровождаемой перемешиванием атомов германия и кремния, и пространственным квантованием, которые вызывают соответственно высоко- и низкочастотные сдвиги этого пика. Положение пика наблюдается при 315 см⁻¹ для структур, выращенных в режиме СК, в то время как этот пик для объемного кремния расположен при 300 см⁻¹. Этот сдвиг свидетельствует о доминировании эффекта упругой деформации связей Ge–Ge. Тогда как низкоча-

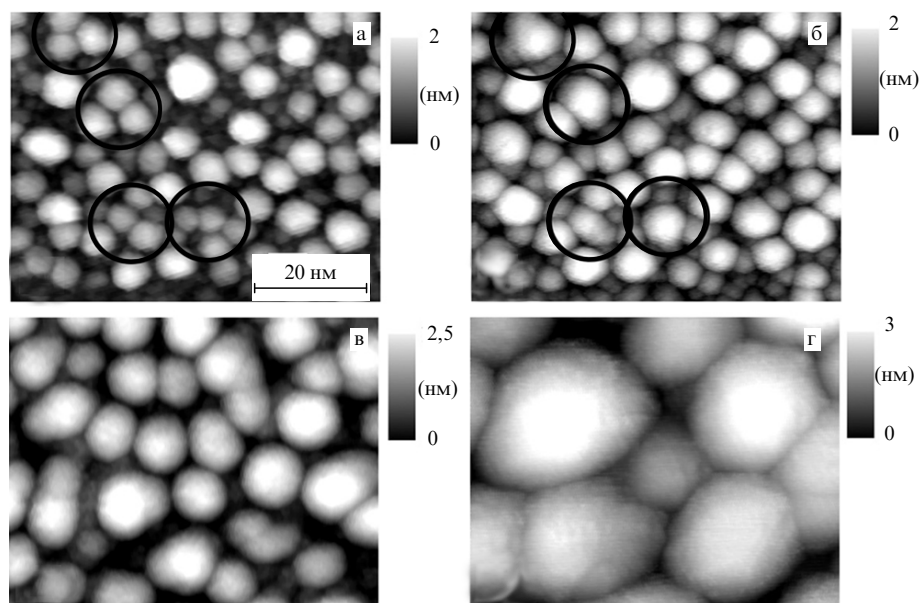


Рис. 12. СТМ-изображения поверхности после (а) осаждения 2 БС германия на окисленную подложку Si(111) и последующего осаждения (б–г) слоев кремния толщиной соответственно 0,3, 1,0 и 3,0 нм на слой островков германия, показанный на рис. а. Изображения (а, б) показывают один и тот же участок поверхности. На этих изображениях островки германия, слившиеся в результате роста на них кремния, обведены черными кружками. Селективный рост кремния только на островках германия виден на рис. б, в. Германий и кремний осаждались при 420 °С. Все изображения показывают участки поверхности одного размера.

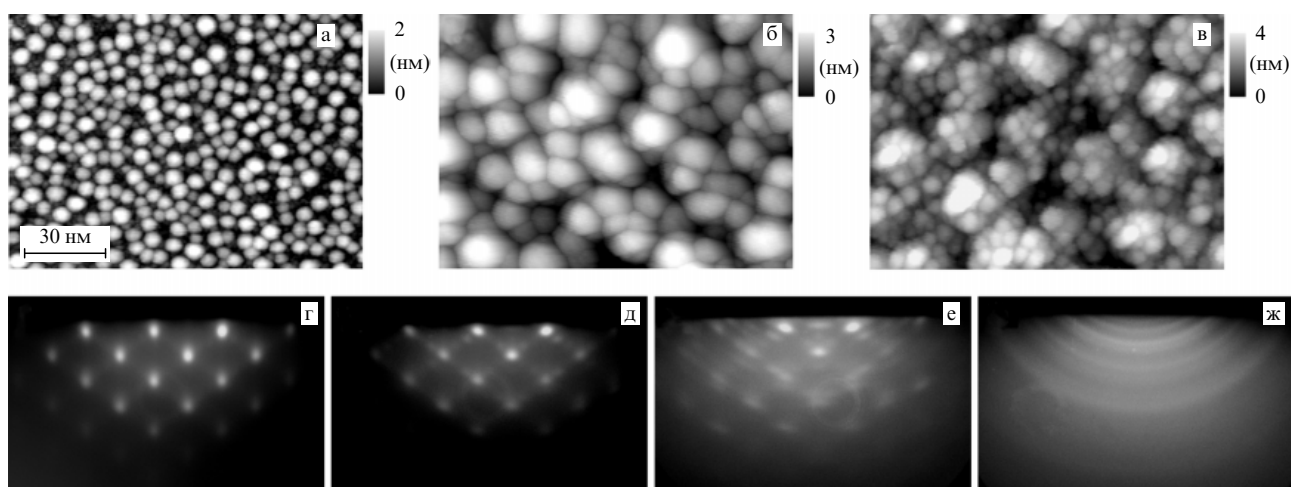


Рис. 13. СТМ-изображения, показывающие эволюцию поверхности после осаждения (а) 2 БС германия на окисленную подложку Si(111), (б) слоя кремния толщиной 3 нм на слой островков германия и (в) 2 БС германия на окисленную поверхность осажденного слоя кремния. Окисление поверхности кремния и осаждение германия и кремния проводились при 400 °С. Все изображения показывают участки поверхности одного размера. Картины ДБЭ, полученные от поверхностей (г) первого, (д) третьего, (е, ж) шестого слоев кремния толщиной 5 нм, выращенных при (г–е) 560 °С и (ж) 380 °С на слоях островков германия на окисленной поверхности кремния. Номинальная толщина каждого слоя германия в этом случае составляла 3,5 БС.

стотный сдвиг пика в положение 297 см^{-1} , наблюдаемый для структур, выращенных при 600 °С с использованием окисления поверхности кремния, указывает на преобладание эффекта пространственного квантования и соответственно слабой деформации связей и незначительного перемешивания атомов германия и кремния [114].

Использование более тонкого слоя оксида кремния (толщиной около 1 МС или менее), полученного при 400 °С, и сравнительно высоких температур (550 °С и выше) для роста германия может приводить к значительному перемешиванию первых слоев германия с кремнием подложки. Методом регистрации рассеянных

пучков ионов гелия образование островков германия в этом случае наблюдалось только после достижения покрытий 0,9 нм [120].

3.6. Многослойные структуры островков германия в матрице кремния

Создание многослойных структур включает в себя рост кремния на слое островков германия, выращенных на окисленной поверхности кремния. В начальной стадии этого роста адатомы кремния селективно встраиваются только в островки германия и не присоединяются к поверхности оксида кремния между островками. Это

можно видеть из сравнения рис. 12а и б. Такое поведение атомов кремния приводит к продолжению роста трехмерных островков с островками германия в их основании и не вызывает изменения их формы. Коалесценция островков при дальнейшем осаждении кремния создает "бугристую" морфологию поверхности (рис. 12в, г) [101]. Отметим, что рост кремния на слое островков германия, образованных в режиме СК, происходит по существенно другому механизму. Осажденный кремний преимущественно встраивается в участки поверхности между островками [121–123]. Поскольку эти структуры испытывают более сильную упругую деформацию, рост кремния сопровождается перемешиванием атомов германия и кремния, а также изменением формы островков с тенденцией к уплощению и уменьшению размера [124].

Плотность массива островков германия во втором слое, образованном на окисленной поверхности осажденного слоя кремния, была приблизительно $3 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, что в 1,5 раза выше плотности массива островков на исходной плоской поверхности подложки (рис. 13). Поскольку плотность островков определяется длиной диффузии адатомов германия на поверхности оксида кремния, то полученный рост плотности является результатом как увеличения эффективного размера поверхности за счет изменения ее морфологии, так и уменьшения длины диффузии адатомов из-за появления атомных шероховатостей. Картины ДБЭ показали, что слой кремния является эпитаксиальным по отношению к подложке в случае роста на эпитаксиальных островках германия (рис. 13г) [101]. Однако по природе своего образования он может иметь кристаллические дефекты по границам сращивания островков кремния. Накопление дефектов в слоях кремния проявляется в структурах, содержащих несколько слоев островков германия и кремния в виде появления на картинах ДБЭ светлого фона, точечных рефлексов от дефектов упаковки и колец Дебая (рис. 13д, е). Слой кремния, образованный на слое неэпитаксиальных островков германия, имеет структуру, состоящую из случайно ориентированных микрокристаллов.

4. Рост кремния на окисленной поверхности кремния

Рост кремния на чистых поверхностях кремния происходит в результате движения атомных ступеней [12, 13]. Такой послойный рост используется, в частности, для создания квантовых ям в матрице кремния посредством образования δ -легированных слоев [15]. Трехмерные наноструктуры кремния на поверхности кремния представляют собой новую структуру, возможно, характеризующуюся интересными оптическими свойствами. На ее основе можно создавать структуры квантовых точек легированного кремния в матрице кремния, которые потенциально могут обладать более сильными квантовыми эффектами, чем δ -легированные слои. Создание трехмерных наноструктур кремния на поверхности кремния возможно при использовании окисленной поверхности кремния. Рассмотрим механизм этого процесса.

4.1. Морфология и структура тонкого слоя кремния

Как и при росте германия, окисление поверхности кремния кардинально изменяет условия для последую-

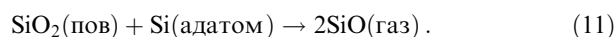
щего роста кремния. Осаждаемый кремний образует трехмерные островки. При этом форма и структура островков зависят от температуры роста. При температурах между 400 и 570 °С островки имеют форму, близкую к полусферической (рис. 14а, г) [17, 125]. При более высоких температурах (от 570 до 640 °С) островки приобретают форму четырехгранных пирамид.

Картины ДБЭ поверхности, полученной после осаждения кремния при температуре около 450 °С, содержат точечные рефлексы на светлом фоне (рис. 14ж–к). Расположение рефлексов свидетельствует о том, что дифракция электронов происходит на трехмерных островках, выращенных эпитаксиально по отношению к подложке Si(001). Интенсивность рефлексов ослабевает, а фона усиливается по мере снижения температуры роста до 400 °С. Это свидетельствует об уменьшении числа эпитаксиальных островков. При температурах 400 °С и ниже практически все островки растут неэпитаксиально. Заметим, что у германия [11] температурная область перехода от эпитаксиального к неэпитаксиальному росту была значительно уже, чем у кремния [17]. Сараниным с коллегами [126] определено, что толщина оксида кремния не оказывает существенного влияния на образование островков кремния при температурах роста ниже 450 °С.

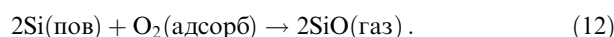
Несмотря на различия в форме и структуре, массивы островков имели плотность, практически не зависящую от температуры роста в интервале от 400 до 590 °С (рис. 14л). Из-за высокой плотности многие островки касались друг друга. Их количество подсчитывалось на основе следующего критерия: островки считались как отдельные, если глубина промежутка между ними была больше половины их высоты. Такой критерий представляется справедливым, если учесть, что реальная глубина промежутка может быть несколько больше, чем по данным СТМ. Эффект меньшей глубины возникает из-за влияния размера острия зонда СТМ на изображение края трехмерных островков, которое особенно проявляется для островков полусферической формы.

4.2. Поверхностные процессы при образовании островков

Неэпитаксиальные островки, полученные при 400 °С, не становились эпитаксиальными после последующего отжига при 500 °С в течение 10 мин. Это свойство островков свидетельствует о том, что реакция между осажденным кремнием и оксидом кремния не происходит на границе между ними, а условия для эпитаксиального роста создаются на начальной стадии осаждения до встраивания адатомов кремния в островок. Таким образом, участки чистого кремния, которые требуются для эпитаксиального роста, могут появляться на окисленной поверхности в результате реакции:



Известно, что в случае адсорбции кислорода на чистую поверхность кремния образование и десорбция молекул SiO наблюдается при температуре 500 °С и выше [97, 98] по реакции



Поскольку эпитаксиальное образование островков на окисленной поверхности кремния наблюдается при

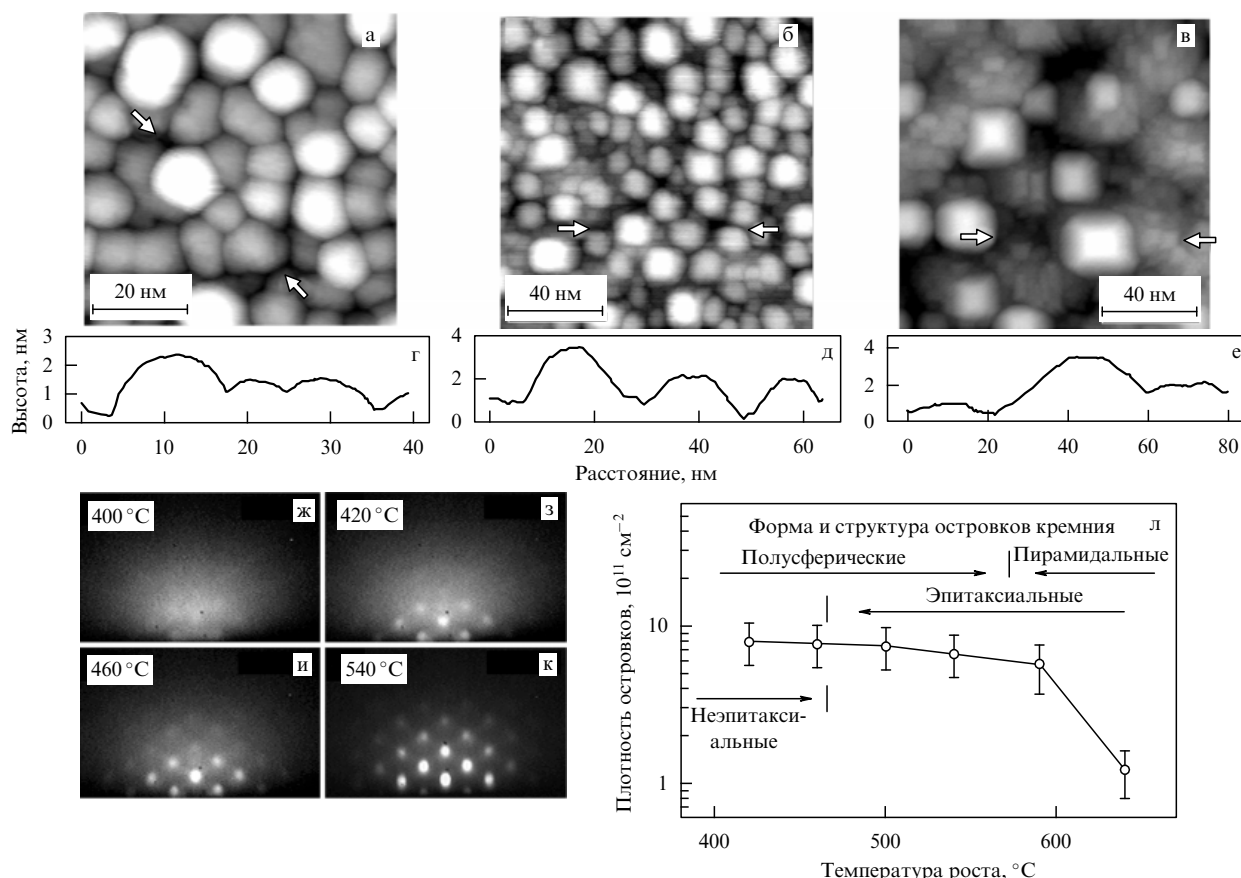


Рис. 14. СТМ-изображения поверхностей, образовавшихся после осаждения 5,8 МС кремния при (а) 420, (б) 590 и (в) 640 °C на окисленную поверхность Si(001). (г–е) Профили высот, измеренные между точками, показанными стрелками на рис. а–в соответственно. Фасетки на боковых сторонах островков имеют ориентацию преимущественно {113} и {115}. (ж–к) Картины ДБЭ поверхностей, полученных в результате осаждения 5,8 МС кремния на окисленную поверхность Si(001) при температурах, указанных на соответствующих изображениях. (л) Температурная зависимость плотности островков по данным СТМ.

таких низких температурах, как 420–460 °C, то можно заключить, что десорбция SiO по реакции (11) происходит при температурах ниже, чем по реакции (12). Десорбция субмонослойных покрытий оксида кремния посредством образования летучих молекул SiO происходит с энергией активации около 3 эВ [127–129].

Полусферическая форма островков возможна, когда связи между атомами в островке значительно сильнее, чем связи между атомами островка и подложки. Тем не менее полусферическая форма, которая наблюдалась в интервале температур 460–570 °C, является нетипичной для эпитаксиальных островков. Образование полусферических эпитаксиальных островков отражает конкуренцию между реакцией (11) и реакцией присоединения адатомов кремния к растущему островку. После образования участков чистого кремния (согласно реакции (11)) и зарождения островков появляется возможность для присоединения адатомов кремния к островку. Энергия активации реакции присоединения адатома к островку мала, и температурная зависимость этого процесса в целом определяется энергией активации диффузии адатома к месту реакции, которая составляет около 1 эВ. При низких температурах процесс присоединения доминирует над реакцией (11), и островки кремния растут в латеральном направлении поверх остатков слоя оксида кремния, как это наблюдалось при росте островков германия. Поэтому эпитаксиальное

происхождение полусферических островков кремния определяется эпитаксиальной природой их зародышеобразования на начальной стадии осаждения кремния. Этот механизм создает эпитаксиальные островки, которые связаны с подложкой кремния только в области зарождения островка, тогда как атомы кремния на краях островков связаны с остатками слоя оксида кремния. Это обстоятельство в значительной степени определяет полусферическую форму островков.

Благодаря более высокой энергии активации скорость реакции (11) с ростом температуры возрастает значительно быстрее, чем скорость присоединения адатомов к островку. При температурах роста 570 °C и выше реакция (11) обеспечивает образование участков чистого кремния подложки вокруг растущих островков, и они приобретают форму четырехгранных пирамид, ограниченных фасетками {311} и {511}. При температурах выше 570 °C одновременно с увеличением скорости разложения оксида кремния происходит уменьшение пространственной плотности островков. В результате их средний размер увеличивается так, что некоторые островки достигают 30 нм в основании и имеют хорошо сформированные фасетки на боковых гранях (рис. 14в, е). Кроме того, СТМ-изображения, полученные после роста при высоких температурах, показывают наличие террас (001) и атомных ступеней между пирамидальными островками, а также отсутствие остатков слоя оксида

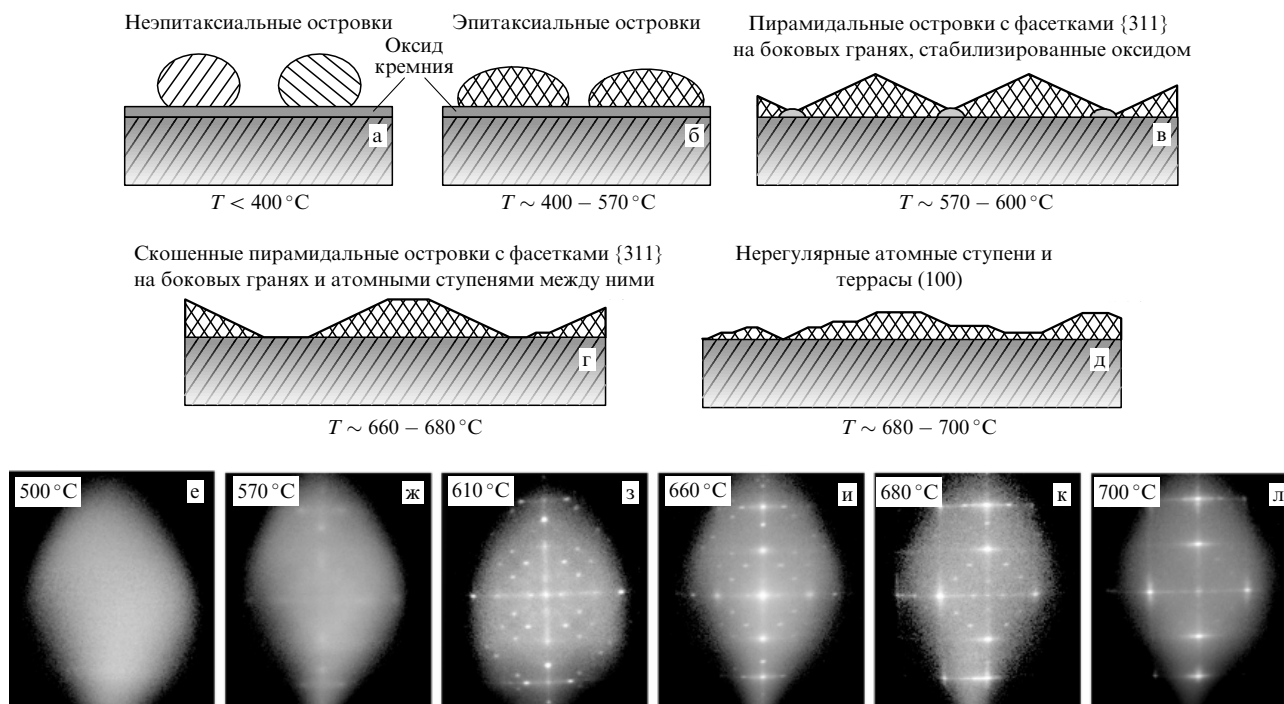


Рис. 15. (а–д) Схема морфологии поверхности с островками кремния, выращенными на окисленной поверхности Si(001) при разных температурах. (е–л) Картины ДМЭ, полученные после осаждения 6 МС кремния на окисленную поверхность Si(001) при разных температурах и при энергии электронов 52,3 эВ. Картины соответствуют схеме морфологии поверхности, показанной на рис. (а–д), с точечными рефлексами от четырехгранных пирамид с фасетками {113} на боковых гранях и реконструкцией 3×1 . Для высоких температур роста картины указывают на появление террас (100).

кремния. На рисунке 15 приведена схема структур для пяти температурных интервалов, в определении которых использовались также данные ДМЭ и спектроскопии энергетических потерь электронов низких энергий [125].

При высоких температурах разложение остатков пленки оксида кремния продолжается и после зарождения трехмерных островков. Это разложение создает новые участки чистой поверхности кремния, которые присоединяют осаждаемые атомы кремния. Такой процесс приводит к образованию маленьких террас и участков с нерегулярными атомными ступенями со множеством изломов (рис. 15в).

Образование четырехгранных пирамид является естественным на поверхностях с ориентацией (001). Например, так называемые хат-кластеры с ориентацией фасеток {015} на боковых гранях образуются при гетероэпитаксии германия на Si(001) при невысоких температурах подложки [7]. Морфология чистых поверхностей кремния, ориентированных под небольшими углами к (001), создается устойчивыми гранями $\{1, 1, 2n + 1\}$, где $n = 1, 2$ и т.д. [130–132]. Фасетки с такими ориентациями наблюдались также на боковых гранях пирамид кремния, выращенных газофазным осаждением [133] и сверхвысоковакуумным термическим разложением дисилана на окнах Si(001) в пленке SiO₂ [134]. Угол наклона боковых граней островков, образующихся в окнах, увеличивался по мере роста островков, что соответствует постепенному переходу от фасеток $\{1, 1, 13\}$ к $\{113\}$ через промежуточные фасетки из вышеуказанного ряда [134].

Механизм зарождения и роста островков объясняет, почему газофазное химическое осаждение на окисленную поверхность кремния с использованием силанов не приводит к созданию наноструктур размером порядка

10 нм. Образование летучих молекул SiO, которое требуется для создания условий для эпитаксиального роста, не происходит в реакции между силанами и оксидом кремния до температур 600 °С. Силаны на окисленной поверхности кремния разлагаются через стадию образования кластеров кремния [135, 136]. Образование молекул SiO на границе между кластерами кремния и оксидом может происходить только при температурах выше 700 °С. Более того, разложение силанов через стадию зарождения кластеров требует больших покрытий поверхности молекулами силана, создаваемых сравнительно высоким давлением силана в газовой фазе. Большие покрытия вызывают очень высокую скорость роста кластеров кремния сразу после их зарождения. Это обстоятельство делает контроль за их размером в пределах 10 нм весьма проблематичным. При давлениях газа ниже 10^{-3} Па разложения силана на окисленной поверхности кремния не происходит [133, 135–138]. Однако силаны могут разлагаться при низких давлениях на предварительно созданных участках чистого кремния в окнах пленки SiO₂. Селективный рост кремния на "макроскопических" окнах Si(001) создает большие островки пирамидальной формы с фасетками {113} на боковых гранях [133, 138]. Островки, выросшие в окнах нанометрового размера, имеют более плоскую форму, ограниченную фасетками разной ориентации [137, 139]. Заметим, что плотность островков задается плотностью окон, которая обычно на несколько порядков меньше, чем в рассматриваемом здесь случае осаждения методом МЛЭ на окисленные поверхности кремния. Это сравнение подчеркивает преимущества метода МЛЭ над газофазным осаждением при создании наноструктур размером до 10 нм.

4.3. Причины устойчивости островков

Энергетический барьер для диффузии через атомные ступени (барьер Эрлиха–Швёбеля [140–142]) обычно определяет морфологию поверхности при эпитаксии металлов. При росте германия или кремния на окисленной поверхности кремния дополнительный барьер для диффузии располагается на границе между краем островка и оксидом. Наличие барьера на границе островок–оксид обеспечивает термическую стабильность островков. Рассмотрим возможные пути эволюции поверхности, покрытой островками кремния в присутствии остатков пленки оксида кремния и без них, после прекращения внешнего потока атомов.

Разложение оксида при взаимодействии его с кремнием островков происходит посредством образования летучих молекул SiO . При разложении сплошной пленки SiO_2 на кремнии такая реакция начинается на границе раздела пленка–подложка и продолжается путем радиального разрастания образовавшихся пор [139, 143–146]. При невысоких температурах процесс разложения лимитируется испарением молекул SiO , с энергией активации 3,4 эВ. Разложение оксида кремния по такому механизму происходит с заметной скоростью только при температурах выше 700°C и поэтому в нашем случае, вероятно, не играет заметной роли.

Разложение оксида кремния может проходить и по другому механизму благодаря участию адатомов кремния. При невысоких температурах равновесная концентрация адатомов на поверхности определяется балансом между скоростью их термической генерации и скоростью встраивания. Адаптомы кремния, генерируемые поверхностью островков, могут мигрировать на оксид кремния через потенциальный барьер на границе между ними. При наличии адатомов разложение оксида происходит по реакции (11), т.е. при температуре значительно меньшей, чем по реакции на границе раздела пленка–подложка. Однако без внешнего источника адатомов кремния эта реакция ограничена скоростью поступления их через барьер на границе островок–поверхность оксида. Шибата с коллегами [137] определил, что этот барьер характеризуется большой (около 3 эВ) энергией активации для диффузии. Этот барьер существенно повышает температуру разложения остатков оксида кремния и, следовательно, сдерживает растекание островков кремния посредством генерации адатомов.

Экспериментальные данные показывают, что пирамидальные островки сохраняются на поверхности кремния и в отсутствие оксида кремния после роста при температуре от 640 до 680°C (рис. 14в и 15) [125]. Термическая устойчивость пирамидальных островков может быть результатом того, что поверхность $\text{Si}(113)$ имеет стабильную структуру [147]. Из экспериментов Судоха с коллегами [148] известно, что равновесная форма микростолбиков кремния создается гранями $\{111\}$, $\{001\}$ и $\{113\}$. При этом поверхности $\text{Si}(113)$ характеризуются локальным минимумом на зависимости поверхностной энергии от ориентации поверхности в зоне $[110]$ (см. [149]). Наличие локального минимума при $\{113\}$ для поверхностной энергии объясняет образование плоской формы боковых граней пирамид и их ориентацию, а также устойчивость пирамид к растеканию по поверхности.

Поверхность $\text{Si}(113)$ представляет особый интерес тем, что является единственной термически стабильной

высокоиндексной гранью кремния. Эта поверхность подвергается реконструкции со структурой 3×2 [150, 151] или 3×1 [152] в зависимости от условий ее получения. Первый тип реконструкции является энергетически предпочтительным для невысоких температур. Переход ко второму типу происходит с повышением температуры и завершается при 500°C [151]. При таких сравнительно низких температурах для процессов на поверхности кремния обратная перестройка поверхности из реконструкции 3×1 в 3×2 требует медленного снижения температуры образца в области перехода [153]. В нашем случае пирамидальных островков кремния с боковыми гранями $\{113\}$ наблюдалась только реконструкция 3×1 (рис. 15ж–к) [125]. Это может быть результатом быстрого охлаждения образца после окончания осаждения. Кроме того, маленький размер фасеток $\{113\}$ может служить фактором, затрудняющим перестройку поверхности с образованием реконструкции с большим размером элементарной ячейки 3×2 .

Как показано на рис. 14в, участки поверхности вокруг пирамидальных островков покрыты мелкими террасами (001) с большим количеством атомных ступеней и изломов. Такие участки поверхности генерируют адатомы, концентрация которых может быть значительно выше, чем на больших атомно-плоских участках, на которых наблюдается относительно быстрое растекание отдельных островков [154]. Можно предположить, что высокая концентрация адатомов вокруг островков является кинетическим фактором, препятствующим сглаживанию поверхностной морфологии после прекращения внешнего потока кремния.

Морфология поверхностей слоев германия и кремния существенно различается при их росте на окисленной поверхности кремния при высоких температурах, когда на начальной стадии роста происходит полное разложение пленки оксида. При этом пирамидальные островки кремния обладают термической устойчивостью, тогда как островки германия имеют тенденцию к растеканию с образованием двумерного смачивающего слоя. Это поведение согласуется с тем фактом, что поверхностная энергия германия выше, чем кремния. Другими словами, эффект от уменьшения свободной поверхностной энергии при формировании плоской поверхности у кремния ниже, чем у германия в области покрытий, меньших критического для перехода от послойного роста к росту трехмерных островков.

4.4. Плотность массива островков

Плотность массива полусферических островков зависит от количества осажденного кремния (рис. 16). Плотность достигает максимальной величины $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ при покрытии 0,7 МС, при котором островки имеют размер около 3 нм в основании [17]. С увеличением покрытия плотность плавно уменьшается в результате коалесценции островков. Заметим, что после образования островков кремния на поверхности пленки оксида кремния при 400°C условия для образования второго слоя островков создаются путем окисления их поверхности в кислороде. Многократное повторение процессов нанесения кремния с последующим окислением полученной поверхности приводит к созданию многослойной, объемной структуры островков кремния, разделенных пленкой оксида кремния. Размер островков и толщина пленки между ними могут контролироваться посредством выбора

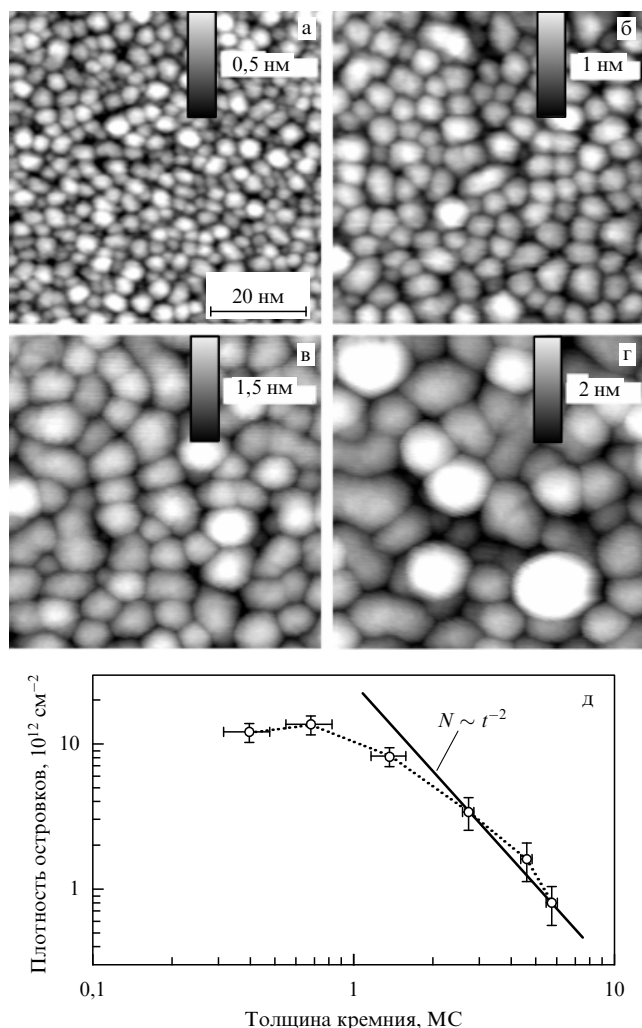
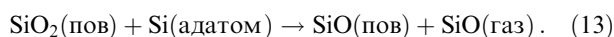


Рис. 16. СТМ-изображения островков кремния, выращенных в результате осаждения различного количества кремния при 400 °С на окисленную поверхность Si(001). Покрытия кремния (а) 0,7, (б) 1,4, (в) 4,6 и (г) 5,8 МС. Все изображения показывают область одного размера 66 × 66 нм. (д) Плотность массива островков в зависимости от количества осажденного кремния. Сплошная линия представляет аппроксимацию экспериментальных данных степенной функцией $N \sim t^{-2}$, где t — время осаждения с постоянной скоростью.

количества нанесенного кремния и условиями окисления поверхности соответственно. Таким способом может быть создана структура с плотностью массива островков в объеме порядка 10^{19} см^{-3} . Предполагается, что в таких структурах возможно стимулированное излучение [155].

При малых покрытиях кремния до начала коалесценции островков плотность массива определяется механизмом зарождения. Плотность островков кремния практически не зависит от температуры в интервале между 400 и 590 °С (рис. 14л). При этом она приблизительно одинакова для полусферических и пирамидальных островков. Создание как реакционно-активных состояний SiO(пов), так и участков чистого кремния подложки для зарождения неэпитаксиальных и эпитаксиального островков соответственно может происходить по реакции



Соотношение между количеством продуктов реакции SiO(пов) и SiO(газ) зависит от температуры. Плотность

островков можно оценить по формуле (10), исходя из предположения, что центры зарождения появляются в результате реакции (13), аналогичной реакции (7). Согласно формуле (10) измеренная величина $N \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$ соответствует соотношению $k_r^{(0)}/v \approx 3,6 \times 10^{-2}$, которое имеет порядок величины, характерный для реакции отдельных адатомов с атомами поверхности [107]. Разная величина этого соотношения для германия и кремния показывает, что вероятность вступления в реакцию с оксидом для адатомов кремния приблизительно в пять раз выше, чем для адатомов германия. Отметим, что Шмидт с коллегами [102] наблюдали такую же высокую плотность массива островков при нанесении некоторых металлов на поверхность SiO₂. Авторы предположили существование корреляции, при которой плотность массива островков выше у тех металлов, у которых больше теплота сублимации с поверхности SiO₂. Это согласуется с нашими данными, так как теплота сублимации кремния выше, чем германия. Однако образование островков германия и кремния производилось при относительно невысоких температурах в условиях полной конденсации осаждаемого материала. Полученное различие между кремнием и германием в этом случае не может определяться разной теплотой сублимации, а обусловлено их разной реакционной способностью в реакции с оксидом кремния. Этот вывод согласуется с результатами по осаждению германия на окисленную поверхность германия, которые показывают, что плотность островков зависит от химического состава оксидного слоя [156].

Плотность массива островков как функция времени роста при постоянной скорости нанесения кремния может быть получена на основе предположения, что все островки имеют одинаковый размер и форму при каждом покрытии. Количество осажденного кремния V определяется формулой $V = wt$, где w и t — скорость и время осаждения соответственно. Осажденный кремний расходуется в основном на образование островков: $V = N\rho$, где ρ — объем островка. Когда покрытие поверхности островками кремния достигает предела, соответствующего полному заполнению поверхности островками, то $N = 1/s$, где s — площадь островка на поверхности. Поскольку $s \sim \rho^{2/3}$ и $\rho \sim N^{-3/2}$, то, приравняв количество нанесенного кремния и кремния в островках, получаем $wt \sim N^{-1/2}$ или $N \sim t^{-2}$. Аппроксимация экспериментальной зависимости посредством такой степенной функции приведена на рис. 16д.

Отметим, что при использовании окисленной поверхности кремния можно создавать слои легированных квантовых точек кремния в нелегированной матрице кремния, если легирование ввести на стадии образования трехмерных островков, которые затем закрыть слоем нелегированного кремния. Чередую такой рост с окислением поверхности, можно получить многослойную структуру легированных квантовых точек кремния в кремниевой матрице.

5. Излучательные свойства наноструктур германия и кремния

Наиболее впечатляющие и практически важные свойства наноструктур на основе полупроводниковых соединений типа A_3B_5 проявились в излучательной рекомбинации носителей [1]. К настоящему времени детально исследо-

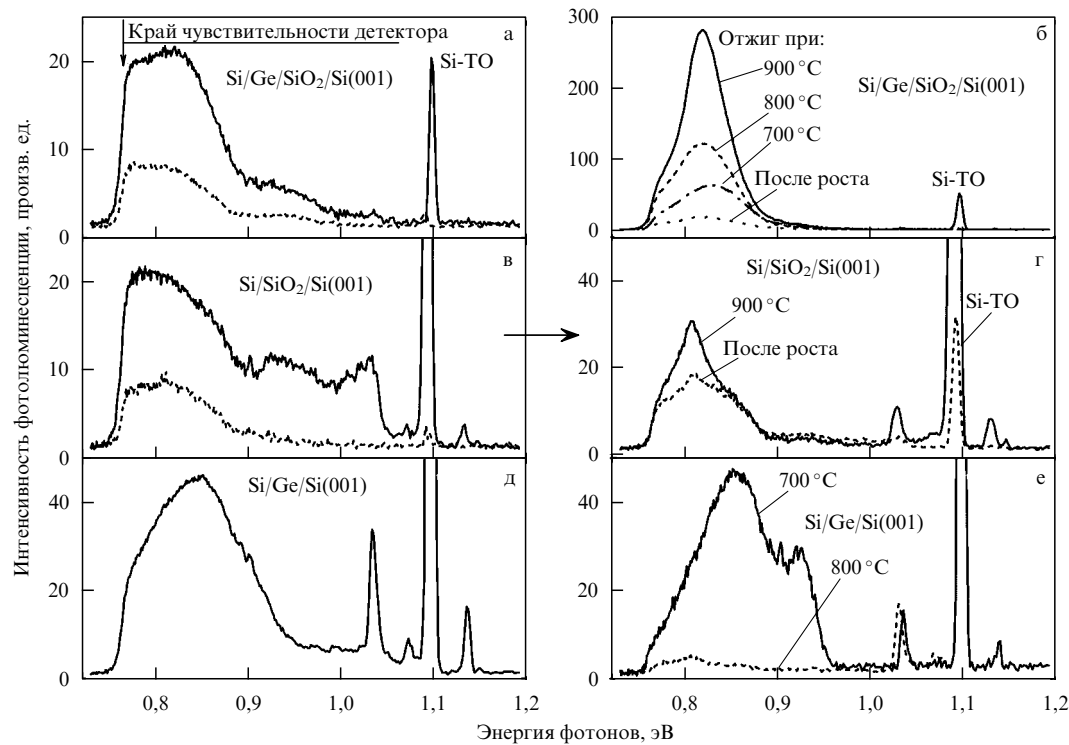


Рис. 17. Спектры ФЛ (4 К, $\lambda_{\text{exc}} = 325$ нм) наноструктур, выращенных (а–г) на окисленной поверхности кремния в результате осаждения (а, б) слоя островков германия, покрытых слоем кремния, и (в, г) только слоя кремния, а также (д, е) в режиме СК. Спектры (а, в, г) измерены от структур после роста. После отжига структур в течение 30 мин в кислороде при указанных температурах они изменяются в спектры (б, г, е) соответственно. Спектры, представленные на рис. а, в пунктирными линиями, соответствуют структурам, выращенным при относительно низких температурах. (г) Спектры структуры, выращенной при температуре выше 500°C .

ваны излучательные свойства структур квантовых точек германия в матрице кремния, выращенных в режиме СК. Оказалось, что они существенно зависят от температуры роста. Так, при сравнительно низких температурах (около 400°C) создаются структуры, способные излучать фотоны с энергией даже меньшей, чем ширина запрещенной зоны германия, а именно в диапазоне приблизительно от 0,6 до 0,9 эВ [157–159]. Такая возможность обусловлена тем, что точки германия в кремнии образуют полупроводниковую гетероструктуру 2-го типа [160], в которой в излучательную рекомбинацию вовлекаются дырки, захваченные в потенциальные ямы квантовых точек германия, и электроны из окружающего кремния, локализованные на границе с точками германия [161, 162]. То, что германий в кремнии формирует гетероструктуры 2-го типа, согласуется с результатами электрофизических исследований [91, 163, 164]. Структуры, выращенные при более высоких температурах (около 600°C), излучают фотоны в более узком диапазоне энергий вблизи 0,8 эВ независимо ни от размера точек германия, ни от толщины слоев кремния, разделяющих слои точек германия [165–169]. Это может быть связано с тем, что эффект пространственного квантования в точках германия, выращенных в режиме СК, может быть незначительным из-за их большого размера. Интерес к структурам, излучающим фотоны с энергией около 0,8 эВ, вызван использованием этой области спектра в оптоволоконных средствах связи. Однако эффективность оптических переходов в структурах с квантовыми точками германия в кремнии, выращенных в режиме СК, значительно ниже, чем у прямозонных полупроводников типа A_3B_5 . Кроме того, кван-

товые точки германия в кремнии являются термически неустойчивыми при высоких температурах. Связанное с ними излучение света исчезает после отжига при температуре выше 700°C . Поэтому поиск методов создания наноструктур Ge/Si с высокой эффективностью оптических переходов с энергией в области 0,8 эВ остается принципиально важной задачей. Рассмотрим излучательную рекомбинацию носителей в структурах германия и кремния, выращенных с использованием окисления поверхности кремния.

5.1. Фотолюминесценция наноструктур Ge/Si, выращенных различными методами

Фотолюминесцентные свойства слоев германия, выращенных на окисленной поверхности кремния, исследованы в нескольких работах [18, 101, 170, 171]. Для прямого сравнения спектров люминесценции в одной ростовой камере были выращены три типа структур, а именно в режиме СК либо осаждением слоев германия или кремния на окисленную поверхность кремния [18]. Слои, выращенные на окисленной поверхности кремния, излучают фотоны в широкой области спектра приблизительно от 0,75 до 1,0 эВ (рис. 17а, в), тогда как структуры Ge/Si, выращенные в режиме СК, дают широкий пик фотолюминесценции (ФЛ) с максимумом при 0,85 эВ (рис. 17д). Другое отличие этих структур состоит в том, что они дают более высокую интенсивность пика Si-TO (межзонные оптические переходы с генерацией поперечных оптических фононов) от подложки. При возбуждении ФЛ коротковолновым излучением с длиной волны 325 нм от He–Cd лазера, которое поглощается поверхностным слоем толщиной около 10 нм, большая интен-

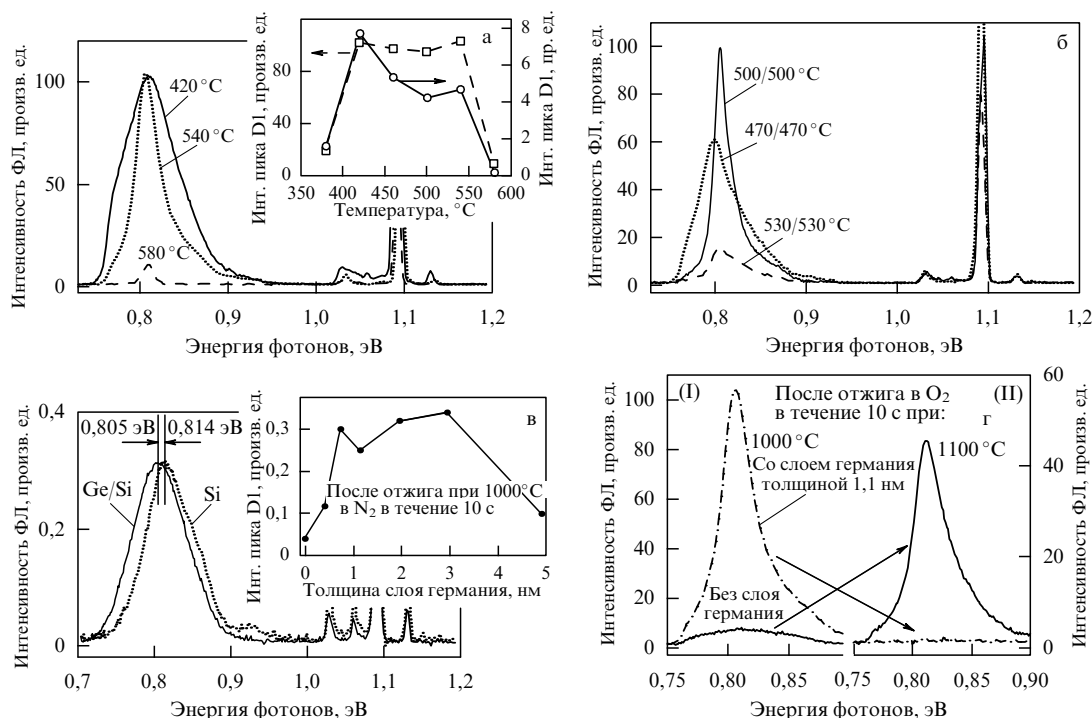


Рис. 18. Спектры ФЛ (4 К, $\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм) слоев nc-Si, выращенных при разных условиях на окисленной поверхности кремния. Зависимость от температуры роста (а) островков германия и (б) закрывающего слоя кремния. (в) Зависимость от толщины слоя германия. Спектр, показанный пунктиром, соответствует структуре, не содержащей слоя островков германия. Спектры (а–в) получены после высокотемпературного отжига структур при температуре около 1000 °С. (г) Сравнение спектров, полученных после отжига при 1000 и 1100 °С.

сивность пика Si-TO от подложки свидетельствует о миграции возбужденных носителей на большую глубину у структур с более высоким кристаллическим совершенством. Заметим, что методом ФЛ изучаются структуры, содержащие закрывающий слой кремния обычно толщиной не менее 30 нм для исключения влияния поверхностных состояний на рекомбинацию носителей в слое квантовых точек германия. Ослабление интенсивности пика Si-TO свидетельствует о наличии большого числа центров захвата возбужденных носителей в структурах, выращенных на окисленной поверхности кремния. Их концентрация существенно возрастает с уменьшением температуры роста так, что на спектрах структур, выращенных при низких температурах, пик Si-TO исчезает.

Отжиг трех типов структур приводит к различным изменениям их спектров ФЛ. Структуры Ge/Si, выращенные на окисленной поверхности кремния, излучают ФЛ в области 0,8 эВ с интенсивностью, возрастающей на 1–2 порядка при увеличении температуры отжига до 1000 °С (рис. 17б). Отжиг структур, содержащих только слои кремния, выращенные при температурах выше 500 °С, приводит к существенному увеличению интенсивности пика Si-TO и сохранению слабой интенсивности ФЛ в области 0,8 эВ (рис. 17г). Структуры Ge/Si, выращенные в режиме СК и отожженные при температурах выше 700 °С, практически полностью теряют способность к ФЛ, связанной с квантовыми точками германия (рис. 17е) [18, 172, 173]. Такая зависимость ФЛ от температуры отжига часто используется как критерий для подтверждения происхождения ФЛ от квантовых точек германия, а не от кристаллических дефектов в окружающем кремнии. Таким образом, возрастание

интенсивности ФЛ на 1–2 порядка в области 0,8 эВ в структурах Ge/Si, выращенных на окисленной поверхности кремния и отожженных при температуре выше 700 °С, не может быть связано с квантовыми точками германия, а происходит вследствие оптической рекомбинации в закрывающем слое кремния. Этот вывод подтверждается также отсутствием пика Si-TO от подложки в спектрах ФЛ этих структур (рис. 17б), что свидетельствует о захвате возбужденных носителей в закрывающем слое кремния еще до достижения ими границы островки–Ge/Si(001).

Таким образом, спектры ФЛ на рис. 17б показывают, что слои кремния, выращенные на слое островков германия на окисленной поверхности кремния, способны излучать свет только при энергиях в области 0,8 эВ, т.е. имеют эффективную ширину запрещенной зоны значительно меньшую, чем кристаллический кремний. Это свидетельствует о существенном отличии атомной структуры этих слоев, которые могут быть названы слоями *наноструктурированного* кремния (nc-Si), от структуры кристаллического кремния. Ниже показано, что слои nc-Si формируются в узком диапазоне условий роста и при последующем высокотемпературном отжиге.

5.2. Условия образования nc-Si на слое островков германия

Наиболее интенсивная ФЛ после высокотемпературного отжига наблюдалась у слоев nc-Si, у которых слой островков германия выращивался при температурах в диапазоне 400–540 °С (рис. 18а) [174]. Различные температурные зависимости высоты пика ФЛ от его интегральной интенсивности, показанных на вставке, свидетель-

ствует о более узком пике у структур, выращенных при более высоких температурах. Аналогичная зависимость получена и в случае, когда в качестве переменного параметра использовалась температура роста закрывающего слоя кремния (рис. 18б), но с той лишь разницей, что интенсивная ФЛ наблюдалась для слоев, выращенных в более узком температурном диапазоне 400–500 °С.

Другим параметром структуры, от которого ожидалось сильное влияние на ФЛ, является толщина осажденного германия или размер островков германия. Результаты исследования показывают, что в широком диапазоне толщин, приблизительно от 0,7 до 3 нм, ни интенсивность пика ФЛ, ни его положение по энергии практически не зависят от этого параметра (рис. 18в). При больших и меньших толщинах наблюдается существенное уменьшение интенсивности ФЛ. Более того, даже структуры, не содержащие германий, т.е. полученные осаждением кремния непосредственно на окисленную поверхность кремния при температурах 400–500 °С, давали близкие по форме спектры ФЛ, хотя и с меньшей интенсивностью пика в области 0,8 эВ. Эти результаты подтверждают ранее сделанный вывод о том, что интенсивная ФЛ в области 0,8 эВ не связана с излучательной рекомбинацией носителей в квантовых точках германия.

Высокотемпературный отжиг приводит к одновременному увеличению ФЛ, связанной как с nc-Si, так и с межзонными переходами в кремнии подложки. Последнее обстоятельство свидетельствует о снижении эффективности процессов безызлучательной рекомбинации. Неожиданным результатом является исчезновение ФЛ от слоя nc-Si после отжига при температурах выше 1000 °С для структур, содержащих слой островков германия. При этом структуры, содержащие только слой кремния, выращенные при сравнительно низких температурах в диапазоне 400–500 °С, излучали ФЛ с большей интенсивностью после отжига при 1100 °С (рис. 18г). Исчезновение ФЛ возможно из-за диффузии атомов германия и их захвата полем упругих напряжений в областях между нанокристаллами кремния, что приводит к изменению положения энергетических уровней.

Образование nc-Si в установленных условиях роста и последующего высокотемпературного отжига может быть представлено следующим образом. Как показано в разделе 3.6, в данном диапазоне температур роста осаждаемые атомы кремния преимущественно присоединяются к островкам германия и практически не вступают в реакцию с поверхностью оксида кремния между островками [101, 174]. Происходит продолжение роста трехмерных островков, ядром каждого из которых является островок германия. Кристаллическая структура таких островков испытывает сильную упругую деформацию. Коалесценция островков при последующем росте приводит к образованию кристаллических дефектов на границе между ними. Наличие дефектов упаковки в осажденном слое кремния наблюдается по появлению дополнительных точечных рефлексов на картине ДБЭ (рис. 13д). Рисунок 19а показывает, что дефекты упаковки распространяются от островков германия в осажденный слой кремния на глубину в несколько десятков нанометров. Отжиг при 700 °С делает блоки дефектов упаковки на изображениях в ПЭМ выраженными более четко (рис. 19б) [175]. Отжиг при

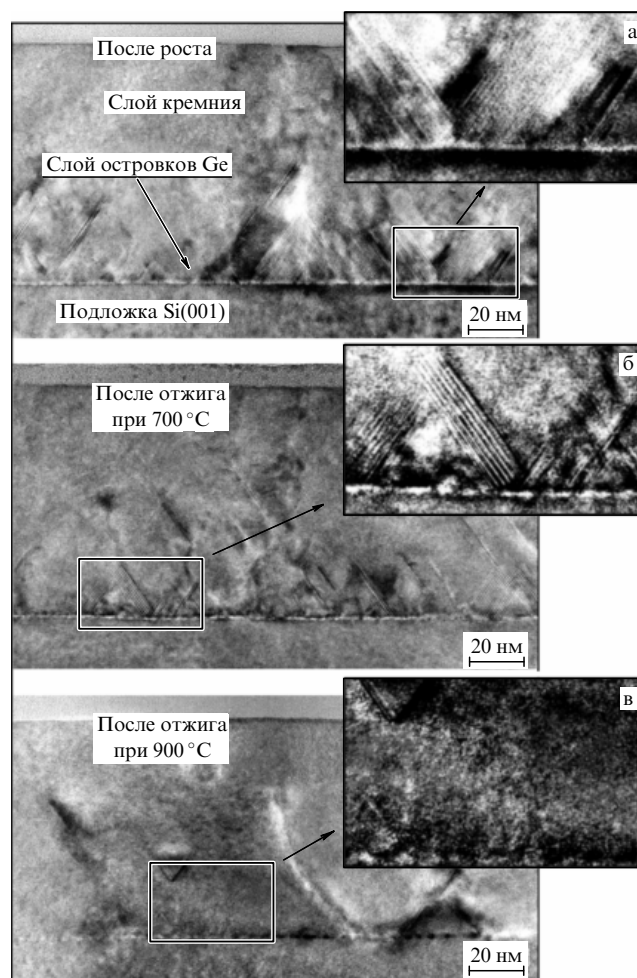


Рис. 19. ПЭМ-изображения слоя nc-Si после роста и отжига при различных температурах. Структура получена осаждением 1,0 нм германия на окисленную поверхность кремния и затем 100 нм кремния при 470 °С.

900 °С приводит к образованию более однородной структуры во всем осажденном слое кремния (рис. 19в). Идентификация системы кристаллических дефектов в слоях nc-Si затруднена из-за их высокой концентрации. Следует отметить, что высокотемпературный отжиг не приводит к распространению дефектов в подложку кремния. Таким образом, слой nc-Si представляет собой участки кристаллического кремния, разделенные областями с системой кристаллических дефектов, имеющих более узкую эффективную ширину запрещенной зоны (около 0,8 эВ). Такая структура аналогична структурам с квантовыми ямами.

5.3. Наноструктуры Ge/Si, выращенные при высоких температурах

Наноструктуры Ge/Si, выращенные на окисленной поверхности кремния в интервале температур 500–700 °С, имеют кристаллическую структуру, роль дефектов в которой незначительна. Такие структуры являются предметом исследования свойств квантовых точек германия в матрице кремния различными методами.

Милехиным с коллегами [114] проведено сравнительное исследование спектров комбинационного рассеяния квантовых точек германия, выращенных при 600 °С в режиме СК и методом, использующим окисление по-

верхности кремния. Было обнаружено большое различие в положении пиков, связанных с колебаниями связей Ge–Ge. Низкочастотный сдвиг пика у структур, выращенных с использованием окисления, свидетельствует о доминировании эффекта пространственного квантования в точках германия над влиянием локальных упругих деформаций. Этот результат согласуется с данными, полученными методом дифракции рентгеновских лучей, где показано, что островки германия, выращенные на слое оксида кремния на подложке Si(001), не подвергаются упругой деформации и состоят целиком из германия [96].

Двуреченским с коллегами [176] определено, что электронный транспорт в слое квантовых точек германия в матрице кремния, выращенных при 650 °С, осуществляется по прыжковому механизму. При этом сечение захвата дырок, измеренное как функция глубины энергетических уровней, имеет величину на несколько порядков большую, чем величины, известные ранее для структур на основе кремния. Авторы показали, что слои квантовых точек германия могут быть использованы для конструирования фотодетекторов для работы в области инфракрасного излучения ближнего и среднего диапазонов.

Такие свойства, как округлая форма и малый размер островков германия, выращенных с использованием окисления поверхности кремния, максимально приближают их к квантовым точкам нулевой размерности. Эти свойства позволили изучить эффект Штарка для гетероструктур 2-го типа. Сильное влияние эффекта Штарка на фотопроводимость возникает за счет большого значения дипольного момента экситонов и является результатом пространственного разделения электронов и дырок в гетероструктурах 2-го типа. Эффект Штарка характеризуется появлением двух пиков в спектре фотопроводимости, обусловленных образованием двух конфигураций диполей с противоположными направлениями по отношению к приложенному электрическому полю и поэтому испытывающих от него существенно разное воздействие [91].

Количество пленки оксида кремния, остающееся в структуре, зависит от температуры осаждения германия. Накайма с коллегами [177] показали, что энергетические уровни квантования определяются не только размером квантовой точки, но и потенциальным барьером, создаваемым остатками пленки оксида кремния. По мнению авторов возможность изменения этого барьера является дополнительным параметром регулирования энергетических уровней в квантовых точках германия. Уровни квантования в точках германия, выращенных на окисленной поверхности кремния, были исследованы также методами сканирующей туннельной [178] и фотоэлектронной [179] спектроскопии. Найдено, что при уменьшении размера точек германия с 7 до 2 нм ширина их запрещенной зоны увеличивается на 1,4 эВ в соответствии с полуэмпирическим расчетом для модели сферических квантовых точек.

5.4. Слои nc-Si,

выращенные на окисленной поверхности кремния

Условия образования слоя nc-Si на массивах островков германия указывает на принципиальную возможность его создания и при осаждении кремния непосредственно на окисленную поверхность кремния. Такая возмож-

ность возникает благодаря начальной стадии роста кремния на окисленной поверхности, которая протекает по такому же механизму, как и рост германия. Эксперименты показали, что слои кремния, выращенные на окисленной поверхности кремния, способны излучать интенсивную ФЛ, но после отжига при более высоких температурах 1000–1100 °С (рис. 20а) [180]. Как показано в разделе 4, зарождение трехмерных островков кремния происходит как эпитаксиально, так и неэпитаксиально по отношению к подложке в широком диапазоне температур. При продолжении роста участки кремния с высокой концентрацией дефектов упаковки возникают по границам срастания этих островков. Количество дефектов зависит от соотношения между количеством эпитаксиальных и неэпитаксиальных островков, которое определяется температурой начальной стадии роста. Результаты экспериментов с варьированием только температуры осаждения первых 2 нм кремния (тогда как последующий рост происходил при одной и той же температуре) приведены на рис. 20б. Слои кремния, выращенные в диапазоне температур от 400 до 500 °С, показали наиболее интенсивную ФЛ после отжига. Были получены слои кремния, которые излучали ФЛ с интенсивностью даже более высокой, чем слои, выращенные с использованием островков германия. Характер температурных зависимостей указывает на то, что оба типа структур излучают ФЛ в области 0,8 эВ при комнатной температуре (рис. 20г). Следует отметить, что интенсивность ФЛ становится на три порядка меньше при увеличении температуры образца с 4 до 295 К. Сдвиг пика ФЛ в область более низких энергий с увеличением температуры (рис. 20в) обусловлен температурным уменьшением ширины запрещенной зоны кремния.

ПЭМ-изображения показывают наличие системы дефектов упаковки в слое кремния, выращенного при невысоких температурах на окисленной поверхности кремния (рис. 20д, е). Интересно, что высокая плотность этих дефектов распространяется от границы с подложкой на весь осажденный слой. Высокотемпературный отжиг создает более упорядоченное расположение дефектов в осажденном слое кремния и не приводит к их распространению в подложку.

Хотя происхождение ФЛ кремния в области энергий, значительно меньших ширины запрещенной зоны, изучается уже около трех десятков лет [181–185], тем не менее связь между энергетическими уровнями, создаваемыми кристаллическими дефектами, и схемой оптических переходов между ними пока окончательно не установлена. С одной стороны, это обусловлено сложностью теоретических расчетов структур кремния, содержащих разную конфигурацию атомов в дефектах. Такие расчеты обычно дают несколько энергетических уровней в запрещенной зоне кремния. С другой стороны, экспериментальные методы исследования, такие, например, как нестационарная спектроскопия глубоких уровней, также показывают наличие нескольких энергетических уровней даже в структурах с преобладающим содержанием дефектов одного типа. При этом излучательная рекомбинация носителей осуществляется только через некоторые из этих уровней. Экспериментально и теоретически установлено, что такие термически устойчивые дефекты, как дислокации создают уровни с мелким залеганием вблизи края валентной зоны [186, 187], которые не могут одни обеспечить излучательную реком-

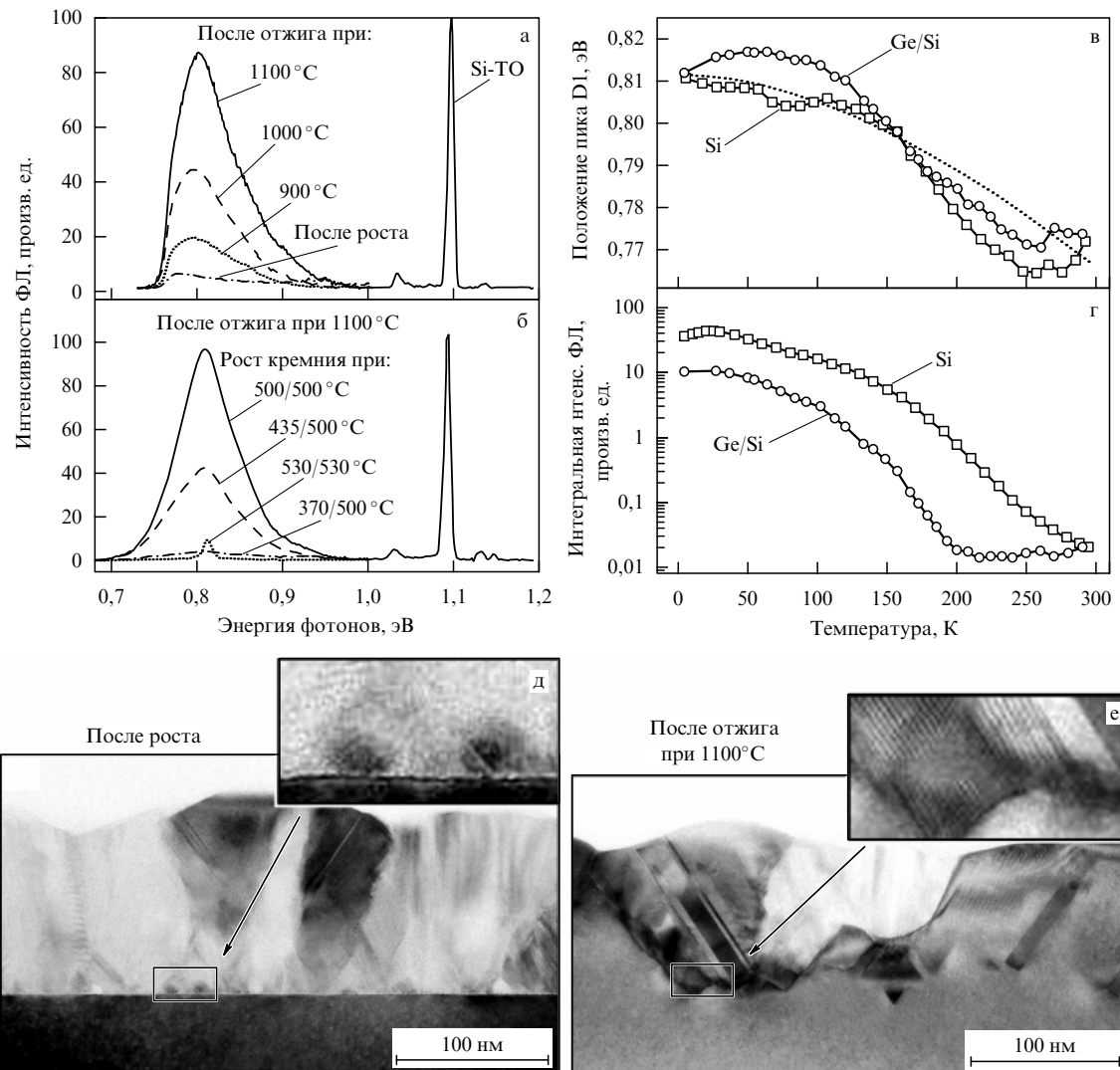


Рис. 20. Спектры ФЛ (4 К, $\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм) слоев nc-Si, выращенных в две стадии (а) (2 нм при $T_1 = 450^\circ\text{C}$ и 100 нм при $T_2 = 500^\circ\text{C}$) на окисленной поверхности кремния, после отжига при различных температурах, и (б) в зависимости от температуры роста на начальной стадии (температуры роста T_1/T_2 указаны на рисунке). Температурные зависимости (в) положения пика при 0,8 эВ и (г) его интегральной интенсивности для слоев nc-Si, выращенных непосредственно на окисленной поверхности кремния (Si) и на массиве островков германия (Ge/Si). Пунктирная линия представляет рассчитанную температурную зависимость для $E_g - 0,36$ эВ, где E_g — ширина запрещенной зоны кремния. (д, е) ПЭМ-изображения слоя nc-Si, выращенного на окисленной поверхности кремния в две стадии (2 нм при $T_1 = 430^\circ\text{C}$ и 100 нм при $T_2 = 500^\circ\text{C}$) (д) до и (е) после отжига в атмосфере кислорода в течение нескольких секунд.

бинацию с энергией 0,8 эВ. Другим термически устойчивым типом дефектов являются кластеры с межузельным атомом кремния. Согласно расчетам такие дефекты создают глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне кремния и, в принципе, могут одни обеспечивать переходы с энергией 0,8 эВ [188]. На основе анализа температурной зависимости интенсивности ФЛ в ранних исследованиях был сделан вывод о том, что излучение в области 0,8 эВ является результатом оптических переходов между мелким уровнем вблизи края валентной зоны и глубоким уровнем [189], связанным, вероятно, с межузельным атомом кремния.

Низкая эффективность излучения света в кремнии обусловлена его непрямозонной электронной структурой. Нарушение симметрии кристалла в результате появления кристаллических дефектов вносит фактор пространственной неопределенности и поэтому ослабляет строгость запрета на прямые оптические переходы,

продиктованного законом сохранения импульса. Наиболее явно этот фактор действует при уменьшении размера кристалла благодаря эффекту пространственного квантования, влияние которого наиболее сильно проявляется в таких наноструктурах, как пористый кремний и кристаллические кластеры кремния, внедренные в различные широкозонные материалы [190–194]. Эти структуры излучают свет в видимой области спектра. В результате разрешения прямых оптических переходов кардинально изменяется эффективность излучения, достигая значений, сопоставимых с эффективностью излучения прямозонных полупроводников [195, 196].

Наличие дефектов в слоях nc-Si и данные ФЛ позволяют представить nc-Si как материал, состоящий из кластеров кристаллического кремния, разделенных участками с системой кристаллических дефектов. При этом участки с дефектами имеют электронную структуру с эффективной шириной запрещенной зоны около 0,8 эВ и

могут трактоваться как квантовые ямы в кремнии. Данные измерений ФЛ показывают, что возбужденные носители локализуются в этих квантовых ямах, что приводит к излучательной рекомбинации только с энергией в области 0,8 эВ и с эффективностью значительно большей, чем в кристаллическом кремнии. Это происходит, вероятно, благодаря возможности прямых оптических переходов. Данное свойство делает nc-Si материалом, аналогичным другим наноструктурам кремния, но с тем отличием, что nc-Si излучает свет в инфракрасной области спектра.

Изучение эмиссии света в инфракрасной области в диапазоне 1,5–1,6 мкм из материалов на основе кремния сфокусировано в основном на структурах, содержащих Eg [197–199]. Возбуждение ионов Eg в кремнии происходит в результате неупругих столкновений с горячими электронами в диодных структурах, работающих при повышенных напряжениях. Излучательные свойства слоев nc-Si и условия их получения указывают на перспективность этого материала как альтернативного различным структурам на основе системы Si–Eg для создания источников света в ближней инфракрасной области спектра.

6. Заключение

При гетероэпитаксии германия на кремнии зарождение трехмерных островков происходит в пересыщенном слое адатомов на поверхности упругодеформированного смачивающего слоя германия. Островки совершают самопроизвольный рост после зарождения за счет поглощения слоя адатомов и части напряженного смачивающего слоя, что приводит к его утоньшению. В результате на поверхности Si(111) образуются островки германия размером около 50 нм в основании с разреженной плотностью массива порядка 10^{10} см⁻².

Окисление поверхности кремния приводит к кардинальному изменению механизма последующего роста германия и кремния. Трехмерные островки образуются без смачивающего слоя с предельно высокой плотностью их массива $10^{12}–10^{13}$ см⁻² и размером до 10 нм в основании, определяемым только количеством осажденного материала. Механизм зарождения островков состоит из прямого взаимодействия одиночного осажденного атома с поверхностью, при котором роль механических напряжений является несущественной. В структурах, созданных на основе таких островков, наблюдается доминирование эффектов пространственного квантования. Кроме того, слои островков германия или кремния, выращенные на окисленной поверхности кремния при температурах 400–500 °С, создают уникальные условия для образования на них слоев nc-Si, которые после высокотемпературного отжига способны эффективно излучать фотоны с длиной волны 1,5–1,6 мкм. Это свойство и условия получения слоев показывают их перспективность для создания источников инфракрасного излучения традиционными методами кремниевой технологии.

Список литературы

1. Леденцов Н Н и др. *ФТП* **32** 385 (1998) [Ledentsov N N et al. *Semicond.* **32** 343 (1998)]
2. Пчеляков О П и др. *ФТП* **34** 1281 (2000) [Pchelyakov O P et al. *Semicond.* **34** 1229 (2000)]
3. Bimberg D, Grundmann M, Ledentsov N N *Quantum Dot Heterostructures* (Toronto: John Wiley & Sons, 2001)
4. Yakimov A I, Dvurechenskii A V, Nikiforov A I, in *Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices* Vol. 1 (Nanotechnology Book Ser., Vol. 4, Eds A A Balandin, K L Wang) (Stevenson Ranch, Calif.: Am. Sci. Publ., 2006) Ch. 2
5. Кукушкин С А, Осипов А В *УФН* **168** 1083 (1998) [Kukushkin S A, Osipov A V *Phys. Usp.* **41** 983 (1998)]
6. Brunner K *Rep. Prog. Phys.* **65** 27 (2002)
7. Mo Y-W et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 1020 (1990)
8. Yakimov A I et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 1413 (1999)
9. Schmidt O G et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 2340 (1997)
10. Peng C S et al. *Phys. Rev. B* **57** 8805 (1998)
11. Shklyayev A A, Shibata M, Ichikawa M *Phys. Rev. B* **62** 1540 (2000)
12. Sakamoto T et al. *Appl. Phys. Lett.* **47** 617 (1985)
13. Mo Y-W et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 2393 (1989)
14. Латышев А В, Асеев А Л *Моноатомные ступени на поверхности кремния* (Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006)
15. Gossmann H J, Schubert E F *CRC Crit. Rev. Solid State Mater.* **18** 1 (1993)
16. Лифшиц В Г, Репинский С М *Процессы на поверхности твердых тел* (Владивосток: Дальнаука, 2003)
17. Shklyayev A A, Ichikawa M *Phys. Rev. B* **65** 045307 (2001)
18. Shklyayev A A et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 121919 (2006)
19. Asai M, Ueba H, Tatsuyama C *J. Appl. Phys.* **58** 2577 (1985)
20. Marée P M J et al. *Surf. Sci.* **191** 305 (1987)
21. Eaglesham D J, Cerullo M *Phys. Rev. Lett.* **64** 1943 (1990)
22. Köhler U et al. *Surf. Sci.* **248** 321 (1991)
23. Snyder C W et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 3032 (1991)
24. Leonard D et al. *Appl. Phys. Lett.* **63** 3203 (1993)
25. LeGoues F K et al. *Surf. Sci.* **349** 249 (1996)
26. Xie Q et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 2542 (1995)
27. Tersoff J, Teichert C, Lagally M G *Phys. Rev. Lett.* **76** 1675 (1996)
28. Voigtländer B, Zinner A *Appl. Phys. Lett.* **63** 3055 (1993)
29. Goryll M et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 410 (1997)
30. Ansari Z A, Arai T, Tomitori M *Surf. Sci.* **574** L17 (2005)
31. Ratto F et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 096103 (2006)
32. Tomitori M et al. *Surf. Sci.* **301** 214 (1994)
33. Omi H, Ogino T *Appl. Phys. Lett.* **71** 2163 (1997)
34. Shklyayev A A, Shibata M, Ichikawa M *Surf. Sci.* **416** 192 (1998)
35. Tersoff J, LeGoues F K *Phys. Rev. Lett.* **72** 3570 (1994)
36. Shchukin V A, Bimberg D *Rev. Mod. Phys.* **71** 1125 (1999)
37. Brunner K *Rep. Prog. Phys.* **65** 27 (2002)
38. Stoyanov S, Kashchiev D, in *Current Topic in Materials Science* Vol. 7 (Ed. E Kaldis) (Amsterdam: North-Holland, 1981) p. 69
39. Zangwill A, in *Evolution of Surface and Thin Film Microstructure* (MRS Symp. Proc., Vol. 280, Eds H A Atwater et al.) (Pittsburgh, Pa.: MRS, 1993) p. 121
40. Venables J A *Surf. Sci.* **299/300** 798 (1994)
41. Markov I *Phys. Rev. B* **56** 12544 (1997)
42. Shklyayev A A, Ichikawa M, in *Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices* Vol. 1 (Nanotechnology Book Ser., Vol. 4, Eds A A Balandin, K L Wang) (Stevenson Ranch, Calif.: Am. Sci. Publ., 2006) Ch. 8
43. Zuo J-K et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 3064 (1994)
44. Amar J G, Family F *Thin Solid Films* **272** 208 (1996)
45. Shklyayev A A, Aono M, Suzuki T *Surf. Sci.* **423** 61 (1999)
46. Shklyayev A A, Shibata M, Ichikawa M *Phys. Rev. B* **58** 15647 (1998)
47. Voigtländer B et al. *Phys. Rev. B* **51** 7583 (1995)
48. Rauscher H, Braun J, Behm R J *Phys. Rev. Lett.* **96** 116101 (2006)
49. Selloni A, Takeuchi N, Tosatti E *Surf. Sci.* **331–333** 995 (1995)
50. Allen F G J. *Phys. Chem. Solids* **19** 87 (1961)
51. Arthur J R J. *Phys. Chem. Solids* **25** 583 (1964)
52. Шкляев А А, Репинский С М *ФТП* **14** 1300 (1980)
53. Spencer B J, Tersoff J *Phys. Rev. Lett.* **79** 4858 (1997)
54. LeGoues F K et al. *Phys. Rev. B* **44** 12894 (1991)
55. Minoda H et al. *Surf. Sci.* **357–358** 418 (1996)
56. Shklyayev A A, Shibata M, Ichikawa M *Thin Solid Films* **343–344** 532 (1999)

57. Zinke-Allmang M, Feldman L C, Grabow M H *Surf. Sci. Rep.* **16** 377 (1992)
58. Deelman P W, Thundat T, Schowalter L J *Appl. Surf. Sci.* **104/105** 510 (1996)
59. Болховитянов Ю Б, Пчеляков О П, Чикичев С И *УФН* **171** 689 (2001) [Bolkhovityanov Yu B, Pchelyakov O P, Chikichev S I *Phys. Usp.* **44** 655 (2001)]
60. Osipov A V et al. *Phys. Rev. B* **64** 205421 (2001)
61. Shklyayev A A, Shibata M, Ichikawa M *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** 103 (2001)
62. Шкляев А А, Ичикава М *УФН* **176** 913 (2006) [Shklyayev A A, Ichikawa M *Phys. Usp.* **49** 887 (2006)]
63. Vescan L J. *Phys.: Condens. Matter* **14** 8235 (2002)
64. Gossmann H-J, Feldman L C, Gibson W M *Surf. Sci.* **155** 413 (1985)
65. Hammar M et al. *Surf. Sci.* **349** 129 (1996)
66. Sakamoto K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** 666 (1987)
67. Miki K, Sakamoto K, Sakamoto T *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **148** 323 (1989)
68. Osipov A V et al. *Appl. Surf. Sci.* **188** 156 (2002)
69. Goldfarb I, Banks-Sills L, Eliasi R *Phys. Rev. Lett.* **97** 206101 (2006)
70. Müller P, Saúl A *Surf. Sci. Rep.* **54** 157 (2004)
71. Latyshev A V et al. *Surf. Sci.* **213** 157 (1989)
72. Shibata M, Shklyayev A A, Ichikawa M *J. Electron Microsc.* **49** 217 (2000)
73. Latyshev A V, Krasilnikov A B, Aseev A L *Surf. Sci.* **311** 395 (1994)
74. Ogino T, Hibino H, Hommal Y *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L668 (1995)
75. Ogino T et al. *Surf. Sci.* **514** 1 (2002)
76. Zhang Z et al. *Surf. Sci.* **497** 93 (2002)
77. Shklyayev A A, Shibata M, Ichikawa M *Appl. Phys. Lett.* **72** 320 (1998)
78. Fujita S et al. *Appl. Phys. Lett.* **69** 638 (1996)
79. Fujita S et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1493 (1997)
80. Watanabe H, Ichikawa M *Rev. Sci. Instrum.* **67** 4185 (1996)
81. Shklyayev A A, Ichikawa M *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 739 (2006)
82. Horn-von Hoegen M et al. *Phys. Rev. B* **49** 2637 (1994)
83. Peng C S et al. *Phys. Rev. B* **57** 8805 (1998)
84. Schmidt O G et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 2340 (1997)
85. Butz R, Lüth H *Thin Solid Films* **336** 69 (1998)
86. Kim J Y et al. *Thin Solid Films* **369** 96 (2000)
87. Yoo K, Zhang Z, Wendelken J F *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** L1232 (2003)
88. Li A P et al. *Phys. Rev. B* **69** 245310 (2004)
89. Wang L et al. *Nanotechnology* **13** 714 (2002)
90. Kolobov A V et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 2563 (2001)
91. Yakimov A I et al. *Phys. Rev. B* **67** 125318 (2003)
92. Kanjilal A et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 1212 (2003)
93. Li Q et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 5032 (2003)
94. Никифоров А И и др. *ФТТ* **46** 80 (2004) [Nikiforov A I et al. *Phys. Solid State* **46** 77 (2004)]
95. Barski A et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 3541 (2000)
96. Derivaz M et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 3295 (2004)
97. Shimizu N et al. *Ultramicroscopy* **18** 453 (1985)
98. Косолюбов С С, Асеев А Л, Латышев А В *ФТП* **35** 1084 (2001) [Kosolobov S S, Aseev A L, Latyshev A V *Semicond.* **35** 1038 (2001)]
99. Shklyayev A A, Suzuki T *Surf. Sci.* **351** 64 (1996)
100. Frantsuzov A A, Makrushin N I *Surf. Sci.* **40** 320 (1973)
101. Shklyayev A A, Ichikawa M *Surf. Sci.* **514** 19 (2002)
102. Schmidt A A et al. *Surf. Sci.* **349** 301 (1996)
103. Fujita K, Watanabe H, Ichikawa M *J. Cryst. Growth* **188** 197 (1998)
104. Johnson K E, Engel T *Phys. Rev. Lett.* **69** 339 (1992)
105. Chambliss D D, Johnson K E *Phys. Rev. B* **50** 5012 (1994)
106. Zinke-Allmang M *Thin Solid Films* **346** 1 (1999)
107. Weinberg W H, in *Kinetics of Interface Reactions* (Springer Series in Surface Sciences, Vol. 8, Eds M Grunze, H J Kreuzer) (New York: Springer-Verlag, 1987) p. 94
108. Frankl D R, Venables J A *Adv. Phys.* **19** 409 (1970)
109. Campbell C T *Surf. Sci. Rep.* **27** 1 (1997)
110. Kolobov A V et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1116 (2002)
111. Kolobov A V et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **199** 174 (2003)
112. Wei S et al. *J. Appl. Phys.* **82** 4810 (1997)
113. Kolobov A V *J. Appl. Phys.* **87** 2926 (2000)
114. Милехин А Г и др. *ФТТ* **46** 94 (2004) [Milekhin A G et al. *Phys. Solid State* **46** 92 (2004)]
115. Boscherini F et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 682 (2000)
116. Ratto F et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 4526 (2004)
117. Migas D B et al. *Phys. Rev. B* **69** 235318 (2004)
118. Kolobov A V et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 3855 (2002)
119. Володин В А и др. *ФТП* **37** 1220 (2003) [Volodin V A et al. *Semicond.* **37** 1190 (2003)]
120. Fonseca A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **249** 462 (2006)
121. Sutter P, Lagally M G *Phys. Rev. Lett.* **81** 3471 (1998)
122. Chaparro S A, Zhang Y, Drucker J *Appl. Phys. Lett.* **76** 3534 (2000)
123. Kamins T I et al. *Appl. Phys. A* **67** 727 (1998)
124. Lang C et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 226104 (2006)
125. Shklyayev A A, Zielasek V *Surf. Sci.* **541** 234 (2003)
126. Saranin A A et al. *Appl. Surf. Sci.* **243** 199 (2005)
127. Ohkubo K et al. *Surf. Sci.* **260** 44 (1992)
128. Shklyayev A A, Aono M, Suzuki T *Phys. Rev. B* **54** 10890 (1996)
129. Raschke M B, Bratu P, Höfer U *Surf. Sci.* **410** 351 (1998)
130. Ольшанецкий Б З, Репинский С М, Шкляев А А *Письма в ЖЭТФ* **25** 195 (1977) [Ol'shanetskii B Z, Repinskii S M, Shklyayev A A *JETP Lett.* **25** 178 (1977)]
131. Olshanetsky B Z, Shklyayev A A *Surf. Sci.* **82** 445 (1979)
132. Olshanetsky B Z, Mashanov V I *Surf. Sci.* **111** 414 (1981)
133. Vescan L, Grimm K, Dieker C J *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** 1549 (1998)
134. Shibata M et al. *J. Cryst. Growth* **220** 449 (2000)
135. Кручинин В Н, Репинский С М, Шкляев А А *Поверхность* (3) 60 (1987)
136. Kruchinin V N, Repinsky S M, Shklyayev A A *Surf. Sci.* **275** 433 (1992)
137. Shibata M et al. *Phys. Rev. B* **61** 7499 (2000)
138. Hirayama H, Hiroi M, Ide T *Phys. Rev. B* **48** 17331 (1993)
139. Fujita K, Watanabe H, Ichikawa M *Appl. Phys. Lett.* **70** 2807 (1997)
140. Ehrlich G, Hudda F G J. *Chem. Phys.* **44** 1039 (1966)
141. Schwoebel R L, Shipsey E J J. *Appl. Phys.* **37** 3682 (1966)
142. Schwoebel R L J. *Appl. Phys.* **40** 614 (1969)
143. Французов А А, Макрушин Н И *ЖТФ* **45** 600 (1975) [Sov. Phys. Tech. Phys. **20** 372 (1975)]
144. Frantsuzov A A, Makrushin N I *Thin Solid Films* **32** 247 (1976)
145. Tromp R et al. *Phys. Rev. Lett.* **55** 2332 (1985)
146. Rubloff G W J. *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 1857 (1990)
147. Eaglesham D J et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 1643 (1993)
148. Sudoh K, Iwasaki H *Phys. Rev. Lett.* **87** 216103 (2001)
149. Bermond J M et al. *Surf. Sci.* **330** 48 (1995)
150. Myler U, Jacobi K *Surf. Sci.* **220** 353 (1989)
151. Schreiner J, Jacobi K, Selke W *Phys. Rev. B* **49** 2706 (1994)
152. Olshanetsky B Z et al. *Surf. Sci.* **306** 327 (1994)
153. Dabrowski J, Müssig H J, Wolff G *Phys. Rev. Lett.* **73** 1660 (1994)
154. Ichimiya A, Tanaka Y, Ishiyama K *Phys. Rev. Lett.* **76** 4721 (1996)
155. Pavesi L et al. *Nature* **408** 440 (2000)
156. Nakamura Y et al. *J. Appl. Phys.* **95** 5014 (2004)
157. Востоков Н В и др. *Письма в ЖЭТФ* **76** 425 (2002) [Vostokov N V et al. *JETP Lett.* **76** 365 (2002)]
158. Denker U et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 454 (2003)
159. Novikov A V et al. *Physica E* **16** 467 (2003)
160. Yu P Y, Cardona M *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* (Berlin: Springer, 1996)
161. Fukatsu S et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 258 (1997)
162. Eberl K et al. *Thin Solid Films* **369** 33 (2000)
163. Двуреченский А В, Якимов А И *ФТП* **35** 1143 (2001) [Dvurechenskii A V, Yakimov A I *Semicond.* **35** 1095 (2001)]
164. Yakimov A I et al. *Phys. Rev. B* **63** 045312 (2001)
165. Yam V et al. *Thin Solid Films* **380** 78 (2000)
166. Sunamura H et al. *Appl. Phys. Lett.* **66** 3024 (1995)
167. Palange E et al. *Appl. Phys. Lett.* **68** 2982 (1996)
168. Schmidt O G et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 2509 (2000)
169. Dunbar A et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 1658 (2001)

170. Шамирзаев Т С и др. *ФТТ* **47** 80 (2005) [Shamirzaev T S et al. *Phys. Solid State* **47** 82 (2005)]
171. Fonseca A et al. *Mat. Sci. Eng. B* **124–125** 462 (2005)
172. Dashiell M W, Denker U, Schmidt O G *Appl. Phys. Lett.* **79** 2261 (2001)
173. Konle J, Presting H, Kibbel H *Physica E* **16** 596 (2003)
174. Shklyayev A A, Ichikawa M *Appl. Phys. Lett.* **80** 1432 (2002)
175. Shklyayev A A et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 136004 (2007)
176. Двуреченский А В и др. *ФНТ* **30** 1169 (2004) [Dvurechensky A V et al. *Low Temp. Phys.* **30** 877 (2004)]
177. Nakayama Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 253102 (2006)
178. Nakamura Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 133119 (2005)
179. Konchenko A et al. *Phys. Rev. B* **73** 113311 (2006)
180. Shklyayev A A, Nakamura Y, Ichikawa M *J. Appl. Phys.* **101** 033532 (2007)
181. Дроздов Н А, Патрин А А, Ткачев В Д *Письма в ЖЭТФ* **23** 651 (1976) [Drozдов N A, Patrin A A, Tkachev V D *JETP Lett.* **23** 597 (1976)]
182. Kveder V V et al. *Phys. Rev. B* **51** 10520 (1995)
183. Leoni E et al. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **27** 123 (2004)
184. Kittler M et al. *Phys. Status Solidi A* **203** 802 (2006)
185. Kveder V et al. *Phys. Status Solidi A* **202** 901 (2005)
186. Liu F et al. *Phys. Rev. B* **51** 17192 (1995)
187. Castaldini A et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 076401 (2005)
188. Blumenau A T et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 187404 (2001)
189. Suezawa M, Sasaki Y, Sumino K *Phys. Status Solidi A* **79** 173 (1983)
190. Landsberg P T *Solid-State Electron.* **10** 513 (1967)
191. Canham L T *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046 (1990)
192. Takagahara T, Takeda K *Phys. Rev. B* **46** 15578 (1992)
193. Kovalev D et al. *Phys. Status Solidi B* **215** 871 (1999)
194. Feng D H et al. *Phys. Rev. B* **68** 035334 (2003)
195. Cullis A G, Canham L T, Calcott P D J *J. Appl. Phys.* **82** 909 (1997)
196. Tsybeskov L et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 43 (1998)
197. Franzò G et al. *Appl. Phys. Lett.* **64** 2235 (1994)
198. Ремизов Д Ю и др. *ФТТ* **47** 95 (2005) [Remizov D Yu et al. *Phys. Solid State* **47** 98 (2005)]
199. Kenyon A J *Semicond. Sci. Technol.* **20** R65 (2005)

Extremely dense arrays of germanium and silicon nanostructures

A.A. Shklyayev

*Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
prosp. Akad. Lavrent'eva 13, 630090 Novosibirsk, Russian Federation
Tel. (7-383) 330-85 91. Fax (7-383) 333-27 71
E-mail: shklyayev@thermo.isp.nsc.ru*

*Quantum-Phase Electronics Center, Department of Applied Physics,
University of Tokyo and Japan Science and Technology Agency, CREST
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
Tel./Fax +81 3 5841 7903. E-mail: shklyayev@exp.t.u-tokyo.ac.jp*

M. Ichikawa

*Quantum-Phase Electronics Center, Department of Applied Physics,
University of Tokyo and Japan Science and Technology Agency, CREST
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
Tel./Fax +81 3 5841 7901. E-mail: ichikawa@ap.t.u-tokyo.ac.jp*

Results of investigation of surface processes at the formation of germanium and silicon nanostructures are analyzed. Mechanism of three-dimensional island nucleation and relaxation of strained two-dimensional layers in heteroepitaxy of germanium on silicon, which initiates spontaneous island growth, is considered. The oxidation of the silicon surface prior to germanium or silicon deposition drastically alters the growth mechanism, leading to the formation of islands with an extremely high areal density of 10^{12} – 10^{13} cm $^{-2}$ and with the size less than 10 nm. Their properties are determined by effects of spatial quantization. Moreover, arrays of these islands form a unique surface for the growth of Si layers which are able to emit photons in the 1.5–1.6 μ m wavelength region.

PACS numbers: 78.55.Ap, **81.07. –b**, **81.16. –c**

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200802b.0139

Bibliography — 199 references

Received 1 February 2007, revised 21 June 2007

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **178** (2) 139–169 (2008)

Physics – Uspekhi **51** (2) (2008)