

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Классификация hut-кластеров Ge в массивах, формируемых на поверхности Si(001) методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низких температурах

Л.В. Арапкина, В.А. Юрьев

Методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) *in situ* выполнено морфологическое исследование и проведена классификация hut-кластеров Ge, образующих массивы квантовых точек на поверхности Si(001) при низких температурах в процессе сверхвысоковакуумной молекулярно-лучевой эпитаксии. Установлено, что два основных вида hut-кластеров германия — пирамидальные и клиновидные — имеют разное атомное строение. Сделан вывод о том, что структурные переходы между пирамидальной и клиновидной формами кластеров невозможны. Впервые выявлены и исследованы производные виды кластеров — обелиски (или усечённые клинья) и сросшиеся клиновидные кластеры; установлено, что эти виды кластеров начинают доминировать в массивах при высокой степени покрытия. Показано, что однородность массивов определяется разбросом длин клиновидных кластеров. При низких температурах роста (360 °C) зарождение новых кластеров наблюдается в процессе роста массива при любой степени покрытия атомами Ge, кроме выделенной точки, в которой массивы более однородны, чем при больших и меньших значениях степени покрытия. При более высоких температурах (530 °C) после начальной стадии формирования массива зарождение кластеров не наблюдалось.

PACS numbers: 68.37.Ef, 81.07.Ta, 81.15.Hi

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201003e.0289

Содержание

1. Введение (289).
 - 1.1. Постановка задачи. 1.2. Формирование hut-кластеров Ge. Краткий исторический экскурс.
 2. Приборы и условия экспериментов (294).
 3. Классификация (295).
 - 3.1. Основные виды кластеров. 3.2. Производные виды кластеров.
 4. Заключение (301).
- Список литературы (302).

1. Введение

1.1. Постановка задачи

Разработка процессов управляемого формирования массивов германиевых квантовых точек (КТ) на поверхности кремния и многослойных эпитаксиальных гетерострук-

тур Ge/Si на их основе на протяжении ряда лет является предметом значительных и постоянно нарастающих усилий [1–4]. Эти усилия стимулируются, прежде всего, потенциальными применениями таких структур в перспективных приборах микроэлектроники и интегральной микрофотоники, процесс изготовления которых совместим с монокристаллической кремниевой технологией производства сверхбольших интегральных микросхем (СБИС). Для многих практически важных применений таких структур требуется как высокая плотность германиевых нанокластеров ($> 10^{11} \text{ см}^{-2}$), так и высокая однородность форм и размеров кластеров в массивах (разброс размеров $< 10\%$) [2, 4–11].

Основной методикой формирования германиевых нанокластеров на поверхности кремния является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [2, 3]. В процессе формирования структур Ge/Si(001) методом МЛЭ высокая плотность самоорганизующихся кластеров может быть достигнута при осаждении германия на кремниевую подложку, нагретую до умеренной температуры ($\lesssim 550^\circ\text{C}$)¹. При этом, чем ниже температура кремние-

Л.В. Арапкина, В.А. Юрьев. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Российская Федерация
Тел. (499) 503-81-44/83-18. Факс (499) 135-03-56
E-mail: arapkina@kapella.gpi.ru, vyuryev@kapella.gpi.ru

Статья поступила 6 апреля 2009 г.,
после доработки 15 декабря 2009 г.

¹ Заметим также, что понижение температуры формирования массива до значений $\lesssim 450^\circ\text{C}$ требуется для того, чтобы процесс роста гетероструктуры Ge/Si(001) был совместим с кремниевой технологией производства микроэлектронных приборов [1]. Это ещё одна причина для того, чтобы понижать температуру всех технологических обработок, начиная со стадии подготовки кремниевой поверхности.

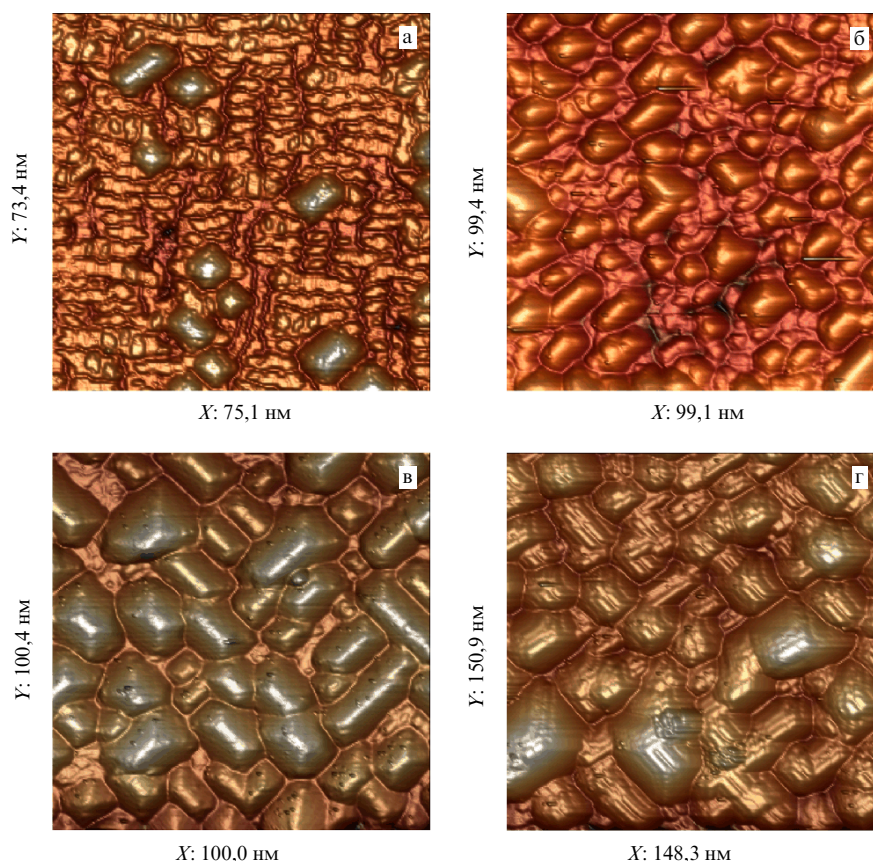


Рис. 1. Полученные методом СТМ *in situ* микроизображения массивов hut-кластеров Ge, сформированных на поверхности Si(001) в процессе МЛЭ при $T_{\text{гр}} = 360^\circ\text{C}$ и различных значениях h_{Ge} : 6 Å (а); 8 Å (б); 10 Å (в); 14 Å (г). Диагонали изображений параллельны осям $\langle 100 \rangle$.

вой подложки в процессе осаждения германия, тем выше плотность кластеров при одинаковом количестве нанесённого германия [1, 12, 13]. Так, например, при температуре подложки в процессе осаждения $T_{\text{гр}} = 360^\circ\text{C}$ и эффективной толщине слоя нанесённого германия² $h_{\text{Ge}} = 8 \text{ Å}$ плотность кластеров германия в массиве достигала $6 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, в то время как при $T_{\text{гр}} = 530^\circ\text{C}$ и той же величине h_{Ge} полученная плотность кластеров составляла лишь около $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Существуют и другие способы повышения плотности кластеров в массивах. Так, авторам работы [5], за счёт использования импульсного облучения подложки пучком низкоэнергетических ионов в процессе выращивания гетероструктуры Ge/Si(001) методом МЛЭ при температуре $T_{\text{гр}} = 570^\circ\text{C}$, удалось достичь плотности кластеров в массиве около $9 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Получение массивов плотноупакованных КТ Ge на поверхности Si(001) — важная задача, но ещё более заманчивой и одновременно более сложной представляется задача формирования однородных массивов германиевых кластеров. Процесс формирования гетероструктур Ge/Si(001) с массивами плотноупакованных КТ Ge и заранее заданными электрофизическими и фотоэлектрическими параметрами не может быть разработан, пока не будут решены обе эти задачи. Одно-

родность размеров и форм кластеров в массивах определяет не только ширину спектра связанных состояний носителей тока в массивах КТ [5], но в ряде случаев и оптические, и электрические свойства как самих массивов, так и приборных структур на их основе [14]. Для того чтобы найти подход к улучшению однородности массивов нанокластеров Ge, необходимо провести морфологическое исследование кластеров, образующих массивы, и, прежде всего, их классифицировать.

В настоящее время выделяют два рода самоорганизующихся кластеров Ge, образующихся на поверхности Si(001), — так называемые hut-кластеры (от английского hut — хижина) и dome-кластеры (от английского dome — купол). Первые мельче и огранены плоскостями $\{105\}$, в то время как вторые крупнее и имеют более сложную огранку [6, 13, 15–18]. Наши исследования массивов плотноупакованных нанокластеров Ge на поверхности Si(001) [1] показали, что состав ансамбля hut-кластеров ни в коем случае не является однородным — есть несколько видов hut-кластеров, отличающихся геометрической формой и поведением в процессе образования массива³. Примеры массивов кластеров Ge, образовавшихся на поверхности Si(001) при разных $T_{\text{гр}}$ и h_{Ge} , показаны на рис. 1 и 2, которые с очевидностью демон-

² Эффективная толщина — это степень покрытия поверхности Si атомами Ge или, более точно, толщина плёнки Ge, измеренная установленным в камере МЛЭ заранее отградуированным кварцевым толщиномером.

³ Здесь мы не касаемся дефектов массивов. Их исследованию будет посвящена другая статья. В настоящее время вся имеющаяся информация о морфологии, строении и плотности дефектов массивов, как и информация об их влиянии на параметры массивов, может быть найдена в нашем отчёте [1] и докладе [19].

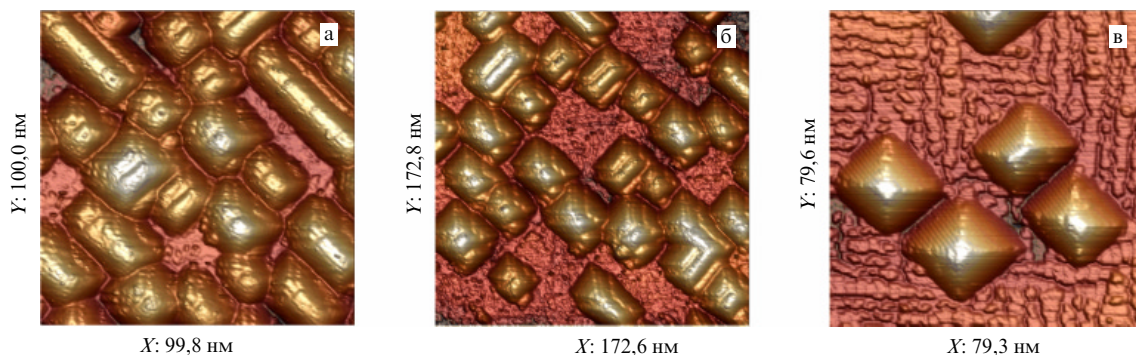


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но для $T_{gr} = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$; h_{Ge} : 8 Å (а); 10 Å (б); 11 Å (в).

стрируют, что массивы, выращенные при низкой температуре, всегда состоят из набора морфологически различных hut-кластеров. Одни из них часто обсуждались в литературе, с тех пор как вышла классическая работа Мо с соавторами [16], а также [17, 20–27]; другие демонстрируются впервые.

Данная статья посвящена изучению морфологических различий hut-кластеров Ge, образующихся в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии при низких температурах подложки на поверхности Si(001), и их классификации, вытекающей из обнаруженных видовых различий.

Говоря о классификации hut-кластеров, мы не ставим перед собой цель просто ввести новую терминологию, как это может показаться, хотя последняя также предлагается⁴. Цель классификации — объединение hut-кластеров в группы в соответствии с особенностями их строения, которые являются гораздо более важными характеристиками, чем геометрическая форма. Различие геометрических форм не обязательно влечёт за собой различие атомного строения, последнее может быть одинаковым. Следовательно, если это так, то можно предположить, что кластеры одного типа возникают из кластеров другого типа, как это обычно принимается "по умолчанию" (постулируется) в литературе для пирамид и "продолговатых" hut-кластеров [24–26]. Напротив, если атомное строение двух видов кластеров различно, переходы между их геометрическими формами кажутся крайне маловероятными вследствие того, что для изменения атомной структуры и симметрии кластера необходимо преодолеть возможно достаточно высокий потенциальный барьер.

1.2. Формирование hut-кластеров Ge.

Краткий исторический экскурс

Хорошо известно [28], что в равновесии слои Ge растут на поверхности Si(001) в соответствии с механизмом

Странского–Крастанова [29, 30]. Это значит, что вначале Ge растёт слой за слоем, пока не достигается толщина в несколько монослоёв, затем начинается зарождение трёхмерных островков [2].

Вследствие того, что поверхностная энергия Ge ниже, чем поверхностная энергия Si, в процессе роста Ge смачивает поверхность Si (отсюда можно проследить этимологию термина "смачивающий слой"). Несмотря на несоответствие кристаллических решёток Si и Ge, которое составляет $\sim 4,2\%$, атомы Ge, осаждённые на поверхности Si(001), на протяжении нескольких монослоёв сохраняют положение, соответствующее положению атомов Si. Поверхность слоя Ge димеризована и перестроена в реконструкцию (2×1) [28]. Из-за "изгиба" димеров (применяется термин "buckling") она представляет собой смесь структур $c(4 \times 2)$ и $p(2 \times 2)$ [31, 32], которые проявляются на СТМ-изображениях как характерные зигзаги, идущие в противофазе или синфазно. По мере того, как атомы Ge поступают на поверхность, сжатие вдоль рядов димеров ослабляется возникающими вакансиями димеров. Дальнейшее упорядочение вакансий димеров в почти регулярную систему параллельных борозд, перпендикулярных рядам димеров (или возникновение так называемой реконструкции $(2 \times n)$ [28]), происходит при степени покрытия, превышающей 0,8 монослоя (толщина 1 монослоя $\approx 1,4\text{ Å}$) [33], и продолжает снижать энергию напряжения поверхности. И наконец, образование вакансий димерных рядов и решётки квазипериодической блочной структуры $(M \times N)$ [32–35] исчерпывает способность димерных вакансий вбирать напряжение, растущее в смачивающем слое с увеличением количества осаждённого Ge. Когда толщина покрытия поверхности германием превосходит три монослоя, на поверхности начинают зарождаться трёхмерные наноструктуры, иначе называемые нанокластерами Ge. Они не содержат дислокаций на границе раздела Si/Ge (когерентны с кремниевой подложкой) и огранены, а стороны их оснований расположены вдоль двух ортогональных осей $\langle 100 \rangle$. При умеренных температурах роста состав массивов кластеров всегда бимодален: часть кластеров имеет форму правильных пирамид и квадратные основания, в то время как другие имеют в основании прямоугольники [16, 36]. Благодаря своим формам, напоминающим хижины, и кластеры с квадратными основаниями, и кластеры с прямоугольными основаниями обычно называют hut-кластерами. Теоретически было показано, что hut-кластеры (когерентные островки) более энергетически стабильны (при некото-

⁴ Со времени появления пионерской работы Мо и др. [16] для обозначения двух известных типов hut-кластеров (термин "hut" был введён именно в статье [16]) в литературе использовалось великое множество описательных и часто путанных терминов. В данной статье мы вводим новую, строго стереометрическую терминологию, чтобы подчеркнуть структурные различия между видами кластеров и избежать путаницы в дальнейшем. Мы будем называть каждый вид кластеров в соответствии с обозначением геометрических тел, наиболее точно описывающих форму входящих в него кластеров.

рых условиях), чем напряжённые плёнки или островки, содержащие дислокации [20, 37]. Было найдено также, что их возникновение кинетически более выгодно, чем зарождение дислокаций [37].

Как уже отмечалось, впервые сообщение о наблюдении hut-кластеров методом СТМ было сделано Мо и др. в 1990 г. [16]. В работе Мо и др. были представлены результаты экспериментального исследования только что открытой метастабильной фазы кластеров Ge, которая возникает в процессе роста по механизму Странского–Крастанова и ослабляет растущее напряжение в смачивающем слое при нанесении Ge на поверхность Si(001) методом МЛЭ при умеренной температуре. Было обнаружено, что в отличие от макроскопических кластеров, hut-кластеры со всех сторон ограничены плоскостями {105}. В этом же сообщении была предложена первая модель граней {105} кластеров, согласно которой эти грани состоят из террас (001), образованных *парами димеров* перестроенной поверхности Ge(001)-(2 × 1) (сейчас эта модель обычно называется PD-моделью [36, 38, 39]). Было установлено, что hut-кластеры имеют "преимущественно *призматическую форму* (со скошенными концами), в некоторых случаях форму пирамид с четырьмя боковыми гранями, с одинаковым атомным строением всех четырёх граней". Наблюдаемая длина hut-кластеров была поистине огромной (до 1000 Å), в то время как их ширина не превосходила 200 Å (аспектное отношение часто достигало 10). В статье [16] впервые был поставлен вопрос о том, что вызывает удлинение и специфическую ориентацию оснований кластеров. К сожалению, убедительный ответ на этот вопрос не найден и по сей день.

Следует заметить, что со времени сообщения Мо и др. пирамидальные и удлиненные кластеры всегда рассматриваются в литературе как структурно идентичные, отличающиеся лишь аспектными отношениями их оснований [21–27]. Единственный аргумент в пользу этого предположения — идентичность огранки — не кажется нам очень надёжным. Ослабление напряжения через образование структур, огранённых плоскостями {105}, таких как островки или ямки [21], оказывается энергетически предпочтительным, а сами огранённые плоскостями {105} структуры являются более стабильными, чем структуры с иной огранкой [39]. Это означает, что огранка сама по себе не может рассматриваться как единственный признак принадлежности к некоторой особой группе морфологически идентичных кластеров. В целом атомная структура кластеров определяется как строением их граней, так и конфигурацией их вершин. Если последние различны, кластеры следует рассматривать как принадлежащие к разным видам.

Серьёзный контраргумент предположению об идентичности кластеров, который обычно не принимается во внимание, был приведён, например, в работе [40]: продолговатые кластеры полностью исчезали из массивов после отжига при 550 °C в течение 600 с, в то время как пирамиды и dome-кластеры оставались. Более того, общепринятым считается следующий путь формирования dome-кластеров: некая "предпирамида" (мы никогда не наблюдали подобных образований в наших экспериментах по низкотемпературной МЛЭ) → пирамида → dome-кластер [17, 41]. Продолговатые hut-кластеры никогда не встречаются на этом пути. Это привело нас к предположению, что продолговатые hut-

кластеры⁵ отличаются от пирамид не только формой, но в основном атомной структурой и, что ещё более важно, происхождением и ролью в процессе эволюции массива.

Между тем, вопрос о механизме удлинения hut-кластеров был задан и требовал ответа. Вскоре простейший и на первый взгляд наиболее правдоподобный сценарий был предложен и немедленно принят научным сообществом. Согласно этому сценарию, клин возникает посредством удлинения пирамиды благодаря росту одной из ее граней {105} [21–27]. Эта гипотеза была бы исчерпывающей, если бы не необходимость объяснить, почему нарушается симметрия пирамиды. Благодаря своей форме правильная пирамида, имеющая в основании квадрат, кажется достаточно стабильной, по крайней мере, если на неё не влияет некое анизотропное действующее начало, снимающее вырождение её граней. В противном случае непонятно, почему одна грань притягивает к себе поступающие атомы Ge за счёт остальных трёх (или хотя бы двух) эквивалентных плоскостей.

Ещё одно часто наблюдаемое "чудо" — образование в непосредственной близости друг от друга двух кластеров, разделённых всего несколькими нанометрами, один из которых — пирамида, а другой — клин. Это значит, что упомянутое выше действующее начало, нарушающее симметрию системы, локализовано в пределах нескольких нанометров вокруг растущего клина и не оказывает влияния на растущую поблизости пирамиду. При достаточно высокой степени покрытия такие кластеры часто начинают сростаться; это в свою очередь означает, что действующее начало, ранее нарушавшее симметрию одного из кластеров, составляющих пару, достигло растущей пирамиды, но не подействовало на неё!

Возможно, однако, что симметрия нарушается только раз в начале удлинения пирамиды, и в дальнейшем действующее начало прекращает своё влияние, а кластер на треугольных гранях растёт быстрее, чем на трапециевидных. Тогда приходится заключить, что в отличие от случая отжига [40] в процессе осаждения атомов Ge пирамиды гораздо менее стабильны, чем клиновидные кластеры, возможно, из-за возникающего на поверхности пересыщения атомами Ge. Кажется, что этот вывод согласуется с данными экспериментов, однако природа такого флуктуирующего начала всё равно остаётся неясной.

Гольдфарб и др. предположили, что асимметрия поля напряжения, обусловленная присутствием ямок, огранённых плоскостями {105}, может приводить к анизотропному росту боковых граней вследствие так называемого удлинения, стимулированного равновесием (equilibrium-driven elongation) [26]. Они установили, что в толстом обогащённом водородом германиевом смачивающем слое (толщиной от 7,7 до 8,3 монослоев), который образуется в процессе роста Ge на поверхности Si(001) из GeH₄ методом газовой фазной молекулярно-лучевой эпитаксии (ГФ-МЛЭ)⁶, напряжение при 690 °C

⁵ Здесь и далее мы будем, как правило, называть их клиньями, клиновидными кластерами или кластерами в форме клина.

⁶ ГФ-МЛЭ в гораздо большей степени напоминает химическую газифазную эпитаксию (ГФЭ), чем сверхвысоковакуумную (СВВ) МЛЭ с твердотельным источником, в которой атомный пучок Ge, а не поток GeH₄ или Ge₂H₆, снабжает атомами Ge растущий германиевый слой.

ослабляется в результате образования ограниченных плоскостями {105} ямок, а не островков [21]. Это согласуется с выводом, сделанным ранее Терсофом и Ле Гуэ [37], о том, что ямки всегда имеют более низкую энергию, чем островки той же формы и равного размера. (Гольдфарб и др. наблюдали также, что при 620 °С — и, следовательно, более тонком смачивающем слое — возникают только hut-кластеры [21].) Далее, с ростом степени покрытия поверхности германием, когда способность ямок снимать напряжение исчерпывается, вблизи ямок зарождаются hut-кластеры [21, 22, 25]. Признавая модель, предложенную в работе [27] (Джессон и др.), которая объясняет нестабильность формы hut-кластеров (читай "удлинение") зарождением и ростом слоя на гранях, как более общую, авторы работы [21] иллюстрируют процесс удлинения примером сращивания кластеров. Мы согласны, что такие события иногда случаются, и приведём ниже яркое тому подтверждение. Однако подобное объяснение явления удлинения hut-кластеров, конечно, ни при каких обстоятельствах не может приниматься как универсальное⁷.

Как уже отмечалось, исследования, которые проводили Гольдфарб с соавторами [26], в конечном итоге дали весомый аргумент в поддержку так называемого удлинения, стимулируемого равновесием, или, другими словами, удлинения, управляемого минимизацией энергии. Они рассмотрели модель эволюции кластера, которую Терсоф и Тромп [20] разработали для условий, когда изолированный напряжённый островок Странского–Крастанова, образовавшийся на смачивающем слое, растёт в высоту медленнее, чем в боковом направлении. В этом случае, минимизируя полную энергию, приходящуюся на единичный объём, можно показать, что существует критический размер пирамидального кластера (α_0), и кластер растёт изотропно вплоть до некоторой точки ($e\alpha_0$), а затем начинается его анизотропное удлинение в одном направлении. Авторы работы [26] указали на расхождение оценок, сделанных на основе данной модели [20], с экспериментальными наблюдениями. Модель предсказывает, что $e\alpha_0 \approx 100$ нм ($\alpha_0 \approx 37$ нм), в то время как, по мнению авторов работы [26], анизотропное удлинение hut-кластеров начинается при размере зародыша ~ 5 –8 нм [21], если вообще этот процесс происходит не с момента образования кластера.

Другая модель роста, стимулируемого равновесием, была предложена Ли, Лиу и Лагалли для двумерного прямоугольного островка [26, 42]. Эта модель состоит в следующем. Пусть s и l — размеры островка. Пока его величина меньше некоторого критического значения, полная энергия минимальна для $s = l$. Для более крупного островка его квадратная форма из-за напряжения становится нестабильной: островок начинает удлиняться в одном из двух перпендикулярных направлений, пока полная энергия не достигнет минимума при некотором значении $\arctan(s/l) = \pi/4 \pm \Delta$. Для того чтобы объяснить анизотропное удлинение, авторы работы [42] вынуждены были ввести *анизотропию энергий кромок*, нарушающую симметрию квадрата. Согласно этой

модели, островок растёт вдоль направления кромки с более низкой свободной энергией, в котором минимальны одновременно энергия напряжения и энергия кромки. Достоинство данного построения состоит в том, что в случае сильной анизотропии удлинение происходит при любом размере островка. Гольдфарб с соавторами распространили эту модель на случай ограниченного трёхмерного островка с медленно растущей высотой [26]. Согласно их построению, при удлинении островка его периметр растёт быстрее, чем площадь напряжённого основания, что приводит к более эффективной релаксации. Тем не менее и в этой модели происхождение анизотропии остаётся неясным.

Как уже говорилось выше, объяснение было тем не менее предложено в том же сообщении [26]. Было показано, что hut-кластеры взаимодействуют с породившими их ямками, как и с другими ямками, расположенными по соседству, а их рост в длину часто начинается у одной ямки и заканчивается у другой. Иногда удлинение заканчивается, когда hut-кластер растёт вдоль границы ямки и достигает её угла. Эффект взаимодействия hut-кластера и ямки был проанализирован методом конечных элементов; было установлено, что это взаимодействие вызывает удлинение кластера. При вычислениях полагали, что размеры ямки 10×10 нм, а смачивающий слой имеет толщину 2 нм. В результате был сделан вывод о том, что имеет место следующая схема эволюции hut-кластера: как только формируется стабильный критический зародыш [25], он начинает расти в энергетически выгодном направлении вдоль общей границы с породившей его ямкой, пока не достигает её угла или равновесного отношения s/l . На этом заканчивается первая фаза удлинения кластера. Вторая фаза подразумевает продолжение равновесного роста кластера в перпендикулярном направлении (от ямки) до тех пор, пока не устанавливается равновесное отношение s/l или не происходит столкновение с другой ямкой.

Эти наблюдения и рассуждения, возможно, верные для частного случая ГФ-МЛЭ, были распространены на все методы эпитаксии. Мы имеем серьёзные возражения против этого. Во-первых, в работе [26] были выращены методом ГФ-МЛЭ и исследованы лишь относительно разреженные массивы на очень толстых обогащённых водородом смачивающих слоях. Плотные слои, получаемые методом СВВ-МЛЭ, растут совершенно иначе (см. рис. 1, 2). Во-вторых, как это видно на рис. 1 и 2, в смачивающих слоях, выращенных методом СВВ-МЛЭ при умеренных температурах, нет никаких ямок. В-третьих, согласно нашим наблюдениям, которые, как правило, проводятся с атомным разрешением, при нанесении германия методом СВВ-МЛЭ для зарождения и роста кластеров не требуются ни ямки, ни ступени (см. рис. 1 и 2 и ссылку [43]). И, наконец, описанные замысловатые эволюции hut-кластера оставили бы свои следы в форме и строении кластера, которые были бы видны в хороший микроскоп. К сожалению, дело обстоит не так, и никакие знаки вышеупомянутых эволюций не видны даже при атомном разрешении.

Модель, конкурирующую с моделью удлинения, стимулируемого равновесием, обычно называют моделью кинетически стимулируемого удлинения (kinetically driven elongation) [23, 24, 44]. Согласно этой модели одна из граней пирамиды начинает расти случайным образом в результате флуктуации. Слой Ge толщиной в

⁷ Заметим, кстати, что Гольдфарб с соавторами первыми сообщили о наблюдении методом СТМ недостроенных трапециевидных граней клиновидных кластеров в работе [22]. При этом недостроенные треугольные грани никем не наблюдались вплоть до настоящего времени.

один монослой, выросший на грани, понижает вероятность следующего присоединения адатома Ge к новообразованным трапециевидным граням, в то время как вероятность присоединения к треугольным граням остаётся без изменения. Вследствие увеличения площади трапециевидных граней и, следовательно, барьера для присоединения адатома, дальнейшее удлинение в случайно выбранном направлении $\langle 100 \rangle$ продолжается с уменьшением вероятности присоединения атома Ge к трапециевидным граням и, как следствие, с понижением скорости роста в высоту по сравнению со скоростью продольного роста. К сожалению, оказалось, что эта модель противоречит экспериментам. Наблюдения, которые провели Гольдфарб и др. [26], показывают, что в случае взаимодействия ямок и hut-кластеров два направления $\langle 100 \rangle$, в которых может происходить удлинение, не являются равновероятными, как это вытекает из модели кинетически стимулированного удлинения. Наши тонкие наблюдения, представленные ниже в разделе 3.1, также не подтверждают эту модель.

Подводя итог сказанному в данном кратком историческом обзоре, мы хотели бы подчеркнуть следующее. В настоящее время в качестве основных вех процесса роста плёнки Ge на поверхности Si(001) по механизму Странского–Крастанова при умеренных температурах ($\lesssim 550^\circ\text{C}$), от чистой поверхности кремния до возникновения hut-кластеров, приняты последовательные шаги снятия упругого напряжения. Схематически они могут быть представлены следующим образом: $(2 \times 1) \rightarrow (2 \times n) \rightarrow (M \times N) \rightarrow \text{hut-кластеры}$. Однако до сих пор нет ясных ответов на вопросы о зарождении и дальнейшем изменении hut-кластеров. Процесс зарождения hut-кластеров требует детального экспериментального исследования в различных условиях роста с помощью приборов, обеспечивающих атомное разрешение и использующих различные методы эпитаксии.

Процессы образования и продольного роста hut-кластеров до сих пор не поняты. Удлинение пирамидальных кластеров *никогда однозначно не наблюдалось в экспериментах*. Лучшая из двух теоретических моделей, объясняющих удлинение клиновидных кластеров, всё ещё не выбрана.

Вопросы эволюции массивов кластеров во время нанесения Ge также обойдены вниманием исследователей. В литературе не было представлено систематических исследований стадий этого чрезвычайно важного и сложного процесса. Заключительная фаза цикла роста массива — рост при высокой степени покрытия и переход к двумерному режиму — никогда не была в центре внимания исследователей. Таким образом, сейчас мы можем заключить, что, несмотря на широко распространённое мнение о том, что изучение процессов зарождения и роста hut-кластеров германия в основном закончено, исследования обсуждаемой проблемы всё ещё далеки от завершения.

Проведённый анализ литературы ставит ряд новых вопросов, наиболее очевидные из которых следующие. Во-первых, неясно, идентично ли строение пирамид и клиньев и принадлежат ли они к одному морфологически однородному классу. Во-вторых, совпадает ли строение пирамид и клиньев в момент зарождения или они имеют различное строение уже на стадии возникновения и, следовательно, разные зародыши? В-третьих, одинаковы ли их роли в формировании и развитии массива?

В-четвёртых, каковы движущие силы их изменения во время роста массива? Почему результаты изменения различны для пирамидальных и клиновидных кластеров? И, наконец, можно ли управлять эволюцией кластеров таким образом, чтобы получать однородные и бездефектные плотные массивы, пригодные для использования при промышленном производстве приборов?

В настоящей статье мы исследуем некоторые из вышеозначенных вопросов, сосредоточив своё внимание в основном на морфологии hut-кластеров и отчасти на цикле роста плотноупакованных массивов.

2. Приборы и условия экспериментов

Эксперименты проводились на интегрированной сверхвысоковакуумной установке, созданной на основе камеры молекулярно-лучевой эпитаксии Riber EVA 32, соединённой магистралью для передачи образцов со сканирующим туннельным микроскопом STM GPI-300 [45].

Данная установка позволяет исследовать образцы с атомным разрешением на любой стадии очистки поверхности Si и эпитаксиального роста структур. Образцы могут последовательно перемещаться в камеру STM для анализа и обратно в камеру МЛЭ для дальнейших обработок, никогда не покидая условий сверхвысокого вакуума, и их поверхности остаются атомно чистыми на протяжении всего эксперимента.

Процесс приготовления экспериментальных образцов состоял в следующем: исходные подложки представляли собой квадраты размером 8×8 мм, вырезанные из пластин легированного бором CZ Si(100) p-типа проводимости ($\rho = 12$ Ом см). После отмывки и химической обработки по стандартной методике (см., например, [1, 46]) кремниевые подложки, прикреплённые танталовыми зажимами к молибденовым держателям для СТМ, загружались в установку и перемещались в камеру предварительной очистки, где проходили процесс дегазации при температуре около 565°C и давлении около 5×10^{-9} торр в течение примерно 24 ч. После этого подложки перемещались для окончательной очистки в камеру МЛЭ, откачанную до давления около 10^{-11} торр. В процессе нагрева в камере МЛЭ подложки подвергались двухстадийному отжигу: при $\sim 600^\circ\text{C}$ в течение ~ 5 мин и при $\sim 800^\circ\text{C}$ в течение ~ 3 мин (рис. 3). Заключительный отжиг при температуре выше 900°C длился около 2,5 мин, при этом максимальная температура составляла примерно 925°C ($\sim 1,5$ мин). Вслед за этим температура быстро понижалась примерно до

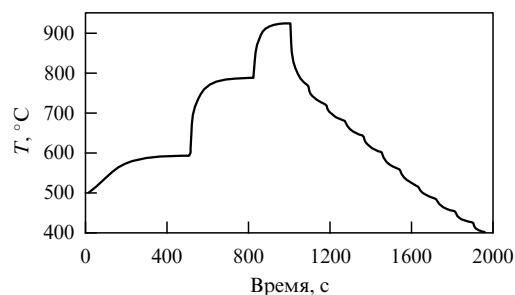


Рис. 3. График термообработки кремниевых подложек при раскислении их поверхности в камере МЛЭ.

750 °С. Скорость дальнейшего охлаждения была около $0,4^{\circ}\text{C s}^{-1}$. Во время отжига давление в камере МЛЭ повышалось примерно до 2×10^{-9} торр.

В результате этой термообработки поверхности кремниевых подложек полностью очищались от плёнки оксида. На СТМ-изображениях поверхности раскисленных подложек всегда регистрировалась реконструкция высокого порядка ($8 \times n$), описанная в статье [47], при этом картины дифракции отражённых быстрых электронов (ДОБЭ)⁸ на тех же самых очищенных поверхностях всегда соответствовали либо поверхностной реконструкции (2×1), либо (4×4) [48]. Данное наблюдение хорошо согласуется как с моделью, предложенной нами в работе [47], так и с общепринятым мнением, основанным на измерениях ДОБЭ, что в результате раскисления в камере МЛЭ на поверхности Si(001) образуется реконструкция (2×1) [5].

Германий наносился непосредственно на очищенную поверхность кремния из источника с электронно-лучевым испарением. Скорость осаждения германия составляла около $0,15 \text{ Å s}^{-1}$, h_{Ge} варьировалась в разных образцах от 6 до 14 Å . Скорость осаждения и эффективная толщина плёнки Ge h_{Ge} измерялись с помощью заранее градуированного толщиномера ХТС с кварцевым датчиком, установленным в камере МЛЭ. Температура подложки во время эпитаксии T_{gr} была 360 или 530 °С. Давление в камере МЛЭ во время роста структур не превышало 10^{-9} торр. После выращивания структур скорость охлаждения образцов до комнатной температуры была примерно $0,4^{\circ}\text{C s}^{-1}$.

В обеих камерах (предварительной очистки и МЛЭ) нагрев образцов производился танталовыми нагревателями с обратной стороны подложек. Температура контролировалась термопарами хромель–алюмель и вольфрам–рений в камерах предварительной очистки и МЛЭ соответственно. Термодпары были установлены в вакууме вблизи обратной стороны образцов и заранее отградуированы *in situ* с помощью пирометра IMPAC IS 12-Si, измерявшего температуру образцов через окна камер с точностью $\pm(0,3 \% T^{\circ}\text{C} + 1^{\circ}\text{C})$.

Состав атмосферы в камере МЛЭ контролировался перед началом процессов и во время их проведения с помощью масс-спектрометрического анализатора состава остаточных газов SRS RGA-200.

После нанесения Ge и охлаждения приготовленные образцы перемещались для исследования в камеру СТМ, давление в которой не превышало 10^{-10} торр. Иглы СТМ изготавливались *ex situ* из вольфрамовой проволоки и очищались с помощью ионной пушки [49] в специальной СВВ-камере, соединённой с камерой СТМ. Сканирование образцов производилось в режиме постоянного туннельного тока при комнатной температуре. На иглу СТМ подавался нулевой потенциал, а на образец — положительное или отрицательное смещение в зависимости от того, в каком режиме снималось изображение: картирования незаполненных или заполненных поверхностных состояний.

Для обработки СТМ-изображений использовалась программа WSxM [50].

3. Классификация

3.1. Основные виды кластеров

3.1.1. Пирамидальные и клиновидные кластеры. Как уже отмечалось в разделе 1, массив самоорганизующихся германиевых hut-кластеров, образующийся на поверхности Si(001), состоит из набора морфологически различных кластеров. Общим для всех этих кластеров является то, что стороны их оснований ориентированы вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Однако, несмотря на кажущееся многообразие форм кластеров (см. рис. 1, 2), анализ СТМ-изображений показывает, что существуют только два основных вида hut-кластеров: кластеры с квадратными основаниями и формой правильных пирамид и кластеры с прямоугольными основаниями, имеющие форму клиньев. Мы уже ссылались на работу Мо и др. [16], в которой оба вида кластеров были описаны впервые, и на ряд других публикаций, в которых исследовались детали процесса их образования [20–26]. К сожалению, их строение до сих пор не было отчётливо визуализировано и определено.

Остановимся на более детальном описании каждого из этих видов кластеров.

Характерные СТМ-изображения высокого разрешения *пирамидальных* кластеров в массивах с различными параметрами роста показаны на рис. 4. Правильная форма кластеров отчётливо видна на изображениях 4а, б, представляющих массивы, полученные при $T_{\text{gr}} = 530^{\circ}\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 11 \text{ Å}$ и $T_{\text{gr}} = 360^{\circ}\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 10 \text{ Å}$; разрешена тонкая структура граней и блочная структура ($M \times N$) смачивающего слоя [32–35]. На изображении 4в массива, полученного при $T_{\text{gr}} = 360^{\circ}\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 14 \text{ Å}$, на недостроенных гранях кластера впервые выявлены ступени фронта кристаллизации (одна из них показана на рисунке стрелкой). На рисунке 4г показан вид сверху на маленькую пирамиду, выросшую при $T_{\text{gr}} = 360^{\circ}\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 6 \text{ Å}$ и имеющую высоту всего в пять монослоёв над смачивающим слоем. Тонкая структура вершины пирамиды и её рёбер, а также ступенчатое строение её граней $\{105\}$ детально разрешены на этом изображении. И, наконец, та же структура, что видна на рис. 4г на вершине пирамиды, ясно разрешается на изображении 4д зародыша пирамиды (высота один монослой над смачивающим слоем), расположенного на блоке поверхностной структуры Ge ($M \times N$)⁹.

Рисунок 5 демонстрирует СТМ-изображения *клиновидных* кластеров. Будучи hut-кластерами, они огранены плоскостями $\{105\}$, т.е. их высоты относятся к ширине оснований как 1 : 10. Отличительная особенность этого вида кластеров состоит в том, что длины их оснований не связаны с высотой кластеров и достаточно случайны. До некоторой степени длины оснований клиновидных кластеров зависят от их ближайшего окружения. Тем не менее, опираясь на имеющиеся данные, невозможно с уверенностью указать факторы, влияющие на длины клиньев Ge. Исходя из результатов анализа СТМ-изображений, можно утверждать лишь, что отношение длины их основания к ширине распределено случайным обра-

⁸ В установках МЛЭ ДОБЭ обычно используется для контроля качества подготовки поверхности [3], например, во время процесса раскисления.

⁹ Заметим также, что внимательный наблюдатель может различить аналогичную конфигурацию вершины пирамиды на рис. 4б, который представляет изображение "зрелой" пирамиды в хорошо развитом массиве.

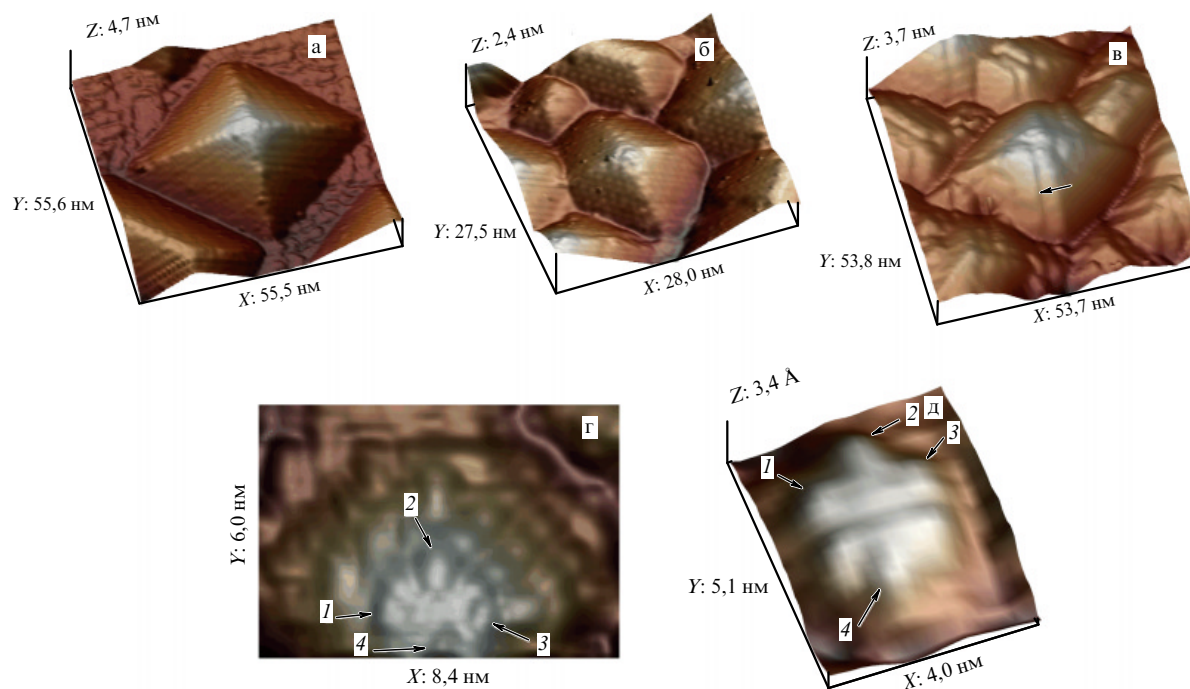


Рис. 4. СТМ-изображения пирамидальных кластеров; полностью сформированные кластеры: $T_{\text{gr}} = 530^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 11 \text{ \AA}$ (а); $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 10 \text{ \AA}$ (б); кластер с недостроенными боковыми гранями (одна из них показана стрелкой): $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 14 \text{ \AA}$ (в); структура вершины, боковых граней и рёбер (г) и структура зародыша высотой в один монослой над смачивающим слоем (д): $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 6 \text{ \AA}$ (соответствие между особенностями структуры вершины пирамиды и её зародыша показано цифрами).

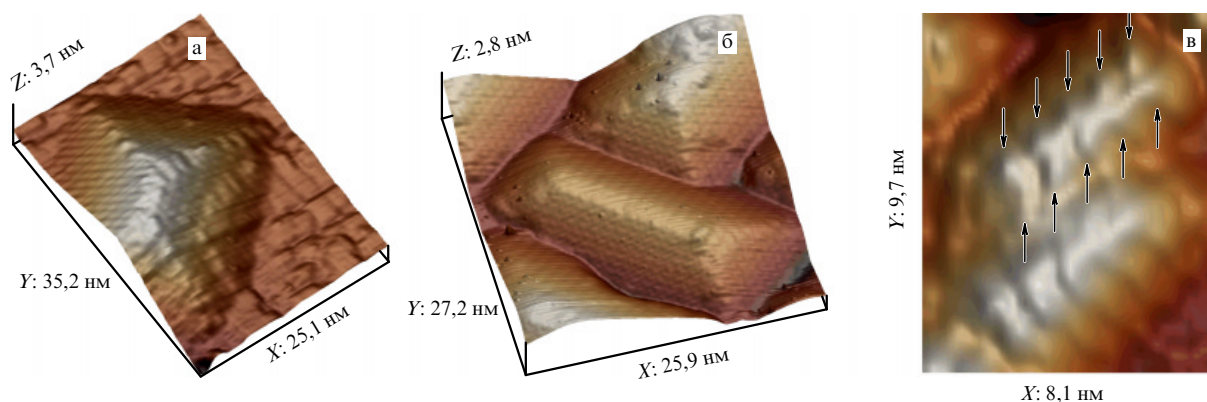


Рис. 5. СТМ-изображение клиновидных кластеров; кластер с недостроенной боковой гранью: $T_{\text{gr}} = 530^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 11 \text{ \AA}$ (а); полностью сформированный кластер: $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 10 \text{ \AA}$ (б); структура гребней (два расположены поблизости от кластера), смещённые по отношению друг к другу особенности показаны стрелками: $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 8 \text{ \AA}$ (в).

зом и достаточно равномерно в интервале от немногим более единицы до более десяти.

Поскольку факторы, определяющие длины оснований клиновидных кластеров, неясны, то неизвестно, можно ли управлять параметрами роста массива таким образом, чтобы минимизировать разброс длин оснований клиновидных кластеров. Более того, факторы, управляющие зарождением на смачивающем слое либо пирамидальных, либо клиновидных кластеров, сильно различающихся по длине, также неясны. Слова о роли напряжения в смачивающем слое сами по себе ничего не объясняют. Остаётся непонятным, как кластеры разной формы (и даже симметрии) могут возникать очень близко друг от друга. Возможно, процесс зародышеобразования, а следовательно, и поле напряжения (его

распределение и локальная симметрия) управляются нижележащей поверхностью Si на границе раздела Si/Ge — её реконструкцией до осаждения и распределением дефектов (в частности, вакансий) до и во время осаждения Ge, особенно в случае низкотемпературных процессов. Это одна из причин, по которой предостовую обработку поверхности следует рассматривать как ключ к процессу управляемого формирования гетероструктур Ge/Si. Вот почему исследования поверхности Si *in situ* на атомном уровне непосредственно перед осаждением Ge, а также исследования её влияния на слой осажённого Ge должны рассматриваться как задача высокой важности.

Рисунок 5в демонстрирует тонкую структуру гребней двух близко расположенных клиновидных кластеров

($T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 8 \text{ \AA}$). Интересно, что такую же конфигурацию гребня можно разглядеть и на первом опубликованном изображении hut-кластера [16].

СТМ-изображения тонкой структуры вершин и гребней, аналогичные тем, что показаны на рис. 4г, д и 5в, позволили нам предложить структурные схемы кластеров обоих видов [43, 51]. Из этих изображений ясно видно, что *тонкая структура вершин кластеров различна*. Особенности в самых верхних параллельных рядах на гребнях клиновидных кластеров смещены по отношению друг к другу. (Они отмечены рядами сдвинутых стрелок на СТМ-изображении.) В соответствии с простой структурной моделью граней hut-кластеров (PD-моделью), предложенной Мо и др. [16], мы интерпретируем эти особенности как пары димеров Ge. Аналогичные особенности изображений вершин пирамид собраны в ровные ряды. Отличие симметрии вершины пирамиды от симметрии элементарной ячейки гребня клина совершенно очевидно, если сравнить рис. 4д и 5в.

В разделе 1.1 мы уже упоминали о том, что различие атомного строения налагает запрет на структурные переходы между пирамидальными и клиновидными hut-кластерами, изменяющие их форму, которые интенсивно обсуждались в литературе [24–26]. Кроме того, для клиновидных и пирамидальных кластеров следует искать разные зародыши. Возникает вопрос, почему на смачивающем слое появляются разные по строению виды hut-кластеров.

На рисунке 6 показан профиль поперечного сечения расположенных по соседству клиновидного и пирамидального кластеров, представленных на рис. 4а. Видно, что оба кластера имеют одинаковое отношение ширины основания к высоте, близкое к 10. Стороны основания пирамидального кластера и длина основания клиновидного кластера почти равны, а ширина основания клиновидного кластера примерно в 1,6 раза меньше, чем стороны основания пирамиды. Это общее правило, на которое не влияет длина конкретного клиновидного кластера: пирамидальные кластеры обычно выше, чем клиновидные, если h_{Ge} достаточно велика (см. также изображения а–в на рис. 4). Это наблюдение можно объяснить, если предположить, что при h_{Ge} большей

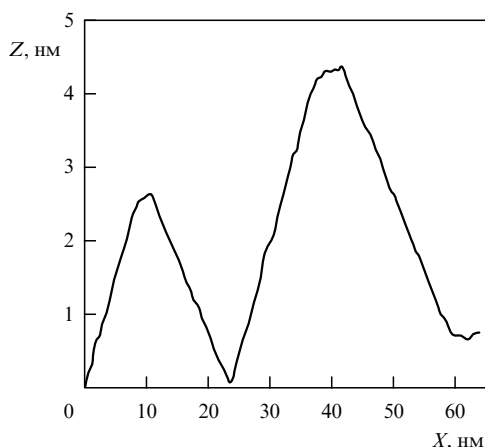


Рис. 6. Профили поперечного сечения расположенных по соседству клиновидного (слева), измерен вдоль короткой стороны основания) и пирамидального (справа) кластеров, показанных на рис. 4а.

некоторой величины происходит ограничение высоты клиновидных и не происходит ограничение высоты пирамидальных кластеров. Мы действительно наблюдали такое ограничение высоты клиньев (см. раздел 3.2), но не смогли зафиксировать ограничение высоты пирамид¹⁰.

3.1.2. Плотности и доли кластеров каждого вида в массивах. Было обнаружено, что клиновидные и пирамидальные кластеры отличаются не только атомным строением и геометрическими формами. Клинovidные кластеры доминируют в массивах, образующихся при низких температурах, а их доля растёт вместе с ростом h_{Ge} (рис. 7).

На рисунке 7а приведён график зависимости плотности кластеров от h_{Ge} для разных кластеров в массивах, выращенных при 360 и 530 °C. Видно, что для $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$ плотность клиньев D_w возрастает, начиная с $D_w \approx 1,8 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ в начале трёхмерного роста Ge (оценка получена экстраполяцией данных к $h_{\text{Ge}} = 5 \text{ \AA}$) и достигает максимума в $\sim 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при $h_{\text{Ge}} \sim 8 \text{ \AA}$; полная плотность кластеров в этой точке $D_\Sigma \sim 6 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ также максимальна. Далее как D_w , так и D_Σ медленно уменьшаются, пока при $h_{\text{Ge}} \sim 14 \text{ \AA}$ и $D_\Sigma \approx D_w \sim 2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ не начинается двумерный рост Ge (при этом значении h_{Ge} вклад пирамид D_p в D_Σ становится пренебрежимо малым, $\sim 3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$). При $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$ с ростом h_{Ge} плотность пирамид экспоненциально падает ($D_p \approx 5 \times 10^{11} \exp[-2,0 \times 10^7 h_{\text{Ge}}]$, h_{Ge} измеряется в сантиметрах). Максимальное значение $D_p \approx 1,8 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, полученное из экстраполяции к $h_{\text{Ge}} = 5 \text{ \AA}$, совпадает с оценкой начального значения D_w .

Для $T_{\text{gr}} = 530^\circ\text{C}$ полная плотность кластеров проявляет ту же тенденцию, что и D_p для $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$: $D_\Sigma \approx 7 \times 10^{12} \exp(-4,3 \times 10^7 h_{\text{Ge}} [\text{см}])$. Максимальное (исходное) значение D_Σ оценивается из экстраполяции к $h_{\text{Ge}} = 5 \text{ \AA}$ как $8 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Графики зависимости долей кластеров в массивах от h_{Ge} представлены на рис. 7б. Для $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$ доли пирамид и клиньев, вначале очень близкие ($\sim 50\%$ при $h_{\text{Ge}} \sim 5 \text{ \AA}$), быстро становятся разными по мере роста h_{Ge} . Содержание пирамид монотонно падает. Доля клиновидных кластеров составляет примерно 57% на ранней стадии роста массива ($h_{\text{Ge}} = 6 \text{ \AA}$) и становится равной 82% при $h_{\text{Ge}} = 8 \text{ \AA}$. При дальнейшем росте массива содержание клиньев достигает насыщения на уровне приблизительно 88% при $h_{\text{Ge}} = 10 \text{ \AA}$.

Было найдено, что при невысоких значениях h_{Ge} соотношение между долями пирамид и клиньев для $T_{\text{gr}} = 530^\circ\text{C}$ примерно такое же, как и для $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$. Содержание пирамидальных кластеров в массиве составляет около 20% при $h_{\text{Ge}} = 8$ и 10 Å.

Из приведённого наблюдения может быть сделан вывод, что вопреки интуитивно ожидаемому из соображений симметрии, клиновидная форма кластеров энергетически более выгодна, чем пирамидальная, и тем более выгодна, чем больше атомов Ge (и большее количество атомных слоёв) составляют кластер. На начальной

¹⁰ Возможно, пирамиды не имеют ограничения высоты, и именно из них появляются крупные кластеры, влияющие на свойства гетероструктур Ge/Si(001) и классифицированные нами как один из типов дефектов массивов (см. отчёт [1] или статью о дефектах массивов [19]).

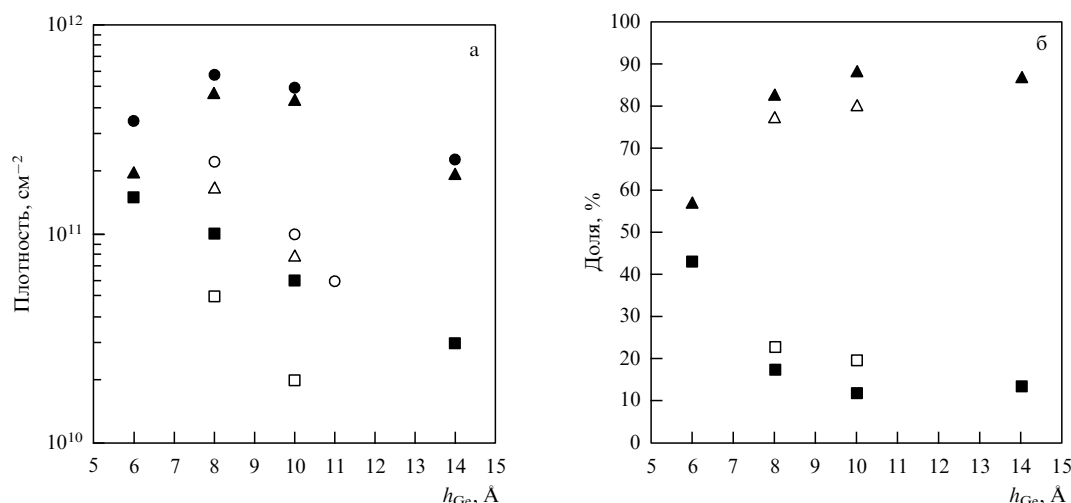


Рис. 7. Плотность германиевых кластеров в массивах (а), сформированных при $T_{gr} = 530^\circ C$ (□ — пирамиды, △ — клинья, ○ — суммарная плотность) и $T_{gr} = 360^\circ C$ (■ — пирамиды, ▲ — клинья, ● — суммарная плотность). Доля пирамидальных и клиновидных кластеров в массивах (б), $T_{gr} = 530^\circ C$ (□ — пирамиды, △ — клинья), $T_{gr} = 360^\circ C$ (■ — пирамиды, ▲ — клинья). Оба графика построены в зависимости от h_{Ge} .

стадии формирования массива при низких температурах роста вероятности зарождения клиновидных и пирамидальных кластеров оказываются близкими к 1/2. Затем, по мере роста массива образование пирамид становится маловероятным и большинство из них (те, что уже образовались) исчезает, в то время как зарождение и дальнейший рост клиньев продолжают (см. рис. 1). Пирамиды Ge на поверхности Si(001) оказались менее стабильным видом, чем клинья, и в соответствии с "буржуазным принципом" ("выживает сильнейший") они теряют своё вещество в пользу клиновидных кластеров.

При более высоких температурах зарождение новых кластеров в процессе роста массива не наблюдалось (см. рис. 2). "Буржуазный принцип" понижает плотность кластеров в массивах и увеличивает их размеры вне зависимости от того, к какому виду они принадлежат.

Следует заметить, что проведённый анализ показывает, что пирамидальные и клиновидные кластеры — действительно разные объекты, которые принадлежат к разным видам кластеров, а не разновидности одного структурно однородного вида, как это часто постулируется в литературе [16, 23–26].

Заметим также, что при $T_{gr} = 360^\circ C$ и потоке атомов Ge $dh_{Ge}/dt = 0,15 \text{ Å s}^{-1}$ точка $h_{Ge} = 10 \text{ Å}$ является выделенной. В этой точке не только достигает насыщения доля пирамид, но и массив в целом наиболее однороден по размерам составляющих его кластеров (см. рис. 1). Мы делаем это заключение не только на основании анализа СТМ-изображений массивов Ge/Si(001), но также и на основе данных комбинационного рассеяния света гетероструктурами Ge/Si с различными низкотемпературными массивами квантовых точек Ge [52, 53]. Мы называем такие массивы оптимальными.

Качественная модель, объясняющая наличие выделенной точки при низкотемпературном росте массивов, проста. Дело в том, что при достаточно низких температурах роста массивов зарождение новых кластеров Ge конкурирует с процессом роста ранее образовавшихся кластеров. По нашим наблюдениям, высота кластеров (по крайней мере, доминирующих клиновидных класте-

ров) ограничена некоторой величиной, определяемой T_{gr} . При малых h_{Ge} кластеры Ge достаточно малы, и расстояния между ними достаточно велики по сравнению с диффузионной (миграционной) длиной атомов (димеров) Ge на поверхности для того, чтобы на смачивающем слое Ge в пространстве между кластерами зарождались новые кластеры (рис. 1а, б). При $h_{Ge} = 10 \text{ Å}$ и приведённом выше значении dh_{Ge}/dt устанавливается равновесие между параметрами (размерами кластеров и расстояниями между ними, диффузионной длиной при данной температуре, скоростью осаждения Ge и т.д.), скорость зарождения новых кластеров снижается, и прибывающие в изобилии атомы Ge расходуются в основном на рост уже имеющихся кластеров (рис. 1в). После того, как кластеры достигают своей предельной высоты, и несмотря на этот факт, атомы Ge продолжают формировать их грани. Как только большинство кластеров достигает предельной высоты, зарождение новых кластеров снова становится энергетически выгодным, и скорость зародышеобразования возрастает. На смачивающем слое возникает вторая фаза кластеров и с ростом h_{Ge} заполняет всю его свободную поверхность (рис. 1г). Дальнейшее увеличение h_{Ge} приводит к переходу в двумерный режим роста. Теперь становится понятным, почему массив наиболее однороден (оптимален) при $T_{gr} = 360^\circ C$ и $h_{Ge} = 10 \text{ Å}$, а при более высоких и более низких значениях h_{Ge} из-за того, что в состав массива входят мелкие кластеры, разброс размеров кластеров в массиве возрастает. Ясно также, что при других значениях T_{gr} или dh_{Ge}/dt оптимальный массив возникнет при другой величине h_{Ge} .

Кроме того, должно существовать некоторое пороговое значение T_{gr} , за пределами которого процесс роста кластеров всегда доминирует, а зарождение новых кластеров происходит только раз и никогда не повторяется. Пример таких массивов, образующихся при $T_{gr} = 530^\circ C$, превосходящей пороговое значение, дан на рис. 2.

3.2. Производные виды кластеров

3.2.1. Обелиски (усечённые клинья с двумя гребнями). Помимо описанных выше основных видов hut-класте-

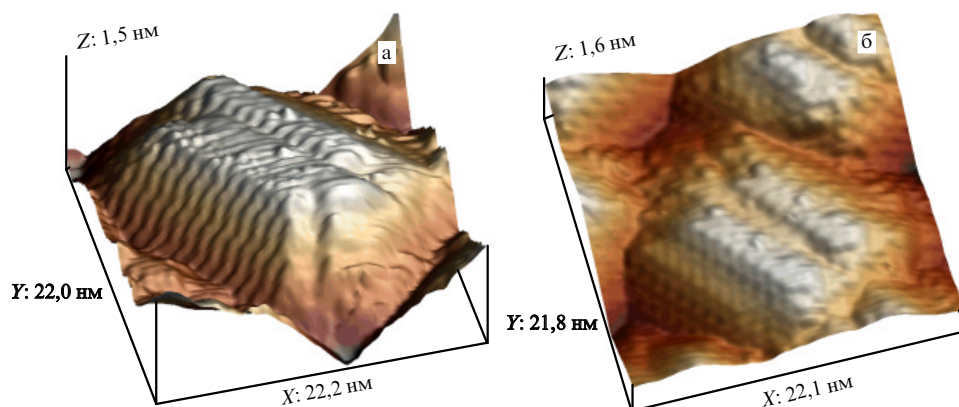


Рис. 8. СТМ-микроизображения клиновидных кластеров с двумя гребнями (obelisks): (а) общий вид кластера и (б) вид сверху на гребни; $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 14 \text{ \AA}$.

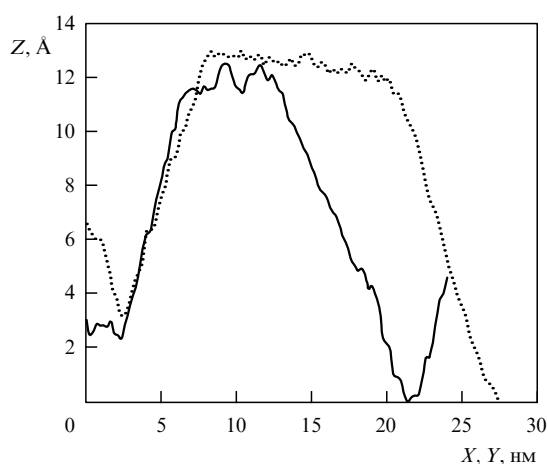


Рис. 9. Профили поперечного сечения обелиска, представленного на рис. 8а, измеренные поперёк гребней вдоль ширины основания (сплошная линия) и через левый гребень вдоль длины основания (пунктирная линия). Здесь, в отличие от рис. 8, буквами X и Y обозначены оси, направленные вдоль ширины и длины основания кластера соответственно. Высота, как обычно, отсчитывается от уровня смачивающего слоя ($Z = 0$).

ров Ge, на поверхности Si(001) возникают также и другие кластеры, которые не могут быть классифицированы как независимые виды, поскольку они происходят от клиновидных кластеров, но имеют специфические формы, особые механизмы образования, возможно, необычные свойства и, следовательно, должны быть выделены в отдельные, но производные виды. На рисунке 8 показаны кластеры, относящиеся к одному из производных видов, — усечённые клиновидные кластеры с двумя гребнями или кластеры в форме обелиска ($T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 14 \text{ \AA}$).

Профили сечения германиевого обелиска, показанного на рис. 8а, измеренные вдоль короткой и длинной сторон основания, представлены на рис. 9. Хотя это нут-кластер, имеющий наклон боковых граней $\sim 11,3^\circ$, отношение высоты кластера к ширине его основания составляет $\sim 0,06$.

На рисунке 10 представлены СТМ-изображения Ge-клиньев с двумя гребнями, поясняющие особенности их образования. Видно, что двойные гребни появляются вследствие достройки трапецевидных граней в процессе роста кластеров. Изначально кластеры имеют

один гребень и представляют собой обычные клиновидные кластеры. Клинья с двойными гребнями возникают из-за того, что при любой температуре T_{gr} есть предельное значение высоты кластеров. Если достигнуто предельное значение высоты, дальнейший рост кластера всегда продолжается в форме достройки трапецевидных граней и увеличения его ширины.

Данный вид кластеров доминирует в массивах при высоких значениях h_{Ge} ; величины h_{Ge} , при которых в массивах доминируют обелиски, зависят от значения T_{gr} (см. рис. 1, 2).

Уникальная иллюстрация процесса роста трапецевидной грани показана на рис. 10в. Несколько (от четырёх до шести) незавершённых террас (001) видно вблизи нижних частей кластеров (отчётливо разрешены димерные пары, на СТМ-изображениях новые растущие грани показаны стрелками). Видно, что эти недостроенные грани повторяют формы прежних граней, на которых они растут и которые также не достроены. Самые высокие террасы начинают расти до того, как завершится процесс заполнения более низких террас, а новые грани зарождаются до того, как старые заканчивают рост. Видно также, что новые грани зарождаются далеко от углов, прилегающих к сторонам основания. В результате формируется сложная структура трапецевидных граней, которую можно увидеть на усечённых клиньях, представленных, например, на рис. 4в. Мы предлагаем читателю сравнить приведённое выше описание с теоретическими рассуждениями Джессона и др., которые рисуют иную картину роста грани [23]. Прежде всего, они рассматривают треугольную грань как предпочтительное место зарождения новой грани, объясняя таким образом удлинение кластеров. Затем, согласно их модели, грани зарождаются в углах, а не где-либо ещё и т. д.

Мы хотели бы отметить, что нам не удалось наблюдать рост треугольных граней при таких низких температурах, как 360°C . Но мы наблюдали этот процесс при $T_{\text{gr}} = 530^\circ\text{C}$. Рисунок 10г — демонстрирует это явление. Особенности данного процесса состоят в следующем: образование новой грани происходит, когда кластер уже достиг своей предельной высоты, а его дополнительные трапецевидные грани хорошо развиты. Растущие треугольные грани ясно видны только с одной стороны кластеров. Треугольные грани могут зарождаться как вдали от нижнего угла (рис. 10г), так и вблизи

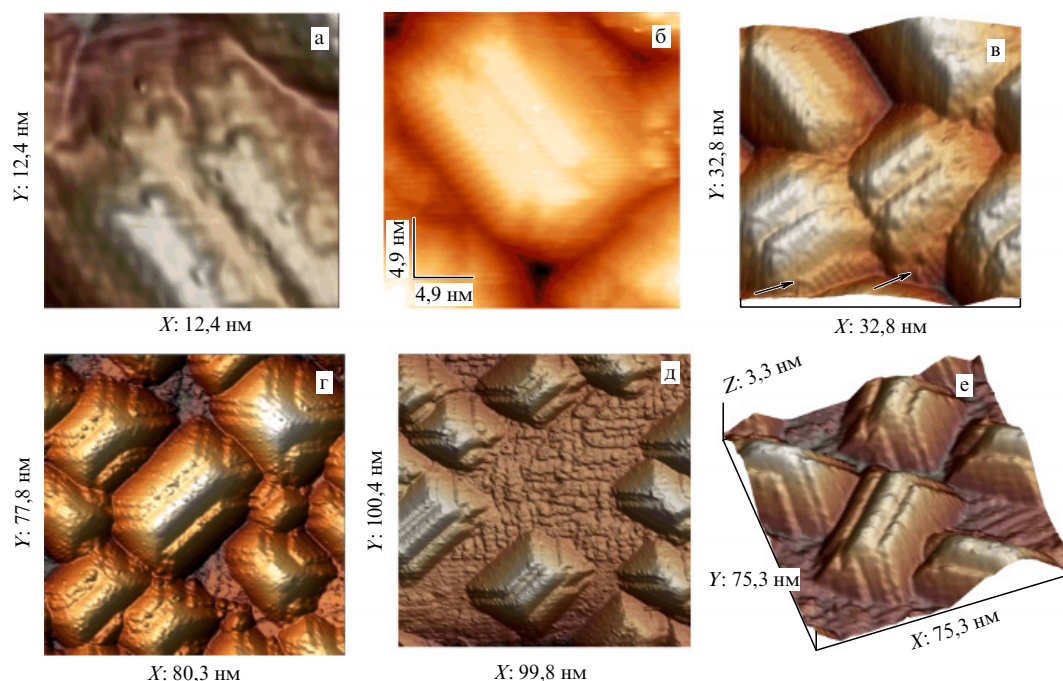


Рис. 10. СТМ-изображения германиевых обелисков, иллюстрирующие механизм их формирования; $T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 14 \text{ \AA}$ (а–в); $T_{\text{gr}} = 530^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 8 \text{ \AA}$ (г) и $10 \text{ \AA}$ (д, е).

угла (рис. 10д, е). Растущие (недостроенные) грани повторяют форму исходных граней, даже если последние имеют сложное строение (состоят из пересекающихся треугольников из-за того, что на трапециевидных гранях развиты дополнительные грани; см. рис. 10д, е, на котором растущие грани на коротких сторонах усечённых клиньев имеют форму двух совмещённых треугольников). Из этих наблюдений можно сделать вывод, что описанный процесс образования новых треугольных граней отличается от процесса, приводящего к обсуждавшемуся выше значительному удлинению клиньев на более ранних стадиях роста кластеров.

Теперь мы хотели бы привлечь внимание читателя к наблюдаемому на рис. 10в, д, е образованию так называемых "кластеров с квадратными основаниями" из клиновидных кластеров, которое вызвано мощным ростом трапециевидных граней и расширением кластеров. На рисунке 10в видно, что кластеры с почти квадратными основаниями образуются из-за расширения клиньев с двумя гребнями. Они напоминают усечённые пирамиды, но на самом деле сохраняют структуру клина. Кластеры с почти квадратными основаниями также видны в верхнем левом углу рис. 10д и верхнем правом углу рис. 10е. Эти кластеры образовались из прежде клиновидных кластеров посредством последовательного добавления новых недостроенных граней. Их грани имеют сложное строение, а формы кластеров далеки от формы идеальной правильной пирамиды. Их структура, несомненно, остаётся структурой клина. Истинно пирамидальный кластер, который виден в верхнем правом углу рис. 10г, растёт почти равномерно на всех его треугольных гранях (ср. с рис. 4в). Мы хотели бы также указать на образование последовательных недостроенных граней, которые обнаружены на боковых сторонах как пирамидальных, так и клиновидных кластеров, представленных на рис. 10г (на "параллель-

ных ступенях" видны даже пары димеров). Такой процесс действительно преобразует форму кластеров и может создать кластеры с квадратными основаниями из клиньев, а так называемые кластеры с прямоугольными основаниями из пирамид (последний процесс можно вообразить, например, если пирамида тесно окружена соседями со всех сторон, кроме одной, и только в одном направлении имеет немного места для удлинения). Конечно, такие трансформированные кластеры всегда "усечённые", имеют сложную "ступенчатую" структуру последовательных недостроенных граней и атомное строение вершин, характерное для их предшественников, как это видно на представленных СТМ-изображениях.

3.2.2. Сросшиеся клинья. На рисунке 11 представлены СТМ-изображения сросшихся воедино клиновидных кластеров Ge: сросшихся кластеров, образовавших кластеры с двумя гребнями ($T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 8 \text{ \AA}$), сросшихся кластеров, породивших Г-образный кластер ($T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 10 \text{ \AA}$), кластеров, сросшихся примерно на полдлины и сформировавших длинный кластер с зигзагообразным гребнем и изломами на боковых гранях ($T_{\text{gr}} = 360^\circ\text{C}$, $h_{\text{Ge}} = 10 \text{ \AA}$).

Подобно обелискам, сросшиеся кластеры не могут быть классифицированы как независимый вид, поскольку они также берут начало от клиновидных кластеров. Тем не менее они, как и обелиски, имеют характерные формы и, вероятно, специфические свойства; следовательно, сросшиеся кластеры должны быть выделены в особый, но производный вид. В результате анализа СТМ-изображений, полученных на разных стадиях формирования массива, установлено, что в описанных условиях роста массива на начальной стадии его формирования зародыши таких кластеров располагаются на расстоянии $\lesssim 32 \text{ \AA}$ друг от друга.

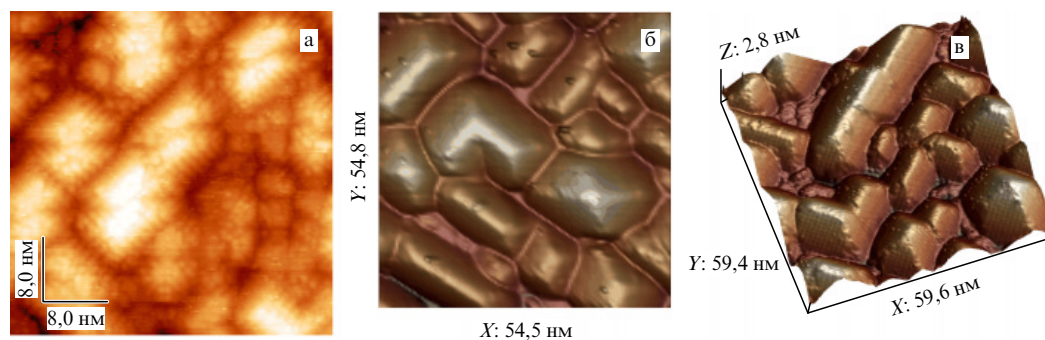


Рис. 11. СТМ-изображения сросшихся германиевых клиньев: (а) сросшиеся кластеры, породившие клиновидные кластеры с двумя гребнями, $T_{gr} = 360^\circ\text{C}$, $h_{Ge} = 8 \text{ \AA}$; (б) сросшиеся кластеры, образовавшие Г-образный кластер, $T_{gr} = 360^\circ\text{C}$, $h_{Ge} = 10 \text{ \AA}$; (в) клинья, соединившиеся примерно на половине длины, сформировали протяжённый клиновидный кластер с зигзагом на гребне и боковых гранях, $T_{gr} = 360^\circ\text{C}$, $h_{Ge} = 10 \text{ \AA}$.

С физической точки зрения сросшиеся кластеры, очевидно, являются едиными и цельными объектами, свойства которых могут отличаться от свойств обычных клиновидных кластеров. Их влияние на свойства массивов в целом ожидает дальнейших исследований.

Сращивание кластеров также видно на рис. 4в. Усечённые клинья соединяются с растущими пирамидами или даже полностью поглощаются ими (пирамиды всегда больше, чем клинья). Такой процесс обычно происходит при высоких значениях h_{Ge} незадолго до начала двумерного роста.

4. Заключение

Подводя итог сказанному выше, мы хотели бы подчеркнуть основные положения статьи.

Методом сканирующей туннельной микроскопии *in situ* выполнены морфологические исследования и проведена классификация hut-кластеров Ge, образующих массивы квантовых точек на поверхности Si(001) при низких температурах в процессе сверхвысоковакуумной молекулярно-лучевой эпитаксии. Мы провели представленное в настоящей статье исследование, имея в виду необходимость контролируемо получать высокооднородные и очень плотные массивы квантовых точек Ge при низких температурах в процессе, совместимом с КМОП-технологией. Хотя эта задача все ещё далека от решения, сделан важный шаг в понимании того, какими свойствами исследуемого объекта необходимо управлять.

Система Ge/Si(001) оказалась гораздо более сложной, чем это представлялось большинству исследователей, а имеющиеся в литературе знания о ней кажутся очень неполными, а иногда и неверными. Это обстоятельство, по-видимому, явилось основной причиной того, что в последние два десятилетия не удалось разработать приборы электроники или фотоники на основе ансамблей квантовых точек Ge на поверхности Si(001).

Анализ высококачественных СТМ-изображений, которые могут быть получены только с использованием прибора высокого разрешения на основе интегрированной установки СТМ–МЛЭ, позволил нам ввести новую классификацию германиевых hut-кластеров, образующихся на поверхности Si(001). Было установлено, что hut-кластеры подразделяются на четыре вида, два из

которых — клиновидные и пирамидальные кластеры — являются основными и различаются по своему строению, остальные же (кластеры в форме обелисков и сросшиеся кластеры клиновидной формы) являются производными видами. Сделан вывод о том, что структурные переходы между кластерами пирамидальной и клиновидной формы запрещены. На начальной стадии формирования массива вероятности образования пирамид и клиньев оказались равными 1/2. Было установлено также, что клиновидные кластеры быстро становятся доминирующим видом кластеров в массивах, в то время как пирамидальные кластеры экспоненциально быстро исчезают по мере роста массивов.

Установлено, что производные виды кластеров начинают доминировать в массивах при высокой степени покрытия поверхности атомами Ge. Обелиски происходят из клиновидных кластеров в результате ограничения высоты последних и дальнейшего роста их трапециевидных граней. Верхние грани обелисков образованы рядами параллельных гребней (001).

При низких температурах роста (360°C) образование новых кластеров наблюдается в процессе роста массива при любой степени покрытия поверхности атомами Ge за исключением выделенной точки, в которой массивы более однородны, чем при более высоких или более низких значениях степени покрытия. При более высоких температурах (530°C) по завершении начальной стадии формирования массива зарождение кластеров не наблюдалось.

Визуализированы растущие трапециевидные и треугольные грани кластеров. Описаны особенности заполнения граней. Показано, что сложное строение растущих hut-кластеров возникает в результате роста недостроенных боковых граней.

Показано также, что однородность массивов определяется длиной клиновидных кластеров. Этот параметр почти не управляем, в отличие от ширины кластеров, которая привязана к их высоте и поэтому гораздо более предсказуема. Длины кластеров абсолютно непредсказуемы; более того, в настоящее время неизвестно, какая причина их определяет. Чтобы преодолеть эту трудность, требуются широкие исследования и большие усилия. Однако эти усилия оправданы тем, что как стохастические (неупорядоченные), так и наиболее перспективные искусственно упорядоченные или самоупорядочивающиеся плотные массивы самоорганизую-

щихся нанокластеров Ge на поверхности Si(001) [54] в равной степени должны быть однородны и в равной же степени подвержены неблагоприятному влиянию на их однородность разброса длины клиновидных кластеров Ge.

Авторы выражают признательность Федеральному агентству по науке и инновациям Министерства образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку данного исследования в рамках Государственного контракта № 02.513.11.3130.

Список литературы

1. Юрьев В А и др. "Разработка физико-технологических основ управляемого формирования массивов плотноупакованных нанокластеров Ge на поверхности кремния Si(001) методом сверхвысоковакуумной молекулярно-лучевой эпитаксии, шифр 2007-3-1.3-25-01-303", Отчёт о научно-исследовательской работе по государственному контракту от 21 марта 2007 г. № 02.513.11.3130 (рук. В А Юрьев) (М.: ИОФ РАН, 2007), Гос. рег. № 0220.0802501
2. Пчеляков О П и др. *ФТП* **34** 1281 (2000) [Pchelyakov O P et al. *Semicond.* **34** 1229 (2000)]
3. Brunner K *Rep. Prog. Phys.* **65** 27 (2002)
4. Wang K L, Tong S, Kim H J *Mater. Sci. Semicond. Process.* **8** 389 (2005)
5. Смагина Ж В и др. *ЖЭТФ* **133** 593 (2008) [Smagina J V et al. *JETP* **106** 517 (2008)]
6. Wang K L et al. *Proc. IEEE* **95** 1866 (2007)
7. Liu F et al. *J. Electron. Mater.* **33** 846 (2004)
8. Tong S et al. *Opt. Mater.* **27** 1097 (2005)
9. Elkurdi M et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 509 (2002)
10. David S et al. *Proc. SPIE* **5450** 369 (2004)
11. Yakimov A I et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 4783 (2002)
12. Yakimov A I et al. *Philos. Mag.* **65** 701 (1992)
13. Jin G, Liu J L, Wang K L *Appl. Phys. Lett.* **83** 2847 (2003)
14. Vescan L et al. *J. Appl. Phys.* **87** 7275 (2000)
15. Medeiros-Ribeiro G et al. *Science* **279** 353 (1998)
16. Mo Y-W et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 1020 (1990)
17. Vailionis A et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 3672 (2000)
18. Ross F M, Tromp R M, Reuter M C *Science* **286** 1931 (1999)
19. Yuryev V A, Arapkina L V *Physica B* **404** 4719 (2009); arXiv:0908.0841
20. Tersoff J, Tromp R M *Phys. Rev. Lett.* **70** 2782 (1993)
21. Goldfarb I et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 3959 (1997)
22. Goldfarb I et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 1938 (1998)
23. Jesson D E et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 5156 (1998)
24. Kästner M, Voigtländer B *Phys. Rev. Lett.* **82** 2745 (1999)
25. Goldfarb I *Phys. Rev. Lett.* **95** 025501 (2005)
26. Goldfarb I, Banks-Sills L, Eliasi R *Phys. Rev. Lett.* **97** 206101 (2006)
27. Jesson D E, Chen K M, Pennycook S J *MRS Bull.* **21** (4) 31 (1996)
28. Liu F, Wu F, Lagally M G *Chem. Rev.* **97** 1045 (1997)
29. Stranski I N, Krastanow L "Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander" *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, Mat. Nat. Kl. IIb* **146** 797 (1937); *Monatshefte Chem. Chem. Mon.* **71** 351 (1937)
30. Bauer E "Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I. II" *Z. Kristallogr.* **110** 372 (1958); **110** 395 (1958)
31. Iwawaki F et al. *Ultramicroscopy* **42–44** 895 (1992)
32. Iwawaki F, Tomitori M, Nishikawa O *Ultramicroscopy* **42–44** 902 (1992)
33. Wu F et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 574 (1995)
34. Voigtländer B, Kästner M *Phys. Rev. B* **60** R5121 (1999)
35. Migas D B et al. *Phys. Rev. B* **69** 235318 (2004)
36. Iwawaki F, Tomitori M, Nishikawa O *Surf. Sci. Lett.* **253** L411 (1991)
37. Tersoff J, LeGoues F K *Phys. Rev. Lett.* **72** 3570 (1994)
38. Fujikawa Y, Sakurai T, Lagally M G *Appl. Surf. Sci.* **252** 5244 (2006)
39. Raiteri P et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 256103 (2002)
40. Medeiros-Ribeiro G et al. *Phys. Rev. B* **58** 3533 (1998)
41. Montalenti F et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 216102 (2004)
42. Li A, Liu F, Lagally M G *Phys. Rev. Lett.* **85** 1922 (2000)
43. Арапкина Л В, Чиж К В, Юрьев В А, в сб. *Российское совещание по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники "Фотоника-2008"*, Новосибирск, Академгородок, 19–23 августа 2008 г. (Под ред. А Л Асеева, А В Двуреченского) (Новосибирск: ИФП СО РАН, 2008) с. 23; Arapkina L V, Yuryev V A, arXiv:0907.4665; arXiv:0908.0883
44. Voigtländer B *Surf. Sci. Rep.* **43** 127 (2001)
45. Eltsov K "Ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope SIM GPI-300", <http://surface.gpi.ru/papers/gpi300e.pdf>
46. Кирюшина И В, Дисс. ... канд. техн. наук (Зеленоград: ОАО Микрон и НИИМЭ, 2003)
47. Arapkina L V, Shevlyuga V M, Yuryev V A *Письма в ЖЭТФ* **87** 247 (2008) [*JETP Lett.* **87** 215 (2008)]
48. Arapkina L V, Yuryev V A, Shevlyuga V M, in *25th Intern. Conf. on Defects in Semiconductors (ICDS-25)*, St. Petersburg, Russia, 20–24 July 2009 (St. Petersburg: Ioffe Physico-Technical Institute, 2009) p. 348
49. Eltsov K N et al. *Phys. Low-Dim. Struct.* **9/10** 7 (1996)
50. Horcas I et al. *Rev. Sci. Instrum.* **78** 013705 (2007)
51. Арапкина Л В, Чиж К В, Шевлюга В М, Юрьев В А, в сб. *Российское совещание по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники "Фотоника-2008"*, Новосибирск, Академгородок, 19–23 августа 2008 г. (Под ред. А Л Асеева, А В Двуреченского) (Новосибирск: ИФП СО РАН, 2008) с. 48
52. Кучеренко И В и др. *ФТТ* **50** 1888 (2008) [Kucherenko I V et al. *Phys. Solid State* **50** 1970 (2008)]
53. Kucherenko I V et al., in *Proc. of the 16th Intern. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology"*, Vladivostok, Russia, 14–18 July 2008 (St. Petersburg: Ioffe Physico-Technical Institute, 2008) p. 199; arXiv:0908.1378
54. Grützmacher D et al. *Nano Lett.* **7** 3150 (2007)

Classification of Ge hut clusters in arrays formed by molecular beam epitaxy at low temperatures on the Si(001) surface

L.V. Arapkina, V.A. Yuryev

A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-499) 503-81 44/83 18. Fax (7-499) 135-03 56
E-mail: arapkina@kapella.gpi.ru, vyuryev@kapella.gpi.ru

Ge hut clusters forming quantum dot arrays on the Si(001) surface in the process of low-temperature ultrahigh-vacuum molecular beam epitaxy are morphologically investigated and classified using in situ scanning tunnelling microscopy. It is found that two main Ge hut cluster types — pyramidal and wedge-shaped — have different atomic structures, and it is concluded that shape transitions between the two are impossible. Derivative cluster species — obelisks (or truncated wedges) and accreted wedges — are revealed and investigated for the first time and shown to start dominating at high Ge coverages. The uniformity of cluster arrays is shown to be controlled by the scatter in the length of wedge-like clusters. At low growth temperatures (360 °C), cluster nucleation during the growth of the array is observed for all values of Ge coverage except for a particular point at which the arrays are more uniform than at higher or lower coverages. At higher temperatures (530 °C), no cluster nucleation is observed after the initial formation of the array.

PACS numbers: 68.37.Ef, 81.07.Ta, 81.15.Hi

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201003e.0289

Bibliography — 54 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **180** (3) 289–302 (2010)

Received 6 April 2009, revised 15 December 2009

Physics – Uspekhi **53** (3) (2010)