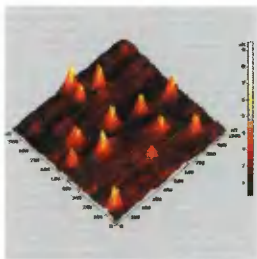


материалов и технологий

Н. ГЕРАСИМЕНКО,
Ю. ПАРХОМЕНКО

Кремний —
материал
наноэлектроники



ТЕХНОСФЕРА



МИР материалов и технологий

Н. ГЕРАСИМЕНКО,
Ю. ПАРХОМЕНКО

Кремний –
материал
наноэлектроники

Допущено учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по образованию в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 210600 "Нанотехнология" и 210100 "Электроника и микроэлектроника".

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2007

УДК 537.331.33

ББК 31.233

Г37

Г37 Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н.
Кремний – материал нанoeлектроники
Москва:
Техносфера, 2007. – 352с., 3с. цв. вклейки
ISBN 10: 5-94836-101-2
ISBN 13: 978-5-94836-101-7

Монография посвящена рассмотрению проблем и возможностей использования кремния для создания приборов и устройств нанoeлектроники и нанoфотоники. Даны представления о квантоворазмерных эффектах, возможности их проявления в кремниевых элементах и структурах, а также физических ограничениях.

Рассмотрены наиболее перспективные технологические возможности формирования наноразмерных кремниевых структур.

УДК 537.331.33
ББК 31.233

© 2006, Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н.

© 2006, ЗАО "РИЦ "Техносфера", оформление

ISBN 10: 5-94836-101-2

ISBN 13: 978-5-94836-101-7

Содержание

Предисловие	11
Введение	13
Глава 1. Физические принципы нанoeлектроники	22
1.1. Параметры квантовых точек	22
1.1.1. Минимальный и максимальный размеры	22
1.1.2. Структурное совершенство, плотность и однородность	23
1.2. Особенности электронного спектра в структурах с квантовыми точками	23
1.2.1. Зонная структура в кристаллах с квантовыми точками	23
1.2.2. Энергетический спектр дырок в Ge/Si-квантовых точках	29
1.2.3. Энергетическая структура экситонов и экситонных комплексов	31
1.2.4. Компьютерное моделирование энергетического спектра в квантовых точках [42]	32
<i>Список литературы к главе 1</i>	44
Глава 2. Кремниевая одноэлектроника	46
2.1. Базовая теория кулоновской блокады	46
2.1.1. Кулоновская лестница	51
2.1.2. Сотуннелирование	53
2.1.3. Квантово-размерные эффекты	53
2.1.4. Влияние внешних переменных полей на квантовые кулоновские точки	54
2.1.5. Эффекты, связанные с кулоновской блокадой	55
2.2. Реализация одноэлектронных приборов	55
2.2.1. Кремниевые одноэлектронные приборы	56
2.3. Квантовые точки Ge в МДП- и фототранзисторных структурах [28]	62
<i>Список литературы к главе 2</i>	68
Глава 3. Оптические и фотоэлектрические свойства квантово-размерных структур Si—Ge	70
3.1. Фотолюминесценция на структурах Si—Ge, полученных с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии	71
3.1.1. Si—Ge-структуры с субмонослойными включениями	79

3.1.2. Si—Ge-структуры с квантовыми точками	82
3.2. Радиационная стойкость кристаллов с квантовыми точками	87
<i>Список литературы к главе 3</i>	88
Глава 4. Методы получения самоорганизованных Si—Ge-наноструктур	91
4.1. Фундаментальные предпосылки	91
4.2. Рост и особенности упорядочения ансамблей нанокластеров Ge	98
4.2.1. Морфологические перестройки	98
4.2.2. Эффекты упорядочения	99
4.2.3. Размеры и плотность островков: возможности управления	104
4.3. Особенности создания гетероструктур Si—Ge с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии	105
4.4. Искусственные подложки	108
4.4.1. Буферные слои с изменяющимся параметром решетки	109
4.4.2. Мезаподложки	111
4.4.3. Дислокационные фильтры	112
4.4.4. Факторы, влияющие на процесс упорядочения	113
4.4.5. Si—Ge-наноструктуры с квантовыми точками	113
4.4.6. Эффекты упорядочения при формировании наноструктур на основе SiGe/Si	115
4.5. Свойства самоорганизованных Si—Ge-наноструктур, полученных методом ионной имплантации [128–130]	127
4.6. Получение наноразмерных Si—Ge-структур методом термического испарения	140
<i>Список литературы к главе 4</i>	142
Глава 5. Синтез проводящих и полупроводниковых соединений в кремнии	148
5.1. Наноструктурированные слои дисилицида кобальта на поверхности кремния, образующиеся при внедрении ионов Co ⁺ в подложку кремния [1]	148
5.1.1. Силициды, их свойства и применение [2]	148
5.1.2. Ионный синтез	152
5.1.3. Самоорганизация приповерхностного слоя дисилицида кобальта [8, 10, 11]	156
5.1.4. Фрактальный анализ поверхности дисилицида кобальта, полученного ионным синтезом	159

5.2. Ионный синтез соединений $A^{III}B^V$ в Si-матрице [1]	169
5.3. Молекулярно-лучевая эпитаксия гетероструктур с нанокластерами InAs в матрице Si [46]	177
<i>Список литературы к главе 5</i>	182
Глава 6. Формирование наноразмерных структур при ионном распылении поверхности полупроводников	185
6.1. Экспериментальные данные	185
6.2. Теоретическая модель	200
6.2.1. Модели, основанные на распределении энергии по Гауссу	200
6.2.2. Моделирование распыления методом Монте-Карло	204
6.2.3. Уточнение распределения поглощаемой энергии	204
6.2.4. Морфология поверхности	207
6.3. Распыление вращающихся подложек	209
6.3.1. Эксперимент	210
6.3.2. Форма и упорядочение квантовых точек для InP и GaSb	211
6.3.3. Непрерывная модель формирования точек	216
6.4. Исследование влияния параметров ионной пушки	220
<i>Список литературы к главе 6</i>	223
Глава 7. Нанокристаллы кремния, получаемые разными способами	227
7.1. Получение нанокристаллических пленок кремния методом CVD	227
7.2. Нанокристаллы кремния, полученные с помощью электрохимического процесса	228
7.3. Образование собственных нанокристаллов в монокристаллическом кремнии [22]	230
7.4. Нанокристаллы кремния в матрице аморфного кремния ...	236
7.5. Получение нанокристаллов кремния через образование пористого кремния	238
7.6. Формирование нанопроволок кремния [72]	246
7.7. Углеродные нанотрубки	248
7.7.1. Электрофизические свойства нанотрубок	249
7.7.2. Приборы на нанотрубках	254
7.8. Кремниевые нанотрубки [93]	262
7.9. Кремниевые свернутые структуры	268
7.9.1. Кремниевые микро- и нанотрубки	268
7.9.2. Монокристаллические нановолокна и спирали	270
7.9.3. Сборка сложных структур	272

7.9.4. Альтернативный метод получения кремниевых самосвернутых структур	273
<i>Список литературы к главе 7</i>	274
Глава 8. Квантовые точки из монокристаллического Si, сформированные ионной имплантацией в пленках SiO₂	279
8.1. Нанокристаллы Si и Ge в SiO ₂ , полученные без применения ионной имплантации	279
8.2. Нанокристаллы Si и Ge в SiO ₂ , полученные методом ионной имплантации	285
8.3. Влияние легирующих примесей на люминесценцию, связанную с нанокристаллами Si в матрице SiO ₂	298
8.4. Оптические и люминесцентные свойства SiO ₂	300
8.5. Образование нанокристаллов кремния между пленками SiO ₂	305
<i>Список литературы к главе 8</i>	306
Глава 9. Перспективы кремниевой наноэлектроники	309
9.1. Использование синхротронного излучения для анализа наноразмерных структур	309
9.2. Методы локальной модификации поверхности при помощи сканирующей зондовой микроскопии	314
9.3. Основные направления исследования самоорганизованных структур	320
9.3.1. Сравнение особенностей самоорганизации в полупроводниках и металлических сплавах	322
9.3.2. Автомодаляция по составу при эпитаксии соединений A ^{III} B ^V [85]	324
9.3.3. Самоорганизация и нестабильность дефектной системы в полупроводниках, находящихся под облучением [81, 82]	331
9.3.4. Формирование сверхрешеток в распределении плотности дефектов при облучении бинарных соединений	335
9.3.5. Самоорганизация, обусловленная накоплением антиструктурных радиационных дефектов	340
<i>Список литературы к главе 9</i>	342
Заключение	347
Список принятых сокращений	350

Предисловие

Монография является целенаправленной попыткой рассмотрения особенностей, возможностей и перспектив использования кремния в нанoeлектронике (включая нанофотонику). Такой подход связан с представлением, согласно которому нанoeлектроника — это совокупность электронных приборов и устройств, основанных, прежде всего, на новых эффектах, таких, например, как эффект размерного квантования, кулоновская блокада, использование примесных атомов в качестве кубитов для квантовых компьютеров и т. д. В соответствии с этим рассмотрены возможности использования кремния и структур на его основе с точки зрения реализации на них указанных выше эффектов и технологические процессы создания приборов и устройств с учетом специфических требований по локальности воздействия, уменьшению размеров элементов, подавлению влияния ростовых и технологических дефектов.

Выделены основные пути применения этих структур для создания приборов и устройств, где эффект размерного квантования является принципиально важным: в нанoeлектронике — это приборы типа одноэлектронного транзистора, а в фотонике — генераторы излучения, в том числе источники стимулированного излучения.

С учетом того, что нанoeлектроника во многом является развитием современной микroeлектроники, изложены перспективы развития последней на базе имеющихся международных документов (International Road Map of Microelectronics).

Технологические средства и методы, наиболее пригодные для создания объектов нанoeлектроники, включают в себя как традиционно используемые, например молекулярно-лучевую эпитаксию и прецизионные методы осаждения из газовой фазы, так и методы, продемонстрировавшие в последнее время эффективные возможности для решения задач нанoeлектроники, в частности ионный синтез. Кроме того, рассмотрены методические подходы, связанные как с возможностью контроля параметров создаваемых объектов, так и непосредственно с формированием таких элементов. К последним прежде всего относится атомно-силовая микроскопия.

Таким образом, монография — это детальный аналитический обзор наноразмерных структур на базе кремния, а также технологических подходов к решению задач нанoeлектроники, включая анализ особенностей наиболее перспективных методов создания и

анализа приборов и структур. В ней в значительной мере использованы оригинальные материалы, полученные авторами.

Книга будет полезна специалистам в области создания и использования приборов и устройств наноэлектроники, а также студентам и аспирантам соответствующих специальностей, прежде всего тем, кто учится по вновь открывшейся специальности «Нанотехнология».

При работе над монографией авторы старались максимально учесть результаты работ научных групп, активно участвующих в становлении этого направления. К ним, по нашему мнению, следует отнести группы из Физико-технического института РАН им. А. Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург), Института физики полупроводников СО РАН (г. Новосибирск), Института физики микроструктур (г. Н.-Новгород) и Физического института РАН им. П. Н. Лебедева. В книге использованы результаты обзоров и наиболее важных оригинальных статей отечественных авторов, которые хотелось бы упомянуть с самого начала, хотя в каждом конкретном случае они цитируются отдельно:

1. *Alferov Zh. I. The history and future of semiconductor heterostructures from the point of view of a Russian scientist // Phys Scripta. 1996 V. 68. P. 32–45.*
2. *Алферов Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 1. С. 3–19.*
3. *Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щукин В. А., Копьев П. С., Алферов Ж. И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // ФТП 1998. Т. 32 Вып. 4 С. 385–410.*
4. *Пчеляков О. П., Болховитянов Ю. Б., Дзуреченский А. В., Соколов Л. В., Никифоров А. И., Якимов А. И., Фойхтлендер Б. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства // ФТП. 2000 Т. 34 Вып. 11 С. 1281–1299.*
5. *Болховитянов Ю. Б., Пчеляков О. П., Чикичев С. И. Кремний-германиевые эпитаксиальные пленки: физические основы получения напряженных и полностью релаксированных гетероструктур // УФН. 2001. Т. 171. № 7 С. 689–715.*
6. *Востоков Н. В., Дроздов Ю. Н., Красильник З. Ф., Лобанов Д. Н., Новиков А. В., Яблонский А. Н. Фотолюминесценция структур с самоорганизующимися наноструктурами GeSi/Si(001) // Изв. РАН. Сер. Физ. 2003 Т. 67. № 2. С. 159–162.*

Отдельно следует упомянуть фундаментальный учебник. *Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы наноэлектроники. — Новосибирск, 2004 — 332 с*

Авторы выражают благодарность К. С. Максимову, С. А. Апрелову, С. В. Калинин и Д. С. Репину за оказание большой помощи при подготовке рукописи.

Введение

В предлагаемой монографии нет возможности подробно рассмотреть все материалы и технологические направления, используемые при создании приборов и устройств нанoeлектроники, так как это привело бы к неоправданному увеличению объема книги за счет описания известных технологий, включая термодиффузию, фотолитографию и т. д. Поэтому предлагается сосредоточить внимание на наиболее употребляемых технологических подходах, которые либо аналогичны технологиям создания обычных твердотельных электронных приборов и устройств, либо являются недавно разработанными самостоятельными технологическими подходами.

Кремниевая нанoeлектроника, согласно представлениям, приведенным в программе «Technology Roadmap for Nanoelectronics» (Europ. Commission. IST programme «Future and Emerging Technologies». / Second ed.; Ed. by R. Compañó. 2000. 104 p.) прослеживается от широко известных для микрoeлектроники приборов, например MOSFET, до приборов, построенных на новых принципах, в том числе одноэлектронных транзисторов, излучателей на квантовых точках и т. д.

Необходимо рассмотреть проблемы создания таких структур, возможность, достоверность и ограничения измерения их параметров, необходимость привлечения новых материалов и физических эффектов.

Сегодня монокристаллический кремний (а в некоторых случаях поликристаллический, аморфный, пористый) является основным материалом микрoeлектроники, и в прогнозируемом будущем (см., например, «International Road Map for Semiconductors»; <http://public.itrs.net/>) этот материал представляет большой интерес для развиваемого нового направления, основанного на использовании эффектов размерного квантования. Однако с первых шагов становления нового направления было очевидно, что физические особенности кремния в ряде случаев ограничивают области его применения, в частности, в фотоэлектронике в силу того, что, например, вероятность излучательной рекомбинации в нем низка из-за существующего запрета на прямые переходы носителей в процессе рекомбинации. В дальнейшем оказалось, что новые подходы к созданию структур, в том числе квантово-размерных, на кремнии позволяют преодолеть эту трудность и резко расширяют возможности его применения в фотоэлектронике. Развитые к настоящему времени технологические подходы

к созданию малоразмерных структур позволили реализовать квантово-размерные структуры. Кроме того, разумеется, возникли и новые технологические подходы, которым в дальнейшем будет уделено особое внимание.

Для создания наноэлектронных приборов и устройств на сегодняшний день используют достаточно хорошо разработанные в рамках технологии микроэлектроники процессы, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD), а также ионный синтез. При этом во всех указанных процессах рассматривается явление самоорганизации с формированием наноразмерных элементов, включая пространственно упорядоченные. Последнее направление представляется одним из наиболее перспективных, однако степень разработки непосредственно технологических подходов и их теоретического осмысления является в настоящее время недостаточной.

Следует особо отметить, что технология наноэлектроники не только включает средства и методы, ранее неизвестные для микроэлектроники, например использование нанотрубок и фуллеренов, но в некоторых случаях привлекает новые методические разработки, служащие для создания, измерения и анализа параметров наноструктурных объектов. Наиболее ярким примером в этом направлении являются различные ветви зондовой микроскопии (туннельная, атомно-силовая микроскопия), с помощью которых объекты наноэлектроники могут как исследоваться, так и создаваться.

Отдельно необходимо отметить проблемы, связанные с нанолитографией. Существующие к настоящему времени подходы к созданию топологического рисунка с размерами элементов порядка или менее 100 нм реализуются путем применения потоков проникающих излучений. Хорошо известны и распространены в виде коммерчески доступных устройств системы для электронной литографии, менее — установки для ионной литографии, включая устройства с фокусированным ионным пучком. Большое внимание в мире уделяется разработке литографических систем с использованием рентгеновского и синхротронного излучений. Одновременно для решения поставленной задачи с большой интенсивностью продолжают поиски альтернативных путей. В связи с этим следует упомянуть в качестве перспективной альтернативы литографии на базе синхротронного излучения возможность проведения литографических процессов с использованием «линзы Кумахова» — мультикапиллярного концентратора потока рентгеновского излучения.

Важно подчеркнуть, что в ряде случаев требования технологии нано- и микроэлектроники ближайшего будущего или пе-

рекрываются, или совпадают по планируемыми параметрам (см. «International Road Map of Microelectronics»). Эти перекрытия (либо совпадения) будут обсуждены ниже по наиболее критическим проблемам и прогнозируемым параметрам.

Рассматривая различные аспекты нанотехнологии применительно к ее реализации в наноэлектронике, необходимо уделить внимание самому понятию *нанотехнология*. Можно привести, по крайней мере, два определения, выдвинутых в последнее время исследовательскими группами и национальными организациями, в частности в США. По формулировке Национального научного фонда (National Science Foundation), нанотехнология — «...исследования и технологические разработки на атомном, молекулярном или макромолекулярном уровнях в пределах шкалы размеров 1–100 нм, с целью получения фундаментальных знаний о фундаментальных явлениях и свойствах материалов на этих размерных уровнях и создания и использования структур, приборов и систем, демонстрирующих новые свойства и функциональные возможности вследствие их малых и/или промежуточных размеров. Новые и принципиально отличающиеся свойства и функции реализуются до критических размеров элементов порядка и менее 100 нм. Нанотехнологические исследования и разработки включают контролируемое создание наноразмерных структур и их интегрирование в большие по размерам компоненты системы и устройства». Второе определение предложено инициативной группой «National Nanotechnology Initiative», включающей специалистов из ряда ведущих американских университетов: «Нанотехнология связана с материалами и системами, которые демонстрируют новые физические, химические и биологические свойства вследствие их наноразмеров, что дает возможность реализовать новые явления и процессы».

Применение различных модификаций кремния для создания приборов наноэлектроники и нанофотоники выдвинуло ряд принципиально новых требований к самим технологическим процессам, а также методам контроля параметров как процессов, так и формируемых приборов и устройств. Поэтому все рассмотрение в предлагаемой монографии ведется на конкретных примерах получения квантово-размерных кремниевых структур, особенностей реализации на них эффектов размерного квантования и новых возможностей, открывающихся при создании приборов. Особое внимание уделяется проявлению таких свойств приборов, которые в обычной кремниевой микроэлектронике неизвестны. В частности, анализируются перспективы создания высокоэффек-

тивных излучателей света видимого диапазона при комнатной температуре, генераторов стимулированного излучения и приборов с резко увеличенной радиационной стойкостью.

Для последующего рассмотрения различных модификаций кремния и приборов на его основе, объединенных общим понятием *наноэлектроника*, необходимо учесть одно очень важное обстоятельство, связанное с применением этого термина в современной научно-технической литературе. Дело в том, что под этим понятием появляются работы, в основе которых лежит не только приборная реализация квантово-размерных эффектов, но и (в большинстве случаев) просто уменьшение размеров элементов (проектных норм) до нанометровых величин [1, 2]. В этих работах основной упор делается на то, что круг материалов, а следовательно, и используемых технологических приемов и процессов существенно расширяется, выходя за рамки классических полупроводниковых материалов, диэлектриков и металлов, и распространяется на широкий класс органических, полимерных материалов и даже на область живых организмов, включая вирусы.

В предлагаемой монографии мы, тем не менее, будем придерживаться принципиальных особенностей *наноэлектроники* как совокупности приборов и устройств, основанных на использовании квантово-размерных эффектов. Можно выделить два главных направления: приборы, реализующие электронные эффекты; приборы, основанные на использовании фотоэлектрических явлений. Последнее направление развивается особенно интенсивно, поскольку именно для кремния открывает принципиально новые возможности, в частности создание высокоэффективных светоизлучателей, работающих при повышенных температурах вплоть до комнатной. Кроме того, в этом направлении становится реальным получение на кремнии стимулированного излучения, что, по мнению авторов, является наиболее впечатляющим результатом. Здесь же отметим, что в области квантово-размерной фотоники (*нанофотоники*) в последнее время проявилась еще одна принципиальная особенность, заключающаяся в создании светоизлучающих приборов с повышенной радиационной стойкостью. Эта особенность не является рутинным технологическим улучшением, а обусловлена принципиальными физическими особенностями квантово-размерных структур.

Ниже будут рассмотрены физические основы построения квантово-размерных приборов в обоих указанных выше направлениях. Что же касается повышения радиационной стойкости, то для кремниевой наноэлектроники мы не можем в настоящее

время привести конкретных, опубликованных в печати результатов (хотя такие эксперименты интенсивно проводятся, и получены первые, вполне обнадеживающие результаты). Однако в силу важности рассматриваемой особенности будут приведены результаты, полученные на квантово-размерных структурах на полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$.

Интерес к созданию структур с размерами элементов в области нанометров и большой плотностью таких элементов ($\sim 10^{11}$ – 10^{12} см⁻²) проявился в 90-х годах прошлого столетия в связи с обнаружением в таких системах квантово-размерных эффектов, которые позволяют разделить эти структуры на следующие типы:

- квантовые точки (КТ) — quantum dots (QD) — структуры, у которых во всех трех направлениях размеры составляют несколько межатомных расстояний (в зависимости от масштаба рассмотрения структура считается нуль- или трехмерной);

- квантовые проволоки (КП) — quantum wires (QWr) — структуры, у которых в двух направлениях размеры равны нескольким межатомным расстояниям, а в третьем — макроскопической величине;

- квантовые ямы (КЯ) — quantum wells (QW) — структуры, у которых в одном направлении размер составляет несколько межатомных расстояний, а в двух других — макроскопическую величину.

Конкретные оценки размеров элементов, когда реализуется эффект размерного квантования, представлены ниже.

Усилия разработчиков в последнее время сосредоточены на создании систем с КТ — предельным случаем систем с пониженными размерностями («нульмерные» системы). Эти системы представляют собой массив наноразмерных атомных кластеров в полупроводниковой матрице. Дискретный спектр энергетических состояний таких кластеров позволяет отнести их к искусственным аналогам атомов, несмотря на то, что кластеры содержат большое число частиц. Изменяя размеры КТ, их форму и состав с помощью контролируемых технологических приемов, можно получать аналоги многих природных элементов.

Практическая направленность исследования свойств КТ сосредоточена главным образом на изучении их оптических свойств, которые определяются рядом преимуществ таких объектов по сравнению с двухмерными квантовыми долинами. Во-первых, особенностью КТ является возможность управления спектральной полосой фотоотклика путем предварительного заселения дискретных состояний с требуемой энергией перехода. Во-вторых, наличие

латерального квантования в нульмерных системах снимает запрет на оптические переходы, поляризованные в плоскости фотоприемника, а значит, предоставляет возможность осуществить поглощение света при нормальном падении фотонов. В-третьих, в КТ ожидается сильное увеличение времени жизни фотовозбужденных носителей заряда вследствие так называемого эффекта узкого фононного горла (phonon bottleneck effect) [3].

Реальной демонстрацией преимуществ таких систем можно считать обнаружение в системе Si—Ge с КТ чрезвычайно высокого значения сечения фотопоглощения ($2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$), что превышает, по крайней мере, на порядок известные значения сечения фотоионизации для локальных центров в кремнии и на три порядка аналогичную величину для КТ в системе InAs/GaAs. Эти данные свидетельствуют о перспективности использования систем с КТ для создания фотодетекторов, в том числе ИК-диапазонов. Другой интересной экспериментально установленной особенностью таких систем является обнаружение в гетероструктурах Ge/Si с самоорганизующимися КТ фототока, генерированного фотонами с энергией меньше ширины запрещенной зоны Si. Энергия электронного перехода в таких структурах должна определяться разницей между шириной запрещенной зоны Si (1,12 эВ) и энергией дырочного состояния в Ge-КТ (0,43 эВ), т. е. должна составлять 700 мэВ, что согласуется с экспериментальным значением положения линии T_2 в спектре фототока (примерно 730 мэВ). Более подробную информацию об электрофизических и оптических свойствах гетероструктур с КТ можно найти в обзорах [3—6].

Гетероструктуры с квантово-размерными элементами на сегодняшний день получают главным образом с помощью МЛЭ. Эта методика, отличающаяся дороговизной, к сожалению, вплоть до настоящего времени была практически единственной успешно применяемой для формирования таких структур. Наибольшие успехи получены при создании квантово-размерных систем на полупроводниковых соединениях $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ и на твердых растворах GeSi. При этом во всех случаях авторы, стремящиеся к созданию пространственно упорядоченных систем, обращают внимание на то, что реальные успехи связаны с использованием эффектов *самоорганизации*¹ полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных полупроводниковых системах. Таким образом реализованы идеальные гетероструктуры с КТ с высоким кри-

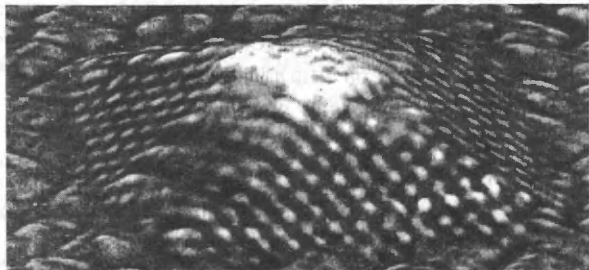
¹ Самоорганизация — самопроизвольное возникновение в системе новых пространственных и/или временных компонентов симметрии, включая трансляционные [6].

таллическим совершенством, высоким квантовым выходом излучательной рекомбинации и высокой однородностью по размерам (~10 %). Именно на этих структурах впервые продемонстрированы уникальные физические свойства, ожидавшиеся для идеальных КТ в течение многих лет; исследованы электронный спектр КТ, эффекты, обусловленные энергетической релаксацией и излучательной рекомбинацией неравновесных носителей, и получены первые оптоэлектронные приборы, такие как, например, инжекционные гетеролазеры на КТ. Фундаментальный обзор по свойствам квантовых структур на соединениях $A^{III}B^V$ представлен в работе [3]. В гетеросистемах с КТ на базе твердого раствора GeSi получены квантово-размерные эффекты со следующими параметрами: поверхностная плотность составляла $(3-5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, средний размер кластера германия пирамидальной формы — 15 нм (в основании пирамиды), высота пирамиды — 1,5 нм, разброс размеров не превышал 17 % (рис. В.1). Обзор структурных особенностей таких систем представлен в работе [7]. Как уже упоминалось выше, принципиальным моментом в создании таких упорядоченных структур является самоорганизация.

Приведенные обзоры касаются не только вопросов применения кремния в нанoeлектронике, но главным образом описывают результаты, полученные на полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$. Однако принципиальные физические особенности квантово-размерных структур, а также особенности методов их получения в ряде случаев являются общими. Поэтому мы считаем целесообразным представить на примере таких структур возможности и принципиальные особенности реализации квантово-размерных структур и наблюдаемых на них эффектов.

Гетероструктуры [8] с пространственным ограничением носителей заряда во всех трех измерениях (КТ) реализуют предельный случай размерного квантования в полупроводниках, когда модификация электронных свойств материала наиболее выражена. Электронный спектр идеального квантового объекта пред-

Рис. В.1. Изображение КТ в системе Si—Ge, полученное с помощью СТМ



ставляет собой набор дискретных уровней, разделенных областями запрещенных состояний, и соответствует электронному спектру одиночного атома, хотя реальный квантовый объект при этом может состоять из сотен тысяч атомов. С приборной точки зрения такой электронный спектр носителей заряда в квантовых объектах в случае, когда расстояние между уровнями заметно больше тепловой энергии, дает возможность устранить основную проблему современной микро- и оптоэлектроники — «размывание» носителей заряда в энергетическом окне порядка $k_B T$ (где k_B — постоянная Больцмана; T — температура), приводящее к деградации свойств приборов при повышении рабочей температуры.

Для исследования квантово-размерных структур применяется ряд методов: сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) — scanning tunneling microscopy, STM; атомно-силовая микроскопия (АСМ) — atomic force microscopy, AFM; просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) — transmission electron microscopy, TEM; сверхвысоковакуумная отражательная электронная микроскопия (СВВ ОЭМ) — reflection high energy electron diffraction, RHEED.

В основе метода СТМ лежит эффект квантового туннелирования, т. е. переноса электронов сквозь потенциальный барьер между двумя проводящими поверхностями, разделенными вакуумным или диэлектрическим зазором шириной в несколько нанометров. Сканирование обычно проводят в двух режимах: постоянного тока или постоянного уровня кантилевера¹. В первом случае предполагается, что постоянный ток соответствует постоянному зазору между поверхностью и кантилевером, и при сканировании снимается положение кантилевера, что фактически соответствует рельефу поверхности. Во втором — снимаются токовые зависимости [9].

Метод АСМ базируется на использовании сил взаимодействия кантилевера и поверхности образца. Природа этих сил может быть различна: взаимодействие электронных оболочек атомов, ван-дер-ваальсова, электростатическая, магнитная и т. д. Режимы движения кантилевера аналогичны режимам в СТМ, только вместо силы тока используют силы взаимодействия кантилевера и поверхности [10].

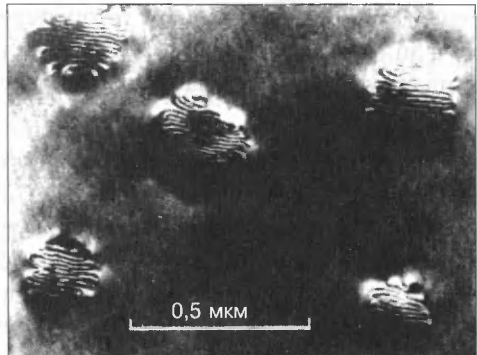
При исследовании методом ПЭМ на образце получают картины дифракции электронов с малыми углами рассеяния ($\sim 1^\circ$).

¹ Кантилевер — сенсорное устройство, закрепленное на консоли

Контрастные, пригодные для анализа картины формируются при нахождении пучка вблизи кристаллографических направлений с малыми индексами. Поскольку обратная задача дифракции — восстановление исходной структуры по полученной дифракционной картине — до сих пор не решена, применяют следующий подход. Берут несколько наиболее вероятных структур, для них моделируют дифракционные картины и полагают истинной ту структуру, для которой теоретическая дифракционная картина наиболее близка к экспериментальной. Для большей достоверности используют сразу несколько дифракционных картин, полученных в различных рефлексах [11].

В методе СВВ ОЭМ [12] пучок высокоэнергетических электронов (100 кэВ) падает под малым углом к поверхности, что обуславливает высокую чувствительность получаемых ОЭМ-изображений к структурному совершенству изучаемой поверхности. Следует, однако, отметить, что из-за малого угла падения реальные масштабы изображений в СВВ ОЭМ искажены: отношение продольного масштаба к поперечному определяется углом падения пучка электронов и составляет 30–50.

Рис. В.2. Изображение, полученное методом ПЭМ, пленки Ge/Si (111) толщиной 3,1 монослоя, выращенной при 500 °С. Период муаровой картины указывает на компенсацию напряжений путем введения дислокаций несоответствия [13]



Серьезной проблемой при формировании гетероструктур, включая квантовые структуры, является несоответствие параметров решеток подложки и эпитаксиальных структур. Для компенсации этого несоответствия могут возникать различные дефекты структуры на межфазной границе, например дислокации несоответствия (рис. В.2). Эти дефекты [13] образуются, когда толщина пленки или высота островков превышают некоторую критическую величину, зависящую от температуры роста.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

1.1. Параметры квантовых точек

Для дальнейшего рассмотрения особенностей квантово-размерных элементов, в частности КТ, необходимо прежде всего привести некоторые оценочные величины, позволяющие представить их размеры, плотность и другие параметры [3].

1.1.1. Минимальный и максимальный размеры

Нижний предел для размера КТ определяется критическим размером D_{\min} , при котором хотя бы один электронный уровень существует в КТ. D_{\min} значительно зависит от разрыва зоны проводимости ΔE_c в соответствующем гетеропереходе, используемом для получения КТ. В сферической КТ хотя бы один электронный уровень существует в том случае, если ΔE_c превышает величину [14, 15]

$$\Delta E_c^* = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{\pi}{D_{\min}} \right)^2 \equiv \Delta E_1^{\text{QW}}, \quad (1.1)$$

где m_e^* — эффективная масса электрона; ΔE_1^{QW} — первый уровень шириной D_{\min} в прямоугольной КЯ с бесконечными стенками; \hbar — постоянная Планка. Предполагая значение разрыва в зоне проводимости порядка 0,3 эВ, типичное для прямозонных КЯ в системе GaAs—Ga_{0,6}Al_{0,4}As, получаем, что диаметр КТ не должен быть меньше 4,0 нм. Это абсолютный нижний предел для размера КТ, так как для КТ даже несколько большего размера энергетическое расстояние между электронными уровнями в КТ и материале матрицы будет весьма мало, и при конечных температурах тепловой выброс носителей из КТ может привести к их опустошению. Для системы InAs—GaAlAs ΔE_c существенно больше, однако m_e^* меньше, и, таким образом, значения $\Delta E_c m_e^*$ сопоставимы, и критические размеры КТ близки.

Если расстояние между энергетическими уровнями становится сопоставимым с тепловой энергией ($k_B T$), то возрастает заселен-

ность высоких уровней. Для КТ условие, при котором заселением более высоко лежащих уровней можно пренебречь, записывается как [14, 15]

$$k_B T \leq \frac{1}{3} (E_2^{\text{QD}} - E_1^{\text{QD}}); \quad (1.2)$$

здесь E_1^{QD} , E_2^{QD} — энергии первого и второго уровней размерного квантования соответственно. Это означает, что в случае сферической (или кубической) КТ преимущества размерного квантования могут быть полностью реализованы, если [14]

$$k_B T \leq E_1^{\text{QD}}. \quad (1.3)$$

Это условие устанавливает верхние пределы для размера КТ ~12,0 и 20,0 нм в системах GaAs—Al_xGa_{1-x}As и InAs—GaAs соответственно в связи с существенно меньшей эффективной массой электрона в последнем случае. Эффективное квантование дырки требует еще меньших размеров.

1.1.2. Структурное совершенство, плотность и однородность

Для применения в оптоэлектронных приборах КТ не должны содержать дислокаций и точечных дефектов, а все гетерограницы, формирующие КТ, должны обладать низкой скоростью поверхностной рекомбинации. Эти условия делают предпочтительными методы прямого получения КТ. Для реализации высокого модального усиления (modal gain) в лазерах требуются плотные массивы КТ (~10¹¹ см⁻²). Исключительные преимущества структур с КТ реализуются лишь тогда, когда КТ как можно более однородны по форме и размеру. Упорядочение КТ в плоскости подложки и возможность создания периодических решеток из КТ во всех трех измерениях также желательны в ряде случаев.

1.2. Особенности электронного спектра в структурах с квантовыми точками

1.2.1. Зонная структура в кристаллах с квантовыми точками

Особенности зонной структуры в кристаллах с КТ хорошо изложены в работе [16]. Свободные носители заряда в кристалле описываются на языке блоховских волн, которые могут распро-

страняться в нем. Предположим теперь, что кристалл конечен и существуют два бесконечно высоких параллельных барьера на расстоянии L друг от друга, которые могут отражать блоховские волны. Тогда говорят о пространственном ограничении этих волн. Классическим примером волн, ограниченных в одном измерении двумя непроницаемыми барьерами, является колеблющаяся струна с двумя фиксированными концами. Хорошо известно, что нормальные колебательные моды такой струны представляют собой стоячие волны с длиной волны λ , принимающей дискретные значения вида

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}, \quad (1.4)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$

Другим классическим примером является интерферометр Фабри—Перо. В результате многократных отражений в конечных зеркалах, образующих резонатор, в спектре пропускания прошедших через интерферометр электромагнитных волн появляются максимумы и минимумы при определенных длинах волн. Если пространство внутри резонатора заполнено воздухом, условием конструктивной интерференции будет выражение (1.4). В минимуме пропускания волну можно считать «запертой» в интерферометре.

Для свободной частицы с эффективной массой m^* , движение которой в кристалле в направлении оси z ограничено непроницаемыми барьерами (т. е. барьерами с бесконечной потенциальной энергией), разрешенные значения волновых векторов k_z блоховских волн имеют вид

$$k_{z_n} = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{n\pi}{L}, \quad (1.5)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, а энергия основного состояния по сравнению с состоянием без ограничения возрастает на величину

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k_{z_1}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\pi^2}{L^2}, \quad (1.6)$$

где \hbar — приведенная постоянная Планка.

Это увеличение энергии называется *энергией размерного квантования* частицы. Энергия размерного квантования является следствием принципа неопределенности в квантовой механике. Если частица ограничена в пространстве в пределах расстояния L (в нашем случае — вдоль направления оси Z), неопределенность z -компоненты ее импульса возрастает на величину порядка \hbar/L .

Соответствующее увеличение кинетической энергии частицы задается тогда выражением (1.6). Поэтому рассмотренный эффект часто называют *квантово-размерным эффектом*. Кроме увеличения минимальной энергии частицы квантовый размерный эффект приводит также к квантованию энергий ее возбужденных состояний. Для бесконечного одномерного потенциала «прямоугольной ямы» энергии возбужденных состояний выражаются как $n^2\Delta E$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, как и в уравнении (1.5).

Важно проводить различие между ограничением, обусловленным барьерами, и локализацией вследствие рассеяния на примесях. В полупроводниках свободные носители заряда рассеиваются на фононах и дефектах со средним временем рассеяния $\langle\tau\rangle$, что позволяет определить их *среднюю длину свободного пробега* $\langle l \rangle$ как произведение средней скорости на $\langle\tau\rangle$. Подобное рассеяние также может уменьшить неопределенность в положении частицы и, следовательно, увеличить неопределенность ее импульса. Последнее приводит к неопределенности в энергии частицы на величину, задаваемую выражением (1.6) с $L^2 \approx \langle l^2 \rangle$. Этот эффект обычно связан с дефектами или беспорядком в твердых телах и отличается от эффектов квантового ограничения. Одним из способов провести различие между двумя указанными случаями является исследование волнового вектора k_z вдоль направления ограничения. Волновой вектор частицы, движение которой происходит без рассеяния, но ограничено КЯ, дискретен, поскольку он соответствует стоячей волне и задается выражением (1.5). Рассеяние на дефектах приводит к нарушению фазы волны, так что ее амплитуда экспоненциально убывает в пределах средней длины свободного пробега. Фурье-преобразование такой затухающей волны показывает, что в рассматриваемом случае k_z не является дискретным, а имеет лоренцево распределение с шириной, равной $1/\langle l \rangle$. В работе [17] предложена модель оценки $\langle l \rangle$ для фононов по сдвигу частоты и уширению оптического фонона, локализованного на дефектах, введенных путем ионной имплантации.

Большинство возбуждений имеют конечное время жизни. Например, оптические фононы затухают из-за взаимодействия с другими фононами (посредством ангармонизма) [18] или дефектами, так как при этом возникает добавка энергии с мнимой частью, описываемой постоянной затухания Γ . Роль Γ сводится к уширению энергетических уровней. Поэтому для возникновения эффектов размерного квантования необходимо, чтобы энергия квантования была, по крайней мере, равна Γ . Это, как следует

из уравнения (1.6), эквивалентно существованию максимального размера L , при котором еще возможно наблюдение подобных эффектов. Другими словами, если L слишком велико, то произойдет затухание возбуждения до того, как оно достигнет барьера. Поскольку энергия размерного квантования обратно пропорциональна m^* , эти эффекты труднее наблюдать для тяжелых частиц. Как правило, необходимо охладить образец до низких температур (для уменьшения Γ), чтобы иметь возможность фиксировать малые энергии квантования.

Поведение экситонов при размерном квантовании отличается от поведения и электронов, и фононов, так как они состоят из электрона и дырки, находящихся на расстоянии боровского радиуса a_0 . Если $L \gg a_0$, экситон может двигаться между барьерами как свободная частица с полной массой M , равной сумме масс электрона и дырки [19]. Максимальное значение L для квантово-размерного эффекта определяется средней длиной свободного пробега экситона. При $L < a_0$ свойства экситона модифицируются за счет действия квантового размерного эффекта на составляющие его электрон и дырку. Например, энергия связи экситона увеличивается, поскольку электрон и дырка вынуждены располагаться ближе друг к другу. В предельном случае двухмерного экситона энергия связи возрастает в четыре раза по сравнению с трехмерным. Иногда потенциал квантовых барьеров (в предположении, что он бесконечен) оказывает на две частицы большее воздействие, чем их кулоновское взаимодействие. Тогда удобнее считать, что квантовые ограничения внутри потенциальной ямы испытывает более тяжелая частица (поскольку ее волновая функция сильнее локализована в центре ямы), а более легкая притянута к ней вследствие кулоновского взаимодействия. По аналогии ожидается, что энергии связи донора и акцептора будут увеличены, когда такие примеси находятся в потенциальной яме с шириной, меньшей их боровского радиуса.

Квантовый размерный эффект не только изменяет энергии возбуждений, но также модифицирует их плотность состояний (ПС). В общем случае ее уменьшение приводит к «усилению» сингулярности в ПС в критической точке. Например, при уменьшении размерности от трех в объемных образцах до двух в КЯ электронная ПС вблизи запрещенной зоны E_g меняет вид от функции с порогом, зависящей от энергии фотона $\hbar\omega$ как $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, до функции в виде ступеньки. Поскольку вероятности переходов, вычисляемых с помощью Золотого правила Ферми, зависят от плотности конечных состояний, квантовый размерный эффект

существенно влияет на динамику процессов рассеяния в полупроводниковых приборах. Было продемонстрировано, что лазерные диоды, изготовленные на основе КЯ, обладают большей эффективностью и меньшим пороговым током, чем соответствующие объемные лазерные диоды [20]. Предсказывается, что лазеры на КТ (нуль-мерные) должны иметь еще меньшие пороговые токи. Кроме того, их частоты генерации будут значительно менее чувствительны к изменениям температуры. (Здесь не будет рассмотрено влияние квантового размерного эффекта на полупроводниковые приборы. Читатели, интересующиеся этим вопросом, могут обратиться к другим книгам, посвященным данной проблеме, например [21, 22], а также см. главу 2).

Для иллюстрации квантового размерного эффекта электронов в полупроводниках рассмотрим случай одиночной КЯ. Ее структура представляет собой «сэндвич», состоящий из тонкого слоя (толщиной L) полупроводникового материала (обозначенного А) между двумя слоями другого полупроводника В (с равными толщинами L'). Направление, перпендикулярное к этим слоям, примем за ось Z . Существуют более сложные структуры, состоящие из периодически повторяющихся слоев типа В/А/В/А/В/А... (где $L' \gg L$). Такие структуры называются *множественно повторяющимися квантовыми ямами* (МКЯ). Сверхрешетки (СР) и МКЯ имеют одинаковую структуру за исключением того, что в МКЯ расстояние между ямами достаточно велико для того, чтобы исключить возможность *туннелирования* электронов из одной ямы в другую. Ширина барьера L' в СР достаточно мала для обеспечения электронам возможности туннелирования, так что электроны «видят» чередующиеся слои как периодический потенциал, который добавляется к потенциалу кристалла.

Предположим, что в одиночной КЯ ширина запрещенной зоны ямы А меньше, чем у барьеров В ($E_{гв} > E_{га}$). Вследствие такого различия в ширине запрещенных зон не происходит выравнивания краев зон проводимости и валентных зон для А и В. Разность между их краями называется *разрывом зон*. Разрыв зон создает потенциал, ответственный за квантовое ограничение носителей только в одном слое, в результате чего и возникает квантовый размерный эффект. Таким образом, знание величины разрыва зон и его контроль играют решающую роль при изготовлении приборов с квантовым размерным эффектом. Хотя наше понимание факторов, определяющих разрыв зон двух различных полупроводников, является не полным, в технике изготовления и контроле формы разрыва зон достигнут большой прогресс.

В частности, в хорошо изученной системе, где А — GaAs и В — GaAlAs, толщина границы раздела между А и В по данным ПЭМ составляет всего один монослой. Многочисленные сравнения экспериментальных результатов и теоретических расчетов показали, что разрывы краев зон могут быть весьма резкими. Последнее делает простую прямоугольную яму хорошим приближением для большинства случаев. В качестве способа характеристики разрыва зон Динглом и др. [23] введен множитель Q , равный отношению между разрывом зон проводимости и разностью между шириной запрещенных зон (ΔE_g). Например, найдено, что в технологически важных КЯ GaAs/GaAlAs и InGaAs/InP значения Q равны 0,6 [24] и 0,3 [25] соответственно.

Особенности зонной структуры вблизи КТ представлены в работе [26]. При образовании гетеросистемы относительное расположение энергетических зон по обе стороны от гетерограницы определяется структурой и составом входящих в структуру полупроводниковых материалов [27]. Если зонная диаграмма обеспечивает низшее состояние по энергии как для электронов, так и для дырок в одном из двух входящих в систему полупроводниковых материалов, то гетероструктура относится к *1-му типу*. Если низшее энергетическое состояние для электронов находится в одном материале, а для дырок — в другом, то такая система относится ко *2-му типу*. Следовательно, в гетероструктурах 2-го типа с двумя гетеропереходами образование потенциальной ямы возможно лишь для одного типа носителей: электронов или дырок. Для другого типа носителей будет существовать барьер. Зонную диаграмму таких гетероструктур часто называют ступенчатой, подразумевая одинаковый тип ступеней при разрыве зоны проводимости и валентной зоны: восходящие или нисходящие по энергии ступени на гетерогранице для каждой зоны.

В кластерах одного материала в объеме другого вещества ограничение движения носителей заряда осуществляется во всех трех направлениях. Если размер кластера сопоставим с дебройлевской длиной волны электрона и дырки или с боровским радиусом экситона, то такие включения называют КТ [28], а полупроводниковые структуры с такими кластерами — гетероструктурами с КТ [27]. В отличие от гетероструктур с КЯ и КП (двухмерные и одномерные системы) свойства электронов и дырок в гетероструктурах с КТ нельзя описать на основе представления о газе квазичастиц. Плодотворным является применение представлений о локализованных состояниях. Радиус локализации электронов или дырок в нанокластере сравним с его размером и

часто превышает боровский радиус одиночных примесных атомов с мелкими уровнями в объемных однородных полупроводниках. В то же время энергетический уровень в КТ может быть глубоким, и в этом заключается еще одна характерная черта КТ как примесных центров с глубокими уровнями. В силу отмеченных особенностей исследование гетероструктур с КТ — это отдельное направление в физике конденсированного состояния.

Локализация заряда в КТ приводит к изменению хода потенциала в окружающей среде. Следствием такого изменения являются возможность образования потенциальной ямы вокруг КТ для носителей противоположного знака и формирование связанных состояний в такой яме. В гетероструктурах 2-го типа локализованные состояния для электронов и дырок возникают по разные стороны от гетерограницы в самосогласованных потенциальных ямах. Находящиеся в этих состояниях электроны и дырки пространственно разделены и переход между этими состояниями является непрямым в пространстве.

Оценка параметров энергетического спектра, кинетики переходов между электронными состояниями, взаимодействия элементарных возбуждений, а также выявление корреляционных эффектов составляют основу проводимых в настоящее время фундаментальных исследований в области КТ [29].

Данные, полученные на основе сочетания электрических и оптических методов исследования электронных процессов в гетероструктурах Ge/Si с КТ [30, 31], свидетельствуют о перспективности применения таких структур в нано- и оптоэлектронике. Свойства исследуемых систем зависят от ряда параметров КТ (формы, размера, постоянной решетки, определяющей рассогласование с матрицей), поэтому мощными методами познания становятся моделирование физических объектов и проведение вычислительных экспериментов для понимания опытных данных и предсказаний ожидаемых явлений.

1.2.2. Энергетический спектр дырок в Ge/Si-квантовых точках

Для получения энергетического спектра дырок в КТ использована модель сильной связи с базисом sp^3 [32]. Приняты во внимание взаимодействие между ближайшими соседями в рамках двухцентрового приближения [33] и спин-орбитальное взаимодействие [34]. Для учета деформационных эффектов [35] введена зависимость межатомных матричных элементов p гамильтониана

от ориентации соответствующих связей [33] и от длин связей [36]. Дополнительно в гамильтониан введены матричные элементы между p -орбиталями, принадлежащими одному атому, пропорциональные локальному значению тензора деформации ε :

$$\begin{aligned}\langle p_x | \hat{H} | p_y \rangle &= -\beta \varepsilon_{xy}; \\ \langle p_x | \hat{H} | p_z \rangle &= -\beta \varepsilon_{xz}; \\ \langle p_y | \hat{H} | p_z \rangle &= -\beta \varepsilon_{yz},\end{aligned}\quad (1.7)$$

где β — параметр модели.

Некоторые особенности спектра ясны уже из геометрии и симметрии задачи. Геометрия Ge-островка приводит к сильному различию в энергии размерного квантования в плоскости основания пирамиды и направлении роста (высота пирамиды много меньше размера основания). Первые несколько возбужденных состояний будут отличаться от основного состояния только за счет ограничения движения дырки в плоскости основания пирамиды, а не в направлении роста. Кратность вырождения определяется двузначными представлениями группы симметрии C_{2v} , поэтому все энергетические уровни двукратно вырождены. Так как симметрия задачи близка к симметрии диска, основной энергетический уровень будет соответствовать s -образному состоянию, а два последующих — p -образным.

Результаты расчета энергии основного и девяти последующих возбужденных состояний дырочного спектра в зависимости от размера КТ Ge/Si (стороны основания пирамиды) приведены на рис. 1.1. Энергетический зазор между уровнями остается прак-

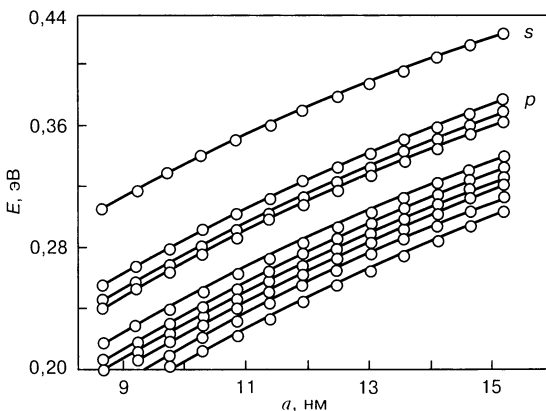


Рис. 1.1. Зависимости энергетического спектра дырок в пирамидальном нанокластере Ge в Si от размера основания пирамиды a . Энергия отсчитывается от края валентной зоны в объеме кристалла. Показаны основное (на рисунке — верхнее) и девять возбужденных состояний

тически неизменным в диапазоне 8–15 нм. Разность значений энергии двух p -состояний составляет ~ 7 мэВ и обусловлена двумя причинами: спин-орбитальным взаимодействием и неэквивалентностью направлений $[110]$ и $[\bar{1}10]$ в случае атомарно резкой границы раздела Ge/Si(001).

Таким образом, оптические переходы между этими состояниями должны стимулироваться излучением с поляризацией света в плоскости основания пирамиды, что соответствует экспериментальным данным [37, 38]. Слабая зависимость энергетических зазоров между уровнями от размера нанокластера позволяет заключить, что линии межуровневых оптических переходов в массиве КТ должны быть хорошо выраженными даже при существовании разброса в исследованном интервале размеров.

1.2.3. Энергетическая структура экситонов и экситонных комплексов

Проведено исследование энергии связи экситонного комплекса, локализованного на КТ Ge/Si, в зависимости от числа электронов и дырок, входящих в его состав. Для этого на основе метода эффективной массы разработана математическая модель описания состояния экситонного комплекса. В модели заложена реалистическая геометрия nanoостровка Ge. Потенциальную энергию электрона и дырки как функцию координат рассчитывали, исходя из разрыва зон между ненапряженными Si и Ge (0,34 эВ для Δ -долины зоны проводимости, 0,61 эВ для валентной зоны) с учетом полученного ранее трехмерного распределения упругих деформаций [35] и известных констант деформационного потенциала [39]. Из характера деформации установлено, что низший минимум зоны проводимости Si — это две эквивалентные Δ -долины, ориентированные вдоль оси симметрии КТ. В валентной зоне рассматривали подзону тяжелых дырок. Эффективные массы как электронов, так и дырок взяты различными в направлении роста m_z и в плоскости, перпендикулярной к этому направлению m_{xy} . Для простоты модели принято, что эффективные массы не зависят от координат.

Результаты расчета подтверждены экспериментально [40, 41]. Для ответа на вопрос, какое число электронов может удержать КТ в зависимости от количества локализованных на ней дырок, проведена оценка энергии связи электрона $E_{св}$ в приближении самосогласованного поля. Расчеты показали, что при количестве дырок $N_h < 8$ КТ удерживает $(N_h + 1)$ электронов. Не содержа-

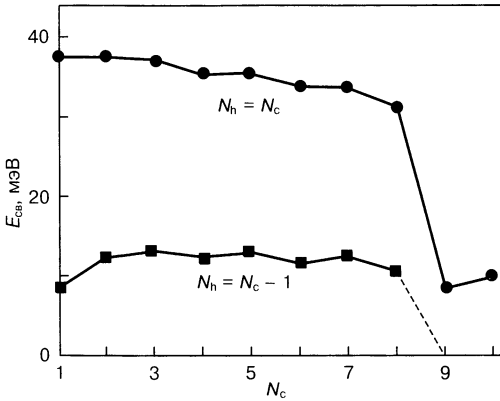


Рис. 1.2. Энергия связи электрона $E_{св}$ в экситонном комплексе, локализованном на КТ Ge/Si, в зависимости от числа электронов N_e и дырок N_h

щая дырок КТ может захватить один электрон. При увеличении числа дырок N_h энергия связи $(N_h + 1)$ -го электрона сначала увеличивается, а затем слабо уменьшается (рис. 1.2). При $N_h = 8$ девятый электрон не захватывается КТ, так как обе потенциальные ямы для электронов заполнены. В случае $N_h = N_e$ ямы для электронов становятся глубже, и возможно удержание девятого электрона при $N_h = 9$ (см. рис. 1.2, верхняя кривая). Особенности поведения энергии связи экситонного комплекса в зависимости от его состава позволяют понять обнаруженный недавно эффект отрицательной фотопроводимости [12].

1.2.4. Компьютерное моделирование энергетического спектра в квантовых точках [42]

Прежде чем излагать результаты компьютерных расчетов энергетического спектра, приведем некоторые простые оценки величин, характеризующих этот спектр.

Количество энергетических уровней. Для оценки числа локализованных состояний N рассмотрим Ge-пирамиду как изолированную от всего окружающего вещества и воспользуемся квазиклассическим соотношением $N = 2\Omega/(2\pi\hbar)^3$, где Ω — фазовый объем; множитель 2 в числителе учитывает спиновую степень свободы. Фазовый объем является произведением «обычного» объема V той области, которая доступна локализованной частице, на доступный объем в импульсном пространстве V_p . Объем V можно отождествить с объемом Ge-пирамиды, а V_p оценить как объем сферы с радиусом $p_{\max} = \sqrt{2m^*E_{k_{\max}}}$, где m^* — эффективная масса ПС; $E_{k_{\max}}$ — максимальная кинетическая энергия

локализованной частицы. Эта оценка справедлива, впрочем, только по порядку величины, так как движение вдоль оси пирамиды не является квазиклассическим.

Границы дискретного спектра. Характерные размеры изучаемой структуры в направлении оси¹ Z малы по сравнению с размерами вдоль плоскости XY . Поэтому положения энергетических уровней будут в основном обусловлены размером по z , т. е. толщиной Ge-слоя. В частности, энергия основного состояния дырки в КТ определяется максимальной толщиной d_{\max} , которая достигается в области вершины пирамиды и равна сумме высоты пирамиды и толщины смачивающего слоя. Для получения оценки энергии основного состояния дырки нужно рассмотреть одномерную потенциальную яму шириной d_{\max} и глубиной $U = 0,75$ эВ; энергия основного состояния в такой яме и будет оценочным значением энергии основного состояния в КТ. Вычисление спектра одномерной прямоугольной ямы сводится к решению следующего уравнения²:

$$\arcsin(\gamma\xi) = \frac{n\pi}{2} - \xi, \quad (1.8)$$

где $\gamma = \frac{\hbar}{d} \sqrt{\frac{2}{mU}}$; d — ширина ямы; m — масса частицы; $n = 1, 2, 3, \dots$ — порядковый номер энергетического уровня. Энергия n -го уровня, отсчитываемая от потенциала вне ямы (т. е. в рассматриваемом случае — от потолка валентной зоны кремния), равна

$$E = U - \frac{2\xi^2 \hbar^2}{md^2}, \quad (1.9)$$

где ξ определяется из выражения (1.8).

Нижняя граница дискретного спектра — это энергия, с которой начинается подзона делокализованных состояний смачивающего слоя. Ее также можно определить с помощью уравнений (1.8) и (1.9), подставляя вместо d толщину смачивающего слоя. Получаем, что энергетический спектр локализованных состояний в Ge-КТ заключен в интервале энергий от $\approx 0,20$ до $\approx 0,55$ эВ относительно потолка валентной зоны кремния.

Энергия размерного квантования в плоскости XY . В «квазидвумерных» структурах, таких как Ge-нанокластер с высотой,

¹ Здесь координатные оси X, Y, Z выбраны в направлениях $\langle 100 \rangle$, причем ось Z совпадает с направлением роста структуры и с осью симметрии Ge-пирамиды

² Здесь нельзя воспользоваться простейшей формулой для спектра в потенциальной яме с бесконечными стенками, так как энергия размерного квантования в рассматриваемом случае не мала по сравнению с глубиной потенциальной ямы

много меньшей, чем латеральный размер, возможно приближенное разделение переменных, а именно: волновую функцию $\psi(x, y, z)$, удовлетворяющую уравнению Шредингера

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m_x} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_y} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m_z} \right) \psi + U(x, y, z) \psi = E \psi, \quad (1.10)$$

можно приближенно представить в виде произведения

$$\psi(x, y, z) \approx \psi_{xy}(x, y) \psi_z(z, x, y), \quad (1.11)$$

где ψ_z удовлетворяет одномерному уравнению

$$\frac{\hat{p}_z^2}{2m_z} \psi_z + U(x, y, z) \psi_z = E_z(x, y) \psi_z, \quad (1.12)$$

а для ψ_{xy} получаем двумерное уравнение, в котором $E_z(x, y)$ — энергия квантования по z — играет роль эффективного потенциала:

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m_x} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_y} \right) \psi_{xy} + E_z(x, y) \psi_{xy} = E \psi_{xy}. \quad (1.13)$$

Для КТ Ge в Si в качестве $E_z(x, y)$ фигурирует энергия основного состояния в одномерной потенциальной яме, ширина которой зависит от координат x и y . Эта величина в типичной Ge-КТ, как уже упоминалось выше, варьируется от $\approx 0,55$ (вблизи вершины пирамиды) до $\approx 0,20$ эВ (вблизи границы нанокластера Ge), где энергия отсчитывается от края валентной зоны Si. Для простоты аппроксимируем зависимость $E_z(x, y)$ параболическим потенциалом: $E_z(x, y) = E_0 + \frac{1}{2} k (x^2 + y^2)$, где «коэффициент жесткости» k будет определяться из условий $E_z(0, 0) = 0,55$ эВ; $E_z(0, \pm a/2) = E_z(\pm a/2, 0) = 0,20$ эВ, $a = 15$ нм — размер нанокластера по координатам (x, y) . В параболическом потенциале энергетические уровни частицы расположены эквидистантно, с интервалами $\Delta E = \hbar \sqrt{|k/m_{xy}|}$ между соседними уровнями, где m_{xy} — эффективная масса для движения в плоскости XY.

Теперь можно дать более точную оценку числа энергетических уровней в КТ, не содержащую предположения о квазиклассичности движения по оси Z. Если бы «эффективный потенциал» и закон дисперсии дырок были строго параболическими, то в

диапазоне энергий 0,20–0,55 эВ разместилось бы $n \approx (0,55+0,20)/\Delta E \approx 6$ уровней с интервалами $\Delta E = 0,055$ эВ. Однако эти уровни имели бы различную кратность вырождения: первый уровень был бы 2-кратно вырожденным (с учетом спина), второй — 4-кратно вырожденным, затем — 6-кратно вырожденный и т. д. В реальной структуре большая часть вырождения снимается: остается только двукратное вырождение по спину. В результате каждый i -й невозмущенный уровень расщепляется на i двукратно вырожденных. Таким образом, $n = 6$ невозмущенных энергетических уровней соответствуют $N = 1 + 2 + \dots + n = n(n+1)/2 \approx 20$ реальным энергетическим уровням дырки в Ge-КТ.

Приведенные выше оценки дают качественную картину энергетического спектра дырок в КТ. Чтобы получить количественную информацию, вычисляли дырочный спектр с помощью sp^3 -модели сильной связи. Модельная структура представляла собой кристалл кремния, в котором некоторые из атомов заменены атомами германия. Область, занимаемая германием, состояла из 5 атомных плоскостей (001), составляющих «смачивающий слой» толщиной $\approx 0,7$ нм, и примыкающей к этому слою квадратной пирамиды, ограниченной плоскостью (001) и четырьмя плоскостями типа {105}. Латеральный размер a (длина стороны основания) пирамидального кластера варьировался в диапазоне 6–15 нм; отношение высоты пирамиды к латеральному размеру составляло 1 : 10. Вычисления проводили в области кристалла размером $39 \times 39 \times 11$ постоянных решетки. Количество итераций в вычислительной процедуре выбирали таким, чтобы погрешность вычисления собственных значений гамильтониана не превышала 0,1 мэВ.

На рис. 1.3 показан энергетический спектр дырки в структуре, содержащей нанокластер Ge с латеральным размером $a = 15$ нм. В качестве начала отсчета энергии принята граница валентной зоны в объеме кремниевой матрицы. Каждая горизонтальная линия на рис. 1.3, б соответствует двукратно вырожденному (из-за спина) энергетическому уровню. Штриховкой показана область энергий, занимаемая непрерывным спектром состояний дырок в «смачивающем слое» Ge. Граница непрерывного спектра $E_{wl} = 0,19$ эВ определена из рассмотрения структуры, содержащей пленку Ge толщиной 5 монослоев, но не содержащей пирамидального нанокластера. Основное состояние дырки расположено на 414 мэВ выше потолка валентной зоны кремния. Энергетический зазор между основным и первым возбужденным состояниями составляет 41 мэВ (между основным состоянием и сере-

диной группы первых трех возбужденных состояний — 48 мэВ). Из рис. 1.3 видно, что интервалы между уровнями размерного квантования в целом уменьшаются по мере возбуждения. ПС дискретного спектра (величина, обратная усредненному расстоянию между уровнями) возрастает приблизительно линейно с уменьшением энергии¹. Характеристики спектра, показанного на рис. 1.3, б, в целом согласуются с качественными оценками, приведенными выше. Подчеркнем, что здесь рассматривается одночастичный спектр, не содержащий кулоновского взаимодействия дырок.

Зависимость энергетического спектра от размера Ge-нанокластера показана на рис. 1.4. По этой зависимости можно судить о разбросе уровней в реальной структуре, содержащей КТ разных размеров. Разброс δa размеров нанокластеров, по данным СТМ, составляет порядка 20 % или ≈ 3 нм. Наклон линий на рис. 1.4 равен $dE/da \approx 15$ мэВ/нм при $a \approx 15$ нм, откуда получаем значение разброса энергетических уровней $\delta E = \delta a dE/da \approx 45$ мэВ. Таким образом, следует ожидать, что спектр дырок в структуре Ge/Si, содержащей массив КТ, будет состоять из довольно широких перекрывающихся линий. В большинстве экспериментальных методик, однако, измеряется не одночастичный спектр носителей заряда, а либо многочастичные уровни, складываю-

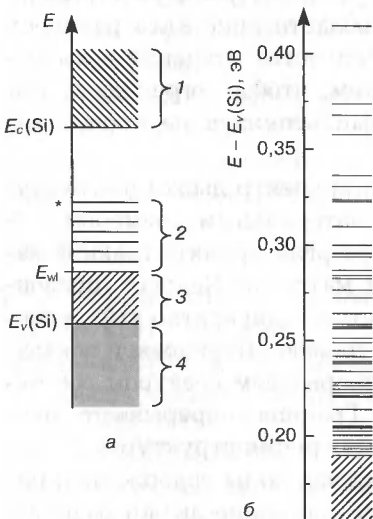


Рис. 1.3. Энергетический спектр носителей заряда в структуре, содержащей пирамидальный нанокластер Ge (КТ) и сплошную пленку Ge («смачивающий слой») в матрице Si
 а — схематическое изображение структуры спектра (1 — зона проводимости кремния, 2 — состояния дырок в КТ (дискретный спектр; основное состояние отмечено звездочкой); 3 — состояния дырок в «смачивающем слое» Ge (непрерывный спектр); 4 — валентная зона);
 б — расчетные энергетические уровни дырки для латерального размера нанокластера (КТ) $a = 15$ нм

¹ Такая линейная зависимость ПС от энергии возникает при квазиклассическом рассмотрении спектра частицы в двухмерной параболической потенциальной яме

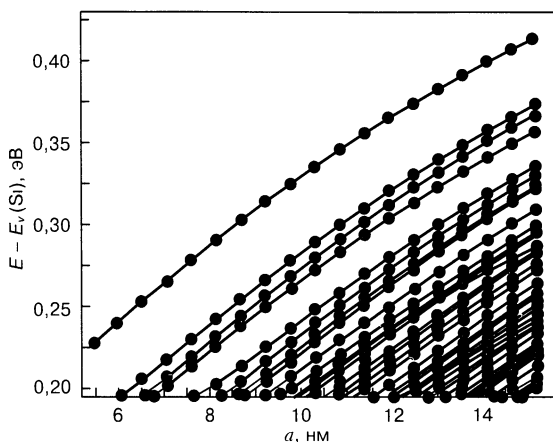


Рис. 1.4. Зависимости энергии различных энергетических уровней дырки в Ge-нанокластере (КТ) от его латерального размера a . Высота нанокластера изменялась пропорционально латеральному размеру

щиеся из энергии размерного квантования и энергии кулоновского взаимодействия дырок (спектроскопия адмиттанса, токи, ограниченные пространственным зарядом, эффект поля), либо энергетические интервалы между уровнями — межуровневые оптические переходы. В обоих этих случаях разброс уровней оказывается менее существенным фактором, чем в случае прямого измерения одночастичного спектра (например, методом резонансной туннельной спектроскопии). Действительно, расстояния (по энергетической шкале) между уровнями, наблюдаемые в экспериментах типа эффекта поля, включают в себя электростатическую энергию отталкивания дырок и поэтому оказываются значительно большими, чем расстояния между соответствующими одночастичными уровнями. В то же время ширина линий остается той же самой. В экспериментах по наблюдению межуровневых оптических переходов, наоборот, расстояния между уровнями отвечают одночастичному спектру, а ширина линий (в частности, в спектре поглощения света) оказывается значительно меньшей, чем разброс энергетических уровней в структуре, так как величины зазоров между уровнями гораздо менее чувствительны к размерам нанокластеров, чем положения энергетических уровней (см. рис. 1.3). Например, энергии переходов из основного состояния в первые три возбужденных состояния изменяются на 4–6 мэВ¹ при уменьшении латерального размера Ge-нанокласте-

¹ Для переходов в следующие шесть возбужденных состояний аналогичные изменения составляют 7–11 мэВ

ра от 15 до 12 нм, в то время как энергии самих этих состояний — на 45–50 мэВ. Поэтому можно ожидать, что линии в оптических спектрах, соответствующие межуровневым переходам, будут иметь ширину не более 10 нм.

Для подтверждения достоверности полученных результатов важно понять, насколько они чувствительны к особенностям модели. С этой целью проведено сопоставление результатов расчетов энергетического спектра Ge-КТ, выполненных с помощью четырех моделей (рис. 1.5):

I. Модель сильной связи с учетом неоднородного распределения упругой деформации в Ge-нанокластере и его окружении.

II. Модель сильной связи, но без учета неоднородности деформации (предполагали, что деформация внутри нанокластера постоянна и равна деформации двумерного слоя Ge в Si; кремниевую матрицу считали ненапряженной).

III. Модель эффективной массы, также в приближении однородной деформации.

IV. Модель эффективной массы, без учета деформационных эффектов.

В случаях III и IV использовали 6-зонную модель, включающую в рассмотрение подзоны легких и тяжелых дырок, а также отщепленную ветвь зоны проводимости; уравнение Шредингера решали численно с помощью метода конечных разностей на сетке с шагом 0,543 нм (шаг сетки равен постоянной решетки Si). В модели IV величина разрыва валентных зон Si и Ge выбрана равной 0,75 эВ (такой же, как и в моделях II и III). Результаты

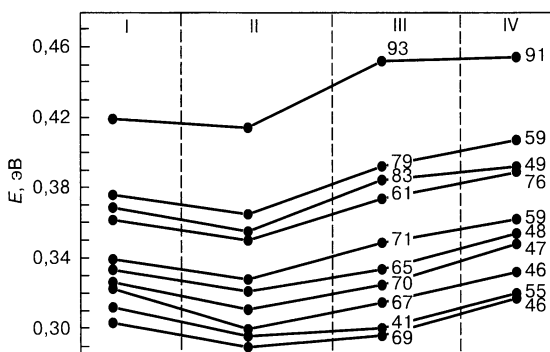


Рис. 1.5. Энергетический спектр пирамидальной КТ Ge, рассчитанный разными методами (I–IV)

Энергия отсчитывается от потолка валентной зоны Si. Цифры — вклад (%) состояний тяжелых дырок в состояния дискретного спектра

расчета показаны на рис. 1.5. Приведены только 10 первых энергетических уровней.

Из рис. 1.5 видно, что все четыре модели дают качественно схожие результаты: основное состояние (на рис. 1.5 — верхнее) отделено от возбужденных состояний сравнительно большим энергетическим зазором 40–60 мэВ; в спектре четко выделяется группа из трех первых возбужденных состояний. Различия между результатами, полученными в разных моделях, сводятся в основном к сдвигу всего спектра как целого по энергетической шкале и изменению энергетического зазора между основным и первым возбужденным состояниями.

Сопоставление моделей показывает, что при расчете энергетического спектра дырок в Ge-KT вместо более трудоемкого метода сильной связи можно использовать метод эффективной массы. Также оказалось (из сопоставления методов I и II), что неоднородность деформации практически не влияет на спектр дырок¹. Это связано с тем, что рассматриваемые KT довольно «плоские» — их высота составляет 1/10 от латерального размера, — поэтому отклонения деформации от среднего значения невелики.

Для моделей III и IV на рис. 1.5 указаны значения вкладов состояний тяжелых дырок² в состояния дискретного спектра. Эти величины демонстрируют влияние деформации на состав волновых функций. В модели III основное и первые два возбужденных состояния образованы главным образом тяжелыми дырками, а все последующие собственные состояния представляют собой смесь легких и тяжелых дырок со сравнимыми вкладами. Преобладание вклада тяжелых дырок обусловлено, во-первых, большей эффективной массой тяжелых дырок и, во-вторых, отщеплением подзоны легких дырок вниз по энергии из-за деформации. В отсутствие деформации (модель IV) подзона легких дырок не отщепляется, и в результате вклад легких дырок становится больше, чем при наличии деформации (модель III). С этим же, по-видимому, связано и уменьшение зазора по энергии между основным и возбужденными состояниями в модели IV. Из этого рассмотрения следует, что учет деформации необходим для анализа волновых функций локализованных состояний дырок в Ge/Si-KT.

¹ Для состояний электронов в рассматриваемых KT, наоборот, неоднородность деформации является ключевым фактором, формирующим энергетический спектр

² То есть состояний с проекцией собственного углового момента $\pm 3/2$ на ось Z

Известно, что пирамидальные германиевые островки, сформированные на поверхности кремния, могут претерпевать изменение формы в процессе нанесения поверх них закрывающего слоя кремния. Поэтому представляет интерес зависимость энергетического спектра от формы нанокластеров. Рассматривали пять форм Ge-кластеров: квадратную пирамиду, конус, линзу (т. е. область, ограниченную сверху сферической поверхностью и снизу плоской поверхностью), цилиндр и параллелепипед с квадратным основанием. Все эти кластеры располагались поверх слоя германия толщиной 0,7 нм и имели одинаковый объем и одинаковое отношение высоты к размеру основания. Энергетические спектры (первые 10 уровней), рассчитанные с помощью метода эффективной массы, показаны на рис. 1.6. Энергетический зазор между основным и первым возбужденным состояниями у пирамидального и конического кластеров примерно в 1,5 раза больше, чем у цилиндра и параллелепипеда. Это связано с тем, что в случае пирамиды или конуса возбужденные состояния имеют больший радиус, чем основное состояние, и поэтому дырка в возбужденном состоянии оказывается более «зажатой» между основанием и боковой поверхностью пирамиды (конуса), чем в основном. Линзообразная форма является промежуточной между конусом и цилиндром, и поэтому положения уровней размерно-

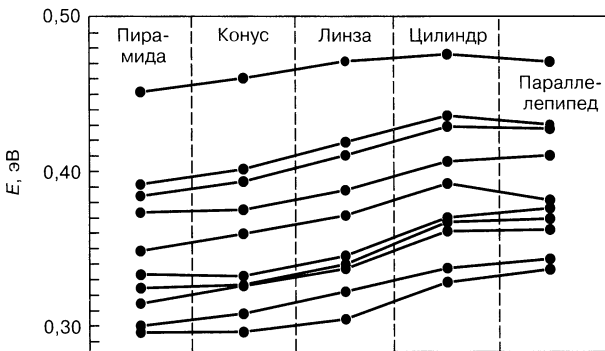


Рис. 1.6. Энергетические спектры дырок в нанокластерах Ge в Si разной формы, рассчитанные с помощью метода эффективной массы. Все кластеры имеют одинаковый объем и одинаковое отношение латерального размера к высоте (10 : 1). В случае пирамидального кластера латеральный размер составляет 15 нм, высота — 1,5 нм. Кластеры располагаются поверх сплошного слоя Ge толщиной 0,7 нм. Деформацию считали постоянной внутри кластера и в подстилающем слое Ge. Энергия отсчитывается от потолка валентной зоны Si-матрицы

го квантования для линзообразного кластера являются промежуточными между соответствующими уровнями в коническом и цилиндрическом кластерах. В спектре пирамидального кластера выделяется группа из первых трех возбужденных состояний, отделенная от лежащего выше и лежащих ниже уровней большими энергетическими зазорами. Такую же группу можно выделить и в спектре параллелепипеда с квадратным основанием, тогда как в спектрах конуса, линзы и цилиндра, имеющих в основании круг, уровни размерного квантования сгруппированы несколько иначе.

Рассчитана также зависимость спектра дырок в пирамидальном кластере Ge от его высоты при фиксированном размере основания. Обнаружено, что в диапазоне высот кластера 1,5–2,5 нм при размере основания 15 нм энергетические зазоры между уровнями дискретного спектра остаются постоянными с точностью ± 3 мэВ.

В процессе формирования структуры с КТ возможно также диффузионное перемешивание слоев кремния и германия. Чтобы определить влияние этого перемешивания на энергетический спектр, рассмотрена структура с размытой границей раздела германий—кремний со стороны подложки. Для получения размытой гетерограницы каждый атом в последнем монослое кремния с вероятностью $1/3$ заменялся на атом германия; и наоборот, каждый атом в первом монослое германия с вероятностью $1/3$ заменялся атомом кремния. В полученной модельной структуре концентрация Ge плавно изменяется от 0 до 100 % на протяжении четырех атомных слоев (рис. 1.7, а).

Сопоставление спектров дырок в структурах с резкой и размытой гетерограницей приведено на рис. 1.7, б. Показан участок спектра, содержащий основное и девять возбужденных состояний. Для удобства сравнения спектр в структуре с размытой границей смещен на 3,5 мэВ вверх по энергетической шкале.

В случае размытой границы спектр содержит дублеты — пары энергетических уровней, отделенных один от другого зазором 1–3 мэВ. При переходе от размытой к резкой гетерогранице наблюдается дополнительное расщепление этих дублетов, и энергетические зазоры возрастают до 7–10 мэВ. Причина этого расщепления заключается в понижении симметрии структуры.

Все рассмотренные выше результаты относятся к одночастичному спектру. Расчет многочастичного спектра требует привлечения более трудоемких методов. Из «многочастичных» вели-

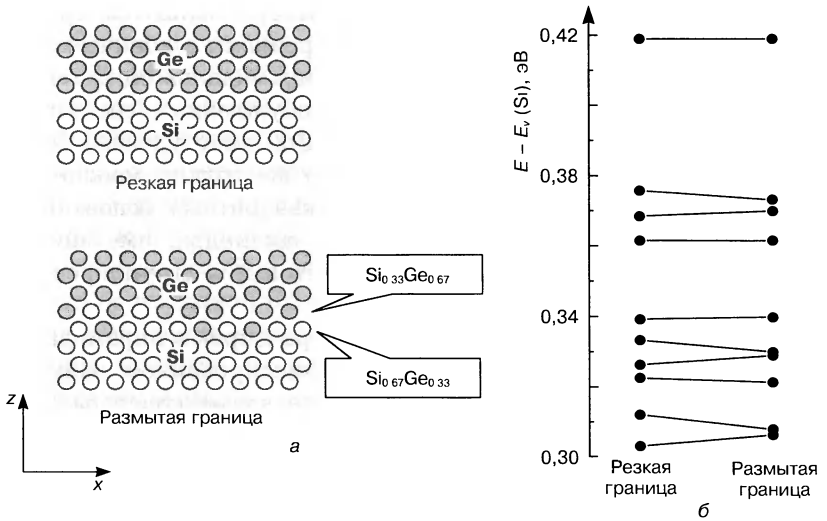


Рис. 1.7. Сопоставление модельных структур, содержащих КТ Ge/Si размером $a = 15$ нм, с резкой (sharp) и размытой (diffused) границей раздела между кремниевой подложкой и слоем Ge: а — схема, иллюстрирующая размытие гетерограницы на атомном уровне; б — энергетические спектры дырок в рассматриваемых структурах в области энергий 0,30–0,42 эВ выше запрещенной зоны Si. Для удобства сравнения спектр в структуре с размытой границей смещен вверх на 3,5 мэВ

чин приведем только энергию V_{hh} кулоновского взаимодействия двух дырок в основном состоянии. Эта энергия может быть вычислена в первом порядке теории возмущений:

$$V_{hh} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \langle r^{-1} \rangle, \tag{1.14}$$

где e — элементарный заряд электрона; ϵ_0, ϵ — диэлектрическая проницаемость вакуума и материала соответственно; $\langle r^{-1} \rangle$ — среднее обратное расстояние между дырками, равное

$$\langle r^{-1} \rangle = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}; \tag{1.15}$$

здесь $\psi(\mathbf{r})$ — волновая функция основного состояния; \mathbf{r}_i — радиус-вектор для волновой функции i -й дырки ($i = 1, 2$).

Одним из факторов, влияющих на энергетический спектр носителей заряда, является потенциал сил зеркального изображения, возникающих вблизи границы раздела двух сред с раз-

личными диэлектрическими проницаемостями. Сила изображения, действующая на заряд e , находящийся на расстоянии h от границы раздела, равна

$$F(h) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1(2h)^2} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}, \quad (1.16)$$

где ϵ_1, ϵ_2 — диэлектрические проницаемости двух сред (ϵ_1 относится к среде, в которой расположен заряд). Потенциальная энергия заряда в поле силы изображения равна $U = hF(h)$.

Для случая дырки, находящейся в центре нанокластера германия ($\epsilon_1 = 16$), окруженного Si ($\epsilon_2 = 12$) на расстоянии $h = 1$ нм от границы раздела, получим $U = 2hF(h) \approx 6,5$ мэВ¹. В действительности потенциал U будет иметь несколько большее значение, из-за того, что частица не находится строго в центре Ge-кластера, а «размазана» по некоторому объему. Значение пропорционально среднему значению обратного расстояния до границы раздела $\langle h^{-1} \rangle$. Эта величина для возбужденных состояний будет больше, чем для основного, так как в возбужденном состоянии размер волновой функции больше, а значит, дырка больше «проникает» в область меньших толщин Ge-слоя. Таким образом, потенциал, создаваемый силами изображения, в возбужденных состояниях дырки будет выше, чем в основном состоянии, причем разница, возможно, будет порядка 10 мэВ. Не исключено, что наличие этого потенциала может объяснить расхождение между результатами моделирования и экспериментальными данными. Однако строгий анализ эффектов изображения затруднен тем, что уравнения макроскопической электростатики на таких малых расстояниях, по-видимому, уже неприменимы.

Другим возможным объяснением большого энергетического зазора между основным и возбужденными состояниями является *диффузионное перемешивание* кремния и германия. Естественно предположить, что на периферии Ge-кластера перемешивание происходит интенсивнее, чем вблизи его середины. Тогда дырка в возбужденном состоянии, проводящая больше времени на периферии кластера (по сравнению с дыркой в основном состоянии), будет более чувствительна к перемешиванию, что может привести к увеличению зазора, отделяющего возбужденные состояния от основного.

¹ Множитель 2 возникает вследствие того, что имеются две границы раздела — сверху и снизу

Список литературы к главе 1

1. *Chenming Hu* // *Nanotechnology*. 1999. V. 10. N 2. P. 113–116.
2. *Herr D., Zhirnov V.* // *Solid State Technol.* 2004. N 6. P. 26–31.
3. *Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щукин В. А.* и др. // *ФТП*. 1998. Т. 32. Вып. 4. С. 385–410.
4. *Двуреченский А. В., Якимов А. И.* // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники*. 1999. № 4. С. 4–10.
5. *Пчеляков О. П., Болховитянов Ю. Б., Двуреченский А. В.* и др. // *ФТП*. 2000. Т. 34. Вып. 11. С. 1281–1299.
6. *Максимов К. С., Герасименко Н. Н., Павлюченко М. Н., Вернер И. В.* // *Изв. вузов. Электроника*. 2001. № 2. С. 3–16.
7. *Болховитянов Ю. Б., Пчеляков О. П., Чикичев С. И.* // *УФН*. 2001. Т. 171. № 7. С. 689–715.
8. *Alferov Zh. I.* In: *Proc. of Nobel Symposium 99. — Arild (Sweden): June 4–8, 1996.* [Phys. Scripta. 1996. V. 68. P. 32–45.]; *Алферов Ж. И.* // *ФТП*. 1998. Т. 32. Вып. 1. С. 3–19.
9. *Бухарев А. А.* // *Заводская лаборатория*. 1994. № 10. С. 15–26.
10. *Бухарев А. А., Овчинников Д. В., Бухарева А. А.* // Там же. 1997. № 5. С. 10–27.
11. *Электронная микроскопия тонких кристаллов* / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон и др. — М.: Мир, 1968. — 574 с.
12. *Latyshev A. V., Krasilnikov A. B., Aseev A. L.* // *Microsc. Res. Techn.* 1992. V. 20. N 4. P. 341–351.
13. *Пчеляков О. П., Двуреченский А. В., Марков В. А.* и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1999. Т. 63. № 2. С. 228–234.
14. *Ledentsov N. N.* // *Proc. 23 Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors* / Ed. by M. Scheffler, R. Zimmermann. — Singapore: World Scientific, 1996. — V. 1. P. 19–26.
15. *Vahala K. J.* // *IEEE J. Quant. Electron.* 1988. V. QE-24. N 3. P. 523–530.
16. *Питер Ю., Кардона М.* Основы физики полупроводников. — М.: Физматлит, 2002. — 560 с.
17. *Tomassini N., d'Andrea A., del Sole R.* et al. // *Phys. Rev. B — Solid State*. 1995. V. 51. N 8. P. 5005–5012.
18. *Debernardi A.* // *Ibid.* 1998. V. 57. N 20. P. 12847–12858.
19. *Tiong K. K., Amirtharaj P. M., Pollak F. H., Aspnes D. E.* // *Appl. Phys. Lett.* 1984. V. 44. N 1. P. 122–124.
20. *Asada M., Migamoto Y., Suematsu Y.* // *IEEE J. Quant. Electron.* 1986. V. QE-22. N 9. P. 1915–1921.
21. *Weisbuch C., Vinter B.* *Quantum Semiconductor Structures, Fundamentals and Applications.* — San Diego (CA): Academic, 1991. — 252 p.
22. *Singh J.* In: *Physics of Semiconductors and their Heterostructures.* — N. Y.: McGraw-Hill, 1993. — P. 864.
23. *Dingle R., Wiegmann W., Henry C. H.* // *Phys. Rev. Lett.* 1974. V. 33. N 14. P. 827–830.
24. *Meynadier M. H., Delalande C., Bastard G.* et al. // *Phys. Rev. B — Solid State*. 1985. V. 31. N 8. P. 5539–5542.
25. *Skolnick M. S., Tapster P. R., Bass S. J.* et al. // *Semicond. Sci. Technol.* 1986. V. 1. N 1. P. 29–40.

26. Двуреченский А. В., Якимов А. И. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 9. С. 513–522.
27. Алферов Ж. И. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 1. С. 317.
28. Гапоненко С. В. // ФТП. 1996. Т. 30. Вып. 4. С. 577.
29. Двуреченский А. В., Ненашев А. В., Якимов А. И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. Вып. 2. С. 157–160.
30. Двуреченский А. В., Якимов А. И. // Там же. 2000. Т. 64. Вып. 2. С. 288–293.
31. Двуреченский А. В., Якимов А. И. // Там же. 2001. Т. 65. Вып. 2. С. 187–191.
32. Chadi D. J., Cohen M. L. // Phys. status solidi (b). 1975. V. 68. P. 405.
33. Slater J. C., Koster G. F. // Phys. Rev. 1954. V. 94. N 6 P. 1498–1524.
34. Chadi D. J. // Phys. Rev. B — Solid State. 1977. V. 16. N 2. P. 790–796.
35. Ненашев А. В., Двуреченский А. В. // ЖЭТФ. 2000. Т. 118. № 3. С. 570–578.
36. Jancu J.-M., Scholz R., Beltram F., Bassani F. // Phys. Rev. B — Solid State. 1998. V. 57. N 11. P. 6493–6507.
37. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Proskurakov Yu. Yu. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. N 10. P. 1413–1415
38. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Stepina N. P., Nikiforov A. L. // Phys. Rev. B — Solid State. 2000. V. 62. N 15. P. 9939–9942.
39. Van de Walle C. G. // Ibid. 1989. V. 39. N 3. P. 1871–1883.
40. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I. et al. // Ibid. 2000. V. 62. N 24. P. R16283–R16286.
41. Yakimov A. I., Stepina N. P., Dvurechenskii A. V. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2000. V. 15. N 12. P. 1125–1130.
42. Ненашев А. В. Моделирование электронной структуры квантовых точек Ge в Si: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Новосибирск, 2004.

КРЕМНИЕВАЯ ОДНОЭЛЕКТРОНИКА

Для рассмотрения принципов работы электронных приборов, где реализуется эффект размерного квантования, необходимо описание специфических условий взаимодействия носителей заряда в присутствии КТ. Это рассмотрение будет проведено в соответствии с работой [1].

2.1. Базовая теория кулоновской блокады

Теория одноэлектронного туннелирования впервые предложена К. К. Лихаревым [2–6]. Теоретические вопросы изложены также в работах [7–9]. Принципиальная схема одноэлектронного транзистора представлена на рис. 2.1.

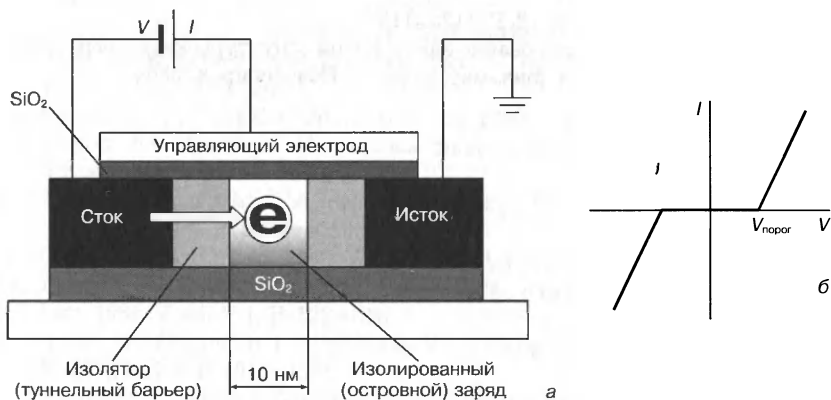


Рис. 2.1. Одноэлектронный транзистор — типичный пример наностройства: а — принципиальная схема; б — ВАХ одноэлектронного транзистора. Принцип работы одноэлектронного транзистора — управление движением отдельного электрона с использованием «кулоновской блокады» Кулоновская блокада — управление отдельным электроном за счет туннельного эффекта требует ничтожных изменений электрического потенциала. I — туннельный ток; V — напряжение на управляющем электроде, $V_{\text{пор}}$ — пороговое напряжение (минимальное напряжение, при котором в сети возникает ток) По материалам Института «Хитати Сокэн» (Япония)

Рассмотрим теорию Лихарева подробно. Первой была описана система из одного туннельного перехода между двумя металлическими контактами. Тогда энергию этой системы, т. е. по сути конденсатора, можно рассчитать как

$$E = \frac{Q^2}{2C}, \quad (2.1)$$

где Q — заряд на обкладках конденсатора; C — емкость системы. Так как заряд электрона — дискретная величина, минимальное значение изменения энергии ΔE составит

$$\Delta E = \frac{e^2}{2C}. \quad (2.2)$$

Для наблюдения эффектов необходимо, чтобы минимальное изменение энергии было больше температурных флуктуаций:

$$\Delta E \gg k_B T. \quad (2.3)$$

Кроме того, это изменение должно превышать квантовые флуктуации:

$$\Delta E \gg \frac{hG}{C}, \quad (2.4)$$

где $G = \max(G_s, G_i)$; G_i — проводимость туннельного перехода; G_s — проводимость, шунтирующая переход. Исходя из выражения (2.4), можно записать

$$G \ll R_Q^{-1}; \quad (2.5)$$

здесь $R_Q = h/(4e^2) = 6,45$ кОм — квантовое сопротивление.

Одно из важнейших предположений теории одноэлектронного туннелирования состоит в том, что начальный заряд Q_0 на туннельном переходе может быть отличен от нуля и, более того, может принимать значения, не кратные целому числу электронов. Этот факт объясняется тем, что начальный заряд может создаваться поляризацией близлежащих электродов, заряженных примесей и т. д. и, таким образом, иметь любое значение. Тогда в уравнении (2.1) $Q = Q_0 - e$. Из всего сказанного выше вытекает, что если Q лежит в пределах от $-e/2$ до $+e/2$, добавление или вычитание целого числа электронов будет увеличивать энергию в уравнении (2.1), т. е. энергетически невыгодно.

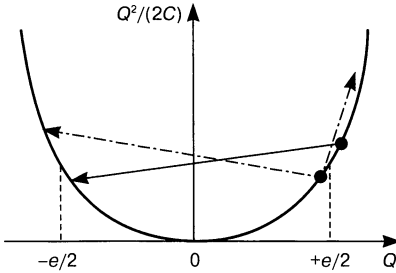


Рис. 2.2. Зависимость зарядовой энергии перехода от заряда. Стрелками показано добавление (вычитание) одного электрона [5]

Такой вывод иллюстрирует рис. 2.2, из которого видно, что если заряд хотя бы немного меньше значения $+e/2$, то добавление или вычитание одного электрона (штрихпунктирные стрелки) приводит к увеличению общей энергии. Если заряд превышает значение $+e/2$, то выгодным становится туннелирование электрона через диэлектрик. Так как напряжение на конденсаторе $V = Q/C$, при напряжениях от $-e/(2C)$ до $+e/(2C)$ ток через туннельный переход протекать не должен. Другими словами, для того, чтобы обеспечить туннелирование через переход, необходимо преодолеть силу кулоновского отталкивания электронов. Этот эффект отсутствия тока при приложении напряжения в указанных пределах назван эффектом кулоновской блокады.

Таким образом, *кулоновская блокада* — это явление отсутствия тока при приложении напряжения к туннельному переходу из-за невозможности туннелирования электронов вследствие их кулоновского отталкивания. Напряжение, которое необходимо приложить к переходу для преодоления кулоновской блокады, иногда называют напряжением отсечки:

$$V_{\text{кб}} = \frac{e}{2C}. \quad (2.6)$$

В дальнейшем будем придерживаться термина «напряжение кулоновской блокады» и обозначения $V_{\text{кб}}$.

Рассмотрим процесс протекания тока через одиночный туннельный переход. Так как ток — величина непрерывная, заряд на одной стороне перехода накапливается постепенно. При достижении значения $+e/2$ происходит туннелирование одного электрона через переход, и процесс повторяется. Это аналогично падению каплей из неплотно закрытого крана: по достижении некоторой критической массы капля отрывается от крана, и начинается образование следующей (такая аналогия предложена К. К. Лихаревым в работе [6]). Заряд одного электрона накапливается при токе через переход I за время t ($e = It$), затем элект-

рон туннелирует через переход. Нетрудно видеть, что процесс повторяется периодически с частотой

$$f = \frac{I}{e}. \quad (2.7)$$

Такие осцилляции названы одноэлектронными туннельными осцилляциями (single electron tunneling, SET).

Еще раз отметим, что наблюдение кулоновской блокады возможно лишь при выполнении условий (2.3) и (2.5). Эти условия, особенно температурное (2.3), накладывают жесткие ограничения на конструкции одноэлектронных приборов. Из выражений (2.2) и (2.3) можно получить значение емкости, необходимое для наблюдения кулоновской блокады при данной температуре T :

$$C \ll \frac{e^2}{2k_B T}. \quad (2.8)$$

Подставив в формулу (2.8) численные значения e и k_B , получим, что для наблюдения эффекта при $T = 4,2$ К необходима емкость много меньше 10^{-16} Ф, а для $T = 77$ и 300 К — много меньше 10^{-17} и 10^{-18} Ф соответственно. Таким образом, для работы приборов при высоких температурах (выше 77 К) требуется емкость 10^{-18} – 10^{-19} Ф.

На рис. 2.3 показана эквивалентная схема проанализированной системы. Прямоугольником обозначен туннельный переход. Такое графическое обозначение для кулоновского туннельного перехода является общепринятым. Переход характеризуется электрическим сопротивлением R и емкостью C ; C' — емкость подводящих контактов. К переходу приложено напряжение V . Из приведенной схемы видно, что если паразитная емкость C' больше емкости перехода, емкость системы будет определяться этой шунтирующей емкостью C' . В реальных приборах не удается получить шунтирующую емкость менее 10^{-15} Ф [5], что как минимум на два порядка больше требуемой для наблюдения одноэлектронного туннелирования даже при температурах жидкого гелия.

Таким образом, наблюдение одноэлектронного туннелирования в системе с одним переходом при современном

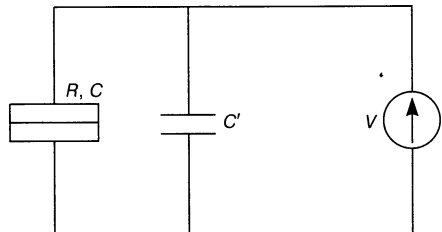


Рис. 2.3. Эквивалентная схема туннельного перехода

развитии технологии является проблемой. Для ее решения предложена конструкция из двух последовательно включенных туннельных переходов (рис. 2.4).

Как видно из рис. 2.4, емкость контактов уже не шунтирует емкость каждого перехода. Выражение для общей электростатической энергии такой системы можно представить как

$$E = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2}, \tag{2.9}$$

где индексы соответствуют номерам переходов. Физически такая конструкция представляет собой малую проводящую частицу, отделенную туннельными переходами от контактов, поэтому $Q_1 = Q_2 = Q$, т. е. заряду, находящемуся на частице. Тогда уравнение (2.9) можно переписать в виде

$$E = \frac{Q^2}{2C_\Sigma}, \tag{2.10}$$

аналогично формуле (2.1), за исключением того, что вместо емкости C фигурирует суммарная емкость двух переходов $C_\Sigma = C_1 + C_2$, так как C_1 и C_2 включены параллельно. Таким образом, справедливыми остаются формулы (2.2), (2.4) и (2.8) при замене в них C на C_Σ . В формулах (2.3) и (2.4) необходимо G заменить на $\max(G_1, G_2)$. Характерная вольт-амперная характеристика (ВАХ) двухпереходной системы с симметричными переходами показана на рис. 2.5.

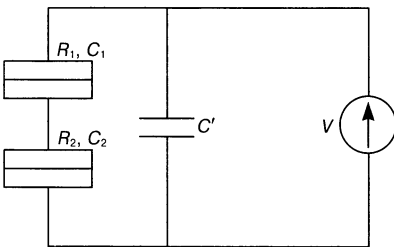


Рис. 2.4. Эквивалентная схема конструкции с двумя переходами

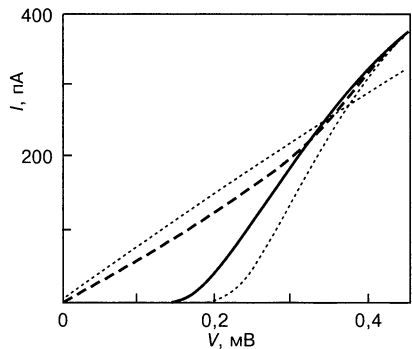


Рис. 2.5. ВАХ двойного перехода при 20 мк для затворного напряжения, равного нулю (сплошная кривая) и $e/(2C)$ (штриховая), а также теоретические расчетные кривые (пунктир) для симметричного перехода с такими же емкостью и сопротивлением [8]

В работе [10] представлено точное решение для потенциального профиля одноэлектронной ловушки. Выведено аналитическое выражение для общей свободной энергии, соответствующей электростатической энергии, высоте барьеров островка при наличии на нем электрона и напряжения, необходимого для передачи единичного заряда.

2.1.1. Кулоновская лестница

Рассмотрим двухпереходную систему с несимметричными переходами. Выражение для темпа туннелирования через переход можно записать как

$$\tilde{A}_1 = \frac{\delta E_1}{e^2 R_1}, \quad (2.11)$$

где $\delta E_1 = eV_1 - e^2/(2C_1)$ — изменение энергии на первом переходе при падении на нем напряжения $V_1 > V_{кб}$ [8]. Подставив δE_1 в уравнение (2.11), получим

$$\tilde{A}_1 = \frac{V_1}{eR_1} - \frac{1}{2R_1C_1}. \quad (2.12)$$

Из выражения (2.12) видно, что при различии R и C переходов будут различаться и темпы туннелирования. Если R и C переходов равны, то при увеличении напряжения будет плавно расти ток, так как количество пришедших на кулоновский островок электронов будет равно количеству ушедших. При несимметричности переходов на островке будет существовать заряд из n электронов. При увеличении напряжения до значения, достаточного для забрасывания на островок $(n + 1)$ -го электрона, вначале будет резко расти ток, что обусловлено переходом с высоким темпом туннелирования. Дальнейшее увеличение тока, обусловленное переходом с низким темпом туннелирования, будет медленным до тех пор, пока на островок не сможет попасть $(n + 2)$ -й электрон.

Таким образом, хотя ток протекает через систему непрерывно, в каждый момент времени на островке будет существовать определенное количество электронов, зависящее от приложенного напряжения. В результате ВАХ двухпереходной системы имеет ступенчатый вид, называемый *кулоновской лестницей*. Ступеньки кулоновской лестницы будут выражены тем ярче, чем несимметричнее переходы, а при симметрии переходов, т. е. при равенстве RC -постоянных, ступеньки исчезают. Семейство ку-

лоновских лестниц, рассчитанное К. К. Лихаревым [5] для различных значений Q_0 , представлено на рис. 2.6.

Как уже отмечалось выше в уравнении (2.1),

$$Q = Q_0 ne, \quad (2.13)$$

где n — целое число электронов на кулоновском острове. Так как Q_0 имеет поляризационную природу, расположив рядом с кулоновским островком третий электрод — затворный, можно управлять этим зарядом путем приложения затворного напряжения.

Следует отметить, что этот заряд можно изменять непрерывно, пропорционально затворному напряжению. Итак, при непрерывном изменении Q_0 периодически будет выполняться усло-

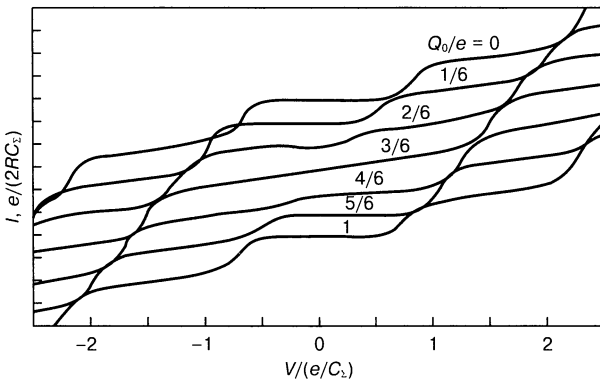


Рис. 2.6. Расчетные ВАХ схемы, показанной на рис. 2.4, для различных значений внешнего заряда: $G_1 \ll G_2$, $C_1 = 2C_2$ [5]

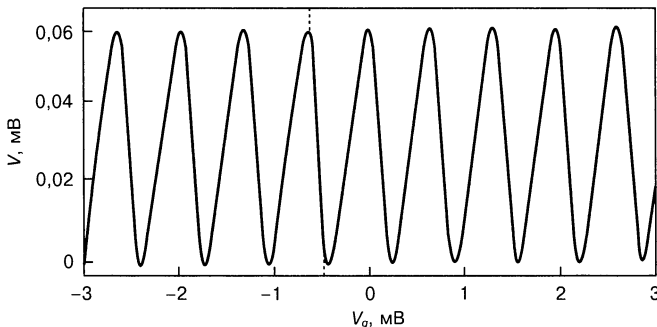


Рис. 2.7. Зависимость напряжения на КТ при постоянном токе через нее $I = 300$ пА от напряжения на затворе [8]

вие кулоновской блокады (см. рис. 2.2). Следовательно, при изменении затворного напряжения периодически будет возникать кулоновская блокада, и зависимость тока через точку (или напряжения на ней при постоянном токе) будет носить осцилляционный характер. Пример таких осцилляций (напряжение на точке при постоянном токе через нее в зависимости от затворного напряжения) показан на рис. 2.7.

2.1.2. Сотуннелирование

В системах с несколькими переходами, помимо последовательных событий туннелирования, возможно также туннелирование более высокого порядка, так называемое сотуннелирование (co-tunneling) [8], при котором сохраняется энергия лишь между начальным и конечным состояниями всего массива переходов.

Другими словами, массив переходов является «черным ящиком», на входе и выходе которого энергия проходящего через него электрона сохраняется, но поведение электрона на каждом отдельном переходе неопределенно. Кроме того, возможно также неупругое туннелирование, при котором происходят генерация или рекомбинация электронно-дырочных пар.

2.1.3. Квантово-размерные эффекты

Изложенная выше теория является полуклассической, так как наряду с классическими кулоновскими эффектами присутствует квантовое туннелирование. Однако в одноэлектронных системах возможны и чисто квантовые эффекты, связанные с пространственными ограничениями объектов.

При использовании двух и более переходных систем между двумя электродами находятся малые объекты, которые при определенных условиях (геометрические размеры и температура) можно считать КТ, т. е. нульмерными объектами, в которых энергетический спектр представляет собой набор дискретных уровней. Проведя несложный анализ [7], можно увидеть, что для зерна Al с характерным размером 4,3 нм для наблюдения квантово-размерных эффектов необходима температура меньше 1,5 К.

Для полупроводниковых точек, однако, необходимая температура будет выше из-за более низкой плотности состояний. При наличии в зерне отдельных энергетических уровней электрон сможет туннелировать только через них, и на ВАХ одноэлект-

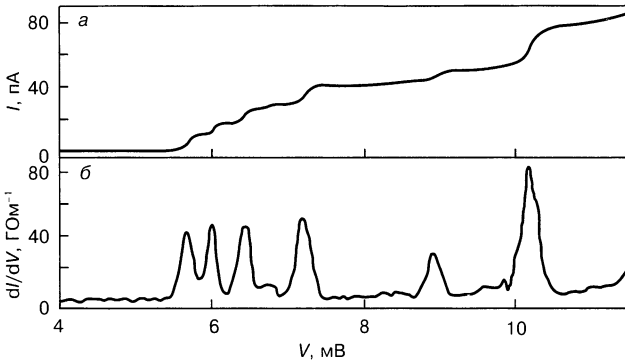


Рис. 2.8. ВАХ (а), снятая при 320 мК, соответствующая началу кулоновской лестницы, и зависимость производной dI/dV от V (б) [7]

ронной системы на кулоновской лестнице будет проявляться структура энергетических уровней.

Это хорошо видно на рис. 2.8, где показана одна ступенька кулоновской лестницы при наличии квантово-размерных эффектов. Подробно перенос через дискретные энергетические уровни в КТ рассмотрен с теоретической точки зрения в работе [11]. В ней обсуждено влияние флуктуаций потенциала на транспортные свойства КТ. Показано, что наличие таких флуктуаций делает пики кулоновских осцилляций нерегулярными.

2.1.4. Влияние внешних переменных полей на квантовые кулоновские точки

Несколько работ [12–14] посвящены влиянию переменных внешних полей на одноэлектронный перенос. В работах [12, 13] описано влияние модулирования высоты потенциальных барьеров КТ на перенос через нее. Обнаружено, что область кулоновской блокады сдвигается из-за наличия межзонного возбуждения, появляется резонансная структура кулоновских пиков [12]. Установлено, что электрон туннелирует через барьер до того, как достигнет наименьшего значения. Причем фаза модулирующего сигнала, при которой происходит туннелирование, зависит от амплитуды сигнала, высоты и толщины барьера [13]. В работе [14] модулирование потенциала цепочки металлических островков происходило при помощи поверхностной акустической волны, распространявшейся по пьезоэлектрической подложке. Теоретически через такую цепочку должен протекать постоянный ток $I = \pm ef$, где f — частота волны, а знак зависит как от постоянного

смещения островков, так и направления распространения волны. Для проверки теоретических положений проведен эксперимент, в котором цепочка из восьми островков с емкостями 0,1 фФ и электрическими сопротивлениями 170 кОм модулировалась поверхностной акустической волной с частотой $f = 48$ МГц. Установлено, что протекающий постоянный ток значительно меньше, чем ожидалось. Авторы объясняют это наличием неконтролируемых случайных фоновых зарядов.

2.1.5. Эффекты, связанные с кулоновской блокадой

В некоторых работах, помимо собственно эффекта кулоновской блокады, исследованы эффекты, которые могут возникать при кулоновской блокаде, и их влияние на саму блокаду. Так, в работе [15] рассмотрен случай, когда кулоновский островок может изменять положение относительно электродов, что имеет место при использовании в качестве туннельных диэлектриков органических материалов. Показано, что кулоновский островок будет периодически менять положение относительно электродов, курсируя между ними наподобие челнока при передаче электронов. В результате даже при равенстве толщин туннельных барьеров возникает кулоновская лестница.

В работе [16] проанализировано влияние изменения формы кулоновского островка в режиме кулоновской блокады. Такая ситуация может быть, если кулоновский островок образован ограничивающим потенциалом (областями обеднения). Определено, что это влияние скажется на емкости островка, но никаких качественных изменений не произойдет.

Работа [17] посвящена теоретическому исследованию возможности одноэлектронного туннелирования в туннельных диодах. Установлено, что свойства одноэлектронного туннельного диода будут существенно отличаться от свойств обычных туннельных диодов. Среди отличий, например, следует отметить ступенчатое изменение тока насыщения с периодом $e/(2C)$.

2.2. Реализация одноэлектронных приборов

Конструкции одноэлектронных приборов весьма различны, однако их можно классифицировать по нескольким признакам [18, 19].

По направлению протекания тока конструкции делятся на горизонтальные (латеральные) и вертикальные. В горизонтальных приборах направление протекания тока параллельно плоскости поверхности структуры, в вертикальных — перпендикулярно.

По способу формирования КТ бывают приборы на постоянных и временных КТ.

Заметим, что термин «КТ» по отношению к малому объекту не всегда корректен, так как квантования энергетического спектра может и не наблюдаться. Однако этот термин широко используется в силу того, что для квантования спектра достаточно понизить температуру. В дальнейшем будем придерживаться такой терминологии.

Постоянная КТ существует все время и представляет собой чаще всего какой-либо кластер (металлический или полупроводниковый). Временная КТ создается в двумерном электронном газе путем приложения обедняющих напряжений, т. е. существует лишь во время работы прибора. Кроме того, приборы на временных КТ можно разделить по способу формирования двумерного электронного газа на инверсные и гетероструктурные. В инверсных приборах двумерный электронный газ образуется в инверсных приповерхностных каналах путем приложения соответствующего напряжения. В гетероструктурных приборах двумерный электронный газ сосредоточен на гетерогранице.

По количеству КТ приборы могут быть нуль- (одноточечные), одно- (цепочка точек) и двумерные (массив точек).

По управляемости параметрами КТ приборы делятся на неуправляемые (двухэлектродные) и управляемые (многоэлектродные, с одним или несколькими затворами).

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся конструкции одноэлектронных приборов.

2.2.1. Кремниевые одноэлектронные приборы

Конструкция, основанная на принципе работы МОП-транзистора (металл—оксид—полупроводник) с индуцированным каналом, предложена в работах [20–22]. В работах [20, 22] описан транзистор на одной КТ, а в работе [21] — на двух. Конструкции этих транзисторов приведены на рис. 2.9. Затвор таких транзисторов состоит из двух электрически не связанных частей. Подача на нижний затвор положительного напряжения формирует инверсный n -канал в p -подложке, а подача на верхний затвор от-

рицательного напряжения разрывает канал областями обеднения, формируя КТ.

Эти приборы являются планарными управляемыми приборами на одной или двух временных КТ. На рис. 2.10, а показаны зависимости тока стока для одноточечного транзистора от напряжения на нижнем затворе при различных напряжениях на верхнем затворе [20]. На рис. 2.10, б представлены аналогичные характеристики, но при различных температурах [21]. Осцилляции на этих зависимостях соответствуют присутствию отдельных электронов.

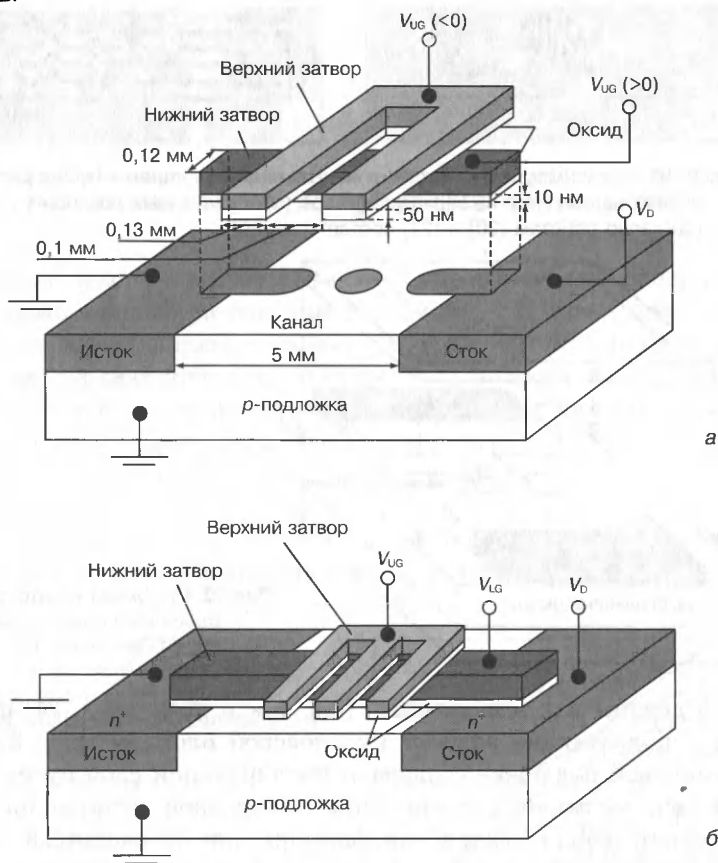


Рис. 2.9. Схемы кремниевых одноэлектронных транзисторов с двумя затворами на одиночной (а) и двойной (б) КТ (согласно работам [20] и [21] соответственно).

V_{UG} , V_{LG} — напряжения на верхнем и нижнем затворах соответственно;
 V_D — напряжение на стоке

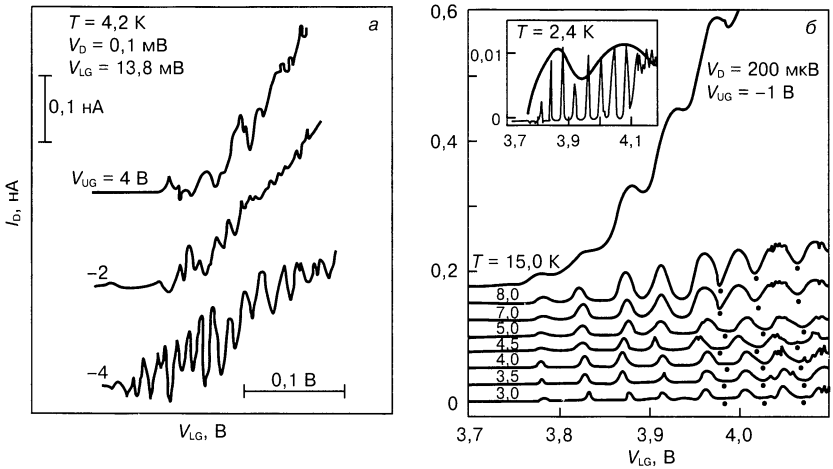


Рис. 2.10. Зависимости тока стока от напряжения на нижнем затворе для различных напряжений на верхнем затворе (а) и различных температур (б) (согласно работам [20] и [21] соответственно)

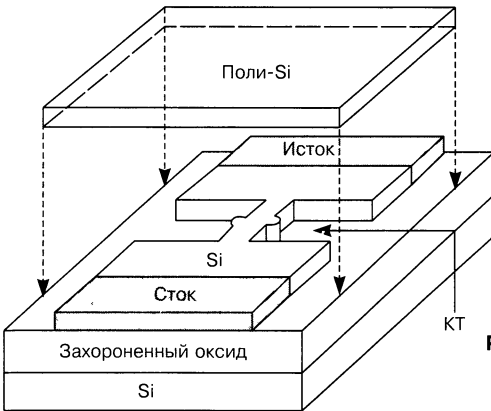


Рис. 2.11. Схема квантового одноэлектронного транзистора [23]

Сделаны как электронный [23], так и дырочный [24] приборы, использующие эффект кулоновской блокады (рис. 2.11). В кремниевой подложке создавали изолирующий слой путем имплантации кислорода, при помощи электронной литографии и реактивного ионного травления формировали необходимый рисунок. Затем проводили термическое подзатворное окисление, которое уменьшало размеры КТ и увеличивало высоту потенциальных барьеров между точкой и контактами. Сверху наносили поликристаллический кремниевый затвор. Разница заключалась в использовании n -Si для электронного и p -Si для дырочного транзисторов.

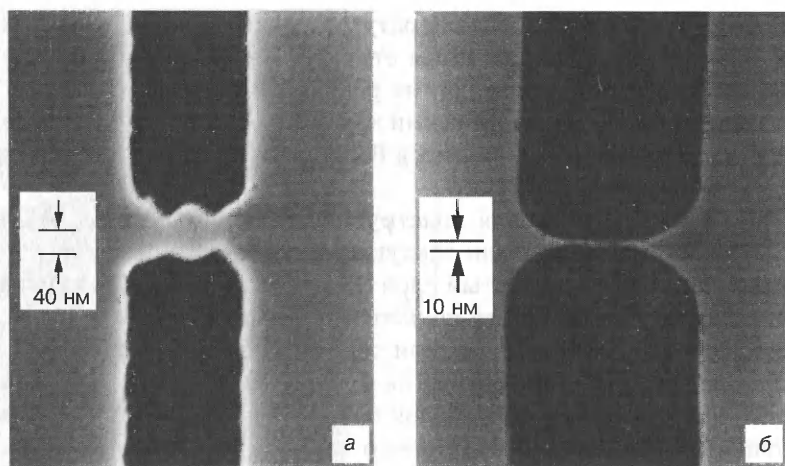
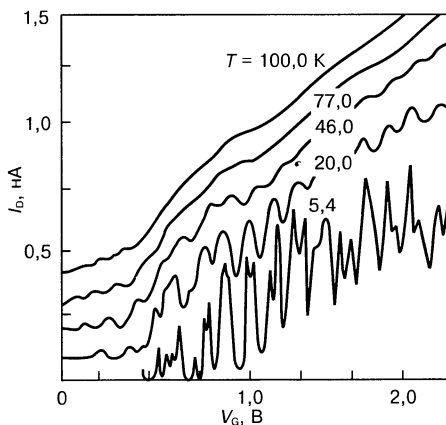


Рис. 2.12. Изображения электронного (а) и дырочного (б) транзисторов, полученные при помощи СЭМ (согласно работам [23] и [24] соответственно)

Описанные транзисторы являются управляемыми планарными приборами на одной постоянной КТ. На рис. 2.12 приведены изображения электронного и дырочного транзисторов, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Зависимость тока стока от затворного напряжения для электронного транзистора при различных температурах представлена на рис. 2.13. Аналогичные зависимости получены и для дырочного транзистора.

Следует отметить, что эти два транзистора — единственные одноэлектронные приборы (кроме реализованных при помощи

Рис. 2.13. Зависимости тока стока от напряжения на затворе для электронного транзистора при различных температурах T [23]



СТМ), работающие при температурах выше 77 К. Однако вопрос о воспроизводимости 10-нм структур при помощи электронной литографии в работе [23] не рассматривали.

Конструкция с аналогичными характеристиками создана в работе [25]; транзистор отличается большими размерами и работает до температуры 28 К.

На рис. 2.14 показана конструкция, предложенная в работе [26]. Прибор изготавливали следующим образом: на поликремниевый слой наносили толстый слой SiO_2 . При помощи электронной литографии и реактивного ионного травления формировали островок $\text{Si}-\text{SiO}_2$. Затем проводили термическое окисление для получения тонкого (2 нм) оксида на боковой поверхности островка. После нанесения еще одного слоя поликремния при помощи электронной литографии и реактивного ионного травления формировали подводящие контакты (см. рис. 2.14).

Роль КТ играл островок, туннельные контакты осуществлялись через тонкий боковой оксид. Емкость перекрытия контактов и островка уменьшалась за счет большой толщины SiO_2 (50 нм) сверху островка. В качестве затворного электрода использовали подложку. Классификация прибора аналогична предыдущему.

Как видно из рис. 2.14, площадь туннельного контакта определяется высотой островка и шириной подводящего контакта, которые составляли 30 и 100 нм соответственно. Таким образом, емкость контактов при толщине бокового оксида 2 нм составляла 50 фФ. Изображение структуры, полученное с помощью СЭМ, показано на рис. 2.15. На рис. 2.16 представлены характерные одноэлектронные осцилляции тока стока от напряжения на затворе (т. е. на подложке). Измерения проводили при температуре 4,2 К.

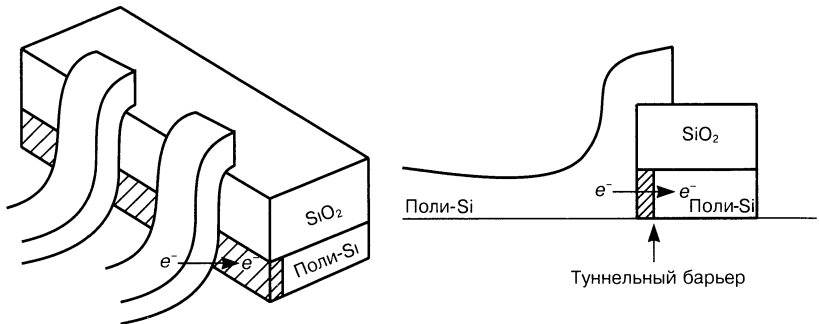


Рис. 2.14. Схема одноэлектронного транзистора [26]

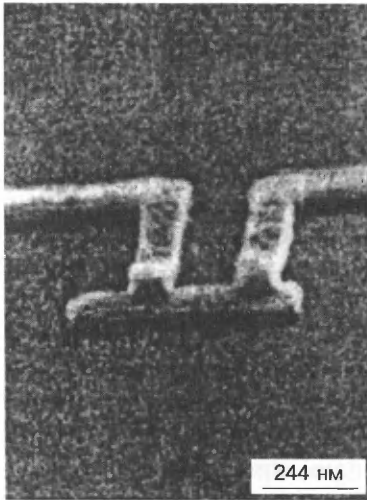


Рис. 2.15. Изображение одноэлектронного транзистора (см. рис. 2.14), полученное при помощи СЭМ [26]

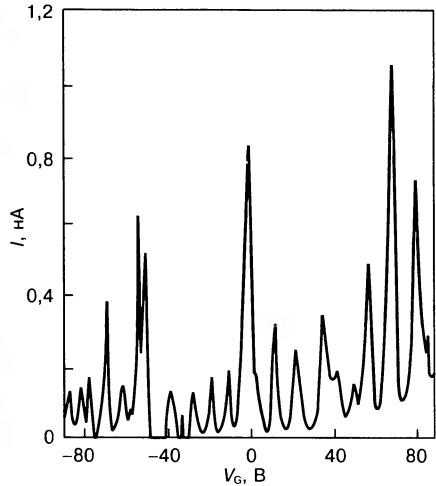


Рис. 2.16. Зависимость тока стока от напряжения на затворе [26]. Напряжение на стоке 3 мВ

Другой типичный пример реализации одноэлектронного прибора, представляющего собой элемент памяти МДП-типа (металл—диэлектрик—полупроводник) с ультракоротким каналом, представлен в работе [27].

Рассмотрим металлический кластер (для определенности сферический, радиуса R), помещенный в диэлектрическую среду с диэлектрической проницаемостью ϵ . Потенциал такого кластера равен

$$U = \frac{q}{C}, \quad (2.14)$$

где q — электрический заряд; $C = \epsilon R$ — емкость.

Для кластера размером в несколько нанометров емкость составляет $\sim 10^{-18}$ Ф. Поэтому один электрон, помещенный в подобный кластер, создает потенциал порядка 0,1 В. Такой потенциал может оказаться вполне достаточным для кулоновской блокады переноса других электронов. Это открывает возможности для создания нового класса так называемых одноэлектронных приборов. Разработано несколько типов приборных структур этого вида: одноэлектронные элементы памяти (рис. 2.17); полевые транзисторы, управляемые одиночным электроном на затворе; одноэлектронный аналог биполярного транзистора; «одноэлектронный на-

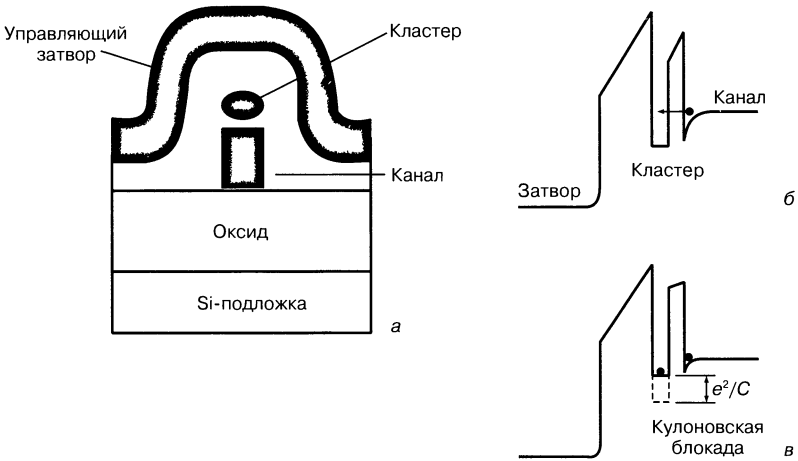


Рис. 2.17. Одноэлектронное устройство памяти с наноразмерным кластером в качестве плавающего затвора. Схематическое изображение структуры (а) и энергетические диаграммы до (б) и после (в) захвата электрона на кластер. Захват одного электрона приводит к запирающему узкому каналу за счет эффекта кулоновской блокады.

сос» и др. В настоящее время практическая реализация таких структур, как правило, основана на использовании прецизионной литографии тонких металлических пленок или полупроводниковых слоев с двумерным газом. Пространственное разрешение, характерное для этого подхода, в большинстве случаев не позволяет создать объекты достаточно малого размера, что ограничивает рабочую температуру подобных устройств на уровне температуры жидкого гелия и ниже. Следует, однако, отметить значительный прогресс этой технологии, достигнутый в последнее время. Например, имеется информация о создании одноэлектронной памяти, работающей при комнатной температуре, на основе полевого транзистора с очень узким каналом и плавающим затвором нанометрового размера.

2.3. Квантовые точки Ge в МДП- и фототранзисторных структурах [28]

МДП-структуры. Большинство разрабатываемых сегодня одноэлектронных транзисторов (ОЭТ) на основе Si содержат КТ нанометровых размеров в качестве важного элемента конструкции прибора. Обычно КТ встраивают в виде транспортного мостика для носителей заряда между истоком и стоком полевого тран-

зистора. Наряду с продолжающимися разработками структур с единичной КТ [29–31], отделенной от истока и стока потенциальными барьерами, растет число работ по созданию и изучению структур, содержащих массив КТ [32–34].

Развиваемый в работе [35] подход к созданию ОЭТ основан на встраивании в проводящий канал полевого транзистора слоя КТ Ge, формирующегося при гетероэпитаксии на Si(001) из молекулярных пучков. В разработанном режиме низкотемпературной эпитаксии слоевая плотность нанокластеров Ge составляет $(3-4) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, средний их размер 12,0–15,0 нм в плоскости роста и 1,5 нм в направлении роста структуры [36]. Показано, что перенос заряда по слою Ge-КТ с указанной плотностью осуществляется прыжковым механизмом. Температурная зависимость проводимости следует закону Мотта для двумерных систем: $\sigma \sim \exp[-(T_M/T)^{1/3}]$ при малой степени заполнения КТ ($N_p \sim 1/2$ — наполовину заполненное основное состояние). При $N_p > 1/2$ $\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$ [37–39]. Здесь T_M и T_0 — постоянные.

Значение показателя 1/2 свидетельствует о том, что энергия активации прыжковой проводимости определяется кулоновским взаимодействием в плотном массиве КТ [38, 39]. При исследовании переноса заряда по слою КТ в зависимости от напряжения на затворе транзистора обнаружен осциллирующий характер проводимости, объясняемый последовательным заполнением дырками энергетических состояний в КТ. В структурах, содержащих под затвором $\sim 10^9$ КТ, обнаружено 6 разрешенных пиков на зависимости проводимости от напряжения на затворе в области низких температур ($< 9 \text{ К}$). Сделан вывод, что пики связаны с заполнением в КТ основного (2 дырки) и возбужденного (4 дырки) состояний, и снятие вырождения этих 6 состояний обусловлено эффектом кулоновской блокады.

Для установления электронной конфигурации отдельной КТ необходимы структуры с предельно малым числом КТ под затвором МДП-транзистора. В этом случае естественно ожидать уменьшения вклада разброса КТ по размерам и снижения роли дальнего кулоновского взаимодействия между КТ. С точки зрения практических применений необходимо обеспечить функционирование прибора (действие одноэлектронных эффектов) при комнатной температуре, что требует синтеза КТ малого размера ($\sim 10 \text{ нм}$). Перечисленные условия обуславливают систему достаточно жестких требований к методам и технологии создания МДП-транзисторов, в которых одноэлектронные процессы проявляются при комнатной температуре. Кроме того, проводи-

мые в этом направлении эксперименты показали, что для уменьшения токов утечки в МДП-транзисторе с КТ целесообразно применять структуры кремний-на-изоляторе (КНИ) с тонким слоем Si [38, 40].

Формирующиеся нанокластеры Ge имели средний размер в плоскости роста 10 нм, высоту ~ 1 нм, их слоевая плотность составляла $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Обеспечение Ge-КТ носителями заряда (дырками) осуществляли путем введения в структуру δ -легированного бором слоя кремния, который выращивали на расстоянии 20 нм над слоем германия. Концентрация бора в δ -слое составляла $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, что давало возможность заполнения дырками не только локализованных состояний в нанокластерах Ge, но и двумерных дырочных состояний в сплошном слое германия, на котором формируются нанокластеры. Слабая (не активационная) температурная зависимость слоевой проводимости такой структуры в интервале температур от 4 до 300 К подтвердила наличие канала, содержащего вырожденный газ носителей заряда.

С помощью фотолитографии и последующего жидкостного травления сформировали канал транзисторов длиной 4 мкм и шириной от 1 до 2 мкм (рис. 2.18), на который затем из газовой фазы химически осаждали (450 °С) подзатворный диэлектрик SiO_2 толщиной ~ 60 нм. Из анализа зависимости сопротивления канала транзистора от его геометрической ширины было установлено, что ширина области обеднения в канале при отсутствии потенциала на затворе составляет 0,9 мкм (при таком размере прово-

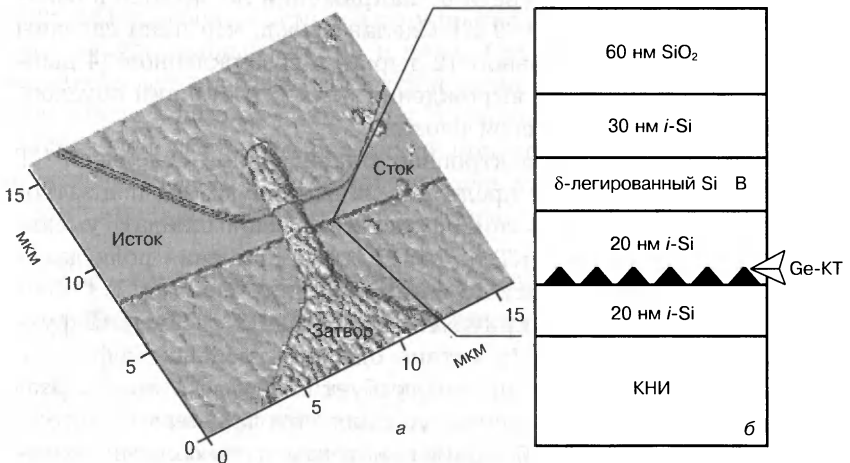


Рис. 2.18. Изображение полевого транзистора в АСМ (а) и схема поперечного сечения канала транзистора (б) [40]

димность канала обращалась в ноль). Таким образом, размер области, в которой сосредоточены носители, т. е. «электрическая» ширина канала транзистора, составляла для разных структур от 0,1 до 1,1 мкм. Затвор транзистора представлял собой алюминиевую полоску шириной 1 мкм. Приняв во внимание размеры проводящего канала и плотность нанокластеров Ge, можно оценить, что такие транзисторы в активной области содержали от 400 до 4000 КТ Ge.

На рис. 2.19 представлены экспериментальные зависимости тока в канале транзистора от напряжения на затворе при различных температурах [40]. Напряжение сток—исток составляло 5 мВ. При увеличении положительного потенциала затвора V_g наблюдали резкое падение проводимости, связанное с «выдавливанием» дырок из канала транзистора. В области $V_g = 2\div 4$ В при температурах, начиная с 70 К, проводимость обращается практически в ноль. При дальнейшем увеличении напряжения появляются хорошо разрешенные пики тока, связанные, по-видимому, с туннелированием дырок через дискретные уровни в Ge-КТ. Заметим, что модуляция проводимости канала транзистора, обусловленная дискретным спектром дырок в КТ, наблюдается даже при температуре, близкой к комнатной, что свидетельствует о перспективности гетероструктур Ge—Si с КТ при создании ОЭТ, функционирующих при высоких температурах.

Энергия электростатической зарядки КТ E_c находится из соотношения $E_c = \eta e \Delta V_g$, где η — безразмерный коэффициент мас-

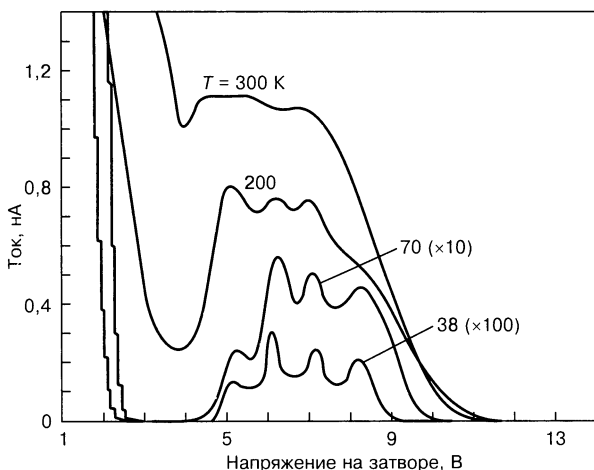


Рис. 2.19. Зависимости тока исток—сток от напряжения на затворе при различных температурах [41]

штабного преобразования шкалы напряжения в энергетическую шкалу; $\Delta V_g = 1,1$ В — период осцилляций тока транзистора. В свою очередь, η может быть определен из температурной зависимости ширины пиков тока на полувысоте, которая в режиме кулоновской блокады должна изменяться с температурой как $3,5k_B T / (\eta e)$.

При $T \rightarrow 0$ коэффициент $\eta = (3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ и остаточная ширина $V_0 = 0,49 \pm 0,05$ В. С учетом полученного значения η определим электростатическую энергию КТ $E_c = 43 \pm 3$ мэВ. Эта величина превышает тепловую энергию носителей заряда при комнатной температуре (~ 26 мэВ), что является ключевым обстоятельством для наблюдения одноэлектронных осцилляций тока при комнатной температуре.

Фототранзисторы. Особенности фотодетекторов с КТ связаны с дискретным характером плотности электронных состояний и сформулированы в работе [41]. Во-первых, квантование движения носителей заряда в плоскости слоя КТ снимает запрет на оптические переходы, поляризованные в этой плоскости, и, следовательно, предоставляет возможность поглощения фотонов при нормальном падении света на структуру без дополнительных решеток и отражателей. Во-вторых, ожидается большое значение коэффициента внутреннего усиления из-за малой вероятности захвата фотовозбужденных носителей заряда вследствие подавления электрон-фононного взаимодействия в КТ в условиях, когда энергетический зазор между уровнями размерного квантования больше характерных энергий фононов. В-третьих, низкая скорость термической генерации благодаря дискретному характеру электронного спектра приводит к улучшению отношения сигнал/шум. В-четвертых, переходы электронов между дискретными уровнями энергии в КТ дают возможность детектирования сигнала в узкой полосе спектра излучения. Кроме того, поскольку пространственная протяженность волновых функций носителей заряда в КТ составляет величину 10 нм или даже больше [42], то дипольный матричный элемент для межуровневых переходов намного превышает значения всех известных естественных легирующих элементов в объемных полупроводниках.

Структура исследуемого фототранзистора включала сильнолегированную подложку p^+ -Si (КДБ-0,005), служащую нижним электрическим контактом, 8 слоев Ge-КТ, разделенных областями Si толщиной 110 нм, и верхнего электрода, сформированного путем наращивания 50 нм p^+ -Si с концентрацией бора 10^{19} см $^{-3}$. На расстоянии 10 нм от каждого слоя Ge встраивались δ -легированные бором области Si со слоевой концентрацией $6 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$.

При таком расстоянии практически все дырки переходили из δ -легированных слоев в слои Ge, что обеспечивало практически полное заселение основного состояния КТ дырками. Активную область прибора (мезоструктуру) площадью $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$ формировали с помощью жидкостного травления в растворе на основе HF : HNO₃ на глубину 5 мкм. На p^+ -Si (вершина и основание мезоструктуры) осаждали контактные площадки Au диаметром 0,5 мм. Измерения фотоотклика проводили между верхней и нижней областями p^+ -Si.

Описанная конструкция прибора представляет собой фототранзистор с плавающей базой [43]. Роль базы выполняет массив нанокластеров Ge, заключенный внутри слоя i -Si между p^+ -Si-эмиттером и p^+ -Si-коллектором. В отсутствие освещения КТ обладают положительным зарядом дырок, находящихся в основном состоянии. Электростатический потенциал заряженных КТ создает потенциальный барьер $\Delta\phi = 2LK\Sigma/(\epsilon\epsilon_0)$ для дырок в валентной зоне. Здесь L — период повторения слоев Ge; K — число слоев КТ; Σ — плотность заряда в каждом из слоев КТ; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость Si. Механизм появления фотопроводимости иллюстрирует рис. 2.20. При поглощении излучения дырки, связанные в КТ, переходят из основного в возбужденное состояние, в котором вследствие подбарьерного проникновения волновая функция дырки имеет больший радиус локализации [37, 39, 42]. Это означает, что при освещении снижается эффективная плотность положительного заряда Σ , сосредоточенного в слое КТ, и, следовательно, уменьшается потенциальный барьер между эмиттером и коллектором и возрастает термоэмиссионный ток дырок через структуру. Именно этим механизмом возникновения фотопроводимости объясняется, по видимому, наличие пиков фототока в области 20 (переход из основного в первое возбужденное состояние) и 10 мкм (переход из основного во второе возбужденное состояние) [44].

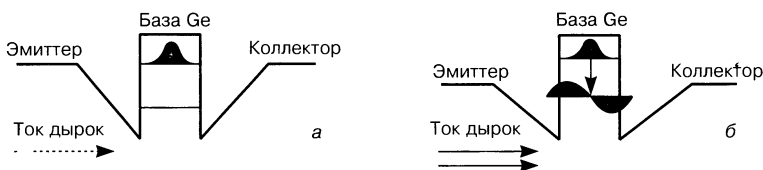


Рис. 2.20. Энергетическая структура Ge-КТ в Si и схема фототранзисторного механизма появления фототока при переходах дырок между локализованными состояниями
 а — невозбужденное состояние (сопротивление высоко, ток мал); б — возбужденное (сопротивление падает, ток растет)

Из измерений токовой чувствительности R и токового шума для рассматриваемого фототранзистора получена максимальная обнаружительная способность $D^* = 1,7 \cdot 10^8$ см \cdot Гц^{1/2}/Вт на длине волны 20 мкм и $D^* = 0,7 \cdot 10^8$ см \cdot Гц^{1/2}/Вт на 10 мкм при комнатной температуре [44]. Квантовая эффективность фототранзистора составила 0,1 %. Следует отметить, что полученные значения сравнимы с достигнутыми в настоящее время значениями в структурах на основе полупроводниковых соединений с КТ — система InAs/GaAs [45].

Список литературы к главе 2

1. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. // Основы нанoeлектроники — Новосибирск, 2004 — 332 с.
2. Лихарев К. К. // Микроэлектроника. 1987. Т. 16. Вып. 3. С. 195–209.
3. Аверин Д. В., Лихарев К. К. // ЖЭТФ 1986. Т. 90. Вып. 2. С. 733–743
4. Averin D. V., Likharev K. K. // J Low Temp. Phys. 1986. V. 62. N 3/4. P. 345–373.
5. Likharev K. K. // IBM J. Res. and Develop. 1988. V. 32. N 1. P. 144–158.
6. Likharev K. K., Claeson T. // Sci. Amer. 1992. V. 266. N 6. P. 80–85.
7. Tinkham M. // Amer. J Phys. 1996. V 64. N 3. P. 343–347.
8. Geerligs L. J. // Phys. of Nanostructures. — Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1992. — P. 171–204
9. Van Houten H. // Surface Sci 1992. N 263. P 442–445.
10. Hu G. Y., O'Connell R. F. // Phys. Rev. Lett. 1995 V 74 N 10. P. 1839–1842.
11. Isawa Y., Suwa F. // Jap. J. Appl. Phys. 1995 V. 34. N 8B. P. 4492–4495.
12. Adachi S., Fujimoto K., Hatano T. // Ibid. P. 4298–4301.
13. Hatano T., Fujimoto K., Isawa Y. // Ibid. P 4488–4491.
14. Zorin A. B., Pekola J. P., Hirvi K. P., Paalen M. A. // Phys. B. 1995. V. 210. N 3–4. P. 461–467.
15. Gorelik L. Y., Isacsson A., Voinova M. V. // E-print archive (<http://www.lanl.gov>) cond-mat/9711196. — 1997.
16. Hackenbroich G., Heiss W. D., Weidenmuller H. A. // E-print archive (<http://www.lanl.gov>) cond-mat/9702184. — 1997.
17. Richardson W. H. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. N 8. P. 1113–1115.
18. Неизвестный И. Г., Соколова О. В., Шамирян Д. Г. // Микроэлектроника. 1999. Т. 28. Вып. 2. С. 83–107.
19. Неизвестный И. Г., Соколова О. В., Шамирян Д. Г. // Там же. Т. 28. Вып. 3. С. 163–174
20. Matsuoka H., Kimura S. // Appl. Phys Lett. 1995. V. 66. N 5. P. 613–615.
21. Matsuoka H., Ahmed H. // Jap. J. Appl. Phys. Pt 2. 1996. V. 35. N 4A. P L418–L420.
22. Matsuoka H., Kimura S. // Ibid. Pt 1. 1995. V. 34. N 2B. P. 1326–1328.
23. Leobandung E., Guo L., Wang Y., Chou S. Y. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. N 7. P. 938–940.
24. Leobandung E., Guo L., Chou S. Y. // Ibid V 67. N 16 P. 2338–2340.
25. Fujiwara A., Takahashi Y., Murase K., Tabe M. // Ibid. N 20. P 2957–2959.

26. Ohata A., Niyama H., Shibata T. et al. // Jap J. Appl. Phys. Pt 1. 1995. V. 34. N 8B. P. 4485–4487.
27. Guo L., Leobandung E., Chou S. Y. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. N 7. P. 850–852.
28. Sakamoto T., Kawaura H., Bata T. // Ibid. V. 72. N 7 P 795–796.
29. Zhuang L., Guo L., Chou S. Y. // Ibid. 1998. V. 72 N 10 P. 1205–1207.
30. Saitoh M., Takahashi N., Ishikuro H., Hiramoto T. // Jap J. Appl. Phys. Pt 1. 2001. V 40 N 3B. P 2010–2012.
31. Wang T. H., Li H. W., Zhou J. M. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. N 15. P. 2160–2162.
32. Park J. W., Park K. S., Lee B. T. // Ibid. 1999. V. 75. N 4. P. 566–568.
33. Uchida K., Koga J., Ohba R. et al. // J. Appl. Phys. 2001 V. 90. N 7. P. 3551–3557.
34. Двуреченский А. В., Якимов А. И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 2. С. 288–293
35. Двуреченский А. В., Якимов А. И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2003 Т. 67. № 2. С. 166–169.
36. Пчеляков О. П., Болховитянов Ю. Б., Двуреченский А. В. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. Вып 11 С 1281–1299.
37. Yakimov A. I., Adkins C. J., Boucher R. et al // Phys. Rev. B — Solid State 1999 V. 59 N 19. P. 12598–12603.
38. Yakimov A I., Dvurechenskii A. V., Kirienko V. V. et al. // Ibid. 2000. V. 61. N 16. P. 10868.
39. Двуреченский А. В., Якимов А. И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 2 С. 187.
40. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Kirienko V. V., Nikiforov A. I. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. N 25 P. 4783–4785.
41. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V. // Int. J of High Speed Electronics and Systems. 2002. V. 12 N 3. P. 873–889.
42. Двуреченский А. В., Якимов А. И. // УФН. 2001. Т. 171 № 12 С 1371–1373.
43. Ryzhii V. I., Khmyrova I., Mitin V. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2001 V 16. N 5. P 331–338.
44. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Proskuryakov Yu. Yu. // J Appl Phys. 2001. V. 89 N 10 P. 5676–5681
45. Tang S.-F., Lin S.-Y., Lee S.-C. // Appl Phys Lett. 2001. V. 78. N 17. P 2428–2430

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР Si—Ge

Результаты проводимых в течение последнего десятилетия исследований структур Si—Ge с КТ, выращенных методом МЛЭ, существенно изменили представления о возможности использования кремния в фотоэлектронике. В связи с этим следует упомянуть обзоры [1, 2], посвященные перспективам и гипотетическим возможностям применения кремния и структур Si—Ge в создании высокоэффективных излучателей, работающих вплоть до комнатных температур и перекрывающих спектральный диапазон от видимого до далекого инфракрасного. Также следует упомянуть первые сообщения о создании генераторов стимулированного излучения на кремнии. Поэтому интерес исследователей и разработчиков в этом направлении становится все более активным, а знания о технологических подходах к созданию таких структур в настоящее время увеличились многократно.

Ниже приведены последние данные по исследованию фотолюминесценции (ФЛ) на структурах Si—Ge, полученных главным образом с помощью МЛЭ, а также результаты по созданию Si—Ge-структур другими методами: радиационными, электрохимическими и т. д.

Поскольку ФЛ является наиболее однозначно доказательной методикой по проявлению эффекта размерного квантования, будем использовать ее при рассмотрении свойств различных квантово-размерных объектов.

Полезную информацию о проявлении эффекта размерного квантования дает изучение спектров комбинационного (рамановского) рассеяния света. Эти данные в необходимых случаях также приведены ниже.

3.1. Фотолюминесценция на структурах Si—Ge, полученных с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии

Представленная ниже информация базируется на последних публикациях в указанном направлении, причем цитируются прежде всего работы отечественных исследовательских групп, среди которых следует выделить группы из Санкт-Петербургского физико-технического института, Физического института РАН им. П. Н. Лебедева (г. Москва), Института микроструктур РАН (г. Нижний Новгород) и Института физики полупроводников СО РАН (г. Новосибирск).

Изучение механизма образования квантово-размерных структур в системе Si—Ge при нанесении атомов Ge на поверхность Si-подложки из молекулярного пучка по механизму Странско-го—Крастанова (СК) включает в себя в первую очередь переход от послойного роста пленки к образованию трехмерных (3D) островков [3].

При относительно низких температурах синтеза такие островки не содержат дислокаций несоответствия (ДН), даже после существенного превышения ими критических толщин, характерных для обычного механизма релаксации. В этом процессе удается создавать массивы напряженных островков без ДН.

В настоящее время считается общепринятым положение о том, что ключевым фактором перехода от двухмерного слоевого к трехмерному островковому росту псевдоморфных пленок является энергетический выигрыш из-за уменьшения напряжений в 3D-островках путем их упругой релаксации. Напряжения также играют существенную роль в развитии 3D-островков и распределении их по размерам.

Перестройка островков с изменением их размера рассмотрена на базе теории образования кластеров (зерен) в объеме пересыщенных твердых растворов, предложенной И. М. Лившицем и В. В. Слезовым [4]. Островки малых размеров из-за большей кривизны поверхности (или основания кластера) уменьшаются и пропадают, а большие островки растут. Характерным признаком механизма освальдовского созревания являются непрерывное увеличение во времени среднего размера островка и рост уширения ненормированного распределения островков по размерам.

Многочисленные исследования последних лет показали, что упругие деформации в эпитаксиальных пленках и возникающих 3D-островках являются ключевым фактором при их росте. Именно наличие этих деформаций приводит к переходу от послойного роста к образованию 3D-кластеров на поверхности подстилающего слоя Ge в системе Si—Ge. Существенная неоднородность упругой релаксации островка по его высоте приводит к зависимости энергетического выигрыша от формы островка. Появляются несколько дискретных энергетически наиболее выгодных форм («hut», «dome», «super dome»). Переход от hut-кластеров с размером основания 15–20 нм к dome-кластерам (средние размеры 50–100 нм) сопровождается увеличением степени релаксации механических напряжений. Последней стадией развития морфологии и структуры Si—Ge-островков является образование трехмерных пластически деформированных островков с ДН в границе раздела с подложкой.

С ростом доли Si напряжения в кластере уменьшаются, и необходимый выигрыш энергии за счет упругой релаксации островков наступает при их больших размерах.

Детальный обзор процессов роста наноразмерных структур, создаваемых с помощью МЛЭ, содержится в работе [5].

Зависимость соотношения атомов Si и Ge от условий роста при МЛЭ исследовали в работе [6]. Конкретные значения доли Ge в островках x и остаточных механических напряжений островков σ_{res} получены из рентгенодифракционного анализа в окрестности отражений (004) и (224) от Si-подложки и зависимости частоты мод комбинационного рассеяния света (КРС) от состава и механических напряжений островков (табл. 3.1).

Как видно из табл. 3.1, понижение температуры роста T_p от 750 до 600 °С приводит к увеличению доли Ge в островках от 45

Т а б л и ц а 3.1

Параметры роста Si—Ge-структур, полученных методом МЛЭ

T_p , °С	d_{Ge} , МС	Тип островков	x , %	σ_{res} , %	E_r , эВ
750	8,5	Pyramid и dome	45 ± 7	65 ± 15	0,80–0,83
700	11,0	Dome	55 ± 5	45 ± 15	0,70–0,76
700	9,0	Dome	50 ± 5	50 ± 15	0,74–0,80
700	9,0	Pyramid и dome	53 ± 6	60 ± 15	0,72–0,77
600	9,0	Dome	73 ± 6	50 ± 15	0,57–0,65

Обозначения: T_p — температура роста, d_{Ge} — толщина слоя Ge (в моно-слоях, МС); E_r — мода КРС

до 70–75 %. Увеличение доли Ge в островках связано с подавлением диффузии кремния в островки при уменьшении температуры роста.

В отличие от КТ $A^{III}B^V$, островки германия имеют большие размеры в плоскости роста, а электронный спектр носителей заряда в них носит двухмерный характер. В работе [7] показано, что в результате внутренних механических напряжений, возникающих из-за несоответствия периодов решеток Si—Ge, слой германия при превышении толщины d_{Ge} порядка 3–4 монослоя (МС) трансформировался в островки.

Аналогично тому, что было рассмотрено в гл. 1, механизм люминесценции в системе Si—Ge, согласно работе [7], выглядит следующим образом. Поскольку структуры обладают p -типом проводимости и островки являются потенциальными ямами для дырок, последние аккумулируются в островках, заряжая их положительно. В результате кулоновского отталкивания дырки внутри островков должны сосредоточиться вдоль гетерограниц. Положительный заряд островков создает КЯ для фотоэлектронов в кремнии вблизи гетероперехода. В этом случае межзонные оптические переходы оказываются прямыми в импульсном пространстве [8], однако в координатном пространстве переходы являются непрямыми, так как электроны и дырки локализованы по разные стороны гетерограниц.

Дополнительная информация о люминесценции и рамановском рассеянии на КТ с различным содержанием Ge приведена на рис. 3.1—3.3 [3].

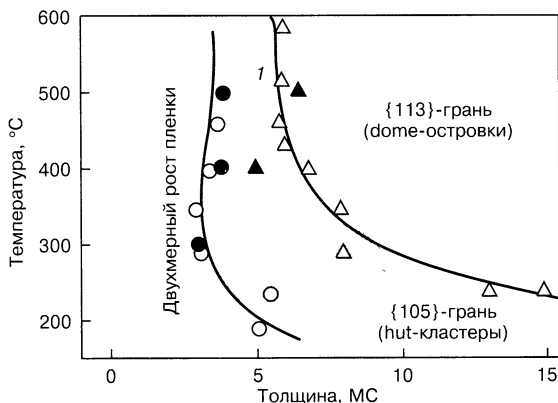


Рис. 3.1. Фазовая диаграмма, включающая в себя 3 области роста пленки Ge: двухмерный рост hut- и dome-кластеров на гранях {105} и {113} в зависимости от толщины пленки. Заштрихованной области соответствует рамановский пик 316 см^{-1} (см. рис. 3.2)

Излучение КТ возникает, начиная с толщин германия больше 4 МС, сначала в виде слабой по интенсивности широкой полосы в диапазоне энергий 0,75–0,85 эВ [9]. С увеличением толщины до 6–8 МС интенсивность излучения растет, а полоса сужается. С дальнейшим увеличением толщины германия (>10–15 МС) кластеры смыкаются в сплошной слой, и релаксация напряжений идет путем образования ДН. Излучение при этом вновь представляет широкую, слабую по интенсивности полосу, на фоне которой иногда просматриваются слабые линии от дислокаций, а затем вовсе исчезает. Границы области толщин германия, в пределах которых интенсивность излучения максимальна, изменяются в зависимости от температуры и скорости роста, наличия дополнительных подслоев SiGe, снимающих внутренние напряжения. При одинаковых параметрах роста линии излучения сдвигаются в красную область спектра с увеличением толщины германия.

Введение дополнительного буферного Si—Ge-подслоя приводит, по-видимому, к существенному улучшению пространственной однородности КТ, интенсивность излучения при этом возрастает, а полоса излучения сужается. Ширина линии излучения КТ в этом образце (по уровню 0,5) равна 24 мэВ.

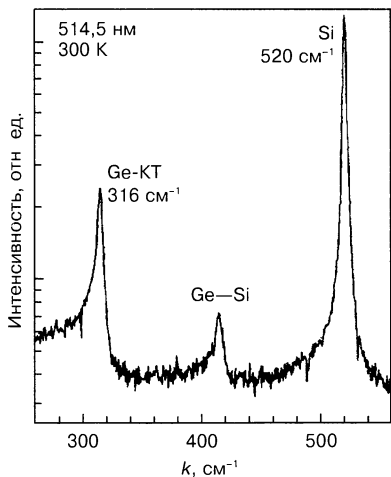


Рис. 3.2. Спектр рамановского рассеяния от пленки толщиной 8 МС Ge, содержащих 6 КТ, разделенных 25 нм Si. Пленка Ge выращена при температуре 250 °С

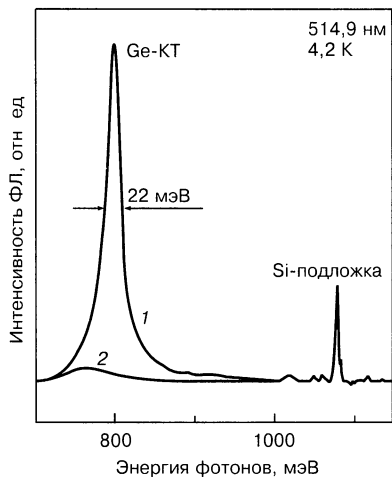


Рис. 3.3. Спектр ФЛ пленки толщиной 8 (1) и 10 (2) МС, содержащих 6 КТ, разделенных 25 нм Si. Пленка Ge выращена при температуре 250 °С

В настоящее время в мире существует значительный интерес к поиску возможных путей создания светоизлучающих полупроводниковых приборов на основе кремния [10]. Эффективность излучательной рекомбинации в кремнии затруднена его непрямозонной природой, но если удастся найти способ ее увеличения, это сделает возможным интеграцию на одной подложке приборов оптоэлектроники и современной микроэлектроники, где кремний является основным материалом. Известные сегодня подходы к решению этой проблемы заключаются в использовании пористого кремния [11], КЯ в системе Si—Ge и КТ Si—Ge и Si—Ge—C [12], а также InAs/Si [13] и других прямозонных $A^{III}B^V$ -материалов; легировании кремния редкоземельными элементами [14]. Эти подходы частично успешны, частично имеют свои недостатки. Например, получение на поверхности кремния качественных гетероэпитаксиальных слоев, необходимых для создания КЯ и КТ, осложняется рассогласованием решеток, приводящим к большому количеству дефектов в растущем слое материала; возникновением напряжений в слое полупроводника $A^{III}B^V$ вследствие значительного различия коэффициентов линейного теплового расширения Si и $A^{III}B^V$. При легировании кремния редкоземельными элементами, в том числе Er, имеет место примесная люминесценция, в то время как для приборного применения (в частности, для инжекционных лазеров) необходима эффективная межзонная люминесценция. В работе [15] показана возможность создания высокоскоростного Ge-детектора, интегрированного на кремниевом чипе. Однако при использовании КЯ Ge/Si в качестве активной области для светоизлучающих приборов оба материала обладают непрямозонной структурой, поэтому не удастся добиться эффективного сбора носителей заряда в область рекомбинации и достигнуть высокой интенсивности люминесценции при комнатной температуре. Изложенное выше стимулирует поиск новых путей к решению проблемы увеличения эффективности излучательной рекомбинации в полупроводниковых структурах на основе кремния.

Ранее было показано, что использование SiGe/Si-КЯ не приводит к заметному снижению времени излучательной рекомбинации [16, 17]. Кроме того, ввиду особенности зонной структуры и характера напряжений в когерентных Ge/Si-КЯ гетеропереход Si—Ge является гетеропереходом второго рода [18], и перекрытие волновых функций электрона и дырки уменьшено не только в k -пространстве, но и в реальном. Пространственное разделение электронов и дырок на гетерогранице обуславливает корот-

коволновый сдвиг линии ФЛ с увеличением плотности возбуждения, характерный для КЯ второго рода [16, 18].

В последние годы активно велись работы по использованию SiGe/Si- и GeSiC/Si-трехмерных КТ, получаемых методом роста СК на поверхности Si [5] с целью увеличения эффективности ФЛ. Большой размер СК КТ наряду с высоким составом по Ge приводит, однако, к еще более сильному пространственному разделению волновых функций дырки, локализованной в Ge-КТ, и электрона, локализованного в матрице Si. В структурах также наблюдается сильный коротковолновый сдвиг люминесценции от СК КТ с накачкой, характерный для КТ второго рода [19]. Сравнительно большой размер КТ (>10 нм) приводит к необходимости использовать относительно толстые (~10 нм) разделительные слои Si. Поверхностная плотность СК КТ находится на уровне 10^9 – 10^{10} см⁻², и максимальная объемная плотность СК КТ также очень мала (10^{15} – 10^{16} см⁻³). Такая низкая плотность является проблемой для достижения лазерной генерации даже для прямозонных КТ в системе InAs—GaAs [20]. Кроме того, структура зон в *k*-пространстве Si изменяется слабо, так как характерный размер локализации дырки в реальном пространстве существенно превышает боровский радиус для дырки.

Следует отметить, что имеется другой класс КТ, получаемых сверхтонкими [21, 22], например субмонослойными, включениями узкозонного материала в широкозонную матрицу [23]. Характерный латеральный размер таких КТ существенно меньше, а плотность существенно выше, чем в случае СК КТ [23]. Возможность плотного складирования таких КТ позволяет достичь сверхвысоких коэффициентов модального усиления (на уровне 10^4 – 10^5 см⁻¹) в широкозонных прямозонных материалах с малым характерным боровским радиусом экситона [23].

Для системы Si—Ge при реализации подобных КТ, если их можно получить, будут решены все основные проблемы для применения в оптоэлектронике. С одной стороны, малый латеральный размер КТ (3–5 нм) эффективно снимает запрет по правилам отбора по импульсу для излучательной рекомбинации с электронами из непрямого минимума зоны проводимости. С другой — мощность отталкивающего потенциала в зоне проводимости оказывается мала, что позволяет локализовать электрон и дырку в одной и той же пространственной области [24].

Для случая сверхтонких слоев второго типа эффективную локализацию электрона на дырке можно получить даже на основе гетероструктур второго типа с большой величиной потен-

разуют потенциальные ямы в валентной зоне и потенциальные барьеры в зоне проводимости.

В случае многослойных структур в зоне проводимости Si формируются минизоны. При этом волновая функция электрона имеет минимум в области включений Ge. Если в Si-матрице появляются неравновесные дырки, захватываемые в потенциальные ямы Ge, возникает дополнительный кулоновский потенциал, притягивающий электрон к дырке. Так как кулоновская энергия в Si достаточно велика (14,7 мэВ), а барьер в зоне проводимости сравнительно мал (<100 мэВ [19]), электрон может эффективно локализоваться в области Ge на кулоновском потенциале дырки, как это было показано в общем случае для сверхузких КЯ второго типа.

В работе [10] предложен метод локализации носителей заряда в активной области, состоящей из наноразмерных островков Ge с латеральными размерами, меньше боровского радиуса дырки. Ge-островки получены в результате осаждения на кристалле кремния субмонослойных покрытий германия при МЛЭ. Такие включения должны привести к частичному изменению правил отбора по волновому вектору и возможности образования локализованного экситона, стабильного вплоть до комнатных температур и сформированного при взаимодействии свободного электрона с локализованной на островке германия дыркой, что повысит эффективность излучательной рекомбинации. Подобная ситуация возможна в случае, если энергия кулоновского притяжения окажется для электрона сильнее отталкивающего потенциального барьера, создаваемого наноструктуркой германия в зоне проводимости. В целях дальнейшего увеличения эффективности излучательной рекомбинации предлагается многократное вертикальное складирование слоев, содержащих субмонослойные Ge-включения и разделенных прослойкой кремния. Подобная технология получения субмонослойных включений германия в матрицу кремния позволяет добиться хорошей локализации дырок и соответственно экситонов. Из-за малых размеров островки будут когерентны, а накопленные упругие напряжения в структуре — малы ввиду небольших количеств германия, используемого в качестве активной области, что дает возможность ожидать хорошее кристаллографическое качество и малую плотность дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации.

Сообщается также об изготовлении бездефектных многослойных Si—Ge-структур с КТ, излучающих в области длины волны $\lambda = 1,55$ мкм при комнатной температуре. Интегральная интенсив-

ность полосы ФЛ, связанной с излучением от КТ, демонстрирует сверхлинейную зависимость от плотности оптической накачки [10]. Приведены результаты исследований оптических и структурных свойств таких структур в зависимости от ростовых параметров [10].

Экспериментальные образцы выращивали методом МЛЭ на установке «Riber SIVA45» на полуизолирующих Si(100)-подложках [10]. Подложки проходили предростовую химическую подготовку [12], обеспечивающую удаление окисного слоя при нагреве подложек до температуры $T_s = 840$ °С. Неравномерность температурного распределения нагревателя подложки при использовании вращения образца не превышала 5 % [10]. Образцы состояли из буферного слоя кремния толщиной 100 нм, выращенного при $T_s = 600$ °С, Ge—Si-СР (20 пар) и прикрывающего слоя кремния 20 нм. Толщина Ge-слоя — 0,7–0,9 нм, толщина прослойки кремния — 4,0–5,0 нм [10]. Температура роста активной области — 600–750 °С [10]. Скорости роста для Si и Ge поддерживались постоянными с помощью масс-спектрометров, настроенных на 28 (Si) и 74 (Ge) массы, и составляли для конкретного ростового процесса 0,05 и 0,002–0,3 нм/с соответственно. Давление в ростовой камере в ростовых экспериментах [10] было не выше $5 \cdot 10^{-10}$ торр (1 торр = 133,322 Па). Процесс осаждения активной области контролировался *in situ* с помощью дифракции быстрых электронов на отражение [11]. ФЛ возбуждали Ar⁺-лазером ($\lambda = 488$ нм). Для измерений зависимости ФЛ от плотности накачки лазерный луч фокусировали на площади образца 10^{-3} мкм². Измерения температурной зависимости ФЛ в работе [10] проводили в гелиевом криостате. ФЛ-сигнал собирался монохроматором, совмещенным с Ge-фотодетектором («Edinburgh Instruments Inc.»), охлаждаемым жидким азотом. При построении зависимостей ФЛ от мощности возбуждения спектры нормировали на чувствительность фотодетектора [10]. Структурные исследования в работе [10] выполняли с помощью ПЭМ на микроскопах JEM 4010 (ускоряющее напряжение 400 кВ) и CM 20 (200 кВ).

3.1.1. Si—Ge-структуры с субмонослойными включениями

В ходе проведенных ранее исследований оптических свойств Si/Ge-структур с субмонослойными включениями германия [25] обнаружено, что в спектрах ФЛ этих образцов появились новые линии, которые не наблюдали в спектре от Si-подложки и которые связывают с излучением из Si—Ge-СР. Интересной особен-

ностью оказалось, что при осаждении целого количества МС Ge интегральная интенсивность соответствующего пика ФЛ оказывается в ~ 20 раз меньше, чем в случае осаждения 0,5 МС (рис. 3.5, а). Структурные исследования показали, что при осаждении целого количества МС слой германия является практически моноатомным, в то время как в случае осаждения субмонослойного количества германий собирается в наноструктуры высотой до нескольких МС [26]. Различия в структурных и оптических свойствах могут быть объяснены следующим образом. При монослойном заполнении слой является сингулярным, а при неполном заполнении на поверхности появляются локальные неоднородности. При зарастивании материалом подложки (кремнием) вследствие наличия упругих напряжений в последнем случае возможно (при определенных условиях) образование квазитрехмерных островков. Их размер определяется балансом упругих и поверхностных энергий. Таким образом, при размерах двумерных зародышей меньше критических, островкам энергетически выгодно иметь трехмерное строение, при больших размерах островки сохраняют плоскую форму. В работе [10] осаждение 0,5 МС Ge сначала приводит к образованию относительно небольших островков германия моноатомной высоты на поверхности кремния,

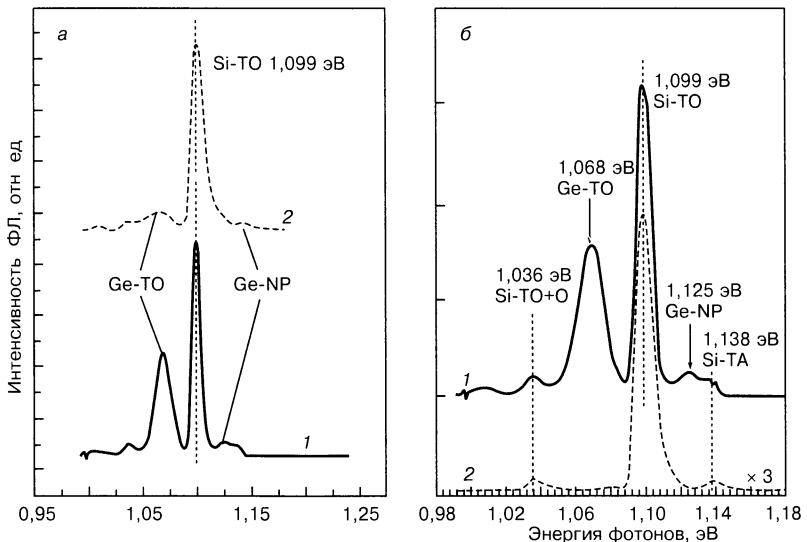


Рис. 3.5. Спектры ФЛ, снятые при 15 К для образцов с 0,5 (1) и 1,0 МС (2) Ge в каждом слое структуры (а) и для образцов, выращенных с прерыванием роста после осаждения каждого слоя Ge (1) и без прерывания (2) роста (б)

поскольку количества осажденного материала недостаточно для полного покрытия всей поверхности. Затем эти плоские островки заращаются прослойкой кремния, что приводит к изменению баланса поверхностной и упругой энергий. Если размеры этих островков меньше критического, они трансформируются из плоских в трехмерные; в противном случае они сохраняют свою форму.

Для доказательства этого механизма в работе [10] выращивали образцы с использованием прерывания роста сразу после осаждения слоя Ge. Прерывание роста стимулирует миграцию адсорбированных атомов Ge по поверхности, и плоские наноструктуры получаются большие по размерам, нежели без использования прерывания роста. На рис. 3.5, б приведены спектры ФЛ для образцов, выращенных без прерывания роста и со 120-секундным прерыванием [10].

Во втором случае в спектре практически отсутствует пик ФЛ, соответствующий излучению из Si—Ge-CP. Данные исследований методом ПЭМ также показывают отсутствие трехмерных наноструктур для образца, полученного с прерыванием роста [10]. Это подтверждает, что размеры двумерных островков в этом случае оказались выше критических, и при заращении прослойкой кремния не произошло образования трехмерных включений, а форма островков Ge осталась плоской.

Поскольку в исследуемых Ge/Si-структурах происходит эффективная локализация дырок в островках Ge, но локализация электронов в островках ослаблена отталкивающим потенциалом барьера, то для увеличения интенсивности ФЛ авторами работы [10] предложено дополнительное легирование матрицы примесью *n*-типа. При оптимально подобранном уровне легирования наблюдается повышение эффективности ФЛ до 50 раз по сравнению с нелегированной структурой.

На рис. 3.6 представлены спектры ФЛ при 15 К для легированного SiGe-образца и InAs-образца с КТ, помещенными в $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{As}$ -КЯ, что позволяет получать интенсивное излучение на длине волны 1,3 мкм при комнатной температуре [10].

Внутренняя квантовая эффективность для последнего образца оценивается как близкая к 100 % [27]. Следует отметить, что в работе [10] для легированного SiGe-образца с субмонослойными включениями интенсивность ФЛ оказывается только на 2 порядка ниже, чем для образца с прямозонными InAs-КТ в GaAs-матрице. Кроме того, недавно авторами работы [10] получена сверхлинейная зависимость интегральной интенсивности ФЛ от

плотности возбуждения [28] в Si—Ge-структурах с субмонослойными включениями Ge, что делает перспективным такой подход для реализации светоизлучающих приборов на основе кремния.

3.1.2. Si—Ge-структуры с квантовыми точками

В работе [10] исследовали структуры, состоящие из 20 слоев Ge толщиной 0,7–0,9 нм, разделенных прослойкой кремния толщиной 5,0 нм. После осаждения слоя Ge поверхность выдерживали под потоком Sb в течение 20–30 с (дельта-легирование), прилегающие 2 нм прослойки легировали примесью *n*-типа, а следующие 3 нм прослойки выращивали нелегированными.

На рис. 3.7 приведены типичные ПЭМ-изображения поперечного сечения (а) и плоскости поверхности (б) исследуемых Ge/Si-структур с КТ. Несмотря на небольшую толщину кремниевой прослойки, в структурах не наблюдаются структурные дефекты. Отчетливо видны островки Ge с латеральными размерами ~ 80 нм, высота их колеблется от 3 до 5 нм. Островки с наибольшими высотами находятся в середине структуры. Средняя поверхностная плотность островков, оцененная из рис. 3.7, б, составляет $\sim 1 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ в каждом слое. Островки расположены с высокой степенью вертикальной и поверхностной упорядоченности.

На рис. 3.8 представлены спектры ФЛ, снятые при комнатной и гелиевой температурах, для Ge/Si-образца с КТ, выра-

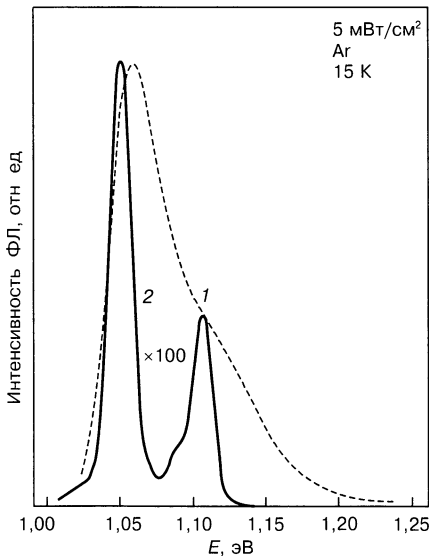


Рис. 3.6. Сравнение спектров ФЛ InAs-КТ в InGaAs-КЯ (1) и Sb-легированной Si—Ge-многослойной структуры с КТ (2)

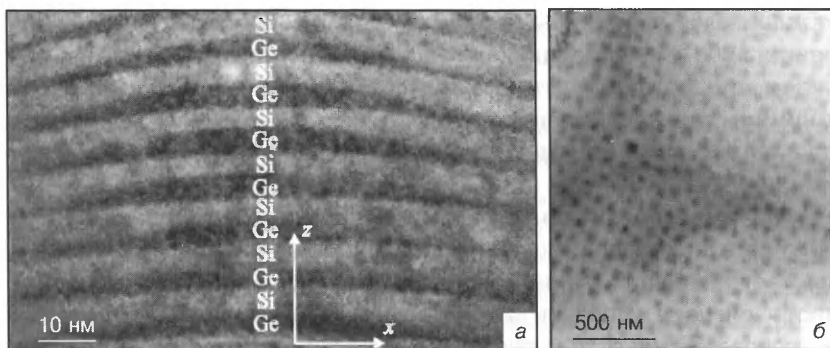


Рис. 3.7. ПЭМ-изображения высокого разрешения поперечного сечения (а) и плоскости поверхности оптимизированного Ge—Si-образца с КТ (б)

щенного при оптимально подобранных ростовых параметрах [10]. Излучение ФЛ из Ge—КТ остается весьма интенсивным и при комнатных температурах наблюдения, уменьшаясь всего в 10 раз по отношению к интенсивности ФЛ, измеренной при 4 К [10].

На рис. 3.9 приведены спектры ФЛ, снятые при комнатной температуре для многослойных Si—Ge-структур с различной толщиной Ge в каждом слое СР. Очевидно, что интенсивность ФЛ максимальна для случая, когда толщина Ge составляла 0,8 нм в

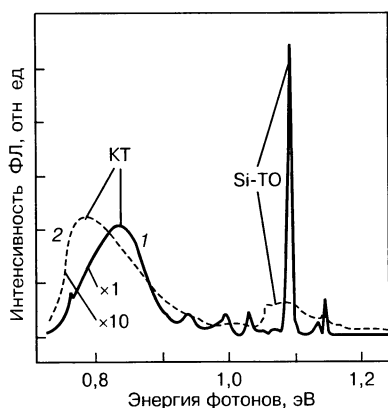


Рис. 3.8. Спектры ФЛ для оптимизированного Ge/Si-образца с КТ, снятые при 8 (1) и 300 К (2). Плотность возбуждения — 1 Вт/см²

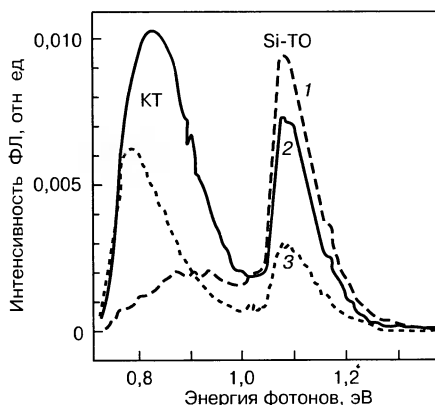


Рис. 3.9. Спектры ФЛ, снятые при комнатной температуре, для Ge—Si-многослойных структур с различной толщиной Ge в каждом слое d_{Ge} , нм. 1 — 0,7; 2 — 0,8; 3 — 0,9. Скорость осаждения Ge $V_{\text{Ge}} = 0,015$ нм/с

каждом слое структуры, и значительно уменьшается при увеличении либо уменьшении количества осажденного Ge. Таким образом, существует оптимальная толщина слоя германия, необходимая для достижения интенсивной ФЛ, которая зависит от прочих ростовых параметров, например скорости осаждения германия.

Из-за расположения в различных точках k -пространства минимума зоны проводимости и максимума валентной зоны процессы излучательной рекомбинации в Si затруднены [29]. Интенсивность сигнала фото- и электролюминесценции в структурах на основе Si удастся существенно увеличить за счет локализации носителей заряда в квантово-размерных гетероструктурах Ge—Si. Крайним случаем локализации носителей заряда является их 0D-локализация в самоорганизующихся наноостровках и КТ GeSi/Si(001). В подобных структурах наблюдается интенсивная полоса ФЛ в области $\lambda > 1,3$ мкм. Одна из теоретических моделей [7] связывает появление этого сигнала ФЛ от островков с непрямой в реальном пространстве излучательной рекомбинацией дырок, локализованных в островках, и электронов, находящихся в Si на гетерогранице 2-го типа с островком. Однако существует большое расхождение между энергией оптического перехода, рассчитанной с использованием модели [7] для островков Ge, и экспериментальными спектрами ФЛ для структур, выращенных при $T_p > 600$ °C. Одна из причин подобного расхождения — образование сплава GeSi в островках при осаждении Ge при $T_p > 600$ °C, которое вызвано ускоренной упругими напряжениями диффузией Si в островки [30]. Существенное увеличение доли Si в островках происходит также при высокотемпературном заращивании островков [30, 31]. Образование сплава GeSi в островках в процессе осаждения Ge и покровного слоя Si приводит к смещению линии ФЛ от островков в область длин волн, в которой наблюдается интенсивная ФЛ от дефектов кристаллической решетки в Si. Этот факт затрудняет однозначную интерпретацию спектров ФЛ структур с самоорганизующимися наноостровками GeSi/Si(001).

В работе [31] проведен анализ спектров ФЛ структур Ge—Si с наноостровками с учетом реальных параметров островков. Выполнены исследования зависимости спектров ФЛ от температуры и мощности оптической накачки для структур как с наноостровками, так и с дефектами кристаллической решетки.

Исследуемые структуры [29] выращивали на подложках Si(001) методом МЛЭ из твердых источников. Структуры с самоорганизующимися наноостровками состояли из буферного слоя Si

и слоя Ge с эквивалентной толщиной от 5 до 10 МС (1 МС \approx 0,14 нм). Ge осаждали при $T_p = 600$ и 700 °С [29]. Структуры для измерений ФЛ имели покровный слой Si, рост которого проходил при тех же температурах, что и осаждение Ge. Для исследования спектров ФЛ структур с дефектами кристаллической решетки был выращен релаксированный слой $Ge_{0,2}Si_{0,8}$ [29]. Исследования морфологии поверхности полученных структур выполняли на АСМ «Solver P4», рентгенодифракционные исследования — на дифрактометре ДРОН-4. Спектры ФЛ гетероструктур Ge—Si записывали с помощью Фурье-спектрометра BOMEM DA3.36. Для регистрации спектров использовали охлаждаемые Ge- и InSb-детекторы. Для возбуждения ФЛ — лазеры Ar^+ (514,5 нм) и Kr^+ (647 нм).

Проведенные исследования зависимости параметров наноструктур GeSi от температуры осаждения Ge показали [30, 32], что при понижении T_p с 700 до 600 °С происходит уменьшение размеров островков и увеличение доли Ge в них. По данным рентгенодифракционного анализа [29], доля Ge в незарощенных куполообразных островках, сформированных при $T_p = 700$ °С, составляла $x = 50 \pm 5\%$, а при $T_p = 600$ °С — $70 \pm 7\%$ [30, 32].

Образование раствора GeSi в островках связано с диффузией Si, ускоренной неоднородными полями упругих напряжений от островков [33]. Величина остаточных упругих напряжений куполообразных островков лежала в диапазоне $\sigma_{res} = 50 \pm 10\%$ от величины упругих напряжений при сплошном слое и не зависела от T_p . Отсутствие зависимости σ_{res} от T_p связано с тем, что форма куполообразных островков (отношение высоты к латеральному размеру) не обусловлена температурой осаждения Ge.

При высокотемпературном ($T > 500$ °С) зарощивании островков происходит дальнейшее увеличение доли Si в них [31]. Рентгенодифракционный анализ обратного пространства в окрестности отражений (004) и (404) от Si-подложки для структур, выращенных при $T_p = 600$ °С и имеющих покровный слой Si, показал, что среднее содержание Ge в островках составляет $x = 60 \pm 5\%$, а $\sigma_{res} = 80 \pm 20\%$ [29]. Увеличение остаточных упругих напряжений в островках связано с тем, что при росте покровного слоя Si исчезает свободная поверхность островка, на которой происходила релаксация упругих напряжений в незарощенных структурах.

Зависимость размеров и состава островков от температуры роста приводит к существенному различию спектров ФЛ структур с наноструктурами, выращенных при различных T_p . На спектрах ФЛ структур с наноструктурами, измеренных при 77 К с

помощью Ge-приемника, кроме линии ФЛ в области 1,1 эВ, связанной с излучательной рекомбинацией свободного экситона в Si, наблюдается широкая полоса ФЛ в области 0,7—0,9 эВ [29], обусловленная оптической рекомбинацией носителей заряда в островках. Максимум пика ФЛ от островков, выращенных при $T_p = 600$ °С, сдвинут в область низких энергий приблизительно на 60 мэВ по сравнению с пиком ФЛ от островков, сформированных при $T_p = 700$ °С. Сдвиг пика ФЛ от островков в область меньших энергий при понижении температуры роста связан с увеличением доли Ge в островках. Из спектров ФЛ, снятых с помощью Ge-детектора, видно, что низкоэнергетический край сигнала ФЛ от островков, выращенных при $T_p = 600$ °С, определяется границей спектральной характеристики такого детектора. Спектры ФЛ, измеренные при 77 К с помощью InSb-приемника, показали, что значительная часть сигнала ФЛ от островков, образованных при $T_p = 600$ °С, расположена в области энергий, меньших ширины запрещенной зоны объемного Ge ($E_g = 0,72$ эВ при 77 К) и напряженного сплава Ge_xSi_{1-x} с 60%-ным содержанием Ge. Этот факт служит подтверждением модели, связывающей сигнал ФЛ от островков с непрямой в реальном пространстве оптической рекомбинацией между дырками, локализованными в островках, и электронами, находящимися в кремнии на гетерогранице 2-го типа с островком [7]. Энергия такого оптического перехода, вычисленная с использованием значений состава и упругих напряжений островков, полученных из рентгенодифракционного анализа структур, выращенных при $T_p = 600$ °С и имеющих покровный слой Si, равна $E = 0,65 \pm 0,06$ эВ. Это значение хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым положением пика ФЛ от островков. Необходимо отметить, что максимальная чувствительность InSb-приемника более чем на два порядка уступает чувствительности Ge-детектора.

Величина разрыва валентных зон на гетерогранице «Si—островок» (300–400 мэВ) более чем на порядок превосходит тепловую энергию, которой обладают носители заряда при комнатной температуре (25 мэВ). Благодаря этому значительная часть дырок остается локализованной в островках даже при комнатной температуре. Локализация дырок в островках приводит к температурной стабильности сигнала ФЛ от островков. Сигнал ФЛ от островков наблюдается вплоть до комнатной температуры. Спектры ФЛ для структур GeSi, снятые при различных температурах, обнаруживают различный характер температурной зависимости сигнала ФЛ от островков и дислокаций. Линии ФЛ, связан-

ные с рекомбинацией свободного экситона в Si и на дислокациях, при увеличении температуры измерения с 77 до 300 К смещаются в область меньших энергий на 36 мэВ. Такое смещение вызвано уменьшением ширины запрещенной зоны Si при увеличении температуры. В то же время положение линии ФЛ от островков слабо зависит от температуры. Это обусловлено тем, что уменьшение ширины запрещенной зоны при росте температуры компенсируется увеличением заселенности дырками возбужденных уровней в островках. Оптическая рекомбинация дырок с этих уровней приводит к слабой температурной зависимости положения сигнала ФЛ, связанного с островками.

3.2. Радиационная стойкость кристаллов с квантовыми точками

На сегодняшний день в литературе нет достоверной информации о радиационной стойкости Si—Ge-структур с КТ. По многим причинам следует ожидать, что такая радиационная стойкость, действительно, должна быть, и связано это прежде всего с тем, что еще в конце 70-х годов прошлого столетия атомы Ge в примесной концентрации использовали для внесения в кремниевую матрицу с целью повышения радиационной стойкости. При этом учитывали то обстоятельство, что германий как изоэлектронная примесь кремниевой матрицы не вносил изменений в электрофизические свойства, но играл роль центров аннигиляции для компонентов пары Френкеля, т. е. подвижных радиационных дефектов. В то же время для полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, наноразмерная фотоэлектроника на которых значительно более развита, задача поиска повышения радиационной стойкости при наличии КТ успешно решена [34]. Действительно, по ФЛ на КТ InAs, внедренных в сверхрешеточную матрицу AlAs/GaAs, зарегистрировано существенное повышение радиационной стойкости по отношению к облучению протонами. Предварительно такие исследования проведены на структурах, содержащих как КТ, так и КП [35—39]. Они показали, что уже на кристаллах с КП радиационная стойкость возрастает, но резкое изменение наблюдалось для кристаллов с КТ. Это связывали с тем, что носители, которые участвуют в процессе рекомбинации, сильно локализованы в пределах КТ. Будучи однажды захваченными в КТ, фотовозбужденные носители имеют малую вероятность освободиться из нее и рекомбинировать безызлучательно на дефектном центре вне КТ [35]. Более того, последними исследованиями

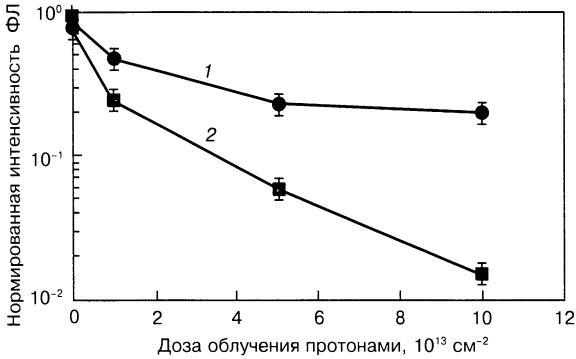


Рис. 3.10. Нормированная фотоинтенсивность ФЛ от InAs-КТ для различных протонных доз: 1 — квантовые точки в сверхрешетке; 2 — в GaAs. Интенсивность ФЛ нормирована по отношению к образцам без облучения

установлено, что интенсивность ФЛ на КТ и эффективность лазеров на КТ могут быть даже увеличены после малых доз облучения [38, 39, 42].

Дальнейшим развитием работ по радиационной стойкости следует считать работу [37]. Идея состояла в том, что дополнительным эффектом, стимулирующим увеличение радиационной стойкости, является влияние полей упругих напряжений, существующих в кристаллах, где, кроме КТ, имеется еще СР. Периодическая структура СР должна была служить дополнительным тормозом для освобождения носителей из КТ, поскольку потенциальный барьер повторялся много раз в пространстве. Подтверждением высказанных идей при постановке эксперимента являются результаты, представленные на рис. 3.10.

Список литературы к главе 3

1. Pavesi L., dal Negro L., Dalbosso N. et al. // Physics of Semiconductors 2002. / Ed. by A. R. Long, J. H. Davies. — Bristol (UK), 2003. — P. 261–268. (Institute of Phys. Conf. Ser.; N 171.) ; Pavesi L. // J. Phys.: Condens. matter. 2003. V. 15. N 26. P. R1169–R1196.
2. Pavesi L. // Proc. of SPIE. — San Diego : Photonic West, 2003. — V. 4997. P. 206–220.
3. Markov V. A., Cheng H. H., Chin-ta Chia et al. // Thin Solid Films. 2000. V. 369. N 1–2. P. 79–83.
4. Lifshitz I. M., Slyozov V. V. // J. Phys. and Chem. Solids. 1961 V. 19. N 1–2. P. 35–50.
5. Пчеляков О. П., Болховитянов Ю. Б., Двуреченский А. В. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 11. С. 1281–1298

6. Валах М. Я., Востоков Н. В., Гусев С. А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. № 2. С. 161–164.
7. Алешкин В. Я., Бекин Н. А., Калугин Н. Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 67. Вып. 1. С. 46–50.
8. Aleshkin V. Ya., Bekin N. A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. N 23. P 4841–4852.
9. Егоров В. А., Цырлин Г. Э., Тонких А. А. и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 1. С. 53–59.
10. Бурбаев Т. М., Заварицкая Т. Н., Курбатов В. А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. № 2. С. 154–156.
11. Fang S. F., Adomi K., Iyer S. et al. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. N 7. P. R31–R58.
12. Ledentsov N. N. // Proc. of the 23 Intern. Conf. on Phys. of Semiconductors / Ed. by M. Scheffler, R. Zimmermann. — Singapore : World Scientific, 1996. — V. 1. P. 19–26.
13. Zakharov N. D., Werner P., Gösele U. et al // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. N 19. P. 2677–2679.
14. Coffa S., Franzo G., Priolo F. // Ibid. 1996. V. 69. N 14. P. 2077–2079.
15. Colace L., Masini G., Asanto G. et al. // Ibid. 2000. V. 76. P. 1231.
16. Lenchyshyn L. C., Thewalt M. L. W., Houghton D. C. et al. // Phys. Rev. B — Solid State. 1993. V. 47. P. 16655.
17. Макаров А. Г., Леденцов Н. Н., Цацульников А. Ф. и др. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 2. С. 219–223
18. Baier T., Mantz U., Thonke K. et al // Proc. 22 Int Conf. on the Phys. Semicond. / Ed. by D. J. Lockwood. — Singapore : World Scientific, 1995. — V. 2. P. 1568.
19. Dashiell M. W., Denker U., Muller C. et al // Appl. Phys Lett. 2002. V. 80. N 7. P. 1279–1281.
20. Ledentsov N. N., Grundmann M., Heinrichsdorff F. et al // IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. 2000. V 6. N 3. P. 439–451.
21. Ledentsov N. N., Krestnikov I. L., Maximov M. V. et al // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. N 10. P. 1343–1345.
22. Ledentsov N. N., Krestnikov I. L., Maximov M. V. et al // Ibid. 1997. V. 70. N 20. P. 2766–2767.
23. Krestnikov I. L., Ledentsov N. N., Hoffmann A., Bimberg D. // Phys. Status Solidi (a). 2001. V. 183. N 2. P. 207–233.
24. Ledentsov N. N., Böhrer J., Beer M. et al // Phys Rev. B — Solid State. 1995. V 52. N 19. P. 14058–14066.
25. Cirilin G. E., Egorov V. A., Volovik B. V. et al // Nanotechnology. 2001. V. 12. N 4. P. 417–420.
26. Zakharov N. D., Werner P., Gosele U. et al // Mater. Sci. and Eng. B. 2001. V 87. N 1. P. 92–95.
27. Мухрин С. С., Жуков А. Е., Ковш А. Р. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 1. С. 117–120.
28. Макаров А. Г., Леденцов Н. Н., Цацульников А. Ф. и др. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 2. С. 219–223.
29. Востоков Н. В., Дроздов Ю. Н., Красильник З. Ф. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2003. Т. 67. № 2. С. 159–162.

30. *Novikov A. V., Andreev B. A., Vostokov N. V. et al. // Mater. Sci. and Eng. B 2002. V. 89. N 1–3. P. 62–65*
31. *Schmidt O. G., Denker U., Eberl K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. N 16. P. 2509–2511.*
32. *Валах М. Я., Востоков Н. В., Гусев С. А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. № 2. С. 160–163.*
33. *Chararro S. A., Drucker J., Zhang Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. N 6. P. 1199–1202.*
34. *Huang M. B., Zhu J., Oktyabrsky S. // NIMB. 2003. V. 211. N 4. P. 505–511.*
35. *Leon R., Swift G. M., Magness B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. N 15 P. 2074–2076.*
36. *Sobolev N. A., Cavaco A., Carmo M. C. et al. // Phys. Status Solidi B. 2001. V. 224. P. 93–96.*
37. *Surkova T., Patané A., Eaves L. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. N 11. P. 6044–6047.*
38. *Ribbat C., Sellin R., Grundmann M. et al. // Electron. Lett. 2001. V. 37. N 3. P. 174–175*
39. *Piva P. G., Goldberg R. D., Mitchel I. V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. N 5. P. 624–626.*

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ САМООРГАНИЗОВАННЫХ Si—Ge-НАНОСТРУКТУР

Эта глава посвящена методам создания наноструктур в системе Si—Ge, в первую очередь тех, которые демонстрируют эффекты размерного квантования. Такие эффекты прежде всего выявляются с помощью оптических методов, главным образом ФЛ. Исследованиям в этой области посвящена предыдущая глава, однако и в дальнейшем будем использовать данные по ФЛ для подтверждения проявления эффектов размерного квантования в Si—Ge-наноструктурах.

К настоящему времени основное внимание было уделено технике получения Si—Ge-наноструктур с помощью МЛЭ. В соответствии с этим необходимо обсудить именно эти результаты.

4.1. Фундаментальные предпосылки

В формировании объемных (3D) островков можно выделить стадии зарождения и их дальнейшего развития. Основные закономерности зарождения островков в эпитаксиальной гетеросистеме определяются балансом поверхностных энергий пленки и подложки, а также энергии границы раздела пленка—подложка и внутренней энергии объема островка. Свободная энергия вновь образованного зародыша на поверхности подложки может быть выражена в виде трех составляющих [1]:

$$\Delta G = -V\Delta\mu + \gamma s + E_i(V, h/l).$$

Здесь первый член — работа образования нового зародыша объемом V ; $\Delta\mu$ — термодинамическая движущая сила кристаллизации — пересыщение; второй член — работа, необходимая для создания дополнительной поверхности s ; γ — поверхностная энергия зародыша; третий член — дополнительная энергия, возникающая из-за упругой деформации зародыша. Если два первых члена этого выражения представляют классический вариант

теории зарождения (см., например, работу [2]), то последний член появляется только в случае выращивания напряженных пленок. При больших рассогласованиях решетки, таких как в системе Ge—Si, величина этой дополнительной энергии зависит не только от объема зародыша, но и его формы, т. е. величины h/l (отношения высоты к поперечному размеру зародыша), и является существенной при переходе 2D—3D. Вклад этого члена выглядит как быстро спадающая функция h/l [1]. Чем больше выражена трехмерность напряженного зародыша, тем заметнее вклад упругой релаксации (уменьшения деформаций в наиболее удаленных от подложки его частях), тем меньше дополнительный вклад энергии напряжений в его свободную энергию. Поверхностная энергия системы «пленка Ge (и островок Ge) — подложка Si» [1, 3] также зависит от толщины покрытия Ge (и формы островка Ge). В настоящее время считается общепринятым положение о том, что ключевым фактором перехода от двухмерного слоевого к трехмерному островковому росту псевдоморфных пленок является энергетический выигрыш из-за уменьшения напряжений в 3D-островках путем их упругой релаксации. (В случае гомоэпитаксии на достаточно чистой поверхности практически для всех полупроводников объемные островки не образуются, а рост пленок идет либо за счет движения ступеней (ступенчато-слоевой рост), либо путем формирования и срастания двухмерных островков). Как будет показано ниже, напряжения также играют существенную роль в развитии 3D-островков и распределении их по размерам.

Определяющая роль упругой релаксации напряжений, приводящей к морфологической нестабильности поверхности пленок, была показана в работах [4, 5]. Основное положение предложенной авторами этих работ модели — то, что шероховатая поверхность напряженного слоя имеет меньшую суммарную энергию (энергия напряжений плюс поверхностная энергия) вследствие упругой релаксации напряжений в вершинах выступов. Увеличение поверхностной энергии из-за возрастания площади шероховатой поверхности является фактором, противодействующим развитию рельефа пленки, однако, как показано в работе [5], этот фактор только частично уменьшает энергетический выигрыш за счет релаксации. Чем больше рассогласование параметров решетки пленки и подложки, тем при меньшей толщине псевдоморфной пленки теряется ее морфологическая стабильность. Образование островков — крайнее проявление морфологичес-

кой неустойчивости напряженных пленок. Оно обычно наблюдается в системах с большим рассогласованием параметра решеток пленки и подложки ($\epsilon > 2\%$), типичными представителями которых являются Ge—Si и InAs—GaAs. Если поверхностную энергию новой фазы каким-либо способом уменьшить, потеря морфологической стабильности напряженной пленки возможна и при малых рассогласованиях. Так, в условиях контакта напряженной пленки с жидкой фазой, при котором поверхностная энергия пленки существенно меньше, чем поверхностная энергия границы раздела пленка—вакуум (или пар), наблюдается образование островков в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ —Si(001) при малых рассогласованиях: $x \sim 0,05$ ($\epsilon \sim 0,2\%$) [6]. Такие же малые упругие деформации привели к ветвлению формы островковой пленки в системе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ —GaAs(111)A, также сформированной в контакте с жидкой фазой, и разбиению ее на отдельные островки микрометровых размеров [7]. Работа [6] — единственный пример наблюдения образования бездислокационных островков на подложке с ориентацией (111), превышающих критическую толщину введения ДН, и, по-видимому, этот результат является следствием уменьшения поверхностной энергии пленки, контактирующей с жидкой фазой.

В соответствии с классическими представлениями (см., например, работу [8]), процесс образования новой фазы включает такие основные стадии, как зарождение центров новой фазы, их независимый рост и, наконец, развитие этих центров во взаимодействии друг с другом — так называемое освальдовское созревание (ОС). Это явление отражает позднюю стадию развития зародышей новой фазы во времени. Если цель исследований — получение островковой пленки (как в рассматриваемом случае), то этап ОС может явиться основным, определяющим форму распределения островков по размерам. Поэтому в литературе уделяется заметное внимание применимости модели ОС для анализа процессов самоорганизации квантово-размерных кластеров в системе Ge—Si (и других).

Первая всесторонняя теория ОС для образования кластеров (зерен) в объеме пересыщенных твердых растворов разработана в работе [9]. Позднее она была модифицирована применительно к поверхности [10]. В последнее время эта теория широко используется для объяснения процессов, наблюдаемых на поверхности полупроводников с помощью современной высокоразрешающей техники (см., например, работы [11–16]). Согласно этой модели, поздняя стадия развития (созревания) кластеров определяется взаимодействием зародышей, находящихся внутри пере-

сыщенного «моря» адсорбированных атомов (далее адатомов), через эффект Гиббса—Томсона (равновесное давление паров над криволинейной поверхностью зародыша должно быть выше). Островки малых размеров из-за более криволинейной поверхности (или основания кластера) уменьшаются и пропадают, а большие островки растут. Характерным признаком механизма ОС является непрерывное увеличение во времени среднего размера островка и рост уширения ненормированного распределения островков по размерам.

Эксперименты по наблюдению за развитием двухмерных островков Si на поверхности Si(100) хорошо согласуются с выводами модели ОС (см., например, работу [12]). На рис. 4.1 схематично представлено зарождение и формирование нового эпитаксиального МС в классическом представлении трех этапов [8]. В начальном состоянии (см. рис. 4.1, а) на поверхности подложки находится пересыщенный адсорбат (слой адатомов) атомов Si («море» адатомов), и на первом этапе происходит зарождение 2D-центров (см. рис. 4.1, б). Далее, наступает второй этап — этап независимого роста центров (см. рис. 4.1, в), в процессе которого пересыщение вокруг центров уменьшается, но последние еще не взаимодействуют, так как их диффузионные поля «питания» еще не перекрываются. Поэтому зарождение новых центров в местах, удаленных от уже образовавшихся островков, продолжается (см. рис. 4.1, в, центр справа). После того, как диффузионные поля перекрываются (см. рис. 4.1, г) и пересыщение между островками снижается, вероятность появления новых центров падает, наступает третий этап — этап коррелированного роста островков или ОС. Взаимодействие островков, по С. А. Кукушкину и А. В. Осипову, осуществляется через «обобщенное самосогласованное диффузионное поле» [8] (в рассматриваемом случае это адсорбат атомов Si). Большие островки растут, малые исчезают (см. рис. 4.1, д). Этот этап может продолжаться в течение длительного отрезка времени, если система замкнута, а количество адатомов меньше 1 МС [12]. Распределение островков по размерам является воспроизводимой функцией, существенно зависящей от ориентации подложки (см., например, работу [17]). В случае непрерывной подачи атомов на поверхность (открытая система) островки разрастаются до соприкосновения, и образуется сплошной МС (см. рис. 4.1, е).

Авторы работы [9] утверждали, в частности, что упругие деформации в зернах могут быть учтены и не изменяют по существу вида конечных распределений, так как являются фактором

2-го порядка. Действительно, в трехмерном случае [9] напряжения в 3D-зернах нового материала могут быть учтены как добавка к свободной энергии кластера, влияющая на скорость его зарождения и роста. Такой подход применен для расчетов развития двухмерных островков на поверхности подложки при ОС [18]. Однако исследования последних лет показали, что упругие деформации в эпитаксиальных пленках и возникающих 3D-островках являются ключевым и многозначным фактором, в большинстве случаев кардинально изменяющим картину классических механизмов фазообразования. Так, при росте Ge/Si и InAs/GaAs именно наличие этих деформаций приводит к переходу от послойного роста к образованию 3D-кластеров на поверхности подстилающего слоя Ge (или InAs), т. е. реализации механизма СК.

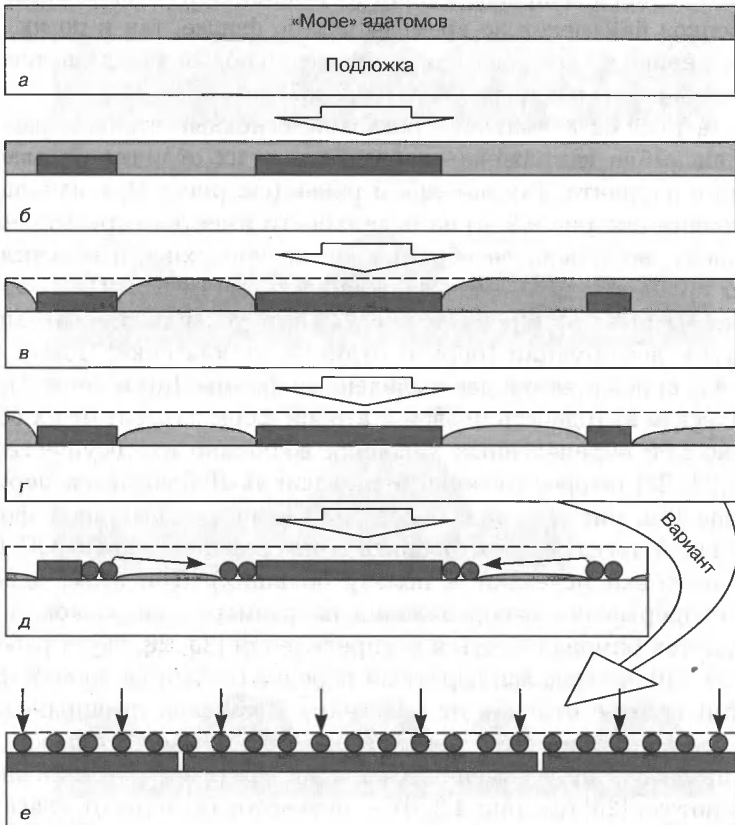


Рис. 4.1. Схема зарождения и формирования нового МС в классическом представлении по Кукушкину и Осипову [8] применительно к МЛЭ (например, кремний-на-кремнии)

Существенная неоднородность упругой релаксации островка по его высоте приводит к зависимости энергетического выигрыша от формы островка. Появляются несколько дискретных энергетически наиболее выгодных форм («hut», «dome», «superdome»). Упругие искажения в прилегающей области подложки по периферии кластера возрастают с увеличением размеров последнего, что изменяет закономерности присоединения атомов к кластеру, уменьшая его скорость роста [19–21]. Считается, что появление и увеличение связанного с этим барьера — одна из главных причин, сужающих распределение островков по размерам по сравнению с предсказанным теорией ОС (см., например, работу [20]). При некоторых условиях роль упругих деформаций и их релаксации в островках становится доминирующей, вплоть до установления квазиравновесного состояния, при котором ансамбль островков неизменен во времени как по форме, так и по их распределению по размерам и, следовательно, не описывается закономерностями модели ОС [16, 22–27].

На рис. 4.2 схематично показаны основные этапы образования ансамбля напряженных островков и их отличия от классического варианта. Так же, как и ранее (см. рис. 4.1), в начальном состоянии (см. рис. 4.2, а) на поверхности имеется пересыщенный адсорбат, но теперь он образовался на поверхности подстилающего (смачивающего) слоя напыляемого материала (Ge). Зарождение 3D-hut-кластеров (см. рис. 4.2, б) обусловлено релаксацией упругих деформаций (первое отличие от классики). Далее (см. рис. 4.2, в) появляются две выделенные формы: hut и dome. Энергетическая выгодность первой и второй форм зависит от их объема, но при определенных условиях возможно их сосуществование [22, 23] (второе отличие от классики). Наблюдается переток атомов (см. рис. 4.2, г) к более энергетически выгодной форме [28, 29], и тогда можно говорить о реализации модели ОС (малые островки исчезают в пользу больших). При этом, однако, нет непрерывного распределения по размерам островков, а наблюдается бимодальность в распределении [23, 28, 29]; в работах [25, 27, 30] наблюдался обратный переход от формы dome к форме hut (третье отличие от классики). Возможно квазиравновесное состояние системы, при котором размеры и форма кластеров практически не изменяются во времени при отсутствии внешнего потока [26] (см. рис. 4.2, д) — четвертое отличие от классики. Теоретически показано [31], что вероятность стабильного состояния ансамбля островков возрастает с увеличением анизотропии поверхностной энергии (ее повышением на фасеточных гранях

островков). При определенных условиях (близкое расположение островков) теоретически обосновано взаимодействие кластеров через перекрывающиеся поля упругих деформаций в подложке [1, 32, 33], что может способствовать упорядочению пространственного распределения островков на поверхности (пятое отличие от классики). Учет упругого взаимодействия через подложку в системе островков GeSi/Si позволил более адекватно описать результаты эксперимента [34].

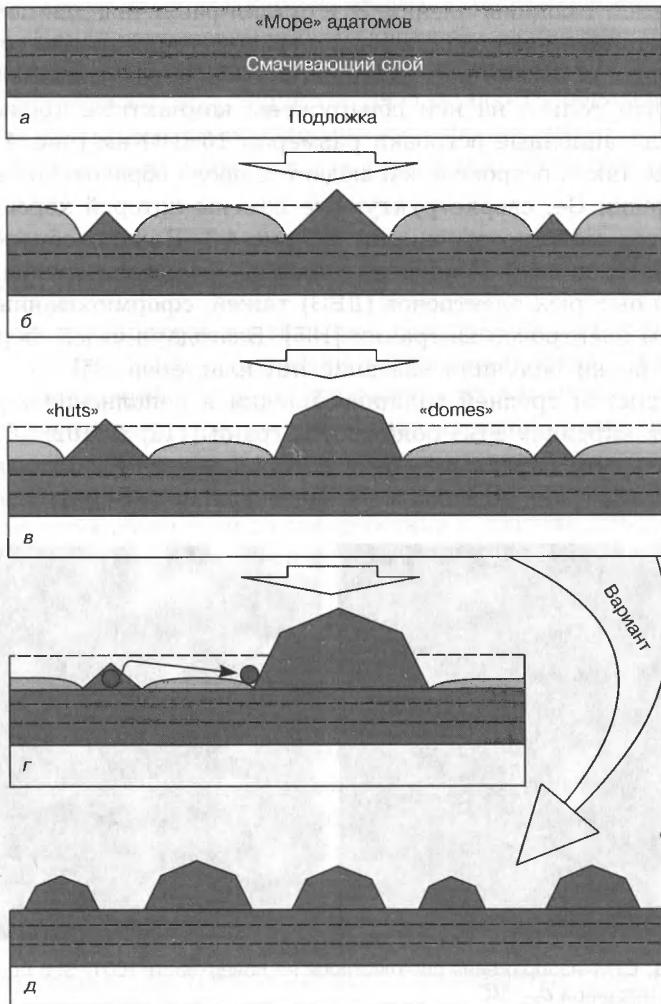


Рис. 4.2. Схема стадий формирования трехмерных островков в системе Ge—Si(001)

4.2. Рост и особенности упорядочения ансамблей нанокластеров Ge

4.2.1. Морфологические перестройки

В гетеросистемах Ge—Si экспериментально наблюдают несколько стадий эволюции островков в процессе увеличения эффективной толщины пленки. Эти стадии различны для подложек с ориентацией поверхности (001) и (111). С точки зрения создания квантовых объектов поверхность (001) является уникальной потому, что только на ней обнаружены компактные трехмерные бездислокационные островки размером 10–100 нм (рис. 4.3). Появление таких островков наблюдается после образования сплошной пленки Ge, сверхструктурные домены которой хорошо различаются между островками на рис. 4.3. Начало образования 3D-кластеров сопровождается возникновением на картинах дифракции быстрых электронов (ДБЭ) тяжелой, сформированных рассеянием электронов на гранях {105}. Благодаря своей форме такие островки получили название hut-кластеров [35].

С ростом средней толщины пленки в дополнение к граням {105} на картинах ДБЭ появляются грани {113} и {102}. (Следует отметить, что первая работа, в которой методом ДБЭ выявлены именно эти грани островков Ge на поверхности Si(001), выполне-

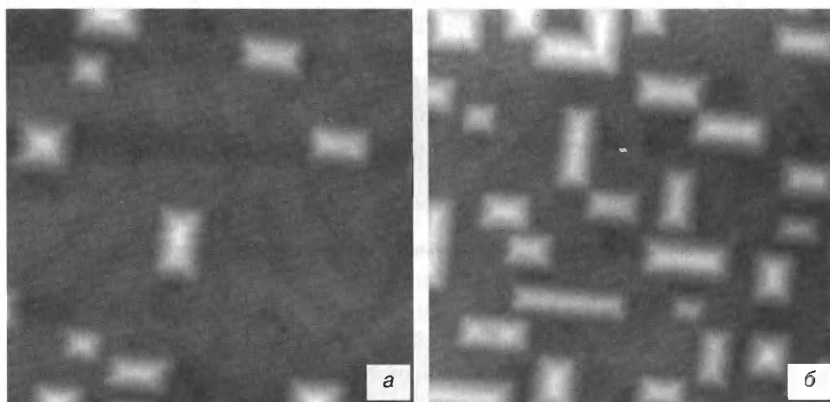


Рис. 4.3. СТМ-изображения hut-кластеров на поверхности (001) Si с подслоем Ge толщиной d_{eff} , МС:
а — 4,6; б — 8,0.
 $T_p = 300$ °С. Сторона кадра — 160 нм. Здесь и далее: СТМ — сканирующая туннельная микроскопия

на в ИФП СО РАН еще в 1987 г. [36]). Эта стадия роста характеризуется как формирование dome-кластеров. Переход от hut-кластеров размером в основании 15–20 нм к dome-кластерам (средние размеры 50–100 нм) сопровождается увеличением степени релаксации механических напряжений. По данным работы [37], материал в hut-кластерах упруго релаксирован в среднем на 20 %, тогда как в dome-островках из-за большего отношения высоты к основанию релаксация составляет более чем 50 %, при этом островки остаются по-прежнему когерентно сопряженными с подложкой. Как показывают многочисленные экспериментальные наблюдения, последней стадией развития морфологии и структуры островков $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ и (111) являются образование и быстрый рост трехмерных пластически деформированных островков с ДН в границе раздела с подложкой (см., например, работы [38–40]).

4.2.2. Эффекты упорядочения

Процесс упорядочения вызывает появление в системе островков предпочтительных значений их характеристик: размеров, формы, расстояний между островками и их взаимного расположения. Это является результатом минимизации суммарной свободной энергии системы. Наличие избранных характеристик должно проявляться в спектрах рассеяния и дифракции электронов и рентгеновских лучей при взаимодействии с поверхностью, содержащей наноструктуры, а также в электронных и оптических спектрах.

Распределению островков Ge по размерам в литературе уделено большое внимание, так как этот параметр системы КТ чрезвычайно важен для практического применения. Типичные распределения по размерам островков и диапазон нормированных среднеквадратичных отклонений $\sigma/\langle l \rangle$ ($\langle l \rangle$ — средний размер островка), характеризующих уширение распределений, схематически представлены на рис. 4.4. По данным работы [16], более узкие распределения наблюдаются для dome-островков со средними размерами 50–100 нм. (В работе [16] островки Ge выращивали методом химического осаждения в атмосфере водорода, который влияет на подвижность адатомов Ge). Более узкие распределения для dome-кластеров объясняются тем, что рост упругой деформации в подложке и основании кластера с увеличением размера последнего уменьшает скорость его роста (в противоположность развитию кластеров по механизму ОС).

Для hut-кластеров, получаемых методом МЛЭ, обнаружена аналогичная закономерность: скорость роста hut-кластера Ge уменьшалась с ростом его размера [21]. Это приводит к заметному сужению распределения островков по размерам. Оценка уширения распределений hut-кластеров Ge, изображенных на рис. 4.3, дает величину $\sigma/\langle l \rangle \sim 0,20 \div 0,25$, что заметно меньше, чем для hut-кластеров Ge (см. рис. 4.4, а), выращенных в среде водорода [15]. Наиболее однородное распределение островков Ge по размерам представлено в работе [41] ($\sigma/\langle l \rangle = 0,032$), и такие островки приведены на рис. 4.5, а. Столь узкое распределение, по утверждению авторов, получено благодаря тщательному подбору условий роста.

Среди других возможных путей улучшения однородности размеров островков можно выделить следующие:

- использование отклоненных подложек;
- применение специального метода организации одновременного синхронного зарождения кластеров [43].

Обоснованием этих путей могут служить следующие известные факты и рассуждения. В работе [13] продемонстрированы подробности перехода от 2D- к 3D-росту и начальные стадии образования hut-кластеров. 3D-островки появляются в заметно разное время, и зарождаются они на несовершенствах 2D-слоя Ge, что экспериментально подтверждает устоявшееся мнение о ге-

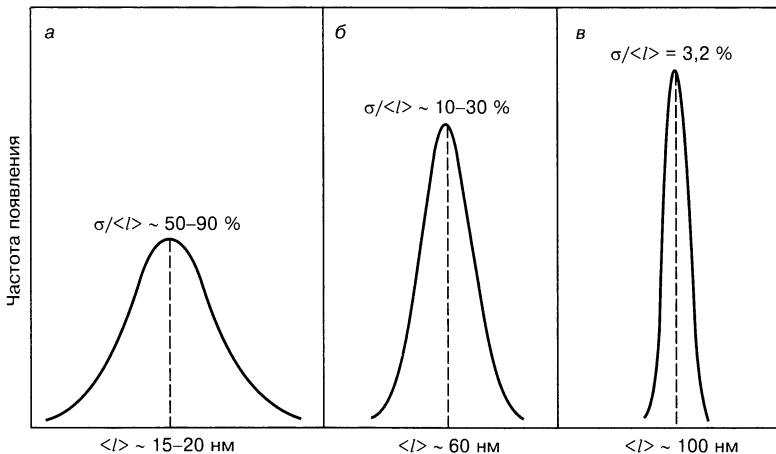


Рис. 4.4. Характерные среднеквадратичные отклонения ($\sigma/\langle l \rangle$) островков по размерам в системе Ge—Si:
 а — островки типа hut; б — dome [15]; в — распределение по данным работы [36].
 Распределения представлены схематично

терогенном зарождении кластеров. Следовательно, предварительное создание мест, предпочтительных для зарождения кластеров, может явиться полезным приемом для улучшения упорядочения последних. Предварительное упорядочение ступеней на плоскостях, разориентированных от (001), широко используется при создании массивов КТ в системе InAs—GaAs (см., например, работу [44] и ссылки в ней). При выращивании островков Ge-на-Si такой подход менее распространен, однако в работе [42] для улучшения упорядочения ступеней на 2D-стадии роста авторы использовали не только упорядочение ступеней, связанное с отклонением подложки от сингулярного направления, но и улучшили его путем предварительного наращивания многослойной напряженной СР GeSi/Si. В результате сообщается о получении островков Ge с однородностью их распределения как по высоте, так и по площади лучше 10 % с одновременным существенным пространственным упорядочением.

По данным работы [45], ширина распределения островков по размерам (InAs/InP) немонотонно зависит от скорости роста. Распределение становится уже с увеличением скорости, достигая минимума. Затем, при дальнейшем увеличении скорости роста, его ширина начинает вновь возрастать. Такое поведение подтверждает важность одномоментного гетерогенного зарождения. С увеличением скорости роста повышается вероятность зарождения островков в самом начале процесса, и вследствие этого островки растут в течение равного времени и имеют близкие размеры.

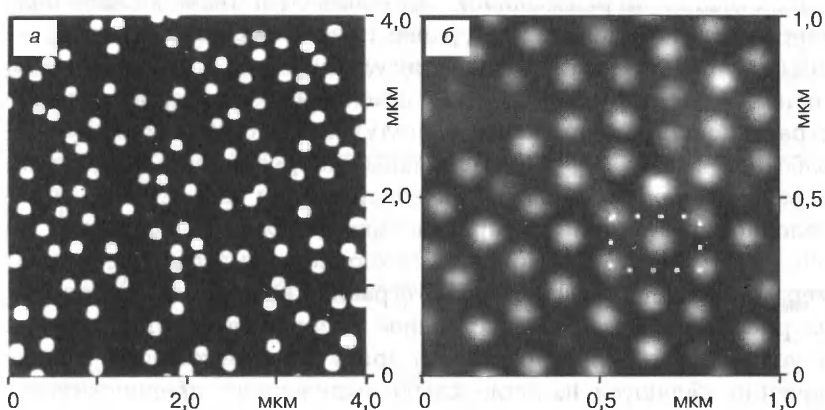


Рис. 4.5. Островки Ge на поверхности Si:
 а — сингулярная грань Si(001), специально подобранные режимы роста [41]; б — вицинальная грань Si(001), предварительно выращенная СР GeSi/Si [42]

Дальнейшее увеличение скорости роста приводит к тому, что пересыщение адатомов на поверхности становится настолько большим, что новые островки зарождаются непрерывно. В итоге момент зарождения вновь «размазывается» во времени, и распределение островков по размерам становится шире.

Возможно обеспечить почти одномоментное зарождение островков на всей поверхности подложки, создав в первый момент роста значительное пересыщение адатомов германия. Этого можно добиться, например, кратковременным увеличением плотности молекулярного пучка или кратковременным снижением температуры подложки. Эффект синхронизирующего воздействия периодических кратковременных изменений поверхностного пересыщения на двухмерное зародышеобразование обнаружен ранее при гомоэпитаксии кремния и германия. На основе этого эффекта разработан и практически реализован метод МЛЭ с синхронизацией зародышеобразования [43]. Позже предложен и теоретически обоснован оптимизированный метод синтеза таких квантово-размерных структур, как вертикальные СР, наносистемы из КП или КТ и т. п., при циклическом изменении пересыщения во время выращивания каждого атомного слоя пленки [46].

Упорядочение по площади — самая слабая форма упорядочения, что связано со слабостью взаимодействия островков на начальном этапе их формирования. Поэтому предварительное создание упорядоченных мест для зарождения нанокластеров является основным путем для получения их последующего пространственно упорядоченного состояния. Этот тезис хорошо подтверждается анализом двух ранее представленных картин распределения островков Ge на сингулярной и вицинальной (100) гранях Si (см. рис. 4.5). На рис. 4.6 приведены характеристики пространственного упорядочения, полученные статистической обработкой данных рис. 4.5: радиальные корреляционные функции, характеризующие вероятность обнаружения кластера на определенном расстоянии от произвольно выбранного островка. Из рис. 4.6 видно, что, несмотря на рекордно малый разброс по размерам островков [41], микрофотография которых представлена на рис. 4.5, а, их пространственное распределение практически неупорядочено. Свидетельствами присутствия некоторого упорядочения являются наличие слабо выделенного предпочтительного расстояния между ближайшими соседями, а также отсутствие 3D-центров на расстояниях меньше среднего по набору образцов (см. рис. 4.6, а). Пространственное распределение островков, приведенных на рис. 4.5, б, можно считать наиболее упоря-

доченным, наблюдавшимся в системе Ge—Si. Форма корреляционной функции на рис. 4.6, б свидетельствует о наличии ближнего порядка в первой и второй координационных сферах. Пространственное упорядочение островков возрастает с увеличением покрытия (отношения суммарной площади островков к площади подложки), что обусловлено минимизацией отталкивающих (repulsive) сил упругого взаимодействия между соседними островками [34, 47]. Поэтому наиболее пространственно упорядоченные массивы островков занимают большую часть площади подложки (см., например, рис. 4.5, б, где островки практически соприкасаются).

В работе [48] показано, что последовательное наращивание слоев с островками Ge, которые зарастаются материалом, согласованным с подложкой (Si), приводит к улучшению упорядочения островков как по их размерам, так и по площади. Возмущения полей упругой деформации от кластера проникают на разные расстояния в зарастающий слой в зависимости от объема конкретного островка и их локальной плотности. На поверхности зарастающего слоя создаются места преимущественного зарождения новых островков на следующем «этаже». Регулируя толщину зарастающего слоя, можно отфильтровывать влияние слабых островков. Такие исследования проведены как теоретически, так и экспериментально, и можно привести несколько идентичных примеров для системы $A^{III}B^V$ [49] и Ge—Si [48, 50]. Такие многослойные гетероструктуры с КТ имеют прикладное значение в связи с открывающимися новыми возможностями (например, электронная связь кластеров по вертикали, формирование трехмерных решеток, состоящих из островков-кластеров, часто называемых «искусственными атомами» [51, 52]).

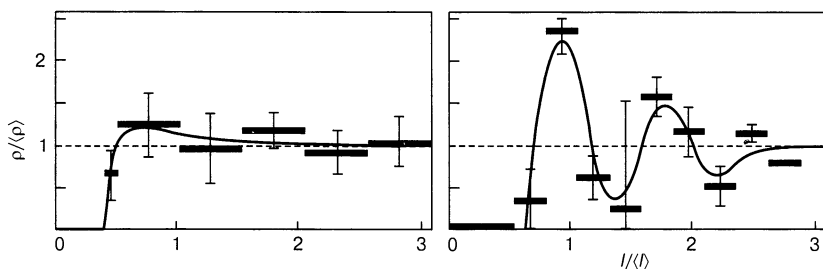


Рис. 4.6. Радиальные распределения нормированной плотности островков как функции нормированного расстояния от произвольно выбранной частицы (а, б) для микрофотографий, представленных на рис. 4.5, а и б соответственно

4.2.3. Размеры и плотность островков: возможности управления

На рис. 4.7 приведены характерные размеры hut- и dome-кластеров GeSi, возрастающие при увеличении содержания Si в твердом растворе GeSi [16, 30, 37, 53], а также теоретическая зависимость [54] периода волнистости поверхности пленки GeSi/Si(100), являющейся результатом упругой релаксации напряженного твердого раствора. С ростом доли Si напряжения в кластере уменьшаются, и необходимый выигрыш энергии за счет упругой релаксации островков наступает при их больших размерах. Исследования твердых растворов GeSi с большим содержанием Si весьма удобны для модельных экспериментов, позволяющих легко выяснить основные закономерности формирования островков вследствие их относительно больших размеров [37]. Однако практический интерес исследователей концентрируется на системах с размером наноструктур порядка 10 нм и менее (чистый Ge/Si), что в первую очередь обусловлено их оптическими свойствами. Плотность островков также имеет важное значение, поскольку отклик системы на внешнее воздействие напрямую связан с числом островков, а значит, и их плотностью. Оба этих параметра (размер и плотность) зависят от таких условий выращивания, как температура подложки и скорость роста. Понижение температуры роста так же, как и увеличение потока Ge, ведет к уменьшению диффузионной длины адатомов Ge на подложке. Следовательно, уменьшаются область сбора адатомов

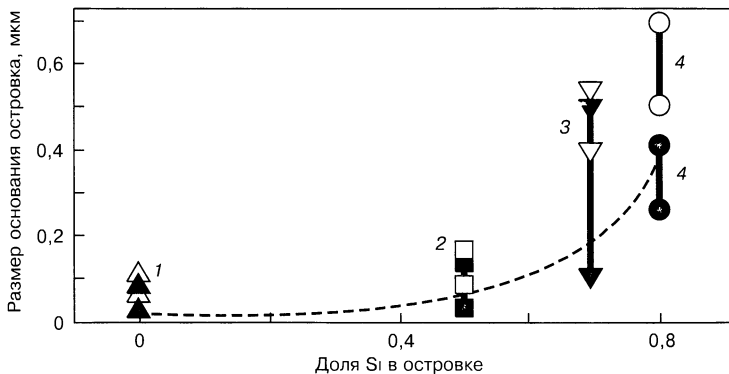


Рис. 4.7. Схема изменения размеров кластеров типа hut и dome с ростом доли Si в островке на основе данных из работ:

1 — [16]; 2 — [30]; 3 — [53]; 4 — [37].
 Пунктир — расчетный период волнистости поверхности напряженного твердого раствора GeSi, согласно работе [54]

для одного островка и его размеры, а плотность возрастает. Понижив температуру роста до $550\text{ }^\circ\text{C}$ и увеличивая поток Ge, можно варьировать плотность островков вплоть до 10^{10} см^{-2} [55]. Дальнейшее понижение температуры роста до $300\text{ }^\circ\text{C}$ позволило существенно повысить плотность нанокластеров Ge до $\sim 3 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ [56]. Используя Sb как поверхностно-активное вещество, понижающее поверхностную диффузионную длину адатомов Ge, достигли рекордно высокой на сегодняшний день плотности островков $\sim 5 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ [57].

4.3. Особенности создания гетероструктур Si—Ge с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии

Для любой гетероструктуры возможность или невозможность ее использования в СВЧ-транзисторе определяется прежде всего подвижностью и концентрацией двумерного электронного (или дырочного) газа, который формируется в области гетероперехода методом модуляционного легирования. Для получения высокой подвижности необходимы атомная гладкость гетерограницы при отсутствии в ней дислокаций, а также минимальный уровень фоновых (неконтролируемых) примесей. Кроме того, само формирование двумерного электронного или дырочного газа возможно лишь при условии, что в гетеропереходе реализуются разрывы зон нужной величины и знака. В отличие от гетеросистемы AlGaAs/GaAs, в которой рассогласование параметров решетки пренебрежимо мало, в гетероструктурах GeSi/Si упругие деформации играют определяющую роль в формировании электронных свойств гетероперехода и служат одним из основных инструментов зонной инженерии. Ниже кратко рассмотрены эти эффекты.

Кремний и германий являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны при комнатной температуре 1,124 и 0,665 эВ соответственно [58]. Кремний имеет 6 долин в зоне проводимости вблизи точки X зоны Бриллюэна, которые характеризуются двумя компонентами тензора эффективной массы: продольным $m_l/m_0 = 0,916$ и поперечным $m_t/m_0 = 0,19$. Эффективная масса проводимости составляет при этом $m_c/m_0 = 0,259$. Абсолютный минимум зоны проводимости германия располагается в точке L зоны Бриллюэна, и 4 долины имеют следующие компоненты тензора эффективной массы: $m_l/m_0 = 1,57$,

$m_i/m_0 = 0,087$ (эффeктивная масса проводимости Ge $m_c/m_0 = 0,118$). В соответствии с такой зонной структурой подвижности электронов в беспримесных кристаллах Si и Ge при 300 К составляют 1450 и 3900 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ соответственно. Изoэнергетические поверхности двух верхних валентных зон в Si и Ge, вырожденных в точке Г зоны Бриллюэна, анизотропны и не являются параболическими. Во многих случаях этими усложнениями пренебрегают и пользуются значениями эффeктивных масс легких (lh) и тяжелых (hh) дырок в сферическом приближении ($m_{lh}/m_0 = 0,159$, $m_{hh}/m_0 = 0,467$ для Si и $m_{lh}/m_0 = 0,0424$, $m_{hh}/m_0 = 0,316$ для Ge). Подвижности дырок в беспримесных кристаллах Si и Ge при 300 К составляют 450 и 1900 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ соответственно.

Перераспределение заряда валентных электронов на гетерогранице приводит к формированию дипольного слоя, а упругие деформации сдвигают и расщепляют соответствующие энергетические уровни. Необходимые расчеты выполнены в работе [59] и представлены на рис. 4.8 для псевдоморфных пленок Ge на подложке Si(001) и Si на подложке Ge(001). Из рис. 4.8 видно, что расположение зон благоприятствует созданию двухмерного дырочного газа в псевдоморфных пленках Ge (или твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$), выращенных на подложке Si, и двухмерного электронного газа в псевдоморфных пленках Si, выращенных на подложке Ge (или $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$). Очевидно также, что гигантские сдвиговые деформации приводят к гигантским изменениям в зонной структуре. Так, ширина запрещенной зоны в псевдоморфной пленке Si на подложке Ge в два раза меньше, чем в объемном недеформированном кристалле. Сказанным, однако, не исчерпывается влияние деформации на электронные свойства гетеропереходов Si—Ge. Одновременно со снятием вырождения валентных зон в точке Г двухосное сжатие псевдоморфной пленки Ge (или $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$) на подложке Si приводит к существенному изменению дисперсионной зависимости $E(k)$. В частности, эффeктивная масса «тяжелых» дырок в валентной зоне $E_{v_2}^{\text{Ge}}(hh)$ (см. рис. 4.8, б) оказывается меньше эффeктивной массы «легких» дырок в валентной зоне $E_{v_1}^{\text{Ge}}(lh)$. Другими словами, дырки, которые были тяжелыми в объемном недеформированном германии, становятся легче легких в псевдоморфном слое. Поскольку при комнатной температуре в широком диапазоне концентраций носителей заряда подвижность обратно пропорциональна квадрату эффeктивной массы, то выигрыш в подвижности при прочих равных условиях достигает одного порядка величины в псевдоморфных пленках $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ [60].

Упругие деформации растяжения в псевдоморфных пленках Si на релаксированных буферных слоях $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (001) способствуют увеличению подвижности электронов за счет расщепления шестикратно вырожденной зоны проводимости на два изоэнергетических эллипсоида с большой осью, перпендикулярной к направлению тока, и 4 эллипсоида, лежащих в плоскости двумерного электронного газа. Такая реконфигурация зонной структуры приводит к существенному уменьшению междолинного рассеяния на f -фононах, вызывающего изменение направления квазиимпульса электронов на 90° , но не затрагивает значительно более слабое междолинное рассеяние на g -фононах, приводящее к изменению направления квазиимпульса электронов на 180° . Совокупность перечисленных факторов обеспечила получение подвиж-

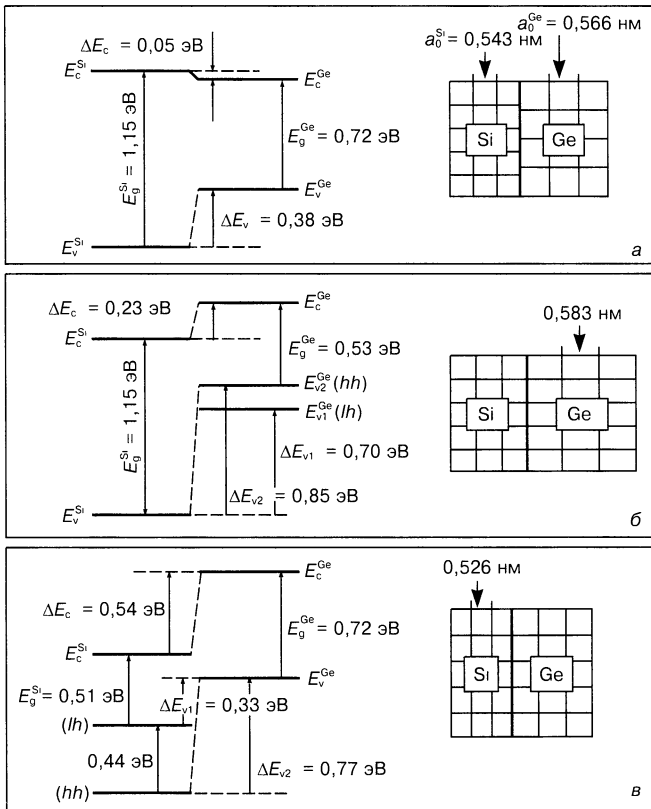


Рис. 4.8. Зонные диаграммы гетероперехода Ge—Si: *а* — без учета упругих деформаций и дипольных эффектов; *б* — для псевдоморфных пленок Ge на подложке Si(001); *в* — Si на подложке Ge(001)

ности электронов в канале до $2900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и дырок до $1800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [61], что, в свою очередь, позволило создать полевые транзисторы, работоспособные до частот 70–80 ГГц.

Преимущества гетеропереходов GeSi/Si по сравнению с традиционным кремнием настолько велики, что ведущие производители интегральных схем уже объявили об использовании псевдоморфных гетероструктур Si/GeSi/Si в своих технологических маршрутах по выпуску чипов для СВЧ-электроники и схем памяти с использованием КМОП-технологии [62].

4.4. Искусственные подложки

Для создания различных полупроводниковых приборов, использующих весь спектр полупроводниковых материалов, технология эпитаксиального наращивания которых достаточно хорошо отработана, желательно иметь набор подложек, базирующихся на Si и GaAs и обеспечивающих выращивание гетероструктур с различными параметрами решетки. Такие подложки часто называют искусственными (artificial substrates). Таким образом, под *искусственной подложкой* принято понимать некую гетероструктуру, выращенную эпитаксиально на коммерческой подложке Si (или GaAs) и имеющую новое потребительское качество: совершенную кристаллическую структуру и гладкость поверхности, мало отличающиеся от базовой подложки, но другой параметр решетки. Это позволяет создавать приборные гетероструктуры на основе пленок твердых растворов (или соединений $A^{III}B^V$) с улучшенными характеристиками.

Простое выращивание пленок GeSi на подложках Si не привело к успеху, так как количество прорастающих дислокаций (ПД) в таких пленках резко возрастает с ростом доли Ge. Характерная плотность ПД в пленках постоянного состава и ее зависимость от состава x по литературным данным [63—65] представлены на рис. 4.9. Большая плотность ПД обусловлена большой плотностью коротких ДН, каждая из которых связана с поверхностью слоя парой ПД (arms). По данным работы [64], даже на начальной стадии пластической релаксации, не превышающей 1%, плотность ПД в подобном образце находится на уровне $N_{\text{TD}} \sim 10^7 \text{ см}^{-2}$, а к концу пластической релаксации возрастает до 10^8 см^{-2} (соответственно нижний и верхний пятиугольники на рис. 4.9). Положительные результаты по изготовлению искусственных подложек с относительно малой плотностью ПД достигнуты в основном на гетероструктурах с плавным изменением параметра решетки.

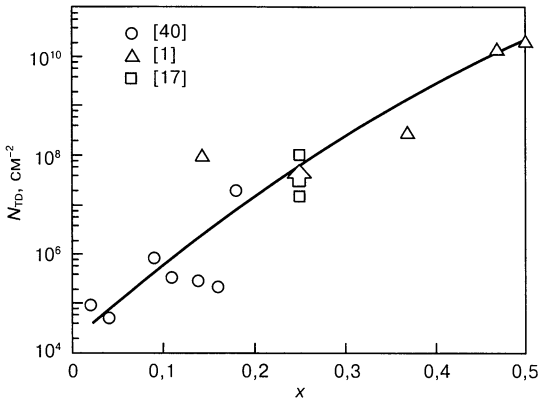


Рис. 4.9. Плотность ПД N_{TD} в пленках $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$ постоянного состава в зависимости от концентрации Ge x

4.4.1. Буферные слои с изменяющимся параметром решетки

Метод роста буферного слоя с переменным параметром решетки и со ступенчато либо линейно нарастающим содержанием новой компоненты твердого раствора известен давно.

За последние более чем 20 лет это наиболее удачный способ выращивания совершенных полупроводниковых пленок на подложках с иным параметром решетки. Так, например, он применяется для изготовления светодиодных матриц на гетероструктурах GaAsP/GaAs в промышленных масштабах. Практически все светодиодные индикаторы изготавливают на этом материале. Основополагающие работы по этим гетероструктурам опубликованы еще в конце 60-х гг. XX в. [66, 67]. Разница параметров решеток пленки GaAsP и подложки GaAs в рассматриваемом случае не превышала $\sim 1,5\%$, что определялось прямозонной частью твердого раствора GaAsP, необходимой для создания эффективных светодиодов.

В последние 10–15 лет проводятся аналогичные разработки по созданию буферных слоев GeSi/Si. Совершенные гетероструктуры на основе GeSi/Si позволяют существенно улучшить свойства приборов, традиционно изготавливаемых на подложках Si (подробности можно найти в недавних обзорах [68–70]). Еще одной заманчивой особенностью таких гетероструктур является их возможное использование в качестве искусственных подложек для роста GaAs: в перспективе это может привести к совмещению приборов, изготавливаемых на основе кремниевой техноло-

гии, с оптоэлектронными приборами, основным материалом для которых является GaAs. Ключевым элементом такого совмещения являются буферные слои на основе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, позволяющие создавать на их поверхности полностью релаксированные совершенные слои твердого раствора GeSi с x вплоть до 1,0. Изучению особенностей выращивания таких буферных слоев и их структурных характеристик посвящено большое количество работ (см., например, [71–78]).

Рассмотрим преимущества обсуждаемого подхода. Так как градиент состава выбирается малым ($< 0,5\%$ деформаций на 1 мкм), только небольшие упругие деформации присутствуют в буферном слое в каждый момент времени. Отсюда следует, что:

- слои не содержат больших остаточных напряжений, если рост осуществляется при достаточно высоких температурах;
- все дислокации, вводимые в буферный слой, являются 60° -ными дислокациями скольжения. (Дислокационные сегменты, ответственные за компенсацию разности параметров решетки пленки и подложки, расположены в разных плоскостях буферного слоя. Поэтому взаимодействие между ними сведено к минимуму и не препятствует их скольжению);
- ПД могут скользить к краям шайбы, так как эффективное скалывающее напряжение в градиентном слое поддерживается на определенном уровне.

В результате интенсивных исследований эффекта пластической релаксации напряженных пленок применительно к буферным слоям с переменным параметром решетки в гетеросистемах GeSi/Si намечался прорыв в создании различных полупроводниковых приборов на основе буферных слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с x до 0,3 (см., например, обзоры [69, 70] и цитируемую в них литературу).

К сожалению, при изменении и ужесточении требований к гетероструктурам преимущества переходных слоев с меняющимся параметром решетки переходят в их недостатки. Как уже говорилось выше, градиент состава $< 0,5\%$ деформаций на 1 мкм, следовательно:

- буферные слои должны быть толстыми (>1 мкм), что увеличивает время роста и потребление расходуемых материалов. (В работе [79], посвященной прогнозу широкого применения гетероструктур, отмечено, что тонкий буферный слой ~ 100 нм был бы идеальным с экономической точки зрения);
- возникает поверхностная шероховатость, накапливающаяся с толщиной и достигающая 15–20 нм, — а это серьезная проблема для использования слоев в современных технологиях;

- плотность дислокаций 10^6 – 10^7 см⁻², обнаруживаемая в твердых растворах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с x , близкими к 1,0, достаточно велика.

Поверхностная шероховатость — одна из основных причин роста плотности ПД при больших x . К такому заключению пришли исследователи, занимавшиеся изучением кристаллических свойств переходных слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ в интервале составов вплоть до $x = 1,0$ [75]. Такой же вывод был сделан и для гетероструктур $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ [80]. В ряде работ (см., например, [72]) повышенную плотность ПД в твердых растворах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, близких по составу к чистому Ge, связывают со стопорением разбегающихся ветвей ДН на крутых участках шероховатой поверхности, обосновав тем самым один из главных на сегодня путей улучшения структурного совершенства буферных слоев с переменным параметром решетки — строгое поддержание двухмерного роста буферного слоя. Для этого использовали изящный, но практически вряд ли широко применимый способ химико-механической полировки твердого раствора промежуточного состава, в результате которой улучшается планарность поверхности [76]. Именно так была доказана положительная роль гладкой поверхности растущего буферного слоя: в твердых растворах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с x , близким к 1,0, плотность ПД понизили на порядок и создали фотоприемные устройства на их основе [77]. В работе [72] обнаружено, что на отклоненных от сингулярной грани (001) подложках Si буферные слои GeSi более гладкие и, следовательно, имеют более высокие структурные свойства. Обнаруженная закономерность сразу же была использована для создания гетероструктуры GaAs/GeSi/Si с высокими электрофизическими параметрами в слое GaAs [81].

4.4.2. Мезаподложки

Наиболее близким к описанному методу борьбы с ПД является метод использования так называемых мезаподложек (patterned substrates). Еще в 1989 г. авторы работы [82] убедительно доказали, что уменьшение линейных размеров мезаобласти, приводящее к укорочению длины линий ДН, фиксирующихся на стенках мезы, способствует уменьшению их взаимодействия и расщепления. Это повышает критическую величину появления первых ДН h_c , что было показано экспериментально. Одновременно следует ожидать уменьшения плотности ПД по той же причине: из-за уменьшения взаимодействия ДН. Несмотря на то, что со времени публикации статьи [82] прошло ~15 лет, заметного про-

гресса в этом направлении не наблюдается [83–85], возможно потому, что, в конечном итоге, необходимо строгое совмещение планарной технологии с искусственными подложками, изначально имеющими мезаструктуру.

4.4.3. Дислокационные фильтры

Фильтрующие свойства отдельных напряженных слоев и напряженных СР по отношению к ПД известны давно. Они основаны на эффекте изгиба ПД под действием тангенциально направленных сил. В результате ПД, скользя к краю эпитаксиального слоя, формирует вдоль границы раздела «напряженный слой — предыдущий слой» линию ДН. Представляется вполне логичным использовать для понижения плотности ПД не один напряженный слой, а их систему — напряженную СР [86]. В работе [87] СР на основе InGaAs/GaAs использовали как дислокационный фильтр в гетероструктуре GaAs/Si и показали, что при этом плотность ПД уменьшается на порядок.

В обзорной работе [71] проанализирован этот способ понижения плотности ПД и сделан вывод о его слабой эффективности в системах, имеющих большую плотность ПД. Объясняется это тем, что в таких системах (например, Ge/Si) дислокации, скользящие в большом количестве к границам эпитаксиального слоя, взаимодействуют, что приводит к их стопорению и мультипликации, и в результате понижение их плотности не превышает одного порядка. Тем не менее имеет место определенная активность в использовании напряженных слоев СР, а также короткопериодных СР как дислокационных фильтров (см., например, работы [88, 89]). Применение одиночных слоев также дает неплохие результаты по понижению плотности ПД. Так, в работе [90] описано выращивание твердого раствора $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}/\text{Si}(001)$ через промежуточные слои с 10, 15, 20 и 25 % Ge. Плотность ПД в верхнем слое составляла 10^7 см^{-2} . После того, как в каждый промежуточный слой твердого раствора GeSi был «вставлен» согласованный с ним тройной твердый раствор GeSiC, плотность ПД снизилась до значения менее 10^5 см^{-2} . Авторы предполагают, что в процессе промежуточных отжигов такой гетероструктуры ПД, скользящие к периферии слоев, изгибаются вследствие их более медленного движения сквозь слой GeSiC и залегают в основном вдоль границ раздела между согласованными по параметру решетки твердыми растворами GeSi и GeSiC.

4.4.4. Факторы, влияющие на процесс упорядочения

Ранее отмечалось, что морфология поверхности, на которой формируются 3D-островки, играет существенную роль и может использоваться как управляющий фактор, способствующий упорядочению островков как по размерам, так и по их пространственному распределению. Управление параметрами поверхности может быть осуществлено следующими путями:

1. Использование подложек, отклоненных от поверхности (001), и связанных с этим различных способов упорядочения ступеней, являющихся в дальнейшем шаблонами для зарождения островков [91–97].

2. Использование поверхностно-активных добавок (сурфактантов), модифицирующих поверхностные характеристики (поверхностную энергию, длину диффузии адатомов) как подложки, так и эпитаксиального слоя [98–102].

3. Создание на поверхности подложки микрострессоров, инициирующих зарождение островков в определенных местах [103–105].

4. Применение литографии: создание окон на подложке, ограничивающих область сбора адатомов в островок и отделяющих островки друг от друга [106, 107].

5. Формирование с помощью фотолитографии фасеточных граней, локализирующих места зарождения островков Ge [108, 109].

Каждое из этих направлений получило свое развитие, но исследования находятся в стадии активного поиска. Поэтому только обращаем внимание читателя на эти направления, не анализируя их подробно.

4.4.5. Si—Ge-наноструктуры с квантовыми точками

Важным примером гетероструктур, содержащих слои, находящиеся в упруго деформированном бездефектном состоянии, являются напряженные СР GeSi/Si и наноструктуры с КТ. Несмотря на большую разницу параметров решеток, они привлекают внимание технологов ввиду больших успехов, достигнутых в создании новых перспективных приборов с использованием квантовых эффектов. Создаются фотоэмиссионные и фотоприемные кремний-германиевые устройства — пример успешной конку-

ренции Si-CP с традиционными оптоэлектронными материалами, такими как соединения $A^{III}B^V$. Интерес к нанокластерам Ge в Si связан с рядом обстоятельств, а именно:

- разработана технология получения достаточно однородного по размеру массива нанокластеров Ge;
- размеры нанокластеров удалось уменьшить до значений, обеспечивающих проявление эффектов размерного квантования и электрон-электронного взаимодействия вплоть до комнатной температуры;
- разработанные методы совместимы с существующей кремниевой технологией изготовления дискретных приборов и схем.

Такие разработки, считавшиеся до последнего времени «научной экзотикой», могут привести к настоящей революции в кремниевой интегральной технологии.

До 1992 г. основным способом создания структур, в которых удалось добиться размерного квантования носителей заряда, была фотолитография с присущим этому методу ограничением на минимальные размеры. Обнаружение эффекта упорядочения в массивах нанометровых островков в гетеросистемах Ge/Si и InAs/GaAs позволило получать бездефектные КТ предельно малых размеров (10–100 нм) с плотностью 10^{10} – 10^{11} см⁻² и привело к более четкому выявлению атомоподобного характера электронных и оптических спектров этих объектов. После первых публикаций начался бурный рост исследований механизмов образования напряженных островков и особенностей их упорядочения, поскольку это открывает возможность создания массивов бездефектных (без ДН) трехмерных объектов нанометровых размеров, перспективных для практического применения в нанoeлектронике.

Развитию и современному состоянию представлений об упорядочении ансамблей КТ при гетероэпитаксии посвящены обзоры [110, 111]. В этих работах рассмотрены движущие силы и основные механизмы эволюции и упорядочения нанобъектов в гетеросистемах с большим несоответствием параметров решеток при МЛЭ и термообработке. Проведен анализ экспериментальных наблюдений кластерообразования и самоорганизации наноструктур Ge/Si на поверхности Si, а также обсуждены возможные пути повышения упорядочения, уменьшения размеров и увеличения плотности КТ Ge. Приведены также оригинальные результаты исследований электронных и оптических свойств гетероструктур и многослойных композиций с КТ Ge.

4.4.6. Эффекты упорядочения при формировании наноструктур на основе SiGe/Si

Формирование квантовых объектов на поверхности (001).

Возможно формирование островков различной формы. (В различных статьях формы этих островков называются по-разному: dome-кластеры, трехмерные островки и т. д.). Экспериментальные данные о состоянии поверхности пленки Ge при росте на поверхности Si(001) [112] представлены на рис. 4.10 в виде структурно-фазовой диаграммы. Детальный механизм роста таких островков, hut- и dome-кластеров, исследован в работах [21, 113], соответственно.

Гетероэпитаксиальный рост по механизму СК приводит к самоформированию объектов, которые могут быть квантово-размерными. К сожалению, малый разброс размеров и расстояний между этими объектами можно получить только в специальных режимах. В последнее время появился ряд работ, где снижаются эти разбросы.

В работе [114] проанализированы зависимость рельефа пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на Si(001) от разориентации исходной поверхности Si относительно точной кристаллографической ориентации (рис. 4.11). На подобной поверхности возникает лестница ступеней атомарной высоты, отстоящих друг от друга на три и более межатомных расстояний. Такие ступени называются вициналиями, а поверхность — вицинальной. Также рассмотрены особенности рас-

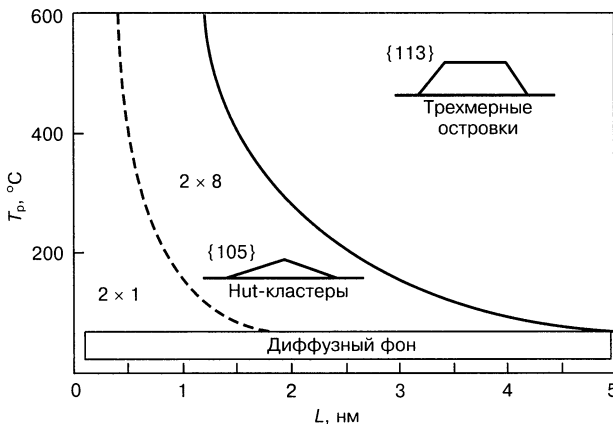


Рис. 4.10. Структурно-фазовая диаграмма поверхности гетеросистемы Ge/Si(001) [112].

T_p — температура роста; L — толщина пленки

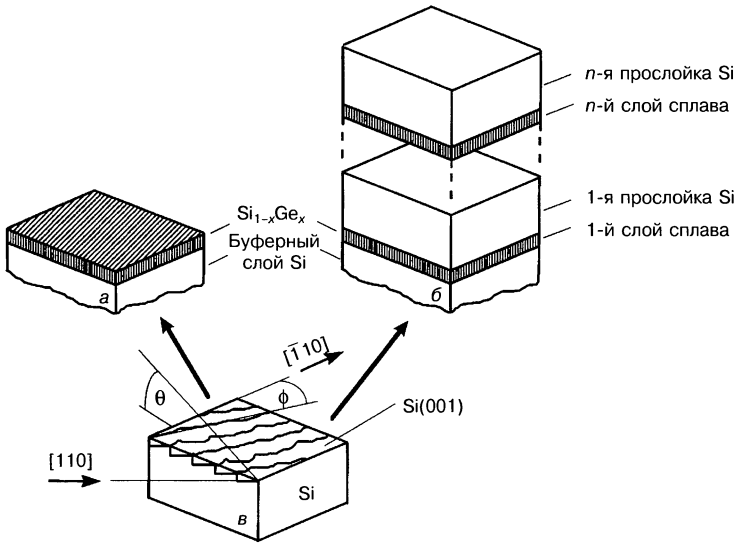


Рис. 4.11. Схема ориентации вицинальной подложки Si(001). Полярный угол разориентации θ определяет среднее расстояние между ступенями подложки, азимутальный угол разориентации ϕ — глобальное отклонение направления ступеней относительно плотноупакованного направления $[\bar{1}10]$ $[114]$
 а — одиночный слой сплава; б — многослойная пленка из n слоев, в — одиночная прослойка Si

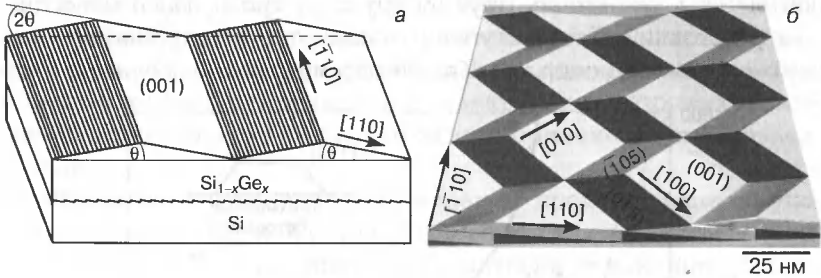
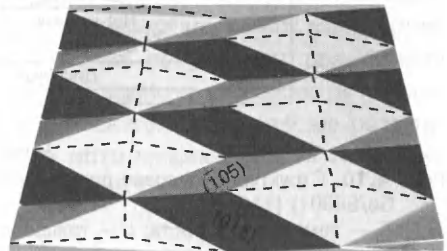


Рис. 4.12. Трехмерная схема диаграммы пленки $\text{Ge}_{0.45}\text{Si}_{0.55}$ толщиной 2,5 нм на подложке Si(001):
 а — $\theta = 0,4^\circ$, $\phi = 0$, б — $\theta = 4^\circ$, $\phi = 0$ $[116]$

Рис. 4.13. Ориентация островков пленки $\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ толщиной 2,5 нм, выращенной на подложке Si(001), $\theta = 4^\circ$, $\phi = 0$ $[114]$



пределения островков GeSi в многослойной структуре (до 40 би-слоев) с прослойками Si [114]. Эту структуру выращивали на vicинальных поверхностях Si(001) методом МЛЭ при 550 °С со скоростью осаждения 0,055 нм/с. Причем толщина слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ составляла 2,5 нм, а толщина прослоек Si — 10 нм.

В зависимости от углов θ и ϕ являются выгодными или рябь, однородная в одном направлении (рис. 4.12, а), или островковая структура с ромбическими (рис. 4.12, б) либо треугольно-шестиугольными гранями (рис. 4.13). В работе [116] создана теория только для регулярного строения, хотя из АСМ-изображений [114] видно, что процесс стохастический. Также в работах [114–116] рассмотрены явления «прореживания» островков в многослойных структурах с буферными слоями Si.

На рис. 4.14 показаны изменения, происходящие с конфигурацией пленки GeSi при МЛЭ-росте: хорошо заметно увеличе-

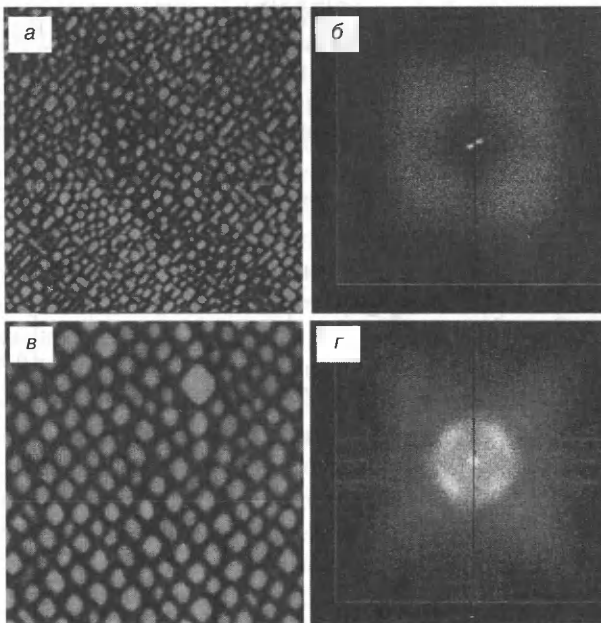


Рис. 4.14. АСМ-изображения (а, в) и двухмерные функции распределения (б, г) первого (а, б) и двадцатого слоя (в, г) $\text{Ge}_{0,75}\text{Si}_{0,25}/\text{Si}(001)$, полученного с помощью МЛЭ [114]:

а, в — размер серой шкалы 5 и 20 нм соответственно; в, г — 20-й слой 2,5 нм $\text{Ge}_{0,75}\text{Si}_{0,25}/10,0$ нм Si

Размер изображения 1×1 мкм², [110] — направление вдоль оси X; $[\bar{1}10]$ — вдоль оси Y; углы разориентации подложки $\theta = 0,25^\circ$, $\phi = 25^\circ$; среднее расстояние между группами ступеней ~ 600 нм. Пределы спектра от -50 до 50 мкм⁻¹; размер, на котором рассчитан Фурье-образ, 5×5 мкм²

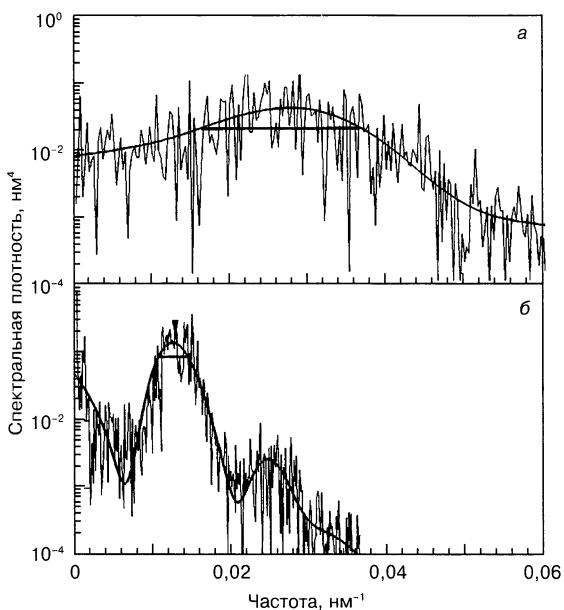


Рис. 4.15. Разрезы двумерных функций распределения по направлению [010] для 1-го (а) и 20-го (б) слоя [114]

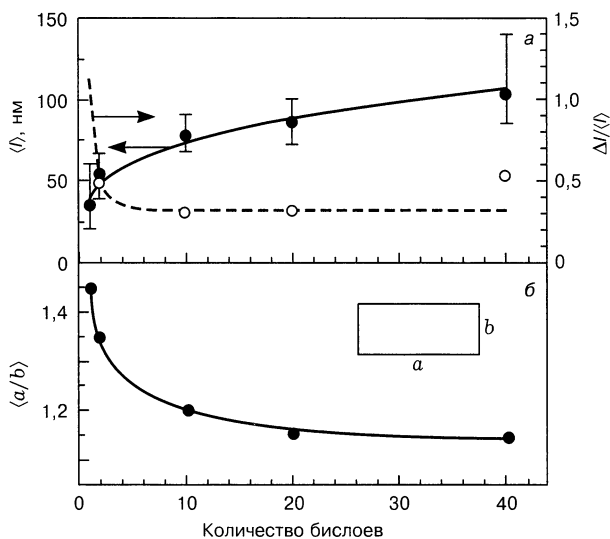


Рис. 4.16. Эволюция параметров, характеризующих островки как функции номера слоя [114]:
 а: 1 — изменение среднего размера островка $\langle l \rangle$ вдоль $\langle 100 \rangle$; 2 — относительного среднеквадратического отклонения $\Delta l / \langle l \rangle$ этого размера;
 б — изменение среднего отношения сторон оснований кластеров $\langle a/b \rangle$

ние размера зерен и уменьшение плотности их числа. На рис. 4.15 приведен срез двухмерного распределения для 1-го и 20-го слоев $\text{Ge}_{0,75}\text{Si}_{0,25}$. На рис. 4.16 изображена эволюция параметров, характеризующих островки, от слоя к слою.

В работах [114, 116] такие изменения считали самоорганизацией, приводящей к формированию СР КТ, называли их «прореживанием» («thinned out») и полагали, что они обусловлены механизмом снижения упругих деформаций. Однако в более ранней работе [115] прореживание связывали с механизмом образования зародышей новой фазы, но не рассматривали динамику роста и коллапсирования их. По-видимому, такое предположение более правильно. При этом стоит отметить, что процесс формирования СР КТ имеет очень много общего с хорошо известным процессом ОС [117], например, с динамикой поведения преципитатов кислорода в приповерхностном слое Si или при SIMOX- и SIMON-процессах. В этих теориях существует зависимость вероятностей захвата новых атомов кластером и ухода атома из кластера от размера кластера. Первое растет, а второе падает с ростом размера кластера. Это приводит к подавлению малых кластеров большими. После выращивания буферного слоя Si, его поверхность структурирована относительно деформации растяжения и сжатия, причем это структурирование является отражением конфигурации островков GeSi под этим слоем. Вероятность нового зародышеобразования различна для областей с разными деформациями, что может приводить к снижению числа зародышей на единицу площади. Побочным эффектом этого является увеличение среднего размера кластеров, поскольку то же количество вещества должно сесть на меньшее количество зародышей. При повторении этого процесса на следующем слое число зародышей продолжает снижаться, что, в конечном итоге, приводит к структуре, представленной на рис. 4.14, в. Это аналогично тому, что мы видим на рис. 4.17 [117]. Поэтому, вероятно, не вполне корректно называть эти процессы самоорганизацией и автоупорядочением.

Аналогичный процесс наблюдали и при выращивании многослойной структуры на грани (113) Si [50], только здесь островки имели четко выраженную вытянутую форму (рис. 4.18, а и б). Также было обнаружено снижение разориентации островков относительно друг друга (рис. 4.18, в и г).

Авторы работы [118], используя химическое осаждение Ge из газовой фазы в сверхвысоком вакууме (ultrahigh vacuum chemical vapor deposition) на Si(001), получили структуры

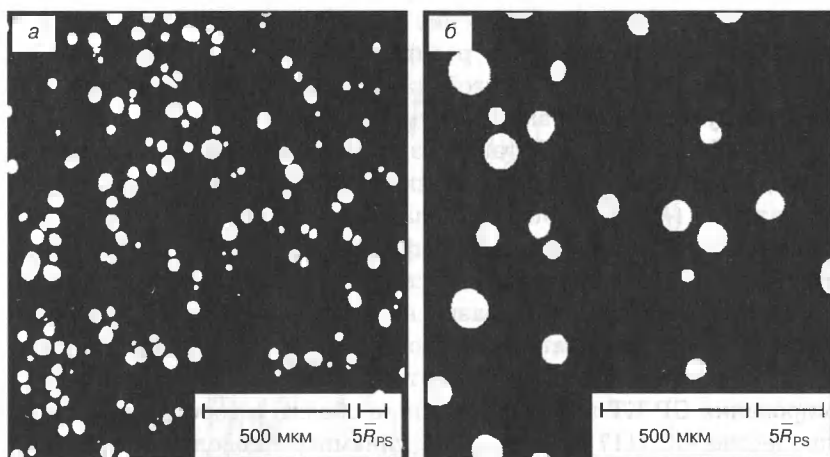


Рис. 4.17. Примеры типичного ОС — микроструктура золя после укрупнения в течение 880 (а) и 36600 с (б). \bar{R}_{PS} — средний радиус частиц в плоском сечении [117]

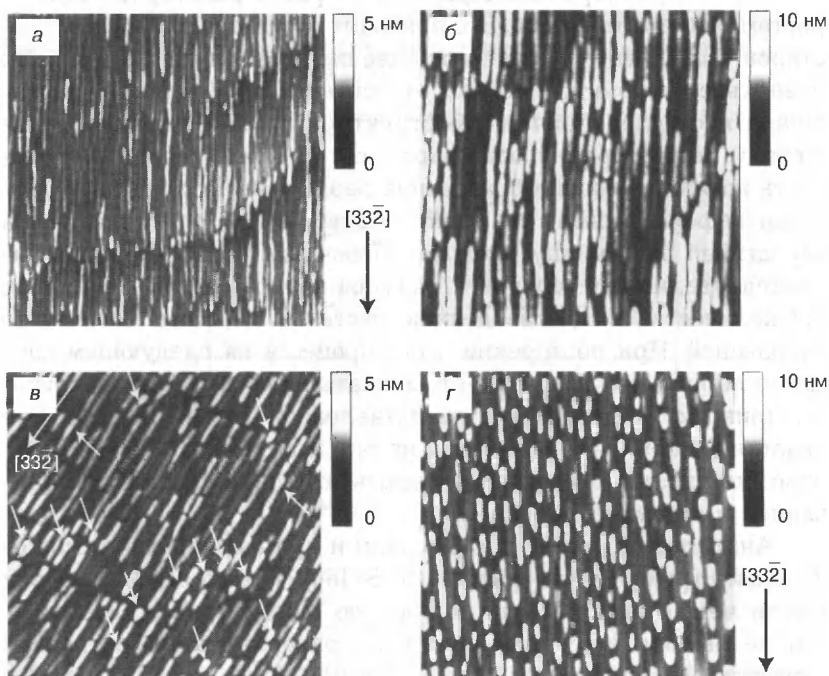


Рис. 4.18. АСМ-изображения островков Ge, выращенных при 400 (а, б) и 450 °С (в, г) на Si-подложке (а, в) на 11 (б) и 5 (г) быслях Ge-островков/Si-прослоек. Изображение размером $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ [50]

(рис. 4.19), идентичные структурам, описанным в работе [115]. Эти структуры представляют собой 10 бислоев Ge—Si (рис. 4.20), в которых наблюдается вертикальная самоорганизация (в каждом последующем слое островки появляются в том же месте, что и в предыдущем). Процесс СК не доводится до конца и остается так называемый «смачивающий слой».

Сходное изменение структуры островков наблюдали при термическом отжиге слоев GeSi, как, например, в работах [25, 119], где получены квантовые объекты в GeSi/Si(001) химическим осаждением из газовой фазы с последующим термическим отжигом. В работе [119] (рис. 4.21) осаждали $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$ и $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$, отжиг проводили в диапазоне от 400 до 900 °С. В работе [25] осаждали чистый Ge при температуре 650 °С, образцы отжигали при этой же температуре. Изменяя температуру отжига, можно управлять размерами и расстояниями между квантовыми объектами.

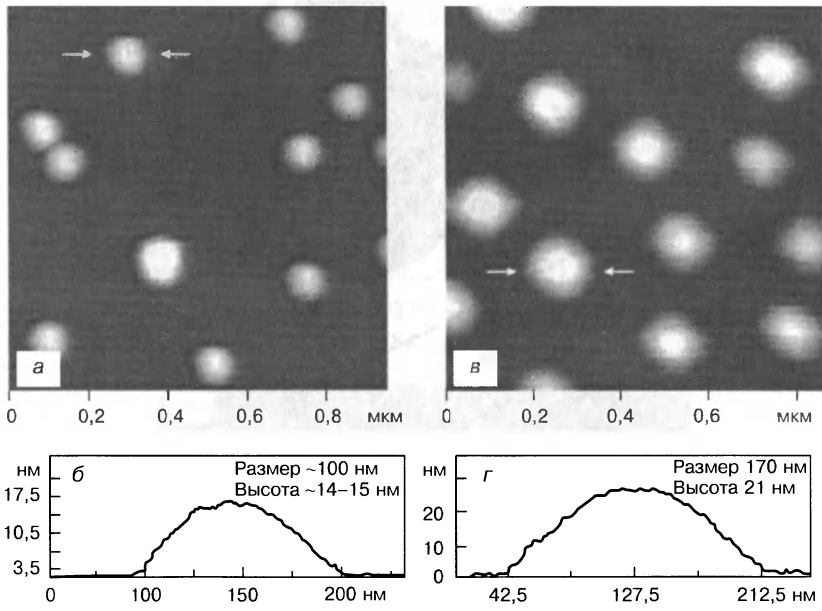


Рис. 4.19. Сравнение морфологии поверхности между образцами с одиночным слоем (а, б) и 10 бислоями (в, г) [118]:

а — $0,95 \times 0,95$ мкм² АСМ-изображение. Рост Ge остановлен точно после появления трехмерных пятен на изображении дифракции отраженных электронов высоких энергий (ДОЭВЭ), т. е. в начальной стадии зарождения островков. Соответствующая толщина Ge составляла 4 МС,

б, г — АСМ-профиль высоты вдоль островка, показанного двумя стрелками на а и в соответственно, в — $0,85 \times 0,85$ мкм² АСМ-изображение. Атмосфера осаждения Ge оставалась постоянной для всех слоев

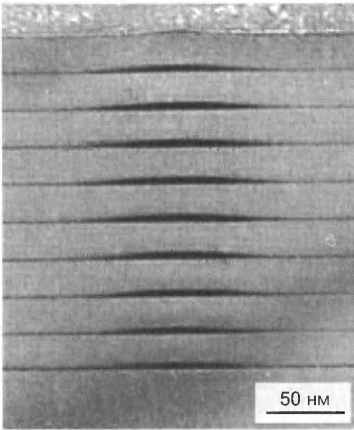


Рис. 4.20. Типичное ПЭМ-изображение поперечного сечения, взятое вдоль $[011]$ азимута образца с 10 бислоями Ge/Si, последний слой Ge не покрыт Si. Атмосфера осаждения Ge не сохранялась постоянной во время всего процесса, но регулировались по переходу 2D–3D мод ДОЭВЭ для каждого слоя [109]

Рис. 4.21. АСМ-изображение слоя $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$, после отжига в сверхвысоком вакууме при 800°C [119]. Масштаб по осям X и Z — 50 и 5 нм/деление соответственно

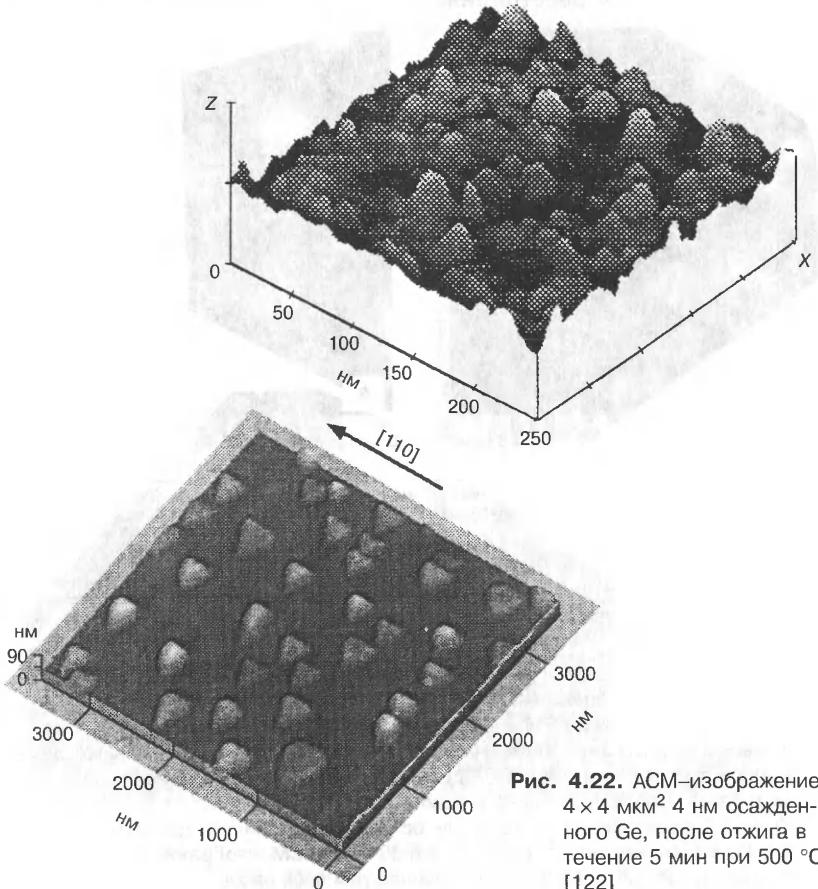


Рис. 4.22. АСМ-изображение $4 \times 4 \text{ мкм}^2$ 4 нм осажденного Ge, после отжига в течение 5 мин при 500°C [122]

Изменение размеров происходит за счет зависимости от размера островка сечения захвата объектом диффундирующих частиц и вероятности отрыва частиц от объектов, что является косвенным подтверждением механизма ОС и для формирования многослойной структуры.

Поверхностная плотность островков N_s зависит от толщины слоя германия и при разных количествах высаженного германия колеблется в пределах от $8 \cdot 10^7$ до $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ [120, 121]. Снижение температуры роста до $550 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к более однородному распределению островков по размерам, уменьшению их среднего размера ($D \approx 190 \text{ нм}$) и увеличению поверхностной плотности.

Формирование квантовых объектов на поверхности (111).

При МЛЭ-осаждении Ge на Si(111) при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и последующем отжиге при той же температуре образуются структуры типа «атолл» [122]. К сожалению, из статьи невозможно понять динамику процесса, так как приведены только две временные точки и экспериментальные данные для этих точек даны в несравнимом виде. Атоллы имеют вид неправильных шестиугольников и ограничены образованиями, вытянутыми в направлениях [110]. Возможно образование атоллов в результате смыкания линейных образований [110] (рис. 4.22 и 4.23).

При измененном режиме роста при МЛЭ на поверхности Si (111) образуются КП (рис. 4.24) [123]. Разориентация составляла $0,5^\circ$. КП вытянуты вдоль направления $[11\bar{2}]$, период, равный 110 нм , — вдоль $[\bar{1}10]$. КП образуются в результате слияния КТ, формирующихся на вициналиях.

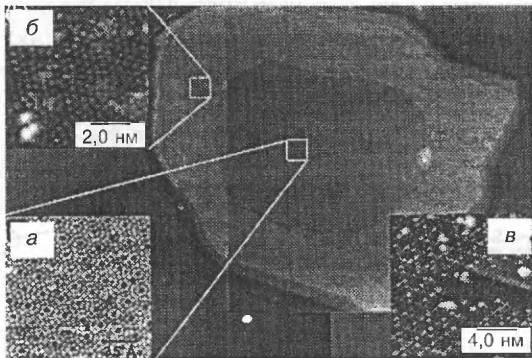


Рис. 4.23. СТМ-изображение $0,5 \times 0,5 \text{ мкм}^2$ релаксированного островка. Обратите внимание, что середина «атолла» толщиной только $0,6 \text{ нм}$ (2 МС) Это показывает, что истощение центральной части островка получается посредством послойного роста [122]

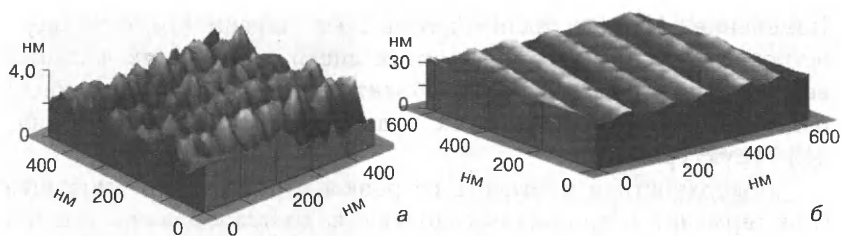


Рис. 4.24. Трехмерные АСМ-изображения начальной стадии формирования самоорганизованных КП Ge на подложке Si(111) с 7 (а) и 10 МС (б) Ge [123]

Формирование квантовых объектов на ребре (101)–(001).

В работе [124] приведены данные по росту островков германия на узких (≤ 2 мкм) полосках кремния, эпитаксиально выращенных в LOCOS-окнах (рис. 4.25). Верхняя грань — (001), боковые откосы — (101). Для части образцов наблюдали пологую (shallow) фаску (см. рис. 4.25, б), составляющую, по утверждению авторов работы [123], угол $\sim 3^\circ$ с поверхностью (001). (Режим АСМ-измерений не указан, поэтому о достоверности угла трудно судить). Исходные параметры фасок для конкретных образцов не указаны. Возможно, они были различны для разных образцов. В целом данные по упорядочению укладываются в теорию ОС (рис. 4.26, 4.27). Преимущественный рост на углах может быть объяснен:

- лучшими условиями релаксации напряжений несоответствия;
- изменением химических свойств атомов Si вследствие эффектов поверхностного натяжения (сам эффект незначителен, но может отразиться на селективности).

В работах [109, 125] численно моделировали процесс адсорбции атомов на подложку с учетом анизотропии получающейся

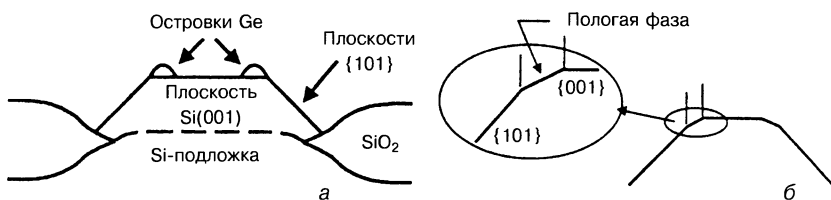


Рис. 4.25. Схема поперечного сечения полосы Si, сформированной при стандартной изоляции оксидом и селективном осаждении Si: а — общий вид с островками Ge, самосовмещенными вдоль края полосы Si; б — пологая фаска вблизи края верхней плоскости Si(001). Крутые боковые грани — плоскости {101}. Полоса Si ориентирована вдоль направления (010) [124]

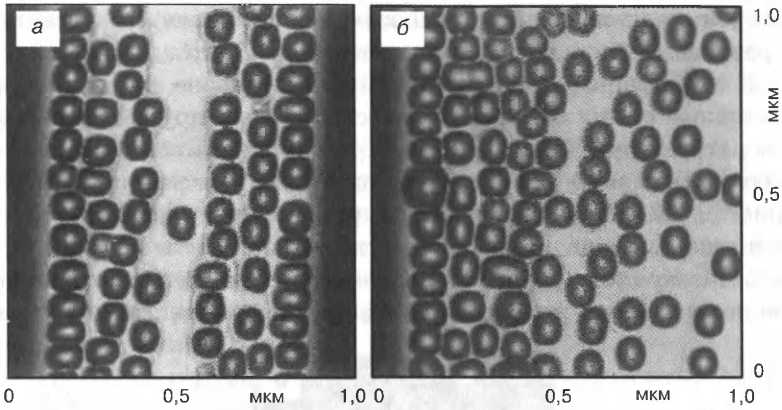


Рис. 4.26. Двухмерные АСМ-изображения островков Ge на полосе Si шириной 0,7 (а) и 1,7 мкм (б), показывающие упорядочение в несколько линий островков Ge вдоль края полосы Si: а — центральная область узкая и не содержит островков Ge; б — широкая, допускает случайное зарождение островков [124]

структуры. Расчет проводили трудоемким методом Монте-Карло с использованием теории псевдопотенциала. Получены расчетные упорядоченные структуры и установлена зависимость этих структур от кинетических параметров роста. При этом проявились детали, которые нельзя обнаружить другими методами анализа и

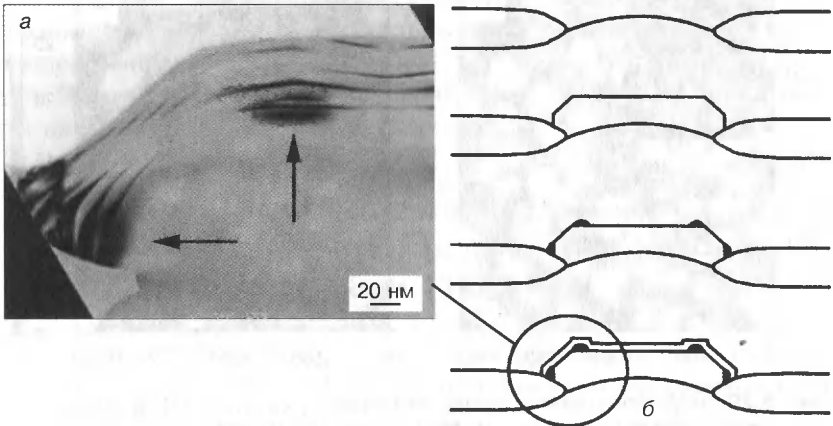


Рис. 4.27. ПЭМ-изображение (а) поперечного сечения края полосы Si [70], ориентированной вдоль направления $\langle 010 \rangle$ (Стрелки — островки Ge на верхней поверхности и вблизи вертикальных граней $\langle 100 \rangle$) и схема (б) поперечного сечения процесса производства слоя островков Ge и покрытия Si [124]. Образец содержит 6 слоев островков Ge, разделенных ~ 10 нм Si, с островками Ge и промежуточными слоями Si, осажденными при 600 °C

которые являются подтверждением недиссипативного характера образования упорядоченных структур при эпитаксиальном росте. К сожалению, в работах [109, 125] не указано, проводился ли повторный расчет одной и той же структуры с другой установкой генератора случайных чисел. Также стоит добавить, что в этих работах, как и во всех других известных нам работах (см., например, [126]), не учитывается приповерхностная деформация решетки, которая может существенно повлиять на результат расчета. Кроме того, современное состояние теории псевдопотенциала таково, что потенциал взаимодействия атомов описы-

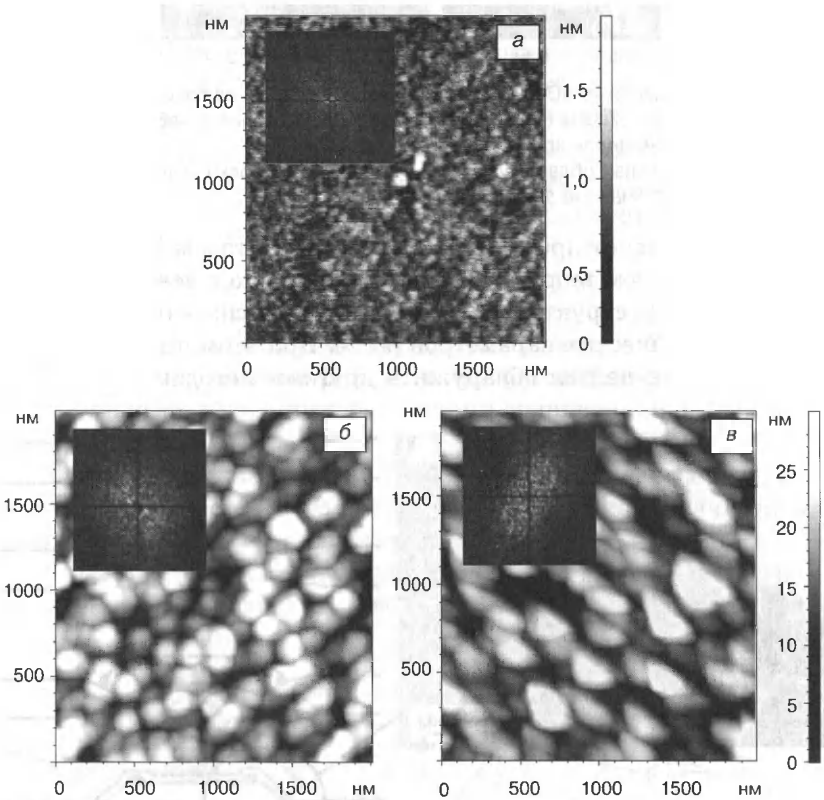


Рис. 4.28. АСМ–топография в двухмерном виде образца p -Si(111) с удельным сопротивлением $\rho = 1 \text{ Ом см}$, облученного ионами Ge^+ ($D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $E = 150 \text{ кэВ}$, $j = 5 \text{ мкА/см}^2$). a — без отжига, b — после печного отжига при температуре $T = 980 \text{ °C}$ в течение времени $t = 30 \text{ мин}$; v — после 2 последовательных печных отжигов: ($T = 980 \text{ °C}$, $t = 30 \text{ мин}$) и ($T = 1100 \text{ °C}$, $t = 30 \text{ мин}$) Врезки — Фурье–преобразования этих участков поверхности. D — доза имплантации, E — энергия ионов; j — плотность



вается чисто феноменологически. При больших же отклонениях от конфигураций, в которых атомы находятся в глубине идеального кристалла в состоянии равновесия, надежные данные вообще отсутствуют, что приводит к значительным ошибкам. Примером, подтверждающим слабость метода псевдопотенциала, может служить работа [127], где «получена» кристаллическая решетка Si с координационным числом, равным 5. Это не позволяет использовать результаты, полученные с использованием теории псевдопотенциала, как окончательное доказательство недиссипативного характера исследуемого процесса, но является его косвенным подтверждением.

Суммируя результаты по получению наноразмерных структур на полупроводниках известными методами, можно отметить следующее.

1. Упорядочение наблюдается при различных эпитаксиальных процессах: МЛЭ, CVD, жидкостном осаждении.

2. Во всех рассмотренных работах упорядочение системы КТ на плоской поверхности было частичным и сильно зависящим от параметров этой поверхности, в частности от углов разориентации.

3. Для КП удалось получить хорошее упорядочение [123], но сильная зависимость от параметров поверхности сохраняется.

4. Основным механизмом упорядочения является ОС.

5. При росте на рельефе [124] можно получить более упорядоченные структуры, но все равно разброс параметров остается существенным.

Законченной теории упорядочения при эпитаксиальном росте авторам обнаружить не удалось.

4.5. Свойства самоорганизованных Si–Ge-наноструктур, полученных методом ионной имплантации [128–130]

Ниже представлены результаты исследований свойств самоорганизованных КТ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,3$), впервые сформированных с помощью метода ионного синтеза.

В пластины кристаллического p -Si ориентации (111) имплантировали ионы $^{74}\text{Ge}^+$ на сильноточном ускорителе SCI-218 BALZERS. Дозы имплантации составляли $D = 5 \cdot 10^{16}, 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, энергия ионов $E = 50 \text{ кэВ}$ (рис. 4.28). Для предотвращения эффектов каналирования падающий на подложку Si ионный поток на-

правляли с отклонением 7° от нормального падения. После имплантации образцы подвергали фотонному импульсному отжигу при температуре 900°C в атмосфере азота в течение 3 с. В результате подобного воздействия в тонком слое твердого раствора GeSi удалось сформировать области с повышенной концентрацией атомов Ge, протяженность которых составляла несколько десятков нанометров и высота — до 10 нм (наноразмерные структуры).

На электронном Оже-спектрометре (ЭОС) PHI-680 фирмы «Physical Electronics» (США) исследовали локальный элементный состав структур, а также оценивали геометрические размеры и пространственное расположение КТ в приповерхностной области. Ускоряющее напряжение первичных электронов составляло 10 кэВ, ток — 10 нА, диаметр первичного пучка — ~ 15 нм, глубина анализа — не более 5,0 нм. Топографию поверхности изучали на АСМ «Solver P47» фирмы NT-MDT. Для исследования формы наноразмерных структур и элементного состава поверхность образцов обрабатывали раствором KOH (33 %) в течение 25 с при 100°C , что позволило выявить области с максимальным содержанием Ge.

Схема эксперимента и основные результаты представлены на рис. 4.29—4.37.

Спектры КРС получали в геометрии обратного рассеяния (когда плоскости поляризации падающего и рассеянного света перпендикулярны) с использованием линии возбуждения Ar^+ -лазера на длине волны 457,9 нм. Во избежание необратимых тепловых воздействий на образец или его деградации мощность накачки Ar^+ -лазера составляла 30 мВт. В состав установки входили двойной монохроматор «Jobin-Yvon T64000» и охлаждаемый до 78 К GaAs-фотоумножитель.

Возбуждение ФЛ осуществляли излучением He—Ne-лазера (длина волны 632,8 нм, мощность 20 мВт). Интенсивность возбуждения варьировали от 10 до 20 мВт/см². Спектры ФЛ регистрировали с использованием InGaAs-фотодиода (рабочий диапазон длин волн 700–1800 нм) и схемы синхронного детектирования. Для этого лазерное излучение модулировали прерывателем с частотой 400 Гц. Образцы помещали в оптический криостат под углом 45° к падающему световому пучку, диаметр которого составлял 0,3 мм. Регистрацию спектров ФЛ проводили в диапазоне температур $T = 11 \div 300$ К.

Химическое травление поверхности исследуемых образцов позволило выявить упорядоченную по размерам структуру, ре-

льеф которой обусловлен различной скоростью травления кремния и германия (германий в указанных выше условиях травится медленнее). Обнаруженная с привлечением методов АСМ структура состоит из областей, латеральные размеры которых составляют 50 ± 10 нм, а высота — от 5 до 10 нм (см. рис. 4.32, а). Проведенный анализ изображения поверхности структур во вторичных электронах подтвердил наличие областей различного контраста, связанного с неоднородностью распределения германия (см. рис. 4.32, б), имеющих размеры 30–50 нм.

С помощью метода ЭОС с высоким пространственным разрешением определен элементный состав подобных областей (см. рис. 4.33). Оказалось, что концентрация атомов Ge в них на 10–12 % выше, чем в окружающем твердом растворе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (вне такой области) и составляет $x \sim 0,3$.

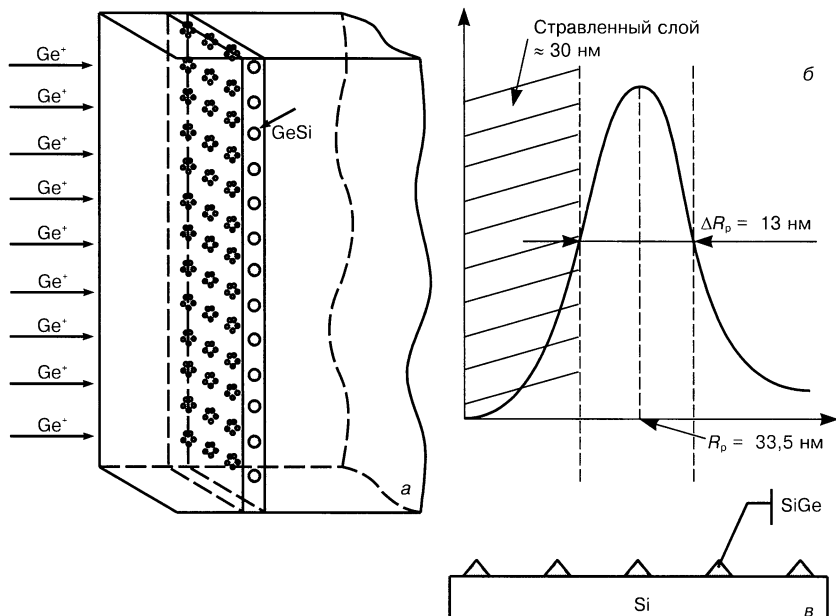


Рис. 4.29. Схема эксперимента (а), распределение Ge после имплантации и отжига (б) и схема поверхности после травления (в). Имплантацию проводили ионами Ge^+ с дозой $D \approx 10^{16}$ см^{-2} в двух режимах. 1) с энергией ионов 50 кэВ, проецированный пробег при этом равен $R_p = 35,5$ нм, а толщина скрытого слоя $\Delta R_p = 13$ нм, 2) с энергией 150 кэВ, $R_p = 89$ нм, $\Delta R_p = 30,6$ нм. Отжиг проводили при ≈ 1000 °С в течение более 15 мин. До выявляющего травления для определения структурных и оптических свойств имплантированного слоя образцы исследовали методами АСМ-топологии, емкостной моды, люминесценции, после травления — КРС, Оже-спектроскопии, АСМ, СЭМ.

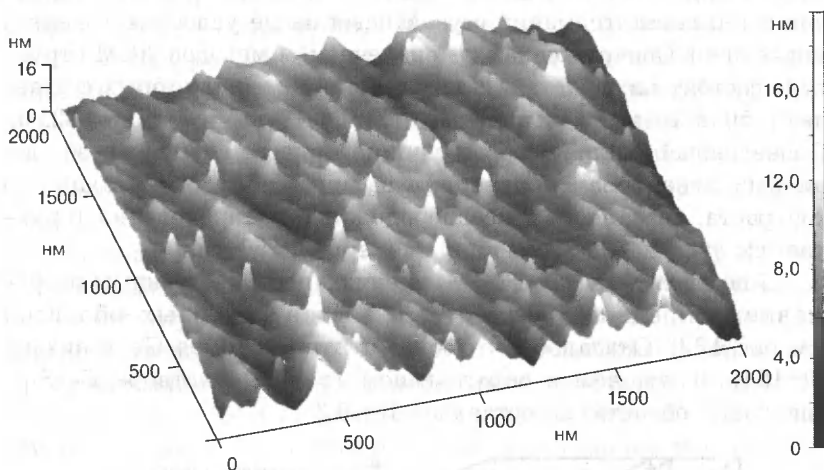


Рис. 4.30. АСМ-изображение образца Si, облученного Ge, после травления в течение 20 с в $\text{HF} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} = 1 \cdot 40 : 15$.
 $D = 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $E = 50 \text{ кэВ}$, $j = 5 \text{ мкА/см}^2$

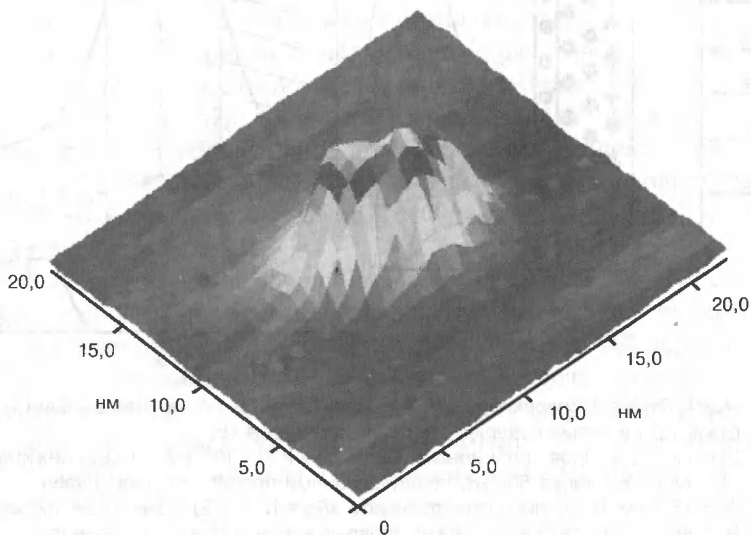


Рис. 4.31. Трехмерное АСМ-изображение одной КТ (см вкладку)

В спектрах КРС исследуемых структур после отжига исчезли пики (см. рис. 4.34), расположенные на частотах 270 (Ge—Ge, TO), 370 (Si—Ge, TO) и 480 см^{-1} (Si—Si, LO) и соответствующие рассеянию квантов света на поперечных (TO) и продольных (LO) оптических фононах в аморфном материале GeSi [131], что свидетельствует об отсутствии аморфной фазы, которая имела место в неотожженных образцах. В спектрах образцов не наблюдали также пиков на частотах 316 (оптический фонон в напряженном германии [132]) и 500–515 см^{-1} (оптический фонон в напряженном кремнии [133]). Это позволяет заключить, что слой твердого раствора GeSi не напряжен и, следовательно, появление областей, обогащенных германием, обусловлено релаксацией упругих напряжений.

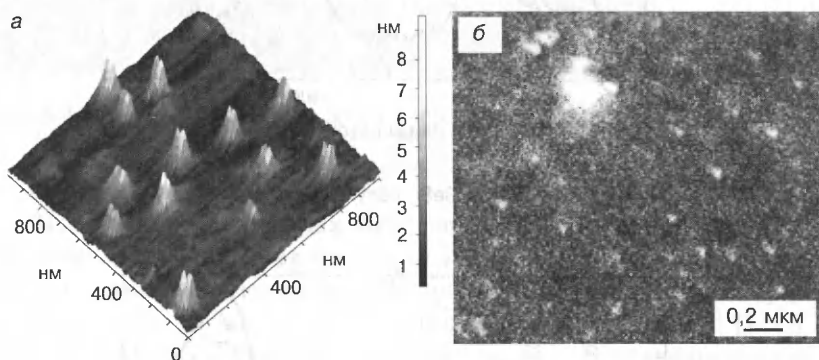


Рис. 4.32. Изображения областей, обогащенных Ge, в образце GeSi, полученные методами АСМ- (а) и растровой электронной микроскопии (б). Доза имплантации $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

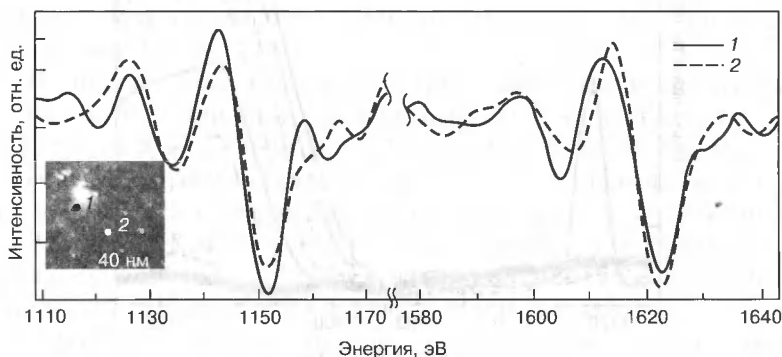


Рис. 4.33. Оже-спектры образца GeSi в области, обогащенной Ge (1), и в окружающей ее матрице GeSi (2). Доза имплантации $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Вставка — изображение участка образца, с которого снимали Оже-спектры

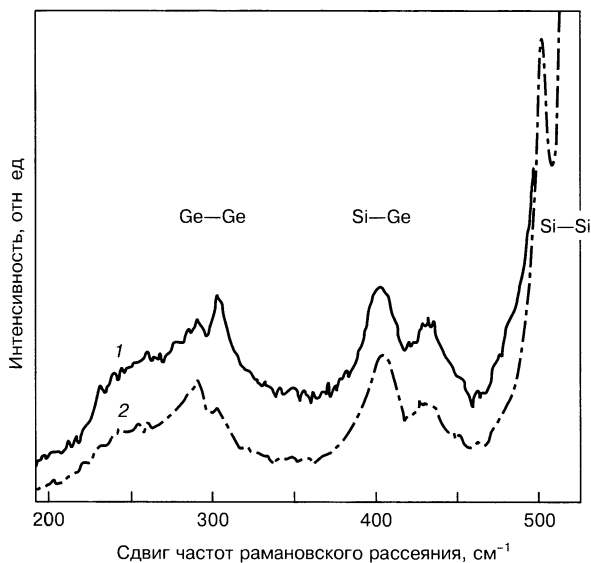


Рис. 4.34. Спектры КРС образцов GeSi, полученных при различных дозах имплантации D , 10^{17} см^{-2} :
1 — 0,5; 2 — 1,0

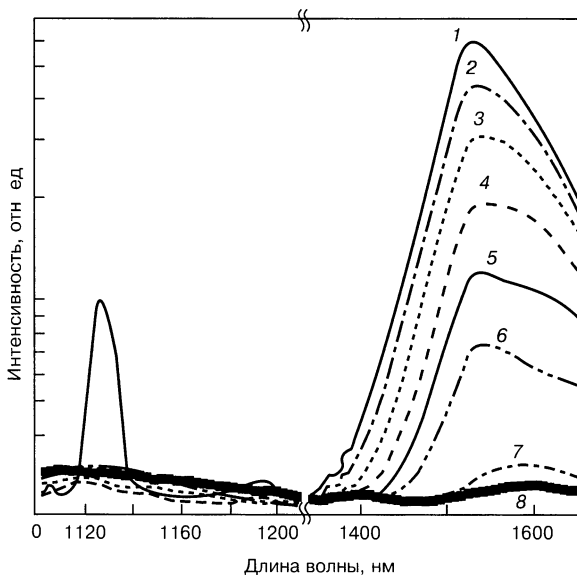


Рис. 4.35. Спектры ФЛ образца GeSi (доза имплантации $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) при различных температурах измерения T , К:
1 — 11; 2 — 30, 3 — 45; 4 — 60; 5 — 75; 6 — 100; 7 — 150; 8 — 300

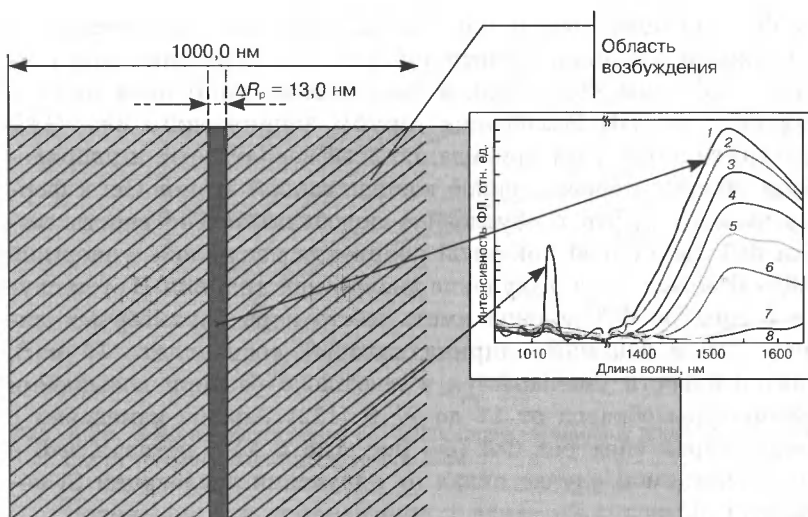


Рис. 4.36. Изображение излучающих областей образца GeSi
Вставка — спектры ФЛ (см. рис. 4.35) этого образца, снятые при разных температурах. ΔR_p — толщина рабочей области (см. вкладку)

Присутствие в спектрах КРС дополнительных пиков $502,7$ и $250,0 \text{ см}^{-1}$ (колебания связей Si—Si и Ge—Ge в Si—Ge соответственно) наряду с пиками, характерными для твердых растворов $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$ ($518,6$; $403,3 \text{ см}^{-1}$ (колебания Si—Ge) и $285,7 \text{ см}^{-1}$ [134]), свидетельствует о наличии областей $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$. В последнем случае ($\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$) значения указанных частот должны быть равными $517,9$; $404,8$ и $287,3 \text{ см}^{-1}$ [134]. Смещение пиков в низкочастотную область спектра для $x \sim 0,3$ вызвано пространственным ограничением основных мод оптических фононов, что характерно для колебаний в КТ GeSi [128, 133].

В спектрах ФЛ, полученных при различных температурах (см. рис. 4.35), различимы два основных пика: на длинах волн $\lambda = 1124$ ($1,1 \text{ эВ}$, $T = 11 \pm 30 \text{ К}$) и $1530\text{--}1540$ ($0,794\text{--}0,805 \text{ эВ}$, $T = 11 \pm 300 \text{ К}$), отвечающих в первом случае бесфононной линии излучения Si (в спектре также наблюдается линия фоновнного повторения на $1,04 \text{ эВ}$ при $T = 11 \text{ К}$, отстоящая от основной линии на $\sim 60 \text{ мэВ}$, что соответствует энергии ТО-фонона в Si) и во втором — излучению КТ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Свидетельством того, что пик ФЛ в области $\sim 1540 \text{ нм}$ обусловлен излучением упорядоченных КТ $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$, служит факт, что для твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с $x = 0,2 \div 0,3$ он должен был бы располагаться на длинах волн $\lambda = 1252 \div 1310 \text{ нм}$. Кроме того, интенсивность излучения в области

0,8 эВ значительно выше, чем в области 1,1 эВ, и регистрируется в образце с дозой имплантации $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ даже при температурах выше комнатной, а полуширина этого пика ФЛ составляет $\sim 61 \text{ мэВ}$. Релаксация упругих напряжений в слое GeSi в процессе его отжига привела, по всей вероятности, к упорядочению областей с повышенной концентрацией атомов Ge: к формированию КТ, что и обусловило подобную интенсивность сигнала ФЛ. Еще одной причиной появления излучения с энергией $\sim 800 \text{ мэВ}$ может быть излучение дислокаций кремния. В этом случае в спектре ФЛ должна иметь место пара характерных линий — 810 и 870 мэВ, ширина которых составляет $\sim 10 \text{ мэВ}$, а интенсивность уменьшается в несколько раз при повышении температуры образца от 11 до 77 К [132]. Анализ изменения с температурой спектров ФЛ (см. рис. 4.36 и 4.37) показал, что в рассматриваемом случае вклад от излучения дислокаций Si незначителен.

В рамках модели, основанной на приближении эффективной массы [135], можно оценить средний размер КТ. На рис. 4.38 представлены расчетные зависимости энергии межзонных переходов в КТ GeSi от их высоты для $T = 11,0$ и $77,3 \text{ К}$. Горизонтальными линиями отмечены энергии переходов, определенные по спектрам ФЛ (с учетом погрешности эксперимента), для указанных температур. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных позволило оценить средний размер КТ, который оказался равным $\sim 7,2\text{--}7,3 \text{ нм}$, что с хорошей степенью точности совпадает с результатами АСМ.

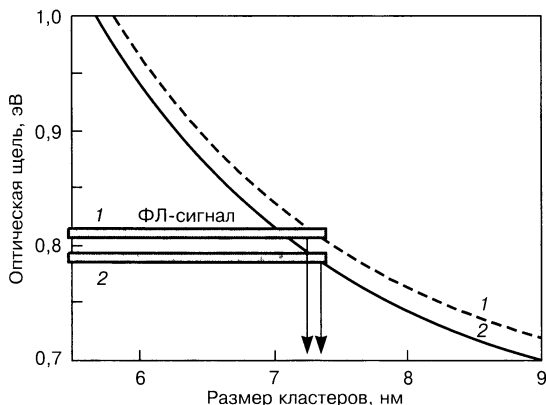


Рис. 4.37. Расчетные значения энергии межзонных переходов в КТ GeSi в зависимости от размера КТ для температур $T = 11,0$ (1) и $77,3 \text{ К}$ (2). Горизонтальные линии — энергии переходов, определенные по спектрам ФЛ

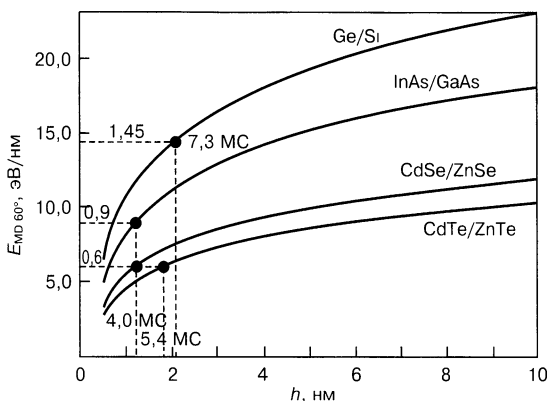


Рис. 4.38. Энергии образования 60° -дислокаций на единицу длины в зависимости от толщины h эпитаксиального слоя

Возникновение упорядоченных областей с повышенным содержанием германия можно объяснить, по крайней мере, с учетом двух подходов.

1. Несоответствие периодов кристаллических решеток кремния и германия, составляющее $\sim 4\%$, является причиной возникновения в структуре Si—Ge значительных упругих напряжений, релаксация которых при определенных условиях (изменение толщины слоя твердого раствора GeSi, условия получения и др.) происходит за счет генерации дислокаций. Поля упругих напряжений, возникающие вокруг ДН, и их взаимодействие приводят к перераспределению и пространственному упорядочению дислокаций. Пространственно упорядоченные дислокации являются центрами геттерирования германия, что, в свою очередь, приводит к периодическому распределению областей с его повышенным содержанием — КТ. По данным работы [132], концентрация дислокаций в полностью релаксированной эпитаксиальной пленке $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$ толщиной 10,0 нм равна 10^{10} – 10^{11} см^{-2} . Концентрация КТ в полученной нами структуре ($D = 5 \cdot 10^{16}$ см^{-2}) составляет $\sim 10^{10}$ см^{-2} , т. е. подтверждается предположение о том, что дислокации являются центрами захвата германия.

2. С другой стороны, можно предложить альтернативный подход к объяснению наблюдаемого явления. При этом следует обратить внимание на то, что при выращивании КТ GeSi методом МЛЭ такие точки возникают в интервале толщин слоя германия 3–8 атомных слоев. Если сравнить с этим ширину области, обогащенной атомами Ge из ионного пучка (в рассматриваемом случае), то окажется, что толщина этого слоя сравнима с тол-

щиной пленки, полученной при образовании КТ методом МЛЭ. При этом достаточно резонно предположение, что и в случае образования кластеров при внедрении германия из ионного пучка механизм формирования кластеров близок к упомянутому выше. Для этого случая полезна также информация, показывающая, с какой толщины достигается предел упругой энергии, необходимый для реализации напряжений по механизму формирования дислокаций [136]. Существенным различием, однако, является то обстоятельство, что при росте из молекулярного пучка кластеры образуются при наличии свободной поверхности. При ионном синтезе слой является захороненным, и свободная поверхность отсутствует. То есть при рассмотрении общей картины релаксации напряжений следует учитывать и роль слоя кремния, отделяющего облучаемую поверхность от слоя внедрения. В этом случае, по нашему мнению, чрезвычайно важным является учет явления, связанного с вязким течением аморфного материала (в данном случае аморфизуемого!) в процессе ионного внедрения.

Изложим суть этого явления подробнее [137], поскольку, вероятно, оно может оказаться важным и при рассмотрении явления формирования упорядоченной структуры на поверхности облучаемого ионами материала (подробнее см. в гл. 6).

Механизм вязкого течения аморфного материала при наличии радиационных дефектов. При рассмотрении механизма образования упорядоченной линейчатой структуры на поверхности монокристаллических материалов, прежде всего полупроводников, необходимо обратить внимание на физический процесс, который сопровождает взаимодействие ускоренных частиц с мишенью, либо изначально аморфной, либо переходящей в аморфное состояние при облучении ионами.

В связи с этим следует в первую очередь рассмотреть работы школы Иллинойского университета. Усилиями этой группы проведено экспериментальное и теоретическое исследование пластического течения аморфных материалов под действием ускоренных частиц. Оно сопровождается релаксацией (уменьшением) упругих напряжений и увеличением гладкости облучаемой поверхности. Само явление обнаружено на ковалентных [138], ионных [139–142] и металлических [137, 143] материалах. В дальнейшем кратко рассмотрим результаты работы [144], в которой проанализирован механизм вязкого течения с учетом роли точечных дефектов, включая вакансионно- и межузельно-подобные, возникающие в процессе облучения. Для тяжелых ионов при режимах, когда доминируют потери энергии на электронном взаимо-

действии, в основу описания процесса вязкого течения закладывается модель термических пиков, когда потери энергии однородны и, как правило, превышают значения порядка 1 кэВ/нм. Для более низких энергий модель термических пиков также может быть полезной, однако при этом потери энергии значительно меньше и перераспределение этих энергий значительно меньше по треку иона. Приведенные в работе [144] результаты показывают, что модель термических пиков существенно менее удовлетворительна при рассмотрении процесса радиационно-термированного пластического течения по сравнению с механизмом, основанным на образовании точечных дефектов. Рассмотрение проводили применительно к результатам, полученным на аморфных сплавах α -CuTi при изменении механических напряжений в ходе взаимодействия при 10 К. Метод молекулярной динамики по системе PARCAS [145] с применением межатомных потенциалов для связи Cu—Ti представлен в работе [146].

Вязкость во время облучения в случае периодических граничных условий можно определить, используя выражение [138]

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{6\eta} + \varepsilon_{\text{def}}, \quad (4.1)$$

где ε — полная двухосевая релаксация; σ — приложенное двухосевое напряжение; η — вязкость. Второй член ε_{def} в уравнении (4.1) — изменение деформации из-за введения «дефектов» в аморфную структуру при облучении частицами с потоком ϕ . В этом случае

$$\frac{d\varepsilon}{d\phi} = \frac{\sigma H}{6} + \frac{d\varepsilon_{\text{def}}}{d\phi}, \quad (4.2)$$

где $H \equiv 1/(\eta\phi)$ — радиационно-индуцированная текучесть, которая является фундаментальной величиной в этом исследовании. Релаксацию напряжений рассчитывали как

$$\sigma = \frac{-6\alpha}{H} + \left(\sigma_0 + \frac{6\alpha}{H} \right) \exp\left(-\frac{Y_b H}{6} \phi \right), \quad (4.3)$$

где $\alpha \equiv d\varepsilon_{\text{def}}/d\phi = \text{const}$ и Y_b — двухосевой модуль.

В этом случае H получена подгонкой данных расчета по уравнению (4.3). Типичные результаты расчета релаксации напряжения представлены на рис. 4.39 для растягивающих и сжимающих напряжений.

Эти данные показывают, что затухание напряжений происходит экспоненциально с дозой и что радиационно-индуцирован-

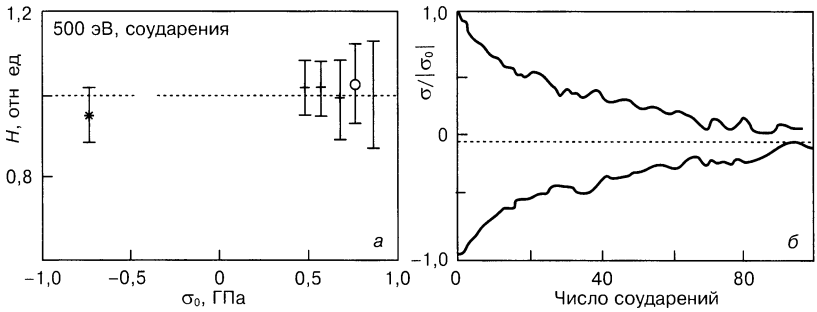


Рис. 4.39. Значения радиационно-индуцированной текучести H (а), вычисленные из кривых релаксаций для различных значений и знаков напряжений (б)

ная вязкость не зависит от напряжений, а из симметричности кривых для сжимающих и растягивающих напряжений следует, что α мала. Подобный результат наблюдается и для других энергий смещения.

Принципиальные результаты расчета зависимости H как функции от энергии соударения представлены на рис. 4.40.

Выделяется четкий порог при $E_T \approx 10$ эВ, ниже которого H становится пренебрежимо малым [$\leq 1 \cdot 10^{-11}$ (Па · дпа) $^{-1}$, где дпа — смещение на атом]. Сразу после этого порога между 10 и 100 эВ вязкое течение очень быстро возрастает с повышением энергии. Пренебрегая данными для энергии 1 кэВ, анализировали расчетный элемент со свободными поверхностями. Очевидно, что выше переходной области вязкое течение не зависит от энергии вплоть

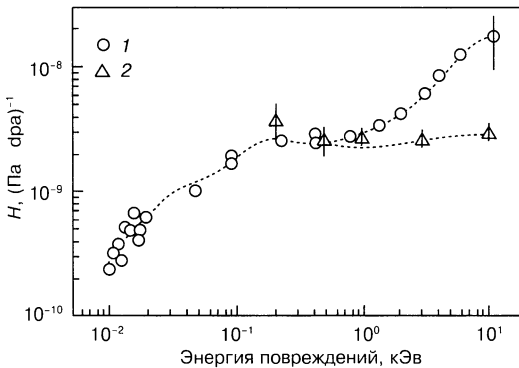


Рис. 4.40. Зависимости H от энергии соударения для свободной поверхности при периодических граничных условиях.

1 — с поверхностью, 2 — без поверхности.

дпа — смещение на атом

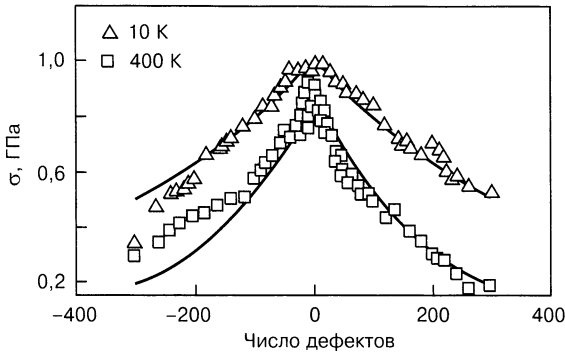


Рис. 4.41. Двухосное остаточное напряжение σ в зависимости от числа инжектированных или удаленных атомов

до наибольших исследуемых значений (10 кэВ). Когда существует свободная граница, давление, реализуемое в каскаде, приводит к потоку массы на поверхность, создавая в то же время напряжение растяжения. Для пленок, сжатых изначально, этот эффект ускоряет релаксацию (см. рис. 4.40).

Влияние поверхности возрастает при увеличении размеров и плотности каскадов. Интересно, что такой поверхностный эффект может оказывать существенное влияние на напряженное состояние пленки, и он действует в одинаковой степени как на кристаллические, так и на аморфные пленки [144].

Очевидно, что эффекты, приводящие к изменению вязкого течения, существуют только для энергий, при которых возникают радиационные дефекты, т. е. пары Френкеля. Таким образом, «дефектное течение» может быть основой для понимания процессов термически активированного вязкого течения в аморфных сплавах [147].

Применительно к исследуемому материалу α -CuTi влияние радиационно-стимулированного механизма релаксации напряжений представлено на рис. 4.41.

Радиационно-стимулированное влияние при высоких температурах, составляющих приблизительно 0,7 от температуры вязкого течения этого материала, в 3 раза больше. Удивительным является то, что эффект одинаков как при добавлении атомов, так и при изъятии их, т. е. каждый из них действует как стимулирующий дефект с одинаковой силой.

Проведено численное сравнение для температуры 10 К путем расчета изменения скорости течения на одну пару Френкеля. Определено, что $H = 3 \cdot 10^{-9} (\text{Па} \cdot \text{дпа})^{-1}$.

4.6. Получение наноразмерных Si–Ge-структур методом термического испарения

В нанотехнологии есть два пути, до сих пор не пересекавшихся. Первый (top-down), который предпочитают физики, заключается в том, что из большого куска материала (например, кремния) с помощью разных ухищрений делают все более и более мелкие элементы. Второй (bottom-up), который предпочитает

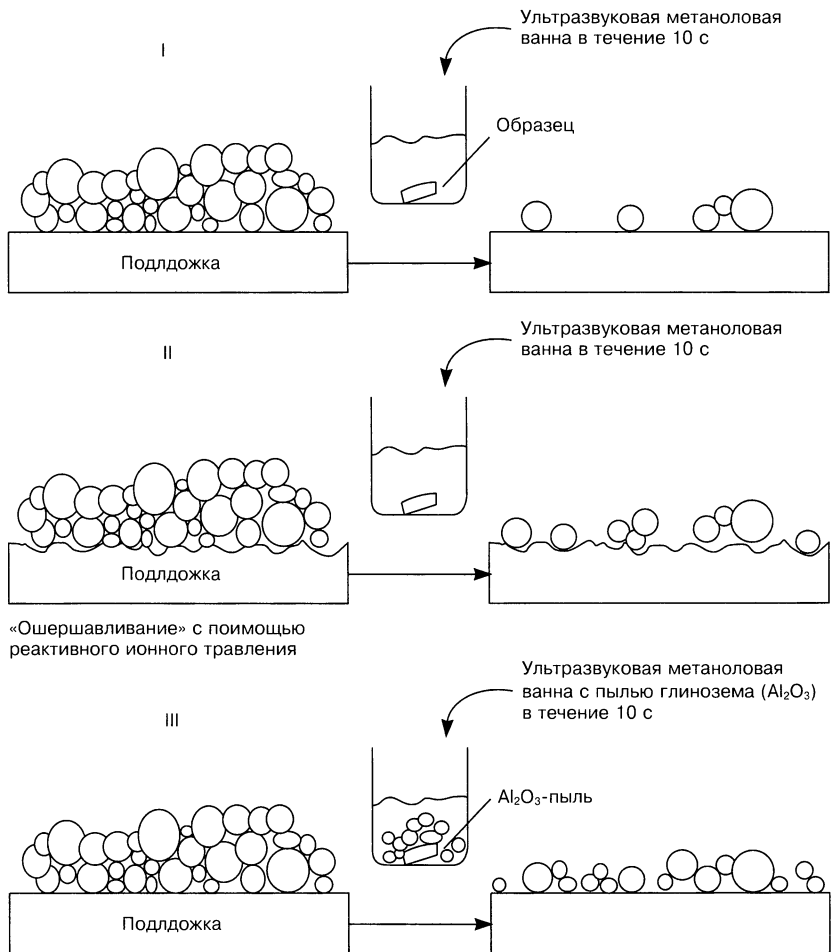


Рис. 4.42. Схемы получения нанокристаллического порошкообразного GeSi

ют химики, отличается тем, что в нем все наоборот: сперва тем или иным способом синтезируют наночастицы, а потом из них формируют нечто макроскопическое. Физикохимики из Национального университета Тайваня [148] перекинули мостик между двумя дорогами, изготовив ИК-детектор ($\lambda = 2$ мкм) из КТ GeSi.

Сначала методом простого термического испарения порошков Si и Ge из Ta-лодочек в атмосфере аргона (1 торр) синтезировали Si—Ge-«нанопыль». Расстояние до подложки Si, перед которой, естественно, имелась заслонка, составляло 8–13 см. В результате термического испарения Si и Ge на подложке формировали рыхлый слой разноразмерной GeSi-пыли. Затем решали проблему, как выложить нанопылинки в один достаточно плотный слой, способный эффективно поглощать излучение.

Были опробованы три процедуры (рис. 4.42). По первой (I) запыленная подложка просто проходила ультразвуковую (УЗ) обработку (10 с) в метаноле. По второй (II) подложку перед запылением «ошершавливают» с помощью реактивного ионного травления. А по третьей (III) перед УЗ-обработкой в метанол добавляли порошок Al_2O_3 (3 г на 100 мл, диаметром 0,3 мкм) в качестве «пыледробилки». Результаты исследования (поверхностная плотность нанокристаллов N_s и их размер d) подложек после этих обработок в СЭМ и АСМ представлены ниже:

Обработки	$N_s, \text{см}^{-2}$	$d, \text{нм}$
I	$9,1 \cdot 10^9$	$11,8 \pm 3,8$
II	$2,7 \cdot 10^{10}$	$13,6 \pm 3,8$
III	$1,6 \cdot 10^{11}$	$10,5 \pm 3,4$

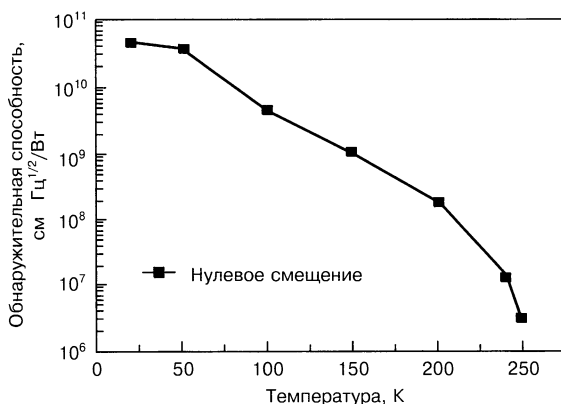


Рис. 4.43. Температурная зависимость обнаружительной способности фотоприемного устройства на базе порошкообразного GeSi

Эти очень неплохие результаты получены без традиционно используемых для аналогичных целей электронной литографии, сухого травления и других дорогостоящих процедур. Из трудоемких операций сохраняется только МЛЭ для заравнивания слоя КТ, формируя тем самым уже приборную $p-i-p$ -структуру.

На готовых структурах в широком диапазоне температур, вплоть до комнатной, проводили измерения темнового тока, фототока, спектральной зависимости ампер-ваттной чувствительности и обнаружительной способности (рис. 4.43).

Список литературы к главе 4

1. Müller P., Kern R. // J. Cryst Growth. 1998. V. 193 N 1–2. P. 257–270.
2. Чернов А. А., Гваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. Современная кристаллография. — М.: Наука, 1980. — Т. 3. 408 с.
3. Liu F., Lagally M. G. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76 N 17. P. 3156–3159
4. Asaro R. J., Tiller W. A. // Metall. Trans. 1972. V. 3. P. 789.
5. Гринфельд М. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. С. 1358.
6. Dorsch W., Strunk H. P., Wawra H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. N 2. P. 179–181
7. Bolkhovityanov Yu. B., Yudaev V. I., Gutakovskiy A. K. // Thin Solid Films. 1986. V. 137. N 1. P. 111–121
8. Кукушкин С. А., Осипов А. В. // УФН. 1998. Т. 168. Вып. 10. С. 1083–1116.
9. Lifshitz I. M., Slyozov V. V. // J. Phys. and Chem. Solids. 1961. V. 19. N 1–2. P. 35–50.
10. Chakraverty B. K. // Ibid. 1967. V. 28. N 12. P. 2401–2412.
11. Bartelt M. C., Evans J. W. // Phys. Rev. B — Solid State. 1992. V. 46. N 19. P. 12675–12687.
12. Bartelt N. C., Theis W., Tromp R. M. // Ibid. 1996. V. 54. N 16. P. 11741–11751.
13. Goldfarb I., Hayden P. T., Owen J. H. G., Briggs G. A. D. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. N 20. P. 3959–3962.
14. Goldfarb I., Hayden P. T., Owen J. H. G., Briggs G. A. D. // Phys. Rev. B — Solid State. 1997. V. 56. N 16. P. 10459–10468.
15. Joyce B. A., Vvedensky D. D., Avery A. R. et al. // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 130–132. P. 357–366.
16. Kamins T. I., Medeiros-Ribeiro G., Ohlberg D. A. A., Williams R. S. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 2. P. 1159–1171.
17. Avery A. R., Dobbs H. T., Holmes D. M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. N 20. P. 3938–3941.
18. Drucker J. // Phys. Rev. B — Solid State. 1993. V. 48. N 24. P. 18203–18206.
19. Chen Y., Washburn J. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. N 19. P. 4046–4049.
20. Jesson D. E., Chen G., Chen K. M., Pennycook S. J. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. N 23. P. 5156–5159.
21. Kästner M., Voigtländer B. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. N 13. P. 2745–2748
22. Kamins T. I., Carr E. C., Williams R. S., Rosner S. J. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. N 1. P. 211–219.

23. *Medeiros-Ribeiro G., Bratkovski A. M., Kamins T. I. et al // Science. 1998. V. 279. N 5349. P. 353–355.*
24. *Medeiros-Ribeiro G., Kamins T. I., Ohlberg D. A. A., Williams R. S. // Phys Rev B — Solid State. 1998. V. 58. N 7. P. 3533–3536.*
25. *Kamins T. I., Medeiros-Ribeiro G., Ohlberg D. A. A., Williams R. S. // Appl. Phys. A. 1998. V. 67. N 67 P 727–730.*
26. *Williams R. S., Medeiros-Ribeiro G., Kamins T. I., Ohlberg D. A. A. // J Phys. Chem. B 1998. V. 102. N 48. P. 9605–9609*
27. *Kamins T. I., Briggs G. A. D., Williams R. S. // Appl. Phys. Lett. 1998 V 73. N 13. P 1862–1864.*
28. *Ross F. M., Tersoff J., Tromp R. M. // Phys. Rev. Lett. 1998 V 80. N 5 P. 984–987*
29. *Ross F. M., Tersoff J., Tromp R. M. // Microscope Microanal. 1998. V. 4. P 254–263.*
30. *Востоков Н. В., Гусев С. А., Долгов И. В. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. С 8.*
31. *Chiu C.-H. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75 N 22 P. 3473–3475.*
32. *Shchukin V. A., Bimberg D. // Appl Phys A. 1998 V. 67. N 6. P. 687–700.*
33. *Shchukin V. A., Bimberg D. // Rev Mod. Phys. 1999. V. 71. N 4. P. 1125–1171.*
34. *Floro J. A., Sinclair V. B., Chason E. et al // Phys. Rev. Lett. 2000. V 84 N 4. P. 701–704.*
35. *Mo Y.-W., Savage D. E., Swartzentruber B. S., Lagally M. G. // Phys. Rev. Lett. 1990. V 65. N 8. P. 1020–1023.*
36. *Pintus S. M., Stenin S. I., Toropov A. I. et al. // Thin Solid Films. 1988 V. 151. N 2. P. 275–288.*
37. *Floro J. A., Chason E., Freund L. B. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. N 3. P. 1990–1998.*
38. *LeGoues F. K., Reuter M. C., Tersoff J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. N 2. P 300–303.*
39. *Johnson H. T., Freund L. B. // J Appl. Phys. 1997. V. 81. N 9. P. 6081–6090*
40. *Markov V. A., Nikiforov A. I., Pchelyakov O. P. // J Cryst Growth. 1997. V. 175/176. Pt. 2. P. 736–740.*
41. *Jiang Z., Zhu H., Lu F. et al. // Thin Solid Films. 1998. V. 321. N 1–2. P. 60–64.*
42. *Markov V. A., Pchelyakov O. P., Sokolov L. V. et al. // Surf. Sci. 1991. V. 250. N 1–3. P. 229–234.*
43. *Zhu J., Brunner K., Abstreiter G. // Appl. Phys Lett 1998. V. 73. N 5. P. 620–622.*
44. *Kim Y., Min B. D., Kim E. K. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 4. P. 2140–2145.*
45. *Johansson J., Seifert W. // Appl. Surf Sci. 1999. V 148. N 1–2 P. 86–91.*
46. *Pchelyakov O. P., Yanovitskaya Z. Sh., Neizvestny I. G. // Phys Low-Dim. Structur. 1995. N 10/11. P. 389–396.*
47. *Floro J. A., Chason E., Sinclair M. B. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. N 7. P. 951–953*
48. *Liu F., Lagally M. G. // Surf Sci. 1997. V. 386 N 1–3. P. 169–181*
49. *Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щукин В. А. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 385–410.*

50. Omi H., Ogino T. // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 130–132. P. 781–785
51. Springholz G., Holy V., Pinczolits M., Bauer G. // Science. 1998. V. 282. N 5389. P. 734–737.
52. Zhang Y. W., Xu S. J., Chiu C.-H. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. N 13. P. 1809–1811.
53. Ross F. M., Tromp R. M., Reuter M. C. // Science. 1999. V. 286. N 5446. P. 1931–1934.
54. Obayashi Y., Shintani K. // J Appl. Phys. 1998. V. 84. N 6. P. 3141–3146
55. Abstreiter G., Schittenhelm P., Engel C. et al. // Semicond. Sci. Technol. 1996. V. 11. N 11S. P. 1521–1528.
56. Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N. N. et al. // Thin Solid Films. 1995. V. 267. N 1–2. P. 32–36.
57. Ruvimov S. S., Werner P., Scheerschmidt K. et al. // Phys. Rev. B — Solid State. 1995. V. 51. N 20. P. 14766–14769.
58. Dargys A., Kundrotas J. Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP. — Vilnius : Science and Encyclopedia Publ., 1994. — 262 p.
59. Liu L., Lee G. S., Marshak A. H. // Solid State Electron. 1994. V. 37. N 3. P. 421–425.
60. Whall T. E., Parker E. H. C. // Thin Solid Films. 2000. V. 367. N 1–2. P. 250–259.
61. König V., Glück M., Höck G. J. // J Vac. Sci. Technol. B. 1998. V. 16. N 5. P. 2609–2614.
62. Ahlgren D. C., Jagannathan B. // Solid State Technol. 2000. V. 43. N 1. P. 53–57
63. Kvam E. P., Maher D. M., Humphreys C. J. // J. Mater. Res. 1990. V. 5. N 9. P. 1900–1907.
64. Hull R., Bean J. C., Buescher C. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 12. P. 5837–5843.
65. Vdovin V. I. // Phys. status solidi (a). 1999. V. 171. N 1. P. 239–250.
66. Abrahams M. S. et al. // J Mater. Sci. 1969. V. 4. P. 223.
67. Burd J. W. // Trans. Metall. Soc. 1968. V. 245. P. 571–576.
68. Schäfner F. // Semicond. Sci. Technol. 1997. V. 12. N 12. P. 1515–1549.
69. Schäfner F. // Thin Solid Films. 1998. V. 321. N 1–2. P. 1–10.
70. Paul D. J. // Ibid. 1998. V. 321. N 1–2. P. 172–180.
71. Fitzgerald E. A. // Mater. Sci. Rep. 1991. V. 7. N 3. P. 87–140.
72. Samavedam S. B., Fitzgerald E. A. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. N 7. P. 3108–3116
73. Fitzgerald E. A., Xie Y.-H., Green M. L. et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. N 7. P. 811–813.
74. Schaffler P., Tobben D., Herzog H.-J. et al. // Semicond. Sci. Technol. 1992. V. 7. N 2. P. 260–266.
75. Fitzgerald E. A., Samavedam S. B., Xie Y.-H. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1997. V. 15. N 3. P. 1048–1056.
76. Currie M. T., Samavedam S. B., Langdo T. A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. N 14. P. 1718–1720.
77. Samavedam S. B., Currie M. T., Langdo T. A. et al. // Ibid. 1998. V. 73. N 15. P. 2125–2127.
78. Iwano H., Yoshikawa K., Zaima S. et al. // Thin Solid Films. 1998. V. 317. N 1–2. P. 17–20.

79. König U. // *Phys Scripta*. 1996. V 68 P 90–101
80. Valtueña J. F., Sacedón A., Alvarez A. L. et al // *J Cryst Growth* 1997 V 182 N 3–4 P. 281–291
81. Sieg R. M., Carlin J. A., Boeckl J. J. et al // *Appl Phys Lett* 1998. V 73 N 21. P 3111–3113.
82. Fitzgerald E. A., Watson G. P., Proano R. E. et al. // *J Appl Phys* 1989 V. 65 N 6. P 2220–2237
83. Noble D. B., Hoyt J. L., King C. A. et al. // *Appl Phys Lett* 1990. V. 56 N 1. P. 51–53
84. Hammond R., Phillips P. J., Whall T. E. et al. // *Ibid* 1997. V. 71. N 17. P 2517–2519
85. Rupp T., Kaesen F., Hansch W. et al // *Thin Solid Films* 1997. V 294 N 1–2 P 27–32.
86. Matthews J. W., Blakeslee A. E., Mader S. // *Ibid*. 1976. V 33 N 2. P. 253–266
87. Fischer R., Morkoç H, Neumann D. A. et al // *J. Appl Phys* 1986 V 60 N 5 P 1640–1647
88. Samonji K., Yonezu H., Takagi Y. et al // *Appl Phys Lett* 1996 V 69 N 1 P 100–102
89. Obata T., Komeda K., Nakao T. et al. // *J Appl Phys* 1997 V 81. N 1 P. 199–204
90. Osten H. J., Bugiel E. // *Appl Phys Lett*. 1997. V 70. N 21 P 2813–2815
91. Zhu J.-H., Brunner K., Abstreiter G. // *Ibid*. 1998. V. 73 N 5 P 620–622
92. Abdallah M., Berbezier I., Dawson P. et al. // *Thin Solid Films* 1998. V 336 N 1–2 P. 256–261
93. Zhu J., Brunner K., Abstreiter G. // *Appl Phys. Lett*. 1998 V 72. N 4 P 424–426
94. Sakamoto K., Matsuhata H., Tanner M. O. et al. // *Thin Solid Films* 1998 V. 321 N 1–2 P 55–59.
95. Omi H., Ogino T. // *Phys Rev B — Solid State*. 1999. V. 59 N 11. P 7521–7528.
96. Martrou D., Gentile P., Magnea N. // *J. Cryst. Growth* 1999 V 201/202 P 101–105.
97. Homma Y., Finnie P., Ogino T. et al. // *J Appl Phys*. 1999 V 86. N 6. P. 3083–3088
98. Peng C. S., Huang Q., Cheng W. Q. et al. // *Appl. Phys. Lett*. 1998. V. 72. N 20. P 2541–2543
99. Oh C. W., Kim E., Lee Y. H. // *Phys. Rev. Lett* 1996. V 76. N 5. P. 776–779.
100. Nagashima, Kimura T., Yoshino J. // *Appl. Surf. Sci.* 1998 V. 130–132 P 248–253.
101. Tezuka T., Sugiyama N. // *J Appl. Phys.* 1998. V. 83 N 10. P. 5239–5243
102. Thanh V. L. // *Thin Solid Films* 1998. V. 321. N 1–2 P 98–105.
103. Deng X., Krishnamurthy M. // *Phys. Rev. Lett*. 1998. V. 81 N 7 P. 1473–1476
104. Schmidt O. G., Lange C., Eberl K. et al. // *Thin Solid Films*. 1998 V. 321 N 1–2. P 70–75
105. Leifeld O., Hartmann R., Müller E. et al. // *Nanotechnology* 1999. V 10. N 2. P 122–126

- 106 Kim E. S., Usami N., Shiraki Y. // Appl. Phys. Lett. 1998 V. 72. N 13. P. 1617–1619.
107. Shklyayev A. A., Shibata M., Ichikawa M. // Ibid. 1998. V. 72. N 3. P. 320–322.
108. Kamins T. I., Williams R. S. // Ibid. 1997 V 71. N 9. P. 1201–1203.
109. Kamins T. I., Williams R. S., Basile D. P. // Nanotechnology. 1999. V. 10 N 2. P. 117–121.
110. Pchelyakov O. P., Bolkhovityanov Yu. B., Dvurechenskii A. V. et al. // Thin Solid Films. 2000. V. 367. N 1–2. P. 75–84.
111. Пчеляков О. П., Болховитянов Ю. Б., Двуреченский А. В. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 11. С. 1281–1299.
112. Пчеляков О. П., Двуреченский А. В., Марков В. А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 1999 Т 63. № 2. С. 228–234.
113. Voigtländer B., Zinner A. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. N 22. P. 3055–3057
114. Teichert C., Bean J. C., Lagally M. G. // Appl. Phys. A. 1998. V. 67. N 6 P. 675–685.
115. Teichert C., Lagally M. G., Peticolas L. J. et al. // Phys. Rev. B — Solid State. 1996. V. 53. N 24. P. 16334–16337
116. Tersoff J., Teichert C., Lagally M. G. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. N 10. P. 1675–1678.
117. Alkemper J., Snyder V. A., Akiawa N., Voorhees P. W. // Phys. Rev. Lett. 1999 V. 82. N 13. P. 2725–2728.
118. Thanh V. L., Yam V., Boucaud P. et al. // Phys. Rev. B — Solid State. 1999. V. 60. N 8. P 5851–5857.
119. Tetelin C., Wallart X., Stievenard D. et al. // J. Vac. Sci Technol. B. 1998. V. 16. N 1. P. 137–141.
120. Алешкин В. Я., Бекин Н. А., Калугин Н. Г. и др. // Письма в ЖТФ 1998. Т. 67. Вып. 1. С. 46–50.
121. Алешкин В. Я., Бекин Н. А., Калугин Н. Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 1999 Т. 63. № 2. С. 301–306.
122. Capellini G., Motta N., Sgarlata A., Calarco R. // Solid State Commun 1999. V. 112. N 3. P. 145–149.
- 123 Jin G., Tang Y. S., Liu J. L., Wang K. L. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. N 4. P 1406–1409
124. Гайдуков Г. Н., Кожевников Е. А., Копяев Ю. В. Исследование газа взаимодействующих частиц на поверхности твердого тела термодинамическим методом и методом компьютерного моделирования. / ФИРАН. — М., 1996. — 27 с. (Препринт № 58)
125. Гайдуков Г. Н., Кожевников Е. А., Копяев Ю. В. Компьютерное моделирование эпитаксиального роста квантоворазмерных (2+1)D псевдоморфных структур на поверхности кристаллов. / ФИРАН. — М., 1997. — 27 с. (Препринт № 20)
126. Bernard J. E., Froyen S., Zunger A. // Phys Rev. B — Solid State. 1991. V. 44 N 20 P. 11178–11195.
127. Boyer L. L., Kaziros E., Feldman J. L. et al. // Phys Rev. Lett. 1991 V. 67. N 6 P. 715–718

128. Герасименко Н. Н., Троицкий В. Ю., Павлюченко М. Н. и др. // Перспективные материалы. 2002. № 5. С. 26
129. *Gerashimenko N. N., Parhomenko Yu. N., Troitskiy V. Yu.* et al. // NIMB. 2003. V. 206. P. 644–647.
130. Пархоменко Ю. Н., Белогорохов А. И., Герасименко Н. Н. и др. // ФТП 2004. Т. 38. Вып. 5. С. 593–597.
131. *Kumar S., Trodahl H. J.* // J Appl. Phys. 1991. V. 70 N 6. P. 3088–3092
132. Бурбаев Т. М., Заварицкая Т. Н., Курбатов В. А. и др. // ФТП 2001 Т. 35 Вып. 8. С. 979–984.
133. *Sawano K., Hirose Y., Koh S.* et al. // J. Cryst. Growth 2003. V. 251. N 1–4 P. 685–688.
134. *Tsang J. C., Mooney P. M., Dacol F., Chu J. O.* // J. Appl Phys. 1994. V. 75. N 12 P. 8098–8108
135. *Brus L. E.* // J Chem Phys. 1984. V. 80. N 9 P 4403–4409.
136. *Tinjod F., Mariette H.* // Phys. status solidi (b) 2004. V 241. N 3. P. 550–557
137. *Mayr S. G., Averbach R. S.* // Phys. Rev Lett 2001. V 87. N 19. P. 3521–3527
138. *Volkert C.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 7. P. 3521–3527.
139. *Snoeks E., Weber T., Cacciato A., Polman A.* // Ibid. 1995. V. 78. N 7. P. 4723–4732.
140. *Snoeks E., Polman A., Volkert C. A.* // Appl Phys Lett 1994. V. 65. N 19. P. 2487–2489
141. *Brongersma M. L., Snoeks E., Van Dillen T., Polman A.* // J. Appl Phys 2000 V. 88. N 1. P. 59–64.
142. *Brongersma M. L., Snoeks E., Polman A.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V 71 N 12 P. 1628–1630
143. *Jung P.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 86 N 9. P. 4876–4880.
144. *Mayr S. G., Ashkenazy Y., Albe K., Averbach R. S.* // Phys. Rev Lett. 2003. V. 90. N 5. Art. 055505.
145. *Nordlund K., Averbach R. S.* // Phys. Rev. B — Solid State. 1997. V 56 N 5. P. 2421–2431.
146. *Sabochick M. J., Lam N. Q.* // Scr. Metall. Mater 1990. V. 24. N 3. P. 565–570.
147. *Spaepen F.* // Les Houches lectures XXXV on physics of defects. — Amsterdam : North-Holland Press, 1981 — P 133–174.
148. *Lin T.-C., Lee S.-C., Cheng H.-H.* // J. Vac. Sci Technol B 2004. V. 22. N 1. P. 109–115.

СИНТЕЗ ПРОВОДЯЩИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КРЕМНИИ

5.1. Наноструктурированные слои дисилицида кобальта на поверхности кремния, образующиеся при внедрении ионов Co^+ в подложку кремния [1]

Уникальность описанных ниже результатов, связанных с формированием и анализом наноструктурированных слоев диоксида кобальта CoSi_2 на облученной ионами Co^+ поверхности кремния, заставляет несколько подробнее рассмотреть совокупность явлений, обусловленных ионным синтезом, особенно при использовании сверхплотных ионных пучков.

Кроме того, целесообразно уделить особое внимание собственно дисилициду кобальта, поскольку этот материал можно считать не только одним из важнейших для современной микро- и наноэлектроники, но и в известной степени его можно рассматривать как модель для расшифровки наблюдаемых явлений (по-видимому, достаточно общих для этого класса материалов) и построения теории.

5.1.1. Силициды, их свойства и применение [2]

Силициды — соединения кремния с другими элементами Периодической таблицы Д. И. Менделеева, в которых кремний является электроотрицательной составляющей. Силициды металлов привлекают к себе внимание из-за высоких проводимости металлического типа и температурной стабильности. Применение силицидов с сопротивлением, в десятки раз меньшим сопротивления поликристаллического кремния, должно улучшить быстроедействие интегральных схем (ИС). Для электродов затворов и межсоединений токопроводящих систем силициды также представляются многообещающими материалами вследствие ожидае-

мой более высокой устойчивости к электромиграции и возможности формирования силицидов непосредственно на поликристаллическом кремнии, что позволяет сохранить основной электрод затвора МОП-структуры из поликремния и в то же время уменьшить его сопротивление [3].

Наряду с уменьшением линейных размеров ИС, уменьшается глубина залегания p — n -переходов, что может затруднить создание контактов. Формирование силицидов в контактных окнах при взаимодействии кремниевой подложки с тонкой металлической пленкой позволяет изготавливать контакты с пониженными значениями переходного сопротивления. Использование процесса локального нанесения слоев силицидов непосредственно в контактные окна обеспечивает преимущество сохранения мелкозалегающих p — n -переходов, толщину которых может уменьшать силицид, обычно получаемый в результате реакции металла с кремнием.

Формирование силицидов путем взаимодействия между чистой металлической пленкой и кремнием обеспечивает надежность приборов на кремнии n -типа проводимости с воспроизводимыми высотами барьера Шотки. Стабильность и воспроизводимость свойств обусловлены тем, что в ряде случаев образование силицида при взаимодействии типа металл—кремний освобождает границу раздела силицид—кремний от несовершенств структуры поверхности и загрязнений. Формирование контактов силицид—кремний очищает границу раздела на атомарном уровне, предотвращая, таким образом, колебания контактных свойств, которые в противном случае могут иметь место, когда поверхность загрязнена и имеет дефекты.

Применимость токопроводящей системы на основе силицидов определяется, кроме желаемого низкого сопротивления, легкостью формирования силицидов и получения требуемого рисунка на их пленках, а также стабильностью свойств силицидов в технологическом процессе изготовления ИС и при их эксплуатации. Ниже приведены желательные свойства силицидов для ИС:

- низкое сопротивление;
- легкость формирования;
- легкость травления по заданному рисунку;
- устойчивость в окислительных средах, окисляемость;
- механическая стабильность, хорошая адгезия, низкие внутренние напряжения;
- гладкость поверхности;

- стабильность в технологическом процессе, включающем высокотемпературный отжиг, окисление в сухой или увлажненной среде, геттерирование, пассивацию фосфорно-силикатным стеклом (или другими материалами), металлизацию;
- отсутствие реакции с последним металлом и алюминием;
- отсутствие вносимых загрязнений в подложку или рабочую оснастку;
- хорошие характеристики ИС и их безотказная работа;
- для силицидов в контактных окнах — низкое переходное сопротивление контактов, минимальное проникновение в зону $p-n$ -перехода.

Силициды, используемые для создания электродов затворов и межсоединений, должны удовлетворять всем этим требованиям, однако не все они обладают подобными характеристиками. Вместе с тем силициды, применяемые для получения контактов, не обязательно должны отвечать всем требованиям, поскольку контакты формируются ближе к концу технологического процесса.

Более половины всех элементов Периодической таблицы реагируют с кремнием с образованием одного или более силицидов. Из них особый интерес представляют силициды тугоплавких металлов (группы IVB, VB, VIB), а также силициды металлов подгруппы железа и платиновой группы (группа VIIIB). Этот перечень силицидов можно сократить, если учесть, что при взаимодействии металлической пленки с кремниевой подложкой или слоем поликристаллического кремния образуется не каждый силицид реагирующего с кремнием металла. Следует также учесть наличие избыточного кремния, а также то, что при современных температурных условиях производства ИС, т. е. порядка 900 °C и выше, образуются лишь силициды, обогащенные кремнием.

Рассмотренные выше соображения сужают выбор силицидов, обогащенных кремнием, которые, в свою очередь, можно разделить на две группы: силициды тугоплавких металлов и силициды благородных и полублагородных металлов. Силициды первого типа вполне подходят в качестве материала для электродов затворов, силициды второго — для изготовления контактов.

Когда металлы реагируют с кремнием с образованием силицидов, то происходит сильное изменение коэффициента отражения, обеспечивающее хороший оптический контраст. Поэтому силициды могут использоваться в качестве материалов для длительного хранения оптической информации.

Особенности дисилицида кобальта. В настоящее время CoSi_2 является лучшим материалом среди силицидов, пригодным

для применения в субмикронных технологиях, в частности потому, что постоянные решеток Si и CoSi_2 практически совпадают. Низкие удельное и переходное сопротивление контакта к n - и p -Si, простота обработки, термодинамическая стабильность (при температурах до 900 °C) привлекли внимание к этому силициду. Дополнительный интерес к материалу связан с возможностью эпитаксиального выращивания CoSi_2 на Si, при этом качество полученных эпитаксиальных слоев наилучшее среди силицидов и других известных кристаллических материалов. Также получены удовлетворительные результаты по двойной гетероэпитаксии кремния на CoSi_2 на Si [2].

Методы формирования силицидов. К настоящему времени существуют три основных метода получения силицидов.

1. Вжигание в кремниевую подложку тонкой пленки материала, нанесенной одним из следующих способов:

- нанесение металла на моно- или поликристаллический кремний путем испарения, распыления или электролитического осаждения;

- совместное осаждение металла и кремния, распыляемых из двух независимых мишеней (источников), на моно-, поликристаллический Si или SiO_2 в желаемом соотношении;

- совместное осаждение на моно-, поликристаллический Si или SiO_2 , распыляемого из мишени, полученной горячим прессованием;

- совместное осаждение на моно-, поликристаллический Si или SiO_2 элементов из двойного прямоканального испарителя или испарителя с двойной электронной пушкой;

- химическое осаждение из газовой фазы силицида при атмосферном или пониженном давлении на моно-, поликристаллический Si или SiO_2 .

2. Метод МЛЭ.

3. Метод ионной имплантации (ионный синтез).

Современные национальные программы выхода на проектные нормы по элементам ИС $\leq 0,1$ мкм [4] базируются главным образом на существующих (традиционных) технологических подходах и процессах, хотя совершенно очевидно, что достижение таких параметров потребует создания высокопрецизионного (и соответственно очень дорогого) оборудования, использования новых материалов и технологических сред. Для такого оборудования существенным становится также снижение производительности процессов. Как уже упоминалось ранее, практически единственная в настоящее время технология, позволяющая создавать

квантово-размерные элементы, — МЛЭ, обладающая всеми перечисленными выше недостатками, является достаточно уникальной и мало распространена даже в богатых и развитых странах мира (США, Япония).

5.1.2. Ионный синтез

Тенденции развития интегральных схем. Глобальная тенденция уменьшения размеров элементов ИС сочетается в то же время с другими отчетливо наблюдаемыми направлениями развития:

- для кремниевой технологии резко увеличивается размер исходных пластин: сегодня уже реально используются пластины диаметром 300 мм;

- планарная (т. е. «двухмерная») технология постепенно трансформируется в трехмерную (3D) и на первый план выходят задачи, которые в некоторых странах становятся предметом национальных программ, в частности программа многоуровневой металлизации (США);

- все более актуальна программа создания и применения гетероструктур, сочетающих не только использование дополнительных к полупроводниковым, например на кремниевой основе, материалов (проводники, диэлектрики), но и других полупроводников, например Si—Ge-структур.

Перечисленные выше требования и тенденции развития заставляют обращать внимание на опыт и идеи, накопленные в ходе разработки других физико-технологических направлений, к которым относится ионный синтез [5], т. е. создание гетероструктур при внедрении в подложку, например пластину кремния, ионов другого вещества, что может приводить к образованию химического соединения. Типичными примерами таких соединений кремния могут служить силициды, оксиды, нитриды и, наконец, карбид кремния.

Особенности процесса ионного синтеза. Можно выделить следующие особенности процесса ионного синтеза:

- процесс образования связей кремний—кислород происходит непосредственно при облучении, тогда как внедрение ионов азота в обычных условиях (при комнатной температуре, средних плотностях ионного тока) приводит к миграции атомов азота и накоплению пузырей [6];

- сплошной стехиометрический слой образуется при высокотемпературных обработках, однако для создания столбообразно-

го профиля распределения новой фазы с резкими границами необходимы тепловые обработки после имплантации при температурах вблизи точки плавления кремния;

- возникающие по обе стороны от захороненного слоя структурные дефекты и поля упругих напряжений требуют пристального внимания и специальных усилий для преодоления связанных с этим проблем.

Ионный синтез слоев переходных металлов (Ni, Cr, Co, Mn, Ti, Pt, Pd, Mo, W) разработан и исследован в различных вариантах технической реализации, включая прямую имплантацию ионов металла в кремниевую подложку, вбивание атомов металла из нанесенной на поверхность пластин кремния металлической пленки путем облучения ее ионами либо нейтрального по электрической активности в кремнии вещества (Si^+ , Ar^+), либо вещества, образующего легированный слой под пленкой формирующего силицида — метод вбивания — («knock on implantation»).

Возможности применения ионного синтеза. Авторы работы [7] впервые сообщили о получении захороненных монокристаллических слоев CoSi_2 на подложке Si(100). Достаточно необычная процедура имплантации ионов Co^+ (облучение при 350 °С, многоступенчатый отжиг) дали возможность синтезировать монокристаллический захороненный слой однофазного CoSi или CoSi_2 с резкими границами профиля распределения силицида и электрофизическими свойствами, позволившими использовать его в различных областях современного приборостроения. В частности, авторы показали, что такой слой (толщиной ~ 70 нм в рассматриваемом случае) может быть вполне пригоден для создания транзистора с металлической базой, захороненных коллекторных контактов в скоростных биполярных транзисторах, а также системы межсоединений в сверхскоростных ИС. В последнем случае необходима имплантация ионов Co^+ с энергией 1,5 МэВ и дозой $8,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, чтобы после отжига при 1100 °С (1 ч) получить совершенные по структуре слои CoSi_2 толщиной 300 нм под микронным слоем Si.

Рассмотренные выше возможности и особенности ионного синтеза свидетельствуют, что применительно к потребностям трехмерной наноэлектроники этот метод позволяет:

- синтезировать поверхностные либо захороненные слои диэлектрических, проводящих либо полупроводниковых соединений, толщина которых варьируется в широких пределах (система может содержать несколько слоев);

- получать слои, совершенные по структуре и имеющие резкие границы;
- при синтезе систем, обладающих набором фаз, выбрать одну из фаз.

Ионный синтез дисилицида кобальта. С учетом особенностей дисилицида кобальта (см. с. 148, 149) были проведены работы по изучению влияния плотности ионных пучков на процесс ионного синтеза. В работе [8] методами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции высокого разрешения, СТМ исследовали процесс формирования слоя CoSi_2 в зависимости от плотности тока ионов j . Было установлено, что при увеличении j до 100 мкА/см^2 возникает ряд интересных ранее не наблюдавшихся эффектов, а именно:

- профиль распределения внедренных атомов кобальта монотонно сдвигается в зависимости от плотности тока пучка (рис. 5.1) либо от облучаемой поверхности, либо в противоположном направлении (при максимально использованной плотности тока);
- облучаемый слой Si в процессе бомбардировки аморфизуется (несмотря на нагрев пластины пучком до $700 \text{ }^\circ\text{C}$), а затем кристаллизуется в едином процессе (рис. 5.2). Из рис. 5.2 видно, как происходят аморфизация (кривая 2) и последующая кристаллизация;

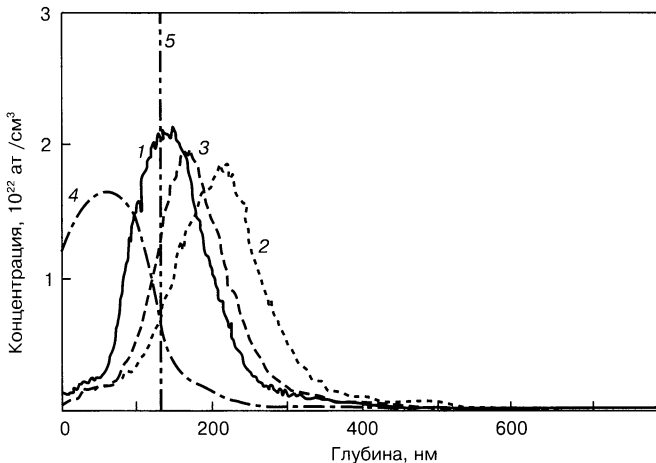


Рис. 5.1. Профили распределения, полученные методом ВИМС, ионов Co^+ , имплантированных в $\text{Si}(100)$ с дозой $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, энергией $E = 180 \text{ кэВ}$ и разными плотностями ионного тока j , мкА/см^2 :
 1 — 5; 2 — 15; 3 — 30; 4 — 100; 5 — R_p (SRIM2000-расчет)

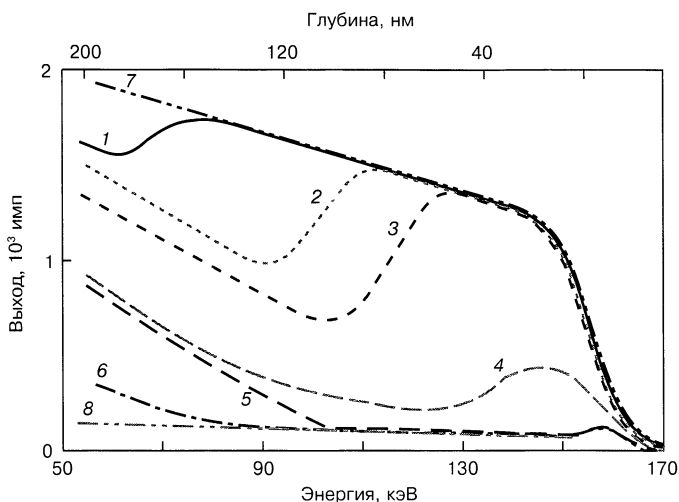


Рис. 5.2. Спектры обратного резерфордовского рассеяния ионов He^+ (400 кэВ) для $\text{Si}(111)$, облученного ионами с энергией $E = 100$ кэВ, плотностью ионного тока $j = 100$ $\text{мкА}/\text{см}^2$ и различными дозами D , 10^{15} см^{-2} : 1 — 1,0; 2 — 1,5; 3 — 1,8; 4 — 2,0; 5 — 2,5–3,5; 6 — 4,0–8,0; 7 — неповрежденная; 8 — полностью разупорядоченная фаза

- структурное совершенство сформированного слоя силицида и его электрофизические свойства также немонотонно изменяются с ростом плотности тока. Максимальная электропроводность CoSi_2 , минимальная дефектность в слое силицида и прилегающей области Si, а также минимальный уровень механических напряжений зафиксированы при $j = 15$ $\text{мкА}/\text{см}^2$;

- наблюдается корреляция между среднеквадратичной шероховатостью поверхности, вычисляемой по данным СТМ, и фазами формирования слоя CoSi_2 ;

- наиболее совершенному слою CoSi_2 соответствовала минимальная среднеквадратичная шероховатость поверхности, т.е. результаты, полученные с помощью СТМ, коррелировали с объемными параметрами приповерхностного слоя, сформированного в процессе облучения;

- согласованность параметров решеток Si и CoSi_2 .

Образование зародышей CoSi_2 после отжига при температуре 1000 $^\circ\text{C}$ в течение 30 мин можно проследить (рис. 5.3) по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в слое на глубине, соответствующей проецированному пробегу ионов R_p (см. рис. 5.1), а состав зародышей определить из данных, представленных на рис. 5.4.

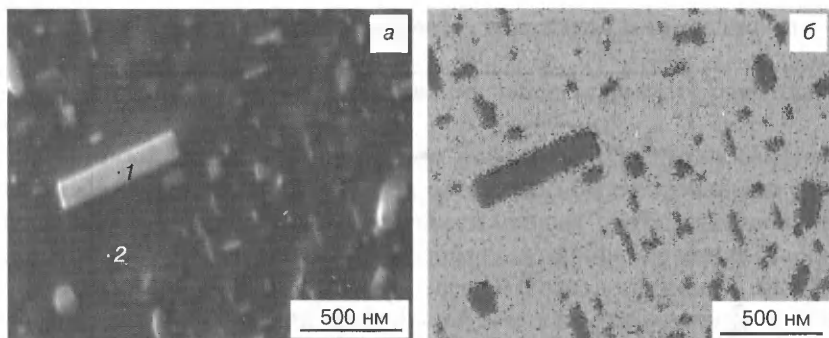


Рис. 5.3. РЭМ-изображение (а) и карта Si и Co по ОЭС (б) для образца после ионного синтеза CoSi_2 и отжига (1000°C , 30 мин): 1 — CoSi_2 ; 2 — Si (см. вкладку)

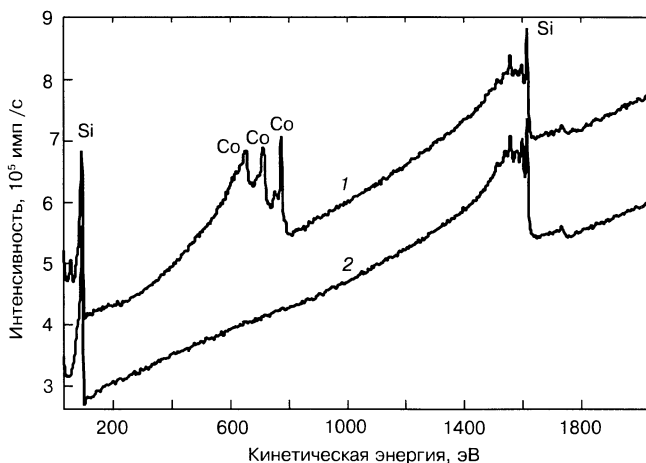


Рис. 5.4. Оже-спектры, соответствующие точкам 1 и 2 (кривые 1 и 2 соответственно) на рис. 5.3, а

5.1.3. Самоорганизация приповерхностного слоя дисилицида кобальта [8, 10, 11]

В работах [9, 10] методом СТМ исследовали процессы самоорганизации приповерхностного слоя кремния, модифицированного облучением высокоэнергетическими ионами Co^+ .

При анализе изменения структуры поверхности в зависимости от плотности тока можно отметить следующую тенденцию. Облучение исходного Si ионами Co^+ с $j_{\text{Co}} = 5 \text{ мкА/см}^2$ делает поверхность более шероховатой без видимых признаков самоорганизации поверхности. При росте j_{Co} до $15\text{--}30 \text{ мкА/см}^2$ поверх-

ность становится более гладкой, и шероховатость уменьшается в 2–3 раза по сравнению с шероховатостью кремния при облучении $j_{\text{Co}} = 5$ мкА/см². При этом на поверхности появляются взаимориентированные самоподобные (квазиточечные) элементы. Благодаря высокому подобию этих элементов они, возможно, являются местами выхода точечных дефектов на поверхности, которые декорируются пленкой адсорбата. При дальнейшем повышении j_{Co} до 100 мкА/см² самоорганизация поверхности вдоль выделенного направления сохраняется, но при этом значительно (в 20–30 раз) увеличивается шероховатость поверхности, и характерные латеральные размеры элементов поверхности возрастают на порядок. Таким образом, образуются вытянутые (шнуробразные) структуры. Следует отметить, что при таких плотностях ионного тока формируемая фаза дисилицида кобальта выходит на поверхность и, что наиболее вероятно, участвует в образовании шнуробразных структур. СТМ-изображения поверхности, нагретой в течение 1 с и протравленной в течение 1 мин в HBF_4 , значительно отличаются от исходной топографии поверхности образца, полученного при плотности тока $j_{\text{Co}} = 100$ мкА/см². Эта поверхность не проявляет ни самоподобных, ни самоупорядоченных структур, латеральный размер неоднородностей становится больше, чем на исходном образце. Но дальнейшее травление в течение 20 мин в HBF_4 вновь выявляет самоорганизованные и самоподобные структуры, что свидетельствует о наличии таких структур в объеме.

Относительно природы самоорганизованных и самоподобных структур можно сделать предположение, что возникновение самоподобных структур обусловлено перестройкой собственной структуры поверхности кремния при участии радиационных дефектов. Возникновение самоорганизованных протяженных структур, по-видимому, связано с выходом на поверхность синтезированной фазы дисилицида кобальта, которая принимает участие в формировании таких структур.

Практически одновременно на Международной конференции по модификации твердых тел ионными пучками (ИВММ 98, Амстердам) были представлены результаты двух работ [8, 12] по формированию упорядоченной системы наноразмерных элементов — параллельно расположенных линейных образований дисилицида кобальта на поверхности образцов монокристаллического кремния, облученных ионами Co^+ . Разница между этими работами состояла лишь в том, как внедренные атомы Co попадали на облученную поверхность кремниевой пластины. В работе [12] вне-

дренный слой атомов Со использовали как резервуар для диффузии таких атомов на поверхность с последующим образованием системы параллельно расположенных линейчатых структур дисилицида кобальта. Для этих целей специально разработали условия такой диффузии атомов Со к облученной поверхности кремния. Дозу легирования выбирали между дозой, необходимой для формирования захороненного слоя дисилицида кобальта (предотвращая диффузию кобальта назад от поверхности), и дозой, при которой резервуар обедняется во время отжига. Данные работы [12] согласуются с теоретическими высказываниями Дж. Терсоффа и Р. М. Тромпа [13]. Они предположили, что кластеры растут в форме квадрата до тех пор, пока они не превосходят ea_0 [13], где e — основание натурального логарифма; a_0 — размер, соответствующий минимальной энергии кластера. Когда это происходит, кластер начинает одновременно увеличивать свою длину и уменьшать ширину обратно до значения a_0 : 67 нм на Si(100). Это свидетельствует о том, что сформированные силициды перестраиваются для уменьшения ширины. Кроме того, следует учесть, что размер формируемого кластера является прямым результатом учета различных энергий межфазного взаимодействия между кластером и поверхностью подложки, что напрямую влияет на значение a_0 , определяемое формулой

$$a_0 = e\hbar \exp\left(\frac{\Gamma}{ch}\right), \quad (5.1)$$

где Γ зависит от поверхностной энергии и энергии межфазного взаимодействия следующим образом:

$$\Gamma = \gamma_c \csc \phi - (\gamma_t + \gamma_s - \gamma_i) \operatorname{ctg} \phi; \quad (5.2)$$

здесь γ_s , γ_t , γ_c , γ_i — поверхностная энергия подложки, верхней и боковых граней кластера и энергия границы раздела подложка—кластер соответственно; c — константа, зависящая от тензора напряжения островка, коэффициента Пуассона и модуля сдвига подложки; h , ϕ — высота и краевой угол кластера соответственно. Таким образом, на ширину шнура, которую пытается достигнуть кластер, могут влиять несколько переменных из формулы (5.1). Изменение материала или ориентации поверхности может повлиять на a_0 . К сожалению, не все параметры из формулы (5.2) известны, что препятствует численному сравнению. Чтобы получить рост самоорганизованной КП, как предложено в работе [13], a_0 должен быть значительно уменьшен, но в работе [12] показа-

но, что прогнозируемая трансформация формы от квадратной до протяженной действительно имеет место. Когда размер кластера начинает превосходить определенное критическое значение, происходит самоорганизация кластера в шнурообразную структуру с предопределенной шириной a_0 . На значение a_0 могут влиять такие параметры, как высота кластера и поверхность раздела, формируемая кластером и подложкой.

В работе [10] выход атомов кобальта на облучаемую поверхность монокристаллического кремния зафиксирован при увеличении плотности тока ионов Co^+ (см. рис. 5.1) до значения порядка 100 мкА/см^2 [9]. Оказалось, что выход на поверхность формируемой фазы дисилицида кобальта сопровождается структурированием этой фазы в зависимости от плотности тока ионного пучка. При этом наблюдается образование как самоподобных структурных образований на плотностях тока до 30 мкА/см^2 , так и упорядоченных (с увеличением плотности тока) параллельно расположенных линий (рис. 5.5). Фурье-преобразование изображения этой структуры выявило наличие процесса самоорганизации. По мнению авторов всех перечисленных выше работ, упорядоченная система параллельно расположенных линейных структур, состоящих из дисилицида кобальта, может рассматриваться как система КП. В работе [11] сделана попытка фрактального анализа наблюдаемых упорядоченных и неупорядоченных структур. Фрактальный анализ сравнивали с Фурье-анализом. Оказалось, что данные по фрактальному и Фурье-анализу хорошо коррелируют в случае как упорядоченных, так и неупорядоченных структур.

5.1.4. Фрактальный анализ поверхности дисилицида кобальта, полученного ионным синтезом

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных фрактальному анализу поверхностей, наблюдаемых с помощью АСМ, СЭМ и СТМ (см., например, работы [14–16]). В основном эти статьи посвящены вычислению фрактальной размерности поверхностей микроскопического масштаба различными методами и сравнению полученных результатов. При этом авторы не говорят о физическом смысле фрактальной размерности и не пытаются связать полученные данные со структурой поверхности. Большое число работ посвящено описанию методов определения фрактальной размерности. Так, в работе [17] для определения фрактальной размерности АСМ-изображений поверхностей тонких

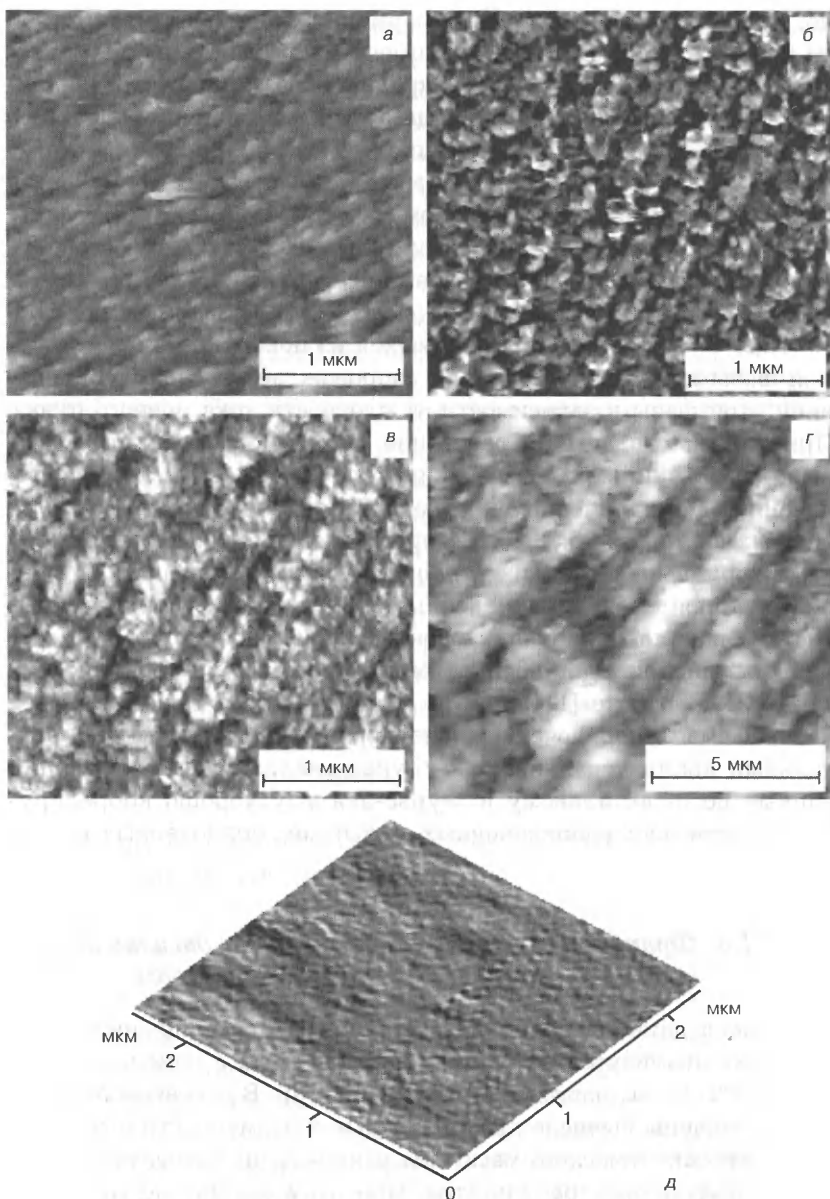


Рис. 5.5. СТМ-изображения поверхности CoSi₂, полученные после имплантации ионов Co⁺ в Si(100) с $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $E = 180 \text{ кэВ}$ и разными плотностями ионного тока j , мкА/см²
 а — 5 (размер скана $3 \times 3 \text{ мкм}^2$, $R_z = 15,4 \text{ нм}$), б — 15 (3×3 , 13,4), в — 30 (3×3 , 11,6); г — 100 (18×18 ; 280,0); д — до имплантации ($2,3 \times 2,3$; 2,1)
 Здесь и далее. R_z — максимальный перепад высот по всему изображению

пленок на основе Co применена высотно-высотная вариационно-корреляционная функция V_{cor} , которая зависит от масштаба ε :

$$V_{\text{cor}}(\varepsilon) = \begin{cases} C_0(\varepsilon)^{2\alpha}, & \text{при } \varepsilon \ll \varepsilon_{\text{max}}; \\ C_0 V_{\text{max}}^2, & \text{при } \varepsilon \gg \varepsilon_{\text{max}}, \end{cases} \quad (5.3)$$

где V_{max} — статистический максимум вариации; C_0 — константа; ε_{max} — фрактальная характеристика длины, которая может быть представлена статическим максимумом размера текстуры поверхности. Показатель степени α является статической экспонентой масштаба, которая относится к фрактальной размерности D_{cor} как $D_{\text{cor}} = d - \alpha$ (где $d = 3$), и размерностью в евклидовом пространстве.

В работе [18] авторы рассчитали фрактальную размерность методом структурной функции, при этом все точки топографии раскладывались следующим образом:

$$S(k, m) = S(\tau) \frac{1}{(N-k)(N-m)} \times \\ \times \sum_{i=1}^{N-k} \sum_{j=1}^{N-m} [z(i, j) - z(i+k, j+m)]^2, \quad (5.4)$$

где $k = 0, 1, 2, \dots, N-1$; $m = 0, 1, 2, \dots, N-1$; $z(i, j)$ — измеряемая высота изображения в пикселях; N — число пикселей в каждом направлении; τ — вектор или расстояние от начала отсчета. Фрактальная размерность d находится по графику логарифмической зависимости S от τ . Данный метод зарекомендовал себя для тех случаев, когда необходимо вычислить фрактальную размерность отдельной области скана, так как наиболее точные значения получаются для участков, размеры которых составляют одну десятую от размера изображения.

Авторами работы [19] предложен дисперсионный метод определения фрактальной размерности. Для этого вычисляли значение дисперсии высоты:

$$\sigma^2(B) = \left\langle \frac{1}{B^2 - 1} \sum_{i=1}^{B^2} (Z_i - \bar{Z})^2 \right\rangle, \quad (5.5)$$

где B^2 — число точек на участке измерения; Z_i — высота поверхности в каждой точке; \bar{Z} — средняя высота на участке измерения; $\langle \dots \rangle$ — усреднение по непересекающимся участкам измере-

ния, которые покрывают все изображение. Фрактальная размерность d определяется по графику логарифмической зависимости σ^2 от B .

В работе [20] описан способ определения фрактальной размерности Гомеса—Родригеса, основанный на обработке трехмерных СТМ-изображений. Авторы метода предложили с помощью компьютерного моделирования разрезать самоподобную поверхность горизонтальной плоскостью, вследствие чего должны образоваться «островки» или «озера», затем вычислить зависимость периметра L от площади озер A , которые получаются, если заполнить СТМ-изображение «водой» до определенного уровня. L и A для объектов одной формы связаны соотношением

$$L(\delta) = \alpha d' A^{\alpha/2}, \quad (5.6)$$

где α — константа; d' — фрактальная размерность «береговой линии озер»; δ — величина измерения. Фрактальная размерность трехмерной поверхности d связана с d' соотношением

$$d' = d - 1. \quad (5.7)$$

Величина измерения δ (т. е. число пикселей в одном нанометре) равняется общей длине сканирования, разделенной на число пикселей в каждом направлении. Как известно, фрактальная размерность, периметр и площадь объекта зависят от выбора величины измерения. Тем не менее график зависимости $\log L$ от $\log A$ представляет собой прямую с постоянным коэффициентом d' , независимо от величины измерения. Поэтому для определения фрактальной размерности упорядоченных и неупорядоченных структур мы использовали этот метод. Единственным условием является то, что δ должна быть достаточно малой величиной для вычисления наименьших объектов цифрового изображения.

В последнее время стали появляться статьи, в которых предпринята попытка понять суть фрактальной размерности. Так, в работе [21] авторы удачно связали изменение поверхностной энергии E_{sv} с геометрическими особенностями поверхности (с изменением фрактальной размерности), значения которых изменялись под внешним воздействием — температурным отжигом при температуре 550 °С или выдержкой в вакуумной камере при 300 °С. Ими было показано, что E_{sv} повышается с увеличением фрак-

тальной размерности, т. е. более нерегулярные поверхности будут иметь большую поверхностную энергию.

Изучали структуры, полученные после имплантации ионов Co^+ в Si. Имплантацию Co^+ проводили при комнатной температуре с энергией 180 кэВ и дозой облучения $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, а плотность ионного тока варьировали от 5 до 100 мкА/см². Исследования этих образцов показали, что сформировавшаяся фаза дилицида кобальта распределяется неоднородно в кремнии и при этом образует квантово-размерные элементы: островки или параллельно расположенные вытянутые объекты. В ряде случаев, при варьировании плотности ионного тока на поверхности, наблюдали «бабочкообразные» ($j = 15 \text{ мкА/см}^2$) структуры. А в случае лампового отжига и последующего химического травления на приповерхностном слое выявляли «галкообразные» и «шнурообразные» ($j = 100 \text{ мкА/см}^2$) структуры [9]. Из всех снятых СТМ-изображений отобрали наиболее характерные образцы для каждой из плотностей тока. Для анализа все отобранные СТМ-изображения разбили на 5 групп в зависимости от плотности тока (5, 15, 30 и 100 мкА/см²), при которой получали образцы. Несколько образцов, имплантированных при плотности тока 100 мкА/см², а затем отожженных и протравленных, выделили в отдельную группу. Упорядоченные и неупорядоченные структуры, обнаруженные на поверхности кремния с ионно-синтезированными слоями фазы CoSi_2 , исследовали методом Гомеса—Родригеса (ГР), при этом результаты сравнивали с расчетами по методу подсчета ячеек (ПЯ) [22] и соответствующими Фурье-изображениями.

Для определения среднего значения фрактальной размерности методом ГР всю поверхность разрезали на средней высоте, равной $0,5R_z$, где R_z — максимальный перепад высот по всему изображению. Далее фрактальную размерность вычисляли по графику зависимости $\log L$ от $\log A$.

Метод ПЯ для нахождения фрактальной размерности основан на анализе нескольких профилограмм СТМ-изображений, которые снимали вдоль различных направлений. В этом методе на профиль наносится сетка с размером ячеек δ и подсчитывается число ячеек N , на которые лег профиль. Затем размер ячеек уменьшается и снова подсчитывается число ячеек, пересекающих профиль. После серии таких подсчетов строится график зависимости $\log N$ от $\log \delta$. Наклон этой зависимости равен фрактальной размерности профиля $F_{d(L)}$ [22].

Для выявления направленности объектов поверхности использовали Фурье-преобразование. Для этого полученное СТМ-изображение поверхности раскладывалось по формуле

$$F(k, l) = \sum_{x, y=0}^N f(x, y) \exp \left[i \frac{2\pi}{N} (kx + ly) \right], \quad (5.8)$$

где N — количество точек по осям X и Y ; (x, y) — координаты точки на двухмерном изображении поверхности; $f(x, y)$ — матрица размером $[N \times N]$ со значениями высоты каждой точки поверхности с координатами (x, y) ; (k, l) — координаты точки (x, y) в Фурье-пространстве; $F(k, l)$ — Фурье-образ $f(x, y)$ в Фурье-пространстве. Затем на Фурье-плоскости отмечали значения матрицы $F(k, l)$. По скоплению точек, нанесенных на комплексную плоскость, делается заключение о наличии каких-либо выделенных направлений объектов на поверхности и степени их упорядоченности.

При анализе СТМ-изображений выявлены следующие характерные структурные особенности поверхности.

1. Поверхность образцов, полученных при плотности тока 5 мкА/см^2 , зернистая; определить наличие выделенных направлений визуально не представляется возможным.

2. На двухмерных изображениях образцов, сформированных при $j = 15 \text{ мкА/см}^2$ (рис. 5.6, а), а также образца 1 ($j = 30 \text{ мкА/см}^2$) визуализируются структуры типа «бабочка», которые не имеют выделенного направления. Тогда как поверхность образцов 2 и 3 ($j = 30 \text{ мкА/см}^2$) не структурирована.

3. На СТМ-изображениях образцов, полученных при $j = 100 \text{ мкА/см}^2$, наблюдаются холмы, которые ориентированы вдоль определенного направления (рис. 5.6, б).

4. На двухмерных изображениях образцов 1 и 4 ($j = 100 \text{ мкА/см}^2$, отжиг и травление) видны галкообразные структуры (рис. 5.6, в); образцов 3, 5 и 6 ($j = 100 \text{ мкА/см}^2$, отжиг и травление) — шнурообразные структуры (рис. 5.6, г); поверхность образца 2 ($j = 100 \text{ мкА/см}^2$, отжиг и травление) содержит шнуро- и галкообразные элементы, а также переходную область.

Наряду с двухмерным изображением поверхности для каждого скана приведен Фурье-образ, по которому можно судить о наличии выделенного направления в поверхностных структурах (врезки на рис. 5.6). Упорядоченность структуры выявлена на всех образцах, полученных при плотности тока 100 мкА/см^2 , а также на образцах 1 и 2 ($j = 5 \text{ мкА/см}^2$). Фурье-анализ проводили параллельно с анализом, основанным на определении фрактальной

размерности, с целью сравнения результатов, полученных этими двумя методиками.

На рис. 5.7, а показан срез на высоте $0,5R_z$ двумерного СТМ-изображения образца с галкообразными дефектами, по которому рассчитывается фрактальная размерность методом ГР. В результате сечения поверхности образца плоскостью проявились замкнутые линии или «островки», для которых на рис. 5.7, б приведена зависимость $\log L$ от $\log A$. На рис. 5.7, в—д представлены двумерное СТМ-изображение того же образца с горизонтальным срезом и профиль сечения поверхности по этому срезу, для которого рассчитывали фрактальную размерность методом ПЯ по графику зависимости $\log N$ от $\log \delta$.

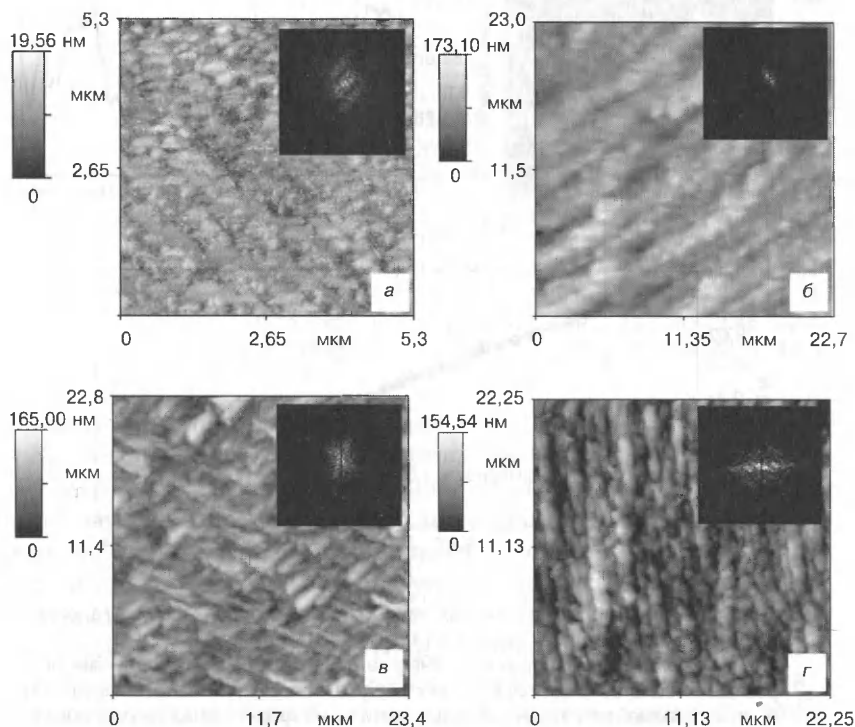


Рис. 5.6. Двухмерные изображения участков поверхности с дефектами для различных образцов:
 а — образец 1 ($j = 15$ мкА/см²) с бабочкообразными дефектами; б — образец 1 ($j = 100$ мкА/см²) с холмами, ориентированными вдоль одного направления; в, г — образцы 4 и 6 ($j = 100$ мкА/см², отжиг и травление) с галко- и шнурообразными дефектами соответственно.
 Врезки — Фурье-преобразования соответствующих изображений

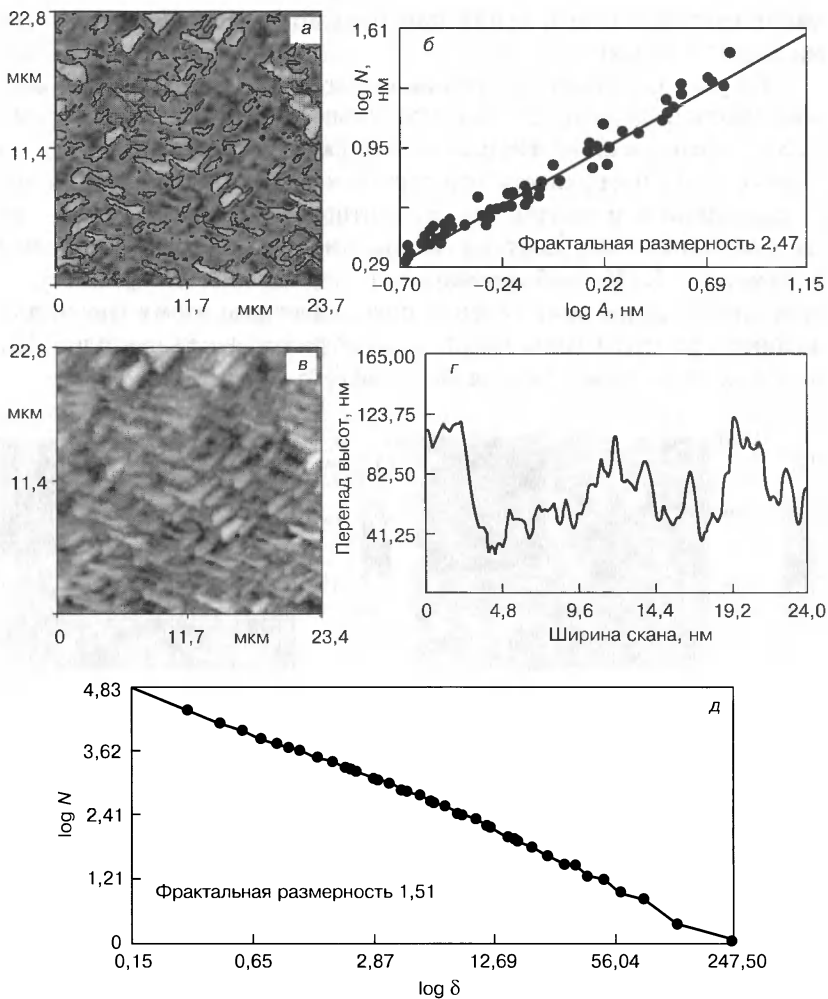


Рис. 5.7. Фрактальный расчет упорядоченного участка поверхности с галкообразными дефектами методами ГР (а, б) и ПЯ (в—д): а, в — двумерные изображения участка поверхности с выделенными островками после сечения плоскостью $0,5R_z$ (а) и горизонтальным срезом (в); б, д — прямые, по наклону которых вычислена фрактальная размерность, г — профиль сечения поверхности по срезу на рис. 5.7, а (см. вкладку)

В табл. 5.1 приведены следующие параметры образцов: размеры скана X и Y; общий перепад высот R_z между максимумом и минимумом рельефа; шероховатость R_a и среднеквадратичная шероховатость R_{ms} ; средние значения фрактальной размерности d_{gr} и d_{bc} , полученные методом ГР и методом ПЯ соответственно.

Т а б л и ц а 5.1

Параметры СТМ-изображений, полученные при их анализе

Образец	j , мкА/см ²	$X \times Y$, мкм	R_z , нм	R_a , нм	R_{ms} , нм	d_{gr}	d_{bc}
1	5	4,7×4,5	19,50	2,2254	2,9593	2,56	1,49
2		5,3×5,5	14,50	1,7846	2,2694	2,52	1,52
3		4,3×4,7	42,66	5,0453	6,3321	2,78	1,67
1	15	5,3×5,3	19,56	1,9182	2,4066	2,79	1,62
2		5,4×4,4	24,69	1,8972	2,4591	2,71	1,58
1	30	5,6×5,6	37,28	1,4906	1,8632	2,82	1,58
2		2,7×2,7	48,62	3,9004	5,1280	2,71	1,59
3		2,8×2,8	13,91	1,1901	1,5022	2,73	1,56
1	100	22,7×23	173,10	16,3249	20,7234	2,57	1,43
2		22,5×22,5	170,00	15,9110	20,4719	2,56	1,42
3		21,8×22,2	196,00	19,7953	25,3049	2,46	1,38
4		20,7×22,2	273,00	28,2346	34,6501	2,38	1,44
5		22,5×22,5	257,00	24,1987	31,0147	2,36	1,44
1	100 отжиг и травление	23,4×22,8	173,00	22,2060	27,9544	2,60	1,55
2		22,5×22,5	197,00	20,3348	26,5740	2,56	1,54
3		22,5×22,5	150,00	19,8381	25,1327	2,51	1,54
4		23,4×22,8	165,00	17,0626	21,6531	2,47	1,54
5		22,5×22,5	129,00	18,8038	23,5301	2,46	1,55
6		22,25×22,25	154,54	18,2842	23,2299	2,39	1,55

Из табл. 5.1 видно, что параметры X и Y (размеры скана), R_z , R_a и R_{ms} больше для образцов, сформированных при плотности тока 100 мкА/см². Однако эти величины не являются характеристикой упорядоченности структур образцов, и только по средним значениям фрактальной размерности, оцененным методами ГР и ПЯ, можно судить о наличии упорядоченных структур на поверхности образцов.

Структурное совершенство поверхности дисилицида кобальта и его электрофизические свойства немонотонно изменяются с ростом плотности тока. Максимальная электропроводность CoSi_2 , минимальная дефектность в слое силицида и прилегающей области кремния, а также минимальный уровень механических напряжений зафиксированы при $j = 15$ мкА/см². Для образцов 1 и 2 ($j = 15$ мкА/см²) получены значения фрактальной размерности (см. табл. 5.1), коррелирующие с Фурье-анализом. На Фурье-изображениях этих образцов видны похожие на бабочек структуры, которые не являются упорядоченными.

На рис. 5.8 для образцов дисилицида кобальта показаны минимальное, максимальное и среднее значение фрактальной размерности, определенной методами ГР и ПЯ. Для упорядоченных структур средние значения фрактальной размерности, вычисленные методом ГР, изменяются в интервале от 2,36 до 2,63; для неупорядоченных структур — от 2,64 до 2,81 (см. рис. 5.8, а).

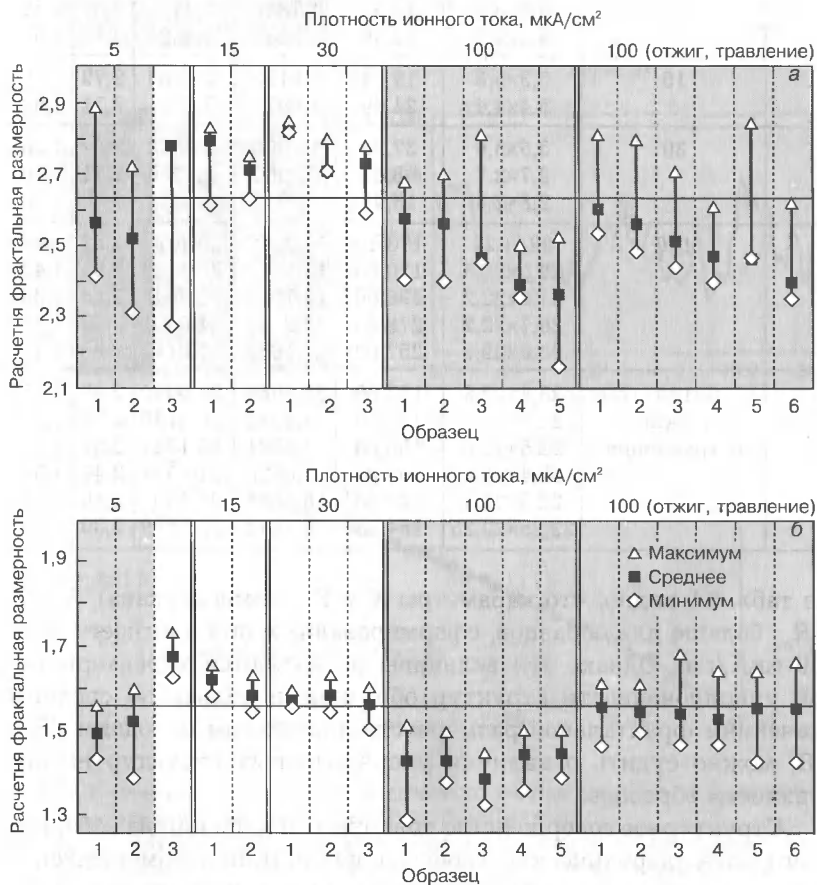


Рис. 5.8. Результаты расчета фрактальной размерности методами ГР (а) и ПЯ (б) для СТМ-изображений образцов CoSi_2 , полученных имплантацией ионов Co^+ в $\text{Si}(100)$ с $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $E = 180 \text{ кэВ}$ и разными плотностями ионного тока. Вертикальными двойными линиями разделены группы образцов по плотностям тока, вертикальными штриховыми — результаты по отдельным образцам. Заштрихованные области — значения фрактальной размерности для упорядоченных образцов, незаштрихованные области — то же самое для неупорядоченных. Горизонтальной линией разделены средние значения фрактальной размерности упорядоченных и неупорядоченных образцов.

Средние значения фрактальной размерности, оцененные методом ПЯ, для упорядоченных структур находятся в интервале от 1,38 до 1,55, а для неупорядоченных — от 1,56 до 1,67 (см. рис. 5.8, б). Методом ГР получены лучшие результаты, так как он позволяет провести четкую границу между упорядоченными и неупорядоченными структурами.

Фурье-анализ показал наличие выделенных направленных структур для всех образцов дисилицида кобальта, сформированных при плотности тока 100 мкА/см^2 , а также для образцов 1 и 2 ($j = 5 \text{ мкА/см}^2$). Фурье-анализ проводили параллельно с анализом, основанным на определении фрактальной размерности, для сравнения результатов, полученных этими двумя методиками.

Для упорядоченных структур средние значения фрактальной размерности, установленные методом ГР, изменяются в интервале от 2,36 до 2,63; для неупорядоченных — от 2,64 до 2,81 (см. рис. 5.8, а). Средние значения фрактальной размерности, полученные методом ПЯ, для упорядоченных структур находятся в интервале от 1,38 до 1,55, а для неупорядоченных — от 1,56 до 1,67 (см. рис. 5.8, б).

Лучшие результаты показал метод ГР, так как этим методом получены интервалы с большим разбросом значений фрактальной размерности, что позволило провести четкую границу между упорядоченными и неупорядоченными структурами.

Экспериментальные исследования СТМ-изображений поверхности Si, облученной ионами Co^+ , показали, что данные, оцененные с помощью фрактального и Фурье-анализа, коррелируют между собой.

Фрактальная размерность не зависит от размеров скана, перепада высот и шероховатости, она является самостоятельной величиной, которая позволяет судить о структуре поверхности, особенностях деталей шероховатости.

5.2. Ионный синтез соединений $A^{III}B^V$ в Si-матрице [1]

Нанокристаллы полупроводниковых соединений широко изучались в течение последнего десятилетия из-за их необычных оптических свойств: эффекта квантового ограничения, который возникает, когда размер нанокристалла полупроводника соизмерим либо меньше, чем радиус объемного экситона полупроводника. Так как радиус объемного экситона полупроводников класса $A^{III}B^V$ больше, чем подобный радиус полупроводников класса

$A^{II}B^{VI}$ [23], эффект квантового ограничения больше выражен в нанокристаллах соединений $A^{III}B^V$. Благодаря квантовому ограничению изменяется структура энергетических зон, и ширина запрещенной зоны E_g становится функцией от размеров нанокристалла [24]. Когда нанокристалл становится меньше, E_g увеличивается, и, таким образом, проявляется фиолетовое смещение спектра [24]. Следовательно, на поглощение и связанные с ним оптические свойства нанокристаллов полупроводника в значительной степени влияет их размер. В результате становится возможным привести в соответствие длины волн поглощения и испускания вещества, создавая в нем нанокристаллы полупроводника соответствующих размеров. Чтобы синтезировать нанокристаллы с желаемыми оптическими свойствами, важно контролировать их средний размер и распределение размеров.

Первой попыткой формирования нанокристаллических включений полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ можно считать работу по созданию в объеме монокристаллического кремния нанокристаллов арсенида галлия при внедрении ионов As и Ga [25]. В работе использовали подложки монокристаллического кремния с ориентацией (100), в которые внедряли ионы Ga (470 кэВ) и As (500 кэВ). Согласно расчетам, при этих условиях формируются перекрывающиеся профили распределения того и другого ионов с пиком распределения на глубине 32,00 нм и полушириной порядка 23,00 нм. Для предотвращения аморфизации приповерхностного слоя во время облучения температуру подложки поддерживали на уровне 550 °С. После имплантации образцы отжигали в потоке аргона с 4%-ной примесью водорода в течение 1 ч при 1000 °С. Затем образцы исследовали с помощью рентгеновской дифракции ($CuK\alpha_1$) и обратного резерфордского рассеяния ионов He^+ (2,3 МэВ).

На рис. 5.9 представлены результаты рентгеновской дифракции образцов, облученных дозой $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² ионами Ga и As, а затем последовательно отожженных при температуре 1000 °С в течение 1 ч. Сканирование θ — 2θ вдоль направления [001] демонстрирует прежде всего интенсивный пик отражения Si(004). В дополнение к нему проявляется хорошо различимый пик, соответствующий арсениду галлия (цинковая обманка), подтверждая, что это соединение сформировалось в результате облучения и отжига и нанокристаллы GaAs ориентированы своей плоскостью (001) параллельно плоскости Si(001). Сканирование по углу φ в рефлексах GaAs {202} указывает (см. рис. 5.9, врезка) на четырехосную симметрию и ориентацию GaAs в плоскости с осями куба,

параллельными соответствующим осям Si. Следовательно, по всем трем направлениям GaAs ориентирован в соответствии с кристаллической решеткой Si. Параметры решетки, полученные из результатов рентгеновского анализа, составляют $a = b = 0,5653$ нм и $c = 0,5648$ нм, т. е. GaAs во включениях сжат по сравнению с объемным ($a = b = c = 0,5654$ нм). Определенная из ширины дифракционного пика длина дифракции равна примерно 32,5 нм для отражения (004) и 59,0 нм для (002). Таким образом, частицы GaAs имеют размер порядка 60,0 нм, и присутствует уширение за счет напряжений. В конечном итоге, нанокристаллы GaAs представляют собой мозаичную структуру с разориентацией порядка 1° . До отжига в имплантированных образцах также наблюдаются дифракционные пики GaAs, но их интенсивность примерно в 5 раз меньше. Это говорит о том, что уже в процессе ионной имплантации происходит зарождение включений GaAs.

На рис. 5.10 приведены данные POP (каналирования) для кристаллов Si, облученных равными дозами ионов Ga и As (10^{17} см $^{-2}$) и отожженных при температуре 1000 °C в течение 1 ч. При этих условиях трудно разделить рассеяние от Ga и As, но глубина залегания для каждого из веществ может быть оценена. Специально проверяли, что во время облучения приповерхностный слой подложки остается монокристаллическим, хотя и существенно разупорядоченным. Эта разупорядоченность значительно уменьшалась при отжиге, а в области залегания атомов Ga и As наблюдали каналирование. Это каналирование является результатом ориентации нанокристаллов GaAs по отношению к решет-

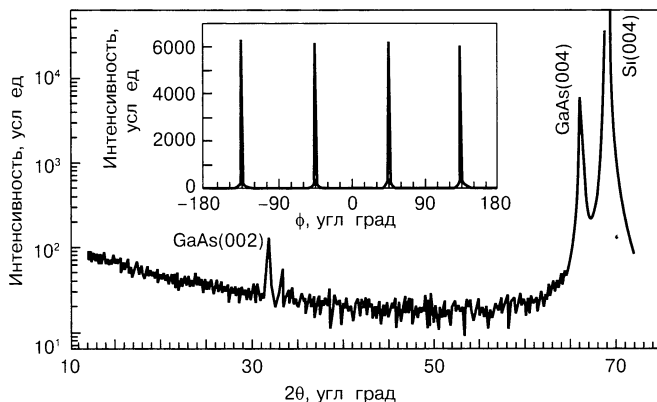


Рис. 5.9. Результаты рентгеновской дифракции — сканирование θ — 2θ вдоль направления [001], демонстрирующие наличие GaAs в Si. Врезка — ϕ -сканирование в рефлексах {202} GaAs θ — угол Брегга

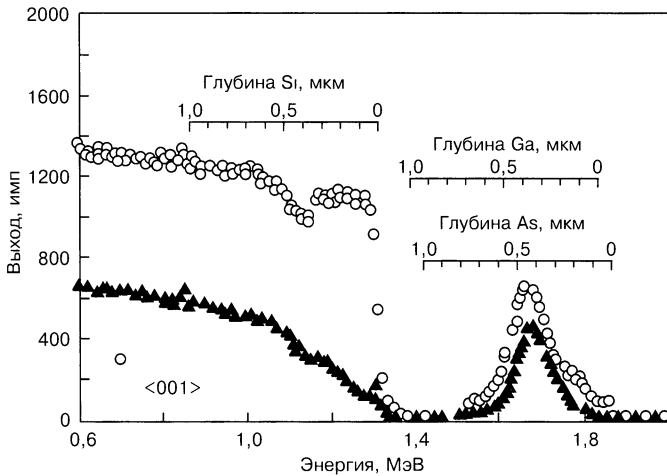


Рис. 5.10. Результаты POP — каналирования (2,3 МэВ He) для нанокристаллов GaAs в Si (отжиг при 1000 °С в течение 1 ч в атмосфере Ar + H₂). Шкала глубин для Ga и As в Si. Небольшой пик, соответствующий 0,85 МэВ, — результат присутствия кислорода на поверхности

ке кремния (ячейка в ячейку). Не обнаружено диффузии атомов Ga и As на большие расстояния и потери их концентрации во время отжига.

Данные электронной микроскопии (метод поперечного сечения) свидетельствуют, что нанокристаллы GaAs находятся вблизи облученной поверхности, а это дает возможность оценить их размеры. Обнаруженные частицы имели размер в пределах 100,0 нм и были расположены параллельно облучаемой поверхности. Оказалось, что между облучаемой поверхностью и этими частицами находятся также поры в матрице кремния. Эти поры возникают в результате коалесценции вакансий, обусловленной соответствующими дозой и температурой облучения.

Для того, чтобы выяснить, что является движущей силой при образовании преципитатов, оценивали изменение свободной энергии при формировании преципитата GaAs в монокристалле кремния. Термодинамические функции для As, Ga и стехиометрического GaAs взяли из работы [26], а солидус и ликвидус для соединения из работы [27], где использовали данные для растворов Si—Ga [28] и Si—As [27]. В этих работах отмечается, что в опубликованных литературных данных существует разброс значений по растворимости галлия и мышьяка в кремнии, так же как и термодинамических моделей растворов в жидком состоянии. Расчет базировался на простой термодинамической модели.

Полагали, что жидкости Si—Ga и Si—As находятся в виде идеальных растворов и GaAs не взаимодействует в твердом растворе. С учетом этих предположений, химический потенциал галлия или мышьяка, растворенных в кубической решетке кремния, может быть представлен в виде

$$\mu(X, T) = g_L(T) + kT \ln(X_L^e / X_S^e) + kT \ln X, \quad (5.9)$$

где X — атомная фракция Ga или As соответственно; $g_L(T)$ — свободная энергия Гиббса чистого жидкого Ga или As соответственно; индекс «e» обозначает равновесное значение солидуса и ликвидуса.

Поскольку межфазные поверхностные напряжения не известны и, по-видимому, их влияние незначительно, вклад эффекта капиллярности в свободную энергию не принимали во внимание. Для этих допущений на рис. 5.11 представлено расчетное значение изменения свободной энергии для преципитатов GaAs в интервале температур 600–1200 °С.

Для типичного состава имплантированного материала (по 5 % (ат.) Ga и As) обнаружена большая движущая сила для образования преципитатов GaAs при всех температурах ниже температуры плавления Si. При 1000 °С изменение свободной энергии Гиббса в ходе преципитации GaAs составляет 0,53 эВ/ат.

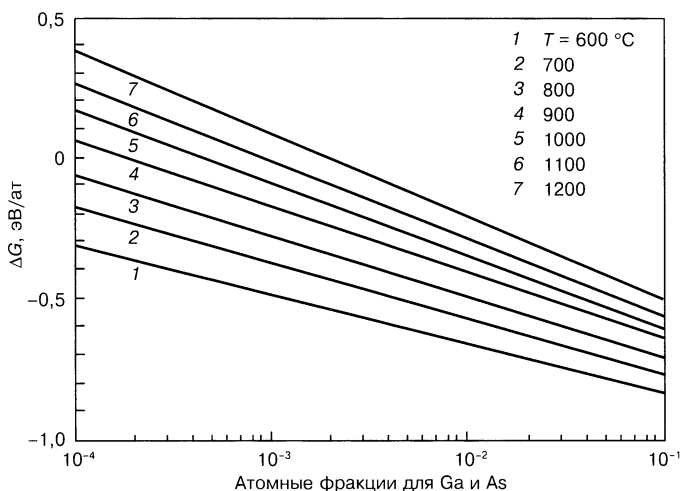


Рис. 5.11. Расчетные изменения свободной энергии на атом для преципитации GaAs (цинковая обманка) в твердом растворе Si. Атомные фракции для Ga и As предполагаются равными

Термодинамические расчеты показали, что свободная энергия нанопреципитатов GaAs в Si более отрицательна, чем для ионно-синтезированного твердого раствора в Si. Отсюда можно ожидать, что явление преципитации будет наблюдаться при всех температурах отжига, где существует значительная атомная подвижность. По-видимому, такая преципитация будет существовать и для других полупроводниковых веществ при внедрении в кремний.

Одной из технологий, позволяющих создать много типов нанокристаллов внутри различных твердых подложек, является ионная имплантация с последующим термическим отжигом [29–44]. Изменение режимов отжига или порядка имплантации различных типов ионов обеспечивает эффективный способ контроля за размерами формируемых таким образом нанокристаллов соединений. Показано, что нанокристаллы полупроводников IV группы, некоторых полупроводников класса $A^{II}B^{VI}$, а также большинства полупроводниковых соединений класса $A^{III}B^V$ могут быть изготовлены с помощью подобной технологии в аморфном SiO_2 , в подложках кристаллического кремния и Al_2O_3 [29–44].

Достаточно подробный обзор результатов по созданию квантово-размерных включений полупроводниковых соединений ($A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$) можно найти в работе [44]. На рис. 5.12 по данным рентгеновской дифракции наглядно представлены результаты по формированию таких объектов, а рис. 5.13 дает представление о характере таких включений в монокристаллическом кремнии.

Наиболее подробно результаты по формированию бинарной полупроводниковой структуры при внедрении ионов In^+ и As^+ в кремний представлены в работе [45]. Изучены оптические и структурные свойства нанокристаллов InAs, изготовленных совместным внедрением ионов In и As в Si(100) с последующим термическим отжигом. Для получения первого образца Si/AsIn сначала проводили имплантацию ионов As^+ , затем ионов In^+ , тогда как для получения второго образца Si/InAs последовательность была обратной. Спектры обратного резерфордского рассеяния этих образцов, полученные до и после отжига, свидетельствуют, что глубина залегания профилей имплантированных ионов строго зависит от порядка имплантации. Рентгеновская дифракция подтверждает существование кристаллитов InAs, ориентированных вдоль кристаллографических осей решетки Si независимо от порядка имплантации. Измерения низкотемпературной ФЛ выявили большую по интенсивности полосу ФЛ в окрестности 0,83–1,03 эВ для образца Si/AsIn. В образце Si/InAs ФЛ не обнаружена. Оптическое поглощение спектра в образце Si/AsIn показыва-

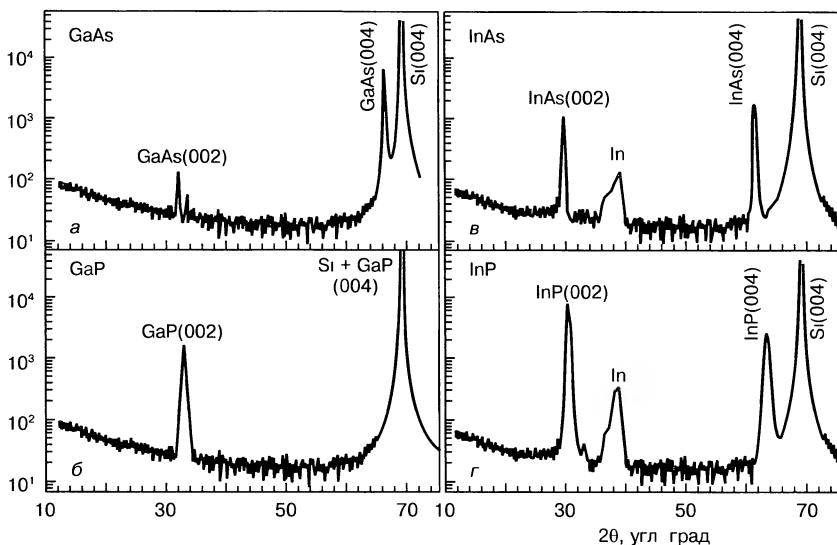


Рис. 5.12. Формирование наноразмерных включений соединений $A^{III}B^V$ при внедрении ионов в подложку Si по данным рентгеновской дифракции. Имплантацию проводили при $T = 500^\circ\text{C}$. Использовали следующие значения доз и энергий:

a — $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для Ga^+ (470 кэВ) и As^+ (500 кэВ); *б* — $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для P^+ (70 кэВ) и Ga^+ (160 кэВ), *в* — $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для As^+ (180 кэВ) и In^+ (220 кэВ); *г* — $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для P^+ (120 кэВ) и In^+ (320 кэВ).

Последующий отжиг в течение 1 ч при температурах 1000°C для GaAs (*a*) и GaP (*б*) и 800°C для InP (*г*). Образцы InAs (*в*) отжигу не подвергали

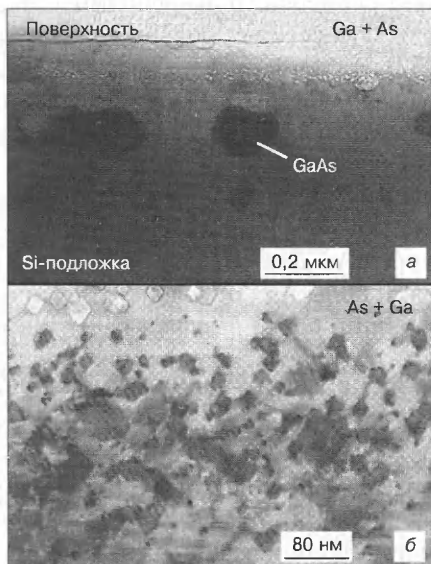


Рис. 5.13. Электронно-микроскопические изображения (cross-section TEM) нанокристаллов GaAs в Si, созданных ионной имплантацией. Образцы имплантированы равными дозами ($1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) ионов Ga^+ (470 кэВ) и As^+ (500 кэВ) и отожжены при температуре 1000°C в течение 1 ч: *a* — первым был имплантирован Ga, *б* — As

ет бóльшую по интенсивности полосу поглощения в окрестности 0,4–0,9 эВ, тогда как спектр образца Si/InAs содержит две различные полосы поглощения при 0,45 и 0,8 эВ. Это может говорить о бимодальном распределении размеров нанокристаллов InAs в образце Si/InAs. Полосы поглощения и ФЛ возникают в результате сдвига запрещенной зоны поглощения/испускания нанокристаллов InAs, этот сдвиг зависит от размеров нанокристалла. Полученные результаты свидетельствуют, что в случае имплантации сначала ионов As^+ , нанокристаллы InAs меньше, чем в случае имплантации ионов In^+ первыми. Подобный эффект может быть объяснен низкой растворимостью ионов In^+ в решетке Si, что приводит к аккумуляции ионов In^+ во время имплантации. Затем, когда имплантируются ионы As^+ , кластеры In частично преобразуются в нанокристаллы InAs, которые увеличиваются в размерах во время отжига. Следовательно, порядок имплантации ионов влияет на размер и распределение образующихся в результате нанокристаллов, а также на оптические свойства полученных образцов.

Образцы Si/AsIn и Si/InAs исследовали с помощью ПЭМ. Обнаружено присутствие многогранных нанокристаллов InAs. Кристаллы локализованы под поверхностью подложки в слое толщиной порядка 350–400 нм. Их размеры изменяются от ~10 до ~100 нм, в случае образца Si/AsIn средний размер составляет 70 нм. Нанокристаллы в образце Si/InAs имеют бимодальное распределение размеров со значениями локальных максимумов 64 и 160 нм.

Существует большая разница между образцами Si/AsIn и Si/InAs. Это свидетельствует о значительной подвижности атомов во время ионной имплантации. Измерения, проводимые с помощью рентгеновской дифракции, резерфордского обратного рассеяния и ПЭМ до и после отжига, показали, что равновесные растворимости и коэффициенты диффузии In и As в Si играют ключевую роль в образовании нанокристаллических структур InAs. Для образца, в который в первую очередь имплантировали ионы As^+ , отмечены относительно низкий коэффициент диффузии и более высокая растворимость As^+ в сравнении с In^+ , что способствует атомарному распределению имплантированных ионов либо их группировке в очень малые совокупности. Следовательно, в образце, в который первыми имплантируются ионы In^+ , более высокий коэффициент диффузии и более низкая растворимость приводят к формированию нанокристаллов In даже до окончания имплантации In^+ . Позднее имплантированные ионы As^+ могут формировать нанокристаллы InAs или непосредственно из

In, который еще присутствует в растворе, или преобразованием нанокристаллов In в нанокристаллы InAs. Таким образом, существуют два отдельных механизма образования нанокристаллов InAs, которые приводят к строгому бимодальному распределению размеров.

Нанокристаллы InAs могут формироваться с помощью последовательной ионной имплантации в Si(100) независимо от порядка имплантации различных типов ионов. Каким бы ни был порядок имплантации, полученные нанокристаллы многогранны и ориентированы вдоль кристаллографических осей подложки. Однако последовательная имплантация определяет распределение размеров нанокристаллов и оптические свойства полученных образцов.

5.3. Молекулярно-лучевая эпитаксия гетероструктур с нанокластерами InAs в матрице Si [46]

Исследованы особенности процесса формирования методом МЛЭ гетероструктур Si/InAs/Si(100) с нанокластерами InAs. Определены условия возникновения и роста на поверхности Si(100) массива нанопирамид InAs с боковыми гранями {111} по механизму как Фольмера—Вебера, так и СК. Установлено, что при эпитаксиальном зарождении наностроек арсенида индия кремнием происходит постепенное сглаживание исходного трехмерного рельефа, и при толщинах покрывающего слоя Si более 20,0 нм формируется гетероструктура с нанокластерами InAs в кристаллической матрице Si, имеющая планарную поверхность.

Как уже отмечалось выше (см. гл. 1), гетероструктуры со встроенными в кристаллическую матрицу Si нановключениями (КТ) прямозонного материала, позволяющими обеспечить трехмерное пространственное ограничение носителей заряда, представляют большой интерес с точки зрения изучения фундаментальных физических эффектов, связанных с проявлением свойств размерного квантования, и возможности таким путем существенно увеличить эффективность излучательной рекомбинации в полупроводниковых структурах на основе Si [47, 48]. Однако почти все работы по гетероэпитаксии материалов $A^{III}B^V$ на Si посвящены проблеме получения термически стабильных, малодефектных слоев $A^{III}B^V$. Теоретических и экспериментальных работ, в которых бы изучали возникновение и самосогласованный рост

наноразмерных когерентно-напряженных островков $A^{III}B^V$ на поверхности Si, возможность их эпитаксиального зарастивания материалом матрицы с целью получения гетероструктур с КТ, относительно немного [49–53].

В этой работе представлены результаты исследований процесса формирования гетероструктур Si/InAs/Si(100) методом МЛЭ с использованием дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО), СЭМ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Гетероструктуры Si/InAs/Si(100) выращивали на установке SUPRA-32 (RIBER). Давление остаточной атмосферы в ростовой камере не превышало $\sim 2,7 \cdot 10^{-8}$ Па. Для получения молекулярных потоков In и As применяли испарение из эффузионных источников, Si испаряли электронно-лучевым нагревом. Температуру образцов измеряли ИК-пирометром IRCON-V и термопарой W-Re. Для контроля морфологии поверхности *in situ* использовали систему ДБЭО с энергией электронов в пучке 10 кэВ. РФЭС-исследования *in situ* проводили в аналитическом модуле, входящем в состав установки. Рентгеновское возбуждение осуществляли монохроматизированным MgK_{α} -излучением ($h\omega = 1253,6$ эВ). Электронные спектры с разрешением 1,0 эВ регистрировали энергоанализатором MAC-2 (RIBER), работающим в режиме постоянной энергии пропускания. Исследования выращенных структур *in situ* выполняли на СЭМ CamScan S4-90FE в режиме регистрации вторичных электронов при энергии зондирующего пучка 20 кэВ. В ростовых экспериментах использовали подложки Si(100) *n*- и *p*-типа проводимости с концентрацией легирующей примеси $\sim 10^{15}$ ат./см³.

Процедура предэпитаксиальной подготовки образцов заключалась в формировании на Si тонкого защитного оксида по методу Шираки [54], обезгаживании в вакууме при температурах 400 и 750 °С в течение 60 и 30 мин и последующем удалении поверхностного оксидного слоя в потоке атомов Si [$\sim 10^{13}$ ат./($cm^2 \cdot c$)] при температуре 750 °С. По окончании процесса предэпитаксиальной подготовки на люминесцентном экране наблюдали линейчатую (2 × 2) картину дифракции, соответствующую атомарно-гладкой реконструированной поверхности Si(100). РФЭС-измерения демонстрировали отсутствие загрязнений на поверхности в пределах чувствительности метода — $\sim 0,1$ МС (1 МС = $6,8 \cdot 10^{14}$ ат./см² для поверхности (100) Si). На СЭМ регистрировали совершенно однородное, без каких-либо микронеровностей изображение поверхности.

Поток атомов In в наших экспериментах составлял $5,4 \times 10^{13}$ ат./($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), что соответствует скорости осаждения 0,1 МС/с на поверхности InAs (100) (для этой поверхности 1 МС = $= 5,4 \cdot 10^{14}$ ат./ см^2). Для различных образцов соотношение потоков In и As варьировали от 1 : 2 до 1 : 10 (давление паров As в камере при этом составляло $\sim(1,3-6,7) \cdot 10^{-4}$ Па), температуру меняли от 350 до 500 °С.

При осаждении InAs на поверхность Si (100) в зависимости от ростовой температуры наблюдали следующие характерные изменения исходной (2×2) дифракционной картины (рис. 5.14, а):

1. При температуре подложки менее 300 °С (рост аморфного слоя InAs) исходные (2×2) тяжи пропадали после осаждения нескольких МС InAs, далее на дифракционной картине регистрировали лишь сильное диффузное рассеяние.

2. При температуре подложки 350–400 °С (рост по механизму Фольмера—Вебера) точечная картина дифракции появлялась при осаждении более 0,5 МС InAs (рис. 5.14, б). На картине при-

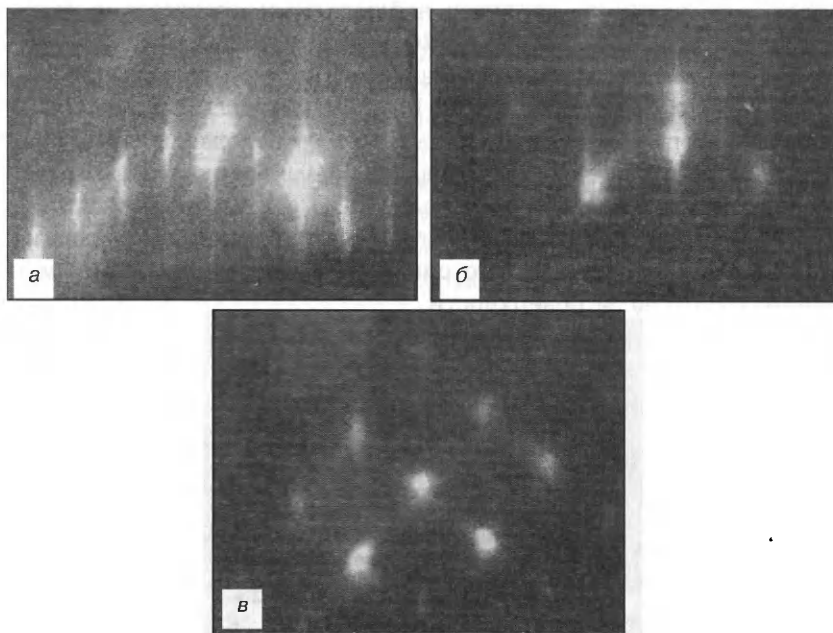


Рис. 5.14. Картины ДБЭО, регистрируемые в направлении [011] от поверхности Si(100) после предэпитаксиальной подготовки образцов (а), поверхности структур InAs[1,5 МС]/Si(100), выращенных при температуре 390 °С и соотношении потоков In и As, равном 1 : 4 (б), и поверхности структур InAs[4,0 МС]/Si(100), полученных при температуре 410 °С и соотношении потоков In и As, равном 1 : 4 (в)

существовали также основные и сверхструктурные рефлексы от поверхности Si(100). В азимутальном направлении [011] наблюдали линии дифракции, соответствующие фасеткам {111}. Следует отметить, что чем больше было количество осажденного InAs, тем менее отчетлива дифракция от фасеток {111}.

3. При температуре подложки 410–440 °С (рост по механизму СК) точечная картина дифракции визуализировалась при осаждении более 2,0 МС InAs (рис. 5.14, в). На картине отсутствовали тяжи от поверхности кремния. В направлении [011] наблюдали дифракцию от микрограней фасеток {111}.

4. При температуре подложки 450–500 °С (рост слоя InAs, имеющего слабо упорядоченную кристаллическую решетку) точечные рефлексы на дифракционной картине не обнаружены даже после осаждения нескольких десятков МС InAs, регистрировали лишь зеркальный рефлекс на фоне сильного диффузного рассеяния.

Изменение соотношения потоков In и As с 1 : 2 до 1 : 10 качественно не изменяло характер наблюдаемых процессов, а лишь приводило к небольшому (~10–20 °С) смещению границ указанных выше температурных диапазонов в сторону увеличения.

СЭМ-изображения структур InAs/Si(100) (рис. 5.15) позволили оценить латеральный размер и плотность расположения сформировавшихся наностроек InAs как 20,0–40,0 нм и $(1-3) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Используя данные ДБЭО о том, что наностройки представляют собой четырехгранные пирамиды со сторонами {111}, можно рассчитать, что они имеют высоту 14,0–28,0 нм и занимают 10–60 % поверхности.

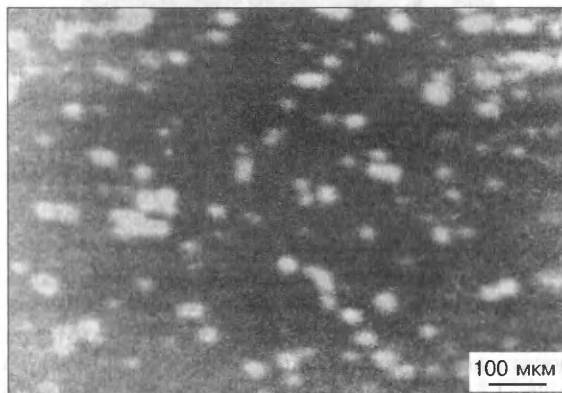


Рис. 5.15. СЭМ-изображение участка поверхности структуры InAs[1,5 МС]/Si(100), выращенной при температуре 400 °С и соотношении потоков In и As, равном 1 : 4

Заращивание структур с нанокластерами InAs на поверхности Si(100) осуществляли при той же температуре, что и осаждение InAs. Поток атомов Si был неизменным для всех экспериментов и соответствовал скорости роста 0,1 нм/с. Максимальная толщина покрывающего слоя Si не превышала 200,0 нм.

Для экспериментов, в которых рост покрывающего слоя Si начинался сразу после осаждения InAs, характер исходной точечной ДБЭО-картины изменялся несущественно: пропадали фasetки от граней наностроек {111} и линейчатые рефлексy от поверхности Si(100), возрастала интенсивность фоновой засветки, соответствующей диффузному рассеянию, более размытыми становились точечные рефлексy (рис. 5.16, а).

В экспериментах, где заращивание проводили по простейшему времени, необходимого для снижения давления фоновогo As до уровня менее $\sim 1,33 \cdot 10^{-6}$ Па, дифракционная картина по мере осаждения Si трансформировалась из точечной (соответствующей дифракции на трехмерной решетке) в линейчатую (соответствующую дифракции на двумерной решетке). Уже при толщине покрывающего слоя 15,0 нм на люминесцентном экране наблюдали тяжи, соответствующие структуре (1 × 1) поверхности Si (рис. 5.16, б). Дальнейшее увеличение количества осажденного Si не оказывало влияния на регистрируемую дифракционную картину. Следует отметить, что пребывание структур InAs/Si(100) в течение нескольких десятков минут при температуре 400 °C и давлении As гораздо ниже ростовогo не приводило к заметным изменениям дифракционной картины.

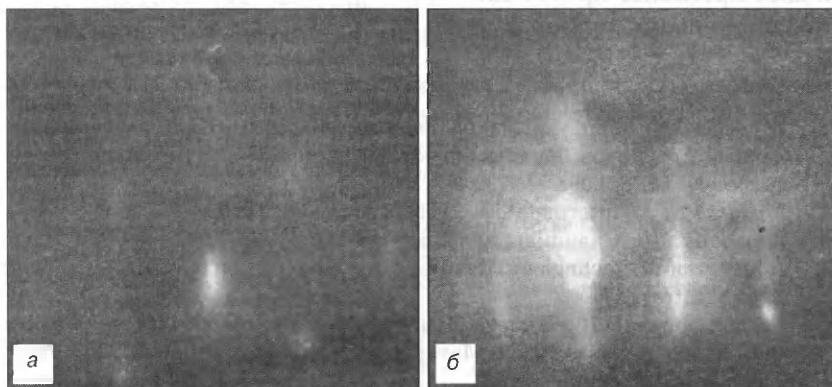


Рис. 5.16. Картины ДБЭО, регистрируемые в направлении [011], от поверхности структур Si[15,0 нм]/InAs[1,5 МС]/Si(100), для которых заращивание слоем Si осуществляли при фоновом давлении $\sim (1,3-6,7) \cdot 10^{-4}$ (а) и менее $1,3 \cdot 10^{-6}$ Па (б)

Рентгеноэлектронные спектры ряда структур

Структура	Пики		
	In	As	Si
InAs[1,5 МС]/Si(100)	3p, 3d, 4d	3s, 3p, 3d	2s, 2p
Si[15,0 нм]/InAs[1,5 МС]/Si(100)	3d (наиболее интенсивный)	3s, 3p, 3d	2s, 2p
Si[15,0 нм]/Si(100) (рост при фоновом давлении As $\sim 10^{-4}$ Па)	—	3s, 3p, 3d	2s, 2p

С целью выяснения особенностей зарастивания кремнием нанокластеров арсенида индия для ряда структур Si/InAs/Si(100) измеряли рентгеноэлектронные спектры на различных этапах их формирования. Для сравнения регистрировали также спектры образцов Si(100), InAs(100) и Si/Si(100). Результаты исследований представлены в табл. 5.2.

Таким образом, в зависимости от температуры осаждения рост нанокластеров InAs на поверхности Si(100) может протекать по механизму как Фольмера-Вебера (350–400 °С), так и СК (400–450 °С). Образующиеся нанокластеры InAs являются четырехгранными пирамидами с боковыми сторонами {111} и имеют характерные размеры 20,0–40,0 нм в плоскости и 10,0–20,0 нм в высоту. Плотность массива nanoостровков и доля занимаемой ими поверхности составляют $(1-3) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и 10–60 % соответственно. При эпитаксиальном зарастивании нанокластеров арсенида индия кремнием происходит постепенное сглаживание исходного трехмерного рельефа.

Список литературы к главе 5

1. Герасименко Н. Н., Джаманбалин К. К., Медетов Н. А. Самоорганизованные структуры на поверхности и в объеме полупроводников. — Алматы : LEM, 2002. — 192 с.
2. Murarka S. // *Intermetallics*. 1995. N 3. P. 173–186.
3. Мьюрарка Ш. Силициды для СВИС. — М. : Мир, 1986. — 176 с.
4. International Technology Roadmap for Semiconductors. 1999. — <http://public.itrs.net/>
5. Герасименко Н. Н., Джаманбалин К. К., Пархоменко Ю. Н., Троицкий В. Ю. // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 2001. № 1. С. 4–10.
6. Reeson K. J. // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*. 1987. V. 19/20. P. 269–278.
7. White A. E., Short K. T., Maex K. et al. // *Ibid*. 1991. V. 59/60. Pt 1. P. 693–697.

8. *Gerasimenko N. N., Galayev A. A., Parhomenko Yu. N. et al.* // Abstr. IBMM98. — Amsterdam, 1998. — P. 119.
9. *Герасименко Н. Н., Протасенко В. В., Вернер И. В., Троицкий В. Ю.* // Изв вузов Электроника 2000. № 4–5. С. 80–85.
10. *Gerasimenko N. N., Troitski V. Yu., Pavluchenko M. N., Djamanbalin K. K.* // Surface and Coatings Technol. 2003. V. 158–159. P. 416–420.
11. *Герасименко Н. Н., Павлюченко М. Н., Джаманбалин К. К., Сайфутдинова Л. Р.* // Изв. вузов. Электроника. 2002. № 6. С. 17–24.
12. *Brongersma S. H.* // Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. B 1999. V. 148. N 1–4 P. 93–97.
13. *Tersoff J., Tromp R. M.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. N 18. P. 2782–2785.
14. *Поляков В. В., Кучерявский С. В.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 14. С. 42–45.
15. *Huang W. L., Cui S. H., Liang K. M., Gu S. R.* // J. Phys. and Chem. Solids 2001. V. 62. N 7. P. 1205–1211.
16. *Dathe A., Eins S., Niemeier J., Gerold G.* // Geoderma. 2001. V. 103. N 1–2. P. 203–229.
17. *Li J. M., Lu L., Su Y., Lai M. O.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. N 5. P. 2526–2532.
18. *Oden P. I., Majumdar A., Bhushan B. et al.* // J of Tribology 1992. V. 114. P. 666–674.
19. *Hedman A.* Surface Characterization and Applications to Atomic Force Microscopy. Graduate diploma thesis. Luleå University of Technology. HLU-TH-EX-1994/72-E-SE.
20. *Gómez-Rodríguez J. M., Baró A. M., Salvarezza R. C.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. V. 9. N 2. P. 495–499.
21. *Li J. M., Lu L., Su Y., Lai M. O.* // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 161. N 1–2. P. 187–193.
22. *Chesters S., Wang H. C., Kasper G.* // Proc. of Institute of Environmental Science. — 1990. — P. 316.
23. *Olshavsky M. A., Goldstein A. N., Alivisatos A. P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. N 25. P. 9438–9439
24. *Woggon U.* Optical properties of semiconductor quantum dots (Springer Tracts in Modern Physics). — Berlin ; Heidelberg . Springer-Verlag, 1997. — V. 136. 260 p.
25. *White C. W., Budai J. D., Zhu J. G. et al* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. N 17. P. 2389–2391.
26. *Tsao J. Y.* // Materials Fundamentals on Molecular Beam Epitaxy. — Boston : Acad. Press, 1993. — P. 20, 21, 67–71.
27. *Olesinski R. W., Kanani N., Abbaschian G. J.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. P. 362–364.
28. *Olesinski R. W., Abbaschian G. J.* // Ibid. V 5. N 3. P. 254–258.
29. *Madakson P., Ganin E., Karasinski J.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. N 9. P. 4053–4059.
30. *Shiryayev S. Yu., Nylandsted L. A., Deicher M.* // J. Appl. Phys. 1992. V 72. N 2. P. 410–421.
31. *Shiryayev S. Yu., Nylandsted L. A.* // Nucl. Instr. and Meth. B. 1993. V. 80/81. Pt 2. P. 846–850.

32. *Atwater H. A., Shcheglov K. V., Wong S. S. et al.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. V. 316. P. 409–420.
33. *Tsutomu Shimizu-Iwayama, Katsunori Fujita, Setsuo Nakao et al.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. N 12. P. 7779–7783.
34. *Zhu J. G., White C. W., Budai J. D. et al.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1995. V. 358. P. 175.
35. *Zhu J. G., White C. W., Budai J. D. et al.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. N 7. P. 4386–4389.
36. *Min K. S., Shcheglov K. Y., Yang C. M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. N 18. P. 2511–2513.
37. *Skorupa W., Yankov R. A., Tyschenko I. E. et al.* // Ibid N 17. P. 2410–2412.
38. *White C. W., Budai J. D., Zhu J. G. et al.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1996. V. 396. P. 377.
39. *Min K. S., Shcheglov K. V., Yang C. M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. N 14. P. 2033–2035.
40. *Mutti P., Ghislotti G., Bertoni S. et al.* // Ibid. 1995. V. 66. N 7. P. 851–853.
41. *White C. W., Budai J. D., Zhu J. G. et al.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. V. 316. P. 487.
42. *White C. W., Budai J. D., Zhu J. G. et al.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. N 4. P. 1876–1880.
43. *Magruder III R. H., Wittig J. E., Zuhr R. A.* // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 163. N 2. P. 162–168.
44. *White C. W., Budai J. D., Withrow S. P. et al.* // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 1993. V. 127/128. P. 545–552.
45. *Tchebotareva A. L., Brebner J. L., Roorda S., White C. W.* // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2001. V. 175–177. P. 187–192.
46. *Денисов Д. В., Устинов В. М., Цырлин Г. Э., Егоров В. А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2003. Т. 67. № 2. С. 211–214
47. *Ledentsov N. N.* // Proc. 23 Intern. Conf. Phys. Semiconductors. — Singapoure : World Sci., 1996. — V. 1. P. 19–26.
48. *Цырлин Г. Э., Петров В. Н., Дубровский В. Г. и др.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 8. С. 10–15.
49. *Oostra D. J., Smilgys R. V., Leone S. R.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 13. P. 1333–1335.
50. *Choi C.-H., Hultman L., Ai R., Barnett S. A.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 27. P. 2931–2933.
51. *Maeno T., Fujioka H., Ono K. et al.* // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 130–132. P. 760–764.
52. *Sharma P. C., Alt K. W., Yeh D. Y., Wang K. L.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. N 9. P. 1273–1275.
53. *Hansen L., Bensig F., Waag A.* // Thin Solid Films. 2000. V. 367. N 1–2. P. 85–88.
54. *Ishizaka A., Shiraki Y.* // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. N 4. P. 666–671.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ПРИ ИОННОМ РАСПЫЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

При ионном распылении материалов на их поверхности могут самопроизвольно возникать упорядоченные структуры. Это явление наблюдалось еще в 70-х гг. XX в. [1]. В зависимости от наклона ионного пучка относительно поверхности могут формироваться точки (пучок практически нормален к поверхности), поперечная рябь (волновой вектор параллелен проекции пучка на поверхность — угол отклонения пучка от нормали от 5° до 60°), продольная рябь (проекция пучка параллельна гребням ряби — угол отклонения пучка от нормали от 45° до 85°). С увеличением времени облучения возможен переход от поперечной ряби к продольной.

6.1. Экспериментальные данные

Рассмотрим вначале экспериментальные данные по образованию упорядоченных структур.

В работе [2] при исследовании распыления поверхности GaSb (100) ионами Ar^+ , падающими нормально к поверхности, наблюдали, что при такой эрозии на поверхности возникают наноразмерные островки, в высшей степени упорядоченные и имеющие однородное распределение по размерам. С другой стороны, в результате последних экспериментов по распылению ионами Ar^+ и Ne^+ поверхностей Cu(110) и Ag(001) соответственно при нормальном падении получили относительно однородные выемки или дырки [3–5]. Эти эксперименты, несмотря на то, что представляют знаменательное технологическое открытие, поднимают ряд вопросов относительно механизмов, отвечающих за формирова-

ние этих наноструктур. Хотя заманчиво интерпретировать эти структуры как периодические возмущения, предполагаемые линейной теорией распыления [6], тщательный анализ экспериментальных результатов показывает, что такое приближение малоудовлетворительно. Ссылаясь на ряд противоречий, в работе [2] установили, что полученный размер островков не зависит от температуры, хотя, согласно линейной теории, этот размер должен уменьшаться экспоненциально с температурой T [6]. Также линейная теория предсказывает преимущественно квадратную решетку ячеистой структуры, в противоположность гексагональному упорядочению, наблюдаемому в экспериментах [2].

При облучении Si(100) ионами Ar^+ образец обрабатывали в высоковакуумной камере с базовым давлением $2 \cdot 10^{-5}$ Па [7]. Пластины Si(100) помещали на держатель и облучали пучком ионов Ar^+ из 3-сантиметровой ионной пушки «Kauffman». Ионы Ar^+ , разогнанные на 1,2 кэВ, падают нормально на поверхность кремния с эффективной плотностью ионного тока $0,24 \text{ мА/см}^2$ ($1,50 \times 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Время облучения варьировали от 1 мин до 16 ч. Облучаемый образец исследовали методами АСМ и ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР). АСМ-измерения выполняли на воздухе в tapping mode, с использованием кремниевого кантилевера (радиус 10 нм). Образцы для ПЭМВР изготавливали по стандартной процедуре и изучали в аналитическом микроскопе «Philips CM200 FEG» с ускоряющим напряжением 200 кВ.

На рис. 6.1, а и б показаны АСМ-изображения образца, облученного в течение 6 и 960 мин. Отчетливо видны Si-КТ высотой 6 ± 1 нм и диаметром 40–50 нм. На АСМ-изображениях заметны два эффекта:

- расстояние между соседними точками стремится стать не зависящей от времени константой;
- наноструктуры самоорганизуются с гексагональной симметрией с ближним порядком, даже после 16 ч распыления.

Эти два факта, предполагающие постоянную поверхностную плотность КТ $\sim 3,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, подтверждают рис. 6.1, в и г, на которых двухмерная автокорреляция АСМ-изображения выявляет гексагональное упорядочение ближнего порядка, с расстоянием между соседними КТ ~ 55 нм. Как показано на рис. 6.1, б, после 960 мин облучения структура точек четкая, но на поверхности также наблюдается волнистость с большой длиной волны (ширина ~ 500 нм и высота ~ 6 нм).

Важной проблемой, связанной с возможным применением таких структур, является их кристалличность [8, 9]. На рис. 6.2

представлено многолучевое ПЭМ-изображение поперечного сечения образца, распыленного в течение 10 мин, вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Наблюдали формирование однородно распределенных наноструктур линзообразной формы, покрытых аморфным слоем толщиной ≈ 2 нм. Видны сетка интерференционных полос $\{111\}$, свидетельствующая о кристалличности наноструктур, и малое число дефектов (см. рис. 6.2, врезка). Высота нанокристаллов, исключая аморфный слой, находится в диапазоне 6,0–7,5 нм, их ширина — 40–60 нм. Рис. 6.2 согласуется с полученными на АСМ, с учетом влияния кривизны иглы. Форма и размер Si-КТ, созданных ионным распылением, отличаются от наблюдаемых на

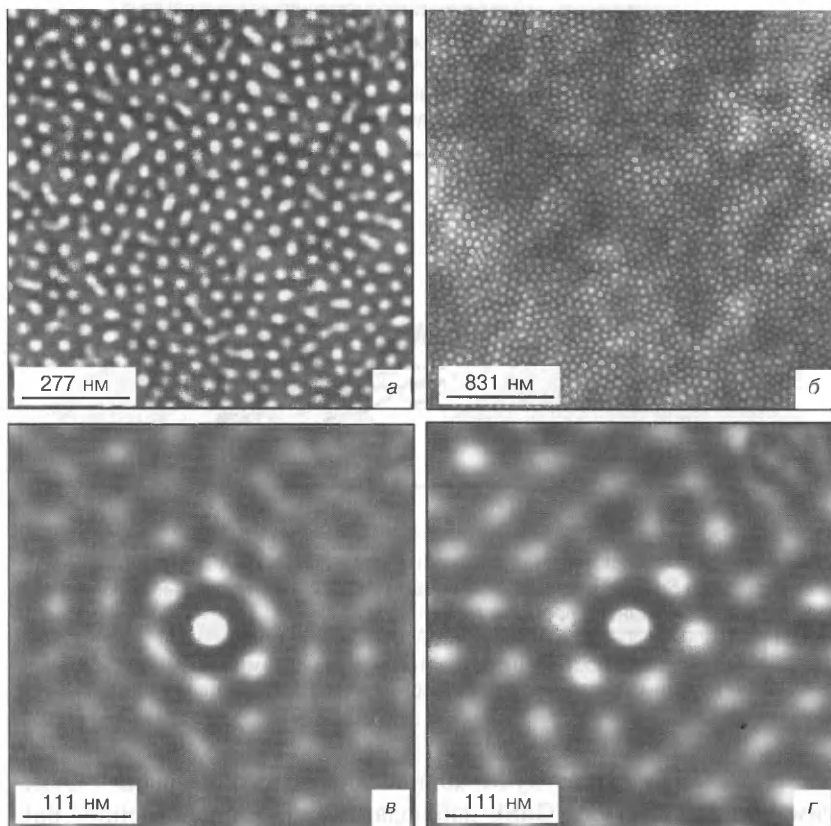


Рис. 6.1. АСМ-изображения подложки Si(100), распыленной ионами Ar^+ (а, б), и двухмерные автокорреляционные функции (в, г), полученные на площади $400 \times 400 \text{ нм}^2$ изображений (а) и (б) соответственно: а — 1,2 кВ, нормальное падение [7], 6 мин, $1 \times 1 \text{ мкм}^2$, б — 960 мин, $3 \times 3 \text{ мкм}^2$

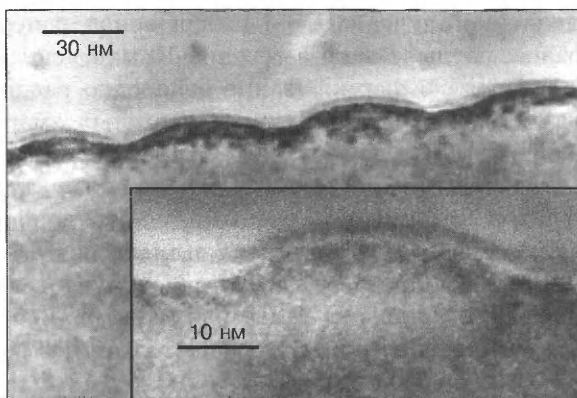


Рис. 6.2. Многолучевое ПЭМВР-изображение поперечного сечения распыляемого образца вдоль направления $\langle 110 \rangle$ [7]. Применяли ионы Ar^+ (1,2 эВ, нормальное падение, 10 мин) Врезка — изображение высокого разрешения одной из наноструктур, представленных на рис 6 2

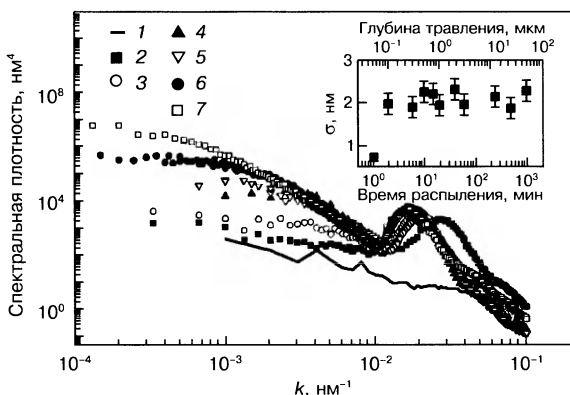


Рис. 6.3. Кривые спектральной плотности, полученные из АСМ-изображений подложки $\text{Si}(100)$, распыленной ионами Ar^+ (12 кэВ, нормальное падение) в течение различного времени t , мин:

1 — 1; 2 — 2; 3 — 6; 4 — 20; 5 — 60, 6 — 240; 7 — 960.

Врезка — поверхностная шероховатость σ как функция времени распыления и глубины травления. Время распыления 1 мин эквивалентно дозе ионов $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

GaSb [2], когда существуют конические точки $30 \times 30 \text{ nm}^2$. Отметим, что для системы GaSb наблюдается преимущественное распыление атомов Sb , чего нет в случае рассматриваемой системы. Этот факт может быть связан с различными морфологиями точек, наблюдаемыми в обоих случаях. Для оценки упорядоченности в работе [7] образцы исследовали методом преобразования Фурье (рис. 6.3).

В работе [10] облучение проводили при комнатной температуре с отклонением в 50° от нормали (Ar^+ , 1,2 кэВ). Наклон одного склона получающейся ряби чуть меньше 40° (вдоль облучения), максимальный наклон другого — 30° (рис. 6.4).

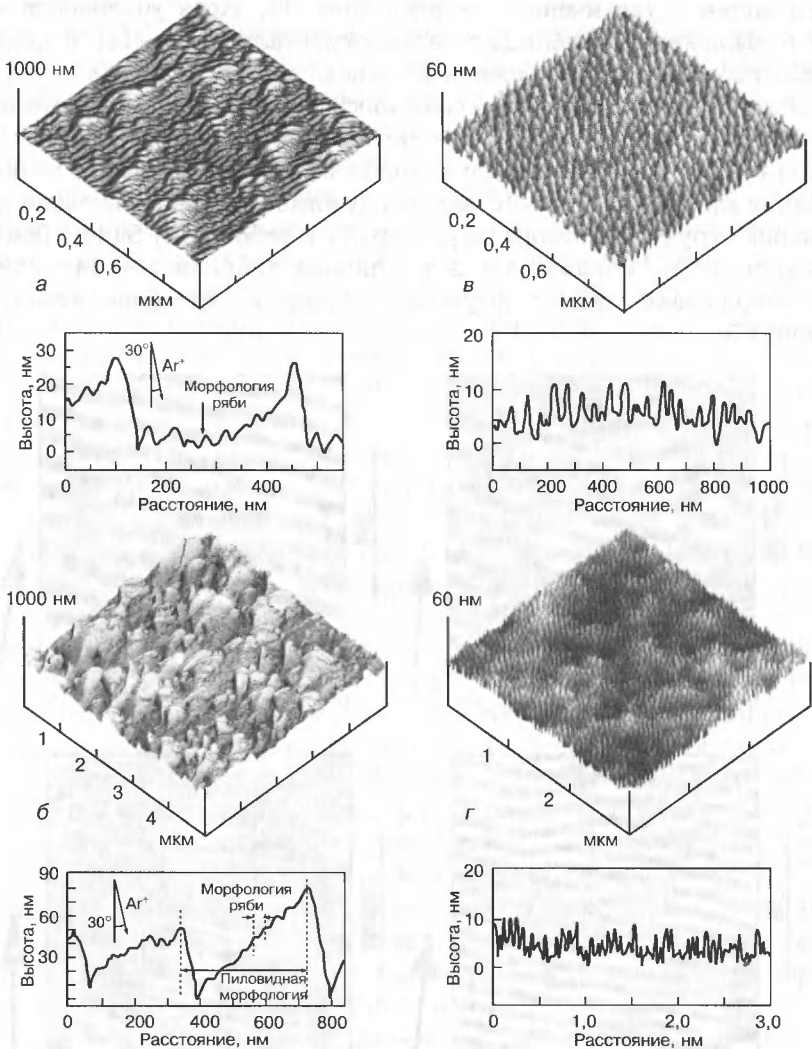


Рис. 6.4. Трехмерные АСМ-изображения [10] при наклонном пучке после 20 (а), 180 (б), 10 (в) и 960 мин (г) Характеристический профиль поверхности каждого АСМ-изображения приведен ниже соответствующего изображения. На (а) и (б) профиль поверхности берется вдоль проекции направления пучка на плоскость подложки. Обратите внимание на разный масштаб по горизонтальной и вертикальной осям на профиле поверхности

Процесс ионно-индуцированной эффективной поверхностной диффузии (ЭПД) предсказывает увеличение длины волны λ с энергией иона E , а процесс термической диффузии, предположительно доминирующий при высоких температурах, — уменьшение длины волны с увеличением энергии иона [11]. Хотя увеличение λ с повышением E наблюдали экспериментально [12—14], о прямом наблюдении уменьшения λ с увеличением E , насколько известно по литературе, не сообщалось, даже когда варьировали температуру образца [15]. Для экспериментального подтверждения существования этих двух диффузионных процессов и понимания влияния взаимодействия между ними на определение длины волны структуры наноразмерной ряби в работе [11] Si(001) бомбардировали ионами Ar^+ в диапазоне энергий 50—140 кэВ и удерживали процесс облучения в пределах линейной области (рис. 6.5).

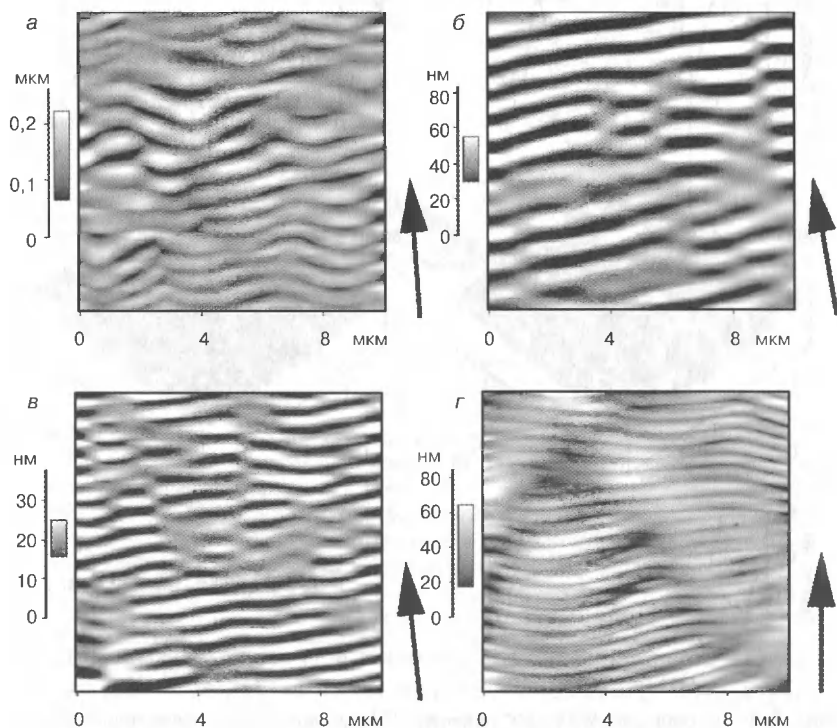


Рис. 6.5. АСМ-микрoграфия поверхности Si, облученной ионами $^{40}\text{Ar}^+$, при двух типичных энергиях 50 (а, в) и 100 (б, г) кэВ [11] со сканированием ионного пучка (а, б) и без сканирования (в, г) Стрелки показывают проекции ионного пучка на поверхность

Ионная бомбардировка Si-мишеней (монокристаллическая подложка Si(001) *p*-типа проводимости), осуществляемая в высоко-токовом ионном ускорителе «Danfysik», детально описана в работе [16]. Эти образцы Si облучали в имплантационной камере (имеющей базовый вакуум в диапазоне 10^{-5} Па) фокусированным пучком $^{40}\text{Ar}^+$ (с типичным размером пятна пучка 1,5 и 2,5 мм) при угле отклонения ионов 60° от нормали к поверхности образца. Магнитная смещающая (sweeping) x — y -система сканирует фокусированный пучок по образцу, сохраняя однородное облучение. Область сканирования может меняться от 5×5 до 15×15 мм². Для проверки воздействия сканирования пучка несколько образцов облучали без сканирования. Так как площадь облучаемого пятна на образце для неподвижного фокусированного пучка меньше, чем для сканированного пучка, время бомбардировки подгоняли для получения дозы ионов 10^{18} см⁻² для всех облученных образцов. Максимальное время облучения в рассматриваемом случае было всегда меньше 1 ч. Это существенно меньше, чем оценочное время перекрытия τ : примерно 3 и 4 ч для 50 и 100 кэВ соответственно [17], что обеспечивало данные экспериментальные условия надежно в линейном режиме. Таким образом, максимальная доза, требуемая для проявления любого нелинейного эффекта, наблюдавшегося ранее [18] для случая морфологии, создаваемой на GaAs, облученном 60кэВ-ным пучком Ar^+ , составляла $(3-4) \cdot 10^{18}$ см⁻².

В работе [19] облучение проводили химически активными молекулярными ионами O_2^+ и N_2^+ , в результате образовывалась поперечная рябь. При этом в приповерхностном слое формировались включения SiO_x и SiN_y , что сказывалось на общем характере процесса (рис. 6.6). Установлено, что концентрация кислорода и азота на разных склонах различна: больше на склонах, обращенных к пучку. Рябь в случае облучения ионами O_2^+ получалась неустойчивая, с увеличением длительности облучения происходили разориентация гребней и уменьшение их длины при одновременном увеличении амплитуды (см. рис. 6.6). Возможно, это связано с переходом к продольной ряби. При облучении ионами N_2^+ подобного эффекта не наблюдали.

В работе [20] авторы исследовали зависимость параметров рельефа, формирующегося при облучении ионами N_2^+ , от типа подложки и угла наклона (табл. 6.1, рис. 6.7). Рассматривали слои аморфного кремния, сформированные на термически окисленном кремнии: магнетронным распылением кремниевой мишени ($a\text{-Si}_M$), электронно-лучевым испарением кремния ($a\text{-Si}_E$), хими-

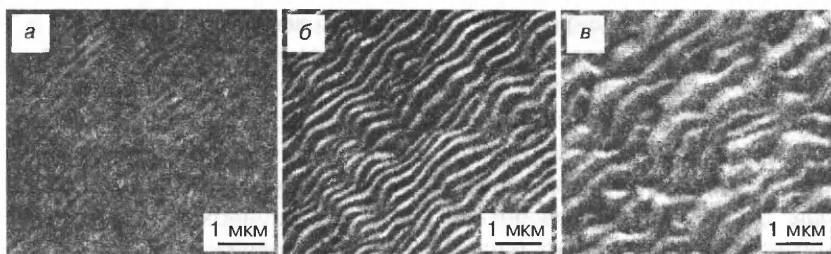


Рис. 6.6. РЭМ-изображения поверхности Si, соответствующие глубинам распыления 1,9 (а), 2,6 (б) и 4,1 мкм (в) [19]. Ионы O_2^+ , $E = 10$ кэВ, $\theta = 33^\circ$

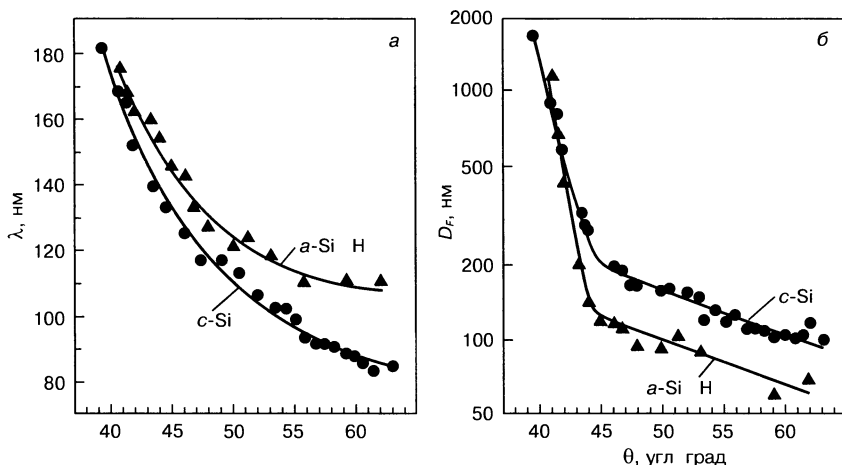


Рис. 6.7. Зависимости от угла ионной бомбардировки периода (а) и глубины формирования (б) наноструктуры [20]

Т а б л и ц а 6.1

**Свойства пленок аморфного кремния
и волнообразных наноструктур [20]**

Пленка	D , нм	T , °C	D_m , нм	D_f , нм	λ , нм	$\Delta\lambda$	$\lambda/\Delta\lambda$
c-Si	—	—	125	205	122	87	1,40
a-Si _E	480	35	120	160	131	90	1,46
a-Si _M	270	120	130	185	128	80	1,59
a-Si _V	400	560	110	160	131	110	1,19
a-Si : H	380	220	40	110	152	175	0,87

Обозначения: D — толщина слоя, T — температура подложки при осаждении; λ — средняя длина волны ряби; $\Delta\lambda$ — ширина распределения на полувысоте.

ческим осаждением из газовой фазы при низком давлении (α -Si_v), осаждением из низкочастотного разряда силана (α -Si:H), а также монокристаллический кремний (c-Si). Образцы облучали ионами N₂⁺ с энергией $E = 8$ кэВ и углом падения ионов $\theta = 45^\circ$ относительно нормали к поверхности. Процесс образования наноструктуры во времени характеризуется глубинами распыления, отвечающими появлению малоамплитудного рельефа с углами наклона склонов волн относительно плоскости исходной поверхности порядка 5° (глубина D_m) и формированию стабилизированного рельефа с насыщенной амплитудой и углами наклона склонов волн $\sim 30^\circ$ (глубина D_p). В работе [20] морфологию поверхности до и после ионной бомбардировки исследовали при помощи РЭМ.

При бомбардировке пластин фокусированным ионным пучком (ФИП) в работе [21] получали структуры, существенно более упорядоченные, чем при облучении рассеянным пучком. Эксперименты по сканированию ФИП выполняли на ФИП-машине «Micrion 9500EX» с галлиевым жидкостным ионным источником, интегрированным с СЭМ, энергодисперсионным рентгеновским спектрометром и газовым полуавтоматическим травителем. Эта машина использует фокусированный пучок ионов Ga⁺ с энергией 5–50 кэВ, током зонда от 4 пА до 19,7 нА и апертурой, ограничивающей пучок, 25–350 мкм. При минимальном токе пучок может быть сфокусирован до 7 нм в диаметре полной ширины полумаксимума. На ФИП-машине можно получать наклон ионного пучка от 0 до 85° разворотом держателя в вакуумной камере машины. При сканировании площади по линиям процесс сканирования осуществляется по точкам.

В этом эксперименте [21] использовали ионы с энергией 50 кэВ, током пучка 0,5 нА и наклоном пучка 30°, перекрытием следов пучка 60 %, дозой 6,5 нКл/мкм² ($4 \cdot 10^{18}$ см⁻²) и временем облучения пятна 5 мкс. Образец — пластина кремния (100) *n*-типа проводимости, полированная с одной стороны. Температура в вакуумной камере ФИП-машины — 25 °С (комнатная температура). Образец помещали в вакуумную камеру при комнатной температуре и не нагревали во время растривания. В течение сканирования пучок отклоняется высоковольтной линзой, держатель неподвижен. Сканирование проводили двумя способами. Один — растровый скан, при котором пучок перемещается по определенной области 30×30 мкм² по точкам и линиям слева направо. Другой — серпантинный скан, при котором пучок перемещается по определенной области змееобразно. Сканирование изображения занимало 14 мин.

По сравнению с обычным облучением широким пучком ФИП-облучение легче генерирует ровные волны вместо извилистой ряби. Это можно объяснить тем, что непрерывное облучение широким пучком вызывает конкуренцию процессов шероховатости и сглаживания. ФИП-облучение — дискретный процесс, который зависит от частоты сканирования. Сглаживание уравнивает ошершавливание, индуцированное ионным распылением, для каждой точки в течение процесса самоформирования. Рябь образуется при конкуренции между сглаживанием и ошершавливанием, определяемой частым сканированием.

На рис. 6.8 представлена микрография ФИП-изображения структуры, подобной концентрирующей дифракционной решетке, созданной посредством самоорганизованного формирования после ФИП-облучения [21]. Авторы работы [21] получили соответствующий мультимедийный рисунок, используя 27 ФИП-изображений в течение полного времени сканирования 14 мин с интервалом 31 с. Другие параметры те же, что изложены выше. Все параметры процесса были постоянны при сканировании. Характерный размер структуры измеряли с использованием оптического интерферометра (WYKO NT 2000), как показано на рис. 6.9. Средние глубина и период равны 130 нм и 2,5 мкм соответствен-

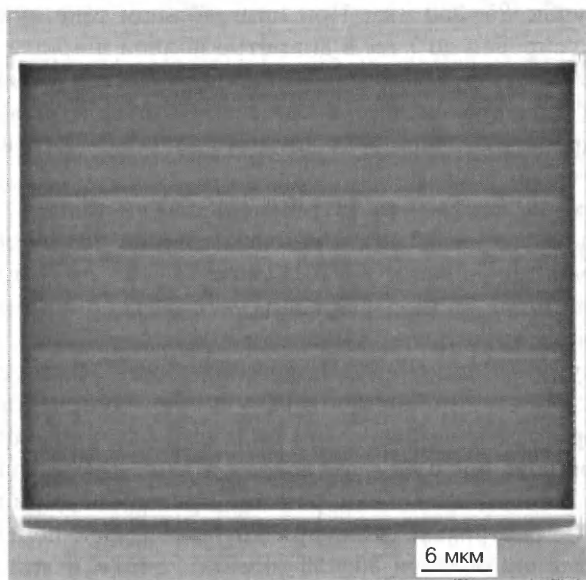


Рис. 6.8. ФИП-изображение структуры, подобной концентрирующей дифракционной решетке, созданной посредством самоорганизованного формирования после ФИП-облучения [21]

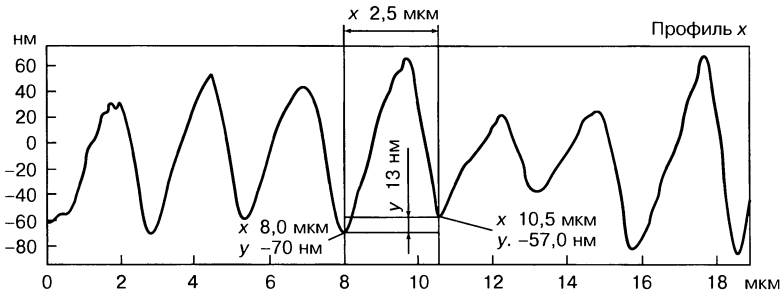


Рис. 6.9. Двухмерный профиль структуры, измеренный с использованием оптического интерферометра WYKO NT 2000 [21]

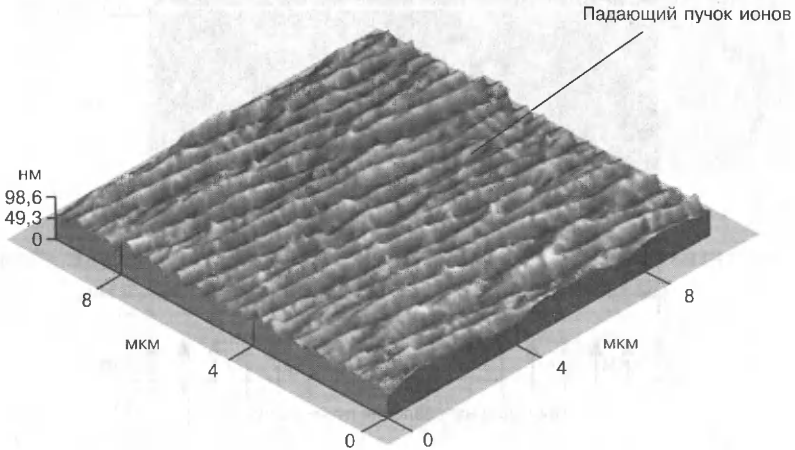


Рис. 6.10. АСМ-изображение ряби распыления, созданной на поверхности Si(001) Структуру получили бомбардировкой ионами Ar^+ с энергией 750 эВ и потоком $0,7 \text{ мА/см}^2$ ($4,37 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) при 600°C [22, 23]

но. Угол левой грани — $10,52^\circ$. Поверхностная шероховатость структуры R_a , измеренная в АСМ «Digital Instruments», «NanoScope III», составляла 2,5 нм на площади $1 \times 1 \text{ мкм}^2$. Как видно из рис. 6.9, глубина структуры неоднородна. Это может быть результатом неоднородности характеристик материала образца, например плотности, локальных дефектов и толщины. Кроме того, устойчивость ФИП-машины (в частности, флуктуации тока пучка во время сканирования) также влияет на качество скана.

Продольная рябь на кремнии получена при облучении скользящим пучком ионов Ar^+ [22–24] с отклонением от нормали 55° (рис. 6.10) и $67,5^\circ$ (рис. 6.11).

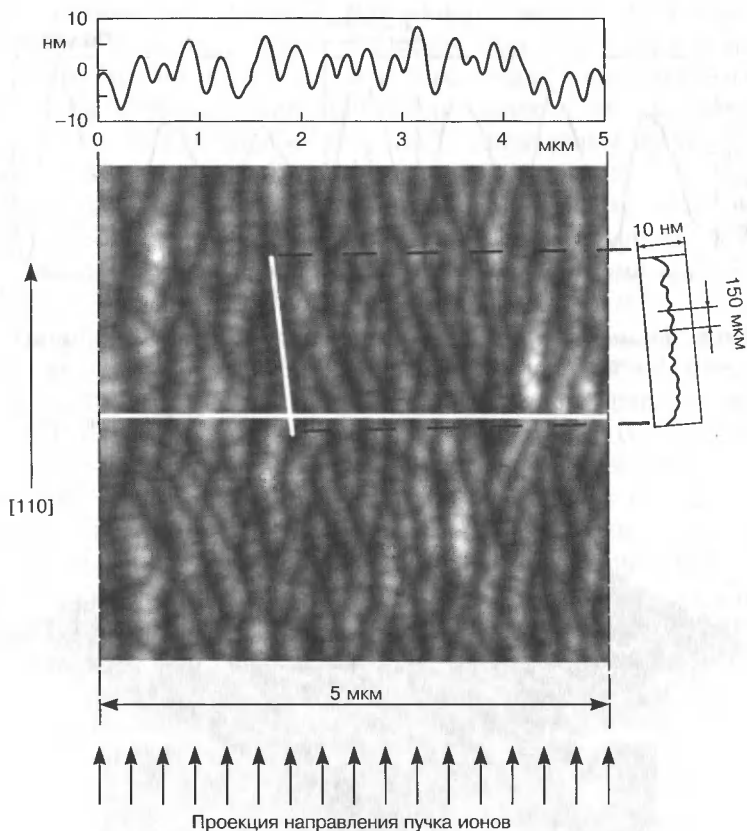


Рис. 6.11. АСМ-микрография распыляемого образца с рябью ($\lambda = 360$ нм, температура роста $T_p = 555$ °С) с профилями высоты по горизонтальной средней линии и вдоль гребня ряби [24]

В работе [25] исследовали зависимость направления рельефа, возникающего при распылении эпитаксиального слоя SiO_2 , от угла отклонения ионного пучка от нормали к поверхности. При угле 45° возникала поперечная рябь, при 80° — продольная (рис. 6.12 и 6.13).

В табл. 6.2 и 6.3 приведены сводные данные по параметрам структур, возникающих при ионном распылении подложек.

Во всех случаях, рассмотренных в табл. 6.2, показано, что волновой вектор ряби параллелен направлению ионного пучка. Необходимо отметить, что в ряде экспериментов была косвенная информация о формировании ряби по изменению выхода вторичных ионов; эти данные не включены в табл. 6.2.

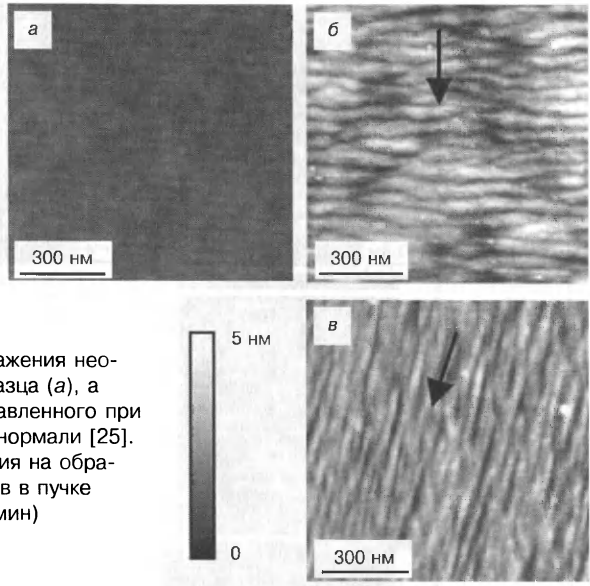


Рис. 6.12. АСМ-изображения необработанного образца (а), а также образца, травленного при 45° (б) и 80° (в) к нормали [25]. Стрелка — проекция на образец скорости ионов в пучке (650 В, 80 мА, 20 мин)

Т а б л и ц а 6.2

Сводка параметров ряби, представленных в экспериментах по распылению неметаллических подложек [26]

Материал	Тип ионов	Угол наклона, угл град.	Энергия ионов, кэВ	Длина волны ряби, мкм	Источник
GaAs(100)	O ₂ ⁺	39	8,0	0,2	[27]
То же	То же	42	5,5	0,1	[27]
»	»	37	10,5	0,23	[28]
»	»	42	5,5	0,13	[29]
»	»	39	8,0	0,21	[29]
»	»	37	10,5	0,27	[29]
»	»	57	13,0	0,33	[29]
GaAs	»	40	3,0	0,075	[30]
GaAs	»	40	7,0	0,130	[30]
Ge(001)	Xe ⁺	55	1,0	0,2	[31]
Si(001)	O ₂ ⁺	41	6,0	0,4	[27]
То же	То же	42	5,5	0,5	[27]
»	»	39	8,0	0,5	[27]
»	»	40	3,0	0,198	[32]
»	»	40	5,0	0,302	[32]
»	»	40	9,0	0,408	[32]
»	Ar ⁺	67,5	0,75	0,57	[33]
Si	Xe ⁺	45	40,0	0,4	[15]
То же	O ₂ ⁺	37	12,5	0,35	[34]
SiO ₂	Ar ⁺	45	0,5—2,0	0,2—0,55	[35]
То же	Xe ⁺	55	1,0	0,03	[36]

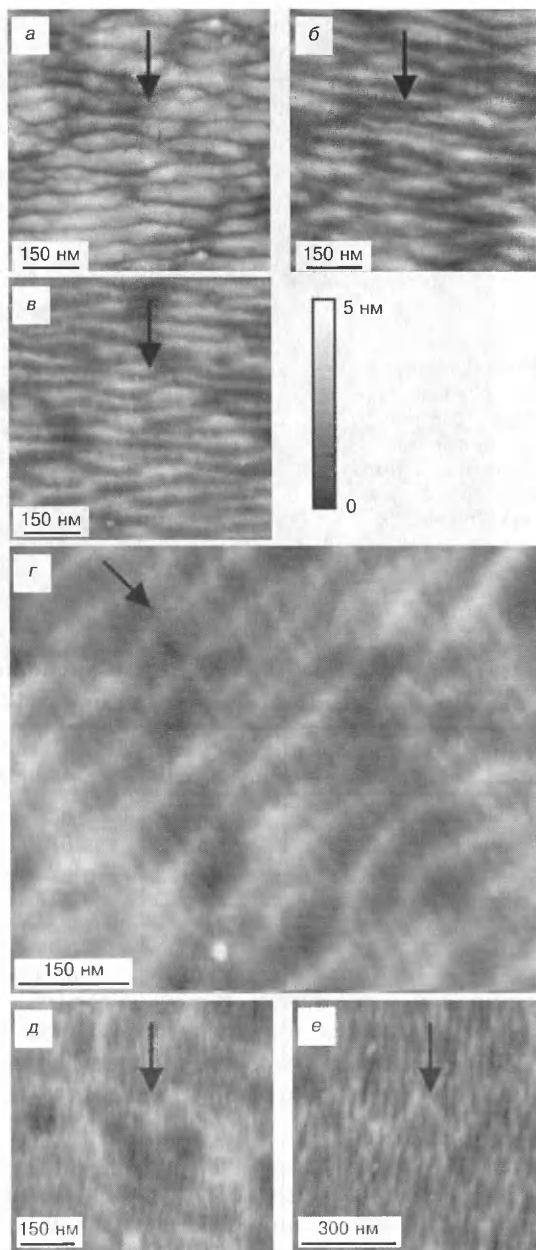


Рис. 6.13. АСМ-изображения исходной волнистости [25], выравненной при 45° (а) и 80° (б–е) в течение различного времени б — 5 с, в — 15 с, г — 1,0 мин, д — 2,5 мин, е — 10,0 мин Стрелка — проекция на образец скорости ионов в пучке (900 эВ, 80 мА)

Сводка параметров яриби, представленных в экспериментах по распылению

Тип иона	Энергия, кэВ	Угол, угл град	Подложка	Температура, °С	Температура отжига, °С	Поток ионов, $10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$	Доза ионов, 10^{18} см^{-2}	Период, нм	Амплитуда, нм	Диаметр пучка, мм	Источник
$^{40}\text{Ar}^+$	50,0* 100,0* 50,0*† 100,0**	60	Si (001) p-тип	25 (среда)	—	8,7	3,0—4,0	800 1000 500 300	~160 ~18 ~23 ~46	1,5 2,5	[11]**
Ga^+	50,0	30	Si (100) n-тип	25 (среда)	—	0,5 нА	4,06	2,6	120	0,025— 0,350	[21]
Ar^+	1,2	~0	Si (100)	25	—	15,0	0,09—86,4 (1 мин—16 ч)	40—50 КТ	6 ± 1	30	[7]
Ar^+	1,2	50	Si (100) n-тип	25	—	—	(1 мин—16 ч)	~350	~70	30	[10]
Ar^+	0,75	67,5	Si (001) p-тип	Повышенная 600	650—700	(12,5—44,0)	—	290—550 (вдоль)	4—30	—	[33]
Ar^+	0,75	55	Si (001)	—	—	44,0	—	500 (вдоль)	~10	—	[22]
—	Плазма	45	SiO_2	—	—	—	—	~60	~15	—	[37]
Xe^+	5,0	30	Графит	—	—	—	—	~60	~15	—	[13]
Xe^+	30,0	30	Графит	—	—	—	—	~300	~30	—	[13]
Xe^+	50,0	30	Графит	—	—	—	—	~300	~25	—	[13]
Ar^+	5,0	30	Графит	—	—	—	—	~80	~10	—	[13]
Ar^+	10,0	30	Графит	—	—	—	—	~120	~25	—	[13]
Ar^+	50,0	30	Графит	—	—	—	—	~1200	~50	—	[13]
Ar^+	—	—	GaSb (100)	—	—	—	—	~45	~30	—	[2]
Ne^+	—	—	Ag (001)	—	—	—	—	40—50	—	—	[4]

* Есть сканирование ** Нет сканирования *** Соответствует рис. 6.5.

6.2. Теоретическая модель

6.2.1. Модели, основанные на распределении энергии по Гауссу

В работах П. Зигмунда [38, 39] впервые дано теоретическое объяснение формирования ряби, развитое в дальнейшем Р. М. Брэдли и Дж. М. Е. Харпером [6]. В работе [6] рассмотрена теория топографии ряби, вызванной ионной бомбардировкой аморфных тел, и показано, что механизм образования микрорoughностей поверхности, предложенный П. Зигмундом [38], ведет к нестабильности ровной поверхности вследствие стохастических воздействий. Если не учитывать процессы, противодействующие этой нестабильности, то все синусоидальные возмущения поверхности нестабильны, причем быстрее нарастают те из них, длина волны которых меньше. Для пояснения выборки волновых чисел, полученной экспериментально, в работе [6] теория была дополнена поверхностной самодиффузией. При достаточно высоких температурах T и слабых потоках f термически активированная поверхностная самодиффузия доминирует над диффузией, вызванной ионной бомбардировкой. Прогнозируется, что при таком режиме основная длина волны λ меняется как $\lambda \sim (fT)^{-1/2} \times \exp(-\Delta E/2k_B T)$, где ΔE — энергия активации для поверхностной диффузии. Значение длины волны получено в приемлемом соответствии с высокотемпературными экспериментами [1]. В работе [6] показано также, что при небольших углах падения вектор волны ряби параллелен поверхностному компоненту направления луча, при условии, что продольное рассеяние не слишком выражено. Для углов, близких к скользящему падению, вектор волны ряби перпендикулярен к направлению луча. Наконец, при бомбардировке с нормальным падением возможны волны нескольких различных ориентаций. Результаты работы [6] полностью согласовались с современными ей экспериментами.

Продолжением работы [6] стали исследования [26, 40, 41], в соответствии с которыми движущей силой упорядочения при ионном распылении материалов является зависимость скорости распыления от кривизны и локального наклона поверхности относительно пучка (рис. 6.14 и 6.15). Поскольку скорость диссипации осаждения ионной энергии возрастает при прохождении ионов в твердом теле, вогнутые области будут распыляться быстрее, чем выпуклые, приводя к росту неустойчивости на поверхности.

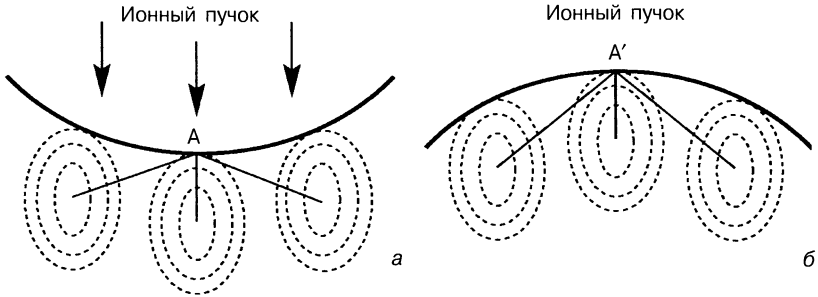


Рис. 6.14. Схематическая иллюстрация физической причины неустойчивости при ионном разрушении неплоской поверхности. Элемент поверхности с вогнутой геометрией (а) разрушается быстрее, чем с выпуклой (б), в результате меньшего расстояния (сплошная линия), которое энергия должна пройти от точки столкновения до поверхности — точки А или А' [26]

Нарастанию амплитуды при этом противодействуют сглаживающие процессы радиационно-ускоренного переноса, такие как вязкое течение (особенно выражено для металлов и аморфных веществ) и поверхностная диффузия. Механизмы, посредством которых формируются подобные структуры [26, 40, 41], основаны на работах по линейной устойчивости [6, 42]. Характеристическая длина волны определяется взаимодействием процессов распыления и переноса.

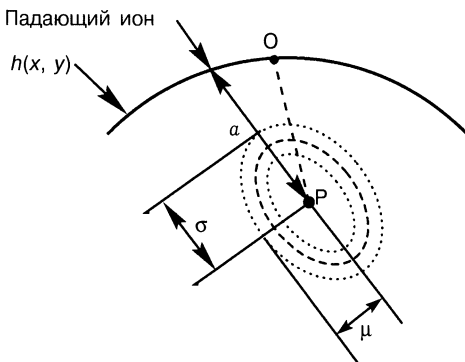


Рис. 6.15. Схема распределения энергии при падении иона. В то время, как процесс соударений, вызванный ионом, является довольно сложным, согласно П. Зигмунду [39], его можно свести к следующим эффективным процессам: ион проникает в объем материала и останавливается в точке P , где вся его кинетическая энергия высвобождается и распространяется по соседним узлам, по распределению Гаусса с шириной σ и μ [26]

Зависимость скорости распыления от кривизны предложена в работах [6, 43, 44]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = S_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + S_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - B \nabla^2 \nabla^2 h; \quad (6.1)$$

$$B = \frac{D_s \gamma C}{n^2 k_B T},$$

где h — высота поверхности; x, y — координаты вдоль проекции направления пучка на плоскость и перпендикулярно к ней соответственно; S_x, S_y — феноменологические параметры, зависящие от угла падения пучка, параметров пучка и поверхности; D_s — коэффициент поверхностной диффузии; γ — удельная поверхностная свободная энергия; C — концентрация подвижных частиц; n — поверхностная концентрация атомных узлов. Далее выполняется Фурье-преобразование уравнения (6.1) и определяются волновые векторы, соответствующие неустойчивости.

Учет наклона превращает выражение (6.1) в следующее:

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} = & K \frac{\partial h}{\partial x} + S_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + S_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \zeta_x \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \zeta_y \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 - \\ & - B \nabla^2 \nabla^2 h + \Gamma(x, y, t); \end{aligned} \quad (6.2)$$

здесь $\Gamma(x, y, t)$ — шумовая составляющая; K, ζ_x и ζ_y — коэффициенты, определяемые следующим образом:

$$K = \frac{F}{\sigma} \sin \theta \left(\frac{a^2}{\sigma^2} \cos^2 \theta - 1 \right);$$

$$\zeta_x = \frac{F}{\sigma} \cos \theta \left[\frac{a^2}{\sigma^2} (3 \sin^2 \theta - \cos^2 \theta) - \frac{a^4}{\sigma^4} \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \right];$$

$$\zeta_y = -\frac{F}{\sigma} \cos \theta \frac{a^2}{\sigma^2} \cdot \cos^2 \theta;$$

$$S_x = \frac{F}{2} \frac{a}{\sigma} \left(2 \sin^2 \theta - \cos^2 \theta - \frac{a^2}{\sigma^2} \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \right);$$

Расчетная длина волны ряби λ и время для стократного роста амплитуды t в зависимости от температуры подложки T и угла отклонения от нормали θ [45]

θ , угл. град.	$T = 400$ °C		$T = 450$ °C		$T = 500$ °C		$T = 550$ °C		$T = 600$ °C		$T = 650$ °C	
	t , ч	λ , нм	t , ч	λ , нм	t , ч	λ , нм	t , ч	λ , нм	t , ч	λ , нм	t , ч	λ , нм
45	0,0007	5	0,01	18	0,10	56	0,79	155	4,76	382	23,60	850
50	0,0010	5	0,01	19	0,15	61	1,13	170	6,80	417	33,70	929
55	0,0016	6	0,02	22	0,23	69	1,77	190	10,71	467	53,09	1041
60	0,0028	7	0,04	25	0,42	80	3,19	220	19,28	541	95,54	1205
65	0,0061	8	0,09	30	0,90	97	6,92	267	41,83	657	207,30	1463
70	0,0175	10	0,25	39	2,58	126	19,76	347	119,39	854	591,68	1901
75	0,0769	15	1,11	57	11,33	182	86,72	503	523,84	1236	2596,06	2752
80	0,7246	26	10,47	100	106,70	318	816,62	881	4932,91	2165	24446,47	4820

Примечание. Выделен диапазон согласующихся параметров.

$$S_y = -\frac{F}{2} \frac{a}{\sigma} \cos^2 \theta,$$

где σ — ширина распределения; ϵ — суммарная энергия на ион; a — средняя глубина проникновения; θ — угол отклонения от нормали; F — коэффициент, равный

$$F = \frac{\epsilon J p}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{a^2}{2\sigma^2}\right),$$

где J — однородный поток ионов; p — коэффициент пропорциональности между поглощаемой мощностью и скоростью эрозии.

Учет вязкости приводит к модификации члена B :

$$B = \frac{D_s \gamma C}{n^2 k_B T} + \frac{\alpha J a_a^3}{\eta_{\text{рад}}},$$

где α — жесткость поверхности; a_a — глубина аморфизации; $\eta_{\text{рад}}$ — коэффициент зависимости вязкости от потока ионов: $\eta = \eta_{\text{рад}}/J$.

В работе [45] по предложенной модели рассчитали теоретические параметры ряби (табл. 6.4). Физический смысл имеют только параметры в выделенной области.

6.2.2. Моделирование распыления методом Монте-Карло

В работе [46] провели численный анализ распыления поверхности ионным пучком при нормальном падении (рис. 6.16). (На рис. 6.16 все параметры даны в безразмерном виде).

В работах [47–49] численно анализировали распыление при наклонном падении пучка. При этом получили поразительный результат: со временем менялось направление ряби с поперечного на продольное (рис. 6.17).

6.2.3. Уточнение распределения поглощаемой энергии

Уточнение теории Брэдли—Харпера [6], основанное на более физичном описании функции распределения поглощаемой энергии, было выполнено в работе [50], где изучалось распыление кристаллов Cu (рис. 6.18) посредством численного моделирования с использованием приближения парных столкновений (ППС). Наблюдались значительные отклонения от распределения энер-

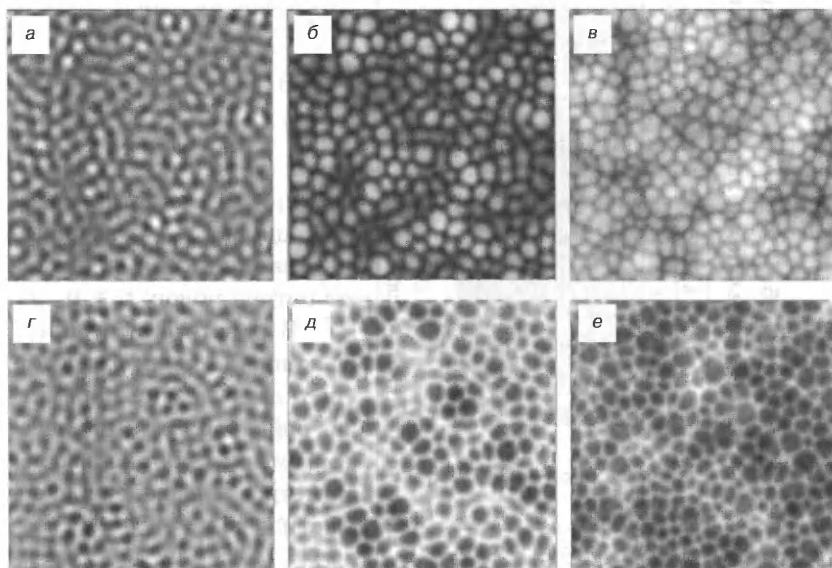


Рис. 6.16. Морфология поверхностей (а–е), рассчитанная из уравнения (6.2), для $\zeta = 0,5$ (а–в) и $-0,5$ (г–е) и $K = 0$, на разных стадиях эволюции поверхности [46].

а, г — $t = 54,0$, б, д — $5,8 \cdot 10^4$; в, е — $8,0 \cdot 10^4$

Во всех случаях использовали $S = 0,6169$, $B = 2$ и размер системы 256×256

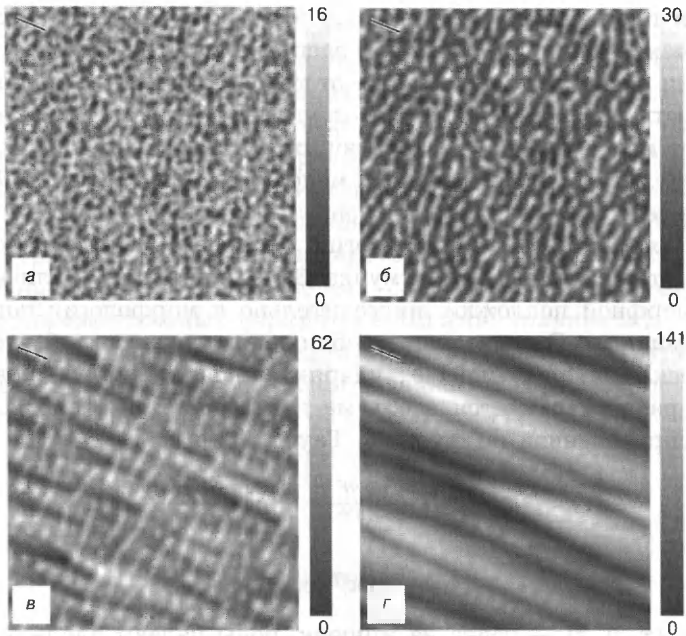
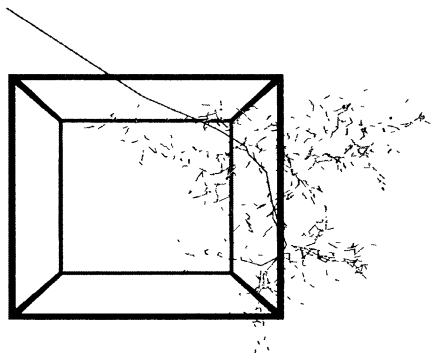


Рис. 6.17. Поверхность системы 256×256 после попадания на нее некоторого числа n ионов [47].

а — $n = 2,7 \cdot 10^4$ (соответствует удалению 3 МС частиц),
б — $2,5 \cdot 10^5$ (30 МС); *в* — $2,6 \cdot 10^6$ (300 МС); *г* — $9,3 \cdot 10^7$ (10^4 МС).
 $\theta = 50^\circ$ Полоса — направление ионного пучка

гии Зигмунда. В частности, распределение, которое наиболее соответствовало моделированию [50], имело минимум вблизи точки, где ион входил в поверхность. При этом уменьшение распределения энергии с увеличением расстояния от траектории иона было экспоненциальным, т. е. происходило быстрее, чем по Гауссу. В работе [50] была предложена модифицированная непре-

Рис. 6.18. Образец каскада, образованного в результате воздействия ионов Cu^+ (5 кэВ) и кристаллов меди [50]. Угол отклонения 60° . Куб размером $2,65 \text{ нм}^3$ показывает процесс точно в масштабе; вся смоделированная решетка имеет размер $(10,6 \text{ нм})^2 \times 18 \text{ нм}$



рывная теория, которая учитывает эти эффекты и устанавливает значение модифицированного распределения энергии для морфологии поверхности. В отличие от теории Брэдли—Харпера зависимость выхода распыления от угла отклонения немонотонна и имеет максимум для нескользящих углов отклонения.

Результаты компьютерного моделирования в ППС [50], полученные для бомбардировки ионами Cu^+ медной мишени, описываются распределением энергии, которое существенно отличается от распределения Зигмунда [39] для поликристаллической или аморфной подложки применительно к морфологии поверхности мишени. В последнем приближении допускается, что кинетическая энергия иона ϵ_s , ударяющегося о твердую поверхность, распространяется в объеме и поглощается с плотностью N_s , распределенной по функции Гаусса [39]:

$$\epsilon_s(\mathbf{r}) = N_s \epsilon \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\beta^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(z+a)^2}{2\alpha^2}\right); \quad (6.3)$$

$$N_s = [(2\pi)^{3/2} \alpha \beta^2]^{-1},$$

где $\mathbf{r} = (x, y, z)$ — точка на мишени, ионы падают вдоль оси OZ и проникают на среднее расстояние a в глубь тела; ϵ — средняя кинетическая энергия каждого иона; значения α и β , описывающие распространение энергии, того же порядка, что и a .

Для лучшего соответствия результатов расчета с экспериментальными данными в работе [50] нашли новую аппроксимацию диссипации энергии в цилиндрических координатах вокруг траектории иона:

$$\epsilon_e(\rho, z) = N_e \epsilon (\rho^2 + c\rho) \exp\left(-\frac{\rho}{\sigma_{xy}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(z+a)^2}{2\sigma_z}\right), \quad (6.4)$$

где $N_e = [(2\pi)^{3/2} \sigma_z (6\sigma_{xy}^4 + 2c\sigma_{xy}^3)]^{-1}$ — коэффициент нормировки. Значения c (где c — коэффициент) и σ_{xy} , наиболее соответствующие результатам моделирования, составляют: $c = -0,14$ нм, $\sigma_{xy} = 0,28$ нм. Отметим два основных отличия между распределением (6.4) и распределением Зигмунда (6.3): уменьшение ϵ_e медленнее (экспонента по сравнению с функцией Гаусса, отсюда нижние индексы «e» в уравнении (6.4)) в плоскости, перпендикулярной к траектории иона, а энергия осаждения вдоль траектории — нулевая. С другой стороны, распределение (6.4) является не физическим, поскольку $c < 0$ ведет к отрицательной вероятности при малых значениях ρ . Тем не менее, как будет показано дальше,

качественные морфологические результаты меняются не существенно, если взять, например, распределение по «усеченной экспоненте» (6.4) при $c = 0$, которое является физическим и сохраняет два главных свойства выражения (6.4), а именно: нулевую энергию осаждения вдоль траектории иона и экспоненциальный спад. Однако в отличие от результатов модели Брэдли—Харпера для любого значения c уравнение (6.4) не отвечает (в случае двумерных подложек, см. ниже) аналитическим результатам для коэффициентов, фигурирующих в скорости эрозии как функции от экспериментальных параметров. По этой причине и для упрощения аналитических результатов в таких случаях будет рассмотрено следующее модифицированное распределение Гаусса (отсюда нижние индексы «g»):

$$\varepsilon_g(\rho, z) = N_g \varepsilon \rho^2 \exp\left(-\frac{\rho^2}{2\sigma_{xy}^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(z+a)^2}{2\sigma_z^2}\right); \quad (6.5)$$

$$N_g = [2(2\pi)^{3/2} \sigma_{xy}^4 \sigma_z^4]^{-1},$$

которое, аналогично формуле (6.4), имеет нулевую энергию осаждения вдоль траектории иона $\rho = 0$, но при удалении от траектории иона во всех трех направлениях представляет собой функцию Гаусса.

6.2.4. Морфология поверхности

В работе [50] также были исследованы новые характерные особенности процесса образования ряби, не следующие из модели Зигмунда (см. выражение (6.3)), однако получающиеся при использовании распределения энергии, полученного из данных ППС, или из аналитически более удобного аналога — выражения (6.5). Для этого был использован подход, примененный впервые в модели Брэдли—Харпера. Допустив, что скорость эрозии в точке поверхности пропорциональна общему количеству распределенной энергии, и учитывая влияние поверхностной диффузии, было получено выражение

$$\frac{\partial h}{\partial t} \equiv F \left(-\Gamma_0(\theta) + \frac{\partial \Gamma_0(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial X} + \Gamma_x \frac{\partial^2 h}{\partial X^2} + \Gamma_y \frac{\partial^2 h}{\partial Y^2} \right) - BV^4 h, \quad (6.6)$$

где $h(X, Y, t)$ — высота поверхности в момент времени t над точкой (X, Y) на базовой плоскости подложки до облучения; B —

термически активируемый коэффициент, который зависит от коэффициента поверхностной самодиффузии D_s , свободной энергии на единицу площади γ и числа атомов на единицу площади, пересекающих поверхность σ , как $B = 2D_s \gamma \sigma / (n^2 k_B T)$; $\Gamma_0(\gamma_0)$, $\Gamma_x(\gamma_0)$ и $\Gamma_y(\gamma_0)$ — функции, которые зависят не только от угла отклонения γ_0 , но также от характеристик распределения энергии, таких как a , α и β .

Коэффициенты Γ_0 , Γ_x , Γ_y различны для каждой функции распределения энергии. В качестве частичной проверки достоверности результатов заметим, что для нормального падения $x \leftrightarrow y$ симметрия восстанавливается на поверхности подложки, так что $\Gamma_x(0)$ и $\Gamma_y(0)$ должны совпадать. Для выражения (6.5) равенство было получено аналитически [50]: $\Gamma_x^\Gamma(0) = \Gamma_y^\Gamma(0) = -4\pi a \sigma_{xy}^6 / \sigma_z^2$, а для распределения (6.4) равенство может быть проверено численно, что было сделано в работе [50].

На рис. 6.19—6.21 представлены результаты для коэффициентов «эффективного поверхностного натяжения» Γ_x и Γ_y для различных двумерных распределений, нормированных по их соответствующим абсолютным значениям отклонения от вертикали $\theta = 0$. (Заметим, что в граничном выражении (6.6) коэффициенты $\Gamma_{0,x,y}$ характеризуются величиной θ их аргументов). Из рис. 6.20 и 6.21 видно, что Γ_x меньше, чем Γ_y , для углов отклонения $\theta < \theta_{кр}$ и Γ_y всегда отрицательно (что аналогично случаю Брэдли—Харпера). Для удобства читателя это также показано на рис. 6.19. Один из успехов теории Брэдли—Харпера заключается в том, что она описывает структуру ряби для разных углов отклонения ионов θ .

Очевидно, что, хотя распределения (6.4) и (6.5) приводят к коэффициенту распыления, значительно отличающемуся от распределения Зигмунда, качественно Γ_x и Γ_y очень похожи на те, что найдены Р. М. Брэдли и Дж. М. Е. Харпером, что приводит к аналогичным морфологическим свойствам. Более того, поскольку существует зависимость длины волны ряби $\lambda \sim \sqrt{B/(F|\Gamma|)}$ от разных параметров, в том числе от потока ионов Φ_0 , температуры и средней энергии ионов ϵ , и благодаря тому, что эти параметры входят в константы F и B так же, как и в теории Брэдли—Харпера, выражение (6.6) предсказывает, что зависимость для λ для Си такая же (количественно), как и в теории Брэдли—Харпера [26]. Заметим, что это имеет место и при наличии нетепловой поверхностной диффузии, при которой, аналогично модели Брэдли—Харпера [26], константа B не зависит от температуры, а точнее, пропорциональна F . Так как экспериментальные резуль-

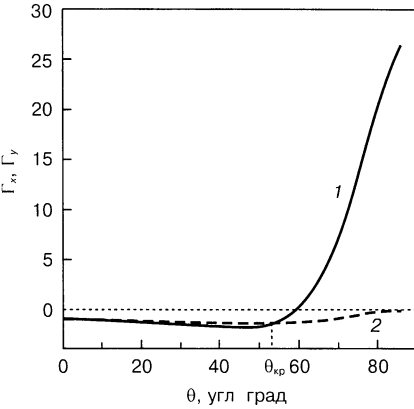


Рис. 6.19. Нормированные значения Γ_x (1) и Γ_y (2) для распределения (6.3) согласно модели Брэдли—Харпера при $a = 3,8$ нм, $\alpha = 2,2$ нм, $\beta = 1,5$ нм [50]

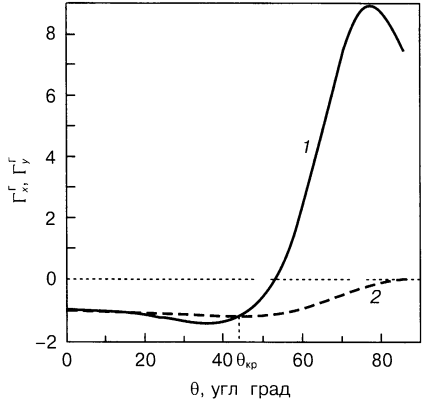
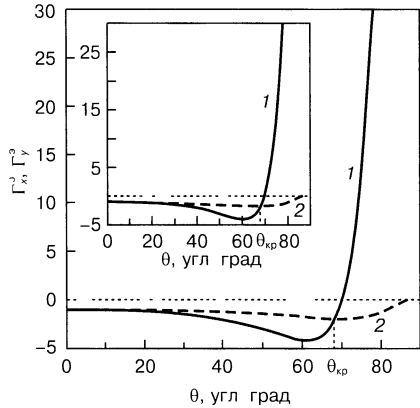


Рис. 6.20. Нормированные значения Γ_x^r (1) и Γ_y^r (2) для распределения (6.5) при $a = 3,8$ нм, $\sigma_z = 2,2$ нм, $\sigma_{xy} = 1,5$ нм [50]

Рис. 6.21. Нормированные значения Γ_x^s (1) и Γ_y^s (2) для распределения (6.4) при $a = 3,8$ нм, $s = 0$, $\sigma_z = 2,2$ нм, $\sigma_{xy} = 0,28$ нм [50].
Вставка — $s = -0,14$ нм



таты хорошо согласуются с прогнозами теории Брэдли—Харпера для металлов [5, 51, 52], можно сделать вывод, что для получения качественной аналитической оценки морфологических свойств образования ряби на металлах целесообразно применение видоизмененного распределения Гаусса.

6.3. Распыление вращающихся подложек

В работах [53, 54] был обнаружен и исследован эффект формирования квантовых точек на вращающейся подложке при наклонном пучке.

6.3.1. Эксперимент

Травление ионным пучком в работах [53, 54] проводили на уникальном оборудовании (базовое давление $1 \cdot 10^{-4}$ Па). В эксперименте энергию ионов $E_{\text{ион}}$ и плотность потока варьировали от 300 до 2000 эВ и от $1 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{19}$ см $^{-2}$ (плотность ионного тока $j_{\text{ион}} = 100 \div 800$ мкА/см 2) соответственно. Плотность тока ионного пучка измеряли для случая нормального падения. Ионный источник Кауфмана, используемый в эксперименте, был создан авторами работ [53, 54] и снабжен двухсеточной ионно-оптической системой (диаметр пучка 200 мм). Полное напряжение, приложенное между двумя сетками, складывается из абсолютных величин лучевого (экранирующая сетка, определяющая энергию ионов) и ускоряющего напряжений (ускоряющая сетка). Это полное напряжение, а также геометрические параметры (расстояние между сетками, толщина сеток, диаметр отверстия), включая форму границы плазменной оболочки экранирующей сетки, определяют ионно-оптические параметры источника. Обе сетки изготовлены из графита высокой чистоты. Режим работы ионного источника оптимизирован относительно хорошо определенного распределения энергии ионов и расходимости пучка ионов [55, 56].

Образцы, исследованные в работах [53, 54], представляли собой промышленные полированные для эпитаксии подложки InP(100), GaSb(100), InAs(100) и InSb(100), имеющие среднеквадратичную шероховатость между 0,2 и 0,3 нм. Все образцы были укреплены на алюминиевый подложкодержатель с водяным охлаждением (температуру регулировали от 265 до 370 К). Подложкодержатель вращался вокруг нормали к подложке с частотой вращения 15 об/мин. Основываясь на исследованиях 2-дюймовых пластин (1 дюйм = 2,54 см), влиянием скорости движения при вращении (т. е. положением образца относительно оси вращения) можно пренебречь. Угол отклонения ионного пучка θ мог выбираться в диапазоне от 0 до 90° относительно нормали к поверхности.

Для всех экспериментов не удалось зафиксировать влияние плотности ионного тока на формирование структуры. Это косвенный показатель малого влияния компонент остаточного газа на формирование структуры при данных вакуумных условиях.

Эволюцию топографии поверхности и формирования узора анализировали сканирующей АМС, применяя систему Dimension 3000 с контроллером NanoScope IIIa (Digital Instruments) и работающая в колебательном режиме (Tapping ModeTM). Измерения прово-

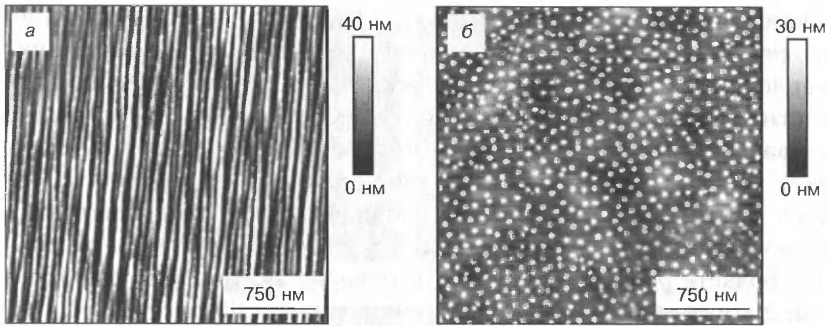


Рис. 6.22. АСМ-изображения поверхностей InSb ($3 \times 3 \text{ мкм}^2$), подвергнутых бомбардировке ионами Ar^+ при комнатной температуре [54].
 а — без вращения образца, б — при вращении образца
 $E_{\text{ион}} = 500 \text{ эВ}$, $\theta = 80^\circ$, $j_{\text{ион}} = 400 \text{ мкА/см}^2$, время распыления $t = 10 \text{ мин}$
 Обратите внимание на различный масштаб по оси Z

дили на воздухе с использованием кремниевого кантилевера с радиусом меньше 10 нм.

Пример, явно показывающий различия эволюций поверхности, приведен на рис. 6.22 [54]. При идентичных экспериментальных условиях подложки InSb бомбардировали в течение 10 мин ионами Ar^+ при комнатной температуре. На неподвижном образце структура ряби формировалась вдоль направления ионного пучка с длиной волны ряби 80 нм и амплитудой ряби 13 нм. На вращающемся образце развивались малые изотропно распределенные КТ со средним расстоянием 110 нм и латеральным размером от 40 до 60 нм. Средняя высота КТ составляла 12–14 нм, среднеквадратичная шероховатость (разброс) уменьшилась до 3,4 нм по сравнению с 7,0 нм для поверхности с рябью. Более того, для точек не наблюдалось поверхностное упорядочение, как для ряби.

6.3.2. Форма и упорядочение квантовых точек для InP и GaSb

На рис. 6.23, а и б показаны АСМ-изображения поверхности InP, распыленной при комнатной температуре с одновременным вращением [53]. Непосредственно после начала распыления начинают появляться холмистые точкоподобные структуры (см. рис. 6.23, а); их латеральный размер (или диаметр точки) и высота возрастают в процессе распыления. Для больших времен распыления латеральный размер точек выходит на насыщение, и топография меняется от слабо к высоко упорядоченной гекса-

гональной картине точек (см. рис. 6.23, б). Эта самоорганизация может быть описана количественно посредством анализа двухмерной автокорреляционной функции $C(\mathbf{r}, t)$ от укрупненной области изображения на рис. 6.23, б, которая была посчитана и показана на рис. 6.23, в. Ясно, что автокорреляционная функция дает только простейшую картину топографии поверхности. Однако очевидны гексагональное упорядочение и постоянная длина волны структур в отдельных областях. Тем не менее отдельные области разориентированы по отношению друг к другу. Средний диаметр точки стремится к значению $\lambda \approx 85$ нм.

В работах [53, 54] рассматривали влияние угла падения ионов и температуры образца на результирующую конфигурацию точек для распыления ионным пучком с вращением образцов.

На рис. 6.24 показана топография поверхности GaSb, распыленной ионами Ar^+ , в зависимости от угла наклона пучка. Соответствующие двухмерные автокорреляционные функции для областей поверхности 500×500 нм² отчетливо показывают локальную симметрию расположения точек. Начиная с $\theta = 0$, становится видимым гексагональное расположение точек. Это сохраняется и для $\theta = 15^\circ$ (см. рис. 6.24, а и д). При увеличении угла отклонения пучка до 30° гексагональный массив точек сменяется прямоугольной конфигурацией (см. рис. 6.24, б и е). Но при дальнейшем увеличении угла до 60° гексагональная конфигурация проявляется вновь. При $\theta = 70^\circ$ точки продолжают существовать без явной локальной конфигурации (см. рис. 6.24, в и ж). Для еще более наклонного падения ионов $\theta = 75^\circ$ (см. рис. 6.24, з и з) гек-

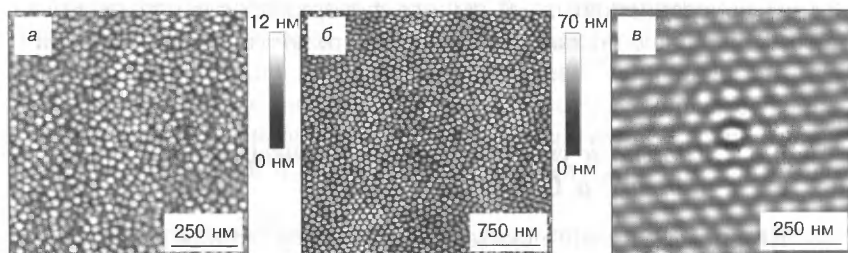


Рис. 6.23. АСМ-изображения (а, б) (вид сверху) поверхностей InP с различным по времени распылением ионами Ar^+ и двухмерная автокорреляция функции $C(\mathbf{r}, t)$ (в) из укрупненной области изображения (б) (размер изображения 1 мкм) [53]

а — 10 с; б — 90 мин

Обе поверхности распылялись при $E_{\text{ион}} = 500$ эВ, $j_{\text{ион}} = 400$ мкА/см², $\theta = 40^\circ$
Боковой размер изображений составлял 1 (а) и 3 (б) мкм

Обратите внимание на различный масштаб изображений по высоте

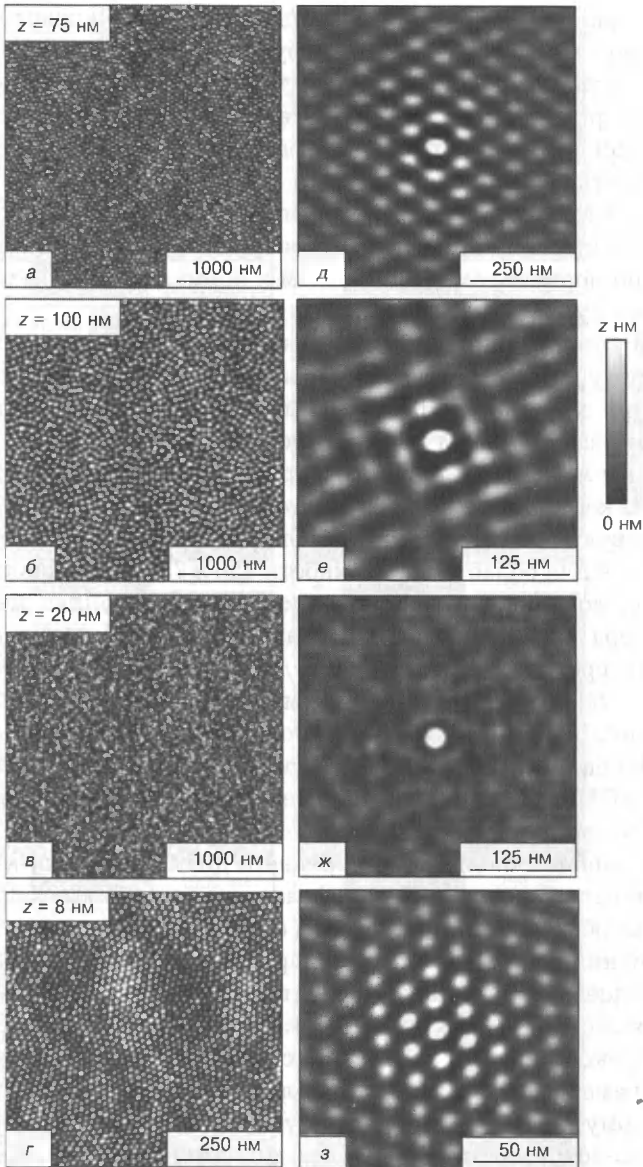


Рис. 6.24. Топография (а–г) и соответствующие изображения автокорреляционных функций (д–з) для поверхностей GaSb, распыленных ионами Ag^+ ($E_{\text{ион}} = 500$ эВ, $T = 313$ К, $j_{\text{ион}} = 300$ мкА/см², $t = 90$ мин), при разных углах падения θ , угл. град [53, 54]
 а, д – 15°; б, е – 30°; в, ж – 70°, г, з – 75°.
 Размеры изображений: а–в – 3 × 3 мкм²; г – 1 × 1 мкм², д–ж – 500 × 500 нм²; з – 250 × 250 нм²

сагональная конфигурация наблюдается вновь. Переход от гексагональной конфигурации к прямоугольной и обратно обнаружен только при повышенных температурах. Для низких температур (например, комнатной) последовательный переход из гексагональной конфигурации в другую и обратно в гексагональную с увеличением угла падения не выявлен. Из рис. 6.24 также можно заметить, что диаметр точек и высота являются функцией θ . Однако значительно более важна разница в форме КТ, создаваемых при нормальном (или близком к нормальному) и скользящем падении пучка.

Во второй серии экспериментов [53, 54] изучали влияние температуры образца во время распыления. К сожалению, температура может изменяться лишь в малом диапазоне, зависящем от используемой системы ионного травления. На рис. 6.25 показаны АСМ-изображения поверхности InP, распыляемой ионами Ar^+ , когда температура подложки росла от 268 до 335 К. Соответствующие двумерные автокорреляционные функции, полученные для областей поверхности $750 \times 750 \text{ нм}^2$, выявляют симметрию локального расположения точек. Очевидно изменение характера симметрии с гексагонального на прямоугольный. Далее как среднее расстояние между отдельными точками, так и высота точек росли вместе с температурой. Из рис. 6.25, в и г отчетливо видно, что профиль поверхности, измеряемый АСМ, подвержен влиянию ограниченного разрешения используемого зонда АСМ, т. е. углы наклона стенок наноструктур значительно круче углов наклона зонда АСМ.

Временные зависимости среднего диаметра точки λ и шероховатости поверхности R_a представлены на рис. 6.26 [53]. Обе величины обнаруживают сходные свойства, т. е. после быстрого увеличения в течение короткого времени как λ , так и R_a выходят на насыщение при большом времени распыления. Начальная временная эволюция показана на врезках на рис. 6.26. Внешне трудно аппроксимировать начальную стадию эволюции шероховатости и диаметра точек экспоненциальным ростом. Однако, благодаря малому временному интервалу, относительно малой скорости роста шероховатости поверхности и диаметру точек, не ясно различие между экспоненциальным и степенным ростом.

Важным параметром, определяющим средний диаметр точек, является энергия ионов. Зависимость топографии поверхности от энергии ионов исследована для фиксированного угла $\theta = 40^\circ$ при изменении $E_{\text{ион}}$ от 200 до 1200 эВ. Формирование структуры может наблюдаться при всех энергиях ионов $E_{\text{ион}} \geq 350 \text{ эВ}$,

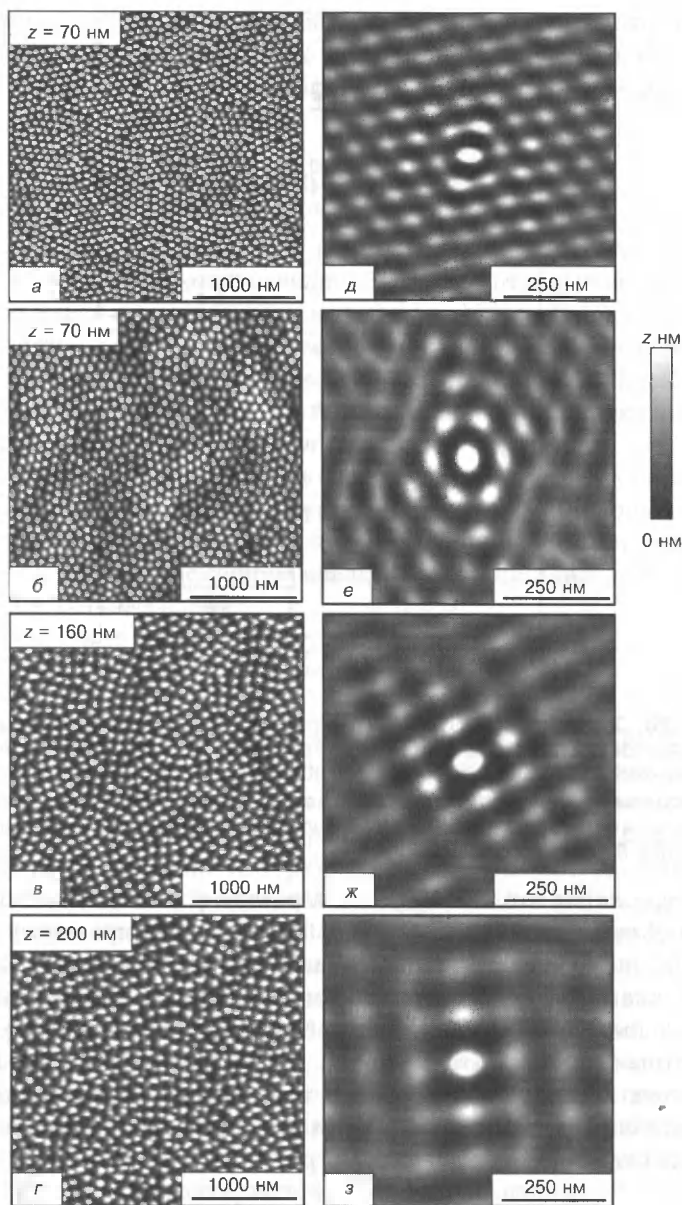


Рис. 6.25. Топография (а–г) и соответствующие ей изображения автокорреляционной функции (д–з) поверхности InP, распыленной ионами Ar^+ ($E_{\text{ион}} = 500$ эВ, $\theta = 30^\circ$, $J_{\text{ион}} = 300$ мкА/см², $t = 90$ мин), при разных температурах подложкодержателя T , К:

а, д — 268, б, е — 286; в, ж — 313; г, з — 335.

Размеры изображений а–г — 3×3 мкм², д–з — 750×750 нм²

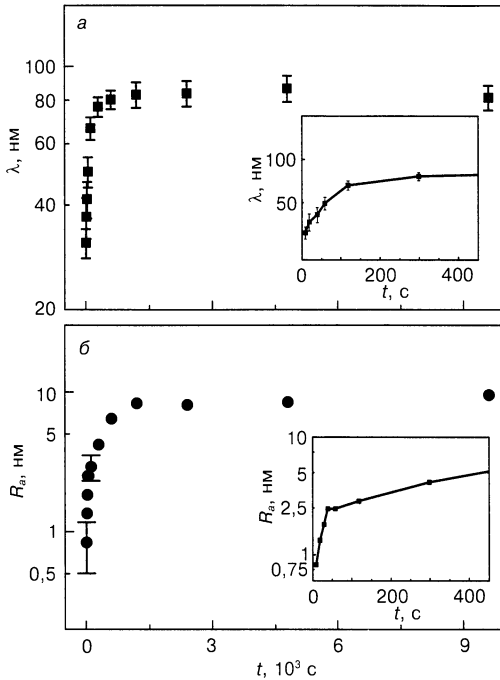


Рис. 6.26. Зависимости среднего диаметра точки λ (а) и среднеквадратичной шероховатости поверхности R_a (б) от времени распыления ионами Ar^+ поверхности InP при $E_{\text{ион}} = 500$ эВ, $\theta = 40^\circ$, $j_{\text{ион}} = 150$ мкА/см² [53]. Погрешность для $R_a(t)$ соответствует стандартному отклонению, полученному в пяти экспериментах, где R_a представляло собой среднее значение из более 50 АСМ-изображений

несмотря на то, что как R_a , так и λ растут с повышением энергии ионов. Для энергии ионов $E_{\text{ион}} < 350$ эВ точки по-прежнему существуют, но со значительно меньшей упорядоченностью. Увеличение диаметра точек с ростом энергии ионов для распыления нормальным пучком GaSb было обнаружено в работе [57], авторы которой нашли соотношение $\lambda \sim E_{\text{ион}}^{0,5}$. Однако в наших экспериментах исследуемый диапазон энергий слишком мал для надежного определения, является ли зависимость линейной $\lambda \sim E_{\text{ион}}$, или же степенной $\lambda \sim E_{\text{ион}}^p$ с $0,5 \leq p \leq 1$.

6.3.3. Непрерывная модель формирования точек

Обычно эти модели базируются на теории Зигмунда о распылении аморфных мишеней [38, 39], согласно которой распыление вызывается атомами отдачи в каскаде столкновений, по-

рождаемом первичными входящими ионами, бомбардирующими поверхность. Распределение поглощаемой энергии $F_D(\mathbf{r})$, выделяемой в ходе этого процесса, аппроксимировали распределением Гаусса [53]:

$$F_D(\mathbf{r}) = \frac{E_{\text{ион}}}{(2\pi)^{3/2} \sigma \mu^2} \exp \left[-\frac{(z-a)^2}{2\sigma^2} - \frac{x^2 + y^2}{2\mu^2} \right], \quad (6.7)$$

где a — средняя глубина; σ и μ — продольная и поперечная ширина разброса соответственно. Значения отдельных параметров a , σ и μ , а следовательно, и форма распределения поглощаемой энергии, зависят от соответствующей комбинации ион—мишень и главным образом от энергии падающих ионов. Приблизительно вычислить эти числа можно, используя широко известную программу TRIM [58].

В случае изотропного ионного распыления при нормальном или наклонном падении на вращающийся образец предполагается, что изотропная версия уравнения Курамото—Сивашинского [59, 60] описывает временную эволюцию функции высоты поверхности $h(\mathbf{r}, t)$ [46, 61, 62]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = v_{\text{av}} \nabla^2 h - D \nabla^2 \nabla^2 h + \frac{\lambda_{\text{av}}}{2} (\nabla h)^2 + \eta(\mathbf{r}, t), \quad (6.8)$$

где v_{av} — эффективное поверхностное натяжение (вызванное процессом распыления), которое учитывает зависимость распыления от кривизны; D — параметр, который описывает влияние термической и ионно-индуцированной эффективной диффузии (механизм релаксации поверхности); λ_{av} — параметр, характеризующий скорость эрозии, зависящую от наклона (вклад существенен при относительно больших углах наклона поверхности).

Последнее слагаемое в уравнении (6.8) $h(\mathbf{r}, t)$ — некоррелированный белый шум со средним значением 0, описывающий стохастическую природу входящих ионов. Взаимодействие процессов распыления поверхности, зависящего от кривизны, с процессами релаксации поверхности, на которое могут оказывать влияние многие физические процессы, вызывает нестабильность в эволюции поверхности и приводит к образованию поверхностных структур с характеристической длиной волны

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{2D}{|v_{\text{av}}|}}. \quad (6.9)$$

Коэффициенты v_{av} и λ_{av} в выражении (6.9) определяются формой распределения поглощаемой энергии. Используя анизотроп-

ные коэффициенты, приведенные в работе [26], можно найти v_{av} и λ_{av} как [63]

$$\lambda_{av} = F \frac{C}{2f^2} \left\{ a_{\sigma}^8 a_{\mu}^2 s^4 (3 + 2c^2) + 4a_{\sigma}^6 a_{\mu}^4 c^4 s^2 - a_{\sigma}^4 a_{\mu}^6 c^4 (1 + 2s^2) - \right. \\ \left. - f^2 [2a_{\sigma}^4 s^2 - a_{\sigma}^2 a_{\mu}^2 (1 + 2s^2)] - a_{\sigma}^8 a_{\mu}^4 c^2 s^2 - f^4 + \right. \\ \left. + f^2 (a_{\sigma}^4 s^2 + a_{\sigma}^2 a_{\mu}^2 c^2 - a_{\sigma}^4 a_{\mu}^2 c^2 - f^2) \right\} \quad (6.10)$$

и

$$v_{av} = Fa \frac{a_{\sigma}^2}{2f^3} (2a_{\sigma}^4 s^4 - a_{\sigma}^4 a_{\mu}^2 c^2 s^2 + a_{\sigma}^2 a_{\mu}^2 c^2 s^2 - a_{\mu}^4 c^4 - c^2 f^2), \quad (6.11)$$

где

$$F = \frac{j_{\text{ион}} E_{\text{ион}} pa}{\sigma \mu \sqrt{2\pi f}} \exp \left(-\frac{a_{\sigma}^2 a_{\mu}^2 c^2}{2f} \right);$$

$$a_{\sigma} = a/\sigma; a_{\mu} = a/\mu; s = \sin \theta; c = \cos \theta; f = a_{\sigma}^2 s^2 + a_{\mu}^2 c^2.$$

«Быстрое вращение», т. е. вращение, при котором можно пренебречь анизотропностью $x \leftrightarrow y$ и справедливо выражение (6.8), соответствует угловой скорости при распылении $\omega \gg v_{av}^2/D$. В зависимости от знака v_{av} топография эволюционирующей поверхности имеет ячеистую структуру, если $v_{av} < 0$, с округлыми выступами при $\lambda_{av} > 0$ или впадинами при $\lambda_{av} < 0$. Однако если $v_{av} > 0$, поверхность устойчива к незначительным возмущениям и при определенных условиях может наблюдаться сглаживание поверхности [61, 62].

Для частного случая нормального падения ионов ($\theta = 0$) выражения (6.10) и (6.11) упрощают к соотношениям Канга—Джеонга—Барабаши (КДБ) [46]. Численное моделирование уравнения (6.8) для случая нормального падения КДБ, проведенное в этой работе, подтвердило, что если $\lambda > 0$, возникают точки, а если $\lambda < 0$, формируются поры (см. рис. 6.16). На фазовой диаграмме в координатах приведенной средней глубины проникновения a_{σ} и a_{μ} авторы работы [46] выделили параметрический режим, соответствующий формированию точек и пор (рис. 6.27, а).

К сожалению, эта фазовая диаграмма (см. рис. 6.27, а) показывает, что технологически важный режим формирования точек очень ограничен. Анализ указывает, что формирование точек происходит исключительно, если $\sigma < \mu$ и $a \leq \sigma$, т. е. для анизотропного каскада столкновений с большим боковым разбросом.

Но для большинства комбинаций ион—мишень могут ожидать анизотропные распределения энергии с $\sigma > \mu$ [58]. Следовательно, основанное на теоретическом приближении, использующем изотропное уравнение Курамото—Сивашинского, самоорганизованное формирование точек посредством ионного распыления при нормальном падении может быть свойственно только для небольшого числа материалов. Напротив, ситуация полностью меняется для распыления с одновременным вращением образцов при скользящем падении ионов [63].

С помощью анализа v_{av} и λ_{av} в координатах a_σ и a_μ и в зависимости от θ получены различные параметрические области, в которых выполняются условия $\lambda_{av} > 0$ и $v_{av} < 0$. Это показано на фазовых диаграммах рис. 6.27, б—г для углов падения ионов $\theta = 30, 50$ и 80° . Очевидно, что благодаря изменению θ для почти всех пар (a_σ, a_μ) параметрический режим может быть найден с $\lambda_{av} > 0$ и $v_{av} < 0$, т. е. ограничения $\sigma < \mu$, $a \leq \sigma$ и $\mu > a$ больше не имеют силы (как для $\theta = 0$).

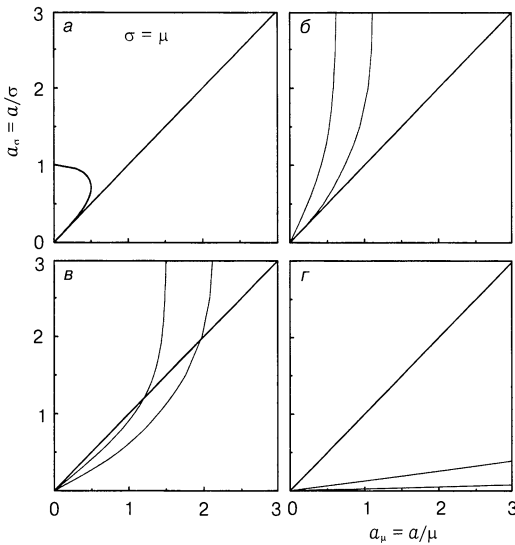


Рис. 6.27. Фазовые диаграммы точечной структуры, полученной распылением вращающегося образца при различных углах отклонения ионов θ , угл. град. [53, 63]:

а — 0; б — 30; в — 50; г — 80.

Области, окрашенные серым цветом, соответствуют режимам параметров, при которых формируются точки ($\lambda_{av} > 0$ и $v_{av} < 0$).

Для сравнения на рис. 6.27, а представлена фазовая диаграмма для нормального падения ионов (данные для построения графика взяты из работы [46]). Прямая $\sigma = \mu$ — случай изотропного распределения энергии осаждения F_D (эквивалентно $a_\sigma = a_\mu$)

В рамках существующей модели это также подразумевает, что для более физического анизотропного случая $\sigma > \mu$ возможно формирование точек ионным распылением. Следовательно, распространение теории на ионное распыление при скользящем падении пучка с одновременным вращением образцов позволяет использовать это ионное распыление с целью самоорганизованного формирования точек для большого многообразия различных комбинаций ион—материал независимо от приведенных глубин проникновения a_σ и a_μ , зависящих от ионов и материала, которые определены особенностями каскада столкновений перемещающегося иона в твердом теле.

6.4. Исследование влияния параметров ионной пушки

Был обнаружен эффект влияния параметров ионного источника на особенности формирования структур при распылении подложек [64, 65]. Описание экспериментального оборудования приведено в п. 6.3.1.

В эксперименте энергию ионов $E_{\text{ион}}$ и напряжение на ускоряющей сетке $U_{\text{уск}}$ варьировали от 500 до 2000 эВ и от 200 до 1000 В соответственно. Ионы аргона входят в поверхность образца с ионным потоком или плотностью ионного тока 270—400 мкА/см².

В последнее время появились работы [7], в которых было показано, что возможно создание структур на поверхности кремния (рис. 6.28) при распылении пучком ионов Ar^+ , нормальным к поверхности. Однако несколько других исследовательских групп пытались воспроизвести эти структуры (рис. 6.29), но безуспешно [23, 66, 67]. Вероятно, это произошло из-за влияния многих параметров на свойства ионных источников (расходимость ионного пучка, распределение по углам в ионном пучке). В работе [65] сообщено о формировании структуры на Si при различных параметрах широкопучкового ионного источника Кауфмана.

На рис. 6.30 показана эволюция топографии поверхности Si ($T = 285 \text{ K}$, $j_{\text{ион}} = 300 \text{ мкА/см}^2$, время распыления 60 мин), распыляемой ионами Ar^+ при различной энергии с одновременным вращением образца [64]. Из АСМ-изображения видно, что возможно создание различных конфигураций на поверхности образца при соответствующих энергиях ионов и ионно-оптических параметрах ионного источника. На рис. 6.30, а представлена топография поверхности Si после эрозии пучком ионов с одновременным вращением образца при угле отклонения 15° и энергии

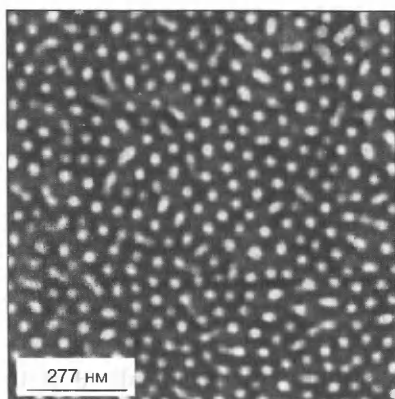


Рис. 6.28. АСМ-изображение (1×1 мкм²) поверхности подложки Si(100), распыленной ионами Ag⁺ при $E = 1,2$ кэВ и нормальном падении. Время облучения 6 мин [7]

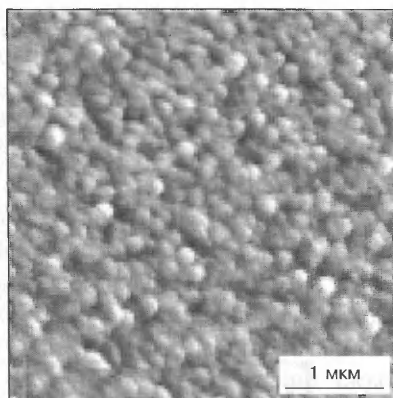


Рис. 6.29. АСМ-изображение поверхности подложки Si(100) после бомбардировки ионами Ag⁺ ($E_{\text{ион}} = 1$ кэВ) при нормальном падении нефокусированного пучка при комнатной температуре [23]. Время облучения 6 мин

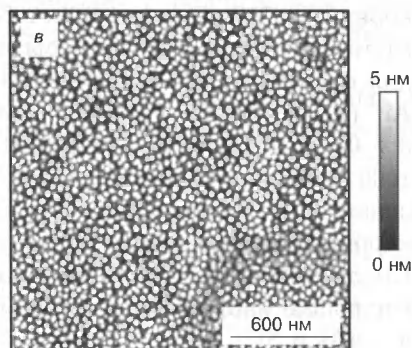
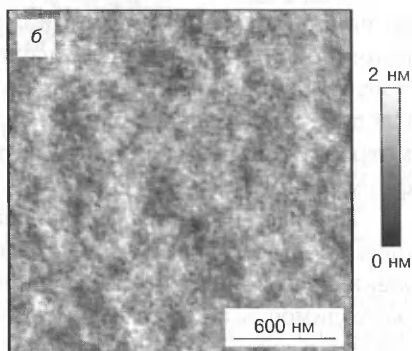
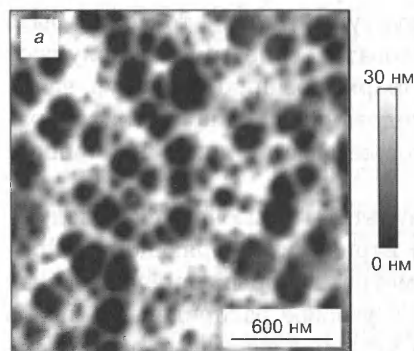


Рис. 6.30. АСМ-изображение (2×2 мкм²) самоорганизованной структуры Si, образующейся при распылении ионами Ag⁺ ($t = 60$ мин, $j_{\text{ион}} = 300$ мкА/см², $T = 285$ К) при $\theta = 15^\circ$ (а, б) и 0 (в) и различных энергиях $E_{\text{ион}}$, эВ [64]
а — 500, б — 1000, в — 2000

ионов $E_{\text{ион}} = 500$ эВ. Структуры — впадины, образующиеся на поверхности, — не имеют предпочтительной ориентации и упорядочения. Размер впадин увеличивается со временем и также растет шероховатость поверхности. Из рис. 6.30, б видно, что при $E_{\text{ион}} = 1000$ эВ, $\theta = 15^\circ$ на поверхности нет характерных деталей. Интересно отметить, что шероховатость этой поверхности после 60 мин распыления остается меньше 0,2 нм, что сравнимо с шероховатостью исходной кремниевой подложки. Это доказывает, что при определенных параметрах ионного источника возможно сглаживание поверхности путем ее прямого распыления ионным пучком [68]. На рис. 6.30, в показано, что на АСМ-изображении распыленной поверхности Si ($E_{\text{ион}} = 2000$ эВ, $\theta = 0$) с одновременным вращением образца наблюдаются малые изотропно распределенные точки со средним размером ~ 48 нм, подобные тем, о которых сообщалось в работе [7]. Самоорганизованные наноструктуры имели гексагональную симметрию ближнего порядка, и расстояние между ближайшими точками почти не зависит от времени.

Основываясь на предыдущих результатах, можно допустить, что индивидуальные установочные параметры ионного источника важны для формирования структуры. Далее, это может быть причиной, почему разные исследовательские группы получают противоречивые результаты по формированию структур на Si. Следовательно, необходимо исследование специфических параметров ионных источников, которые могут влиять на процесс формирования структуры.

Первые предварительные результаты заключаются в следующем. Можно говорить о влиянии вариации ускоряющего напряжения $U_{\text{уск}}$ — важнейшего параметра, который определяет как расходимость ионного пучка, так и угловое распределение ионов в этом пучке. Экспериментально установлено, что вариация ускоряющего напряжения имеет большую важность для формирования структуры [64]. Примеры этого влияния $U_{\text{уск}}$ даны на рис. 6.31 для формирования структуры на GaSb при распылении ионами Ar^+ ($E_{\text{ион}} = 500$ эВ, $j_{\text{ион}} = 300$ мкА/см², время распыления 60 мин, $\theta = 0$). Из АСМ-изображения можно видеть, что для $U_{\text{уск}} = 200$ и 1000 В структура распыляемой поверхности не вполне развита, однако для ускоряющего напряжения 600 В уже формируются хорошо упорядоченные точки со средним диаметром ~ 50 нм. Предположительно установлено, что требуются различные ускоряющие напряжения для наблюдения точечной конфигурации на InAs и Si.

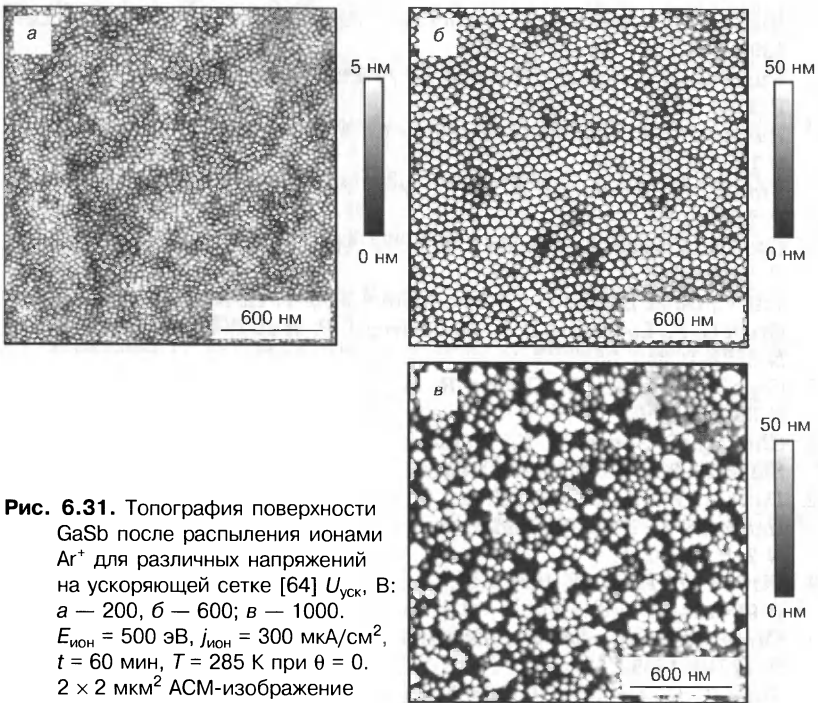


Рис. 6.31. Топография поверхности GaSb после распыления ионами Ar^+ для различных напряжений на ускоряющей сетке [64] $U_{\text{уск}}$, В: а — 200, б — 600; в — 1000. $E_{\text{ион}} = 500$ эВ, $j_{\text{ион}} = 300$ мкА/см², $t = 60$ мин, $T = 285$ К при $\theta = 0$. 2×2 мкм² АСМ-изображение

* * *

Рассмотренные в этой главе экспериментальные результаты по исследованию упорядоченных структур на поверхности полупроводников (в том числе наноразмерных), а также теоретические подходы к их объяснению, в конечном итоге, не дают возможности заключить, что природа наблюдаемого явления однозначно расшифрована и представленные модели не содержат противоречий. По-видимому, необходимы дополнительные усилия для формирования единой и однозначной точки зрения на природу и механизм рассмотренных процессов.

Более подробный анализ результатов, опубликованных в русскоязычной литературе, содержится в недавно опубликованной монографии [69].

Список литературы к главе 6

1. Vasiliu F., Teodorescu I. A., Glodeanu F. // J Mater. Sci. 1975 V 10. N 3 P. 399–405.
2. Facsko S., Dekorsy T., Koerdts C. et al // Science 1999. V 285. N 5433 P 1551–1553.



- 3 Rusponi S., Costantini G., Buatier de Mongeot F. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. N 21. P. 3318–3320.
- 4 Rusponi S., Boragno C., Valbusa U. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. N 14. P. 2795–2798.
- 5 Rusponi S., Costantini G., Boragno C., Valbusa U. // Ibid 1998. V. 81. N 19. P. 4184–4187.
- 6 Bradley R. M., Harper J. M. E. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. P. 2390–2395.
- 7 Gago R., Vázquez L., Cuerno R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. N 21. P. 3316–3318.
- 8 Yin Y., Gates B., Xia Y. // Adv. Mater. 2000. V. 12. N 19. P. 1426–1430.
- 9 Grom G. F., Lockwood D. J., McCaffrey J. P. et al. // Nature. 2000. V. 407. N 6802. P. 358–361.
- 10 Gago R., Vázquez L., Cuerno R. et al. // Nanotechnology. 2002. V. 13. P. 304–308.
- 11 Chini T. K., Sanyal M. K., Bhattacharyya S. R. // Phys. Rev. B — Solid State. 2002. V. 66. N 15. Art. 153404.
- 12 Datta A., Wu Y.-R., Wang Y. L. // Ibid 2001. V. 63. N 12. Art. 125407 (6 p.).
- 13 Habenicht S., Bolse W., Feldermann H. et al. // Europhys. Lett. 2000. V. 50. N 2. P. 209–215.
- 14 Flamm D., Frost F., Hirsch D. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 179. N 1–4. P. 96–102.
- 15 Carter G., Vishnyakov V. // Phys. Rev. B — Solid State. 1996. V. 54. N 24. P. 17647–17653.
- 16 Chini T. K., Datta D., Bhattacharyya S. R., Sanyal M. K. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 182. N 3–4. P. 313–320.
- 17 Park S., Kahng B., Jeong H., Barabási A.-L. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. N 17. P. 3486–3489.
- 18 Datta D., Bhattacharyya S. R., Chini T. K., Sanyal M. K. // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. 2002. V. 193. N 1–4. P. 596–602.
- 19 Смирнов В. К., Кривелевич С. А., Кибалов Д. С., Лепшин П. А. // Тр. физ.-технол. ин-та. — М., 1997. — Т. 12. С. 62.
- 20 Журавлев И. В., Кибалов Д. С., Смирнова Г. Ф., Смирнов В. К. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 22. С. 58–62.
- 21 Fu Y., Bryan N. K. A., Zhou W. // Opt. Express Int. Electronic J. of Opt. 2004. V. 12. N 2. P. 227–233.
- 22 Chason E., Aziz M. J. // Scripta mater. 2003. V. 49. N 10. P. 953–959.
- 23 Cuenat A., Aziz M. J. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. V. 696. Art. 2.8. P. N281–N286.
- 24 Erlebacher J., Aziz M. J., Chason E. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2000. V. 18. N 1. P. 115–120.
- 25 Fillmore S. D., Umbach C. // The 2003 National Nanofabrication Users Network Research Experience for Undergraduates Program Research Accomplishments. Cornell NanoScale Facility. P. 22–23. <http://www.nnf.cornell.edu/2003reu/2003reuFillmore.pdf>; <http://www.nnf.cornell.edu/2003reu/2003NNUreuRA.pdf>.
- 26 Makeev M. A., Cuerno R., Barabási A.-L. // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. 2002. V. 197. N 3–4. P. 185–227; arXiv:cond-mat/0007354 v1 24 Jul 2000.

- 27 *Stevie F. A., Kahora P. M., Simons D. S, Chi P.* // J. Vac. Sci. Technol. A 1988 V 6 N 1 P 76–80
- 28 *Karen A., Okuno K., Soeda F., Ishitani A.* // Ibid. 1991. V 9 N 4 P. 2247–2252
- 29 *Karen A., Nakagawa Y., Hatada M. et al* // Surface Interf Anal 1995. V 23. N 7–8 P 506–513
- 30 *Cirlin E.-H., Vajo J. J., Doty R. E., Hasenberg T. C.* // J. Vac. Sci Technol A 1991 V. 9 N 3 P 1395–1401.
- 31 *Chason E., Mayer T. M., Kellerman B. K. et al.* // Phys. Rev. Lett 1994 V. 72 N 19. P 3040–3043.
- 32 *Vajo J. J., Doty R. E., Cirlin E.-H.* // J. Vac Sci Technol. A. 1996. V. 14. N 5. P 2709–2720
- 33 *Erlebacher J., Aziz M. J., Chason E. et al* // Phys. Rev Lett 1999 V. 82 N 11. P 2330–2333
- 34 *Elst K., Vandervorst W., Alay J. et al* // J Vac Sci Technol B 1993 V. 11 N 6. P. 1968–1981.
- 35 *Umbach C. C., Headrick R. L., Cooper B. H. et al.* // Bull. Amer Phys. Soc 1999 V. 44 N 1 P 706–708
- 36 *Mayer T. M., Chason E., Howard A. J.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76 N 3. P 1633–1643
- 37 *Daniels M., Blakely J., Umbach C.* // The 2001 National Nanofabrication Users Network Research Experience for Undergraduates Program Research Accomplishments Cornell Nanofabrication Facility P. 10–11 <http://www.nnf.cornell.edu/2001REU/pdf/Daniels.pdf> ; [http // www.nnf.cornell.edu/2001REU/2001NNUNREUra.pdf](http://www.nnf.cornell.edu/2001REU/2001NNUNREUra.pdf)
- 38 *Sigmund P.* // J. Mater Sci 1973 V 8 N 11. P 1545–1553.
- 39 *Sigmund P.* // Phys Rev 1969 V 184 N 2 P. 383–416
- 40 *Cuerno R., Barabási A.-L.* // Phys. Rev Lett. 1995. V 74 N 23 P 4746–4749.
41. *Makeev M. A., Barabási A.-L.* // Appl. Phys. Lett 1997. V 71. N 19 P. 2800–2802.
42. *Carter G.* // J Appl. Phys. 1999. V 85 N 1 P 455–459
43. *Herring C.* // Ibid. 1950. V. 21. N 4. P. 301–303
44. *Mullins W. W.* // Ibid. 1959 V 30 N 1 P. 77–83.
45. *Erlebacher J. D., Aziz M. J.* // Mater. Res. Soc Symp. Proc. 1997. V. 440 P 461.
- 46 *Kahng B., Jeong H., Barabási A.-L.* // Appl Phys Lett 2001. V. 78. N 6 P 805–807.
- 47 *Hartmann A. K., Kree R., Geyer U., Kölbl M.* // Phys. Rev B — Solid State. V 65 N 19. Art 193403.
48. *Yewande E. O., Kree R., Hartmann A. K.* // Ibid. 2006 V. 73. N 11. Art 115434.
- 49 *Yewande O. E., Hartmann A. K., Kree R.* // Ibid. 2005 V 71 N 19. Art. 195405.
- 50 *Feix M., Hartmann A. K., Kree R. et al.* // Ibid. 2005. V. 71 N 12 Art. 125407
- 51 *Habenicht S., Bolse W., Lieb K. P. et al* // Ibid. 1999. V 60 N 4. P. R2200–R2203

52. Chan W. L., Pavenayotin N., Chason E. // *Ibid.* 2004. V. 69. N 24. Art. 245413
53. Frost F., Rauschenbach B. // *Appl. Phys. A.* 2003. V. 77. N 1. P 1–9
54. Frost F., Ziberi B., Höche T., Rauschenbach B. // *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B.* 2004. V 216. P 9–19.
55. Zeuner M., Meichsner J., Neumann H. et al // *J. Appl. Phys* 1996 V 80. N 2 P. 611–622
56. Tartz M., Hartmann E., Scholze F., Neumann H // *Rev. Sci. Instr.* 1998. V 69. N 2. P. 1147–1149
57. Facsko S., Kurz H., Dekorsy T. // *Phys. Rev. B — Solid State* 2001. V 63. N 16. Art. 165329.
58. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. — New York: Pergamon Press, 1985 — 322 p.
59. Kuramoto Y., Tsuzuki T. // *Prog. Theor. Phys.* 1976. V. 55 N 2. P. 356–369.
60. Sivashinsky G. I. // *Acta Astronaut.* 1977. V. 4. N 11–12. P. 1177–1206.
61. Bradley R. M., Cirlin E. H. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. N 26 P. 3722–3724.
62. Bradley R. M. // *Phys. Rev. E* 1996 V 54 N 6. P. 6149–6152
63. Frost F. // *Appl. Phys. A.* 2002. V 74 N 1. P 131–133
64. Ziberi B., Frost F., Tartz M. et al // *Thin solid films.* 2004 V 459. N 1–2 P. 106–110.
65. Ziberi B., Frost F., Rauschenbach B., Höche Th. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. N 3. Art. 033113.
66. Hofer C., Abermann S., Teichert C. et al. // *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B.* 2004. V 216. P 178–184
67. Hofer C., Abermann S., Teichert C. et al. // *E-Verhandlungen 2003. Programm und Abstracts der Sitzung DS 19. Ionenstrahlverfahren II – Oberflächenmodifizierung* http://www.dpg-tagungen.de/archive/2003/ds_19.html.
68. Frost F., Fechner R., Ziberi B. et al. // *Thin solid films.* 2004. V 459. N 1–2 P 100–105.
69. Герасименко Н. Н., Джаманбалин К. К., Медетов Н. А. Самоорганизованные структуры на поверхности и в объеме полупроводников — Алматы: LEM, 2002 — 192 с.

НАНОКРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

Попытки использования нанокристаллов кремния для создания эффективных ФЛ-систем реализованы разными способами, которые, в конечном итоге, позволили не только получить желаемый результат, но и, как будет видно из дальнейшего, приблизиться к возможности получения на кремнии стимулированного излучения. Ниже будут представлены результаты работ по получению нанокристаллов кремния либо в качестве отдельного массива, либо в виде внедрения в монокристаллическую матрицу.

7.1. Получение нанокристаллических пленок кремния методом CVD

Одна из первых попыток в этом направлении предпринята авторами работы [1]. Они использовали хорошо известный метод CVD с небольшой модификацией, а именно PECVD. То есть обычный метод CVD с дополнительной плазменной стимуляцией. До опубликования работы [1] люминесценция на малоразмерных частицах кремния, полученных из CH_4/H_2 в плазме или при магнетронном распылении, уже наблюдалась [2, 3]. С другой стороны, также были описаны попытки создания нанокристаллических пленок кремния для целей фотоники. Однако в работе [1] представлены результаты первого наблюдения видимой ФЛ от нанокристаллических пленок кремния, сформированных методом PECVD. Во время нанесения пленки подложки нагревали до температуры 230 °С. В реакторе газ CH_4 разбавляли аргоном и одновременно добавляли водород. Скорость нанесения составляла 1,5 нм/мин. Обычно удавалось создавать пленки нанокристаллического кремния толщиной 0,2–0,5 мкм на монокристаллической кремниевой подложке. Структуру пленок исследовали с помощью рамановской спектроскопии, просвечивающей ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и спектроскопической эллипсометрии. ФЛ исследовали при возбуждении аргоновым ионным лазером,

излучающим свет с длиной волны $\lambda = 458$ нм. При температуре 27 К люминесценцию можно было наблюдать невооруженным глазом. Удаление пленки нанокристаллического кремния приводило к полному устранению ФЛ. Спектры ФЛ приведены на рис. 7.1. Спектр при 27 К содержал 2 широких пика с максимумами при 530 (2,34 эВ) и 680 нм (1,82 эВ). Оба этих пика расположены при энергиях, существенно больших ширины запрещенной зоны (примерно 1,2 эВ при 27 К). Это излучение близко к тому, что обнаруживают образцы пористого кремния [4–9]. Это сходство позволяет предположить, что ФЛ пористого кремния и наблюдаемое излучение от пленок нанокристаллического кремния имеют одну и ту же природу. В отличие от пористого кремния в исследованных пленках не обнаружено значительной концентрации пор (меньше 20 %, т. е. существенно меньше, чем в пористом кремнии). Сделан расчет, основанный на модели захвата электрон-дырочной пары наноразмерным элементом на основе модели, развитой в работе [10]. Этот расчет показал, что пик с $\lambda = 680$ нм соответствует наименьшей энергии электрон-дырочной пары, захваченной сферическим кристаллом кремния с диаметром 4,6 нм. Уширение спектральной линии вызвано разбросом размеров кристаллитов и изменением формы от одного кристаллита к другому.

7.2. Нанокристаллы кремния, полученные с помощью электрохимического процесса

Достаточно необычный способ создания структур, состоящих из нанокристаллов кремния, предложен специалистами Университета штата Иллинойс [11, 12]. Они использовали сочетание элек-

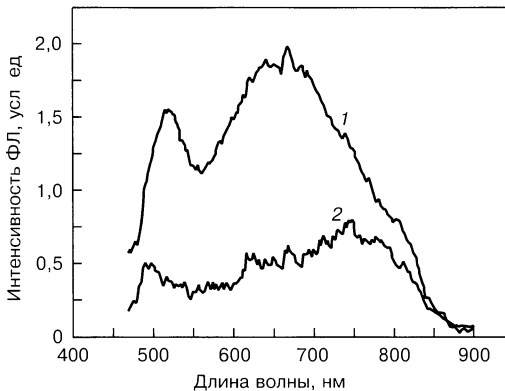


Рис. 7.1. Спектры ФЛ пленки нанокристаллического Si толщиной 0,38 мкм при различных температурах T , К:
1 — 27, 2 — 295

трохимического процесса и ультразвуковой обработки для создания материала, содержащего наночастицы, каждая из которых включает ~30 атомов. Полученный материал может быть в виде коллоидов, твердой структуры и пленок. Предполагают, что такой материал можно использовать в электронике, оптоэлектронике и биомедицинской промышленности [13–21], а также для создания одноэлектронных транзисторов и полупроводниковых лазеров. Одна из последних публикаций [11] как раз и посвящена доказательству получения лазерного эффекта на материале, представляющем собой агрегаты из ультрамалых частиц кремния. Процесс формирования таких частиц и собственно создание материала состоит в электрохимическом травлении монокристаллического кремния в HF и H₂O₂ [13–21]. При этом используют катализаторы, способствующие образованию наночастиц. В водном растворе образуются коллоидальные агрегаты, затем они переносятся в акриловую кислоту, из которой частицы уже извлекаются в оболочке из акрилового полимера. Ультразвуковая обработка дает возможность разделить частицы по размерам и таким образом получить материалы, люминесцирующие на определенных длинах волн в видимом диапазоне излучения. Показано, что сфероидальные частицы размером порядка 1,0 (Si₂₉), 1,67 (Si₁₂₃), 2,15, 2,9 и 3,7 нм излучают в УФ-, голубом, зеленом, желтом и красном диапазонах спектра для четырех наименьших указанных частиц [12].

Особенно интересным (однако требующим дополнительного подтверждения) является результат по обнаружению лазерных осцилляций на агрегатах ультрамалых частиц кремния [22]. Для возбуждения использовали излучение ртутной лампы в спектральном диапазоне 550–560 нм с мощностью 1–15 мВт. При диаметре сфокусированного пятна 0,5 мм мощность на мишени достигала 0,13–2,0 Вт/см². Спектральный состав излучения анализировали с помощью интерференционных фильтров, в результате чего было установлено, что длина волны ФЛ составляет 610 нм. Исследование зависимости интенсивности ФЛ от мощности накачки показало, что интенсивность растет до некоторого порогового значения, после которого она практически не меняется. Профиль распределения линии излучения подчиняется функции Гаусса; по мнению авторов работы [11], это является хорошим аргументом в пользу проявления лазерного эффекта. Авторы отмечают также направленность, сужение линии, когерентность и высокую интенсивность, что соответствует лазерному излучению. Агрегаты и поверхность подложки могут образовывать лазерный резонатор.

7.3. Образование собственных нанокристаллов в монокристаллическом кремнии [22]

В последнее время делаются многочисленные попытки формирования собственных (кремниевых) нанокристаллов в монокристаллическом кремнии при ионной бомбардировке.

Для обсуждения этой проблемы следует прежде всего рассмотреть представление о собственных межузельных атомах кремния, возникающих при различных радиационных обработках. Эксперименты по наблюдению таких радиационных дефектов с помощью различных методик делались сравнительно давно. На основании полученных результатов исследования кремния, облученного нейтронами, впервые представлена модель расщепленного димеждоузлия — центр P6 [23], которая является классической и к настоящему времени претерпела лишь незначительную модификацию [24] (рис. 7.2).

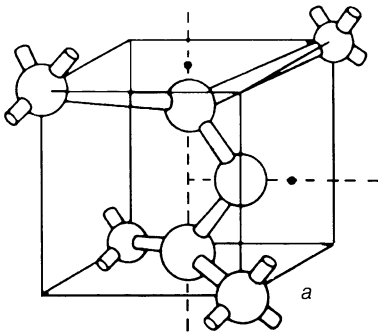
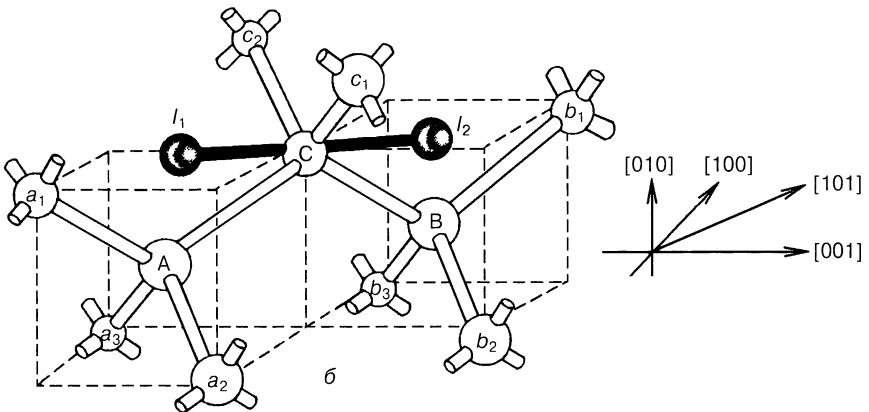


Рис. 7.2. Схема собственного димеждоузлия — модель центра P6:
а — согласно работе [23]; б — [24]



В дальнейшем все попытки обнаружения единичного межузельного атома кремния оказались неудачными, и, по-видимому, описанный выше дефект — наиболее элементарный для всего ряда стабильных дефектных образований, состоящих из собственных межузельных атомов.

Наиболее изученным из этого ряда является так называемый стержнеобразный (rod-like) дефект (СД) $\{311\}$, который хорошо наблюдается в кремнии (рис. 7.3), облученном протонами и другими ионами [25], а также при облучении быстрыми электронами в высоковольтном электронном микроскопе [26]. Многие исследователи старались найти связь между этими дефектными комплексами и наблюдаемыми элементарными дефектами типа Р6. В работе [27] высказано предположение, что формирование дефектов $\{113\}$ есть результат последовательной перестройки и укрупнения собственных расщепленных димеждоузлий. Кроме того, там же рассмотрена идея, что наблюдаемые в кристаллах кремния, облученных протонами, мелкие доноры (так называемые водородные доноры) являются собственными межузельными комплексами на одном из этапов их трансформации. Эта идея впоследствии неоднократно (к сожалению, без ссылок на авторов) использовалась в опубликованных работах и к настоящему времени занимает все более принятую в литературе точку зрения (см., например, [28]). К сожалению, авторы работы [30], связывающие природу водородных доноров с собствен-

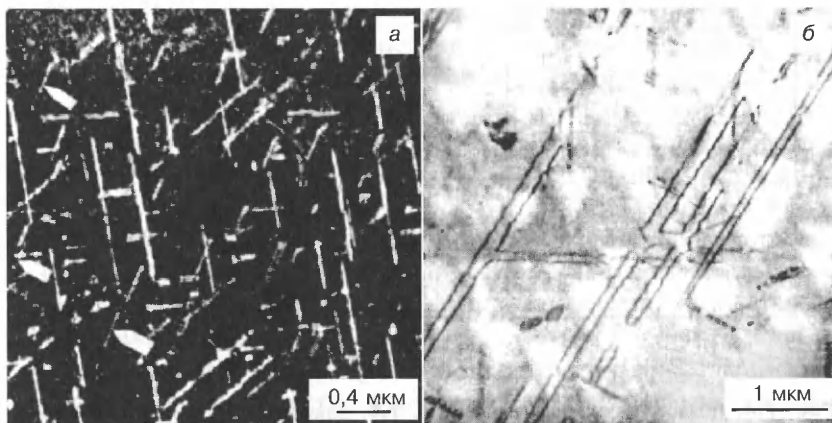


Рис. 7.3. Стержнеобразные дефекты в Si после облучения H_2^+ .
 а — $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, $E = 500 \text{ кэВ}$, температура имплантации $T_{ir} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ (стрелками указаны двухмерные дефекты с шириной 4,0 нм), б — на глубине $\sim 3,5 \text{ мкм}$, $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $E = 500 \text{ кэВ}$, $T_{ir} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 7.3, б демонстрирует перестройку стержней в диполи)

ными межузельными комплексами, однозначно относят их к наблюдаемому с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) центру Si—AA1, при этом забывая о существовании другой информации, подтверждающей собственную межузельную природу водородных доноров.

Самые ранние результаты по проявлению электрофизических свойств собственных межузельных дефектов в Si представлены в работе [27]. Коротко эти результаты (рис. 7.4 и 7.5) сводятся к тому, что даже при облучении ионами нейтральных газов (см. рис. 7.4) и последующем окислении облученной поверхности, которая стимулирует трансформацию межузельных дефектов, в облученном слое может быть сформирован слой *n*-типа проводимости и получены *p*—*n*-переходы даже без использования легирующих примесей! Такие донорные центры особенно четко проявляются в образцах, имплантированных ионами Ge⁺ (см. рис. 7.5). Накопление избыточного межузельного Si у облученной ионами Ag⁺ поверхности кремния с фиксированным на нем положительным зарядом отмечалось в работе [29].

В последние годы в литературе отмечается повышенный интерес к перестройке межузельных комплексов с формированием на конечной стадии СД {311}. В работах [30–32] последовательность перестройки, подтвержденная модельными расчетами, выглядит следующим образом [30]: одиночные расщепленные межузельные конфигурации при увеличении их концентрации обра-

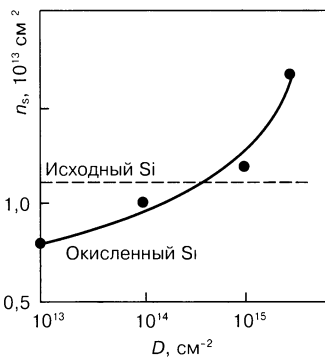


Рис. 7.4. Дозовая зависимость поверхностной концентрации электронов проводимости в Si, облученном ионами Ar⁺ (175 кэВ)

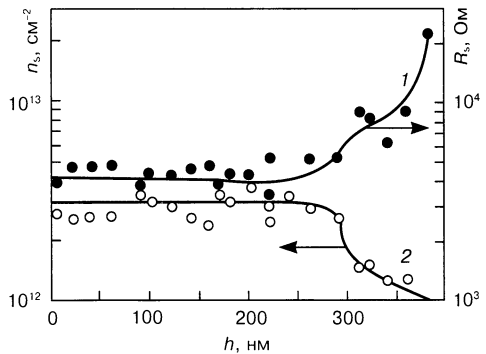


Рис. 7.5. Зависимости слоевого сопротивления R_s (1) и слоевой концентрации n_s электронов (2) от толщины удаленного слоя Si для образца, облученного ионами Ge⁺ с энергией 60 кэВ, дозой $D = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ после 15 мин отжига при 350 °С. Подложка — Si КДБ-10

зуют за счет коалесценции (ОС) цепеобразные структуры, которые, в свою очередь, объединяясь, формируют СД {311}.

Как уже отмечалось, СД {311} хорошо известны в имплантированном кремнии и, по всеобщему убеждению, играют ключевую роль в радиационно-ускоренной диффузии (РУД) бора, являясь источником для свободных подвижных собственных межузельных атомов кремния, обеспечивающих этот процесс [33, 34]. Однако даже в тех условиях, когда СД не возникают, РУД имеет место, демонстрируя присутствие точечных межузельных дефектов [35]. Тогда как структурные свойства СД {311} хорошо изучены с помощью ПЭМВР [36–38], формирование и свойства микроскопических кластеров до конца не понятны. Только недавно наличие таких кластеров зафиксировано [39] с помощью методики DLTS (deep-level transition spectroscopy). Энергетика межузельных кластеров в соответствии с их размером, т. е. с количеством междоузлий N , содержащихся в кластере, определяется последовательной эволюцией среднего размера N' таких кластеров и их плотностью. Появление глубоких состояний, соответствующих росту и распаду кластеров в запрещенной зоне, указывает на процессы ОС таких межузельных кластеров [39, 40]: большие и более стабильные кластеры образуются, когда концентрация свободных межузельных атомов превышает термодинамически равновесную величину в имплантированных образцах [34]. Кинетические расчеты по методу Монте-Карло [41] подтверждают возможности ОС межузельных кластеров в соответствии с экспериментом. В противоположность ранним предположениям о монотонном уменьшении энергии образования межузельных дефектов с ростом их величины [41] авторы работы [42] сообщили, базируясь на результатах исследования РУД, что энергия образования кластеров определенного размера имеет минимумы при $N \cong 4$ и 8 и сохраняется почти постоянной по величине до формирования кластеров порядка $N \cong 15$. В работе [43] компактная четырехатомная кластерная модель использована как элемент для построения стабильных межузельных кластеров.

С другой стороны, результаты электронно-микроскопических исследований структур указывают, что СД {311} могут расти за счет конденсации межузельных цепей [27].

Используя расчетные значения для энергии образования от $E_f(N=2) = 2,46$ эВ для димеждоузлия [44] до $E_f(\infty) = 0,7$ эВ для СД {311}, авторы работы [44] установили следующее:

- для точечных междоузлий характерна компактная форма;

- вытянутая форма соответствует кластерам среднего размера;

- планарная форма соответствует большим кластерам.

СД {311} имеют вытянутую планарную форму (диполи на рис. 7.3, б): длина в направлении {011} может достигать нескольких микрометров, а ширина в направлении {233} варьируется в интервале 1–100 нм [36–38] и зависит от условий имплантации и отжига [25]. Атомистические расчеты, использующие известные потенциалы [29, 37, 38], показали, что СД {311} могут быть смоделированы как результат коалесценции межузельных цепей в плоскости {311}. В расчетах использовали минимальное разделение двух межузельных цепей для стабильного СД {311} $w_0 = a\sqrt{11}/(2\sqrt{2})$ для постоянной кристаллической решетки $a = 0,543$ нм [37]. Таким образом, окончательный размер СД {311}, содержащего N межузельных атомов, может быть смоделирован как взаимодействие N_c межузельных цепей в плоскости {311}. Каждая из цепей содержит N/N_c межузельных атомов. СД {311} становятся стабильны, когда N возрастает или N_c уменьшается.

Согласно расчетам, проведенным в работе [30], наименьший планарный стабильный СД {311} содержит ~40 собственных межузельных атомов, а ширина и длина составляют $w = 1,9$ нм и $L = 2,7$ нм соответственно.

При рассмотрении последовательности перестройки точечных межузельных дефектов в СД {311} серьезное внимание обращается на возможность формирования на промежуточных стадиях кластера, содержащего 4 атома кремния [32]. Рассматривается возможность агрегации таких кластеров с образованием СД {311}. Однако из результатов работы [32] не следует прямой возможности создания СД {311} из четырехчастичных кластеров. В то же время данные DLTS, люминесценции и эксперимента по перенасыщению межузельными дефектами такую возможность не отрицают.

Современные достоверные сведения об электрофизических и оптических свойствах СД {311} можно почерпнуть прежде всего из работы [45], согласно которой эти дефекты проявляются в спектрах DLTS: $E_v^+ = 0,33$ и $0,52$ эВ. А в спектре ФЛ им соответствуют полосы $\lambda = 1320$ (0,94 эВ) и 1390 нм (0,89 эВ). Отмечается также полоса $\lambda = 1367$ нм.

Рассмотрение возможности формирования собственных нанокристаллов внутри имплантированного кремния привело к предположению [46], что такими нанокластерами могут быть описанные выше дефекты типа {311} либо их модификация, представ-

ляющая собой плоские дипольные образования [25]. Подобные дефекты наиболее характерны для образцов кремния, облученных протонами. Именно в таких образцах наблюдаются явления, позволяющие с достаточной обоснованностью предполагать, что дефекты $\{311\}$ играют роль собственных нанокластеров. К этому заключению, в частности, подталкивают результаты работы [47] по исследованию ФЛ кремния, облученного протонами, в спектре которого обнаружены линии D' и M' (рис. 7.6, а), наблюдаемые также и в Si—Ge-структурах с КТ [48] (см. также [45]). Эти полосы связывают с формированием наноразмерных пузырьков атомов водорода и генерацией механических напряжений, возникающих при их появлении [48]. Нам же представляется, что источником такой ФЛ являются собственные межузельные кластеры или, другими словами, нанокристаллы кремния в кремнии. Характер отжига центров, ответственных за эти полосы (рис. 7.6, б), также подтверждает это.

В связи с этим интересно отметить сенсационные результаты по обнаружению высокоэффективной электролюминесценции (ЭЛ) в кремнии, облученном ионами B^+ [49]. По мнению авторов работы [49], это излучение обусловлено формированием дислокационной структуры в имплантированных слоях. Нам же представляется вполне вероятным, что такое излучение вызвано образованием нанокристаллов кремния типа описанных выше.

Несмотря на то, что к настоящему времени прямого экспериментального обнаружения собственных нанокластеров в крем-

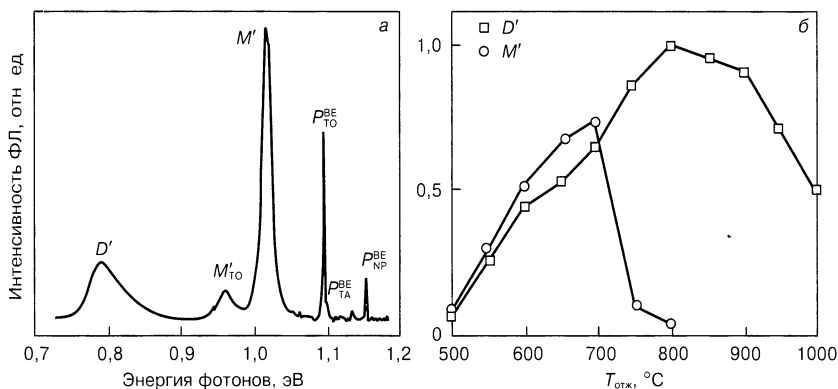


Рис. 7.6. Спектр ФЛ (4,2 К) Si *n*-типа проводимости (КЭФ-10), имплантированного ионами H^+ с энергией 80 кэВ, дозой 10^{15} см^{-2} на стадии отжига 700 °C (а) и зависимости интенсивности полос D' и M' от температуры отжига (б)

нии и проявления их квантово-размерных свойств напрямую не существует, опишем представленные выше материалы, которые, по-видимому, являются достаточным основанием для целенаправленного поиска таких кластеров и выявления их оптических, электрофизических и других свойств, определяемых размерным квантованием.

7.4. Нанокристаллы кремния в матрице аморфного кремния

Большой практический интерес вызывает возможность получения достаточно интенсивной ЭЛ при комнатной температуре в наносистемах на основе КТ кремния. Из-за диэлектрических свойств SiO_2 (ширина запрещенной зоны составляет $\Delta E \approx 9$ эВ [50]) в создании структур на основе системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$, дающих интенсивную ЭЛ, возникают некоторые трудности, хотя сама возможность получения ЭЛ в этой наносистеме продемонстрирована в работе [51]. Наиболее перспективной с этой точки зрения представляется система нановключений Si, погруженных в матрицу аморфного кремния (nc-Si : a-Si): для a-Si эффективная величина ΔE составляет менее 2,0 эВ [52, 53].

Тонкие пленки кремния (0,6–0,8 мкм) со смешанным аморфно-нанокристаллическим составом получены методом PECVD из силана, разбавленного водородом [54–56]. (В качестве подложки использовали стекло или кварц). Объемную долю и средний размер нанокристаллов Si, которые контролировали методом численной обработки спектров КРС, в зависимости от условий осаждения варьировали в пределах 0–40 % и 3–5 нм соответственно [55, 56]. Характерной чертой спектров ФЛ полученных слоев является наличие двух максимумов [56], расположенных в спектральных областях, ожидаемых для нанокристаллов и аморфной матрицы ($E = 1,7$ и $1,3$ эВ соответственно). Однако при сопоставлении между собой спектров ФЛ и пропускания обнаружили совпадение энергии экстремумов обоих спектров, что свидетельствует в пользу интерференционной природы двухпиковой ФЛ. Авторы работы [56] считают, что интерференционные эффекты в системе гидрогенизированной пленки кремния на полированной подложке могут возникать из-за того, что такая система по оптическим свойствам подобна системе Фабри—Перо, а истинный спектр ФЛ (максимум 1,5 эВ) связан с одним типом излучающих объектов — нанокристаллами Si. Наблюдается спад интенсивности ФЛ по мере роста объемной доли нанокристаллической фазы

выше определенного значения (сигнал ФЛ исчезает при объемной доле нанокристаллической фазы, равной 25 %), что объясняется ростом среднего размера — исчезновением квантового конфайнмента [56]. Следует отметить, что этот метод получения системы nc-Si : a-Si малочувствителен к выбору подложки. Однако размеры и концентрация нанокристаллов Si существенно зависят от многих технологических параметров [54–56].

В работе [57] реализован другой метод получения системы nc-Si : a-Si, основанный на использовании процесса рекристаллизации исходно аморфного кремния путем отжига. Режим отжига выбирали таким образом, чтобы сформировать в аморфном Si только нанокристаллы, но не привести к полной рекристаллизации.

В лаборатории радиационных методов технологии и анализа Московского института электронной техники, которой руководит один из авторов, предложена идея создания системы nc-Si : a-Si, двигаясь в обратном направлении: от кристаллического кремния к аморфному. Возможность практической реализации этой идеи предоставляет ионная имплантация.

В работе [58] продемонстрирована возможность создания нановключений c-Si в матрице a-Si путем облучения поверхности монокристаллического кремния тяжелыми ионами. В свою очередь, тяжелые ионы создают вдоль своего пути аморфные области, и нужно подобрать дозу, при которой большая часть объема облученного слоя будет аморфизована, но между аморфными областями останутся нанометровые островки кристаллического кремния. Признаки формирования такой системы при облучении ионами Kr^+ выявлены путем измерения электропроводности [58]. Однако люминесцентные свойства этой системы не изучали. Работа [58] послужила основой для постановки наших исследований, описанных в гл. 4.

Здесь уместно упомянуть еще об одной работе, непосредственно не относящейся к формированию нановключений Si в a-Si, но связанной с использованием неоднородностей, на этот раз в c-Si [49]. В работе [49] наблюдали интенсивную ЭЛ при комнатной температуре в кремнии (*n*-тип, $\rho = 2+4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), легированном бором (система Si : B) путем имплантации ионов B^+ с энергией 30 кэВ и дозой 10^{15} см^{-2} . После имплантации образцы отжигали при 1000 °С в течение 20 мин. Максимум ЭЛ при комнатной температуре был расположен при 1150 нм. Авторы работы [49] объясняют ЭЛ тем, что при прохождении тока носители огибают области пространственного заряда (ОПЗ), локализованные вокруг петель дислокаций (сформированных при отжиге), при этом

промежутки между соседними ОПЗ имеют нанометровые размеры, т. е. реализуется квантово-размерный эффект. Однако не ясно, как удалось создать столь большую концентрацию петель, да еще упорядоченно локализованных в одной плоскости.

7.5. Получение нанокристаллов кремния через образование пористого кремния

Основой развития направления по созданию пленок нанокристаллического кремния можно считать рассмотренные ранее работы по использованию пористого кремния, а также работу [59], в которой изложены результаты по формированию пленок нанокристаллического кремния путем имплантации больших доз в слой КНИ с последующим термическим отжигом. Отметим сразу, что внедрение ионов H_2^+ с последующим отжигом приводит также к формированию специфических дефектов структуры, а именно СД {113}, которые представляют собой комплексы из собственных атомов кремния. О возможности представления таких дефектов в виде нанокристаллических включений в матрицу кремния уже упоминалось выше.

Среди других методов, с помощью которых делали попытки формирования нанокристаллов кремния, можно выделить быстрый термический отжиг [60], CVD [61], термическое [62] и лазерное [63] испарение, высокочастотное распыление [64], осаждение с помощью дугового разряда [65], ионный синтез матрицы [66, 67]. Особый интерес представляет направление, связанное с формированием нанокристаллов кремния с помощью специфических химических реакций [11, 12].

Продолжим изложение результатов работы [59] по образованию пленки нанокристаллического кремния через стадию формирования большой плотности мелких пор, разделенных островками кристаллического кремния. С целью устранения влияния подложки кремния на свойства нанокристаллических пленок последние формировали не в объемном кремнии, а в слоях КНИ.

Структуры КНИ, созданные на подложках Si ориентации (100), с толщиной отсеченного слоя кремния 500 нм и толщиной захороненного диоксида кремния 280 нм имплантировали ионами H^+ с энергией 24 кэВ, дозами $1 \cdot 10^{17}$ и $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ из ионно-плазменного источника. После имплантации образцы подвергали быстрому термическому отжигу в течение 10 с при температурах $T_{\text{отж}} = 300\div 900 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Для сравнения в отдельных случаях проводили также отжиги длительностью 1 ч в печи при тех же

температурах в потоке азота. Профили распределения водорода в КНИ-структурах до и после отжига исследовали методом ВИМС. Распыление проводили ионами O_2^+ с энергией 10 кэВ. Структуру слоев исследовали методами КРС и ПЭМВР. Спектры КРС измеряли в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра DFS-52. Возбуждение спектров осуществляли излучением Ar-лазера с длиной волны 488 нм. В экспериментах использовали две геометрии образца: $x(y+z, y+z)\bar{x}$ (разрешенная геометрия) и $x(y, y)\bar{x}$ (запрещенная геометрия), где x , y и z соответствуют ориентациям (100), (010), (001). Использование запрещенной геометрии позволяло существенно понизить интенсивность линии 520 см^{-1} , соответствующей рассеянию на оптических фонах Si-подложки. Все измерения методом КРС выполняли при комнатной температуре. ПЭМВР-исследования проводили на микроскопе JEM-4000EX с разрешением 0,2 нм при ускоряющем напряжении 250 кВ. ФЛ в интервале длин волн $\lambda_{em} = 340\div 850\text{ нм}$ возбуждали излучением N_2 -лазера с длиной волны $\lambda_{ex} = 337\text{ нм}$ и мощностью $\sim 10\text{ мВт}$ при комнатной температуре.

На рис. 7.7 представлены профили концентрации имплантированного H^+ в КНИ-структурах до и после быстрого термического отжига. Из рис. 7.7 видно, что после имплантации практически весь водород однородно распределен в слое толщиной $\sim 0,3\text{ мкм}$. Последующий отжиг в течение 10 с при температурах $T_{отж} = 300\div 500\text{ }^\circ\text{C}$ не приводил к перераспределению водорода в слое кремния. Дальнейшее повышение $T_{отж}$ сопровождалось как изменением формы профиля распределения водорода, так и снижением его интегральной концентрации. Увеличение температуры отжига в области $T_{отж} > 500\text{ }^\circ\text{C}$ приводило к накоплению водорода в приповерхностной области, а на глубине $\sim 50\text{ нм}$ наблюдали концентрационный провал.

На вставке к рис. 7.7 представлена зависимость интегральной концентрации водорода в кремнии как функции температуры последующего отжига. Здесь же для сравнения приведены соответствующие данные для случая термического отжига длительностью 1 ч в обычной печи, полученные путем интегрирования профилей, представленных в работе [68]. Анализ этих зависимостей показывает, что в случае быстрого термического отжига интегральная концентрация водорода в слое кремния при соответствующих температурах приблизительно в 20 раз выше, чем в случае обычного отжига. Это соответствует отношению корневых функций времени печного и быстрого термического отжигов, используемых в наших экспериментах.

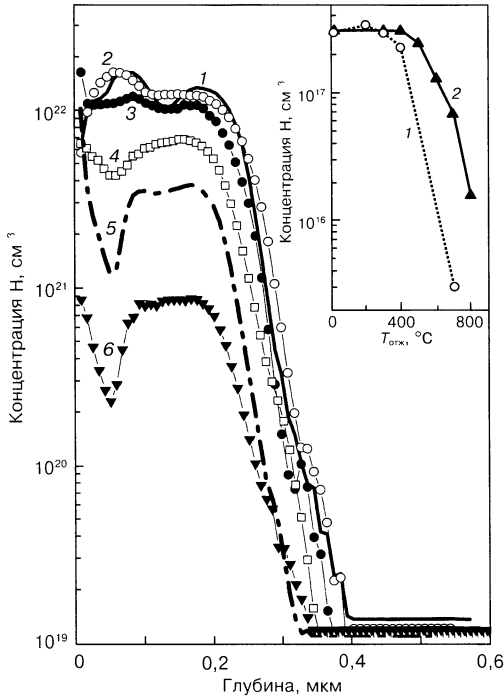


Рис. 7.7. Профили концентрации атомов водорода, полученные методом ВИС, в КНИ-структурах, имплантированных ионами H^+ с энергией 24 кэВ, дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до (1) и после отжига в течение 10 с при $T_{\text{отж}} = 400$ (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5) и 800 °С (6). Вставка — зависимость интегральной концентрации водорода от температуры отжига при длительности отжига 1 ч (1) и 10 с (2)

На рис. 7.8 представлены спектры КРС, полученные в разрешенной геометрии от КНИ-структур, имплантированных ионами H^+ дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до и после быстрого термического отжига при температурах $T_{\text{отж}} = 300\div 700 \text{ °С}$. Сразу после имплантации в спектрах КРС наблюдали два пика (кривая 1). Широкий пик с максимумом вблизи 480 см^{-1} совпадает со спектром аморфного кремния. Второй пик на частоте 520 см^{-1} связан с рассеянием на оптических фононах матрицы кремния. В процессе отжига обнаружено сначала уменьшение полуширины аморфного пика ($T_{\text{отж}} = 300 \text{ °С}$, кривая 2), а затем с ростом $T_{\text{отж}}$ постепенное затухание его интенсивности. При этом никакого смещения в положении максимума пика замечено не было, и это может быть дополнительным свидетельством того, что пик 480 см^{-1} соответствует уширенному спектру плотности фононных состояний в аморфном кремнии. Во всем интервале $T_{\text{отж}}$ интенсивность пика 520 см^{-1} увеличи-

валась лишь незначительно. Одновременно по мере нагрева рядом с пиком Si появляется линия, отмеченная на рис. 7.8 стрелкой. Эту линию мы связываем с нанокристаллами кремния, образовавшимися в аморфной матрице. Смещение частоты линии относительно частоты оптического фонона в объемном кремнии (520 см^{-1}) обусловлено размерными эффектами в нанокристаллах кремния.

На рис. 7.9 представлены спектры КРС КНИ-структур после отжига при разных температурах, полученные в запрещенной геометрии рассеяния. Интенсивность фононной линии подложки

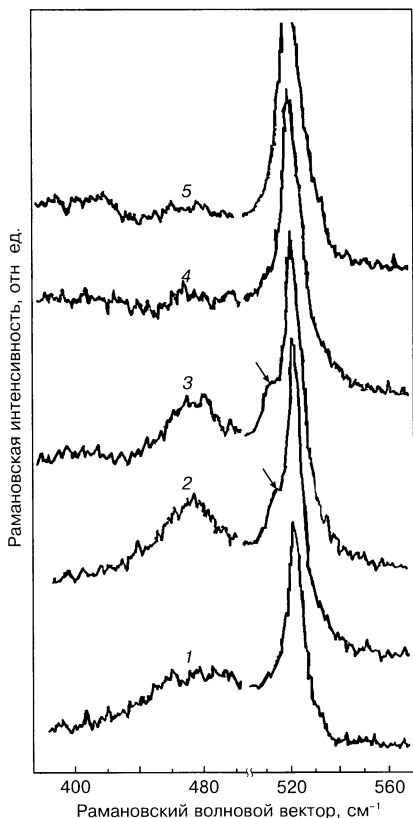


Рис. 7.8. Спектры КРС, измеренные в разрешенной геометрии от КНИ-структур, имплантированных ионами H^+ с энергией 24 кэВ дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до (1) и после отжига в течение 10 с при $T_{\text{отж}} = 300$ (2), 400 (3), 600 (4), 700 °C (5)

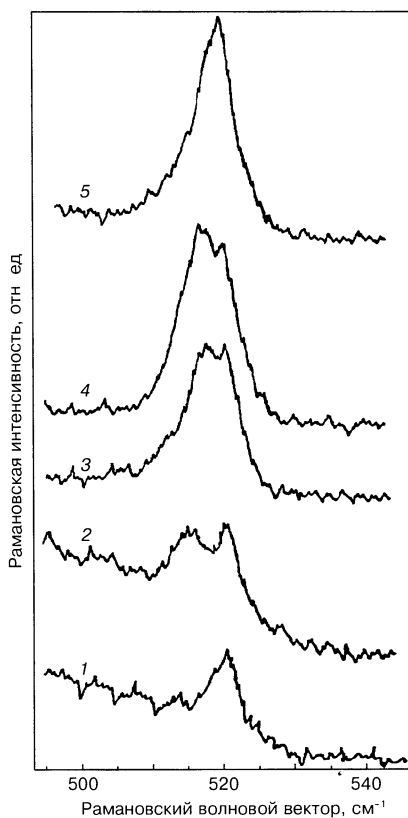


Рис. 7.9. Спектры КРС, измеренные в запрещенной геометрии от КНИ-структур, имплантированных ионами H^+ с энергией 24 кэВ дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до (1) и после отжига в течение 10 с при $T_{\text{отж}} = 400$ (2), 600 (3), 700 (4), 800 °C (5)

кремния (520 см^{-1}) в такой геометрии существенно подавлена, что позволяет более детально исследовать поведение пика, связанного с нанокристаллами кремния. С ростом температуры отжига $T_{\text{отж}}$ наблюдали сдвиг максимума этого пика:

$T_{\text{отж}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$k, \text{ см}^{-1}$
300—400	514
600	.. 517
700 518

Как видно из рис. 7.8 и 7.9, это смещение происходит одновременно с ростом интенсивности фоновой линии нанокристаллов кремния и падением интенсивности пика, связанного с оптическими фононами в аморфном слое кремния. Эти эффекты соответствуют росту размеров нанокристаллов кремния в процессе кристаллизации аморфной фазы. Наличие интенсивной линии кластеров кремния в запрещенной геометрии свидетельствует об их полной разориентации относительно подложки кремния. Никаких пиков, связанных с нанокристаллами, не было замечено в образцах, имплантированных ионами H^+ дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

ПЭМВР-исследования также показали, что быстрые термические отжики при $T_{\text{отж}} \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ приводят к формированию нанокристаллов кремния, погруженных в аморфную матрицу. С ростом температуры отжига в интервале $T_{\text{отж}} = 400\div 700 \text{ }^\circ\text{C}$ средние размеры нанокристаллов увеличились от 4,6 до 7,4 нм. Дальнейшее повышение $T_{\text{отж}}$ до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ не привело к существенным изменениям размеров нанокристаллов кремния. Плотность нанокристаллов оставалась практически неизменной во всем исследованном диапазоне $T_{\text{отж}}$ и составляла $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$. На рис. 7.10 представлено ПЭМВР-изображение нанокристаллов, сформированных в результате отжига при $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Расчет межплоскостных расстояний в наблюдаемых нанокристаллах дает значение $\sim 0,314 \text{ нм}$, что соответствует расстоянию между плоскостями (111) в алмазоподобной решетке объемного кремния.

На рис. 7.11 показано распределение нанокристаллов по размерам после отжигов при $T_{\text{отж}} = 400, 700$ и $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Эти распределения могут быть описаны функцией Гаусса с полной шириной на полувысоте, равной 1,2 и 2,0 нм для температуры отжига 400 и 700—900 $^\circ\text{C}$ соответственно.

Спектры ФЛ, зарегистрированные при комнатной температуре от образцов, имплантированных большой дозой ионов H^+ , представлены на рис. 7.12. Никакой ФЛ в видимом спектральном

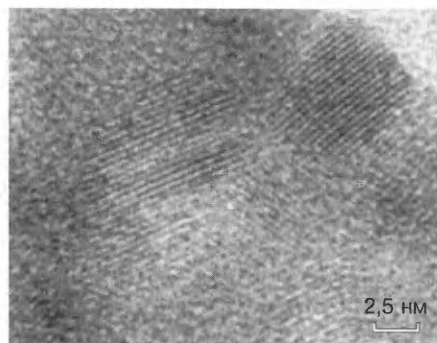


Рис. 7.10. ПЭМВР-изображение пленок, полученных на КНИ-структурах имплантацией ионов H^+ с энергией 24 кэВ дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и последующим отжигом при $T_{\text{отж}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 с

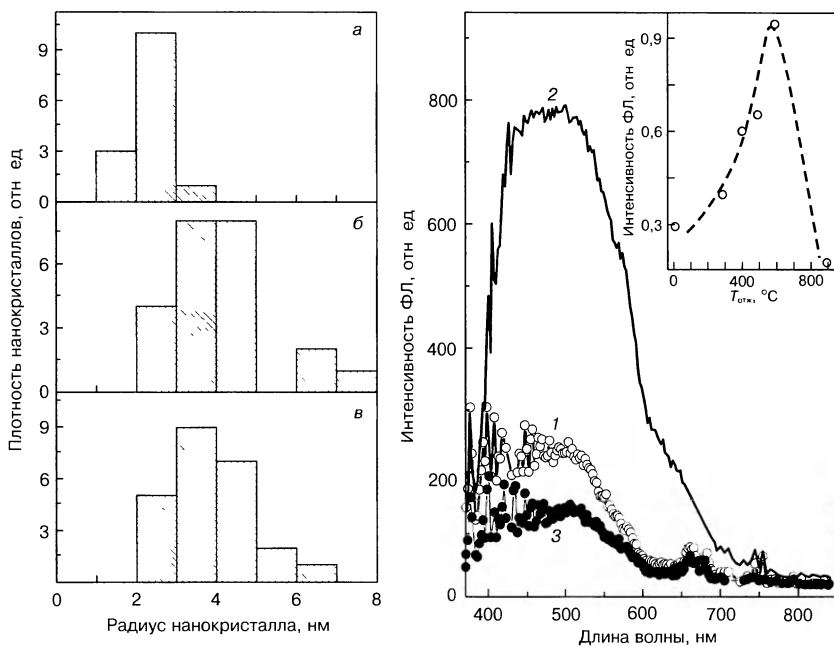


Рис. 7.11. Распределения нанокристаллов по размерам, полученные из статистической обработки данных ПЭМВР для КНИ-структур, имплантированных ионами H^+ с энергией 24 кэВ дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, после отжига при $T_{\text{отж}} = 400$ (а), 700 (б) и 900 $^\circ\text{C}$ (в) в течение 10 с

Рис. 7.12. Спектры ФЛ КНИ-структур, имплантированных ионами H^+ с энергией 24 кэВ дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до (1) и после отжига в течение 10 с при $T_{\text{отж}} = 600$ (2) и 900 $^\circ\text{C}$ (3) Длина волны возбуждающего излучения 337 нм
Вставка — зависимость интегральной интенсивности ФЛ от температуры отжига

диапазоне от неимплантированных образцов не зарегистрировано. Сразу после имплантации в спектре ФЛ формировалась слабая широкая полоса в диапазоне длин волн излучения от ~400 до ~600 нм. С увеличением температуры быстрого термического отжига интенсивность этой полосы ФЛ росла и достигала своего максимума после $T_{\text{отж}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. вставку к рис. 7.12). При этой температуре полная ширина полосы ФЛ на полувысоте составляла ~1 эВ, а интенсивность ФЛ была в 3,5 раза выше, чем в неотожженных образцах. Повышение $T_{\text{отж}} > 600 \text{ }^\circ\text{C}$ сопровождалось соответствующим снижением интенсивности ФЛ. Отжиг при всех $T_{\text{отж}}$ приводил лишь к изменению интенсивности ФЛ. Никаких заметных сдвигов в энергетическом положении полосы ФЛ не происходило.

Для того, чтобы понять механизм формирования нанокристаллов кремния в условиях быстрого термического отжига, рассмотрим более детально процессы структурных переходов в слоях кремния, имплантированных большими дозами ионов H^+ . Имплантация ионов H^+ в кремний в очень больших концентрациях (десятки атомных процентов) сопровождается формированием микропустот, между которыми заключены участки кремния с высоким содержанием водорода. При этом водород, насыщая оборванные связи, находится в связанном состоянии. Свойства микропустот определяются в первую очередь концентрацией внедренного водорода. Точный механизм образования микропустот до сих пор остается не выясненным. Под действием последующих термических воздействий микропустоты могут коалесцировать. Процесс коалесценции микропор зависит как от температуры, так и от длительности термических воздействий. С другой стороны, при температурах отжига выше $350 \text{ }^\circ\text{C}$ [69] активизируется процесс выхода водорода из связанного состояния и образование молекул H_2 , которые затем диффундируют к микропорам. В результате в микропоре накапливается газ и формируются газовые пузыри. С ростом $T_{\text{отж}}$, по мере накопления водорода в микропоре, давление газа в ней растет до некоторого критического значения $P_{\text{кр}}$, являющегося функцией размера микропоры и расстояния до поверхности [70]. При давлениях $P > P_{\text{кр}}$ происходит разрушение микропоры, и газ выходит из имплантированного слоя. В случае мелких микропор давление газа в микропоре может не достигнуть $P_{\text{кр}}$, тогда водород диффундирует к поверхности кремния в виде молекул H_2 , а разрушения микропоры не происходит. Этот вариант, по-видимому, реализуется в условиях быстрого термического отжига. За время отжига ~10 с микропустоты не успева-

ют коалесцировать. В этом случае рекристаллизация пленки может быть рассмотрена как процесс кристаллизации участков кремния, заключенных между микропустотами и содержащих высокую концентрацию связанного водорода. Образование зародышей кристаллической фазы происходит за счет перезамыкания Si—Si-связей в местах выхода водорода из связанного состояния и диффузии его к микропустотам и поверхности кремния. В пользу этого говорит тот факт, что при импульсном отжиге образование нанокристаллов происходит уже при низких температурах отжига $T_{\text{отж}} \approx 300\text{--}400$ °С, и их плотность не зависит от $T_{\text{отж}}$. Плотность сформировавшихся зародышей будет определяться плотностью и размерами микропустот или концентрацией внедренного водорода. Если в простейшем случае предположить, что микропустоты и кристаллические области расположены регулярно, то можно оценить средние размеры микропустот. Поскольку размеры нанокристаллов практически не меняются с ростом $T_{\text{отж}}$ от 700 до 900 °С, можно считать, что области кремния, заключенные между пустотами, закристаллизовались полностью при $T_{\text{отж}} = 700$ °С, а оставшаяся часть объема занята пустотами. Оценки показывают, что при $T_{\text{отж}} = 700$ °С нанокристаллами со средними размерами $\sim 7,4$ нм занято ~ 40 % имплантированного слоя. Это означает, что средний размер пустот, расположенных между нанокристаллами, составляет ~ 9 нм. Таким образом, в рассматриваемом случае имеем дело с нанокристаллическим-нанопористым материалом, отличающимся по своим свойствам от объемного кремния. Действительно, неизменность интенсивности пика 520 см^{-1} в спектрах КРС с ростом $T_{\text{отж}}$ вплоть до 900 °С является свидетельством того, что коэффициент поглощения верхнего слоя КНИ-структуры, сформированного в результате быстрого термического отжига, остается высоким по сравнению с монокристаллическим кремнием. В то время как при отжиге в течение 1 ч при 700 °С происходила полная кристаллизация верхнего слоя кремния, его коэффициент поглощения резко уменьшался по сравнению с незакристаллизованными слоями. Это приводило к росту в 4,5 раза интенсивности пика 520 см^{-1} после $T_{\text{отж}} = 700$ °С.

Анализ спектров ФЛ показал, что изменение полосы ФЛ не коррелирует с размерами нанокристаллов кремния в имплантированном слое КНИ-структуры, т. е. происхождение этой полосы ФЛ не является следствием прямой рекомбинации квантово-ограниченных электронов и дырок в нанокристаллах кремния. Подобная полоса ФЛ наблюдалась ранее в гидрогенизированном аморфном кремнии [71]. В литературе высказывалось мнение о

том, что ее происхождение обусловлено, скорее, органическими включениями на поверхности, чем объемными состояниями в аморфной пленке. Однако в наших экспериментах ФЛ отсутствовала в образцах, имплантированных ионами H^+ дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что свидетельствует не в пользу ее связи с поверхностными загрязнениями. В наших экспериментах интенсивность ФЛ росла по мере выхода водорода из связанного состояния и достигала максимума при $T_{\text{отж}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, когда водород в основном должен быть сосредоточен в микропорах. Дальнейшее падение интенсивности коррелирует с выходом водородного газа из имплантированного слоя при $T_{\text{отж}} > 600 \text{ }^\circ\text{C}$. Это может быть свидетельством того, что обнаруженная полоса ФЛ обусловлена присутствием несвязанного водорода в пленке, расположенного либо на межзеренных границах нанокристаллов, либо в нанопорах.

7.6. Формирование нанопроволок кремния [72]

Интересный подход к формированию наноразмерных кремниевых объектов продемонстрирован группой Е. И. Геваргизова. Этот подход основан на создании наноразмерных столбиков кремния (whiskers), вырастающих из газовой фазы на подложке кремния. Схема эксперимента продемонстрирована на рис. 7.13 и детально описана в работах [73, 74]. Метод состоит в следующем. Частицы металла (например, золота) способны образовывать с кремнием низкотемпературную эвтектику, если их поместить на подложку кремния. Образующаяся капля представляет собой твердый раствор кремния в металле в соответствии с фазовой диаграммой в системе Si—Au (см. рис. 7.13, а). Эта капля является наиболее активным местом для адсорбции компонентов газовой фазы, которые находятся в объеме. Таким образом, если газовую смесь $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ поместить в химический реактор и поддерживать там не слишком высокую температуру, реакция на поверхности кремния будет происходить только в месте, где существует катализирующая процесс роста капля жидкости Si—Au. В этом месте будет вырастать столбик диаметром, приблизительно равным диаметру капли (см. рис. 7.13, в). Это так называемый «газ — жидкость — твердое тело» механизм, который обеспечивает рост в направлении $\{111\}$. То есть все столбики оказываются параллельными поверхности подложки. В конечном итоге, если капли эвтектики расположены на поверхности пластины регулярно, то и вырастающие столбики оказываются упорядоченными и распо-

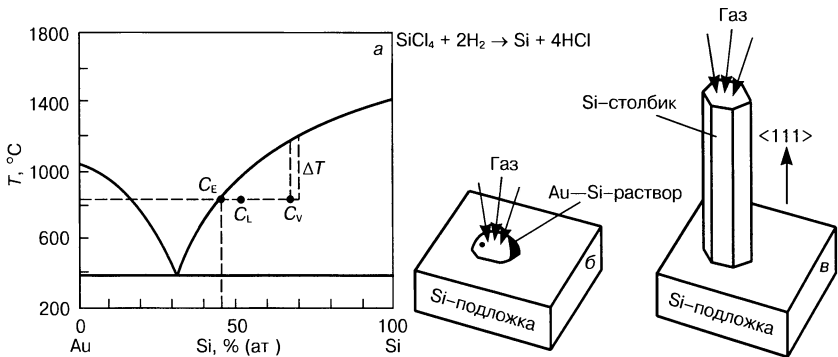


Рис. 7.13. Фазовая диаграмма Si—Au (а) и схема механизма роста наноразмерных Si-столбиков (б, в): б — начальная фаза образования жидкого раствора, в — рост столбика. C_E — равновесная концентрация Si в Au, C_V — концентрация на границе раздела газ — жидкость, C_L — концентрация около границы раздела жидкость — твердое тело; ΔT — переохлаждение

ложенными параллельно друг другу (рис. 7.14 и 7.15). Процесс можно организовать и другим способом, а именно: поместив на поверхность пластины кремния пленку металла, переходящую в жидкость при нагреве. Этот жидкий слой термодинамически нестабилен и разбивается на множество мелких капель, каждая из которых стимулирует рост отдельного столбика цилиндрической или призматической формы, поскольку коэффициент распределения золота очень мал и составляет примерно 10^{-5} . Образовавшиеся столбики могут быть еще уменьшены в размерах по мето-

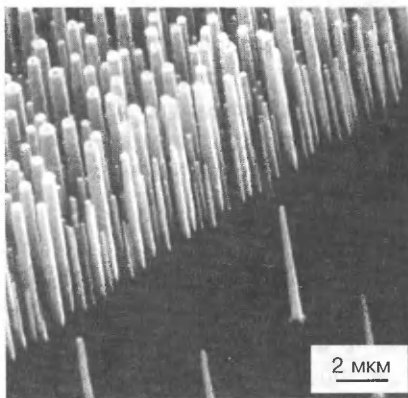


Рис. 7.14. Совокупность столбиков, выращенных на поверхности Si {111}, покрытой пленкой Au (СЭМ-изображение)

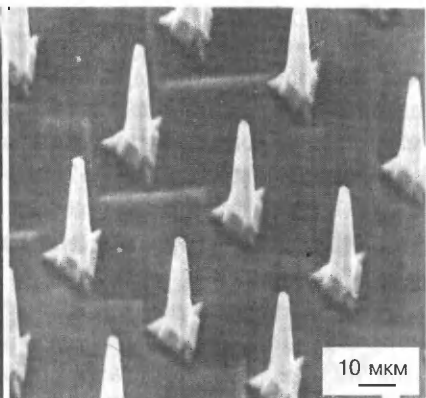


Рис. 7.15. Регулярная система Si-столбиков, с которых после процесса роста удалены верхушки, содержащие золото

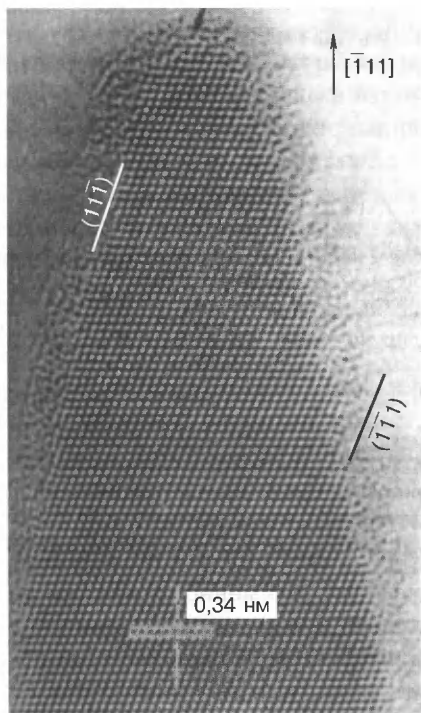


Рис. 7.16. ПЭМ-изображение одного столбика после утонения в результате окисления и снятия оксида

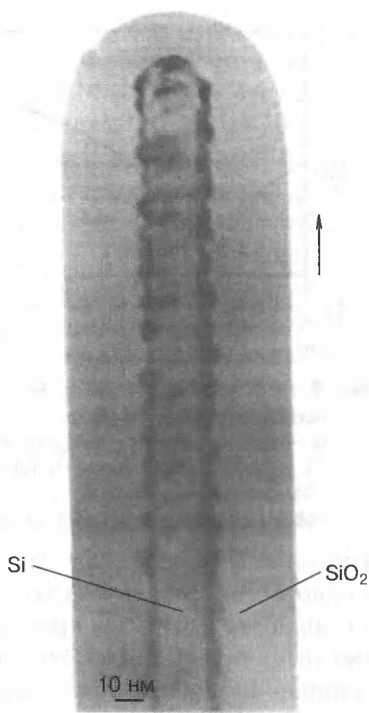


Рис. 7.17. Si-нанопроволока, образованная из столбика с последующей процедурой окисления — снятия оксида

ду, предложенному в работе [75]: высокотемпературное окисление кремния, с последующим снятием образовавшегося диоксида кремния с помощью раствора плавиковой кислоты. При оптимальных условиях окисления можно получить наноразмерные образования (рис. 7.16 и 7.17).

7.7. Углеродные нанотрубки

Все более важное место в общей системе кремниевых наноструктур начинают занимать кремниевые нанотрубки (SiNT). Поэтому нельзя не остановиться на последних результатах их разработки и перспективах применения. Однако для того, чтобы представлять картину по этому направлению наиболее полно, предварительно рассмотрим кратко состояние работ и уже полученные результаты в области углеродных нанотрубок (CNT),

которые к настоящему времени занимают доминирующее место в общем направлении по созданию и применению нанотрубок.

Углеродные нанотрубки являются одной из аллотропных модификаций углерода. Эти структуры получаются в результате сворачивания в цилиндр гексагональной графитовой плоскости, представляющей собой поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода. Обычно нанотрубка заканчивается полусферой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена. На рис. 7.18 представлено сравнение различных аллотропных модификаций углерода.

Нанотрубки являются совершенно новым физическим объектом. Их особые свойства позволяют говорить о разнообразном и, более того, неожиданном применении в микроэлектронике.

7.7.1. Электрофизические свойства нанотрубок

Зонная структура. Нанотрубки на сегодняшний день — один из самых привлекательных физических объектов. Так же как и фуллерены, они по существу являются монокристаллическими образованиями. Диаметр нанотрубок составляет 1—2 нм. Физические свойства резко отличаются от объемных кристаллов. Представляется целесообразным подробно остановиться на их свойствах, поскольку именно эти свойства определяют возможное применение нанотрубок в электронике.

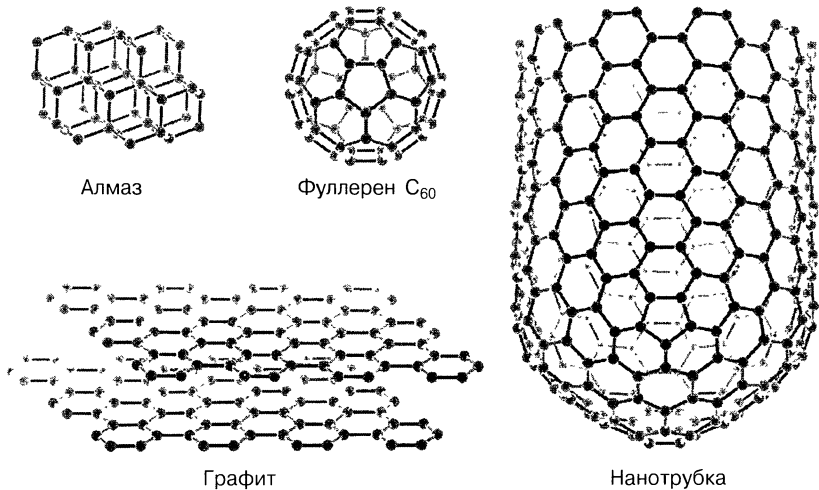


Рис. 7.18. Структура различных аллотропных модификаций углерода

Углеродные нанотрубки фактически являются свернутыми монослоями графита (графена), поэтому вначале рассмотрим пространственную и зонную структуру этого материала [76, 77]. Кристаллическая решетка графена имеет сотовую структуру (рис. 7.19, а). Пунктирные линии на рис. 7.19, а соответствуют обычному выбору направлений, вдоль которых отсчитываются индексы (n, m) , задающие разложение направления сворачивания на векторы трансляции графитовой решетки; сплошная — сворачиванию в металлическую нанотрубку $(5, 5)$. На рис. 7.19, б представлен схематический вид зонной структуры графена, состоящей из шести конусов с линейным законом дисперсии, который, однако, строго соблюдается для достаточно малых энергий. Подобным законом дисперсии обладают безмассовые частицы, такие как акустические фононы и фотоны. Вследствие этого носители заряда в нанотрубках (электроны и дырки) обладают одинаковой фазовой и групповой скоростью, равной $v_F = 10^6$ м/с. В равновесии уровень Ферми в графене находится в вершине конусов. Верхняя часть конуса (положительные энергии) соответствует зоне проводимости, а нижняя (отрицательные энергии) — валентной

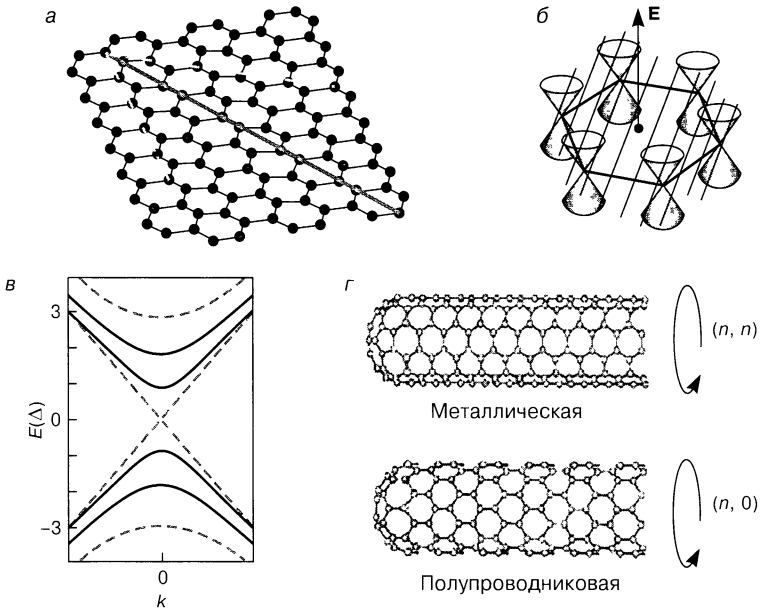


Рис. 7.19. Кристаллическая и зонная структура углеродных нанотрубок [76]. а — кристаллическая решетка графита, б, в — модели зонной структуры графита и нанотрубки соответственно, г — нанотрубки с высокой степенью симметрии

зоне. При нулевой температуре ($T = 0$ К) носители заряда отсутствуют. Положение уровня Ферми можно изменить, если использовать графен в качестве канала в полевом транзисторе. При положительном напряжении на затворе из контактов истока и стока в канал «натекают» электроны, уровень Ферми смещается в зону проводимости. При отрицательном напряжении на затворе в канал натекают дырки, и уровень Ферми смещается в валентную зону. Таким образом, графен обладает биполярной проводимостью. При температуре, отличной от нуля ($T \rightarrow 0$), в свободном графене в одинаковом количестве присутствуют и дырки, и электроны. Из-за отсутствия запрещенной зоны тип проводимости графена называется металлическим, несмотря на то, что при $T = 0$ носители отсутствуют. При комнатной температуре концентрация носителей весьма высока.

При сворачивании графена в нанотрубку возникает дополнительное условие квантования по периметру: $ck = 2\pi i$, где i — целое число; c — направление сворачивания; k — волновой вектор. Это квантование означает, что одномерная зонная структура нанотрубки получается путем сечения двухмерного конуса в соответствии с приведенным выше условием. Примеры сечения приведены косыми линиями на рис. 7.19, б. Если сечение проходит через вершину конуса, запрещенная зона в нанотрубке, как и в графене, отсутствует. В этом случае нанотрубка обладает металлическим характером проводимости. В противном случае возникает запрещенная зона шириной Δ , и нанотрубка становится полупроводниковой. Закон дисперсии имеет вид $E = (n^2\Delta^2 + h^2v_F^2k^2)^{1/2}$, где n — номер зоны.

На рис. 7.19, в показана упрощенная модель зонной структуры нанотрубки. Штриховые линии соответствуют двум зонам металлической проводимости, а сплошные — полупроводниковой. На рис. 7.19, г представлены нанотрубки с высокой степенью симметрии. Так называемая «кресельная» (armchair) нанотрубка (n, n) — всегда металлическая. Нанотрубка $(n, 0)$ называется «зигзагообразной» (zigzag). Она является полупроводниковой, если n не делится на 3.

В общем случае условие металлического типа нанотрубки выглядит следующим образом: $n - m = 3i$, где i — целое число. Из этого следует, что при хаотическом образовании нанотрубок одна треть из них металлические и две трети — полупроводниковые.

Углеродные нанотрубки бывают одностенными (SWCNT), двухстенными (DWCNT) и многостенными (MWCNT). Лучшими по физическим свойствам являются одностенные нанотрубки.

Подвижность носителей. Главное, что определяет возможность практического применения в нанoeлектронике, — это сверхбольшая величина подвижности. Измеренная на углеродных нанотрубках с *p*-типом проводимости подвижность составляет при комнатной температуре $10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [78]. Это превышает рекордное значение подвижности в объемном полупроводнике InSb, которое равно $7,7 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Однако достоверность результатов измерения вызывает некоторые сомнения [79]. Все дело в том, что метода непосредственного измерения подвижности не существует. Если к нанотрубке просто приложить напряжение и измерить ток, это дает только значение ее проводимости, да и то, если аккуратно избавиться от вклада контактных сопротивлений. Для определения подвижности надо знать концентрацию носителей. В объемных и двухмерных структурах для измерения подвижности применяют эффект Холла, который как раз и дает значение концентрации носителей. Этот способ для одномерных проводников, в том числе нанотрубок, не применим.

Для измерений авторы работы [78] использовали структуру полевого транзистора, в котором нанотрубка длиной 300 мкм исполняла роль канала с дырочной проводимостью. Определение подвижности было основано на элементарной теории полевого транзистора, согласно которой накопление заряда в канале транзистора задается зарядкой конденсатора, составленного из канала транзистора и затвора. Эта теория неплохо описывает линейный участок вольт-амперной характеристики транзистора. Если же ее применять вне этого участка, например, вблизи порогового напряжения на затворе, то возникает кажущаяся зависимость подвижности от напряжения на затворе, что и наблюдали на эксперименте [78]. Этот факт уже указывал на сомнительность модели. Рекордное значение подвижности было обнаружено как раз вблизи порогового напряжения, когда недооценка концентрации носителей заряда в канале транзистора приводит к переоценке их подвижности.

Для больших отрицательных напряжений на затворе, когда применение модели кажется более оправданным, подвижность дырок становилась близкой к $1,5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что является типичным для объемного графита [80]. Однако и это значение очень велико. Для сравнения, в нелегированном монокристаллическом кремнии подвижность не превышает $10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Баллистическое сопротивление. Баллистическое сопротивление является контактным явлением, а не внутренним свой-

ством нанотрубки. В нанотрубке проводят две подзоны поперечного квантования, поэтому баллистическая проводимость ее равна двум квантам проводимости $2G_0 = 2(2e^2/h)$. Кванту проводимости отвечает сопротивление ~ 13 кОм.

Контакт с металлом. Существенным недостатком нанотрубок является их плохой контакт с металлами, вызванный наличием потенциального барьера на границе. Высота барьера при контакте металла с полупроводником обусловлена различной работой выхода металла и полупроводника. Огромную роль в определении высоты барьера играют заряженные дефекты границы и поверхностные состояния. В результате уровень Ферми фиксируется вблизи середины запрещенной зоны полупроводника. Разброс высоты барьера для контактов с различными металлами гораздо меньше, чем вариации разности работ выхода.

Для создания омического контакта используют сильное легирование полупроводника. Оно не приводит к понижению барьера, но вызывает его утонение, поскольку ширина барьера W определяется шириной обедненного слоя, зависящей от степени легирования N как $W \sim (N)^{1/2}$.

Легирование нанотрубок пока является неразрешенной проблемой. Необходимо отметить, что даже когда это будет достигнуто, поведение контакта одномерной нанотрубки с трехмерным металлом будет существенно отличаться от контакта трехмерно-го полупроводника с трехмерным металлом.

Недавние исследования, проведенные в Исследовательском центре Уотсона (IBM Watson Research Center), показали, что контакт нанотрубок с тремя различного типа металлами (Ti, Pd, Al) обладает довольно высоким барьером [80]. Наименьший барьер имеет контакт нанотрубки с палладием. Измерения проводили на транзисторной структуре. Нанотрубки формировали путем лазерной абляции, затем из раствора осаждали на поверхность p -Si, покрытую 10-нанометровым термическим слоем SiO_2 . Контакты истока и стока формировали из различных металлов с помощью электронно-лучевой литографии и стандартного процесса вскрытия (lift-off). Подложка исполняла роль затвора. Было показано, что высота барьера существенно зависит от диаметра нанотрубки. Кроме того, она зависит от приложенного напряжения между истоком и стоком. При малом напряжении его высота составляет $\sim 0,8$ эВ. На контакте сильнолегированного кремния в контактах истока и стока в полевом транзисторе и нелегированного канала тоже возникает барьер, однако его высота состав-

ляет всего 0,02 эВ над уровнем Ферми в контакте [81]. Таким образом, по качеству контактов нанотрубки значительно уступают кремниевым структурам.

7.7.2. Приборы на нанотрубках

Полевые транзисторы. Естественно, что первое применение нанотрубок в микроэлектронике — это создание на их основе полевого транзистора [82]. Однако не удалось создать транзистор, который мог бы конкурировать с кремниевыми полевыми транзисторами (MOSFET). Даже ведущие фирмы, такие как IBM и Intel, не добились пока впечатляющих результатов.

Подобного рода работы ведутся широко во всем мире; в России транзисторы на нанотрубках изучаются в МИЭТе (г. Зеленоград), где изготовили и исследовали характеристики логических ключей на основе полупроводниковых однослойных углеродных нанотрубок (SWCNT) [83]. Для создания макетов транзисторов использовали схему из четырех золотых электродов шириной 1,5 мкм и длиной ~60 мкм, расположенных параллельно друг другу на расстоянии 1,5 мкм на изолирующей поверхности SiO₂ толщиной 200 нм. Роль управляющего электрода выполняла предварительно легированная кремниевая подложка (рис. 7.20). Нанотрубки высаживали на электроды из раствора изопропилового спирта. Для логического элемента использовали два транзистора с *p*-типом проводимости канала, имеющих, однако, разные пороговые напряжения. Благодаря флуктуации диаметров нанотрубок это оказалось возможным. Продемонстрирована работа логического ключа «НЕ» — основы всех компьютеров.

На рис. 7.21 представлена схема транзистора на нанотрубках с КТ. Конечно, параметры этого элемента значительно уступают кремниевым схемам. Добиться превосходства транзисторов на

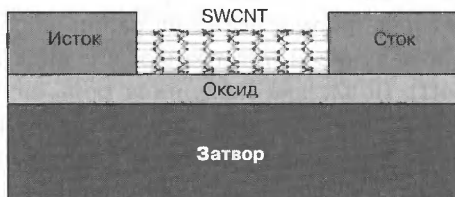


Рис. 7.20. Схема полевого транзистора на углеродной нанотрубке. Слой толщиной 200 нм — оксид между углеродной нанотрубкой и сильнолегированной кремниевой подложкой, используемой как затвор

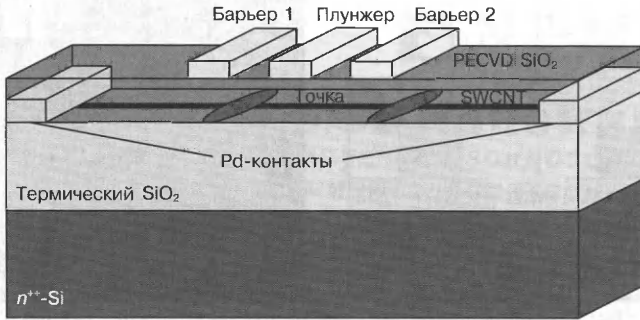


Рис. 7.21. Схема транзистора на нанотрубках с КТ, демонстрирующая вертикально интегрированную геометрию и омические контакты Pd обеспечивает омический контакт с границей раздела металл—нанотрубка, в котором не образуется туннельный барьер при низких температурах

нанотрубках над современными кремниевыми полевыми транзисторами пока не удалось никому в мире. Чтобы это все-таки случилось, необходимо одновременно:

- формировать короткие нанотрубки в нужном месте (в области канала);
- обеспечивать хороший (омический) контакт с электродами истока и стока, что обычно достигается с помощью сильного легирования;
- создавать огибающий электрод затвора с узкой диэлектрической прослойкой.

Последняя проблема является как раз той самой единственной, которая может обеспечить преимущество нанотрубок, но и в этом у них есть сильный конкурент — *fin-FET*-кремниевый транзистор с квазиодномерным каналом [84].

Главным технологическим приемом формирования нанотрубок в нужном месте является в настоящее время их выращивание на катализаторах, в качестве которых могут служить оксид алюминия, золото и другие материалы.

Диоды. Сотрудники California Institute of Technology [85] сообщили об изготовлении и исследовании свойств диода Шотки (рис. 7.22) на полупроводниковой одностенной углеродной нанотрубке (s-SWNT). Трубку выращивали из катализатора, в качестве контакта Шотки использовали титан, а в качестве омического контакта — платину. В действительности, учитывая сказанное выше, оба контакта были типа контакта Шотки, только один имел высокий барьер, а другой — несколько ниже. Последовательное сопротивление самой нанотрубки длиной 2,5 мкм состав-

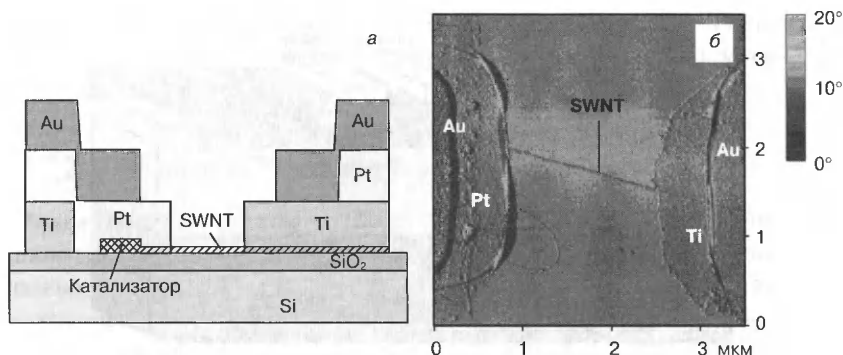


Рис. 7.22. Схема и АСМ-изображение диода Шотки [85]

ляло 640 кОм, именно поэтому один из контактов воспринимался как омический. Диод обладает хорошими высокочастотными свойствами из-за исключительно малой емкости.

Переключатели. Совсем недавно обнаружилось совершенно неожиданное применение нанотрубок в микроэлектронике. Оказалось, что на них можно делать переключатели из состояния с высокой проводимостью (ON) в состояние с низкой проводимостью (OFF) [86, 87]. Работа этих переключателей основана на накоплении пространственного заряда на ловушках. Накопленный заряд выполняет функции плавающего затвора. Канал переключается из состояния с высокой проводимостью в состояние с низкой проводимостью. Очевидным их применением может быть оперативная память. На таких переключателях можно, в принципе, сделать и процессор [88], правда, с весьма низким быстродействием (рис. 7.23 и 7.24). Эффект переключения интенсивно исследуется в ведущих мировых фирмах, специализирующихся в области микроэлектроники. Стоит обратить на него внимание и в российских разработках.

Межсоединения. Совсем недавно было предложено использовать нанотрубки для системы разводки в микросхемах [89], как показано на рис. 7.25.

Сенсоры. В настоящее время самым близким к коммерциализации проектом является использование структур из нанотрубок в качестве сенсоров. Для их изготовления не требуется сложной технологии. Для работы сенсоров не столь важен разброс их диаметров и ориентации относительно контактов. Для большого количества нанотрубок эти разбросы усредняются. Длина нанотрубок велика, так что контактное сопротивление не играет большой роли. Не требуется высокого быстродействия.

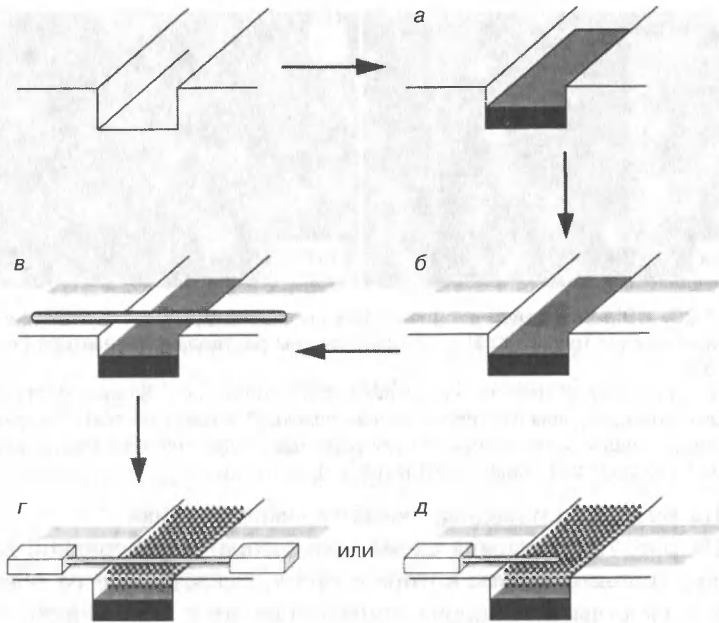


Рис. 7.23. Схема процесса изготовления переключателя, начиная с реактивного ионного травления [87]
 а — выравненные канавки частично заполняются Ti/Au-электродом, б — формирование канала для нанотрубки, в — формирование индивидуальной нанотрубки; г, д — формирование электродов

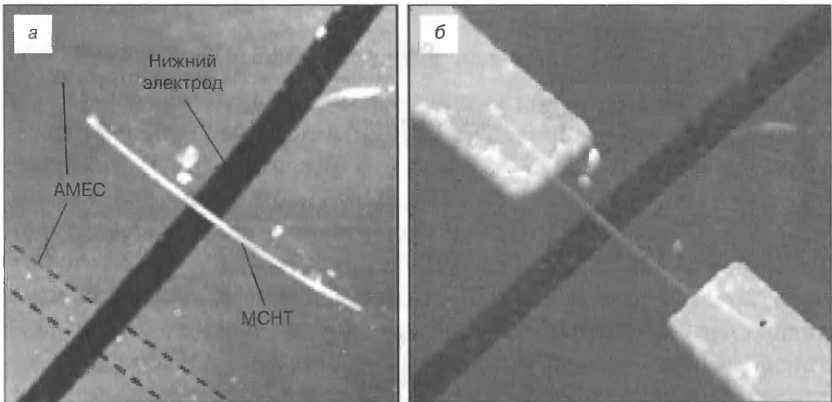


Рис. 7.24. АСМ-изображения (2 × 2 мкм²) переключателя в процессе формирования [87]:
 а — многостенная нанотрубка (МСНТ) на полосе аминопропилтриэтоксисилана (АМЕС), расположенная перпендикулярно к канавке (соответствует рис 7 23, в), б — нанoeлектромеханические системы на углеродных нанотрубках (см. рис 7.23, г)

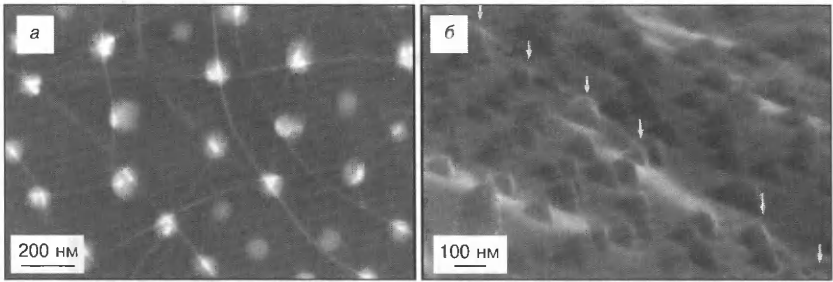


Рис. 7.25. СЭМ-изображение сетки углеродных нанотрубок, сформированных осаждением тонкого КНИ с использованием раствора катализатора Fe—Pt [89]

а — вид сверху нанотрубки соединяют изолированные Si-нанокристаллы, *б* — вид под углом 87° подвешенная нанотрубка (см стрелки), поверху соединяющая Si-нанокристаллы, опускающаяся до подложки между двумя нанокристаллами, далеко отстоящими друг от друга

На рис. 7.26 приведена схема газового датчика.

На рис. 7.27 показана схема биосенсора на углеродной нанотрубке, принцип работы которого прост. Осаждаемые на поверхность молекулы или наночастицы приводят к искажению кристаллической решетки ввиду очень малого диаметра нанотрубок. Кроме того, могут образовываться заряженные центры. Все это сказывается на проводимости. Для селективного отбора молекул используют специальное покрытие нанотрубок, к которому они прилипают.

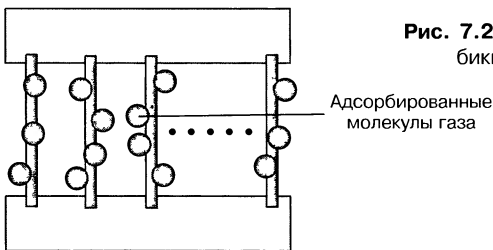


Рис. 7.26. Схема газового датчика (столбики — углеродные нанотрубки)

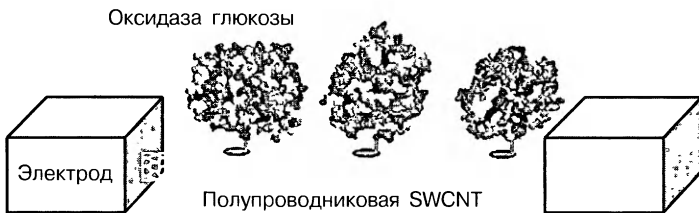


Рис. 7.27. Биосенсор на углеродной нанотрубке [90]

Есть, правда, сенсоры, которые работают по-другому. Нанотрубки подвешены, а налипающее вещество изменяет ширину зазора, т. е. его емкость.

Нанокатоды и полупроводниковая вакуумная электроника. Ввиду малого диаметра нанотрубки на ее конце возникает большая напряженность электрического поля, приводящая к большой величине туннельного тока. Физическое объяснение этого основано на теории Фаулера—Нордгейма, описывающей туннелирование через треугольный барьер.

Нанотрубки могут также служить катодами и в так называемой полупроводниковой вакуумной электронике, которая копирует устройство электронных ламп в субмикронном масштабе.

В НИИФП им. Ф. В. Лукина (г. Зеленоград) разработана технология и изготовлен эмиттер из углеродных нанотрубок необычной конструкции для планарной эмиссионной вакуумной микро- и наноэлектроники. Полученный разброс токов и параметры созданного «эмиттера-лезвия» свидетельствуют о реальной готовности технологии для изготовления эмиссионных интегральных схем на площади более 1 см^2 .

Авторы рассматривают возможность использования плоских эмиттеров для создания программируемого постоянного запоминающего устройства большой емкости ($\sim 10^{12}$ бит) при скорости считывания ~ 100 Мбит/с, а также для разработки практически плоских (толщиной не более 1 мм) экранов и электрооптических преобразователей.

Приборы на новых физических принципах

Одной из мотиваций поиска новых видов транзисторов является уменьшение энергии их переключения из открытого (ON) в закрытое (OFF) состояние в логической схеме. Во всех используемых в настоящее время транзисторах такое переключение осуществляется за счет перемещения электронов из одного места пространства в другое. Эти положения разделяются потенциальным барьером, изменение высоты которого делает такой переход или возможным, или невозможным. Фактически это означает управление термоэмиссией. Энергия переключения в расчете на один электрон не может быть меньше $k_B T$. В этом и состоит фундаментальное ограничение. Интерференционные и спиновые транзисторы работают совсем на других принципах, и это ограничение не реализуется.

Интерференционные транзисторы. Как было отмечено выше, при малом размере элементов квантовые эффекты начи-

нают играть существенную роль. Однако это часто не влечет за собой изменения самого принципа работы устройства, а только влияет на его выходные характеристики. Подобная ситуация складывается, например, в нанометровых КНИ-транзисторах.

Интерференционные транзисторы основаны на управлении интерференцией носителей тока с помощью внешних потенциалов.

Все предложенные до сих пор конструкции пока оказываются нереализуемыми. Возможно, наиболее перспективными являются Y-образные нанотрубки. Потенциалом затвора, расположенным в месте разветвления, можно направлять пучок электронов в одно либо в другое русло. Важно понять, как формировать и размещать подобные объекты в нужных местах структуры, ведь, как правило, Y-образные нанотрубки возникают случайным образом среди прочих обычных нанотрубок.

Однако авторы работы [91] сообщили, как регулярным образом можно выращивать именно Y-образное разветвление на нанотрубке. Авторы работы [92] воспользовались этим приемом для изготовления реальной конструкции трехтерминального устройства усилителя тока (рис. 7.28).

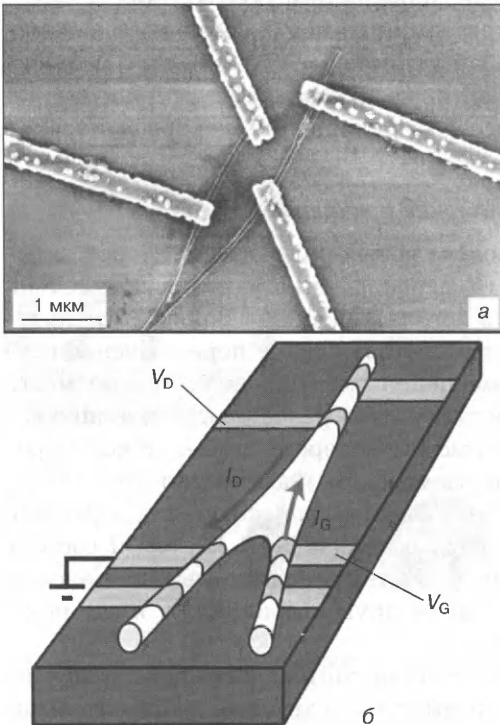


Рис. 7.28. Изображение (а) и схема (б) транзистора на Y-образной нанотрубке [92]
 V_D , V_G — напряжения на стоке и затворе соответственно,
 I_D , I_G — ток на стоке и затворе

Спиновые транзисторы.

Спинтроника основана на наличии у электрона не только электрического заряда, но и спина (магнитного момента).

Ожидаемая практическая польза от применения спиновых транзисторов — уменьшение энергии переключения. В отсутствие внешнего магнитного поля на изменение состояния спина электрона (спин направлен вверх или вниз) не тратится энергия. Конечно же, при этом в цепи расходуется энергия для создания определенных потенциалов на электродах.

Невзирая на радужные перспективы, авторы работы [83] — американские ученые — в 2004 г. провели критический анализ характеристик спинового полевого транзистора. В основном был рассмотрен самый первый подобный транзистор (1990 г.), схематическое изображение которого представлено на рис. 7.29.

Исток, которым может быть, например, ферромагнетик, в идеале поставляет поток электронов со 100%-ной спиновой поляризацией в канал транзистора. Сток служит спиновым фильтром, он пропускает только электроны с соответствующей спиновой поляризацией. Спин-орбитальное взаимодействие внутри канала, управляемое напряжением затвора, вызывает прецессию спинов. При повороте на угол 180° электроны уже не проходят в сток, ток равен нулю. Это и есть закрытое состояние транзистора. Потенциал затвора создает электрическое поле, перпендикулярное к оси канала. При переходе в систему отсчета электрона это поле приобретает магнитную компоненту, с которой и взаимодействует магнитный момент электрона. Этот эффект является частным случаем спин-орбитального взаимодействия Рашбы.

Хотя полевой спиновый транзистор работает совершенно на других принципах, чем обычный полевой транзистор, тем не менее именно с ним его надо сравнивать как с главным конкурентом. Авторы показали, что все надежды, связанные со спиновым транзистором (низкое управляющее напряжение, малое энергопотребление и высокое быстродействие), противоречивы. Улучшая одно, мы неизбежно ухудшаем другое. Так, низкое на-

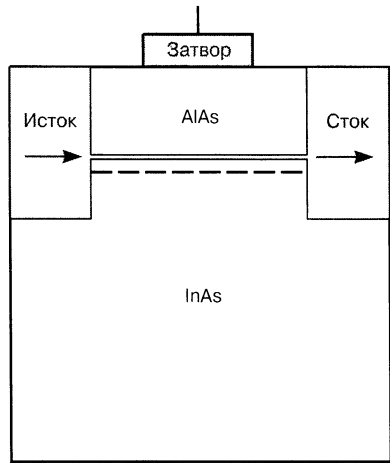


Рис. 7.29. Схема спинового полевого транзистора [83]

пряжение на затворе приводит к необходимости длинного канала, чтобы успеть перевернуть спин. Это снижает быстродействие и делает недопустимо большим ток в закрытом состоянии из-за процессов релаксации спина. Вывод такой: до тех пор, пока ученые не придумают структуры с гораздо более сильным спин-орбитальным взаимодействием, спиновый полевой транзистор будет уступать кремниевому. Необходимо еще добавить, что и идеального 100%-ного инжектора спинового тока и, следовательно, 100%-ного фильтра пока не существует.

Возможной перспективой развития спинового транзистора является использование нанотрубок. Как только S. Datta и B. Das в 1990 г. предложили спиновый транзистор, сразу стало ясно, что он может работать только на одномерных каналах. В двух- или трехмерном канале из-за разброса по направлениям движения разное время пролета канала. Из этого следует необходимость использования именно одномерных каналов. Интересно, что в одномерном канале не важен разброс по скоростям, поскольку угол прецессии пропорционален скорости и времени пролета канала, а время пролета канала обратно пропорционально скорости.

7.8. Кремниевые нанотрубки [93]

С точки зрения химии, кремний, подобно другим элементам IV группы, легко образует четыре ковалентные σ -связи в форме тетраэдра (sp^3 -гибридизация) и обычно кристаллизуется в алмазоподобную структуру. В отличие от углерода, который легко образует сильные π -связи через sp^2 -гибридизацию (формируя огромное множество органических молекул и углеродных материалов, например графит, фуллерены и нанотрубки), в кремниевых соединениях π -связи довольно слабы (≈ 25 ккал/моль в сравнении с ≈ 60 ккал/моль в углероде) и химически активны, поэтому известно лишь несколько стабильных молекул с двойной связью (π -связью) Si=Si. Подобное поведение, в свою очередь, дестабилизирует треугольную плоскую ориентацию, которая способствует кристаллизации углерода в двухмерные плоскую, трубчатую и ячеистую структуры.

Возможность существования трубчатых кремниевых наноструктур, т. е. кремниевых нанотрубок [94], уже обсуждалась ранее несколькими авторами и основывалась на теории функциональной плотности [95–98], теории Хартри–Фока [99], электронной корреляции Моллера–Плессета второго порядка [98] и полупырических квантовых химических вычислениях, а также на

моделировании молекулярной динамики [98]. Как отмечалось выше, такого рода агрегация особенно удивительна, если речь идет о кремнии, так как π -связи (и соответствующая им sp^2 -гибридизация) обычно необходимы для образования стабильных двухмерных (как пластины графена), трубчатых или ячеистых (как фуллерен) структур. Фактически, если брать одномерные структуры, sp^3 -гибридизация благоприятствует образованию кремниевых нанопроволок, а не нанотрубок. Теоретические модели, включавшие трубчатые структуры, построены на шестиугольниках кремния в sp^2 - (бензеноидная структура, рис. 7.30) [95] или в sp^3 -гибридизации (Si—H с водородным окончанием или анионные Si^- (силицид) структуры, рис. 7.31) [96]. Позднее была предложена существенно отличающаяся модель [98] на основе тетраэдров sp^3 -гибридизированных атомов кремния (рис. 7.32). Эта модель особенно интересна, поскольку фрагменты этой структуры — олигоциклотетрасиланы лестничного типа (рис. 7.33) — известны как стабильные молекулы (в отличие от фрагментов sp^2 -гибридизированных кремниевых нанотрубок, например гипотетический гексасилабензен) [100].

Был рассчитан модуль Юнга (70–80 ГПа, что на порядок ниже, чем для углеродных нанотрубок) для sp^3 -гибридизирован-

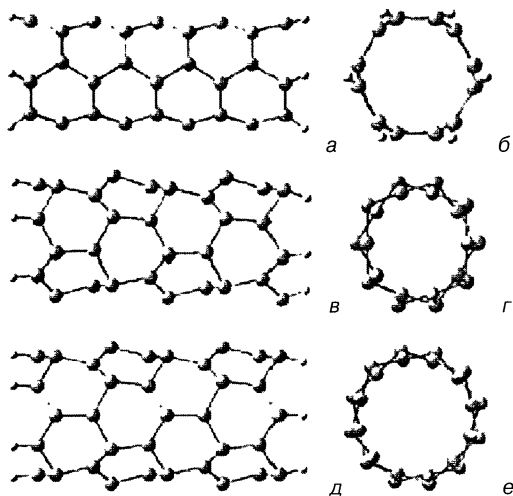


Рис. 7.30. Модельные структуры SiNT с sp^2 -гибридизацией [93]
 а, б — кресловидная нанотрубка (3,3) $Si_{54}H_{12}$, в, г — зигзагообразная (5,0) нанотрубка $Si_{50}H_{10}$; д, е — зигзагообразная (6,0) нанотрубка $Si_{60}H_{10}$.
 На рис. а, в, д ось нанотрубки расположена вдоль плоскости изображения, на рис б, г, е — перпендикулярно к ней

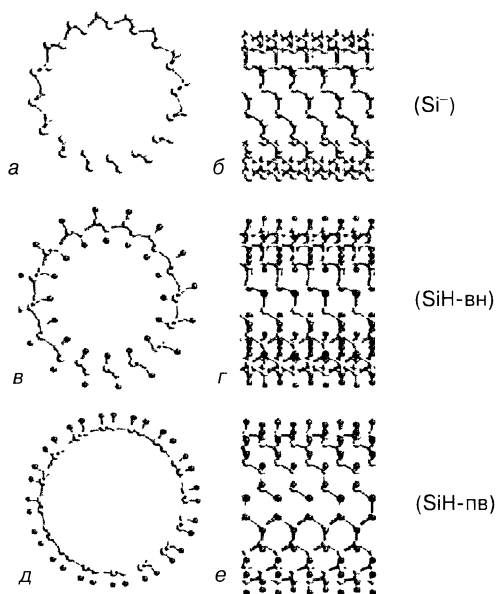


Рис. 7.31. Модельные структуры SiNT с sp^3 -гибридизацией в двух структурных формах [93]. с водородным окончанием (SiH-вн — атомы водорода в переменных внутренней/наружной позициях, SiH-пв — атомы водорода на внешней поверхности) и силицида (Si^-)

a, b, d — ось нанотрубки расположена перпендикулярно к плоскости изображения; *б, г, е* — вдоль нее

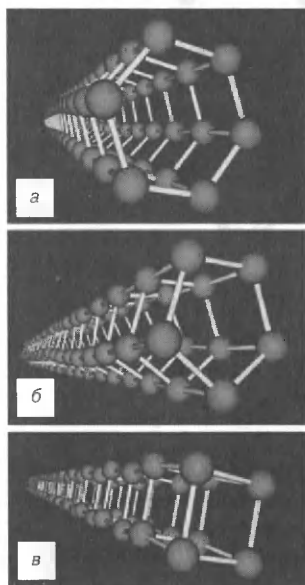


Рис. 7.32. Модельные структуры тетраэдрических SiNT с sp^3 -гибридизацией разного диаметра [93] шести- (*a*), пяти- (*б*) и четырехзвенное (*в*) кольца

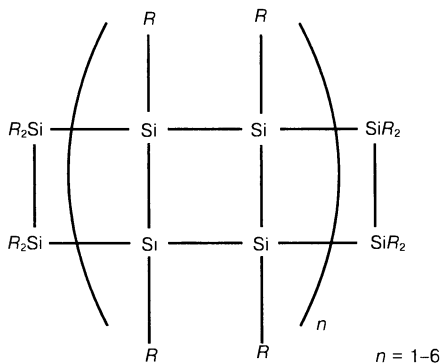


Рис. 7.33. Структура олигоциклотетрасиланов [93]

ных кремниевых нанотрубок с водородными окончаниями, которые, как ожидалось, должны были вести себя подобно полупроводникам с запрещенной зоной 2–3 эВ [96]. Сделав расчеты для sp^2 -гибридизированных кремниевых трубок, авторы работы [95] заключили, что запрещенная зона зависит от хиральности. (Хиральность — отсутствие симметрии при переходе от правой тройки базовых векторов к левой). Причем кресловидные трубки (armchair tubes) — металлические, а хиральные — полупроводники с узкой запрещенной зоной. В работе [98] было сделано предположение, что для тетраэдрических sp^3 -гибридизированных кремниевых нанотрубок также характерна нулевая энергетическая зона.

Однако лишь недавно был осуществлен синтез кремниевых нанотрубок разными научными группами, причем процесс выращивания у каждой из групп был отличен от других. Авторы работ [101, 102] первыми описали синтез химическим осаждением из газовой фазы и экспериментальное наблюдение кремниевых нанотрубок с большим диаметром (≈ 50 нм) методом ПЭМ. Нанотрубки выращивали на алюминиевых наноканальных матрицах с использованием частиц золота в качестве катализатора. Позднее был описан процесс выращивания кремниевых нанотрубок методом МЛЭ на пористом алюминии без катализаторов [103]. Наблюдаемые трубчатые структуры были покрыты толстым слоем оксида кремния (≈ 10 нм). Эти кремниевые нанотрубки обнаруживали пик фотолюминесценции при длине волны 600 нм, что было объяснено эффектами размерного квантования. Возможно, однако, что в этих первых экспериментах атомы Si собирались внутри образца беспорядочным образом без каких-либо признаков кристаллизации.

Был также проведен самоорганизующийся рост кремниевой нанотрубки меньшего диаметра путем гидротермального синтеза [104], применяя монооксид кремния (SiO) как исходный материал (не используя катализаторы) [105]. Основываясь на электронно-микроскопической фотографии высокого разрешения полученных нанотрубок, авторы работ [104, 105] предположили, что они имеют многослойную структуру с расстоянием между слоями 0,31 нм, покрытую толстым слоем оксида, который может быть удален с помощью обработки фтороводородом (рис. 7.34). Интерес представляет расстояние между слоями, так как предполагается (на основании значения вандерваальсового радиуса кремния 0,21 нм), что оно должно составлять $\sim 0,4$ нм. Расстояние в 0,31 нм также может быть просто следствием разделения между плоскостями

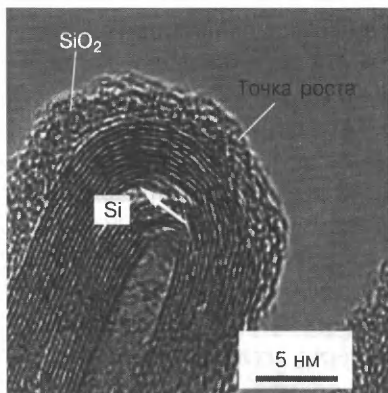


Рис. 7.34. ПЭМ-изображение кремниевой нанотрубки, выращенной из монооксида кремния [93]

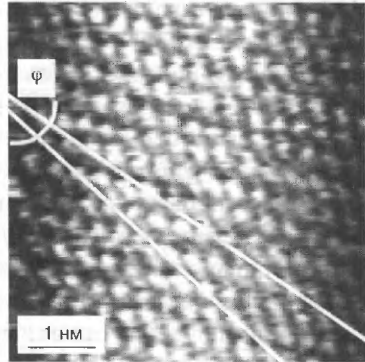
ми $\{111\}$ в кристаллическом кремнии. Окончательно измеряя период кремниевой нанотрубки, используя масштабную линейку электронных микрофотографий, опубликованных в двух отчетах [104, 105], получаем расстояние между слоями 0,22 и 0,29 нм соответственно, что значительно отличается от заявленного расстояния в 0,31 нм. Таким образом, данные, представленные в работах [104, 105], не позволяют найти четкую разницу между периодичностью заявленной многослойной структуры и пери-

одичностью кремниевого нанокристалла sp^3 -типа (который имеет пустую «трубообразную» структуру).

Наконец, было сообщено о синтезе и экспериментальном наблюдении тонких (предположительно одностенных) кремниевых нанотрубок [106, 107]. Исследователи использовали такие методы, как ПЭМВР, локальная спектроскопия электронных потерь и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), чтобы различить кремниевые нанотрубки, которые составляли примерно 10 % от продуктов синтеза методом газовой фазы дугового разряда (остальные продукты реакции — это в основном частицы оксида кремния). Некоторые из этих трубок имели очень малые размеры — ~2 нм — это самые малые известные кремниевые нанотрубки. Из-за сильного вандерваальсового притяжения эти трубки оказываются радиально сжатыми, когда они адсорбируются графитом, аналогично углеродным нанотрубкам [108, 109]. На автоматически распознанных СТМ-изображениях (на которых хорошо видна упорядоченная поверхность кремния) авторы различили кремниевые нанотрубки различной хиральности и измерили их локальную плотность состояний посредством сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Комбинация СТМ и СТС позволила авторам увидеть корреляцию хиральности трубок с их электронной структурой, что показало, что эти нанотрубки имеют металлические свойства для ненулевых узлов хиральности [106], т. е. для трубок, которые не имеют конфигурацию кресла (рис. 7.35, 7.36).

Этот результат несколько удивляет, так как противоположная тенденция наблюдается в углеродных нанотрубках (т. е. крес-

Рис. 7.35. СТМ-изображение с атомным разрешением части латеральной структуры кремниевой нанотрубки ($4 \times 4 \text{ нм}^2$) [93, 106]. Нижняя и верхняя линии — направление оси кресельной трубки и нормаль к направлению оси трубки соответственно. Параметры сканирования. $I_{\text{тун}} = 0,8 \text{ нА}$, $U_{\text{см}} = -0,5 \text{ В}$



ловидные углеродные нанотрубки — металлические, а хиральные нанотрубки — полупроводниковые). Также заметим, что нулевая запрещенная зона (металлические свойства) была предсказана для кресловидных кремниевых нанотрубок с sp^2 -гибридизацией, в то время как хиральные нанотрубки, согласно этому предположению, должны быть полупроводниками [95].

Одно из наиболее интересных свойств кремниевых нанотрубок — это их высокая устойчивость к окислению [106, 107]. Дан-

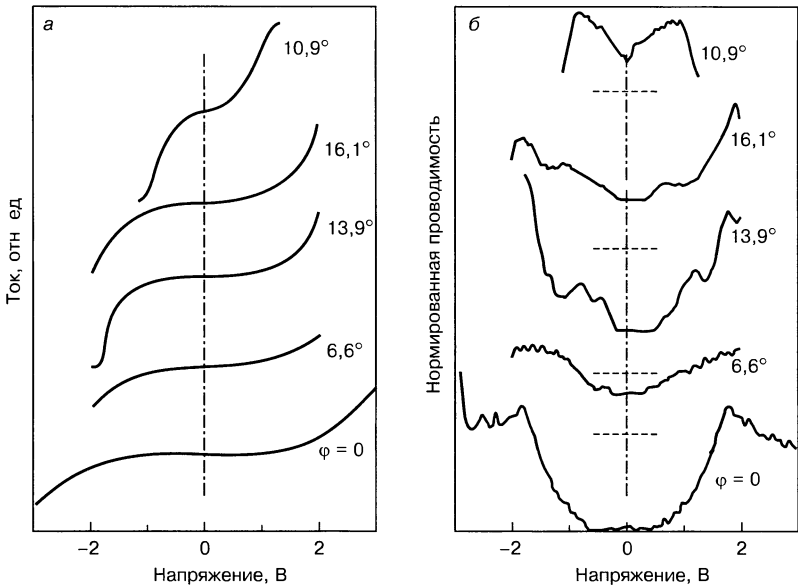


Рис. 7.36. Вольт-амперные характеристики (а) для кремниевых нанотрубок, характеризующимся различной хиральностью (угол ϕ), полученные методом СТС, и соответствующие им зависимости нормированной проводимости (V/I)(dI/dV) от напряжения (б) [93, 106]

ные, полученные с помощью спектроскопии локальной потери энергии электронов (EELS) и методом СТМ, свидетельствуют о том, что трубки не были (значительно) окислены на воздухе. Такая стабильность менее всего ожидается в sp^2 -нанотрубках с π -связями, и вместе с расположением пиков EELS Si $L_{2,3}$ (101,5 эВ) говорит о sp^3 -гибридизированной структуре. Аналогичная стабильность кремниевых нанопроволок была объяснена водородным покрытием поверхности (которое невидимо для туннельного микроскопа), однако возможность водородного покрытия нанотрубок маловероятна, так как отсутствовал явный источник водорода [106].

В заключение отметим, что после многих лет ожиданий, экспериментальный синтез кремниевых нанотрубок был продемонстрирован несколькими группами ученых. Эти сведения, вероятно, повлияют на будущее развитие химии кремния. Они также могут привести к созданию наноэлектронных, нанофотонных и наносенсорных устройств, например таких, которые описаны в предыдущем разделе. Однако в четырех сообщениях об экспериментах, опубликованных до сегодняшнего дня, никто из авторов не описал реалистичную модель процесса роста и общие свойства этих новых одномерных систем, и не все согласуется с предварительными теоретическими расчетами. Структура кремниевой трубки до сих пор остается открытым вопросом, важным для фундаментальной физики и химии, который требует согласованных усилий теоретиков и экспериментаторов. По-видимому, недалек тот день, когда такие исследования вновь найденных кремниевых нанотрубок обогатят наше понимание того, как материя образует стабильные формы.

7.9. Кремниевые свернутые структуры

7.9.1. Кремниевые микро- и нанотрубки

В. Я. Принцом (ИФП СО РАН, г. Новосибирск) разработан метод направленного сворачивания структурированных напряженных SiGe/Si-пленок, основанный на использовании селективного ориентационно-зависимого травления монокристаллической подложки кремния, или «жертвенного» слоя. Его последователи из Max-Planck-Institut Festkörperforschung (г. Штутгарт, Германия) исследовали структуру и термическую стабильность трубок из SiGe/Si с добавлением бора [110]. Однако, в отличие от экспериментов В. Я. Принца (который получил трубки толщиной ~35 нм), исследователи смогли создать трубки нанометровой толщины.

Трубки получены из слоев, выращенных на подложке Si(001) методом молекулярной эпитаксии. После осаждения на подложку буферного кремниевого слоя толщиной 50 нм на нем при температуре 325 °С выращивали слои сильно легированных бором $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и Si. Для получения свернутых трубок поверхность образца механически «обдирали» в направлении (010), после чего слой нелегированного кремния удаляли травлением в растворе NH_4OH при 75 °С. Полученные образцы исследовали методом СЭМ, в электронном дифракционном микроскопе и методом комбинационного рассеяния света (КРС). На рис. 7.37 приведены СЭМ-изображения полученных кремниевых нанотрубок.

Исследования показали, что двухслойные трубки диаметром $0,92 \pm 0,1$ мкм имеют толщину стенок 9–10 нм. Наблюдается зависимость положения спектральных линий КРС образцов от мощности лазерного излучения, используемого для получения спектров. Это объясняется эффектом повышения температуры стенок трубки с ростом интенсивности облучения. Таким образом, характер температурной зависимости спектров КРС несет информацию о термической стабильности исследуемых трубок. Измерения показывают, что нарушение стабильности происходит при температурах свыше 925 °С и проявляется в диффузии и последующей конденсации атомов Ge.

В работах В. Я. Принца [111–115] также продемонстрировано, что использование описанного выше метода травления «жертвенного» слоя позволяет добиться устойчивого сворачивания отсоединяемой от подложки SiGe/Si-пленки в направлении максимальной скорости латерального травления жертвенного слоя и

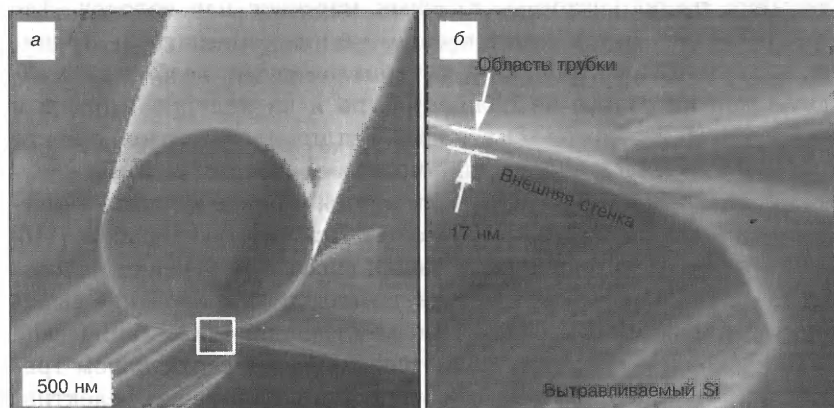


Рис. 7.37. Типичные СЭМ-изображения кремниевой нанотрубки [110]
а — диаметр стенки, б — стенка нанотрубки

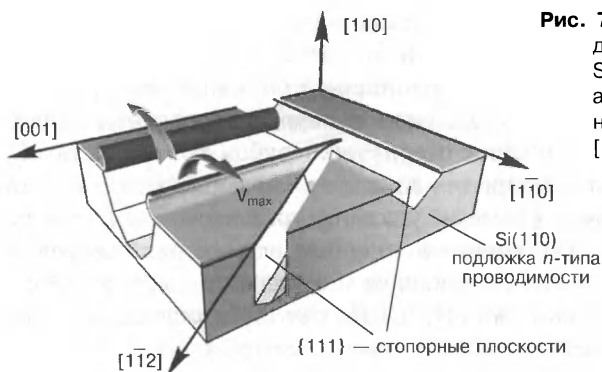


Рис. 7.38. Трехмерная модель сворачивания SiGe/Si-пленки при анизотропном травлении Si(110)-подложки [111]

предотвратить сворачивание пленки в нежелательных направлениях. Наиболее эффективно метод реализуется на подложке Si(110).

На рис. 7.38 представлена трехмерная модель сворачивания SiGe/Si-пленки при анизотропном травлении подложки Si(110). Установлено, что для осуществления успешного направленного сворачивания напряженных пленок плоскостная анизотропия скорости латерального травления жертвенного слоя (подложки) должна составлять $V_{\max}/V_{\min} \geq 10$. Эффективность метода продемонстрирована на примере управляемого направленного сворачивания длинных узких полосок SiGe/Si(110)-пленки в свободные микротрубки-иголки прецизионного диаметра 4,6 мкм.

7.9.2. Монокристаллические нановолокна и спирали

Направленное травление и ускоренное отсоединение от подложки напряженных пленок открывают новые возможности в создании нанообъектов — плотных массивов нановолокон. Для практического применения в наномеханике, магнитоэлектронике, вакуумной электронике и материаловедении необходимы нановолокна не только из полимеров, но и из полупроводников и металлов. Нановолокна из твердых тел привлекательны, прежде всего, целым рядом важных для практики свойств: высокой электропроводностью (сверхпроводимостью), механическими и магнитными свойствами, термостойкостью, прочностью. В работе [116] описаны два принципиально разных способа получения нановолокон. Первый способ предполагает наноструктурирование выращенной тонкой пленки с помощью электронной или механической литографии и ее последующее отсоединение в селективном травителе (рис. 7.39). Второй — выращивание, с помощью селективной эпитаксии, массива тонкопленочных нанополосок и их последующее отсоединение от подложки (рис. 7.40).

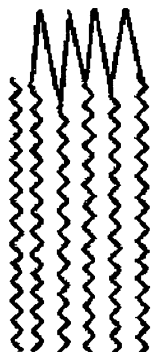
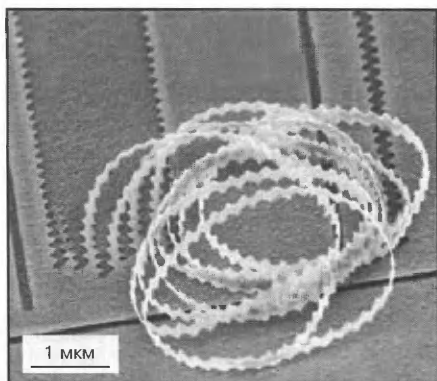
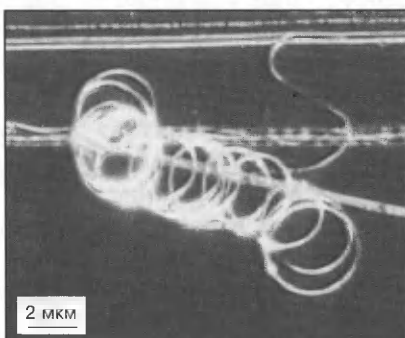


Рис. 7.39. СЭМ-изображения нановолокна SiGe/Si, образованного разрезанием тонкой бипленки SiGe/Si (5 нм/15 нм) с помощью электронной литографии [112]

Толщина и ширина такого SiGe/Si-нановолокна составляет 20 и 100 нм соответственно, а длина — ~200 мкм. Это результат для нановолокна, полученного из одной пленки, а современная эпитаксия позволяет на подложке выращивать тысячи слоев, что делает возможным массовое изготовление нановолокна из полупроводников или металлов длиной, сравнимой с диаметром подложки. В настоящее время диаметр подложек достигает 300 мм. Таким образом, на одной пластине можно получить 109 нановолокон длиной 300 мм. Подобные монокристаллические твердотельные (полупроводниковые, металлические) нановолокна, обладая основными свойствами стандартных нановолокон, имеют также еще и ряд достоинств — это, прежде всего, прецизионность, стойкость к внешней среде (температуре, давлению, свету и т. д.). Важно также, что из них можно формировать хорошо организованные массивы.

Рис. 7.40. SiGe/Si-нановолокно (5 нм/15 нм), созданное с помощью механической литографии [116]



7.9.3. Сборка сложных структур

Описанный выше подход также может быть с успехом применен для создания 3D-цилиндрических оболочек сложной конфигурации и других строительных блоков микро- и наноэлектромеханических систем [113, 115]. С помощью литографии на поверхности исходной пленки могут быть созданы мезоструктуры различной формы. При освобождении от подложки заданные фрагменты пленки, изгибаясь или сворачиваясь, преобразуются в оболочки сложной формы. При этом важно задать необходимое направление сворачивания пленки. В случае, если направленное сворачивание не детерминировано, мы получим результаты, подобные приведенным на рис. 7.41 и 7.42.

Развитие этого подхода позволило создать: наногфрированные квантовые системы с прецизионно контролируруемыми параметрами, КТ, молекулы из КТ, сверхрешетки, кристаллы, нановолокна и композиционные материалы на их основе, а также полупроводниковые, металлические и гибридные наноструктуры.

Сочетание ориентационно-зависимого травления жертвенных слоев с использованием плоскостной анизотропии механических свойств тонких пленок существенно расширяет возможности создания трехмерных объектов и их комплексов, таких как спирали с переменным шагом, кольца, перекрещивающиеся трубки, изогнутые кантилеверы с выступающими трубками-иголками и т. д. Высокая воспроизводимость технологического процесса, возможность массового изготовления прецизионных трубок и их точное позиционирование на подложке обеспечивают хорошую со-

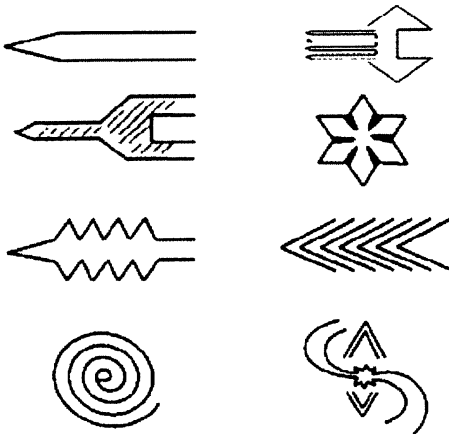


Рис. 7.41. Примеры разнообразных литографических рисунков, выполненных на напряженной SiGe-гетероструктуре с помощью электронной литографии [113]

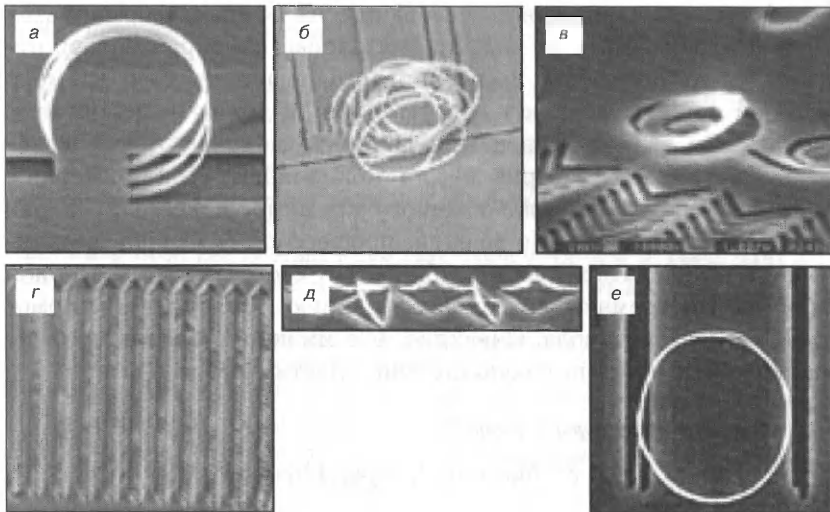


Рис. 7.42. СЭМ-изображения трехмерных оболочек из SiGe-пленок, полученных с использованием литографических рисунков, представленных на рис. 7.41 [113].

а — изогнутые полоски (кантилеверы); *б* — зубчатые полоски, свернутые в моток, *в* — изогнутая спираль Архимеда, *г* — массив иглол, подобных отдельным иглам (см рис 7.42, *д*), *д* — отдельные иглы; *е* — кольцо с вертикальными стенками

Радиус изгиба пленки 2 мкм, толщина пленки 30 нм

вместимость обоих методов с современной технологией изготовления кремниевых интегральных схем и микроэлектромеханических систем.

7.9.4. Альтернативный метод получения кремниевых самосвернутых структур

Исследователи из Иллинойского университета в г. Урбана-Шампейн нашли способ изготовления кремниевых нанотрубок, столь же гибких и мягких, как обычная резина [117]. Гибкие нанотрубки собираются методом осаждения наночастиц на электрически заряженную поверхность. Полученные таким образом структуры напоминают «миниатюрные свитки». Они могут использоваться в качестве катализаторов, управляемых лазерных резонаторов и даже деталей для изготовления нанороботов. Для создания гибких нанотрубок профессор S. Chaieb и его коллеги готовят спиртовую коллоидную суспензию кремниевых наночастиц диаметром не более 1 нм [115]. Прилагая к полученной смеси электрическое поле, осаждают наночастицы на поверхность

положительно заряженного основания, на котором формируется тонкая пленка. По мере высыхания пленка самопроизвольно отделяется от основания и сворачивается в нанотрубку, диаметр которой может составлять от 2 до 5 мкм, а длина — до 100 мкм. С помощью АСМ было показано [115], что модуль Юнга (показатель эластичности материала) для гибких нанотрубок примерно в 5000 раз ниже, чем для обычного кремния, и всего в 30 раз выше, чем у резины. По мнению профессора S. Chaieb, созданные в его лаборатории нанотрубки могут состоять из трехмерной сети частиц кремния, связанных в единую конструкцию с помощью атомов кислорода. Очевидно, что именно кислород придает нанотрубкам столь высокую степень пластичности.

Список литературы к главе 7

1. Edelberg E., Bergh S., Naone R. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. N 10 P. 1415–1417.
2. Furukawa S., Miyasato T. // *Jap J Appl Phys. Pt 2.* 1988 V 27 N 11 P L2207–L2209
3. Takagi H., Ogawa H., Yamazaki Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V 56 N 24 P. 2379–2380.
4. Chang C. S., Lue J. T. // *Thin Solid Films* 1995. V. 259 N 2 P 275–280.
5. Zhao X., Schoenfeld O., Aoyagi Y., Sugano T. // *Appl Phys. Lett* 1994 V. 65. N 10 P. 1290–1292
6. Tsu R., Shen H., Dutta M. // *Ibid* 1992. V. 60. N 1. P. 112–114
7. Zeman J., Zigone M., Rikken G. L. J. A., Martinez G. // *Solid State Commun.* 1995 V 96 N 7 P 503–506
8. Weng Y. M., Fan Zh. N., Zong X. F. // *Appl Phys Lett.* 1993 V 63 N 2 P. 168–170
9. Kuroda N., Matsuda Y., Nakajima S., Taketsu I. // *J. Appl. Phys.* 1995. V 78 N 5. P. 3520–3522
10. Brus L. E. // *J Chem Phys* 1984. V. 80 N 9 P. 4403–4409
11. Nayfeh M. H., Rao S., Barry N. et al // *Appl Phys. Lett* 2002 V 80 N 1. P 121–123
12. Belomoin G., Therrien J., Smith A. et al // *Ibid.* 2002. V. 80. N 5 P. 841–843.
13. Akcakir O., Therrien J., Belomoin G. et al // *Ibid.* 2000. V. 76 N 14. P. 1857–1859.
14. Nayfeh M. H., Akcakir O., Therrien J. et al. // *Ibid.* 1999. V. 75. N 26 P. 4112–4114
15. Nayfeh M. H., Barry N., Therrien J. et al. // *Ibid.* 2001. V. 78 N 8. P. 1131–1133.
16. Nayfeh M. H., Akcakir O., Belomoin G. et al // *Ibid* 2000 V. 77. N 25 P. 4086–4088.
17. Therrien J., Belomoin G., Nayfeh M. H. // *Ibid* N 11 P. 1668–1670
18. Belomoin G., Therrien J., Nayfeh M. H. // *Ibid* N 6. P. 779–781.
19. Thompson W. H., Yamani Z., AbuHassan L. H. et al // *Ibid.* 1998. V. 73 N 6. P 841–843.

20. *Thompson W. H., Yamani Z., AbuHassan L. H. et al.* // J Appl. Phys. 1996. V 80 N 9 P 5415–5421
21. *Yamani Z., Thompson W. H., AbuHassan L. H., Nayfeh M. H.* // Appl Phys Lett. 1997. V 70. N 25. P 3404–3406
22. *Тетельбаум Д. И., Трушин С. А., Михайлов А. Н. и др.* // Изв РАН. Сер физ. 2003 Т 67 № 2 С. 187–188.
23. *Yung Hoon Lee, Gerasimenko N. N., Corbett J. W.* // Phys Rev B — Solid State 1976 V. 14. N 10. P. 4506–4520
24. *Yung Hoon Lee* // Appl Phys Lett. 1998 V. 73. N 8. P 1119–1121.
25. *Kalinin V. V., Aseyev A. L., Gerasimenko N. N. et al* // Rad Eff 1980 V 48 P. 13
26. *Федина Л. И., Гутаковский А. К., Асеев А. Л.* // Изв вузов. Материалы электрон техники 2000. № 3. С 19–25
27. *Герасименко Н. Н.* // Тр Второго сов-амер семинара по ионной имплантации — Новосибирск, 1976.
28. *Абдуллин Х. А., Горелкинский Ю. В., Мукашев Б. Н., Токмолдин С. Ж.* // Тез. докл на Междунар. конф. «Кремний-2002» — Новосибирск, 2002.
29. *Матвеев Ю. А., Мордкович В. Н., Петров А. Н.* // ФТП 1980 Т 14 С. 1418–1420
30. *Kim J., Kirchhoff J., Wilkins J. W., Khan F. S* // Phys Rev Lett 2000 V. 84. N 3. P. 503–506.
31. *Kim J., Wilkins J. W., Khan F. S., Canning F. S.* // Phys. Rev. B — Solid State 1997 V 55. N 24 P 16186–16197
32. *Coomer B. J., Goss J. P., Jones R. et al* // Condensed Matters. 2001. V 13. N 1 P. L1–L7.
33. *Eaglesham D. J., Stolk P. A., Gossmann H.-J., Poate J. M.* // Appl. Phys. Lett 1994 V. 65 N 18 P. 2305–2307
34. *Stolk P. A., Gossmann H.-J., Eaglesham D. J. et al.* // J. Appl. Phys. 1997 V 81 N 9 P. 6031–6050.
35. *Zhang L. H., Jones K. S., Chi P. H., Simons D. S* // Appl. Phys Lett. 1995 V. 67 N 14 P. 2025–2027.
36. *Salisbury I. G., Loretto M. H.* // Philos Mag. A. 1979 V. 39. P. 317.
37. *Takeda S.* // Jap J. Appl. Phys. Pt 2 1991 V. 30 N 4A P. L639–L642.
38. *Kohyama M., Takeda S.* // Phys. Rev B — Solid State. 1992. V. 46. N 19 P. 12305–12315.
39. *Benton J. L., Halliburton K., Libertino S. et al.* // J Appl. Phys. 1998. V 84 N 9 P. 4749–4756
40. *Benton J. L., Libertino S., Kringhoj P. et al.* // Ibid 1997. V. 82 N 1. P 120–125.
41. *Jaraiz M., Gilmer G. H., Poate J. M., De la Rubia T. D.* // Appl Phys. Lett. 1996. V 68. N 3. P. 409–411.
42. *Cowern N. E. B., Mannino G., Stolk P. A. et al.* // Phys Rev. Lett. 1999 V. 82. N 22 P 4460–4463.
43. *Arai N., Takeda S., Kohyama M.* // Ibid 1997. V 78. N 22. P 4265–4268
44. *Kim J., Kirchhoff F., Aulbur W. G. et al.* // Ibid. 1999 V 83 N 10. P. 1990–1993
45. *Libertino S., Coffa S., Benton J. L.* // Phys Rev B — Solid State. 2001 V 63 N 19 Art. 195206

46. Герасименко Н. Н., Джаманбалин К. К., Медетов Н. А. Самоорганизованные структуры на поверхности и в объеме полупроводников. — Алматы · ЛЕМ, 2002. — 192 с.
47. Мудрый А. В., Патук А. И., Ларионова Т. П. и др. // Тр. Четвертой международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». — Минск, 2001. — С. 189.
48. Schmidt O. G., Denker U., Eberl K. et al. // Appl Phys. Lett. 2000. V. 77. N 26. P. 4341–4343.
49. Wai Lek N. G., Lourenco M. A., Gwilliam R. M. et al. // Nature. 2001 V. 410. N 6825. P. 192–194
50. Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. — Рига · Зинатне, 1985. — 244 с
51. Lalic N., Linnros J // J. Luminescence. 1999. V 80 N 1–4 P 263–267
52. Моден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников. — М. Мир, 1991. — 670 с.
53. Аморфные полупроводники / Под ред М Бродски — М · Мир, 1982. — 420 с.
54. Yuliang He, Chenzhong Yin, Guangxu Cheng et al. // J Appl. Phys 1994. V 75. N 2 P. 797–803
55. Голубев В. Г., Давыдов В. Ю., Медведев А. В. и др. // ФТТ 1997. Т 39. Вып 8 С 1348–1353
56. Голубев В. Г., Медведев А. В., Певцов А. Б. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41 Вып 1 С 153–158.
57. Павлов Д. А. Структурная модификация пленок кремния в процессе роста и легирования. Дис. .. докт. физ.-мат. наук. — Н. Новгород, 2001. — 344 с
58. Тетельбаум Д. И., Шенгуров В. Г., Шенгуров Д. В. и др // Поверхность Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1998. № 5. С 34
59. Тыщенко И. Е., Попов В. П., Талочкин А. Б. и др // ФТП. 2004 Т 38 Вып 1 С 111–116.
60. Zhao X, Schoenfeld O., Komuro S. et al // Phys. Rev. B — Solid State. 1994. V. 50 N 24. P 18654–18657.
61. Rückschloss M., Landkammer B., Vepřek S. // Appl Phys. Lett. 1993 V 63 N 11. P 1474–1476.
62. Morisaki H., Hashimoto H., Ping F. W. et al. // J Appl. Phys. 1993 V. 74. N 4. P 2977–2979.
63. Werwa E., Seraphin A. A., Chiu L. A. et al // Appl. Phys. Lett. 1994. V 64 N 14. P 1821–1823.
64. Zhang Q., Bayliss S. C., Hutt D. A. // Ibid. 1995 V. 66 N 15. P. 1977–1979.
65. Hummel R. E., Ludwig M. H., Chang S.-S. // Solid State Commun. 1995 V. 93. N 3. P. 237–241.
66. Shimizu-Iwajama T., Nakao S., Saitoh K. // Appl. Phys Lett 1994 V 65 N 14. P 1814–1816
67. Atwater H. A., Shcheglov K. V., Wong S. S. et al. // Mater Res Soc. Symp Proc. 1994 V 316. P. 409–420
68. Tyschenko I. E., Talochkin A. B., Kolesov B. A. et al. // Nucl Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. 2002 V 186 N 1–4 P. 329–333.

69. Popov V. P., Gutakovskii A. K., Safronov L. N. et al // Progress in SOI Structures and Devices Operating at Extreme Conditions / Ed by F. Balestra et al. — Dordrecht (Netherlands): Kulwer Acad Publ., 2002 — P. 269–288.
70. Han W., Yu J. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89 N 11 P. 6551–6553.
71. Wilson B. A. // Phys. Rev B — Solid State 1981. V 23. N 6. P. 3102–3105
72. Givargizov E. I., Stepanova A. N., Kiselev N. A., Muratova V. I. // Nanotechnologies in the area of physics chemistry and biotechnology: Fifth ISTS SAC Seminar — St. Peterburg, 2002. — P. 29–32
73. Wagner R. S., Ellis W. C. // Appl Phys. Lett. 1964. V. 4. N 5. P. 89–90.
74. Givargizov E. I. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1993 V 11. N 2. P 449–453.
75. Marcus R. B., Ravi T. S., Gmitter T. et al. // Appl Phys Lett. 1990. V 56 N 3 P. 236–238.
76. Dürkop T., Kim B. M., Fuhrer M. S. // J Phys.: Condens Matter 2004. V. 16. P. R553–R580
77. Алексеева О. // ПерсТ. 2005. Т. 12. Вып. 23. С 1–5
78. Dürkop T., Getty S. A., Cobas E., Fuhrer M. S. // Nano Lett. 2004. V. 4. P. 35–39
79. Вьюрков В. // ПерсТ. 2004. Т. 11. Вып. 4. С 2–4.
80. Chen Z., Appenzeller J., Knoch J. et al. // Nano Lett. 2005. V. 5. P 1497–1502
81. Сидоров А. А., Вьюрков В. В., Орликовский А. А. // Микроэлектроника. 2004. Т. 33. № 4. С. 243–255.
82. Tans S. J., Verschueren A. R. M., Dekker C. // Nature. 1998. V. 393. N 6680 P. 49–52.
83. Bandyopadhyay S., Cahay M. // Appl. Phys. Lett 2004 V 85 N 8. P 1433–1435.
84. Choi Y.-K., Lindert N., Xuan P et al. // Intern. electron devices meeting-2001. — Washington (DC), 2001. — Art. 19.1 P. 421–424.
85. Manohara H. M., Wong E. W., Schlecht E. et al. // Nano Lett 2005 V 5 P 1469–1474.
86. Wang S., Sellin P. // Appl. Phys Lett. 2005. V. 87. N 13 Art. 133117
87. Dujardin E., Derycke V., Goffman M. F. et al. // Ibid N 19. Art. 193107
88. Kuekes P. J., Stewart D. R., Williams R. S. // J. Appl. Phys. 2005 V 97. N 3 Art. 034301.
89. Yang B., Marcus M. S., Keppel D. G. et al // Appl. Phys Lett 2005 V 86. N 26. Art. 263107.
90. Besteman K., Lee J.-O., Wiertz F. G. M. et al. // Nano Lett 2003. V. 3 N 6 P. 727–730.
91. Li J., Papadopoulos C., Xu J. M. // Nature 1999. V. 402 P 253–254.
92. Perkins B. R., Wang D. P., Soltman D. et al // Appl Phys. Lett. 2005 V. 87. N 12. Art. 123504
93. Perepichka D. F., Rosei F. // Small 2006. V. 2. N 1. P 22–25
94. Iijima S. // Nature 1991. V. 354. P. 56–58.
95. Fagan S. B., Baierle R. J., Mota R. et al. // Phys Rev B — Solid State 2000 V 61. P. 9994–9996.
96. Seifert G., Köhler Th., Urbassek H. M. et al // Phys. Rev. B — Solid State 2001 V. 63. N 19. Art. 193409.

- 97 Zhang M., Kan Y. H., Zang Q. J. et al // Chem Phys Lett. 2003. V 379 N 1-2 P 81-86.
- 98 Bai J., Zeng X. C., Tanaka H., Zeng J. Y. // Proc Nat. Acad. Sci USA 2004. V. 101 N 9. P 2664-2668
99. Zhang R. Q., Lee A. T., Law C. K et al. // Chem. Phys. Lett 2002 V 364 P 251-258
100. Matsumoto H., Kyushin S., Unno M., Tanaka R. // J. Organometallic Chem 2002 V 611 N 1-2. P. 52-63
- 101 Sha J., Niu J., Ma X et al. // Adv. Mater 2002 V 14 N 17. P. 1219-1221
- 102 Schmidt O. G., Eberl K. // Nature. 2001 V. 410 N 6825 P 168-169
103. Jeong S. Y., Kim J. Y., Yang H. D. et al // Adv. Mater 2003 V. 15. N 14. P. 1172-1176
- 104 Chen Y.-W., Tang Y.-H., Pei L.-Z., Guo C. // Ibid 2005. V. 17. N 5 P 564-567.
- 105 Tang Y.-H., Pei L.-Z., Chen Y.-W., Guo C. // Phys Rev. Lett. 2005. V 95 N 11 Art 116102
106. De Crescenzi M., Castrucci P., Scarcelli M. et al. // Appl Phys. Lett. 2005. V 86. N 23. Art. 231901.
- 107 Castrucci P., Scarcelli M., De Crescenzi M. et al // Thin Solid Films. 2006. V. 508. N 1-2 P. 226-230
108. Hertel T., Walkup R. E., Avouris Ph. // Phys. Rev. B — Solid State 1998. V. 58. N 20. P. 13870-13873
- 109 Castrucci P., Scarselli M., De Crescenzi M. et al. // Appl Phys. Lett. 2004 V. 85. N 17. P. 3857-3859.
- 110 Songmuang R., Jin-Phillipp N. Y., Mendach S., Schmidt O. G. // Appl. Phys Lett. 2006. V 88. N 2 Art 021913
- 111 Golod S. V., Prinz V. Ya., Mashanov V. I., Gutakovskiy A. K. // Thin Solid Films 2005. V. 489 N 1-2. P 169-176.
- 112 Prinz V. Ya. // Microelectronic Eng. 2003. V. 69. N 2-4. P. 466-475.
113. Принц В. Я. // Изв. вузов. Физика 2003 Т 46 Вып. 6. С. 35-43.
- 114 Prinz V. Ya. // Physica E 2004 V 23 P. 260-268.
115. Prinz V. Ya., Grutzmacher D., Beyer A. et al. // Nanotechnology. 2001. V. 12. P. 399-402
116. Prinz V. Ya. // Nanoengineered Nanofibrous Mater. / NATO-Advance Study Institute (ASI). — Antalya (Turkey), 2003 — P. 47-64
117. Chateb S., Nayfeh M. H., Smith A. D. // Appl Phys. Lett. 2005 V. 87 N 6. Art 062104.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Si, СФОРМИРОВАННЫЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ В ПЛЕНКАХ SiO₂

Наиболее «органичным» для кремниевой технологии материалом являются термические оксиды SiO₂. Отсюда — естественное желание синтезировать КТ в термических оксидах. В последнее десятилетие этой проблеме посвящены многочисленные исследования, поток которых продолжает нарастать. Опубликованы десятки работ, показывающие возможность синтеза слоев SiO₂ с КТ Si, которые обладают ФЛ при комнатной температуре в видимом и ближнем ИК-диапазонах. Наибольшее количество исследований посвящено изучению ФЛ в области 1,5–1,7 эВ, приписываемой собственно КТ. Высокое удельное сопротивление SiO₂ приводило к известным трудностям по реализации ЭЛ. Однако эти трудности в настоящее время преодолены. В то же время прозрачность SiO₂ в видимом и ближнем ИК-диапазонах обуславливает большие возможности для применения такой системы в оптоэлектронике.

Идеология создания люминесцирующих квантово-размерных материалов на чисто кремниевой основе может быть распространена и на случай аморфных слоев кремния с нановключениями кристаллического кремния.

8.1. Нанокристаллы Si и Ge в SiO₂, полученные без применения ионной имплантации

На сегодняшний день разработаны и реализованы различные неимплантационные методы получения наносистем типа КТ Si в SiO₂ (SiO₂ : Si) и КТ Ge в SiO₂ (SiO₂ : Ge) [1–32]. Каждый из методов обладает своими преимуществами и недостатками.

Общим для этих методов является то, что избыток Si (или Ge), который и служит материалом для формирования КТ, создается в процессе самого синтеза слоев SiO_2 , а КТ образуются либо непосредственно при синтезе, либо в результате последующего отжига. Методы отличаются в основном способом нанесения слоев. Основным методом диагностики получаемых пленок служит метод ФЛ. Поскольку ранее для пористого кремния было установлено, что признаком присутствия нанокристаллов является пик ФЛ в районе 1,5–1,7 эВ [33, 34], этот признак обычно используют и для идентификации нанокристаллов Si в пленках SiO_2 . Для системы $\text{SiO}_2 : \text{Ge}$ максимум ФЛ соответствует энергии $E = 2,2+2,4$ эВ. Кроме того, наблюдаются и другие пики ФЛ, природа которых интерпретируется по-разному.

В работах [1, 2] нанокристаллические кремниевые пленки получали методом высокочастотного магнетронного распыления составной мишени $\text{SiO}_2 + \text{Si}$ (рис. 8.1). Состав пленок регулировали путем изменения соотношения площадей, занятых на мишени кремнеземом SiO_2 и кремнием. Нанесенные пленки представляли собой аморфный нестехиометрический оксид SiO_x ($x < 2$), содержащий избыточный кремний в виде кристаллических и аморфных кластеров, а также твердого раствора Si в SiO_2 . В работе [1] исследовали спектры ФЛ, рамановского рассеяния (РР) и оптического пропускания пленок в зависимости от условий их получения. После осаждения спектры РР содержали сигнал как от аморфной фазы кремния, так и от нанокристаллов. В спектре ФЛ наблюдали пик с максимумом при $\lambda \approx 600$ нм. Отжиг в кислороде

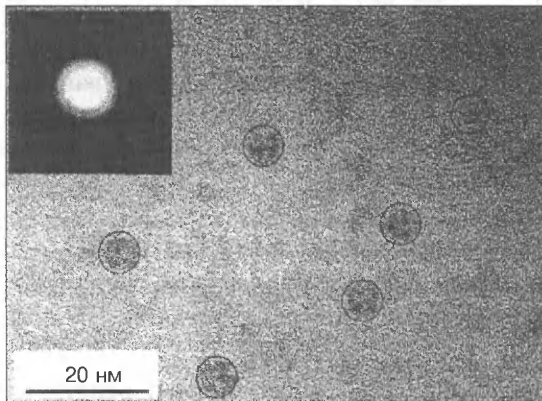


Рис. 8.1. ПЭМВР-изображение и картина дифракции (вставка) системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$, сформированной путем магнетронного распыления [2]. Темные области округлой формы (выделены окружностями), расположенные на более светлом фоне (SiO_2), — нанокристаллические включения Si

полученных в вакууме образцов приводит к изменению спектров ФЛ. Характер и величина этих изменений сильно зависят от концентрации избыточного кремния (Y). Величину Y определяли как отношение площадей распыляемых участков мишени, занимаемых кремнием и SiO_2 . Для образцов с $Y = 0,5$ после отжига при температуре 800°C (в течение 1 мин) пик ФЛ смещается в зеленую область спектра (максимум при $\lambda \approx 520$ нм) с одновременным увеличением интенсивности ФЛ (в некоторых образцах отмечен рост интенсивности на два порядка). Для образцов с $Y = 0,75$ после отжига в таком же режиме пик ФЛ сдвигается в красную область спектра (максимум при $\lambda \approx 750$ нм). После отжига при 900°C в течение более 10 мин во всех образцах, независимо от значения Y , происходит сдвиг максимума ФЛ в красную область спектра. Эти закономерности авторы объясняют следующим образом. Пограничный слой между нанокристаллами Si и матрицей SiO_2 содержит большое количество оборванных связей типа O— и Si— и при некоторых режимах является аморфным. Этот слой существенно влияет на спектры ФЛ и темп безызлучательной рекомбинации. В малых нанокристаллах интенсивность ФЛ оказывается особенно низкой. Отжиг приводит к рекристаллизации границы раздела между нанокристаллами и SiO_2 , в результате чего увеличивается эффективность излучательной рекомбинации. Это увеличение более всего проявляется в нанокристаллах с малыми размерами, ответственных за коротковолновую ФЛ. В итоге после кратковременного отжига образцов с $Y = 0,5$ спектр ФЛ сдвигается в коротковолновую область. Кроме того, коротковолновый сдвиг спектра ФЛ в образцах с малым значением Y может быть вызван коалесценцией. Нанокристаллы с радиусом $R < R_c$ (где R_c — критический радиус зародыша) должны растворяться, а при $R > R_c$ — расти. В этом случае при кратковременном отжиге радиус областей с $R < R_c$ уменьшается, обуславливая повышение энергии квантования и смещение положения максимума ФЛ в сторону более коротких длин волн. Эффективность этого процесса тем выше, чем больше нанокристаллов, ответственных за ФЛ, подчиняется условию $R < R_c$, т. е. когда больше значение R_c . Критический радиус зародыша больше, если степень пересыщения твердого раствора низка, т. е. когда величина Y мала. При больших значениях Y степень пересыщения твердого раствора выше, и, следовательно, критический радиус мал. При этом большая часть нанокристаллов, отвечающих за ФЛ, удовлетворяет условию $R > R_c$. Тогда даже непродолжительный отжиг приводит к быстрому росту нанокристаллов,

в результате чего происходит сдвиг спектра ФЛ в длинноволновую область, как и при длительных отжигах пленок с малым значением Y .

В работе [2] различными методами исследовали образцы, полученные аналогичным методом, в зависимости от значения параметра x ($1,0 \leq x \leq 2,0$) и температуры отжига. До отжига такие пленки имели аморфную структуру. После отжига при 1000°C (1 ч) в атмосфере азота методом рентгеновской дифракции установлено наличие кристаллического кремния со средним размером $4,5\text{--}5,0$ нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМВР. Выявлены три полосы ФЛ: с максимумами 285 и 460 нм, обусловленные дефектами (нейтральной вакансией кислорода V_{O} или координированным кремнием), и $700\text{--}800$ нм — нанокристаллами Si. Авторы объясняют эту люминесценцию следующим образом: в результате осаждения образуются дефекты, связанные с недостатком кислорода (предшественники дефектов, подобных E-центрам), которые вносят вклад в обнаруженную ФЛ с максимумами 285 и 460 нм. В случае осаждения стехиометрических пленок диоксида кремния под действием отжига сетка SiO_2 восстанавливается, и люминесценция исчезает. В отличие от этого отжиг при такой же температуре субстехиометрических пленок SiO_x с небольшим избытком кремния (соответствующим $1,9 < x < 2,0$) ведет к увеличению концентрации дефектов, связанных с недостатком кислорода, и, как следствие, усилению люминесценции в синей и ультрафиолетовой областях спектра. Другим (конкурирующим) процессом при отжиге в этом случае является сегрегация избыточного кремния в процессе отжига в аморфные кластеры и нанокристаллы кремния. Этот процесс наиболее эффективен при высоких концентрациях избыточного кремния ($1,0 < x < 1,9$), когда наблюдали смещение пика люминесценции в красную область спектра с увеличением концентрации избыточного кремния вследствие увеличения размеров Si-нанокристаллов. Однако при помощи электронной микроскопии установлено, что нанокристаллы кремния присутствуют только для значения параметра $x = 1,0$, поэтому авторы допускают, что длинноволновая люминесценция, особенно для $1,0 < x < 1,9$, могла быть вызвана не только нанокристаллами, но и другими центрами.

В работах [4, 13, 15] показана возможность получения системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ посредством плазмохимического газофазового осаждения из SiH_4 с последующим термическим отжигом. При этом нановключения кремния образуются только после отжига при температурах $750\text{--}950^\circ\text{C}$ [4]. Методом рентгеновской дифракции

установлено наличие в SiO_2 нанокристаллов кремния размером 1,0–3,5 нм, обладающих ФЛ [13]. Исследованы ВАХ полученных структур, которые имели ступенчатый характер, что связывают с дискретным резонансным туннелированием через нанокристаллы кремния. В работе [15], кроме исследований системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ методами КРС и ПЭМВР, показана возможность получения ЭЛ. ЭЛ имела два, а иногда три характерных спектральных пика в энергетическом диапазоне от 1,5 до 5,0 эВ. С увеличением электрического поля происходит увеличение интенсивности ЭЛ, особенно для высокоэнергетических пиков ($>2,0$ эВ). Эти явления, по мнению авторов работы [15], связаны с перемещениями носителей заряда между нановключениями. В более сильных электрических полях электроны могут заполнять высокие дискретные уровни КТ Si прямым туннелированием от одного нанокристалла к другому. С уменьшением концентрации нановключений и температуры отжига квантовый выход ЭЛ уменьшается. Установлено, что электронная проводимость доминирует над дырочной. Это может быть обусловлено асимметрией высоты энергетического барьера в контакте SiO_2 с металлом или полупроводником: энергетический барьер для электронов (3,2 эВ) меньше, чем для дырок (5,0 эВ) [15]. Однако для излучательной рекомбинации необходимо наличие дырки в валентной зоне КТ. Предполагается, что дырки могут создаваться «горячими» электронами путем ударной ионизации. Хотя пики ЭЛ явно связаны с нанокристаллами кремния, окончательно не доказано, что они обусловлены излучательными переходами между уровнями размерного квантования зоны проводимости и валентной зоны КТ. Авторы работы [15] отмечают, что энергетические уровни, связанные с дефектами на границе раздела «нанокристалл/ SiO_2 », также могут принимать участие в ЭЛ.

В работе [3] исследовали ФЛ системы «нановключения Ge в матрице SiO_2 », полученной методом CVD и последующего отжига. Вначале на подложке кремния путем осаждения формировали германосиликатное стекло. В качестве источников использовали соединения $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$. Температуру подложки поддерживали постоянной (415 °С). Пары этих соединений пропускали через атмосферу озона O_3 , а затем осаждали на подложке. После этого образцы отжигали при 700–800 °С в атмосфере азота в течение 1–2 ч. Проведенные оценки с использованием экспериментальных данных по ФЛ (максимум при $\lambda \approx 580$ нм) и РР показали, что размеры нановключений Ge в матрице SiO_2 составляют 4–6 нм.

Разработан метод формирования системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ путем МЛЭ совместно с ионной имплантацией кислорода [16–18]. В качестве подложки применяли кремний. Имплантацию кислорода осуществляли с энергией 25 кэВ и дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ во время эпитаксии. Температура подложки составляла 700 °С. Затем образцы отжигали при температуре 1280 °С. Методом ПЭМВР при числе циклов осаждения и имплантации, равном пяти, установлено наличие ориентированных нановключений кремния с размерами порядка 5 нм (рис. 8.2), что согласуется с расчетными данными, полученными с использованием измерений спектров ФЛ: пик при $\lambda \approx 770 \text{ нм}$ [18].

Разработана методика получения нанокристаллов Ge с помощью химического (золь-гельного) метода [14]. Тонкие пленки оксида германия формировали нанесением золь гидратированного оксида на вращающиеся кварцевые подложки с последующей сушкой слоев на воздухе. После высушивания пленки подвергали термической обработке в потоке водорода в течение 1 ч. Морфологию и фазовый состав полученных образцов изучали методами электронной микроскопии и рентгенографии. Оказалось, что при температуре обработки $> 400 \text{ °С}$ за счет процессов термовосстановления образуются наночастицы германия размером 15–20 нм. С ростом температуры термообработки размеры нанокристаллов увеличиваются.

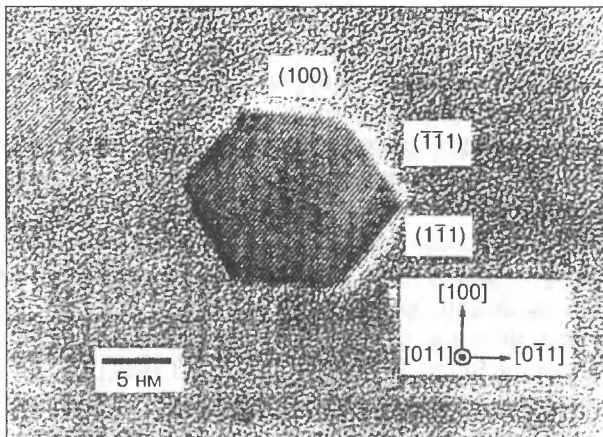


Рис. 8.2. Электронно-микроскопическое изображение системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$, полученной методом МЛЭ совместно с имплантацией кислорода [17]. В центре рисунка на фоне матрицы SiO_2 расположено высокоориентированное шестигранное нанокристаллическое включение кремния. При этом в нановключениях достаточно хорошо выделяются упорядоченные атомные плоскости

Из изложенного выше следует, что для образования развитых нанокристаллических включений кремния или германия в SiO_2 (независимо от метода получения) необходима термическая обработка, температура и длительность которой зависят от условий и метода формирования. При этом максимум ФЛ, характеризующий кристаллические нановключения, расположен в области 1,5–1,7 эВ для системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ и 2,2–2,4 эВ для $\text{SiO}_2 : \text{Ge}$. Однако природа подобной ФЛ еще не вполне установлена; по мнению различных авторов, это либо излучательные переходы с участием уровней границы раздела «нанокристалл/ SiO_2 », либо излучательная рекомбинация между уровнями размерного квантования зоны проводимости и валентной зоны КТ. При отсутствии или недостаточности термической обработки нановключения имеют вид «нефазовых» кластеров и являются аморфными, люминесцирующими в оранжевой области спектра (см. также п. 1.2.3) или вообще не формируются. Остальные полосы ФЛ приписывают дефектам, возникающим в процессе синтеза систем $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ или $\text{SiO}_2 : \text{Ge}$ или уже присутствовавшим в исходной матрице. Ближайшая к полосе ФЛ, связанной с нанокристаллами Si и (или) Ge в SiO_2 , является ФЛ с максимумом 1,9 эВ, которая, по-видимому, обусловлена дефектами (E' -центрами).

Отметим также, что описанные ранее методы получения структур $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Ge}$ весьма чувствительны к различным факторам (вакууму, температуре подложки, скорости потока), что влияет на эффективность формирования КТ и затрудняет установление механизмов, описывающих процессы формирования нанокристаллов. Поэтому необходимо особое внимание уделить методу получения структур $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Ge}$, менее критичному к режимам формирования КТ кремния и (или) германия в SiO_2 и более эффективному с точки зрения увеличения плотности КТ. Таким методом является ионная имплантация.

8.2. Нанокристаллы Si и Ge в SiO_2 , полученные методом ионной имплантации

Одним из перспективных методов создания систем $\text{SiO}_2 \cdot \text{Si}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Ge}$ является ионная имплантация ионов кремния и германия в SiO_2 [5–12, 19–32, 35, 36]. В этом случае нанокристаллы размером 2–6 нм (рис. 8.3) образуются в имплантированных слоях SiO_2 в процессе распада из пересыщенного твердого раствора после высокотемпературной обработки (температура отжига $T_{\text{отж}} = 1000$ °С и выше).

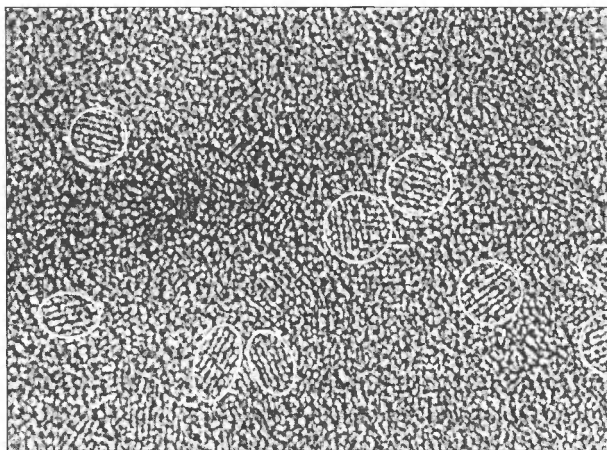


Рис. 8.3. ПЭМВР-изображение системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$, полученной методом ионной имплантации [19] На фоне разупорядоченной матрицы SiO_2 выделяются включения с упорядоченными атомными плоскостями — нанокристаллы Si (выделены окружностями)

Ионная имплантация является наиболее контролируемым, производительным и экспрессным методом введения примесей в твердое тело. Причем она позволяет вводить необходимое количество примеси (независимо от предела растворимости) при комнатной температуре и регулировать степень пересыщения твердого раствора.

В работе [20] методом Монте-Карло моделировали формирование нанопреципитатов кремния непосредственно в процессе имплантации. Показано, что уровень легирования SiO_2 кремнием, необходимый для формирования нанокристаллов, соответствует концентрации избыточных атомов кремния $> 10^{21} \text{ см}^{-3}$, когда расстояние между атомами примеси уменьшается до значения $< 1 \text{ нм}$ [19, 20]. При этом образуются «нефазовые» выделения Si. Далее моделировали эволюцию структуры в процессе термического отжига. С повышением температуры отжига стремление к минимизации энергии заставляет ветвящиеся кластеры стягиваться в компактные аморфные преципитаты, имеющие четкую фазовую границу, а при дальнейшем увеличении температуры термообработки благодаря коалесценции и диффузии атомов Si преципитаты становятся стабильными нанокристаллами [20].

Несмотря на многочисленные публикации, касающиеся свойств системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$, полученной методом ионного легирования SiO_2 кремнием, остаются вопросы, на которые нет точного ответа. Одним из важнейших вопросов, как и отмечалось ранее, является

вопрос о механизме люминесценции. Еще раз отметим, что на этот счет имеются две точки зрения: излучение обусловлено рекомбинацией носителей заряда либо через уровни размерного квантования в соответствующих зонах, либо через состояния на границе раздела «нанокристалл/ SiO_2 » (рис. 8.4). Пик ФЛ, связанный с развитыми кристаллическими нановключениями кремния в SiO_2 , находится в области 1,5–1,7 эВ.

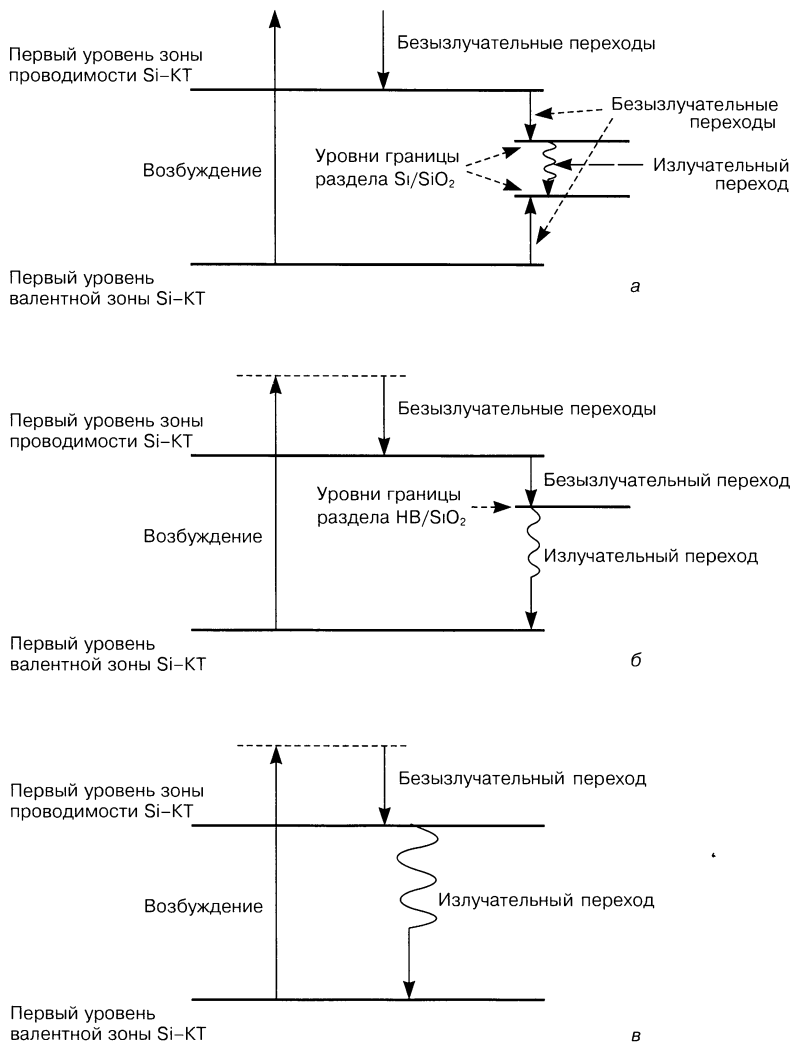


Рис. 8.4. Энергетические диаграммы возможных механизмов ФЛ в системе SiO_2 Si

Одной из первых публикаций, касающихся исследования свойств системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$, полученной методом ионной имплантации с последующим отжигом, была работа [5]. Обнаружено, что после имплантации в плавленный кварц ионов Si^+ с энергией $E = 1 \text{ МэВ}$ и дозами $\Phi_{\text{Si}} = (1\div 4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и последующего отжига при $T_{\text{отж}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ в спектре ФЛ присутствует полоса с максимумом $1,7 \text{ эВ}$ (полоса А). Эту ФЛ связывают с присутствием в SiO_2 нанокристаллов кремния размером $3\text{--}5 \text{ нм}$, наличие которых подтверждено методом КРС. С ростом дозы интенсивность ФЛ увеличивается, а положение максимума остается практически постоянным. Данный факт может быть вызван или увеличением концентрации нановключений (нанокристаллов) без существенного изменения их размеров, или тем, что ФЛ возникает за счет рекомбинации на границе раздела «нанокристалл/матрица SiO_2 » (см. рис. 8.4, а). Мы придерживаемся второй точки зрения, аргументируя ее тем, что в противном случае при увеличении концентрации избыточного кремния должен происходить рост размеров нанокристаллов, что, в свою очередь, должно приводить к сдвигу пика ФЛ в более длинноволновую область спектра [37].

В работах [23, 24] объектами исследований являлись пленки SiO_2 , термически выращенные на подложке кремния. После имплантации ионов Si^+ ($E = 180 \text{ кэВ}$ и $\Phi_{\text{Si}} = (1\div 20) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) образцы отжигали при температуре $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $2\text{--}8 \text{ ч}$. Установлено, что с ростом дозы в указанных пределах сначала происходит увеличение интенсивности полосы А вплоть до дозы 10^{17} см^{-2} , причем положение пика ФЛ практически не меняется, а затем интенсивность ФЛ падает с одновременным смещением максимума ФЛ от $1,72$ до $1,48 \text{ эВ}$. По-видимому, подобное поведение спектров ФЛ можно было бы связать с тем, что до дозы 10^{17} см^{-2} увеличивается концентрация нановключений, а затем растут их размеры, вследствие чего уменьшается энергия излучательной рекомбинации между уровнями размерного квантования в зоне проводимости и валентной зоне КТ Si. Однако размер КТ должен зависеть как от концентрации избыточных атомов кремния, т. е. от дозы, так и от времени отжига [23]. Эксперименты показали, что с ростом времени отжига от 2 до 8 ч происходит только рост интенсивности ФЛ, а положение пика ФЛ остается постоянным. Исходя из полученных экспериментальных данных, авторы работ [5, 23, 24] считают, что ФЛ происходит по схеме, приведенной на рис. 8.4, а. Согласно этой модели, уровни размерного квантования в КТ играют основную роль в процессах возбуждения носителей, а излучатель-

ная рекомбинация осуществляется через энергетические состояния на границе раздела «нановключения/ SiO_2 ». По мере увеличения дозы имплантированного кремния растут концентрация (плотность) нановключений и их средний размер. Если плотность нановключений достаточно велика, то происходит возрастание взаимодействия между соседними нановключениями, что, в свою очередь, приводит к изменению положения энергетических уровней на границе раздела «нановключения/матрица», через которое происходит излучательная рекомбинация носителей заряда. Следствием этого является сдвиг максимума в спектрах ФЛ. Если при данной энергии возбуждения сечение захвата носителей нановключений одинаково, то интенсивность ФЛ зависит от числа нановключений и (или) эффективности ФЛ (вероятности излучательных переходов). Поэтому первоначально интенсивность ФЛ по мере увеличения дозы имплантированного кремния до $\Phi_{\text{Si}} = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ растет. Уменьшение же интенсивности ФЛ при дальнейшем увеличении дозы может быть связано со следующими причинами [24]:

1. С ростом размеров КТ в результате сдвига уровней размерного квантования энергия перехода носителей заряда из валентной зоны в зону проводимости (энергия возбуждения) для части КТ становится меньше, чем энергия эмиссии.

2. Взаимодействие между КТ воздействует на вероятность излучательных переходов.

3. По мере возрастания размеров КТ происходит уменьшение отношения площади границ раздела «нановключение/ SiO_2 » к объему, что фактически означает уменьшение числа КТ.

При увеличении температуры подложки в процессе легирования ($\Phi_{\text{Si}} = 10^{17} \text{ см}^{-2}$) от комнатной до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит сдвиг положения максимума ФЛ на $0,3 \text{ эВ}$ в сторону меньших энергий. Такой результат объясняется следующим образом. Образцы, имплантированные при более высоких температурах, содержат большее количество центров нуклеации [24]. Результатом этого является возрастание концентрации нанокристаллов, а следовательно, увеличение взаимодействия между соседними нановключениями, что и приводит к сдвигу положения пика ФЛ.

Похожей точки зрения относительно природы ФЛ придерживаются и авторы работ [6, 7, 25]. Но, в отличие от авторов работ [5, 23, 24], они полагают, что излучательные переходы происходят с участием одного уровня (расположенного ближе к зоне проводимости КТ) на границе раздела «нановключение/ SiO_2 » (см. рис. 8.4, б).

В работах [7, 25] для приготовления образцов использовали двойную имплантацию ионов кремния с энергиями 100 и 200 кэВ и суммарной дозой 10^{17} см⁻², температура подложки составляла 508 °С. Затем образцы отжигали при температурах 1200 (1 с) и 400 °С (0,5 ч). Вывод о том, что за ФЛ (пик при $\lambda \approx 730$ нм) отвечает механизм, схема которого показана на рис. 8.4, б, сделан на основе следующих экспериментальных данных:

- энергия излучательных переходов меньше, чем ожидаемая, согласно расчетам, в случае излучательных переходов между уровнями размерного квантования зоны проводимости и валентной зоны;

- зависимость интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждения носит сублинейный характер, тогда как в случае рекомбинации между уровнями размерного квантования эта зависимость должна быть линейной [7];

- меньший температурный сдвиг пика ФЛ по сравнению с изменением ширины запрещенной зоны массивного Si также указывает на рекомбинацию через состояния на границе раздела «нанокристалл/SiO₂»;

- время затухания ФЛ, согласно расчету, составляет ~ 100 мс, что значительно больше экспериментальных данных.

В работах [8, 26] исследовали влияние водородной пассивации на интенсивность ФЛ системы SiO₂ : Si, связанной с нанокристаллами. В этом случае имплантацию ионов кремния осуществляли с $E = 50$ кэВ и $\Phi_{\text{Si}} = (1+5) \cdot 10^{16}$ см⁻². Постимплантационный отжиг проводили в течение 10 мин при температурах от 400 до 1200 °С и в интервале времени 10–320 мин при постоянной температуре 1000 °С. Водородную пассивацию выполняли путем низкоэнергетической имплантации дейтерия ($E = 600$ эВ с дозой $3 \cdot 10^{15}$ см⁻²) с последующим отжигом при температурах < 500 °С. Интенсивность ФЛ, которую приписывают [8, 26] излучательным переходам между уровнями размерного квантования валентной зоны и зоны проводимости КТ Si (см. рис. 8.4, в), при дополнительном внедрении водорода увеличивается более чем в 10 раз. Это, вероятно, обусловлено пассивацией оборванных связей на границе раздела «нанокристалл/SiO₂», служащих центрами безызлучательной рекомбинации. Время затухания ФЛ, полученное из эксперимента, хорошо согласуется с теоретическими расчетами для нанокристаллов Si размером ~ 3 нм и составляет ~ 0,63 мс. С увеличением температуры и времени отжига, в отличие от данных работ [23, 24], происходит смещение пика ФЛ в ИК-область спектра (от 1,75 до 1,48 эВ),

что имеет место также при увеличении дозы имплантации. Это может быть вызвано увеличением размеров КТ, вследствие чего изменяется и расстояние между уровнями размерного квантования валентной зоны и зоны проводимости КТ, ответственными за испускание светового излучения. Нужно отметить, что при дополнительной имплантации водорода также необходим термический отжиг при определенной температуре. Если превысить этот температурный предел, то водород будет испаряться, и эффективность пассивации в этом случае будет ослаблена. Например, при отжигах при температуре более 400 °С интенсивность ФЛ в системе $\text{SiO}_2 : \text{Si}$, дополнительно облученной H^+ , начинает уменьшаться [8].

В работе [10] показано, что после имплантации ионов кремния в пленки SiO_2 с $E = 160$ кэВ, $\Phi_{\text{Si}} = (0,3+3,0) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $T_{\text{отж}} > 1000$ °С полоса ФЛ 1,7 эВ присутствует только после высокотемпературных отжигов и при самой большой дозе имплантации кремния ($3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). При отжиге имплантированных пленок менее 0,5 ч при $T_{\text{отж}} = 1000$ °С интенсивной полосы ФЛ с максимумом 1,7 эВ не наблюдается. С увеличением времени отжига от 0,5 до 5,0 ч при $T_{\text{отж}} = 1000$ °С появляется свечение в районе полосы А, интенсивность которого возрастает при дальнейшем увеличении времени отжига.

Кроме ФЛ, в системе $\text{SiO}_2 : \text{Si}$, полученной методом ионного легирования, наблюдали и ЭЛ [22]. В работе [22] исследовали фотодиод, созданный на основе системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ (толщину слоя варьировали от 12,0 до 100,0 нм) на подложке кремния p -типа проводимости. Систему $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ в этом случае получали путем имплантации ионов кремния в SiO_2 ($E = 150$ кэВ, $\Phi_{\text{Si}} = (0,3+3,0) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) и последующего отжига при 1100 °С (1 ч). Поверх слоя с КТ Si наносили инжектирующий слой (~ 300 нм) из поликремния, легированного фосфором, который прозрачен в области энергий < 2 эВ (коэффициент поглощения не превышал 0). Наличие пика ЭЛ при 1,55 эВ связывают с излучательными переходами при участии уровней размерного квантования зоны проводимости и валентной зоны КТ, при этом интенсивность ЭЛ на порядок ниже, чем в случае пористого кремния [22]. Зависимость ЭЛ от времени носит экспоненциальный характер, со временем затухания люминесценции ≈ 10 нс и ≈ 10 мкс, характерным для ФЛ системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$.

Кроме полосы ФЛ с максимумом 1,5–1,7 эВ, в системе $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ наблюдали еще одну полосу ФЛ при $E \approx 1,9$ эВ (полоса Б). В работе [5] обнаружено, что после имплантации в плавленый кварц

ионов Si^+ ($E = 1 \text{ МэВ}$, $\Phi_{\text{Si}} = (1+4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) и последующего отжига при $T_{\text{отж}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ в спектре ФЛ имеется полоса Б. Эту полосу ФЛ связывают с присутствием дефектов (E' -центров), образовавшихся в процессе облучения [5], что также подтверждается результатами исследований [38]. Интенсивность этой полосы уменьшается с ростом температуры отжига, практически снижаясь до нуля при $T_{\text{отж}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, что вызвано отжигом дефектов (нейтральная вакансия кислорода или дважды координированный атом кремния).

То, что происхождение полосы Б связано с дефектами, подтверждено и в работах [8, 26] уменьшением ее интенсивности при водородной пассивации.

Аналогичную полосу ФЛ ($E \approx 1,9 \text{ эВ}$) в системе $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ наблюдали в работах [9, 10] при имплантации ионов кремния в пленки диоксида кремния на кремниевой подложке ($E = 150 \text{ кэВ}$, $\Phi_{\text{Si}} = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $T_{\text{отж}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 мин, 2 ч). Однако в отличие от работы [5], в отсутствие пассивации полоса Б сохраняется при отжиге, по крайней мере, до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 мин) [9]. Авторами работы [9] предложена другая интерпретация полосы ФЛ при 1,9 эВ. Положение максимума полосы Б не зависит от температуры измерения, как это должно было быть для переходов между уровнями размерного квантования в зоне проводимости и валентной зоне вследствие зависимости ширины запрещенной зоны от температуры. Авторы работы [9] полагают, что, по крайней мере, один из уровней, связанный с излучением 1,9 эВ, локализован не непосредственно в нанокристаллах, а на туннельно-близком расстоянии (расстоянии, на котором существенно туннелирование) или на границе раздела между Si и SiO_2 .

В работах [10, 11], в отличие от других работ, кроме указанных полос ФЛ, обнаружено свечение в голубой области спектра с максимумом $E \approx 2,8 \text{ эВ}$ (полоса В) и поглощение при 5,0 эВ. (В работе [10] имплантацию кремния проводили с $E = 160 \text{ кэВ}$ и $\Phi_{\text{Si}} = (0,3+3,0) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, затем образцы отжигали при $T_{\text{отж}} > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). С увеличением времени отжига от 0,5 до 5,0 ч при $T_{\text{отж}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность полосы В практически не изменялась. При повышении $T_{\text{отж}}$ от 1000 до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ происходило небольшое увеличение интенсивности ФЛ полосы В, а максимум при этом смещался в более длинноволновую область спектра. ФЛ в голубой области спектра связывают с присутствием нанокристаллов очень малого размера или цепочек (фракталов), состоящих из атомов кремния [10, 11]. Подобные выделения способны затем стягиваться в зародыши фазы аморфного кремния, а по

достижении определенных размеров — и в устойчивые нанокристаллы кремния [11], с присутствием которых связывают наличие в спектрах ФЛ полосы А.

В работе [11] приведен сравнительный анализ коротковолновых спектров ФЛ образцов SiO_2 , имплантированных кремнием, аргоном и германием. Суммарные значения доз Si и Ge варьировали от $3,2 \cdot 10^{16}$ до $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, обеспечивая приблизительно одинаковую концентрацию обоих элементов. При имплантации ионов кремния использовали две энергии 100 и 200 кэВ, для германия — 350 и 200 кэВ, температуру подложки меняли от -150 до -100 °С. Дозу ионов аргона Ar^+ ($4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) выбирали таким образом, чтобы число произведенных атомных смещений в SiO_2 совпадало с этим числом для ионов Si^+ и Ge^+ . Отжиг имплантированных образцов проводили либо в печи при 400 °С (30 мин), либо импульсно (20 мс) при 900 и 1050 °С. После легирования всеми типами ионов обнаружено свечение в голубой (максимум в случае имплантации Si^+ $E \approx 2,8$ эВ, Ge^+ $E \approx 3,1$ эВ, т. е. в области полосы В) и оранжевой ($E \approx 2,2$ эВ) областях спектра. Но в случае имплантации ионами Ge^+ , ФЛ на три порядка, а в случае имплантации Si^+ на порядок больше по сравнению с образцами, легированными ионами Ar^+ . С ростом дозы ионов Si^+ и Ge^+ происходит возрастание интенсивности ФЛ полосы 2,8 эВ, которое значительно больше, чем при увеличении дозы ионов Ar^+ . Резкий рост ФЛ для случая Si^+ и Ge^+ происходит при дозах, для которых появляется возможность взаимодействия между атомами примеси, что соответствует концентрации более 10^{21} см^{-3} . В отличие от образцов, легированных ионами Si^+ и Ge^+ , где после отжига происходит увеличение интенсивности ФЛ, при имплантации ионами Ar^+ интенсивность ФЛ уменьшается. Следовательно, формирование центров ФЛ обусловлено кластеризацией примеси. Возрастание интенсивности ФЛ в голубой области спектра (2,8 эВ) и сдвиг положения максимума при увеличении дозы ионов Si^+ и Ge^+ в образцах уже до отжига свидетельствуют о том, что изменение концентрации и размеров примесных кластеров кремния и германия не связано с диффузией примесей. Эксперименты показали, что процессы формирования центров люминесценции в голубой области спектра идут даже при низкотемпературной ($T = -123$ °С) имплантации без дополнительного отжига, если достигнут определенный уровень легирования. Однако повышение температуры имплантации до комнатной приводит к увеличению интенсивности этой ФЛ. Следовательно, имеет место и термичес-

кая активация процессов формирования примесных кластеров. Скорее всего, как считают авторы работ [11, 12], процессы формирования примесных кластеров и комплексов кремния и германия в SiO_2 носят перколяционный характер. Похожая трансформация спектров ФЛ происходит, если увеличить $T_{\text{отж}}$ от 400 (30 мин) до 1050 °C (20 мс). Однако резкого роста интенсивности ФЛ полосы В с увеличением $T_{\text{отж}}$ не наблюдается, положение пика при этом практически не смещается. ФЛ в голубой области спектра связывают с нанокристаллами очень малого размера или цепочками атомов Si (Ge). На тот факт, что нанокристаллы кремния малых размеров образуются из близко расположенных атомов Si за счет перколяции, также указывают данные работы [12], где показано, что при высокотемпературных импульсных отжигах (при $T_{\text{отж}} = 1050+1350$ °C и длительности импульса порядка 20 мс), когда длина диффузии Si в SiO_2 составляет всего лишь около 10–3 нм, также имеет место ФЛ в голубой области спектра. Перколяционные кластеры Si и Ge, люминесцирующие в голубой области и ответственные за максимум поглощения при приблизительно 5,0 эВ [11, 12], образуются вследствие выделения избыточных атомов примеси (кремния или германия) из SiO_2 . Аналогичные полосы ФЛ и поглощения наблюдали в SiO_2 и без имплантации, их связывали с недостатком кислорода (присутствие кислородных вакансий) и (или) с примесью германия [38]. В случае имплантации ионов Si^+ и Ge^+ вакансии кислорода в SiO_2 реализуется как замыкание связей Si—Si (для ионов Si^+) и Ge—Si, Ge—Ge (для ионов Ge^+). При достаточно больших концентрациях Si(Ge) образуются примесные атомные цепочки, которые вызывают изменение зонной структуры SiO_2 — введение дополнительных локальных энергетических уровней в запрещенную зону SiO_2 . Эти уровни ответственны за люминесценцию с максимумом 2,8 и 3,1 эВ в случае имплантации ионов кремния и германия соответственно.

Из трех видов ионов (Ar^+ , Ge^+ , Si^+) только имплантация кремния при последующем отжиге приводит к сохранению и увеличению ФЛ в оранжевой области спектра ($E = 2,2$ эВ). Считают, что это обусловлено развитием нанокластеров кремния [11]. При внедрении германия оранжевую полосу ФЛ наблюдали только до отжига. Она, по-видимому, связана с кластерами типа (Si + Ge) [11]. После отжига облученных ионами Si^+ или Ge^+ образцов происходит восстановление SiO_2 , так как радиус перколяции для Ge меньше, чем для Si, германиевые кластеры имеют меньшие размеры и более однородны по форме. Это приводит к тому, что в

случае имплантации ионов германия после отжига оранжевая полоса ФЛ исчезает, и одновременно растет интенсивность полосы В. Кремниевые кластеры, образовавшиеся в результате выделения из SiO_2 избыточного Si, представляют собой преципитаты, не имеющие четкой фазовой границы [11]. Выделение кремния (образование примесных кластеров малых размеров) доминирует до температур отжига ~ 700 °С [19]. При увеличении температуры отжига до 800–900 °С интенсивность ФЛ в голубой области спектра (полоса В) падает, что обусловлено медленным процессом: превращением выделений Si, не имеющих четкой фазовой границы (нанокристаллов очень малого размера, цепочек, фракталов) в нанопреципитаты аморфной фазы, содержащие центры безызлучательной рекомбинации. Это также подтверждено данными по КРС, в спектрах которого имеется сигнал 480 см^{-1} [19, 20], приписываемый обычно аморфной фазе кремния.

При дальнейшем повышении температуры отжига (более 1000 °С) в спектре ФЛ возникает сильное свечение в ближней ИК-области с максимумом $E \approx 1,6$ эВ (полоса А). Максимум в спектре ФЛ ($E \approx 1,6$ эВ) соответствует размерам кристаллов 2–6 нм, при этом средний размер КТ, определенный по спектрам КРС, равен 3 нм [14]. В этом случае, благодаря диффузионному стоку атомов кремния и коалесценции нанопреципитаты Si достигают размеров стабильных кристаллов. Это подтверждено данными ПЭМВР [14, 15]. Выделения кремния, не достигшие после высокотемпературных отжигов размеров стабильности, ответственны за наблюдавшееся слабое и более коротковолновое (~ 450 нм) излучение.

В работах [27, 28] представлены результаты исследований системы $\text{SiO}_2 : \text{Ge}$, сформированной методом ионной имплантации Ge^+ в SiO_2 . В работе [27] описаны экспериментальные результаты, полученные методами ПЭМВР, резерфордовского рассеяния и рентгенографии. Было показано, что образование нановключений Ge размером 2–6 нм начинается при температуре постимплантационного отжига > 800 °С.

В работе [28] методом ПЭМ исследовали наноструктуры на основе систем $\text{SiO}_2 : \text{Si}$, $\text{SiO}_2 : \text{Ge}$. Установлено, что с ростом избыточной концентрации имплантированных атомов средний размер нановключений меняется слабо; увеличение среднего размера нановключений (от 4 до 12 нм) происходит лишь при достижении определенной концентрации (более 10 %) внедренных атомов.

Из приведенных выше данных следует, что в спектрах ФЛ системы $\text{SiO}_2 : \text{Si}$, полученной методом ионной имплантации, с учетом режимов формирования можно выделить несколько полос:

1. Полоса А — максимум при $E = 1,5+1,7$ эВ, связанная с присутствием нанокристаллов Si в SiO_2 .
2. Полоса Б — максимум при $E \approx 1,9$ эВ, обусловленная дефектами в матрице SiO_2 .
3. Полоса В — максимум при $E \approx 2,8$ эВ, связанная с образованием цепочек (фракталов) из атомов примеси или нанокристаллов малых размеров.

Полоса ФЛ с максимумом в оранжевой области спектра ($E = 2,2$ эВ) связана с присутствием аморфных нанопреципитатов Si в SiO_2 .

Для формирования нанокристаллических включений кремния в SiO_2 методом ионной имплантации, обуславливающих ФЛ в области 1,5–1,7 эВ, необходимо следующее:

- концентрация избыточного кремния $\geq 10^{21}$ см⁻³;
- температура постимплантационного отжига ≥ 1000 °С при времени отжига более 0,5 ч.

Эти режимы формирования нановключений в дальнейшем выбраны нами в качестве базовых для проведения экспериментальных исследований.

Кроме того, следует отметить, что в настоящее время существуют две модели объяснения механизма ФЛ (пик при $\lambda \approx 800$ нм), связанной с нановключениями Si (Ge) в SiO_2 .

Модель I — излучательные переходы с энергетических уровней границы раздела «нановключение/ SiO_2 » в валентную зону КТ (см. рис. 8.4, а и б).

Модель II — излучательные переходы с уровней размерного квантования зоны проводимости КТ на уровни валентной зоны (см. рис. 8.4, в).

Отметим, что в модели I можно выделить два варианта ее реализации: с участием двух [5, 23, 24] или одного [6, 7, 25] уровней границы раздела (см. рис. 8.4, а или б соответственно).

Что касается модели I, относительно нее можно привести ряд критических замечаний. Основным недостатком этой модели является введение гипотетического пограничного слоя или уровней, расположенных на границе нановключения Si и SiO_2 . Если пограничные уровни, которые фигурируют в этой модели, представляют оборванные связи на границе раздела «нановключение Si/ SiO_2 », то последние, скорее, являются центрами безызлучательной, чем излучательной рекомбинации. Об

этом, в частности, свидетельствует отмеченное выше влияние водорода на ФЛ [3, 26]. Непонятным в этой модели представляется объяснение снижения интенсивности ФЛ (с одновременным сдвигом пика ФЛ в сторону больших длин волн) при увеличении дозы кремния (т. е. с ростом концентрации и размеров нановключений) выше некоторого значения. Обменное взаимодействие между нановключениями должно вызвать расщепление уровней лишь при очень сильном их сближении вследствие быстрого затухания волновых функций электрона по мере удаления от границы нановключения, что является следствием большой высоты потенциального барьера между Si и SiO₂. Но при этом вследствие хаотического распределения нановключений очень велика вероятность слияния соседних областей, т. е. образования крупных кристаллов, тогда уже о переходной области вряд ли имеет смысл вообще говорить. Другие аргументы, приводимые в пользу подобной модели, тоже не безупречны. Так, не учитывается ряд факторов, позволяющих интерпретировать независимость положения пика ФЛ при увеличении дозы до определенного значения на основе модели II. Одним из них является то, что в процессе формирования нановключений при определенных условиях может реализоваться ситуация, когда преобладающим будет являться процесс возрастания концентрации нановключений при почти постоянном среднем их размере. В этом случае положение пика ФЛ будет оставаться практически постоянным с одновременным увеличением интенсивности ФЛ [5]. Заметим также, что, согласно теоретическим расчетам, при диаметре КТ Si более 3 нм значение энергии межзонного перехода слабо зависит от диаметра и эта зависимость может быть «затенена» наличием разброса по диаметру КТ.

Независимость положения пика ФЛ от времени постимплантационного отжига (при достаточно больших временах) также можно интерпретировать, не привлекая модель I: этот факт можно объяснить тем, что при больших временах зарождение новых нановключений резко замедляется из-за уменьшения концентрации избыточного кремния в матрице.

В работе [36] показано, что хорошее согласие между экспериментальными данными и теоретическими расчетами достигается при использовании модели II с учетом участия колебаний связи Si—O в обмене энергией при излучательных переходах.

Исследования, касающиеся выбора конкретной модели ФЛ в системе SiO₂ : Si, не входили в нашу задачу. В дальнейшем будем опираться на модель II, а в необходимых случаях указы-

Таблица 8.1

Характеристики систем с нановключениями

Система КТ	Поверхностная плотность КТ, см ⁻²	Толщина активного слоя, нм	Усиление на одну КТ, 10 ⁻¹⁶ см ⁻²	Общее усиление, 10 ⁴ см ⁻¹
InAs	10 ¹¹	100	4000	1,0
SiO ₂ · Si	2 · 10 ¹⁴	100	0,5–5,0	1,5

вать, какие моменты в интерпретации и рассуждениях должны претерпеть изменения (или не должны) при использовании модели I. Следует учитывать, что применимость той или иной модели может зависеть от конкретных условий эксперимента и особенностей используемых оксидов SiO₂.

В заключение отметим, что к настоящему времени уже достигнут значительный прогресс в практическом использовании системы SiO₂ : Si. Так, например, в работе [29] обнаружено явление оптического усиления (лазерный эффект) в системе SiO₂ : Si, полученной методом ионной имплантации ($E = 80$ кэВ, $\Phi_{\text{Si}} = 1 \cdot 10^{17}$ см⁻², $T_{\text{отж}} = 1100$ °С, 1 ч). В табл. 8.1 [29] приведены характеристики системы SiO₂ с нановключениями Si и системы, состоящей из семи слоев КТ InAs.

Как видно из табл. 8.1, для единичной КТ Si оптическое усиление на три порядка меньше, чем для КТ InAs. Однако поверхностная плотность КТ Si на три порядка больше, чем достижимая плотность КТ InAs. Поэтому значение общего усиления для обеих систем оказывается примерно одинаковым.

Другое практическое применение нановключений вытекает из недавно обнаруженного явления усиления люминесценции атомов эрбия в присутствии КТ Si в SiO₂ [39], в то время, как ФЛ Er в Si при $\lambda = 1,53$ мкм обычно испытывает сильное температурное гашение. Это открытие является важным для использования системы (SiO₂ : Si + Er) в технике оптоволоконной связи. Однако здесь предстоят еще серьезные исследования.

8.3. Влияние легирующих примесей на люминесценцию, связанную с нанокристаллами Si в матрице SiO₂

Как было отмечено ранее, одной из проблем является повышение интенсивности ФЛ системы SiO₂ : Si. Выше уже упо-

минались возможности усиления ФЛ в системе $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ за счет дополнительного легирования водородом. Увеличение интенсивности ФЛ в этом случае связывают с пассивацией оборванных связей на границе раздела «нановключение Si/SiO_2 », служащих центрами безызлучательной рекомбинации. Наряду с этим фактом, изменение интенсивности ФЛ (как увеличение, так и уменьшение) можно вызвать путем дополнительного легирования другими примесями. Подобно тому, как легирование массивных полупроводников в свое время открыло новое направление в физике управления их свойствами, легирование КТ открывает новую главу в исследовании квантово-размерных полупроводников. Применительно к системе $(\text{SiO}_2 : \text{Si})/\text{Si}$ эти исследования начались лишь в последние годы и пока весьма немногочисленны.

Впервые возможность усиления ФЛ (пик ФЛ при $\lambda \approx 800$ нм) ионно-синтезированной системы $(\text{SiO}_2 : \text{Si})/\text{Si}$ путем дополнительной имплантации доноров (фосфора) была экспериментально продемонстрирована в работе [9]. Высказаны гипотезы относительно возможных механизмов усиления ФЛ [9]. Существует ряд работ, касающихся влияния присутствия бора и фосфора в системе $\text{SiO}_2 : \text{Si}$ на интенсивность ФЛ [30–32]. Объектами исследований служили слои фосфоро- и боросиликатных стекол с избытком Si, полученные путем напыления, в которых нановключения Si формировались в процессе отжига. Показано, что если в исходных стеклах присутствует фосфор, то при не слишком высоких концентрациях фосфора интенсивность ФЛ возрастает. Авторы работ [30, 31] объясняют это, исходя из следующих соображений. В отсутствие фосфора коэффициенты термического расширения SiO_2 и Si отличаются друг от друга на порядок величины, что при отжиге может привести к образованию оборванных связей на границе раздела « SiO_2 /нановключение Si», служащих конкурирующими с излучательными переходами центрами безызлучательной рекомбинации. При наличии фосфора в SiO_2 разница в значениях коэффициентов термического расширения снижается, вследствие чего образуется меньшее количество оборванных связей. В противоположность фосфору бор приводит к уменьшению интенсивности ФЛ. Это связывают с тем, что атомы бора, в отличие от фосфора, находятся не только в SiO_2 , но и в нановключениях. Присутствуя в кремнии, бор играет роль акцептора, поставляя равновесные дырки в нановключения, которые при возбуждении и последующей рекомбинации экситонов воспринимают энергию, освободившуюся при рекомбинации (Оже-процесс) без излу-

чения фотонов [30–32]. Следует отметить, что с учетом знаков коэффициентов сегрегации В, Р и Si [40], фосфор должен в основном проникать в нановключения Si и, согласно этой модели, уменьшать интенсивность ФЛ, а бор — концентрироваться в матрице, что должно делать менее вероятным процесс Оже-рекомбинации.

В работе [32] показано, что увеличение интенсивности ФЛ происходит только до определенной концентрации фосфора, при превышении которой интенсивность ФЛ падает. Считают, что это обусловлено проникновением фосфора при больших концентрациях в нановключения Si, в результате чего вступает в действие Оже-механизм. Но в работе [31] получены экспериментальные результаты, противоречащие выводам работы [32]: с возрастанием концентрации фосфора происходит увеличение интенсивности ФЛ, а затем интенсивность ФЛ не падает, а выходит на насыщение.

В работе [41] исследовали влияние дополнительного внедрения ионов N^+ на люминесцентные свойства системы $SiO_2 : Si$. Как было показано, при $T_{отж} = 1100$ °С азот способствует росту числа нанопреципитатов (предшественников нановключений) с соответствующим уменьшением их средних размеров, в результате чего увеличивается интенсивность ФЛ. При $T_{отж} = 900$ и 1000 °С вследствие внедрения N^+ наблюдали гашение ФЛ в районе 800 нм и появление полосы вблизи 550 нм. Это связывают с тем, что вызванное азотом увеличение числа зародышей при ограниченной концентрации Si приводит к уменьшению их размеров и, как следствие, к образованию преимущественно некристаллических выделений Si. Увеличение концентрации нанопреципитатов и уменьшение их средних размеров при внедрении азота вызвано, скорее всего, увеличением числа центров precipitation благодаря взаимодействию N с избыточным Si. Так как азот, подобно фосфору, обладает донорными свойствами, то, по мнению авторов работы [41], для него нельзя исключить действия тех же механизмов влияния на ФЛ.

8.4. Оптические и люминесцентные свойства SiO_2

Стабильный в нормальных условиях диоксид кремния существует в кристаллическом (α -кварц) и стеклообразном (стеклообразный кремнезем — a - SiO_2) состояниях. В обоих случаях SiO_2 имеет высокую прозрачность в области 0,3–0,8 мкм, и, как правило, в спектрах ФЛ в области от 0,2 до 1,2 мкм нет выра-

женных полос. Границы выраженного собственного поглощения ($\alpha > 300 \text{ см}^{-1}$) находятся при $\sim 0,146$ и $7,7$ мкм для коротко- (УФ) и длинноволновой (ИК) стороны соответственно [42, 43]. Диэлектрическая проницаемость ϵ стеклообразной модификации SiO_2 практически не зависит от частоты в пределах $\lambda = (0,03 + 3,0) \cdot 10^6 \text{ м}$ и равна $3,78$, у кристаллического кварца при $\lambda = 300 \text{ м}$ $\epsilon = 4,45$ для направления, перпендикулярного к оптической оси, и $\epsilon = 4,34$ для направления, параллельного оптической оси [38].

В работах [44, 45] методами самосогласованного псевдопотенциала и плоских волн получены значения массы электрона ($\sim 0,3 m_e$) и дырки ($\sim 5-10 m_e$) в $\alpha\text{-SiO}_2$.

В качестве центров окраски и (или) центров люминесценции в $\alpha\text{-SiO}_2$ могут выступать дефекты. Центры окраски, для которых поглощение обусловлено электронными переходами, также являются центрами люминесценции [38].

Элементарные собственные дефекты в стеклообразном кремнеземе SiO_2 (рис. 8.5) — компоненты разорванной кремний-кислородной связи (исходное состояние связи, см. рис. 8.5, а, 1): трехкоординированный атом кремния Si_3^0 и немостиновый атом кислорода O_1^0 (рис. 8.5, а, 2) [46]. Согласно работам [47, 48], нейтральный трехкоординированный атом кремния Si_3^0 обладает свойствами E' -центров, наблюдаемых методом ЭПР. Si_3^0 - и O_1^0 -центры — основные дефекты в стеклообразном SiO_2 . Они стабильны до температур $\sim 700 \text{ К}$ [38]. Нейтральный O_1^0 дает полосы поглощения при $2,0$ и $4,75$ эВ, а также люминесценцию при $1,9$ эВ. Так как этот пик ФЛ наиболее близок к максимуму, который характери-

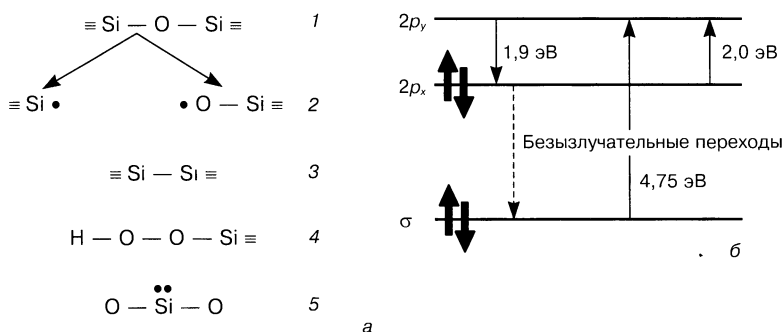


Рис. 8.5. Основные дефекты (а) и модель безызлучательного перехода (б) в SiO_2 [49]:

а 1 — исходная матрица; 2 — трехкоординированный атом кремния Si_3^0 (слева) и немостиновый атом кислорода O_1^0 (справа), 3 — вакансия кислорода V_{O} , 4 — пероксильная группа; 5 — дважды координированный атом кремния Si_2^0 , • — оборванная связь

зует нановключения кремния в SiO_2 , рассмотрим немного подробнее механизм возникновения этой люминесценции. Согласно модели, изложенной в работе [38], полоса поглощения 2,0 эВ и пик люминесценции 1,9 эВ (рис. 8.5, б) обусловлены электронными переходами между расщепленными $2p$ -состояниями атомного типа в O_1^0 -центре. Полоса поглощения 4,75 эВ связана с переходом с σ -орбитали на $2p_y$ -орбиталь. ФЛ при 1,9 эВ появляется в том случае, когда после перехода $\sigma \rightarrow 2p_y$ осуществляется быстрый безызлучательный переход $2p_x \rightarrow \sigma$, а затем излучательный переход $2p_y \rightarrow 2p_x$.

Объединение двух трехкоординированных атомов кремния приводит к образованию кислородной вакансии (см. рис. 8.5, а, 3). Такие дефекты, имеющиеся в исходных образцах, являются ловушками для дырок, возбужденных при облучении; в результате захвата дырки формируется E' -центр. Комплекс из двух нестиковых атомов кислорода образует пероксидный мостик [38] $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ (см. рис. 8.5, а, 4).

Заряженные дефекты появляются после перераспределения заряда между компонентами оборванных связей — элементарными дефектами [38]. Такие дефекты — отрицательно заряженные нестиковые атомы кислорода O_1^- и положительные ионы кремния Si_3^+ [47]. С точки зрения минимизации энергии Si_3^+ -ион должен образовать сильную связь с нестиковым атомом кислорода, так что последний становится положительным трехкоординированным ионом O_3^+ [48].

Примесные дефекты в SiO_2 [44] — это либо дефекты замещения (германий, алюминий, титан, фосфор, бор), либо дефекты внедрения (атомы инертных газов, молекулы водорода, атомы щелочных металлов).

В зависимости от преобладания концентрации той или иной примеси различают четыре типа стеклообразного SiO_2 [38]: I и II тип характеризуются высокой концентрацией металлических примесей и достаточно низкой концентрацией группы OH (II тип отличается от I меньшей концентрацией металлических примесей); III и IV тип — низкой концентрацией металлических примесей и высокой концентрацией гидроксильной группы OH (в стеклах III типа более высокая концентрация OH-группы, чем в IV).

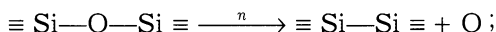
Примесные дефекты снижают интенсивность ФЛ, связанной с рекомбинацией через другие каналы, и образуют новые полосы ФЛ, обусловленные рекомбинацией элементарных электронных возбуждений через них. Например, после легирования медью стекол SiO_2 I—III типов спектры ФЛ имеют полосу при 2,4 эВ

(возбуждение при 5,0 эВ) [38]. В спектре ФЛ стеклообразного SiO_2 , активированного ионами серебра, наблюдаются полосы ФЛ при 3,4 и 4,0 эВ [50]. Центр люминесценции, дающий полосу свечения при 3,4 эВ, образован ионом Ag^+ , связанным с немостиковым атомом кислорода. Центр, с полосой ФЛ при 4,0 эВ, сформирован ионом Ag^+ , находящимся вблизи алюминий-кислородного тетраэдра в качестве компенсатора отрицательного заряда кислорода [38].

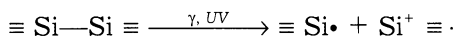
Дефекты в твердом теле могут быть созданы в процессе воздействия различных видов излучения. Облучение может вызвать генерацию электронных возбуждений. Последние могут создавать новые дефекты путем перезарядки существующих, а также генерировать при своей аннигиляции. Дефектообразование при облучении происходит также вследствие смещения атомов при их упругих столкновениях с бомбардирующими частицами.

При облучении SiO_2 нейтронами, γ -квантами и ультрафиолетом возможно образование нейтральной вакансии кислорода и E' -центров путем следующих реакций [38]:

- для нейтральной вакансии кислорода



- для E' -центра



При низкотемпературном рентгеновском облучении немостиковые атомы кислорода образуются при разрыве гидроксильной группы и переходе атома водорода в междоузлие [38]. Эти центры термически нестабильны и отжигаются при ~ 600 °С [38]. Выдержка под пучком рентгеновского излучения при 300 К стекол, содержащих повышенные концентрации металлических примесей, тоже приводит к появлению E' -центров. Можно полагать, что в этом случае немостиковые атомы кислорода образуются при уходе атома щелочного металла.

Для нас наибольший интерес представляют работы по имплантации SiO_2 .

В работе [51] исследовали образцы SiO_2 , имплантированные протонами с энергией 10 МэВ. Наведенная полоса поглощения 5,75 эВ может быть приписана либо пероксидным радикалам, согласно работе [51], либо дефектам типа $\text{Si}-\text{Si}$ [22, 23]. В работах [50, 51] методом ЭПР идентифицированы E' -центры. (В работе [52] имплантировали ионы Cr^+ с энергией 160 кэВ).

В работе [53] показана роль электроотрицательности имплантированных элементов при формировании различных типов дефектов. Электроположительные элементы (Li, P, Si, B) вступают в реакцию с атомами кислорода, при этом одновременно формируются Si—Si-связи. Электроотрицательные элементы (F, O) реагируют с атомами Si, при этом атомы кислорода объединяются друг с другом, формируя молекулу O_2 . В работе [54] предложена модель перестройки радиационных дефектов (E' -центров и немостиковых атомов кислорода) в процессе отжига за счет захвата диффундирующих молекул O_2 , H_2O и H_2 .

Среди исследований по влиянию на ФЛ ионной имплантации различных элементов особое место занимают работы по имплантации ионов Si^+ . В работе [55] исследовали ФЛ термических пленок SiO_2 на Si, подвергнутых ионной имплантации кремнием (энергия 120 кэВ, доза $3 \cdot 10^{16}$ см⁻²). Установлено наличие трех пиков ФЛ (при 1,9, 2,7 и 4,3 эВ), которые предположительно связаны с дефектами (нейтральной вакансией кислорода). При отжиге (от 400 до 1100 °С) интенсивность пиков ФЛ уменьшается, что связывают с «залечиванием» дефектов. Аналогичные результаты получены в работе [56] при исследовании ЭЛ SiO_2 , имплантированного ионами Ar^+ . Полоса люминесценции с максимумом при 1,9 эВ, вероятно, обусловлена наличием немостиковых атомов кислорода. Этот пик наблюдается и в нелегированных образцах, но при облучении ионами аргона интенсивность его выше. При увеличении времени отжига от 0,5 до 2,0 ч при температурах 400–1100 °С интенсивность всех пиков люминесценции уменьшается [56]. Что касается пика люминесценции при 4,3 эВ, то авторы работы [55] связывают его с состояниями на границе раздела SiO_2/Si .

В работе [11] сопоставлены коротковолновые (400–700 нм) спектры ФЛ пленок диоксида кремния, имплантированных большими дозами ионов Si^+ , Ge^+ и Ar^+ . После имплантации аргона наблюдается крайне слабое свечение, полностью исчезающее после отжига при 400 °С. Для обеих примесей IV группы сразу после имплантации наблюдается интенсивная полоса в синей области спектра и более слабая в оранжевой, причем интенсивность люминесценции на 1–2 порядка выше, чем при имплантации ионов аргона, и она не только сохраняется при отжиге, но и усиливается. Зависимости свечения от дозы имплантации и температуры отжига показывают, что оно обусловлено формированием примесных кластеров, и этот процесс носит перколяцион-

ный характер. Центрами люминесценции в синей области спектра являются цепочки атомов Si или Ge, погруженные в SiO_2 . Оранжевое свечение после отжига сохраняется только в случае имплантации Si, и это свечение непосредственно связано с нефазовыми выделениями кремния в виде нанокластеров.

Оптические и люминесцентные характеристики центров поглощения и люминесценции, характерных для SiO_2 , приведены в работах [38, 56].

Итак, в интересующей нас спектральной области 1,5–1,7 эВ отсутствуют полосы ФЛ, связанные как с собственными, так и примесными, а также радиационными дефектами, что облегчает идентификацию полос ФЛ, обусловленных собственно нановключениями.

8.5. Образование нанокристаллов кремния между пленками SiO_2

В известном смысле продолжением работ по формированию нанокристаллов кремния в пленках SiO_2 является работа по формированию нанокристаллов кремния из пленки аморфного кремния, расположенной между двумя слоями SiO_2 [57]. Узкая полоса люминесценции свидетельствует о достаточно хорошей однородности по размерам сформированных нанокристаллов. На рис. 8.6 представлено ПЭМ-изображение кремниевых нанокристаллических сверхрешеток с различной толщиной нанокристаллических кремниевых слоев, закристаллизованных в одинаковых условиях. Установлено, что слой толщиной 4,2 нм состоит главным образом из сферических и эллипсоидальных кристаллов со значительным разбросом по форме (см. рис. 8.6, а). Слой толщиной 8,5 нм содержит в основном нанокристаллы кремния квадратного сечения (см. рис. 8.6, б). Для обоих образцов разделяющие слои SiO_2 являются почти планарными. Сверхрешетка со слоем толщиной 20,0 нм содержит хорошо оформленные кирпичеподобные кремниевые нанокристаллы с латеральным размером в 2,2–2,5 раза больше, чем размер в вертикальном направлении (см. рис. 8.6, в). На рис. 8.6, г показано изображение хорошо сформированного кремниевого нанокристаллического «кирпича» с латеральным размером 50,0 нм и вертикальным размером 20,0 нм. Тенденция к образованию таких кирпичеподобных нанокристаллических кремниевых образований является особенностью этой системы.

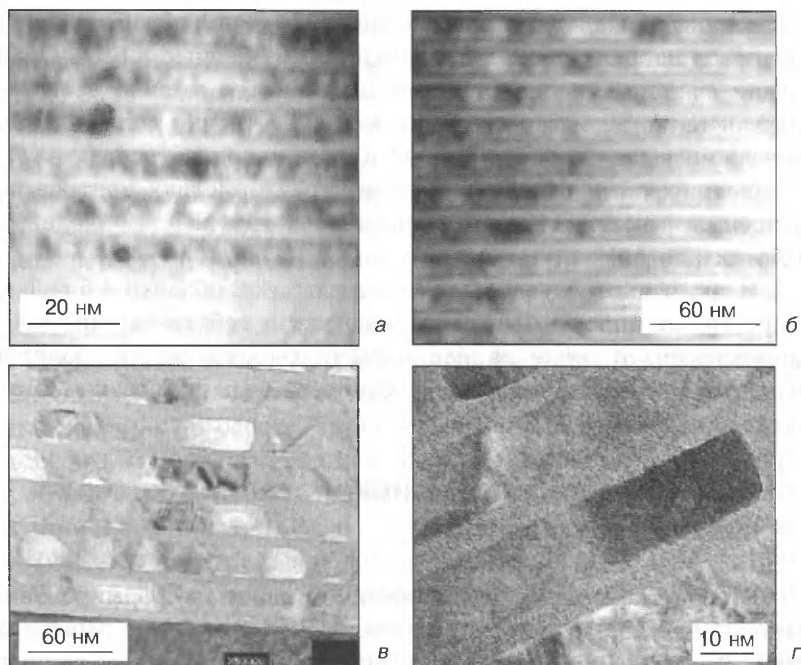


Рис. 8.6. ПЭМ-изображения образцов кремниевых нанокристаллических сверхрешеток с различной толщиной нанокристаллических слоев d , нм: а — 4,2; б — 8,5; в — 20, г — увеличенное изображение кирпичеобразного Si-нанокристалла с вертикальным размером 20 нм и латеральным 50 нм. Для всех случаев условия кристаллизации были идентичны

Список литературы к главе 8

1. Бару В. Г., Елинсон М. И., Житов В. А. и др // Микроэлектроника 1998 Т 27 С. 45–48
2. Seifarth H., Grötzschel R., Markwitz A. et al. // Thin Solid Films. 1998 V 330. N 2 P 202–205
3. Achyut Kumar Dutta // Appl Phys Lett. 1996. V 68 N 9 P 1189–1191.
4. Katsuhiko Furukawa, Yichun Liu, Hiroshi Nakashima et al // Ibid 1998 V. 72. N 6. P 725–727
5. Tsutomu Shimizu-Iwayama, Katsunori Fujita, Setsuo Nakao et al // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. N 12 P. 7779–7781.
6. Yoshihiko Kanemitsu, Shinji Okamoto // Phys. Rev. B — Solid State 1998. V 58 N 15. P 9652–9655.
7. Zhuravlev K. S., Gilinsky A. M., Kobitsky A. Yu. // Appl. Phys. Lett 1998. V 73. N 20. P. 2962–2964
8. Min K. S., Shcheglov K. V, Yang C M. et al. // Ibid. 1996. V. 69 N 14 P 2033–2035

9. Тетельбаум Д. И., Карпович Д. И., Степихова М. В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1998 № 5 С. 31–33
10. Mutti P., Ghislotti G., Bertoni S. et al. // Appl Phys Lett. 1995 V 66 N 7 P 851–853.
11. Качурин Г. А., Реболе Л., Скорупа В. и др. // ФТП 1998. Т. 32. Вып. 4 С. 439–444.
12. Skorupa W., Yankov R. A., Rebohle L. et al // Nucl Instr and Meth in Phys Res. B. 1996 V. 120. N 1–4 P 106–109.
13. Keunjoo Kim // Phys. Rev. B — Solid State 1998 V. 57. N 20. P. 13072–13076.
14. Свиридов В. В., Шевченко Т. П., Потапенко Л. Т. // Неорган материалы. 1997 Т. 33. С. 1057–1059.
15. Chen G. S., Boothroyd C. B., Humphreys C. J. // Microscopy Semiconducting Mater 1993. N 134. P. 503–508
16. Yukari Ishikawa, Norioshi Shibata, Susumu Fukatsu // Jap. J. Appl. Phys 1997. V 36. Pt 1. N 6B. P. 4035–4037.
17. Yukari Ishikawa, Norioshi Shibata, Susumu Fukatsu // Appl. Phys. Lett 1996. V. 68. N 16 P. 2249–2251.
18. Yukari Ishikawa, Norioshi Shibata, Susumu Fukatsu // J. Cryst Growth 1997 Pt 1. V 175–176 P 493–498
19. Качурин Г. А., Лейер А. Ф., Журавлев К. С. // ФТП 1998. Т. 32 Вып. 11 С. 1371–1377
20. Лейер А. Ф., Сафронов Л. Н., Качурин Г. А. // ФТП 1999 Т. 33 Вып. 4. С. 389–394.
21. Kachurin G. A., Tyschenko I. E., Zhuravlev K. S. et al. // Nucl. Instr and Meth. in Phys. Res. B 1997 V. 122. N 3 P. 571–574
22. Lalic N., Linnros J. // J Luminescence 1998 V. 80. N 1–4. P. 263–267
23. Tsutomu Shimizu-Iwayama, Norihiro Kurumado, Hole D. T., Townsend P. D. // J. Appl Phys 1998 V. 83 N 11 N 34. P 6018–6022.
24. Tsutomu Shimizu-Iwayama, Hole D. T., Boyd I. W. // J. Phys · Condens Matter 1999. V. 11 N 34. P. 6595–6604.
25. Zhuravlev K. S., Gilinsky A. M., Kobitsky A. Yu. // The Mater. of 6 Intern Symp. «Nanostructures: Physics and Technology» — St. Peterburg, 1998. — P 469–472
26. Withrow S. P., White C W., Meldrum A. et al. // J Appl Phys. 1999. V. 86 N 1 P. 396–401.
27. Markwitz A., Rebohle L., Hofmeister H., Skorupa W. // Nucl. Instr and Meth. in Phys. Res. B 1999. V. 147. N 1–4 P. 361–366.
28. Zhu J. G., White C. W., Budai J. D. et al // J. Appl. Phys 1995. V. 78 N 7. P. 4386–4389
29. Pavesi L., dal Negro L., Mazzoleni C. et al // Nature 2000 V 408. N 6811 P. 440–444
30. Minoru Fujii, Atsushi Mimura, Shinji Hayashi, Keiichi Yamamoto // Appl. Phys Lett. 1999. V 75. N 2 P. 184–186.
31. Minoru Fujii, Atsushi Mimura, Shinji Hayashi et al. // J Appl. Phys. 2000 V 87. P 1855–1857
32. Atsushi Mimura, Minoru Fujii, Shinji Hayashi et al. // Phys Rev B — Solid State 2000. V 62. N 19. P. 12625–12627.

33. *Canham L. T.* // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. N 10. P. 1046–1048.
34. *Lannoo M., Delerue C., Allan G.* // *J Luminescence* 1996. V. 70. N 1–6. P. 170–184
35. *Zhu J. G., White C. W., Budai J. D. et al.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* 1995 V. 358. P. 175
36. *Guha S., Pace M. D., Dunn D. N., Singer I. L.* // *Appl. Phys. Lett* 1997 V. 70. N 10 P. 1207–1209.
37. *Ландау Л. Д., Лившиц Е. М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — М. . Наука, 1989. — 768 с.
38. *Силинь А. Р., Трухин А. Н.* Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂ — Рига · Зинатне, 1985. — 244 с
39. *Xinwei Zhao, Shuji Komuro, Hideo Isshiki et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999 V 74 N 1 P 120–122.
40. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов. — М · Мир, 1984. — 456 с.
41. *Качурин Г. А., Яновская С. Г., Журавлев К. С., Ruault M.-O.* // *ФТП* 2001. Т. 35. Вып. 10. С. 1235–1240
42. *Силинь А. Р.* // *Физика и химия стеклообразующих веществ.* 1976 Вып. 4. С. 64–67
43. *Силинь А. Р.* // *Физика и химия стекла* 1978. Т. 4. № 3. С. 263–266.
44. *Simmons J. G., Taylor G. W.* // *Phys. Rev. B — Solid State.* 1972. V. 6. N 12. P. 4804–4808.
45. *Griscom D. L.* // *Ibid* 1979. V 20 N 5 P. 1823–1834.
46. *Hughes R. C.* // *Phys Rev Lett* 1973 V 30. N 26. P. 1333–1336
47. *Calabrese E., Fowler W. B.* // *Ibid* 1978. V. 18. N 6. P. 2888–2896
48. *Chelikowsky J. R., Schlüter M.* // *Ibid* 1977. V. 15. N 8. P 4020–4029
49. *Трухин А. К., Эцен С. С., Шендрюк А. В.* // *Изв. АН СССР Сер физ* 1976. Т. 40. С. 2329–2333.
50. *Hideo Hosono, Hiroshi Kawazoe, Noriaki Matsunami* // *Phys Rev Lett.* 1998 V 80 N 2. P. 317–320.
51. *Hideo Hosono, Weeks R. A.* // *Phys. Rev B — Solid State.* 1989. V. 40. N 15. P. 10543–10549
52. *Hideo Hosono, Noriaki Matsunami* // *Ibid* 1993 V. 48 N 18. P 13469–13474.
53. *Devine R. A. B.* // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 1990. V. 46. N 1–4. P 261–264.
54. *Jia-Yu Zhang, Xi-Mao Bao, Neng-Sheng Li, Hai-Zhi Song* // *J. Appl Phys* 1998. V 83. N 7. P 3609–3613.
55. *Garrido B., Samitier S., Bota S. et al* // *Ibid.* 1997. V. 81. N 1. P. 126–134.
56. *Rebohle L., Von Borany J., Fröb K. et al.* // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 2002. V. 188. N 1–4. P. 28–35
57. *Grom G. F., Lockwood D. J., McCaffrey J. P. et al.* // *Nature.* 2000. V. 407. N 6802. P. 358–361.

ПЕРСПЕКТИВЫ КРЕМНИЕВОЙ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Анализ возможностей кремниевой наноэлектроники и нанофотоники хотелось бы закончить обсуждением перспектив технологии и техники измерений, которые в настоящее время развиваются опережающими темпами. Эта динамика связана прежде всего с тем, что имеющиеся на сегодняшний день наработки хотя и не отвечают полностью требованиям нового приборно-технологического направления, однако указывают пути поиска и разработок, способных привести к появлению совершенно новых технических и технологических решений.

Рассмотрим в качестве характерного примера становления измерительной техники метод, который уже сегодня, с одной стороны, продемонстрировал уникальные возможности, а с другой — ясно показал, что широкое применение этой методики возможно лишь при абсолютно новой ее реализации. Речь идет о синхротронном излучении (СИ).

9.1. Использование синхротронного излучения для анализа наноразмерных структур

Если измерить спектр поглощения любого твердого тела в широком спектральном диапазоне, то окажется, что в рентгеновской области длин волн имеет место скачкообразное увеличение коэффициента поглощения всякий раз, когда энергия кванта превышает порог возбуждения каких-нибудь внутренних (невалентных) электронов в любом из атомов, содержащихся в образце. Для атомов Ge, например, порог поглощения света 1s-электронами (так называемый K-край) составляет 11103 эВ (именно поэтому и нужен синхротрон). Если аккуратно и тщательно измерить коэффициент поглощения вблизи этого края, то можно наблюдать так называемую тонкую структуру (до края — XANES,

после — EXAFS). Эта структура содержит в своих фурье-отфильтрованных осцилляциях массу полезной информации о длинах связи, координационном числе и сорте соседей атомов Ge в исследуемом образце.

Именно этим методом и воспользовались авторы работы [1], чтобы понять, что и как происходит с Ge-КТ при эпитаксиальном «замуровывании» в матрицу Si, используя при этом еще и такое замечательное свойство любой электромагнитной волны, как поляризация. Образцы, выращенные методом МЛЭ на подложках Si(100), представляли собой буферный слой Si (толщина слоя $d_{Si} = 100$ нм, температура роста $T_p = 430$ °C), на котором при $T_p = 210$ °C выращивали 8 и 10 МС Ge, закрытых сверху слоем Si ($d_{Si} = 20$ нм, $T_p = 430$ °C). Напомним, что толщина подстилающего (или смачивающего) сплошного слоя Ge в системе Ge/Si(100) составляет 3–4 МС, так что 4 (или 6) следующих «МС» собираются в якости «германиевые» КТ. Итог таков: в Ge-КТ (при $d_{Ge} = 8$ МС) содержание кремния составляет ~25 %, а в Ge-КТ (при $d_{Ge} = 10$ МС) — ~12 %. Этот вывод не полностью совпадает с материалами предыдущих публикаций, хотя бы потому, что во всех теоретических расчетах деформаций, электронной структуры и других параметров всегда учитывали чисто германиевые КТ, эпитаксиально встроенные в матрицу из кремния.

Работа [1] наглядно демонстрирует возможности СИ для выявления реального состава КТ в структуре Si—Ge. В этом направлении была выполнена и другая работа [2]. Представленные в ней результаты показывают, что с помощью EXAFS и XANES можно определить пространственное расположение и электронную структуру гетеросистемы Si—Ge. Авторы установили, что при нанесении при 500 °C 4 МС германия в них присутствует до 50 % атомов кремния. В германиевых КТ межатомное расстояние Ge—Ge составляет 0,241 нм, что на 0,004 нм меньше, чем в объемном германии.

Более подробно особенности электронно-энергетического спектра кремниевых наноструктур (пористый кремний, Si : Er с Ge-КТ) представлены в работе [3]. С использованием СИ впервые получены спектры ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения в области Si $L_{2,3}$ -краев для наноматериалов в виде пористого кремния и наноструктур с эпитаксиальными слоями кремния, легированными эрбием или содержащими Ge-КТ. Модель ФЛ пористого кремния на базе полученных данных позволяет объяснить ее появление вследствие так называемых зонных переходов между уровнями кристаллической фазы и ок-

сидных фаз, покрывающих нанокристаллы кремния¹. Напряжения в поверхностных нанослоях кремния, вызванные Ge-КТ или кластерами с внедренными атомами эрбия, являются причиной появления тонкой структуры спектров вблизи края зоны проводимости и могут приводить к возникновению люминесценции в этих наноструктурах.

Особенно эффективным оказалось применение методики рентгеновской дифракции при попадании на мишень СИ под малыми углами [4]. Представленные в работе [4] результаты показывают, что на структуре Si—Ge с КТ можно полностью определить размеры, форму и содержание атомов германия в самой КТ.

Изложенное выше показывает, насколько богаты возможности применения СИ для изучения структурных, электрофизических и других особенностей квантово-размерных элементов, в частности КТ в структуре Si—Ge. Однако эта методика в силу ее уникальности не позволяет вести рутинные измерения, меняя как объект исследования, так и условия наблюдения по ходу самого эксперимента. В связи с этим рассмотрим возможности рентгеновской техники, основанной на применении линзы Кумахова [5]. В этом случае можно получать интенсивности рентгеновского излучения на мишени, характерные для СИ. Таким образом, «синхротрон на столе», базирующийся на использовании линзы Кумахова, резко увеличивает возможности рутинного применения техники СИ для изучения наноразмерных структур.

Приведем краткое описание этой техники. Рентгеновская оптическая система в этом случае базируется на полном внешнем отражении рентгеновского луча, попадающего в капиллярную трубку под углом θ меньше критического θ_c ($\theta_c = \epsilon_p/\epsilon$, где ϵ_p — плазменная энергия материала; ϵ — энергия рентгеновского фотона). Следовательно, энергия излучения внутри капилляра уменьшается более медленно (пропорционально L^{-1} , где L — расстояние от источника излучения), чем в свободном пространстве ($\sim L^{-2}$). Поскольку критический угол для полного внешнего отражения мал, угол захвата монокапилляра определяется выражением $\Delta\theta_m \sim \theta_c \ll 1$ (рис. 9.1, а). Отсюда энергия, передаваемая монокапилляром, описывается в виде $W_m \sim \theta_c^2 T_m$, где T_m — коэффициент прохождения, который зависит от диаметра и длины монокапилляра. Если рассматривать монокапилляр с меняющимся сечением, т. е. с уменьшением диаметра от входа к выходу капилляра, то плотность энергии на выходе может быть увели-

¹ Пористый кремний — еще один объект, который можно рассматривать с позиций нанoeлектроники!

чена на три или более порядка. Эффективность этой оптической системы может быть увеличена при использовании совокупности монокапилляров — поликапиллярной системы (рис. 9.1, б). В этом случае, поскольку угловой захват поликапиллярной системы может быть значительно увеличен, критический угол для всей системы описывается выражением $\Delta\varphi_p \gg \theta_c$, а передаваемая мощность существенно возрастает $W_p \sim (\Delta\varphi_p)^2 T_p \gg W_m$. Подобная система позволяет увеличивать плотность энергии, равную $\omega_p \sim \pi(\Delta\varphi_p/2)[T_p/(\Delta f)^2]$, за счет фокусировки в пятно размером Δf , т. е. поликапиллярная система работает как фокусирующая линза. Рассмотрим ее возможности при угловом захвате $\Delta\varphi_p$. Если такая линза обладает коэффициентом передачи T_p , тогда фокусированная радиационная мощность в точке фокусировки диаметром Δf определяется выражением $\omega_0(L) \sim 1/(4\pi L^2)$, а общее усиление — $G \equiv (\omega_p/\omega_0)_L = (L\Delta\varphi_p/\Delta f)^2 T_p$.

Таким образом, построенные с применением мультикапиллярной оптики установки по интенсивности излучения на мишени практически не отличаются от возможностей существующих синхротронов. Интерес к возможности создания устройств подобного типа настолько велик, что в последнее время появились и другие предложения по реализации синхротрона на столе. Автор работы [6] предлагает вместо обычного накопительного кольца существующих синхротронов, диаметр которого составляет десятки метров, а электроны в нем разгоняются до энергии сотни мегаэлектрон-вольт, использовать накопитель со значительно более низкой энергией до 25 МэВ (в сравнении с 7 ГэВ, как в синх-

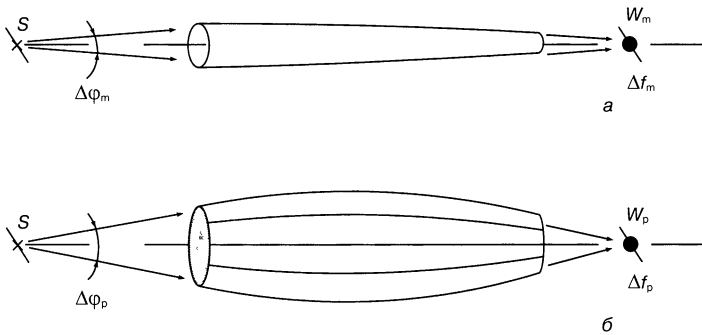


Рис. 9.1. Схема моно- (а) и поликапиллярной (б) системы:

S — источник рентгеновского излучения; $\Delta\varphi$ — угол захвата фокусирующей капиллярной системы; W — энергетическое пропускание капиллярной системы; Δf — диаметр изображения в фокусе

ротроне Аргоннской национальной лаборатории) в скругленном прямоугольнике длиной всего лишь 1 м. Рентгеновское излучение возникает, когда электроны меняют направление движения. Автор работы [6] предлагает отклонять электроны с помощью фиксированной конфигурации лазерного луча, сформированной при отражении луча вперед-назад в резонаторе, расположенном продольно в прямой секции накопительного кольца минисинхротрона. По его мнению, при этом удастся повернуть частицы по более изогнутым траекториям, чем в поворотных магнитах традиционных источников СИ.

В дальнейшем попытаемся показать, что для наноэлектроники в ряде случаев границы между уникальным измерительным методом и столь же уникальным технологическим процессом практически стираются. Речь идет о применении АСМ для тех и других целей. Поскольку возможности использования АСМ для прецизионных измерений достаточно хорошо известны, коснемся только его технологического применения, что в настоящее время все еще является редкостью.

Наиболее яркий пример в этом направлении — результаты работы [7], в которой рассмотрены возможности реализации нанолитографии на структуре SiO_2 —Si с помощью туннельного микроскопа. Предложенный способ создания нанорисунка основан на применении электронного пучка, генерируемого кантилевером на принципе полевой эмиссии. Схема используемой в рабо-

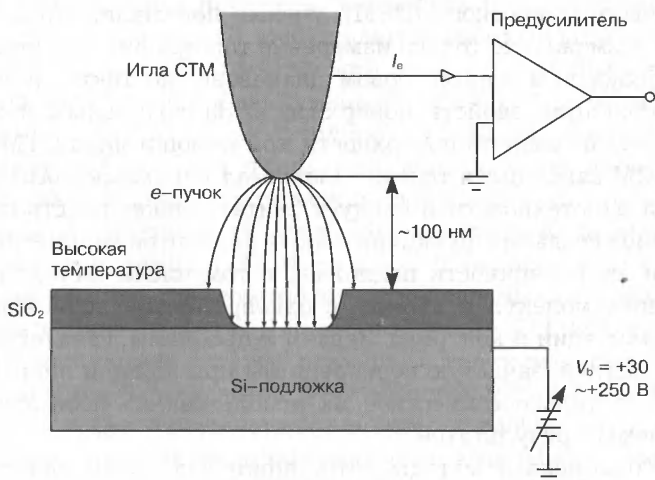


Рис. 9.2. Схема экспериментальной установки для удаления SiO_2 электронным пучком при повышенной температуре с использованием СТМ

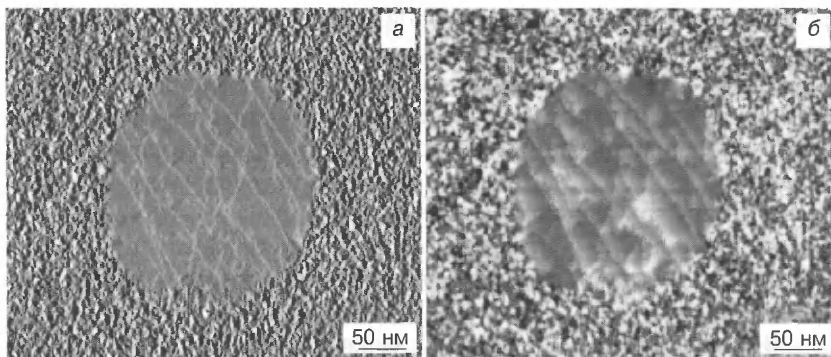


Рис. 9.3. Токовое (а) и топографическое (б) изображения результатов удаления естественного оксида на кремнии с помощью туннельного микроскопа (см вкладку)

те [7] установки приведена на рис. 9.2, а получаемые на пленке SiO_2 изображения нанобъектов — на рис. 9.3.

Более подробно методы локальной модификации поверхности с использованием разных возможностей АСМ изложены ниже.

9.2. Методы локальной модификации поверхности при помощи сканирующей зондовой микроскопии

Практически начиная с момента изобретения сканирующего зондового микроскопа (СЗМ), ученые понимали, что с его помощью возможно не только измерение топографии и других свойств поверхности в нанометровом диапазоне, но также и локальная модификация свойств поверхности. За локальным изменением каких-либо свойств поверхности при помощи иглы СТМ или зонда АСМ закрепился термин «зондовая нанотехнология» [8]. Зондовой нанотехнологией следует считать совокупность способов и приемов создания функциональных элементов нанометровых размеров на поверхности подложек, в том числе состоящих из отдельных молекул и атомов, с одновременной возможностью их визуализации и контроля. Задачи и проблемы, связанные с нанотехнологией, зачастую неразрешимы при помощи лишь СТМ или АСМ, и только совместное их использование позволит достичь желаемых результатов.

Современные методы литографии, такие как электронно-лучевая и ионная, возможно, в будущем достигнут сначала разрешения в несколько десятков нанометров, а затем предела, свя-

занного с существующими физическими ограничениями. Потенциальное использование СЗМ в промышленном производстве для изготовления наноразмерных структур и схем пока ограничено скоростью «рисования» иглой, но уникальные возможности зондовой нанотехнологии позволяют получать ширину дорожки в один атомарный слой уже сейчас [9]. В настоящее время существует несколько путей локальной модификации свойств поверхности в нанометровом диапазоне при помощи СТМ и АСМ, в частности механическим воздействием на поверхность или приложением напряжения к зонду, индуцируя тем самым процессы окисления, нагрева или массопереноса.

Остановимся на механическом воздействии на поверхность [10–12], при котором необходимо учитывать тот факт, что игла кантилевера АСМ должна быть гораздо тверже, чем модифицируемая поверхность. Так, авторы работы [10] осуществляли механическое давление кремниевой иглой кантилевера на поверхность фоторезиста толщиной 7 нм, тем самым формируя в нем отверстия с заданным шагом. Установлено, что тонкая пленка фоторезиста протыкалась полностью, при этом размеры пор составляли 10–20 нм с шагом 55 нм [10]. После чего полученную маску использовали при жидкостном химическом травлении или ионной имплантации для формирования активных областей в GaAs-подложке.

Недостатком использования кремниевых игл является коническая или пирамидальная форма получаемого отпечатка. Для улучшения формы ямок применен специальный способ формирования игл АСМ. Возможно выращивание сверхтонкого уса на острие иглы при помощи электронного луча в остаточных парах органических соединений в вакуумной камере [11]. При этом длина уса может достигать 1 мкм, толщина 30–40 нм, радиус кривизны острия 2–5 нм. Использование такого рода игл привело к формированию 13нм-вого шага между формируемыми ямками в фоторезисте. Дальнейшее развитие этого метода модификации поверхности при помощи АСМ привело к непосредственному формированию ямок с нанометровыми размерами без применения фоторезистивных масок. Для этого в работе [12] использовали полупроводниковые гетероструктуры с верхним слоем InAs, который является более мягким по отношению к Si и GaAs. Применяя иглы с усами и осуществляя силовое давление зонда, размером порядка нескольких микроныютонов, авторы продемонстрировали возможность формирования 2–5нм-вых углублений диаметром 40–50 нм в InAs-подложке.

В работе [13] предложено использовать двухслойные структуры для модификации поверхности полупроводника. Авторами разработан метод атомно-силовой литографии для создания рисунка с характерными размерами отдельных элементов, меньших 100 нм. Метод включает нанесение на подложку двухслойного покрытия полимер—металл, деформацию металлической пленки зондом АСМ и последующее плазмохимическое травление полимера и полупроводника либо нанесение металлических и/или диэлектрических элементов через созданную маску.

Основываясь на эффекте окисления гидрогенизированного аморфного кремния под действием света, авторы работы [14] показали возможность применения сканирующего ближнепольного оптического микроскопа [15] для нанолитографии. Поверхность аморфного кремния пассивировали водородом и далее проводили сканирование оптоволоконным зондом по заданному рисунку. Частота излучения лазера, вводимого в волокно, составляла 457,9 нм, доза облучения — $3 \cdot 10^5$ Дж/см². Под действием света водород с поверхности гидрогенизированного аморфного кремния локально удалялся. Последующая выдержка образцов на воздухе приводила к локальному окислению образца и созданию тем самым локальной оксидной маски. При травлении образцов в растворе КОН на незащищенных маской участках кремния формировался наноразмерный рельеф. Разрешающая способность предложенного способа литографии 50 нм.

Возможность электрохимического осаждения металлов из растворов под действием иглы СТМ описана в работах [16, 17], когда на атомарно гладком золотом электроде были сформированы кластеры Си. Второй электрод электрохимической ячейки — игла СТМ. В местах приложения напряжения под зондом происходило восстановление меди, размер кластеров составлял 2–3 МС в высоту и менее 10 нм по диаметру [16].

Поведение одномерного электронного газа исследовано на проволоках сечением 0,01–0,1 мкм, что гораздо больше, чем длина волны де Бройля, которая для металлов при нормальных условиях составляет порядка 1 нм [18]. Поэтому, чтобы достичь квантования, приходилось охлаждать образец до температуры 0,1 К. Качественно поднять температуру квантования до комнатной возможно, если бы удалось получить сечение провода ~1 нм, т. е. изготовить одноатомную цепочку. Была продемонстрирована возможность селективного осаждения атомов Ga на активированных связях монокристаллического Si(100) 2×1 [18], тем самым была

решена проблема одноатомного провода. Атомы Ga преимущественно адсорбировались на освободившиеся связи в результате экстракции пассивирующих атомов водорода с поверхности кремния при воздействии на нее иглой СТМ. В конечном итоге на поверхности кремния получалась одноатомная проволока из атомов Ga.

Наряду с методом одноатомной нанолитографии существуют другие более широко используемые методы с применением СТМ, основанные на переносе материала зонда на поверхность образца при подаче импульса напряжения и модификации поверхности при контролируемом ее касании иглой [19–21]. Так, авторы работы [20] провели эксперименты по осаждению золота на поверхность Si(111) 7×7 . Островки золота диаметром 5 нм и высотой 1 нм формировали путем кратковременного касания поверхности иглой СТМ.

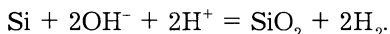
Следующим шагом по созданию наноразмерных объектов было использование негативных электронорезистов, применяемых в электронной литографии [22–24]. В этом способе проводящий кантилевер АСМ используется как источник электронов, благодаря которым происходит засветка и формирование маски для последующих операций. Пленки электронорезиста (SAL-601) толщиной 20–40 нм наносили на подложки Si p-типа проводимости, время экспозиции в одиночной точке контролировали при помощи изменения скорости перемещения проводящего зонда [23]. После экспозиции образец отжигали в течение 7 мин при 110 °С и проявляли, далее с помощью АСМ измеряли полученный рисунок. Ширина линий оставшегося резиста составляла 50 нм.

В работе [25] предпринята попытка выращивания узких полосок Si_3N_4 на поверхности гидрогенизированного кремния. Для этого АСМ помещали в камеру с контролируемой атмосферой NH_3 . При последующем сканировании проводящей иглой под действием сильного электрического поля происходила реакция кремния и аммиака на поверхности под зондом с образованием нитрида.

Широкое практическое применение нашла в последнее время нанолитография, связанная с окислительными процессами, индуцированными острием иглы кантилевера АСМ. Среди этих способов локальной модификации поверхности наиболее перспективным оказался метод локального зондового окисления металлических [26, 27] и полупроводниковых поверхностей [28–38], который уже начал применяться для создания ряда нанозлект-

ронных приборов [39–47]. Суть метода заключается в индуцировании электрохимической реакции под зондом на способной окисляться поверхности при приложении к ней положительного смещения относительно зонда (рис. 9.4).

Первые эксперименты по локальному зондовому окислению представлены в работах [30–32], где продемонстрирована возможность локального окисления проводящих материалов с помощью иглы СТМ. Например, как показано в работе [30], под действием иглы СТМ происходило окисление гидrogenизированного кремния Si : H. Окислительную реакцию на поверхности кремния можно записать следующим образом:



Исследование методом ВИМС выросшего оксида подтвердило присутствие связанного кислорода. В работе [31] использовали иглу СТМ для локального окисления поверхности Si и GaAs в растворе плавиковой кислоты. При последующем селективном травлении оксидов на их месте получались узкие канавки.

Также наряду с СТМ-стимулированным зондовым окислением, которое оперирует только с проводниками или высоколегированными полупроводниками, разработан процесс АСМ-зондового окисления, позволяющий использовать и нелегированные полупроводниковые материалы [33].

Следующим шагом в развитии метода локального зондового окисления стало применение осциллирующей иглы [34]. Про-

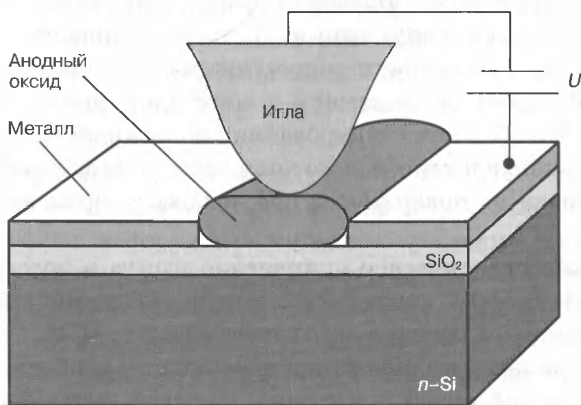


Рис. 9.4. Принципиальная схема процесса локального зондового окисления

цесс окисления в режиме резонансной моды АСМ характеризуется рядом преимуществ по сравнению с локальным зондовым окислением в контактной моде АСМ. Отмечается, что при использовании кремниевого кантилевера с золотым покрытием и приложении положительного потенциала на кремниевую подложку по отношению к игле наблюдали различные изменения рельефа на поверхности кремния. Авторы работы [34] предположили, что образующийся рельеф высотой менее 5 нм связан с процессом окисления кремния, а рельеф выше 10 нм является следствием электромиграции золота и осаждения его на поверхность кремния.

В работе [35] авторы уделили внимание вопросу воспроизводимости метода локального зондового окисления на поверхности кремния с различной ориентацией и степенью легирования. Используя бесконтактную моду, они продемонстрировали возможность получения 1024 упорядоченных островков оксида кремния на площади $1,5 \text{ мкм}^2$ при времени окисления в одной точке 50 мс и напряжении 14 В.

Этот метод локального зондового окисления поверхностей полупроводников и металлов нашел широкое применение в изготовлении одноэлектронных приборов [39–47].

Таким образом, возможность практического использования метода локальной зондовой модификации поверхности для создания квантовых приборов делает его привлекательным и приводит к осознанию необходимости более детального его изучения. Однако, как следует из представленного выше обзора, ясной картины о механизмах реализации процесса зондового окисления, его предельных возможностях, разрешающей способности до сих пор не существует.

Одним из важнейших направлений в технологии нанoeлектроники является *наноитография*. Представление материалов по нему выходит за рамки этой монографии. Однако стоит упомянуть достаточно известный способ создания малоразмерных рисунков на поверхности пластины с помощью фокусированного ионного пучка («рисование» ионным пучком). Этот метод в силу малой производительности не получил в микроэлектронике широкого распространения. В нанoeлектронике он может оказаться в ряде случаев единственно возможным.

С помощью такой же техники в настоящее время опробованы и другие методы формирования наноструктур на кремнии. Особый интерес представляют попытки создания нанометровой трехмерной металлизации на кремниевых наносхемах с помощью

облучения протонами диэлектрических слоев, представляющих собой оксиды металлов. В этом случае, меняя энергию протонов и используя остросфокусированный пучок, можно создавать наноразмерные проводники на различной глубине трехмерных ИС. В основе метода лежит реакция восстановления металла из оксида при взаимодействии с атомами водорода, проникающими в кристалл из протонного пучка. В этом случае, разумеется, не реализуется создание элементов, основанных на проявлении квантово-размерных эффектов. Однако в общей технологической схеме построения элементов и систем наноэлектроники такие элементы совершенно необходимы.

9.3. Основные направления исследования самоорганизованных структур

Процессы самоорганизации на поверхности и в объеме полупроводников с образованием упорядоченных, в том числе наноразмерных, структур в последние годы выходят на первый план в связи со следующими обстоятельствами.

С одной стороны, требуются новые подходы к решению технологических проблем, связанных с созданием квантово-размерных приборов и структур. С другой — понимание процесса самоорганизации в открытых и закрытых системах стало одним из важнейших направлений в современной фундаментальной физике твердого тела в связи, в частности, с резким развитием экспериментальных и аналитических возможностей. И наконец, накопленные к настоящему времени экспериментальные факты в различных направлениях создали необходимую базу для обобщения и поиска подходов для их теоретического описания. Наиболее ярко это проявляется при формировании периодических структур при росте кристаллов и упорядочении кристаллов с дефектами (в первую очередь при радиационных воздействиях, где особую роль играют процессы спонтанных фазовых переходов, например радиационно-стимулированной кристаллизации аморфных либо аморфизованных слоев).

Как будет видно из дальнейшего, весь набор упомянутых выше экспериментальных фактов в принципе подчиняется рассмотрению с единых позиций, сформулированных при развитии неравновесной термодинамики открытых систем и в самом общем виде изложенных в фундаментальных монографиях, описывающих основы синергетики и самоорганизации. Таким обра-

зом, неравновесная термодинамика становится инструментом для решения указанных выше проблем [48, 49].

Следует, однако, разделить весь набор экспериментальных данных по направлениям.

Первое направление — это неравновесная автомодуляция по составу и/или атомному порядку, возникающая при эпитаксии полупроводниковых структур: SiGe, тройных соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, а также при спинодальном распаде четверных соединений $A_x^{\text{III}}B_{1-x}^{\text{III}}C_y^{\text{V}}D_{1-y}^{\text{V}}$. Кроме того, модуляция по составу имеет место при росте кристаллов металлических сплавов. Следует сразу отметить, что автомодуляция при росте металлических сплавов и полупроводниковых соединений отличается рядом принципиальных особенностей, которые будут рассмотрены ниже.

Второе — это ряд интересных экспериментально обнаруженных явлений, связанных с самоорганизацией при облучении кристаллов частицами высоких энергий. Такое радиационное самоупорядочение может приводить к формированию СР, возникновению трех- либо двухмерных периодических структур, а также фазовых переходов, в частности к реализации радиационно-стимулированных переходов «аморфное состояние — монокристалл», т. е. к радиационно-стимулированной кристаллизации.

К числу радиационно-стимулированных процессов самоорганизации следует также отнести процессы структурного упорядочения и модификации электрофизических, оптических и других свойств, что свидетельствует о приведении кристалла в более равновесное состояние при облучении: «эффект малых доз» [50], эффект больших доз [51], радиационно-стимулированный отжиг дефектов [52] и, наконец, явление снятия упругих напряжений после облучения.

Эти два направления будут рассмотрены отдельно, однако прежде всего стоит обратить внимание на существенную разницу в процессах самоорганизации между полупроводниками и металлическими сплавами [53]. При детальном изучении самоорганизации в тех или иных материалах общий теоретический анализ, связанный с явлениями неустойчивости в открытых или закрытых системах, дает возможность лишь в принципе описать характер явления, но численные детали и конечные результаты во всех случаях рассматриваются только с позиций реальных энергетических условий, действия упругих напряжений и т. д. То есть связать общий подход с конкретным рассмотрением в каждом случае в настоящее время является практически невозможным.

9.3.1. Сравнение особенностей самоорганизации в полупроводниках и металлических сплавах

В дальнейшем будем сравнивать два класса материалов: модулированные по составу металлические сплавы и многокомпонентные полупроводники. Модулированные структуры в том и другом случаях имеют подобные характеристики пространственной периодичности порядка 10,0–200,0 нм. Модуляция композиций в металлических сплавах происходит в направлении наименьшей жесткости, т. е. в направлении $\langle 100 \rangle$ для кубических материалов. Полупроводниковые соединения могут модулироваться как в направлении $\langle 100 \rangle$, так и в других [54, 55]. Это представляет фундаментальную разницу в механизмах образования и условиях наблюдения для рассматриваемых двух типов материалов.

Типичные эксперименты по спинодальному распаду и образованию модулированных структур в металлах связаны с эволюцией структур в закрытых системах и включают долговременные (до сотен часов) процессы старения образцов [56, 57]. Соответствующая кинетическая теория получила развитие в работах [58–60]. Эта теория имеет дело с эволюцией в закрытых системах. Начальное состояние системы представляет собой гомогенный сплав, закаленный до комнатной температуры, при которой он термодинамически нестабилен. Окончательная стадия трансформации сплава связана с пространственной модуляцией, которая является равновесным состоянием системы. Эволюция структуры сплава осуществляется за счет объемной миграции атомов. Для типичных металлических сплавов, подвергающихся спинодальному распаду, например Cu—Zn, Cu—Ni—Fe, Al—Ni—Co и других, при типичных температурах старения $T \approx 600\text{--}900^\circ\text{C}$, характерные значения объемного коэффициента диффузии D составляют порядка $10^{-11}\text{--}10^{-8}\text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [61–63]. Эти коэффициенты диффузии достаточно велики, чтобы способствовать образованию модулированной по составу структуры на реальной временной шкале.

В противоположность металлическим сплавам образование модулированных по составу структур в полупроводниковых соединениях встречается в процессе роста кристаллов, т. е. в открытых системах. Модулированные по составу структуры наблюдаются на выращенных образцах, и отсутствуют экспериментальные данные по образованию подобных структур при отжиге полупроводниковых соединений. Такие модулированные структуры обнаружены в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$

[64, 65], полученных методами CVD [66, 67], МЛЭ [68–70], и полупроводников $A^{II}B^{VI}$, выращенных МЛЭ [71].

Объемные коэффициенты диффузии в полупроводниках на несколько порядков величины меньше, чем в металлах. Для типичной температуры роста $T_p = 600$ °С объемный коэффициент диффузии в полупроводниках составляет $D \approx 10^{-19} + 10^{-16}$ см² · с⁻¹ [72–77]. Эти значения D слишком малы, чтобы обеспечить образование композиционно модулированных структур в процессе роста кристаллов [64, 68, 78, 79]. Для объяснения этого явления нужен другой механизм.

Для объяснения процессов формирования модулированных структур в полупроводниковых соединениях необходимо рассматривать не кинетику эволюции, как для металлических сплавов, а кинетику роста в открытых системах. Кинетика роста подобных соединений включает такие процессы, как абсорбция атомов из газа на поверхность, поверхностная миграция адатомов и встраивание адатомов в растущий МС. Эта кинетика рассматривает источники и стоки для атомов, которые характеризуют будущее открытой системы. Рост гомогенного сплава может быть нестабильным. Ключи к пониманию такой нестабильности состоят в следующем:

- кинетическая нестабильность происходит в открытой системе;
- усиление амплитуды композиционных флуктуаций происходит за счет миграции адатомов или нестабильности в материнской фазе;
- направление волнового вектора наиболее нестабильной моды может быть отлично от направления минимальной жесткости, т. е. направления $\langle 100 \rangle$ для кубических кристаллов.

Ниже приведены условия наблюдения и механизмы формирования композиционно модулированных структур в металлических сплавах и полупроводниковых соединениях:

Модулированная по составу структура	Металлические сплавы	Полупроводниковые соединения
Образуется в	закрытой системе открытой системе
Наблюдается в	выдержанных образцах	свежевыращенных образцах
Механизм образования	перемещение всех атомов	поверхностное перемещение адатомов и процессы переноса в материнской фазе

Таким образом, сравнение особенностей процессов самоорганизации в полупроводниках и металлических сплавах приводит к основному заключению, что фундаментальной разницей между

этими материалами по реализации процессов самоорганизации является то, что в одних случаях мы имеем дело с закрытыми системами (металлические сплавы), а в других — с открытыми (рост многокомпонентных полупроводниковых соединений). Речь, однако, до сих пор шла о самоорганизации в этих материалах в том случае, когда их не объединяет сходство физических процессов, приводящих к ней. В то же время существует особый случай, когда оба класса материалов могут быть объединены тем обстоятельством, что самоорганизация в них происходит по типу открытых систем. Речь идет о самоорганизации в кристаллах (металлических и полупроводниковых) под действием ионизирующего излучения. В этом случае и полупроводники, и металлические сплавы являются типичными открытыми, сильно неравновесными системами. Известно, что в подобных системах могут возникать эффекты самоорганизации, такие как установление автоколебаний, возникновение разнообразных структур и незаходящих импульсов и т. п. [80].

Общий подход к рассмотрению процессов самоорганизации в этих системах изложен в работах [81, 82], однако более детальные примеры приведены в недавних работах [83, 84]. Ниже последовательно будут рассмотрены типичные примеры самоорганизации в открытых системах (вне зависимости от вида материала), т. е. либо в выращенных полупроводниковых многокомпонентных соединениях, либо в металлах или полупроводниках под облучением.

9.3.2. Автомодуляция по составу при эпитаксии соединений $A^{III}B^V$ [85]

Неравновесная автомодуляция по составу [86, 87] и/или атомному порядку [87], возникающая при эпитаксии GeSi и тройных соединений $A^{III}B^V$, представляет интерес не только для наноэлектроники, но и для понимания общих закономерностей самоорганизации. Эти полупроводниковые сплавы имеют положительную энергию смещения [87]. Атомное упорядочение объясняется изменением знака энергии смещения на поверхности кристалла вследствие поверхностной реконструкции; эта гипотеза подтверждается корреляциями между параметрами реконструкции и атомного порядка [87]. Объяснение автомодуляции основывается на том, что энергия смещения на поверхности кристалла остается положительной [88–92].

Противоречие между моделями упорядочения и автомодуляции особенно существенно, если обе структуры возникают в одном и том же объеме материала [93–95].

Для объяснения автомодуляции выдвинуты 3 модели. В первой, связывающей явление с минимизацией упругой энергии [89], направление модуляции совпадает с одним из направлений наибольшей упругой податливости $\langle 001 \rangle$, лежащих в плоскости подложки [89] (латеральное фазовое расслоение [87]). Модель подтверждена многими результатами [87]. Во второй, объясняющей автомодуляцию спецификой встраивания атомов компонент в поверхностные ступени, направление модуляции совпадает с направлением роста, а периодичность равна высоте этих ступеней [90]; модуляция этого типа (вертикальное фазовое расслоение [87]) продемонстрирована для $A^{III}B^V$ [90] и GeSi [91].

Существует много случаев, когда модуляция не объяснима в рамках первой и второй моделей, поскольку:

- ее направление не лежит в плоскости подложки [86, 87] и, совпадая с направлением роста, может отличаться от направления $\langle 001 \rangle$ [95, 96];

- период модуляции достигает сотни нанометров [86, 94, 96].

Автомодуляция с «аномальными» параметрами объясняется только в автокаталитической модели, в которой она обусловлена исключительно энергетикой межатомных взаимодействий: энергией смещения [88, 92, 97]. Если энергия смещения положительна, то на поверхности, обогащенной атомами некоторого сорта, адсорбируются преимущественно атомы этого же сорта (автокатализ). В диффузионной автокаталитической модели модуляция может возникнуть, если выполняются условия [92]

$$\left. \frac{dS_1}{d\eta^+} \right|_{\eta^+=0} > S_1 \Big|_{\eta^+=0} \quad \text{и} \quad \left. \frac{dS_2}{d\eta^+} \right|_{\eta^+=0} < -S_2 \Big|_{\eta^+=0}, \quad (9.1)$$

где S_i — коэффициент адсорбции i -й компоненты; $\eta = (C_1 - C_2) / (C_1 + C_2)$ — состав кристалла; C_i — концентрации компонент на ростовой поверхности; $i = 1, 2$.

Хотя эта модель объясняет автомодуляцию с «аномальными» параметрами, она имеет ряд спорных моментов и противоречит моделям самоорганизации при эпитаксиальном росте, рассматриваемым как апробированные [87].

Во-первых, механизм развит как кинетический, он связан с процессом переноса компонент, причем ключевым моментом переноса является переход атомов компонент из материнской фазы на поверхность кристалла, т. е. модель реализуется в простран-

ственно неоднородных средах, но она не обоснована энергетически, не исследована проблема производства энтропии [2].

Во-вторых, энергия смешения указывается как причина и движущая сила явления; так называемая стратификация (распад на слои) по составу возникает, когда минимум потенциала Гиббса отвечает однородному твердому раствору; однако энергия смешения — только одна из составляющих потенциала Гиббса, и положение о том, что одна из составляющих этого потенциала вызывает при каких-то условиях формирование структур, не соответствующих его минимуму, нуждается в обосновании.

В-третьих, в работе [97] указаны условия реализации модели:

- десорбцией можно пренебречь;
- обусловленные адсорбцией вариации состава приповерхностного слоя материнской фазы не компенсируются диффузией;
- производная коэффициента адсорбции по составу в точке равных концентраций обеих компонент превосходит сам коэффициент адсорбции.

Однако осуществимость этих условий в реальных процессах не очевидна.

В-четвертых, в первой и второй моделях явление связывается с факторами, не зависящими от энергии смешения, поэтому не исключено согласование этих моделей с реконструкционной моделью атомного упорядочения, но автокаталитическая модель с реконструкционной моделью согласована быть не может.

В-пятых, обычно считается, что самоорганизация возникает, если в реакции участвуют минимум три компоненты [98], а коэффициенты автокатализа не линейны [88, 98], но в обсуждаемой модели она возникает при участии только двух компонент и линейной зависимости коэффициентов адсорбции от состава поверхности; возможно, эти противоречия кажущиеся, так как модель реализуется в пространственно неоднородной среде, где нелинейность обусловлена разрывами функций на ростовой поверхности [93], однако эта возможность требует подтверждения.

Попытки доказать адекватность автокаталитической модели предпринимались в работах [97, 98]. Для нас интересны два вывода работы [97]:

1. Амплитуда модуляции не зависит от состава, и средний состав эпитаксиального слоя обеспечивается вариациями толщины композиционных страт.

2. Вариации состава имеют особенности, объясняемые ниже с помощью рис. 9.5.

Рассмотрим особенности автомодуляции для бинарного сплава $X-Y$. На кривой зависимости состава кристалла η_c от состава материнской фазы η_p существует точка F , в окрестностях которой имеется область неоднозначной (S -образной) зависимости [92, 97]. Пусть состав материнской фазы задан точкой A (преобладает компонента X). При формировании слоя (страты), обогащенного X , состав этой фазы изменяется от состава, задаваемого точкой A ,

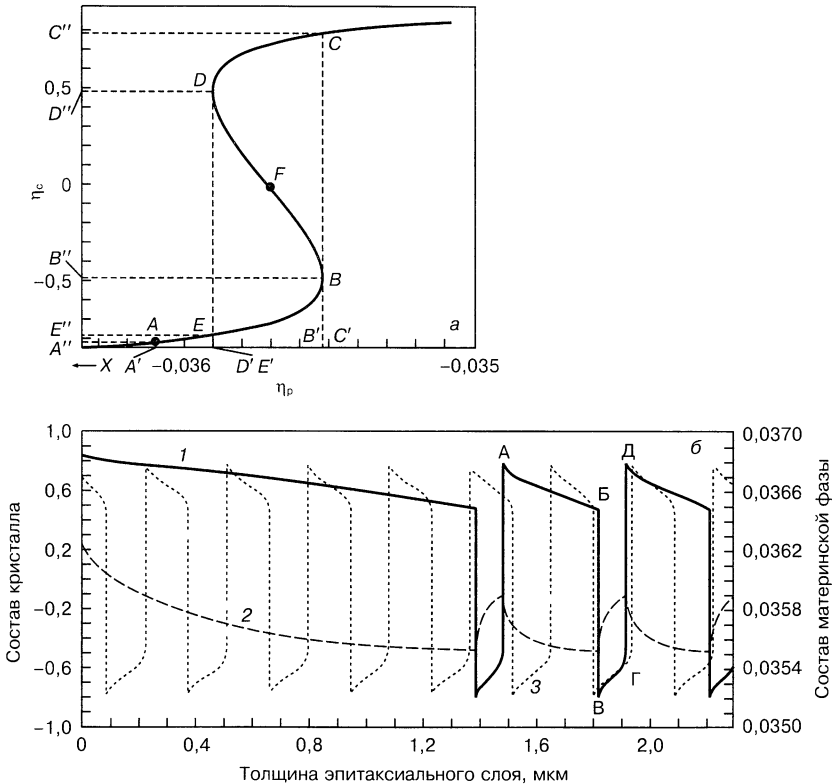


Рис. 9.5. Закономерности вариаций состава в автокаталитической модели: a — зависимость между составами материнской фазы и кристалла в окрестности точки F (η_p — состав материнской фазы; η_c — состав кристалла); b — вариации составов материнской фазы и кристалла по мере роста эпитаксиального слоя для начального состава материнской фазы, отличающегося от оптимального для возникновения автоколебательного режима, возникновению автоколебательного режима кристаллизации предшествует переходный период: 1 — вариации состава кристалла; 2 — вариации состава материнской фазы вблизи поверхности растущего кристалла, 3 — вариации состава кристалла в базовом расчёте

к составу, определяемому точкой C , и диффузия влияет на состав приповерхностного слоя противоположным образом по сравнению с адсорбцией и оттеснением. При том же составе материнской фазы и формировании страты, обогащенной Y , состав материнской фазы меняется от точки D к точке E , а все процессы (диффузия, адсорбция, оттеснение) изменяют состав приповерхностного слоя в одном направлении [97]. Поэтому границы между слоями имеют разное строение. При движении вдоль направления роста границы между слоями, обогащенными X , и слоями с избытком Y являются практически скачкообразными, а при переходе из слоев с избытком Y в слои с избытком X скачкообразным границам предшествуют непрерывные вариации состава (см. рис. 9.5). Обнаружение таких границ доказывает адекватность автокаталитической модели.

Если при формировании электронных изображений наклонить объект так, чтобы электроны рассеивались последовательно на объемах с разными составами (постоянными решетки), то распределение интенсивности на изображениях определяется интерференцией волн, рассеянных на каждом из сопрягающихся объемов. В зависимости от структуры границ между слоями возможны изображения 4 типов [98]. Если состав меняется только на границах и только скачком, то наблюдается суперпозиция двух осцилляций интенсивности: полос смещения и муара. Если граница ступенчатая, но ей предшествуют непрерывные вариации состава, то возникает только осцилляция муара.

Исследуемая автомодуляция возникает в GaAsP [86], InGaP [87, 96], InSbAs [93], InGaAs [87, 94], GaAlAs [87, 96] при эпитаксии из газовой [86, 87] и жидкой [96] фаз, МОС-гидридном процессе [87, 93–95]. Поэтому она не может стимулироваться частными условиями процессов. При эпитаксии реализуется слоевой рост, обусловленный движением поверхностных ступеней, но характерное время жизни ступени при используемых скоростях роста на порядки меньше времени осцилляции состава приповерхностного слоя. Единственной причиной модуляции остается энергетика межатомных взаимодействий на границе «кристалл — материнская фаза», характеризующаяся энергией смешения. Энергия смешения может стимулировать структуры, не соответствующие минимуму потенциала Гиббса.

Относительно условия (9.1) могут быть высказаны только косвенные соображения. Относительный вклад энергии смешения в потенциал Гиббса растет с падением температуры. Можно предположить, что разность $(|dS_i/d\eta| - S_i)$ также растет со снижени-

ем температуры процесса, т. е. с ростом его неравновесности. Скорости прямых и обратных процессов в равновесии одинаковы, полное исключение десорбции и ограничение роли диффузии означают, что обсуждаемая модель отвечает существенным отклонениям от условий равновесной кристаллизации. В модели, предложенной в работах [90, 91], сегрегация одноименных атомов равновесна на поверхности кристалла, но не равновесна в его объеме. Модель, рассмотренная в работе [89], отвечает малым отклонениям от равновесия. Реализуемость этих [87, 90, 91] и обсуждаемой моделей позволяет сформулировать положение о множественности путей самоорганизации, вызванной вариациями отклонений от равновесия.

Адекватность автокаталитической модели подтверждает неприменимость теоремы Гануссе и возможность самоорганизации при линейной зависимости коэффициентов адсорбции от состава поверхности в пространственно неоднородных средах. Возможность самоорганизации, обусловленной исключительно положительностью энергии смешения, при участии в реакции только двух компонент и линейной зависимости коэффициентов адсорбции могла сыграть существенную роль при возникновении живой материи, облегчая сегрегацию соединений, послуживших ее «кирпичиками».

Суммируя наиболее значительные результаты исследований, посвященных попытке расшифровки механизмов самоорганизации, отметим, что в работах Максимовых [98, 99] излагается модель образования структуры при эпитаксиальном росте бинарных и псевдобинарных полупроводниковых соединений с периодическим изменением состава в направлении, совпадающем с направлением роста. Модель основана на существенно неравновесных принципах. В ней учитывается наличие только прямого процесса — процесса адсорбции, и предполагается полное отсутствие процесса десорбции, что соответствует быстрому эпитаксиальному росту. Это позволяет отказаться от принципа минимума потенциала Гиббса, запрещающего существование двух фаз при температурах эпитаксии. Так же предполагается наличие зависимости коэффициентов адсорбции от состава кристалла (явление автокатализа), что может приводить к S-образной зависимости состава кристалла от состава приповерхностных слоев материнской фазы. Результаты расчетов распределений состава по этой модели имеют неплохое совпадение с реально наблюдаемыми распределениями составов при эпитаксиальном росте тройных соединений $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C^V$ и $A^{III}B_y^V C_{1-y}^V$.

В работах группы Н. Н. Леденцова и Ж. И. Алферова исследовался гетероэпитаксиальный рост различных по составу наностроек по механизму СК на различных по составу, ориентации и рельефу подложках [100]. Показано, что наилучшее упорядочение по размеру островков и расстоянию между ними наблюдается при максимально медленном росте, что соответствует практически равновесному процессу ОС. Для улучшения параметров созревания применяется промежуточное частичное десорбирование, приводящее к разрушению наиболее мелких островков. Предлагаемая этой группой теория основана на модели ОС с учетом энергии упругих деформаций, возникающих из-за разницы параметров решетки, и хорошо согласуется с экспериментом.

Дж. Терсофф предпринял попытку объяснить автомодуляцию в направлении роста как результат равновесного вицинального роста с учетом упругой энергии и динамики газа адатомов на поверхности роста [101], но этот подход дает слишком малые размеры слоев (до 10 атомных слоев) и не объясняет высокую периодичность полученной структуры и отсутствие симметрии для разных типов межслойных границ, что противоречит экспериментальным данным, в частности приводимым самим Дж. Терсоффом.

Группой И. П. Ипатовой предложена модель спинодального распада четверных соединений $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C_y^V D_{1-y}^V$ [102, 103], отвечающая экспериментальным данным распределения состава. Теория основана на определении минимума потенциала Гиббса с учетом поверхностной энергии и энергии упругой деформации. Попытка этой группы построить равновесную модель распада тройных соединений $A^{III}B^V$ [89] основана на тех же предположениях, что и работа [101]. В работе [89] рассматривается только условие возникновения неоднородностей в плоскости подложки, без каких-либо попыток оценки амплитуды. Это условие содержит возрастающие зависимости температуры образования слоистой структуры от величины рассогласования параметров решеток, что противоречит экспериментальным данным.

Х. Тайхерт [104], как и Н. Н. Леденцов, рассматривал гетероэпитаксиальный рост по механизму СК, но в чисто экспериментальном плане. Он исследовал условия образования островков и КП, а также возрастание упорядоченности в многослойных структурах, выращенных МЛЭ на поверхности кремния (001) при различных углах разориентации подложки. (Другие работы, посвященные проблеме самоорганизации, рассмотрены в гл. 4).

9.3.3. Самоорганизация и нестабильность дефектной системы в полупроводниках, находящихся под облучением [81, 82]

Для процессов, происходящих в полупроводниках под облучением и в результате которых возникают структурные дефекты, характерны нелинейные взаимосвязи, которые могут приводить к нестабильности и перераспределению дефектов в системе, т. е. к таким явлениям, как пространственно-временные периодические колебания, расслоение, многостабильные состояния, бегущие волны в дефектных подсистемах. Переходы из одного состояния в другое могут по характеру напоминать процесс, наблюдаемый при равновесии, но это исследование предполагает особое изучение зависимых от времени моделей в каждом случае. Примерами подобных процессов явились прямая рекомбинация вакансий и междоузлий или их рекомбинация в местах сосредоточения дефектов и примесей, образования больших дефектных комплексов (например, спиральных дефектов), аморфизации (неупорядоченность структуры) полупроводника, ионно-стимулированной рекристаллизации. В дальнейшем будет рассмотрен простой пример, иллюстрирующий различные виды взаимодействия радиационных дефектов в полупроводниках, которые могут сопровождаться указанными разновидностями нестабильности, особенно неоднородностью (прерывностью) в характере возникновения дефектов.

Классическая физика может описывать явления в системах, закрытых по отношению к переносу энергии и материи, используя при этом второй закон термодинамики, или потенциалы Гиббса, Гельмгольца либо Ландау в зависимости от соответствующих переменных. Этот подход невозможен при описании систем, которые передают энергию или материю веществу из внешней части системы, т. е. неравновесных систем. С этой точки зрения полупроводник под облучением — типичная неравновесная система, в которой возможны процессы, наблюдаемые в открытых (незамкнутых) системах в химии, биологии и физике. В случае с полупроводниками такая нестабильность может привести к образованию новых фаз, скачкам в скорости накопления дефектов, аморфизации и ионно-стимулированной кристаллизации. Подобные факты были обнаружены при проведении многочисленных экспериментов, но они до сих пор не являются предметом систематического рассмотрения с помощью теории хаоса, т. е. с применением аппарата, характерного для описания нелинейностей в

математике дефектных взаимодействий. Хотя к сегодняшнему дню существует огромное количество математической/теоретической литературы по этой теме, применение разработанных методов в науке о дефектах и дефектной инженерии только началось.

Ниже будет показано, как такие нестабильности возникают даже в случае прямой рекомбинации компонентов пар Френкеля. В частности, установлено, что во время образования вакансий и междоузлий, взаимодействия их с примесями, потерь за счет уходов на стоки при определенных критических параметрах может появиться многостабильный режим развития. Для формулирования математического подхода рассмотрим сначала простой пример. При малой дозе облучения, например, быстрыми электронами и низком темпе генерации дефектов изолированные вакансии и междоузлия создаются неупорядоченно по всему образцу. Определенная часть более подвижных междоузлий исчезает за счет взаимодействия с собственными вакансиями или коррелированного взаимодействия с другими вакансиями при участии ограниченной диффузии. Остающиеся междоузлия исчезают из-за некоррелированного взаимодействия с вакансиями либо ухода на другие стоки. Этот процесс одновременного образования дефектов и их отжига рассматривали и ранее, но нестабильность, которая может появиться при изменении параметров системы, таких как темп генерации дефектов или температура отжига, не учитывали. При высоком темпе генерации дефектов относительная вероятность взаимодействия междоузлие—междоузлие может ускорять прямую аннигиляцию либо замедлять ее, и тогда равновесная концентрация дефектов увеличится. На рис. 9.6 это показано схематично: представлены режимы низкого и высокого темпа генерации дефектов g и утверждается, что меж-

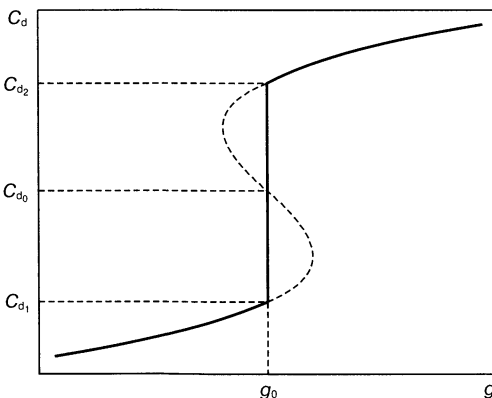


Рис. 9.6. Безразмерная концентрация радиационных дефектов C_d в сравнении с темпом генерации дефектов g , показывающая область нестабильности

ду безразмерной концентрацией радиационных дефектов $C_d \rightarrow \mathbf{C} \equiv \{C_1, C_2, \dots, C_m\}$ существует неустойчивость, подобная неустойчивости изотермы Ван-дер-Ваальса. Можно также предположить, что имеется метастабильное состояние с определенным распределением дефектов $C_{d_1}(\mathbf{r})$, и определить путь трансформации этой системы при переходе в другое стабильное состояние с распределением концентрации дефектов $C_{d_2}(\mathbf{r})$. Для рассматриваемого случайного процесса функции плотности условной вероятности параметров состояния $P(C_d, t)$ удовлетворяют прямому и обратному уравнению Колмогорова—Филлера (управляющему уравнению), являющихся частным случаем уравнения Чепмена—Колмогорова:

$$\frac{\partial P(C_d, t)}{\partial t} = - \int D\delta(\mathbf{r}) \{ W(C_d \rightarrow C_d + \delta) P(C_d, t) - W(C_d + \delta \rightarrow C_d) P(C_d - \delta, t) \},$$

где $\int D$ — интеграл траектории, возникающей при всех возможных концентрациях дефектов; $\delta(\mathbf{r})$ — изменение обобщенной концентрации в зависимости от радиус-вектора \mathbf{r} . Вероятность первоначального перехода $W(C_d \rightarrow C_d + \delta)$, сопровождаемого изменением в концентрации от C_d до $(C_d + \delta)$, может быть выражена следующим образом:

$$W(C_d \rightarrow C_d + \delta) = \exp\left(-\frac{1}{\tilde{D}} \int \delta^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\right) \times \exp\left\{-\frac{1}{D'} \int [F(C_d + \delta) - F(C_d)]\right\};$$

здесь \tilde{D} — константа; D' — амплитуда коррелированной функции случайной силы, полученной из предположения, что она связана с «белым» гауссовым шумом: функция F будет определена ниже.

Алгоритм поиска решения последнего уравнения обсужден подробно в работе [105]. Ниже представлен окончательный результат для выражения, описывающего номинальную вероятность перехода из состояния C_{d_1} в момент времени t_1 в состояние C_{d_2} в момент времени t :

$$P = \int DC_d(\mathbf{r}) \exp\left\{-\frac{1}{2D'} \int_{t_1}^t \left[\int \left(\frac{\partial C_d}{\partial t'} + \frac{\delta F}{\delta C_d} \right)^2 d\mathbf{r} \right] dt'\right\},$$

где $\delta F / \delta C_d$ — функциональная производная.

Часть наиболее вероятного перехода, соответствующего максимальному значению P , определяется условием

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} = \frac{\delta F}{\delta C_d}.$$

Функция F является аналогом «свободной энергии» и, используя эту аналогию, можно составить выражение

$$F = \int f^{\wedge}(C_d(r, t), f_0^{\wedge}) dr$$

где f^{\wedge} и f_0^{\wedge} — плотность «свободной энергии» для «неоднородных» и «однородных» состояний соответственно.

Для рассматриваемой системы зависимость, показанная на рис. 9.6, означает следующее.

1. Если $g > g_0$, распределение дефектов, соответствующее $C_d = C_{d_1}$ (или меньше), нестабильно при $f_0(C_{d_1}) > f_0(C_{d_2})$, т. е. если колебание концентрации, отвечающее C_{d_2} , появляется в системе с колебанием C_{d_1} , начинает появляться и расти «новая фаза», до тех пор, пока вся система не переходит к распределению, соответствующему C_{d_2} .

2. Если $g < g_0$, конечное состояние отвечает распределению дефектов, соответствующему C_{d_1} .

3. Если $g = g_0$, возможно сосуществование «фаз», при котором могут быть разные распределения.

В заключение работы [81] сделан ряд выводов.

При определенных критических значениях внешних и внутренних параметров характер изменения системы радиационных дефектов может быть различным: вероятно возникновение нестабильности, и образование этих нестабильностей может вызвать переход в новое состояние системы, следствием чего являются циклические или многоуровневые распределения, аморфизация и др.

Описание этих изменений аналогично описанию равновесного фазового перехода. В рассматриваемом примере переход к состоянию с большей концентрацией радиационных дефектов подобен фазовому переходу первого рода. Необходимо отметить, что протекание процессов в неравновесных системах радиационных дефектов оказывается более разнообразным, чем характер равновесных фазовых изменений, так как существуют различные виды критических точек, которые могут появиться при нелинейных взаимодействиях в системе радиационных дефектов. Разработка этой теории только начинается.

9.3.4. Формирование сверхрешеток в распределении плотности дефектов при облучении бинарных соединений

Изучение динамики фазовых диаграмм под облучением является одним из центральных вопросов радиационной физики многокомпонентных систем [106]. Теоретическому исследованию особенностей фазовых переходов в сплавах при облучении посвящены работы [107–109]. Однако наличие в элементарной ячейке нескольких атомов разного сорта может обуславливать появление новых эффектов при облучении также в области температур, далеких от температуры фазового перехода. Ниже рассмотрена неустойчивость упорядоченного бинарного сплава при облучении по отношению к образованию периодического распределения плотности антиструктурных дефектов. Антиструктурные дефекты возникают при замещении атома атомом другого сорта. Так, в кристалле, состоящем из атомов сорта A и B , антиструктурный дефект возникает при попадании межузельного атома A на место вакансии атома B (рис. 9.7). Существует значительное число экспериментальных работ, посвященных обнаружению и изучению антиструктурных дефектов. Например, в работе [110] показано, что при радиационном воздействии на кристалл концентрация антиструктурных дефектов значительно возрастает и проявляются эффекты взаимодействия между ними. Качественно возрастание числа антиструктурных дефектов объясняется следующим образом. При облучении создаются вакансии и межузельные атомы. В условиях интенсивного облучения главным механизмом гибели межузельных атомов и вакансий является их рекомбинация. При этом атом сорта A рекомбинирует с вакансиями

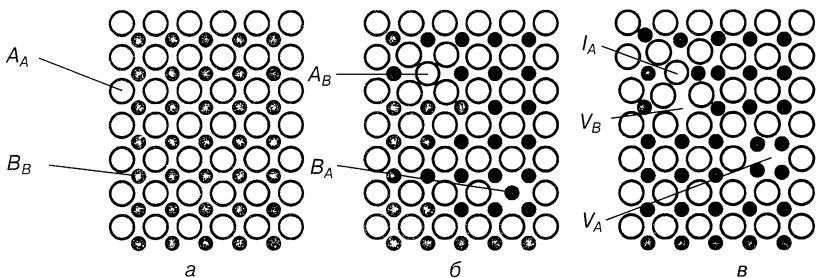


Рис. 9.7. Схема расположения атомов в упорядоченном сплаве.
 а — полностью упорядоченный сплав, б — антиструктурные дефекты;
 в — межузельный атом и вакансия перед рекомбинацией, которая приводит к образованию антиструктурного дефекта

как атома A , что вызывает уничтожение дефектов, так и атома B , что приводит к возникновению антиструктурного дефекта A_B . Однако положение в чужом узле энергетически менее выгодно для атома, чем в своем. Поэтому если к антиструктурному дефекту A_B подойдет вакансия V_A , атом перейдет в нее и антиструктурный дефект исчезнет (а вакансия станет другого типа). Кроме того, антиструктурный дефект может быть вытеснен из узла межузельным атомом другого сорта. При прекращении облучения концентрация антиструктурных дефектов релаксирует к термодинамически равновесному значению. Таким образом, в условиях облучения число антиструктурных дефектов определяется не условиями термодинамического равновесия, а кинетическими процессами в кристаллах при облучении. Антиструктурные дефекты можно рассматривать как квазичастицы, которые возникают в результате облучения и имеют конечное время жизни.

Вследствие различия размеров атомов разного сорта вокруг антиструктурного дефекта создаются упругие поля, которые приводят к взаимодействию между дефектами. Действительно, вокруг антиструктурного дефекта, как и вокруг остальных точечных дефектов, создается поле упругих смещений атомов. Энергия взаимодействия таких полей описывается известной формулой (см., например, [111]). Это взаимодействие дальнедействующее и имеет сложную угловую зависимость.

Взаимодействие модифицирует диффузию дефектов. Оценки показывают, что наиболее существенным оказывается взаимодействие мобильных межузельных атомов с накопленными антиструктурными дефектами. В частности, если радиус-вектор, соединяющий эти дефекты, направлен вдоль одной из осей кристалла, то эти дефекты притягиваются друг к другу.

При накоплении большого числа антиструктурных дефектов это притяжение может привести к неустойчивости однородного распределения дефектов. Рассмотрим этот процесс качественно. Пусть в результате флуктуации в некоторой области кристалла концентрация антиструктурных дефектов увеличится. Из-за взаимодействия между дефектами мобильные межузельные атомы будут притягиваться к этой области. Как следствие, в этой области будет проходить больше процессов рекомбинации, чем в случае однородного распределения. А значит, концентрация антиструктурных дефектов будет расти дальше.

Для количественного анализа устойчивости однородного решения система кинетических уравнений была модифицирована на случай неоднородного распределения дефектов. Детально эта

процедура описана в работе [83]. Здесь целесообразно привести только известное слагаемое, описывающее диффузию межузельных атомов при наличии внешнего потенциала:

$$\frac{\partial [I_A]}{\partial t} = -\operatorname{div} \left[D_{I_A} \left(-\nabla [I_A] - \nabla \frac{D_{I_A}}{k_B T} \right) \right];$$

здесь $[I_A]$ — концентрация межузельных атомов сорта A ; k_B — постоянная Больцмана; T — температура.

Аналогично описываются и все остальные процессы. Учитывали только взаимодействие с антиструктурными дефектами. Потенциал можно выразить как

$$U_{I_A}(r) = \int [U_{I_A-A_B}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')A_B(\mathbf{r}') + U_{I_A-B_A}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')B_A(\mathbf{r}')] dV',$$

где U — потенциал парного взаимодействия между межузельными и антиструктурными дефектами; $[A_B]$, $[B_A]$ — концентрации соответствующих антиструктурных дефектов. Следует также отметить, что процессы теплопроводности происходят гораздо быстрее, чем процессы диффузии. Поэтому температуру считали однородной.

Затем однородное решение проверяли на устойчивость. Для этого переменные были подставлены в следующем виде:

$$[I_A](t) = [I_{A_0}] + \delta[I_{A_0}] \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} + \lambda t).$$

Здесь $[I_{A_0}]$ — стационарные значения концентраций I_A ; δI_A — малые добавки. После подстановки в уравнение можно определить собственные значения функции $\lambda(k)$. Если действительные части всех $\lambda(k)$ для всех значений волнового вектора \mathbf{k} отрицательные, то однородное стационарное распределение является устойчивым. Если же у какого-либо значения λ действительная часть положительная, то флуктуации с таким значением \mathbf{k} нарастают со временем, и однородное распределение дефектов не может быть реализовано.

Для дефектов типа I_B , V_A , V_B , A_B , B_A выражения будут иметь аналогичный вид.

Результаты расчетов представлены на рис. 9.8. Кривая, разделяющая области устойчивости и неустойчивости, почти параллельна линиям постоянной концентрации антиструктурных дефектов. При температурах и интенсивностях облучения, которые соответствуют области 1, в системе должны образоваться

ся пространственные осцилляции концентрации антиструктурных дефектов (т. е. состава сплава).

Расчеты показывают, что образующиеся структуры имеют вид плоскостей, параллельных кристаллическим плоскостям. Следует отметить, что система оказывается неустойчивой только по отношению к флуктуациям с определенным значением периода. При этом она остается устойчивой для флуктуации с малыми k . Это также имеет простое качественное объяснение: если расстояния между областями с повышенной концентрацией антиструктурных дефектов будут слишком велики, то межузельные атомы будут рекомбинировать раньше, чем дойдут до этих областей. Оценки периода получающихся структур показали, что он составляет от 100 нм до 10 мкм в зависимости от параметров кристалла.

При большой концентрации антиструктурных дефектов кристалл становится неустойчивым по отношению к пространственной перестройке и образованию СР. Аналогичная неустойчивость рассматривалась в работах [112, 113] при взаимодействии вакансий или межузельных атомов, захваченных на ловушки. Фазовые превращения в системе нестабильных, взаимодействующих между собой, постоянно генерируемых частиц одного сорта с учетом флуктуации изучали в работах [114, 115]. Следует учесть, что для реализации периодической плотности вакансий требуется очень высокая интенсивность облучения, а для периоди-

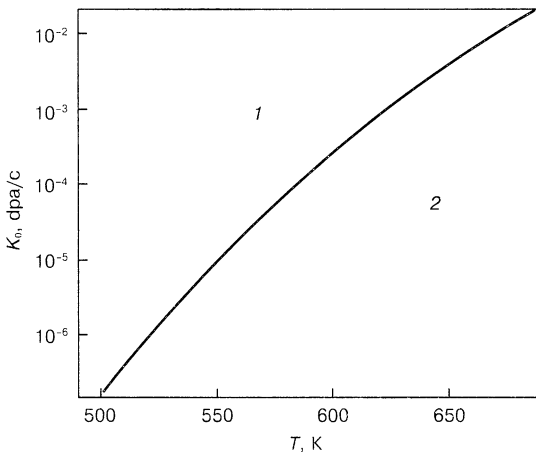


Рис. 9.8. Область неустойчивости однородного решения на плоскости интенсивности облучения K_0 и температуры образца T В области 1 однородное решение неустойчиво, в области 2 — устойчиво
фра — повреждения на атом

ческой плотности межузельных атомов на ловушках — присутствие специальной примеси, создающей глубокую ловушку. Как будет показано ниже, исследуемые в работе [115] периодические распределения плотности антиструктурных дефектов реализуются в чистых кристаллах при типичных интенсивностях облучения.

Модуляцию плотности композиционного состава сплава и возникновение периодических структур при облучении наблюдали в ряде экспериментов [116–119]. Так, в работах [116, 117] обнаружены микроосцилляции состава сплавов Fe—Ni и Fe—Ni—Cr при облучении ионами Ni^+ с энергией 5 МэВ.

Расслоение компонентов при учете их взаимодействия наблюдается при спинодальном распаде [120, 121], возникающем, например, при быстром охлаждении системы с однородным распределением дефектов. Однако при спинодальном распаде исследуются стабильные частицы, в то время как изучаемые в работе [114] антиструктурные дефекты создаются внешним облучением и живут конечное время. Конечность времени жизни приводит к существенно отличному поведению рассматриваемой системы с дефектами с конечным временем жизни и спинодальным распадом [80].

1. При спинодальном распаде периодическая структура возникает на начальных стадиях распада. При больших временах система стремится к состоянию с крупными областями различных фаз [122]. В рассматриваемом случае периодическое распределение плотности является стационарным решением и представляет диссипативную структуру, существующую в неравновесных условиях [2]. Линейный анализ, проведенный в работе [114], не позволяет определить амплитуду колебаний плотности. В работе [112] для системы взаимодействующих нестабильных частиц одного сорта со временем жизни τ показана устойчивость периодического распределения с периодом, пропорциональным $\tau^{1/4}$.

2. Период SP , которая возникает при спинодальном распаде, не зависит от кинетических коэффициентов, например коэффициента диффузии частиц. В системе нестабильных частиц период существенно зависит от кинетических коэффициентов. Кривая на рис. 9.8 определяет только порядок величин пороговых значений возникновения неустойчивости. Точное значение порога и периода структуры для конкретного кристалла определить трудно из-за отсутствия надежных данных о некоторых параметрах. В частности, имеется разброс до 1 эВ в значениях энергий межузельных атомов [123], а для диффузии в многокомпонентных системах из-

вестны только характерные значения. В дальнейшем проанализируем качественное поведение процесса возникновения неустойчивости при изменении параметров кристалла.

К основным результатам расчетов можно отнести следующие:

- волновой вектор СР направлен вдоль кристаллической оси;
- период СР зависит от плотности дислокации: при изменении плотности дислокации от 10^6 до 10^{11} см⁻² период d меняется от 10^5 до 300 нм;
- из всех взаимодействий между разнообразными дефектами в образовании СР главную роль играет взаимодействие межузельных атомов с антиструктурными дефектами;
- возникают одновременно СР плотностей антиструктурных дефектов типа A_B и B_A , и, если изменения концентрации $\delta[V_A]$ и $\delta[V_B]$ имеют разные знаки, фазы СР сдвинуты на 180° ;
- при рассматриваемых параметрах критическое значение плотности антиструктурных дефектов, при котором возникает неустойчивость, $[A_B] \approx 0,0015$;
- несмотря на то, что система многопараметрическая, появление неустойчивости зависит только от некоторых из параметров: энергии образования антиструктурных дефектов, энергии активации диффузии вакансий и межузельных атомов и упругого взаимодействия между дефектами;
- при уменьшении энергии образования антиструктурных дефектов область неустойчивости смещается в сторону меньших температур (при рассматриваемых параметрах на 30 К при уменьшении E_A и E_B на 0,05 эВ);
- прямое рождение антиструктурных дефектов при каскаде смещений не влияет существенно на область неустойчивости: главный эффект вносит создание при облучении френкелевских пар;
- с увеличением энергии активации диффузии вакансий область неустойчивости сдвигается в сторону больших температур.

9.3.5. Самоорганизация, обусловленная накоплением антиструктурных радиационных дефектов

Ниже будут рассмотрены эффекты самоорганизации, которые возникают вследствие накопления точечных дефектов в бинарных кристаллах, а именно антиструктурных дефектов. В упорядоченном бинарном сплаве можно выделить две подрешетки, каждая из которых заселена атомами своего сорта. Среди точеч-

ных дефектов в такой системе есть антиструктурные дефекты (атомы, занимающие узел подрешетки другого сорта). В частности, антиструктурный дефект возникает при рекомбинации межузельного атома одного типа с вакансией в подрешетке другого типа. Антиструктурные дефекты значительно менее подвижны, чем остальные точечные дефекты, поэтому в бинарном кристалле при облучении их может накопиться значительное число. Далее будет показано, что это может привести к возникновению автоколебаний концентраций дефектов и температуры образца, а также к установлению неоднородного распределения дефектов.

Для описания процессов, происходящих в бинарном сплаве при облучении, используется метод скоростей квазихимических реакций. Рассматриваются следующие точечные дефекты: межузельные атомы обоих типов (их концентрации обозначаются как I_A и I_B), вакансии в подрешетках обоих типов (с концентрацией V_a и V_b) и антиструктурные дефекты (их концентрации обозначаются как A_b и B_a). Для описания изменения концентраций этих дефектов со временем предложена система кинетических уравнений. В уравнениях учтены следующие процессы: создание точечных дефектов при облучении, отток дефектов на ненасыщаемые стоки (такие как поверхность, макроскопические поры, дислокации), рекомбинация межузельных атомов с вакансиями (одинаковых и разных типов) и обратные к ним процессы, переход атомов в вакансию в другой подрешетке, замещение атома межузельным атомом другого типа. Уравнение, описывающее изменение концентрации межузельных атомов сорта A в случае однородного распределения дефектов, выглядит так:

$$\frac{dI_A}{dt} = K_0 \left[(A_a + A_b) - z \frac{V_a + V_b}{2} \right] - K_{ia}^S (I_A - nI_A) + K_{ia}^A A_a - K_{ia}^A I_A V_a - \\ - K_{ib}^A I_A V_b + K_{ib}^A A_b - K_{ib}^{AB} I_A B_b + K_{ib}^{BA} I_B A_b + K_{ia}^{BA} I_B A_a - K_{ia}^{AB} I_A B_a.$$

Остальные уравнения имеют аналогичный вид. Слагаемое с коэффициентом K_0 описывает создание пар Френкеля при облучении, значение K_0 определяет интенсивность облучения. Остальные коэффициенты скоростей реакций можно выразить через коэффициенты диффузии и энергии образования дефектов (см., например, [107]).

Выше приведены общие подходы к описанию самоорганизации в открытых системах (поскольку именно они являются предметом монографии), а также типичные примеры реализации та-

ких подходов на конкретных системах. Следует вместе с тем отметить, что эти, преимущественно иллюстративные, примеры вовсе не описывают всю совокупность накопленных к настоящему времени экспериментальных результатов. И наоборот, на сегодняшний день существующие направления в самоорганизации во многих случаях не описаны детально с точки зрения представленных выше понятий.

Список литературы к главе 9

1. *Demchenko I. N., Lawniczak-Jablonska K., Zhuravlev K. S. et al // J. Alloys and Compounds 2004. V. 362. N 1–2. P 156–161*
2. *Erenburg S. B., Bausk N. V., Nikiforov A. I. et al // Proc. of 5 ISTC SAC Seminar «Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology» — St Pt., 2002 — P 277–287.*
3. *Домашевская Э. П., Терехов В. А., Кашкаров В. М. и др. // ФТТ 2004. Т. 46 Вып 2. С 335–340.*
4. *Grigoriev D., Hanke M., Schmidbauer M. et al. // J. Phys. D Appl Phys 2003. V 36 N 10A P A225–A230.*
5. *Kutakhov M. A., Komarov F. F // Phys Rep 1990 V 191 N 5 P 289–350.*
6. *Giles J. // Nature 2004 V 428 N 6985. P 789*
7. *Hiroshi Iwasaki, Tatsuo Yoshinobu, Koichi Sudoh // Nanotechnology 2003 V. 14. N 11. P. R55–R62.*
8. *Неволин В. К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии. — М. МИЭТ, 1996 — 86 с*
9. *Арутюнов П. А., Толстихина А. Л. // Микроэлектроника 1999 Т 28 № 6 С 405–414*
10. *Wendel M., Kühn S., Lorenz H. et al // Appl Phys Lett. 1994. V 65 N 14. P 1775–1777*
11. *Wendel M., Lorenz H., Kotthaus J. P. // Ibid. 1995 V. 67. N 25. P 3732–3734*
12. *Cortes Rosa J., Wendel M., Lorenz H. et al. // Ibid 1998 V. 73 N 18 P. 2684–2686*
13. *Востоков Н., Валгунов Д., Дряхлушин В. Ф. и др. // Зондовая микроскопия-99 — Н Новгород, 1999 — С 190–192.*
14. *Madsen S., Müllenborn M., Birkelund K., Grey F. //Appl Phys Lett 1996. V 69. N 4. P 544–546*
15. *Durig U., Pohl D., Rohner F. // J Appl Phys. 1986. V 59. N 10. P. 3318–3327*
16. *Engelmann G. E., Ziegler J. C., Kolb D. M. // Surface Sci. 1998. V. 401 N 2 P L420–L424.*
17. *Maos R., Frydman E., Cohen S., Sagiv J. // Adv Mater 2000 V 12 N 6 P. 424–429*
18. *Taro Hitosugi // Appl. Phys. A 1998 V. 66 P. S695–S699*
19. *Jiaqing Song, Zhongfan Liu, Chunzeng Li et al // Ibid. 1998. V. 66 P. S715–S717.*
20. *Fujita D., Sheng H.-Y., Dong Z.-C., Nejoh H. // Ibid 1998. V 66. P. S753.*

21. *Daisuke Fujita, Qidu Jiang, Hitoshi Nejoh* // *J. Vac. Sci. Technol. B* 1996. V. 14 N 6. P. 3413–3419.
22. *Adrian Avramescu, Akio Ueta, Katsuhiko Uesugi, Ikuo Suemune* // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73 N 6. P. 716–718.
23. *Shiokawa T., Aoyagi Y., Shigeno M., Namba S.* // *Ibid.* 1998. V. 72 N 19. P. 2481–2483.
24. *Dubois E., Bubbendorff J.-L.* // *Solid-State Electron.* 1999. V. 43. N 6. P. 1085–1089.
25. *Workman R. K., Peterson C. A., Sarid D.* // *Surf. Sci.* 1999. V. 423 N 2–3. P. L277–L279.
26. *Held R., Heinzl T., Studerus P., Ensslin K.* // *Physica E* 1998. V. 2. N 1–4. P. 748–752.
27. *Irmer B., Kehrle M., Lorenz H., Kotthaus J. P.* // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. N 12. P. 1733–1735.
28. *Dagata J. A., Schneir J., Harray H. H. et al.* // *Ibid.* 1990. V. 56. N 20. P. 2001–2003.
29. *Nagahara L. A., Thundat T., Lindsay S. M.* // *Ibid.* 1990. V. 57. N 3. P. 270–272.
30. *Thundat T., Nagahara L. A., Oden P. I. et al.* // *J. Vac. Sci. Technol.* 1990. V. A 8. N 4. P. 3537–3541.
31. *Masatoshi Yasutake, Yasunori Ejiri, Takeo Hattori* // *Jap. J. Appl. Phys. Pt 2* 1993. V. 32 N 7B. P. L1021–L1023.
32. *Pérez-Murano F., Abadal G., Barniol N. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78 N 11. P. 6798–6801.
33. *Garcia R., Calleja M., Pérez-Murano F.* // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72 N 18. P. 2295–2297.
34. *Minne S. C., Adams J. D., Yaralioglu G. et al.* // *Ibid.* 1998. V. 73 N 12. P. 1742–1744.
35. *Garcia R., Calleja M., Rohrer H.* // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86 N 4. P. 1898–1903.
36. *Hiroyuki Sugimura, Nobuyuki Nakagiri* // *Jap. J. Appl. Phys. Pt 1.* 1995. V. 34. N 6B. P. 3406–3411.
37. *Avouris Ph., Martel R., Hertel T., Sandstrom R.* // *Appl. Phys. A.* 1998. V. 66. P. S659–S667.
38. *Avouris Ph., Hertel T., Martel R.* // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. N 2. P. 285–287.
39. *Kazuhiko Matsumoto, Shu Takahashi, Masami Ishii et al.* // *Jap. J. Appl. Phys. Pt 1.* 1995. V. 34. N 2B. P. 1387–1390.
40. *Matsumoto K., Ishii M., Segawa K. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68 N 1. P. 34–36.
41. *Kazuhiko Matsumoto* // *Phys. B Condensed Matter* 1996. V. 227. N 1–4. P. 92–94.
42. *Snow E. S., Campbell P. M.* // *Ibid.* P. 279–281.
43. *Held R., Heinzl T., Studerus P. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. N 18. P. 2689–2691.
44. *Jun-ichi Shirakashi, Kazuhiko Matsumoto, Naruhisa Miura, Makoto Konagai* // *Jap. J. Appl. Phys. Pt 2.* 1997. V. 36. N 9A/B. P. L1257–L1260.
45. *Irmer B., Kehrle M., Lorenz H., Kotthaus J. P.* // *Semicond. Sci. Technol.* 1998. V. 13. N 8A. P. A79–A82.

46. *Matsumoto K., Gotoh Y., Maeda T. et al. // Integ. Electr. Dev. Meeting-98. — San Francisco (CA), 1998. — P. 16.6.1–16.6.2.*
47. *Лемешко С. В. // Сб. докл. научно-техн. конф. «Микроэлектроника и информатика-98». — М. : МИЭТ, 1998. — С. 45.*
48. *Хакен Г. Синергетика. — М. : Мир, 1980. — 406 с.*
49. *Николлис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных процессах. — М. : Мир, 1979. — 512 с.*
50. *Мамонтов А. П., Чернов И. П. Эффект малых доз ионизирующего излучения. — М. : Энергоатомиздат, 2001. — 286 с.*
51. *Герасименко Н. Н., Двуреченский А. В., Романов С. И., Смирнов Л. С. // ФТП. 1973. Т. 11. С. 2195.*
52. *Герасименко Н. Н., Двуреченский А. В., Качурин А. Г., Смирнов Л. С. // ФТП. 1974. Т. 8. С. 1834–1836.*
53. *Ipatova I. P., Malyshkin V. G., Maradudin A. A. et al. // Phys. Rev. B — Solid State. 1998. V. 57. N 20. P. 12968–12993.*
54. *Hsieh K. C., Baillargeon J. N., Cheng K. Y. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 21. P. 2244–2246.*
55. *Ferguson I. T., Norman A. G., Joyce B. A. et al. // Ibid. 1991 V. 59. N 25. P. 3324–3326.*
56. *Butler E. P., Thomas G. // Acta Metall. 1970. V. 18. N 3. P. 347–365*
57. *Livak R. J., Thomas G. // Ibid. 1971. V. 22. N 5. P. 589–599.*
58. *Cahn J. W. // Ibid. 1961 V. 9. N 9. P. 795–801*
59. *Cook H. E., de Fontaine D., Hilliard J. E. // Ibid. 1969 V. 17. N 6. P. 765–733*
60. *Khachatryan A. G. Theory of Structural Transformations in Solids — N. Y. : John Wiley and Sons, 1983. — 574 p.*
61. *Sisson R. D., Dayananda Jr. M. A. // Metall. Trans. A 1977. V. 8A. P. 1849.*
62. *Cermak J., Million B. // Z. Metallkd. 1984. V. 75. P. 939.*
63. *Tomoshi Takahashi, Michitomo Kato, Yoritoshi Minamino, Toshimi Yamane // Trans. Jap. Inst. Met. 1985. V. 26. N 7. P. 462–472.*
64. *Henoc P., Izrael A., Quillec M., Launois H. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. N 11. P. 963–965*
65. *Tarasov I. S., Vavilova L. S., Ipatova I. P. et al // Proc. of the 23 Internat. Symp. on Compound Semiconductors. — St. Pt. (Russia), 1996. IOP Conf. Proc. N 155 (Institute of Physics and Physical Series, London, 1997). P. 117.*
66. *Ueda O., Takikawa M., Takechi M. et al. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 93. N 1–4. P. 418–425.*
67. *Ueda O., Takechi M., Komeno J. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 23. P. 2312–2314*
68. *McDevitt T. L., Mahajan S., Laughlin D. E. et al. // Phys. Rev. B — Solid State. 1992. V. 45. N 12. P. 6614–6622*
69. *Ueda O., Fujii T., Nakada Y. et al. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 95. N 1–4. P. 38–42*
70. *Sung Won Jun, Tae-Yeon Seong, J. H. Lee, Bun Lee // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. N 24. P. 3443–3445.*
71. *Kuo L. H., Salamanca-Riba L., Wu B. J. et al. // Ibid. 1994 V. 65. N 10. P. 1230–1232.*
72. *Cahn J. W. // Acta Metall. 1962. V. 10. N 3. P. 179–183.*

73. *Khachatryan A. G.* // *Phys. status solidi*. 1969. V. 35. P. 119.
74. *Goldstein B.* // *Phys. Rev. B — Solid State*. 1961. V 121. N 5. P. 1305–1311.
75. *Palfrey H. D., Brown M., Willoughby A. F. W.* // *J. Electrochem Soc.* 1981. V 128. N 10. P. 2224–2228.
76. *Oshinowo J., Forchel A., Grützmacher D. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 60. N 21. P. 2660–2662.
77. *Sharma B. L.* // *Defect Diffus. Forum*. 1989. V. 64/65. P. 1.
78. *Chu S. N. G., Nakahara S., Strege K. E., Johnston Jr. W. D.* // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. N 10. P. 4610–4615.
79. *Petroff P. M., Cho A. Y., Reinhart F. K. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 48. N 3. P. 170–173.
80. *Sugakov V. I.* *Lecturs in synergetics.* — Singapore: World Scientific, 1998. — 207 p.
81. *Corbett J. W., Gerasimenko N. N., Verner I. V.* // *Defect Control in Semiconductors.* / Ed. K. Sumino. — Amsterdam ; N. Y. ; Oxford ; Tokyo : Elsevier Sci. Publishers B. V. (North-Holland), 1990. — P. 525–527.
82. *Verner I. V., Gerasimenko N. N., Corbett J. W.* *Chaos and Stability in Defect Processes in Semiconductors.* — Aedermannsdorf (Switzerland) : Trans. Tech. Publ., 1993. — 206 p. (Defect and diffusion forum; V. 90).
83. *Михайловский В. В., Рассел К. С., Сугаков В. И.* // *ФТТ*. 2000. Т. 42 Вып. 3. С. 471–477.
84. *Михайловский В. В., Сугаков В. И.* // 4-я Межд. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом». — Минск (Беларусь), 2001. — С. 186.
85. *Максимов К. С., Максимов С. К.* // *Докл. РАН*. 2002. Т. 383. № 4. С. 1–4.
86. *Максимов С. К., Нагдаев Е. Н.* // *Докл. АН СССР*. 1979. Т. 245. Вып. 6. С. 1369–1372.
87. *Zunger A., Mahajan S.* *Handbook of Semiconductors.* — N. Y. : Elsevier, 1994. — V. 3. P. 1399–1513.
88. *Чернавская О. Д., Чернавский Д. С., Сурис Р. А.* // *Дефекты структуры, методы их исследований: Сб.* — М., 1982. — С. 3–16.
89. *Varabasi A. L.* // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70. N 6. P. 764–766.
90. *Venezuela P., Tersoff J., Floro J. A. et al.* // *Nature*. 1999. V. 397. N 6721. P. 678–681.
91. *Максимов С. К., Максимов К. С., Ильичев Э. А.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1996. Т. 63. Вып. 6. С. 412–417.
92. *Seong T. E., Booker G. R., Norman A. G., Ferguson I. T.* // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V 64. N 26 P. 3593–3595.
93. *Seong T. Y., Norman A. G., Booker G. R., Cullis A. G.* // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. N 12. P. 7852–7859.
94. *Максимов С. К.* // *Кристаллография*. 1997. Т. 42. № 1. С. 157–164.
95. *Максимов С. К., Бондаренко Л. А., Петров А. С., Кузнецов В. В.* // *ФТТ*. 1982. Т. 24. № 2. С. 628–632.
96. *Максимов С. К., Максимов К. С.* // *Кристаллография*. 2001. Т. 46. № 5. С. 942–949.
97. *Максимов К. С., Максимов С. К.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2001. Т. 65. № 9. С. 1260–1267.



98. Максимов К. С., Максимов С. К. // Изв вузов. Материалы электрон техники. 1999. № 4 С. 16–27.
99. Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щужин В. А. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 385–410.
100. Tersoff J. // Phys. Rev B — Solid State. 1997. V. 56. N 8. P. R4394–R4397.
101. Вавилова Л. С., Капитонов В. А., Мурашова А. В. и др. // ФТП. 1999. Т. 33 Вып 9. С. 1108–1110.
102. Teichert C., Bean J. C., Lagally M. G. // Appl. Phys. A. 1998. V. 67. N 6. P. 675–685.
103. Verner I. V., Kopaev Yu. V., Molotkov S. N. // Sov Phys. Solid State. 1981. V. 23. P 1606
104. Progress in Mater. Sci. 1984. V. 28. P. 229.
105. Banerjee S., Urban K. // Phys. status solidi (a). 1984 V. 81. N 1. P. 145–162
106. Bakai A. S., Turkin A. A. // Effect of Radiation on Materials. 15th Internat Symp. / Ed. by R. E. Stoller, A. S. Kumar, D. S. Gelles — Philadelphia : Amer. Soc. for Testing and Mater., 1992. — P. 709.
107. Вахс В. Г., Бейден С. В. // ЖЭТФ 1994. Т. 105. Вып 4. С. 1017–1039.
108. Сакалас А., Янушкявичюс З. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. — Вильнюс : Мокслас, 1988. — 156 с.
109. Смирнов А. А. Теория диффузии в сплавах внедрения. — К. . Наук. думка, 1982. — 168 с
110. Sugakov V. I. In: Effect of Radiation on Materials. 14th Int Symp. / Ed by N. H. Packan, R E. Stoller, A. S. Kumar. — Philadelphia . Amer. Soc. for Testing and Mater., 1989. — P. 510
111. Сугаков В. И., Селищев П. А. // ФТТ. 1986. Т 28 Вып. 10. С 2921
112. Сугаков В. И. // ФТТ. 1988. Т. 40. Вып. 4 С. 741
113. Sugakov V. I. // Solid State Commun. 1998. V. 106 N 11. P 705–709
114. Garner F. A., Brager H. R., Dodd R. A., Lauritzen T. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 1986. V. 16. N 2–3. P. 244–250.
115. Russell K. C., Gamer F. A. // Met. Trans. A. 1992. V. 23. N 7. P. 1963.
116. Khmelevskaya V. S., Malynkin V. G., Solovyev S. P. // J. Nucl. Mater 1993. V 199. N 3. P. 214–220
117. Хмелевская В. С., Мальнкин В. Г. // Материаловедение. 1998. № 2. С. 25–33.
118. Установицков Ю. И. Выделение второй фазы в твердых растворах. — М. : Наука, 1988. — 174 с.
119. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. — М. : Наука, 1974. — 350 с.
120. Mazenko G. F. // Phys. Rev. B — Solid State 1991 V. 43. N 7. P. 5747–5763.
121. Орлов А. Н., Грушин Ю. В. Энергии точечных дефектов в металлах. — М. : Энергоиздат, 1983. — 82 с.

Заключение

Попытка представления монографии, посвященной новому бурно развивающемуся направлению, где не только происходит интенсивное накопление информации, но даже фундаментальные основы за короткое время могут быть пересмотрены, на первый взгляд может показаться более чем смелой. Из рассмотренного материала следует, что во многих направлениях материаловедение и технология кремния практически ни в одном случае пока не привели к созданию наноэлектронных приборов, уверенно вышедших на рынок. Большинство из описанных подходов только наметили направления развития, а существующие модели физических явлений, на основании которых строятся технологические процессы, во многих случаях спорны либо требуют значительно большей детализации.

Тем не менее авторы считают, что проведенное обобщение имеющихся к настоящему времени результатов позволяет проанализировать общие детали и закономерности, что, в свою очередь, ускоряет процесс развития направления, в том числе с выходом на коммерческий продукт.

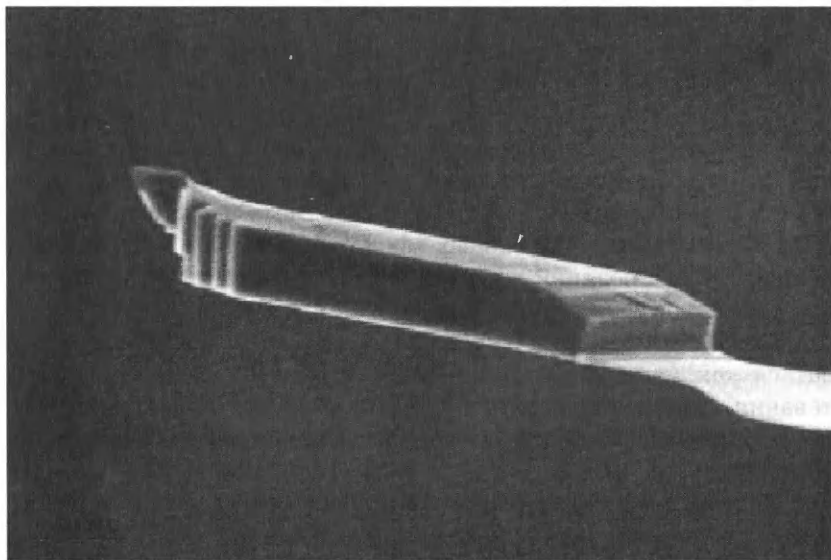
Анализ попыток привлечения различных модификаций кремния и структур на его основе к решению задач нанотехнологии и наноэлектроники в очередной раз подтвердил, что возможности этого материала не только не исчерпаны, но в развитии поисковых работ демонстрируются все новые и новые. С другой стороны, стало реальным рассмотрение фундаментальных основ и прикладных возможностей разных модификаций кремния с единых позиций, т. е. с позиций поиска, выявления и реализации эффектов размерного квантования на разных структурах. В частности, оказалось, что пористый кремний не только может рассматриваться как материал, проявляющий свойства размерного квантования, но и как достаточно удобный объект для понимания многих процессов, происходящих в наноразмерных кремниевых объектах.

Общее рассмотрение с точки зрения требований развивающейся наноэлектроники показало, что в ряде случаев разделение средств на технологические и измерительные является условным, а физические принципы построения технологических процессов нуждаются в привлечении принципиально новых подходов, основанных, например, на теории и практике *самоорганизации*. Последнее дает возможность использовать реализованные в природе пути и средства, наблюдаемые, в том числе, и на живых объектах.

Стремительность получения информации в этом направлении подтверждается последним примером, полученным в момент окончания работы над книгой. Показано, что с помощью магнито-резонансного силового микроскопа можно засечь магнитный сигнал от одного—единственного электрона¹.

Приведенный пример может показаться «притянутым за уши» к теме книги. Однако и здесь оказывается, что этот пример является наглядной демонстрацией возможностей кремниевой нанотехнологии, с помощью которой изготовлен ювелирный кантилевер (рисунок), позволивший провести этот уникальный эксперимент!

Анализ развития кремниевой наноэлектроники и нанотехнологии, на которой она базируется, позволяет сделать еще дополнительные выводы, касающиеся ускоренного развития научных программ, разработки которых стимулируются потребностями наноэлектроники. Это ускоренное развитие, как можно предположить, в ближайшее время приведет к созданию кремниевых нанотрубок и фуллеренов, о чем сейчас есть толь-



Кремниевый кантилевер с магнитным «наконечником» из сплава самария и кобальта

¹ [http // www-1 ibm com/press/PressServletForm wss?MenuChoice=pressreleases&TemplateName=ShowPressReleaseTemplate&SelectString=t1 docunid=7225&TableName=DataheadApplicationClass&SESSIONKEY=any&WindowTitle=Press+Release&STATUS=publish](http://www-1.ibm.com/press/PressServletForm.wss?MenuChoice=pressreleases&TemplateName=ShowPressReleaseTemplate&SelectString=t1 docunid=7225&TableName=DataheadApplicationClass&SESSIONKEY=any&WindowTitle=Press+Release&STATUS=publish)



ко первые, в основном теоретические сообщения. По-видимому, в самое ближайшее время первыми коммерчески доступными приборами станут наноисточники стимулированного излучения на кремнии, и, следовательно, существенно продвигнутся теоретические основы в этой области. Интенсивный импульс получит направление, которое в мировой литературе получило название Defect Engineering. И наконец, как мы надеемся, наиболее важным результатом такого развития, может быть, станет детализация и конкретизация теории и практики *самоорганизации* — направления, заложенного нашим соотечественником Нобелевским лауреатом, проф. И. Пригожиным.

Список принятых сокращений

АСМ	атомно-силовая микроскопия
ВАХ	вольт-амперная характеристика
ВИМС	вторичная ионная масс-спектрометрия
ГР	Гомеса—Родригеса
ДБЭ	дифракция быстрых электронов
ДБЭО	дифракция быстрых электронов на отражение
ДН	дислокации несоответствия
ДОЭВЭ	дифракция отраженных электронов высоких энергий
ИС	интегральная схема
КНИ	кремний-на-изоляторе
КП (QWr)	квантовая проволока
КРС	комбинационное рассеяние света
КТ (QD)	квантовая точка
КЯ (QW)	квантовая яма
МДП	металл—диэлектрик—полупроводник
МКЯ	множественно повторяющиеся квантовые ямы
МЛЭ	молекулярно-лучевая эпитаксия
МОП	металл—оксид—полупроводник
МС	монослой
ОПЗ	область пространственного заряда
ОС	оствальдовское созревание
ОЭТ	одноэлектронный транзистор
ПД	прорастающие дислокации
ППС	приближение парных столкновений
ПС	плотность состояний
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ПЭМВР	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
ПЯ	подсчет ячеек
РР	рамановское рассеяние
РУД	радиационно-ускоренная диффузия
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СВВ ОЭМ	сверхвысоковакуумная отражательная электронная микроскопия
СД	стержнеобразный дефект



СЗМ	сканирующий зондовый микроскоп
СИ	синхротронное излучение
СК	Странского—Крастанова
СР	сверхрешетка
СТМ	сканирующая туннельная микроскопия
СТС	сканирующая туннельная спектроскопия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
УЗ	ультразвуковой
ФИП	фокусированный ионный пучок
ФЛ	фотолюминесценция
ЭЛ	электролюминесценция
ЭОС	электронный Оже-спектр
ЭПД	эффективная поверхностная диффузия
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
CVD	химическое осаждение из газовой фазы
EELS	спектроскопия локальной потери энергии электронов
EXAFS	дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения
LO	продольные оптические фононы
PECVD	осаждение из газовой фазы с плазменной стимуляцией
TO	поперечные оптические фононы
XANES	ближняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения

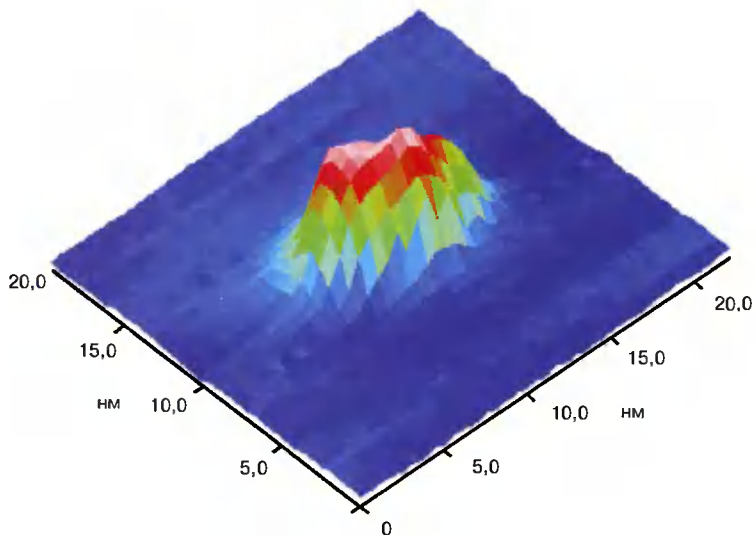


Рис. 4.31. Трехмерное АСМ-изображение одной КТ

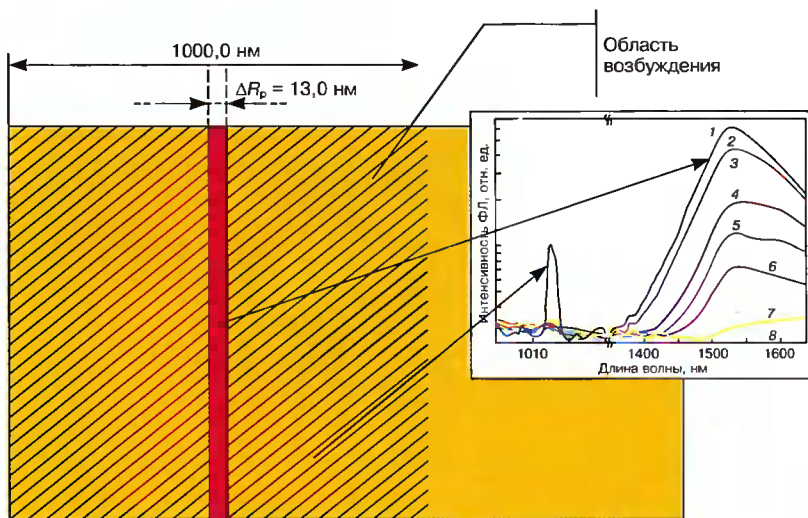


Рис. 4.36. Изображение излучающих областей образца GeSi. Вставка — спектры ФЛ (см. рис. 4.35) этого образца, снятые при разных температурах. ΔR_p — толщина рабочей области

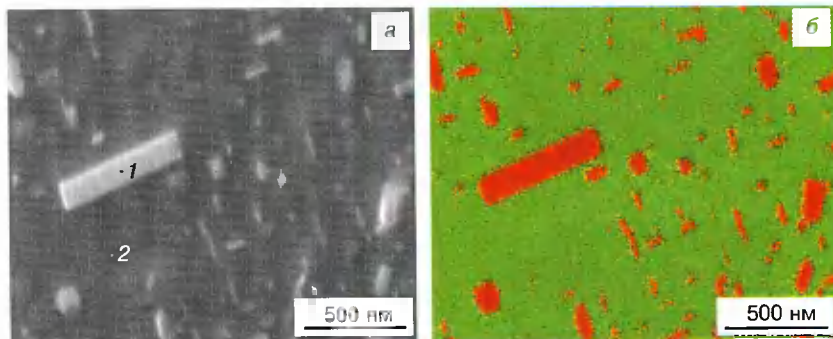


Рис. 5.3. РЭМ-изображение (а) и карта Si и Co по ОЭС (б) для образца после ионного синтеза CoSi_2 и отжига ($1000\text{ }^\circ\text{C}$, 30 мин):
 1 — CoSi_2 ; 2 — Si

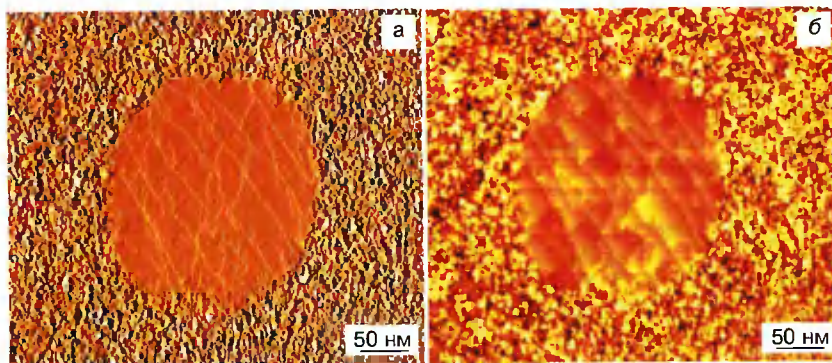


Рис. 9.3. Токовое (а) и топографическое (б) изображения результатов удаления естественного оксида на кремнии с помощью туннельного микроскопа

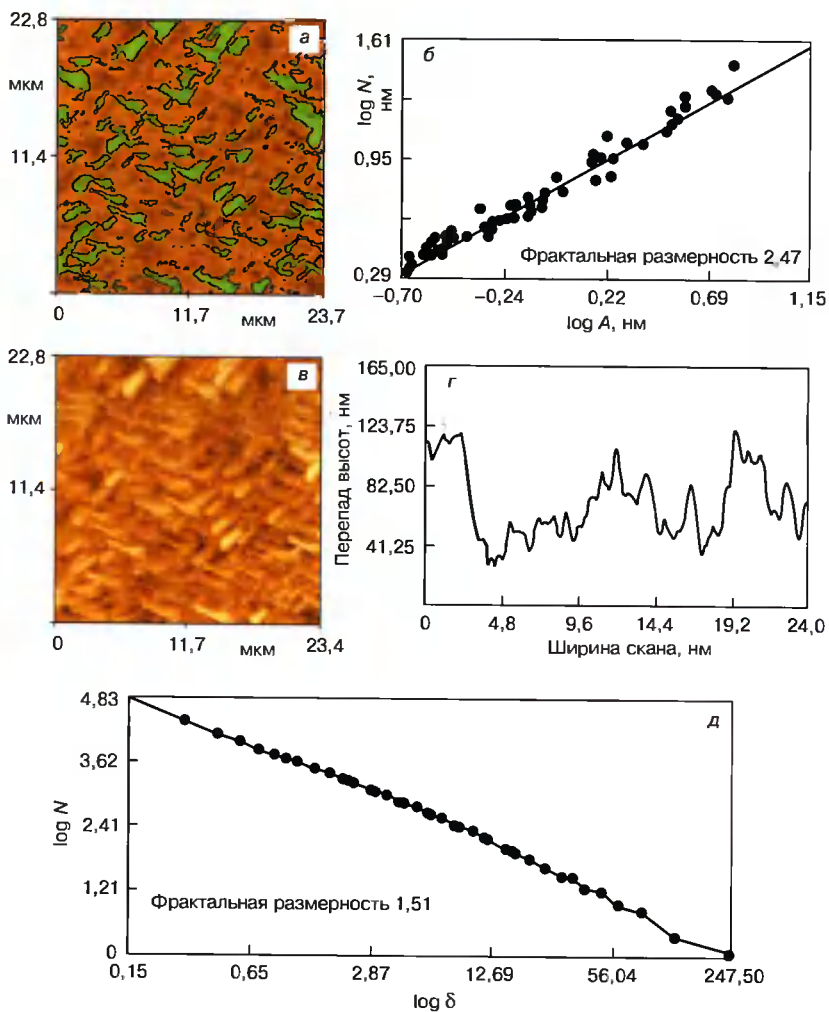


Рис. 5.7. Фрактальный расчет упорядоченного участка поверхности с галкообразными дефектами методами ГР (а, б) и ПЯ (в—д): а, в — двумерные изображения участка поверхности с выделенными островками после сечения плоскостью $0,5R_z$ (а) и горизонтальным срезом (в); б, д — прямые, по наклону которых вычислена фрактальная размерность; г — профиль сечения поверхности по срезу на рис. 5.7, а

Заявки на книги присылайте по адресу:
125319 Москва, а/я 594
Издательство «Техносфера»
e-mail: knigi@technosfera.ru
sales@technosfera.ru
факс: (495) 956 33 46

В заявке обязательно указывайте
свой почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте
<http://www.technosfera.ru>

Герасименко Николай Николаевич
Пархоменко Юрий Николаевич

Кремний – материал нанoeлектроники

Редактор – М.И. Воронова
Дизайн – И.А. Куколева
Компьютерная верстка – А.А. Космынина
Корректор – Н.А. Ростовская
Дизайн книжных серий – С.Ю. Биричев
Ответственный за выпуск – О.А. Казанцева

Формат 60x90/16. Печать офсетная.

Гарнитура Ньютон.

Печ.л. 22. Тираж 3000 экз. (1-й завод 1500 экз.) Зак. № 1792.

Бумага офсет № 1, плотность 65 г/м²,
цветная вклейка – мелованная 115 г/м².

Издательство «Техносфера»
Москва, Лубянский проезд, дом 27/1

Диапозитивы изготовлены ООО «Европолиграфик»

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография №1»,
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15.

Мир материалов и технологий

Н. ПАРХОМЕНКО,
Ю. ПАРХОМЕНКО

Кремний – материал нанозлектроники

**ПАРХОМЕНКО
НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ** –
Д.Ф.-И.Н., профессор, кандидат
Технических Наук, доктор
Физико-Математических Наук,
ведущий специалист
ООО «ТРИЭЛЕКТРОН»

ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ –
Д.Ф.-И.Н., профессор, доктор
Физико-Математических Наук,
кандидат
Технических Наук,
ведущий специалист
ООО «ТРИЭЛЕКТРОН»

Кремний является фундаментом
своей цивилизации: это
польза, эффективность,
экологичность, безопасность
и простота использования
элементов нанозлектроники
вспомогательных устройств.



ТРИЭЛЕКТРОН



9 785460 000000