

6. Соединения SiGe и наноструктуры на их основе

Особенности гетероэпитаксиального роста различных полупроводниковых материалов при выращивании функциональных слоев на стандартных подложках, таких как кремний, остается актуальной проблемой микроэлектронной индустрии. При этом пути решения этой проблемы лежат в применении специальных методик в процессе эпитаксиального роста, таких как создание буферных слоев, использование высокотемпературного отжига и варьирования условий и параметров роста. Получение бездислокационных эпитаксиальных пленок германия на кремнии привлекательно как с научной, так и с прикладной точек зрения. Критическими параметрами эпитаксиальных пленок сплавов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при их применении в гетеропереходных устройствах являются напряженность, плотность дефектов, подвижность носителей, ширина запрещенной зоны.

6.1 Рост твердых растворов SiGe на Si(100)

6.1.1 Физические особенности гетероэпитаксиального роста слоев SiGe на подложке Si

Мерой несоответствия параметров решеток слоя и подложки является их относительное различие: $f = 2(a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})/(a_{\text{Ge}} + a_{\text{Si}})$, где a – постоянная решетки, Ge и Si – обозначение слоя подложки. Для очень тонких эпитаксиальных слоев толщиной 1-2 монослоя, для которых межатомное расстояние отличается от этой величины в объеме кристалла не более чем на 5%, Ван дер Мерве определил несоответствие как $f = (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})/a_{\text{Si}}$.

Если несоответствие между слоем и подложкой достаточно мало, то первые атомные слои будут деформированы относительно подложки и будут формировать когерентный эпитаксиальный слой. Для такого состояния системы «эпитаксиальный слой – подложка» был введен термин «псевдоморфизм». В этом случае несоответствие параметров решеток компенсируется за счет упругой деформации атомных слоев. Когда толщина слоя увеличивается, то энергетически становится благоприятным введение дислокаций несоответствия. При этом энергия напряженного слоя будет снижаться до некоторой величины, после которой она будет увеличиваться.

Основная задача, стоящая на пути внедрения слоев твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в практику – получение слоев с критическими толщинами и низкой плотностью дислокаций. К настоящему времени предложен ряд способов снижения числа дефектов. Первый способ основан на использовании в качестве буферного слоя между подложкой и собственно структурой слоя твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ переменного состава. Второй способ основан на использовании решетки-фильтра, которая не позволяет наклонным дислокациям распространяться в верхнюю часть структуры. Возможно также сочетание этих способов (градиентная сверхрешетка).

Простой механизм введения дислокаций несоответствия связан с раздвиганием дислокаций, проходящих через оба кристалла (рисунок 6.1). Исходной является дислокация, пересекающая поверхность раздела под углом 45° и имеющая вектор Бюргерса $1/2a$. Такие дислокации часто наблюдаются при сопряжении двух кристаллов с гранецентрированной решеткой по плоскости (001).

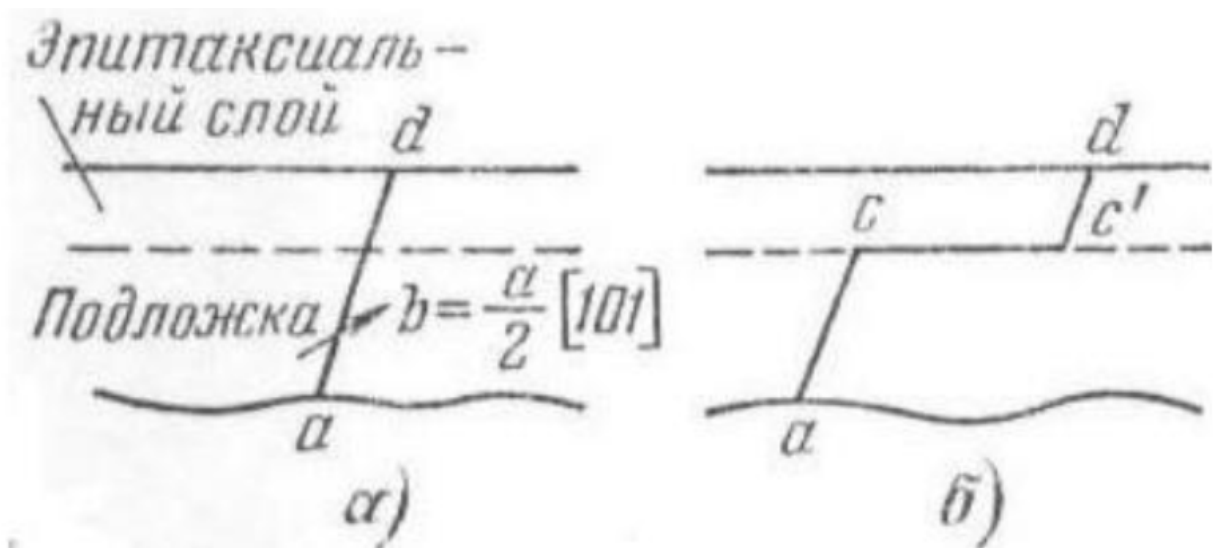


Рисунок 6.1 - Схема введения дислокаций несоответствия в межфазную границу при наличии обычной дислокации, пронизывающей пленку и подложку после (б) и до релаксации несоответствия (а)

6.1.2 Выращивание методом молекулярно-лучевой эпитаксии твердых растворов SiGe на подложке Si(100)

Важной задачей является выбор толщины слоя твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, при котором пленка $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ должна оставаться сплошной, псевдоморфной и бездислокационной, то есть необходимо оставаться в пределах упруго напряженного двумерного роста. Исследование роста пленки твердого раствора должно осуществляться в достаточно широком диапазоне изменения x (содержание Ge), d_{GeSi} (толщина слоя твердого раствора) и температуры. В результате рассогласования параметров решетки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ и Si под действием деформации сжатия накопление упругой энергии приводит к релаксации напряжений: либо упругой релаксации путем образования трехмерных островков (hut-, dome-островки), либо неупругой (пластическая деформация) релаксации с формированием и скольжением дислокаций несоответствия. Расчетные критические толщины для формирования дислокаций в зависимости от содержания Ge в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на Si(100) приведены на рисунке 6.2. Определена равновесная критическая толщина $d_{\text{МВ}}$ для формирования дислокаций. Эти величины хорошо согласуются с экспериментальными результатами, полученными при высокой температуре роста ($T \geq 750^\circ\text{C}$). Для введения и скольжения дислокаций, путем которых происходит релаксация напряжений, необходимо определенное, зависящее от температуры, количество избыточных напряжений. Полученная кривая $d_{\text{ДТ}}$ для температуры $T=550^\circ\text{C}$ значительно выше равновесной кривой $d_{\text{МВ}}$. Между двумя кривыми расположена область параметров для метастабильных напряженных $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ слоев, которые могут быть выращены при низкой температуре без дислокаций.

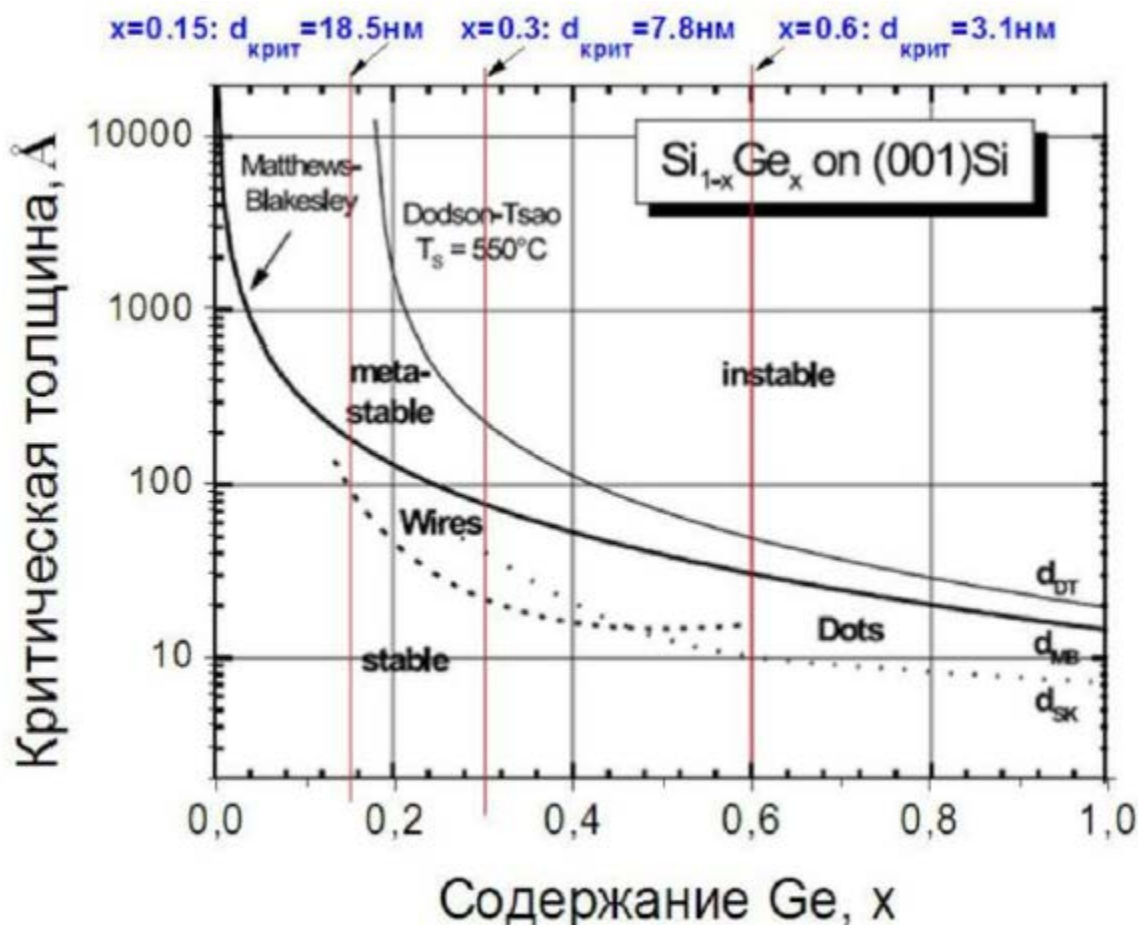


Рисунок 6.2 - Критическая толщина напряженных $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слоев на $\text{Si}(001)$ в зависимости от содержания Ge. Нахождение критических толщин введения дислокаций ($d_{\text{крит}}=185\text{\AA}$, 78\AA , 31\AA , - для $x=0.15, 0.3, 0.6$, соответственно) по кривой для содержания германия $x: 0.15, 0.3, 0.6$, - позволяет выбрать толщины слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, оставаясь в пределах двумерного роста

Исследование морфологии $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ слоев в течение роста и отжига при температуре 550°C показало, что в режиме небольших значений несоответствия решеток наблюдается волнистость поверхности, тогда как при более высоких значениях несоответствия формируются отчетливые островки различных форм. Отличие в форме островков объясняется различными уровнями релаксации. Например, уровни релаксации 0.2% и 0.8% соответствуют форме hut и dome, соответственно. Равновесное устойчивое состояние морфологии с теми же уровнями релаксации как для hut-островков, так и для dome-островков наблюдалось после отжига при 550°C в течении 70 часов.

Толщина пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ регулировалась для того, чтобы сохранить структуру в метастабильном состоянии, немного ниже критической толщины зарождения дислокаций, но выше критической толщины образования островков (рисунке 6.3).

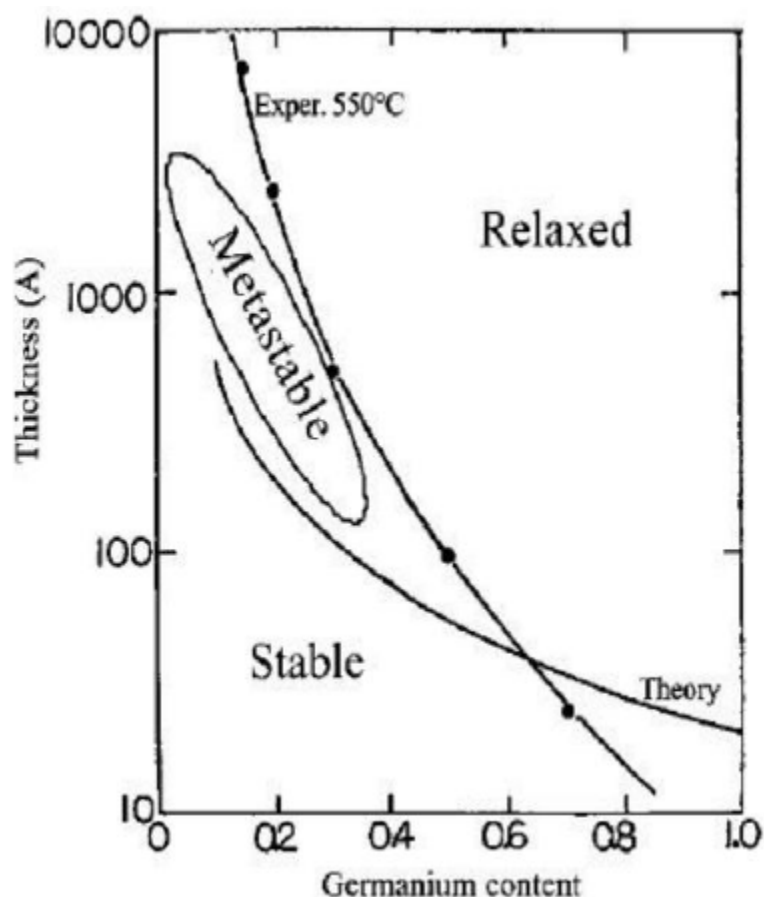


Рисунок 6.3 - Схематичный вид различных состояний пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (напряженного, метастабильного и релаксированного), как функция толщины и содержания Ge

В сверхвысоковакуумной установке молекулярно-лучевой эпитаксии путем совмещения испарения Si и Ge с использованием электронно-лучевых испарителей были выращены слои твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Базовое давление в камере роста составляло 2×10^{-10} торр и оно поднималось в процессе осаждения до 5×10^{-8} торр. Скорость осаждения сплава составляла $5 \text{ \AA}/\text{с}$.

При температуре подложки $T = 550 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$ слои $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ растут с гладкой поверхностью по двумерному механизму роста при величине $x \leq x_{\text{крит}}$. Когда величина x превышает $x_{\text{крит}}$, то слой растет по трехмерному механизму. Эта смена механизма роста имеет резкий переход. При дальнейшем повышении содержания Ge в слое $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ морфология поверхности слоя сохраняется.

На рисунке 6.4 приведена зависимость морфологии поверхности слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от температуры роста и содержания Ge в слое. Для температур и долей Ge ниже сплошной линии наблюдается двумерный рост, а выше этой кривой – трехмерный. Кружки на рисунке соответствуют росту слоя с грубой (шероховатой) поверхностью, а цифрами – гладкой поверхностью. Сам Ge не является причиной кластерообразования. Движущей силой кластерообразования является несоответствие параметров решеток Si-подложки и эпитаксиальных слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

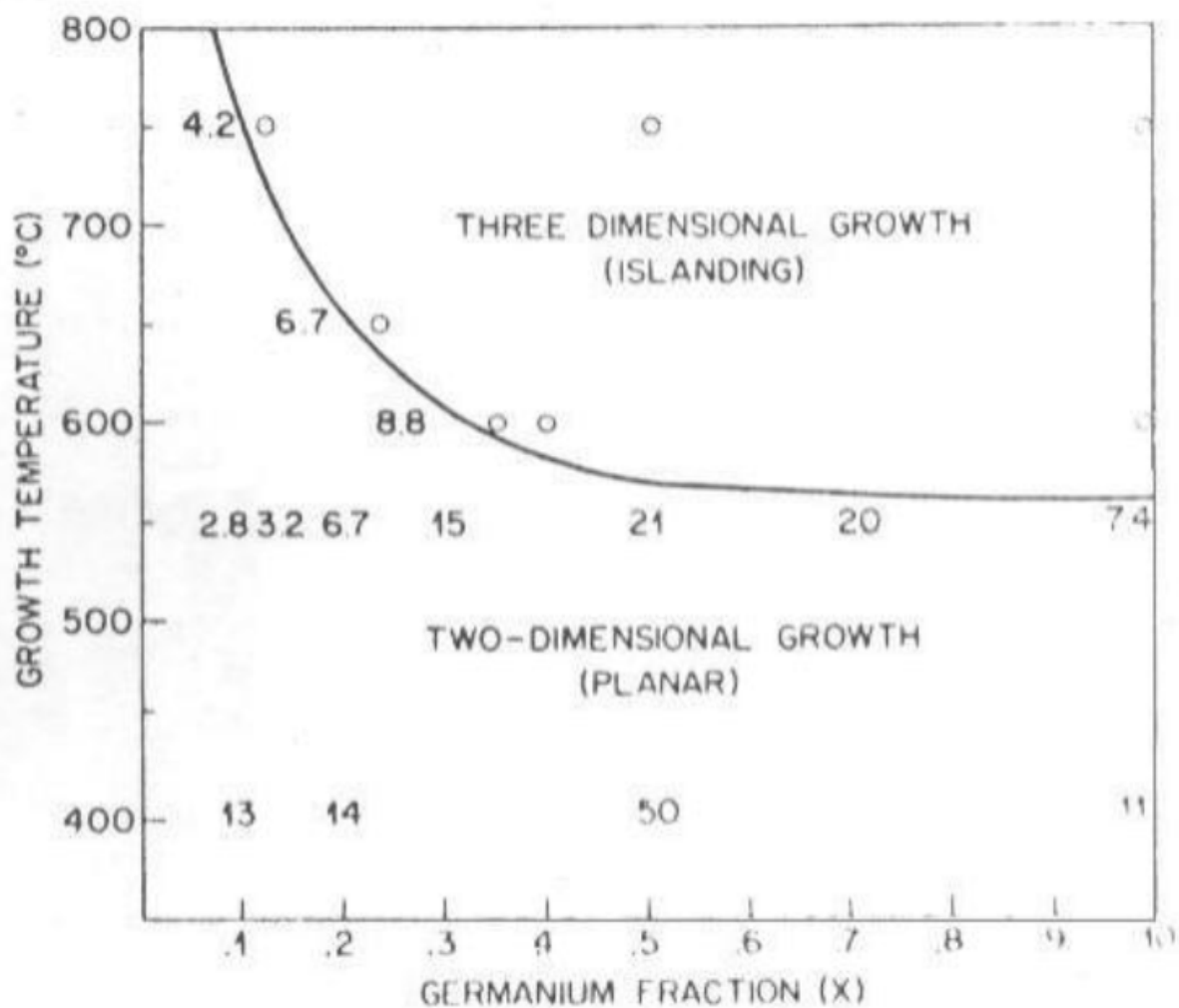


Рисунок 6.4 - Морфология слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ толщиной 100 нм в зависимости от температуры роста и состава (x)

Другая особенность гетероструктур $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ состоит в восстановлении гладкой поверхности роста при наращивании верхнего слоя из Si. Для этого осаждение Ge прекращают, а Si – продолжают после наращивания сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с грубой поверхностью, что и приводит к сглаживается на начальной стадии роста слоя Si. При некоторых условиях роста напряжения в слоях с толщиной, большей критической, могут сниматься. Релаксация упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое определяется кинетикой пластической деформации и контролируется двумя параметрами: сдвиговым напряжением и температурой роста.

6.2 Современные исследования роста Ge на поверхности слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$

6.2.1 Структура поверхности Si (100)

На идеальной поверхности Si(100) каждый атом имеет две оборванные связи и две связи, соединяющие атом с приповерхностным слоем (рисунок 6.5а). Вследствие большого числа оборванных связей предполагается, что эта поверхность является нестабильной и как ожидалось, происходит перестройка атомов. Перестройка может быть получена смещением атомов вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Таким образом, на поверхности возникают димеры, и наблюдается поверхностная реконструкция (2×1) (рисунок 6.5б).

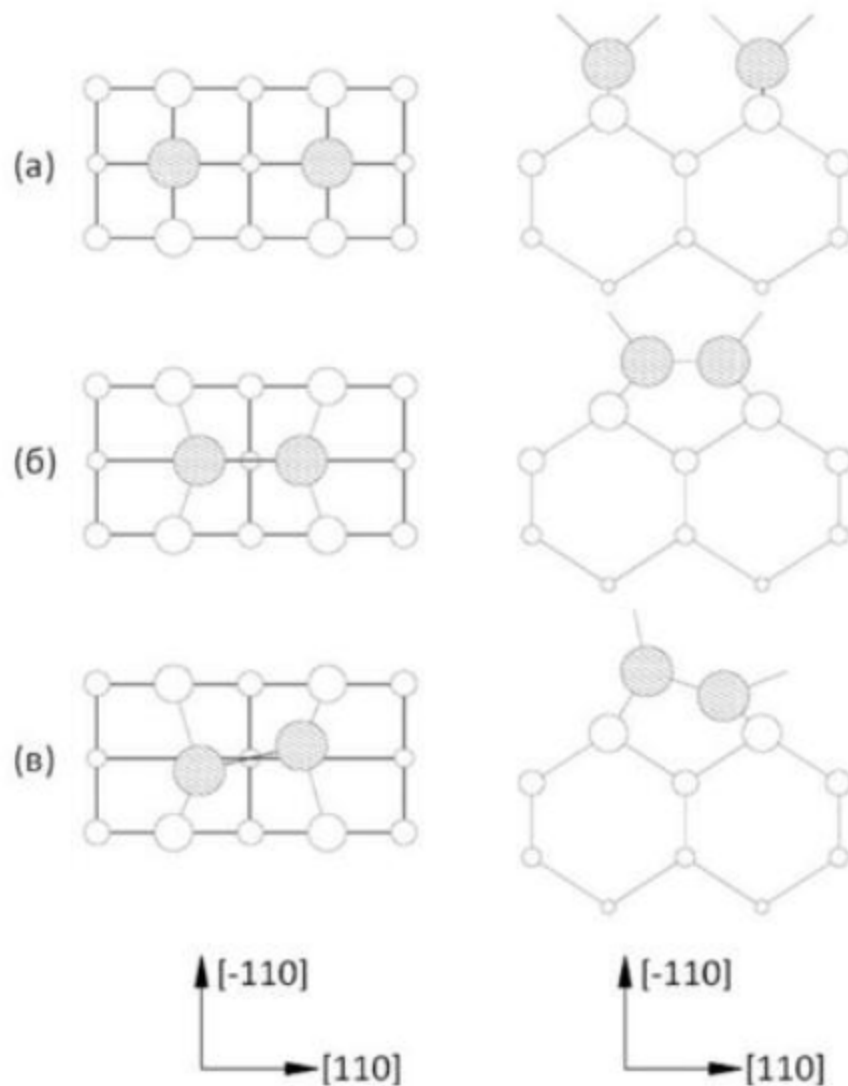


Рисунок 6.5 - Геометрия поверхности Si(001): (а) поверхность (1×1), (б) реконструированная поверхность (2×1) с симметричными димерами и (в) несимметричными

Димерная связь может быть параллельна плоскости (001), что создает симметричный димер, или наклонена и это дает асимметричный или изогнутый димер. В последнем случае, один из двух атомов, составляющих димер, ниже, чем другой.

Корреляция между направлением изгиба в соседних рядах димеров дает начало реконструкциям $c(4 \times 2)$ и $p(2 \times 2)$, когда соседние ряды в противофазе и в фазе, соответственно. В случае чистой поверхности Si(001), две возможные изогнутые конфигурации димера чередуются на временной шкале, что не позволяет наблюдать изгиб, по крайней мере, при комнатной температуре. Поэтому, димеры обычно видны симметричными. Однако, присутствие поверхностных дефектов, таких как отсутствующие димеры могут стабилизировать изгиб даже при комнатной температуре. Совершенно свободных от дефектов поверхностей (001) не существует. Не считая локализованных дефектов, которые наблюдаются в виде темных точек, небольшая разориентация приводит к образованию террас, разделенных ступенями. Пренебрегая для простоты изгибом, ступени можно классифицировать как моноатомные (обозначены

символом S на рисунке 6.6) и двойные ступени. Атомы на террасах, разделенные моноатомными ступенями, димеризуются в ортогональных направлениях.

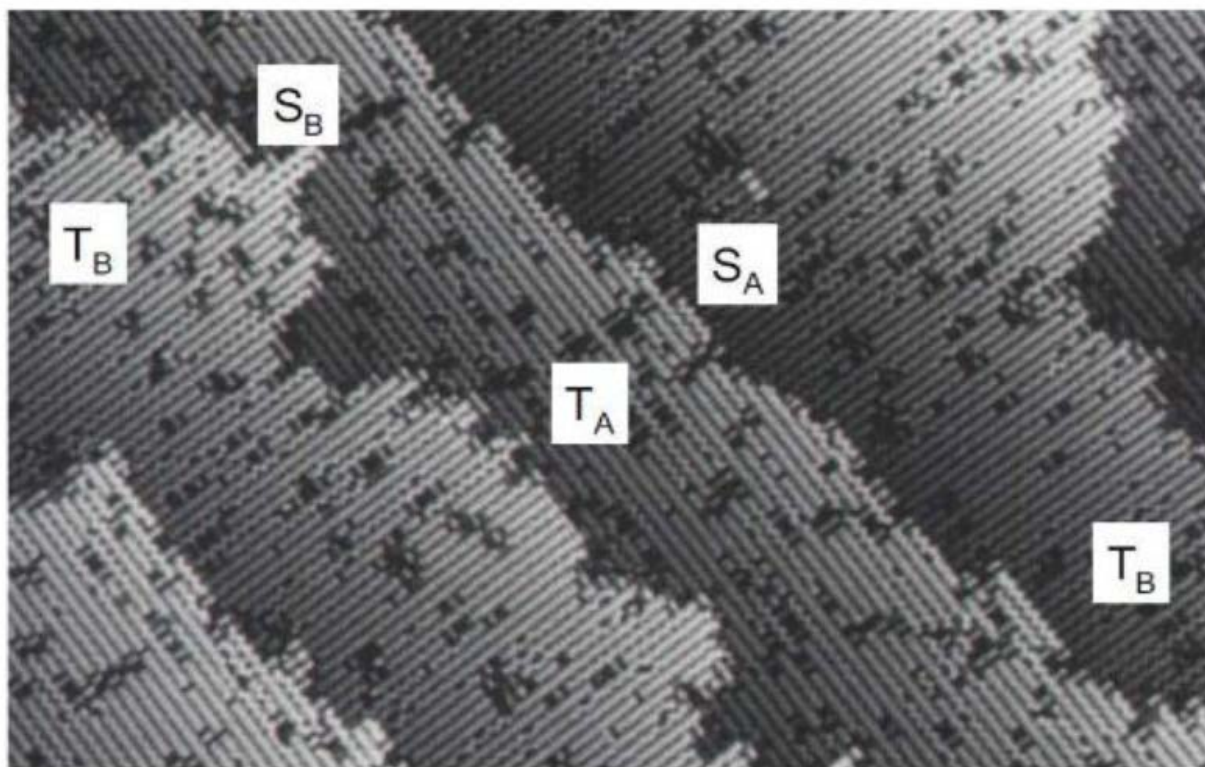


Рисунок 6.6 - Изображение сканирующего туннельного микроскопа поверхности Si (001): показаны моноатомные ступени и террасы

6.2.2 Кинетические процессы, возникающие при осаждении Ge на Si

При молекулярно-лучевой эпитаксии Ge на Si имеют место следующие процессы (рисунок 6.7) такие, как: сегрегация атомов, поверхностная и объемная диффузия, десорбция с поверхности. Рост поверхности идет за счет образования двумерных островков и их разрастания с последовательным заполнением монослоев, а также за счет движения ступеней.

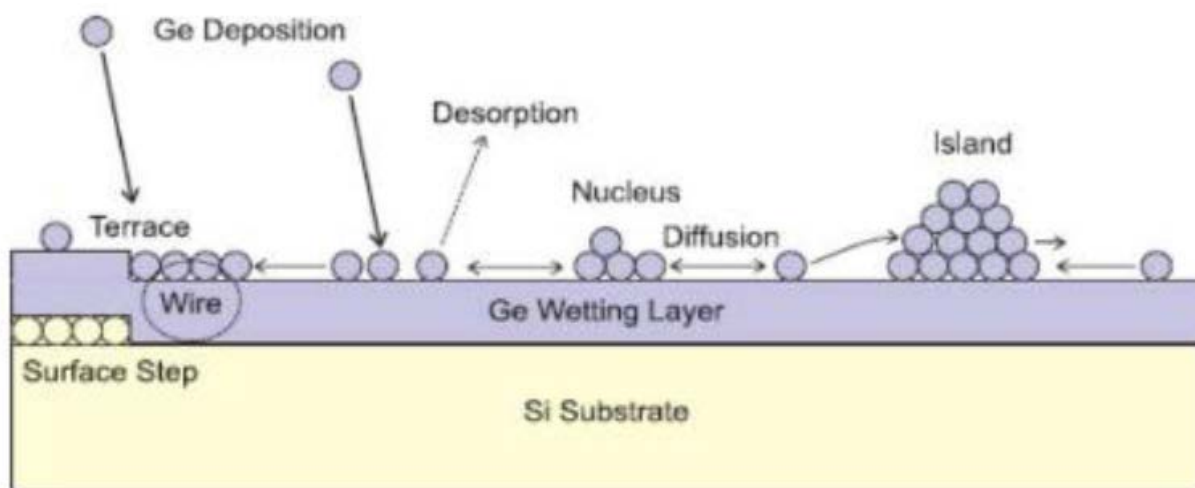


Рисунок 6.7 - Осаждение Ge на поверхность Si

Важнейшими факторами, определяющими механизм роста, являются: температура и скорость осаждения. При температуре выше 850°C наблюдается десорбция Ge. В диапазоне 450°C - 600°C рост поверхности в режиме движения ступеней, реализующегося благодаря увеличению поверхностной длины миграции адатомов. При этом кинетические ограничения самоупорядочения становятся незначительными. В этом температурном режиме адатомы достаточно подвижны, достигая края ступени и встраиваются в нее. Что касается объемной диффузии, то она влияет на структуру, напряжения, возникающие за счёт рассогласования параметров решёток Si и Ge, а также состав низкоразмерных структур. Этот процесс оказывается существенным при более высоких температурах. Сегрегация Ge энергетически выгодна по причине того, что энергия связи этого элемента ниже, чем у Si, следовательно, ниже поверхностная энергия и наблюдается она даже при низких температурах.

6.2.3 Поверхностная сегрегация и объемная диффузия

Хорошо известно, что реальная гетерограница не является атомарно гладкой и резкой. Существует несколько эффектов, которые ухудшают резкость границы раздела, из которых поверхностная сегрегация, как считается, является одной из самых важных. Поверхностная сегрегация представляет собой реакцию между падающими атомами и поверхностными атомами подложки, которые затем меняются позициями, понижая суммарную энергию системы. Ранее было продемонстрировано, что это явление является особенно важным, когда слои, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, легируются некоторыми видами примесей. Следует, однако, обратить внимание на то, что поверхностная сегрегация имеет место не только в случаях легирования, но также в процесс формирования гетерограницы. Только самые верхние атомы Ge участвуют в сегрегации и в первом приближении,

таким образом, можно пренебречь нижележащими атомами. Следует отметить, что сегрегация уменьшается с увеличением температуры. С одной стороны, это противоречит наблюдению, поскольку в эксперименте сегрегация усиливается при повышении температуры. Однако, это противоречие связано с тем, что эксперименты проводятся в условиях не теплового равновесия, а в условиях кинетического ограничения, то есть атомы встраиваются до того как они достигнут равновесного состояния, так как кристаллический рост непрерывно продолжается. При этом сегрегация в значительной степени подавлена при более низких температурах.

Сегрегация Ge на Si связана с меньшей энергией оборванной связи, а, следовательно, с меньшей поверхностной энергией Ge по сравнению с Si. Таким образом, сегрегация Ge является энергетически выгодной, но сильно зависит от температуры подложки, как показано на рисунке 6.8. Данные по длине сегрегации Δ были получены из измерений РФС и ВИМС. Длина сегрегации Δ описывает глубину, на которой концентрация Ge уменьшается экспоненциально на коэффициент $1/e$ после переключения осаждения с SiGe на Si (при скорости $\sim 1 \text{ \AA}/\text{с}$). При температуре выше 450 C достигается тепловое равновесное состояние сегрегации с высокой скоростью обмена между атомами поверхности и приповерхностным слоем. Этот механизм описывается в модели двух состояний. При низких температурах $T < 350^\circ\text{C}$, длина сегрегации стремительно уменьшается с понижением T. Модель поверхностной диффузии успешно применена в этом режиме кинетически ограниченной сегрегации Ge также как для сегрегации P, Sb и В.

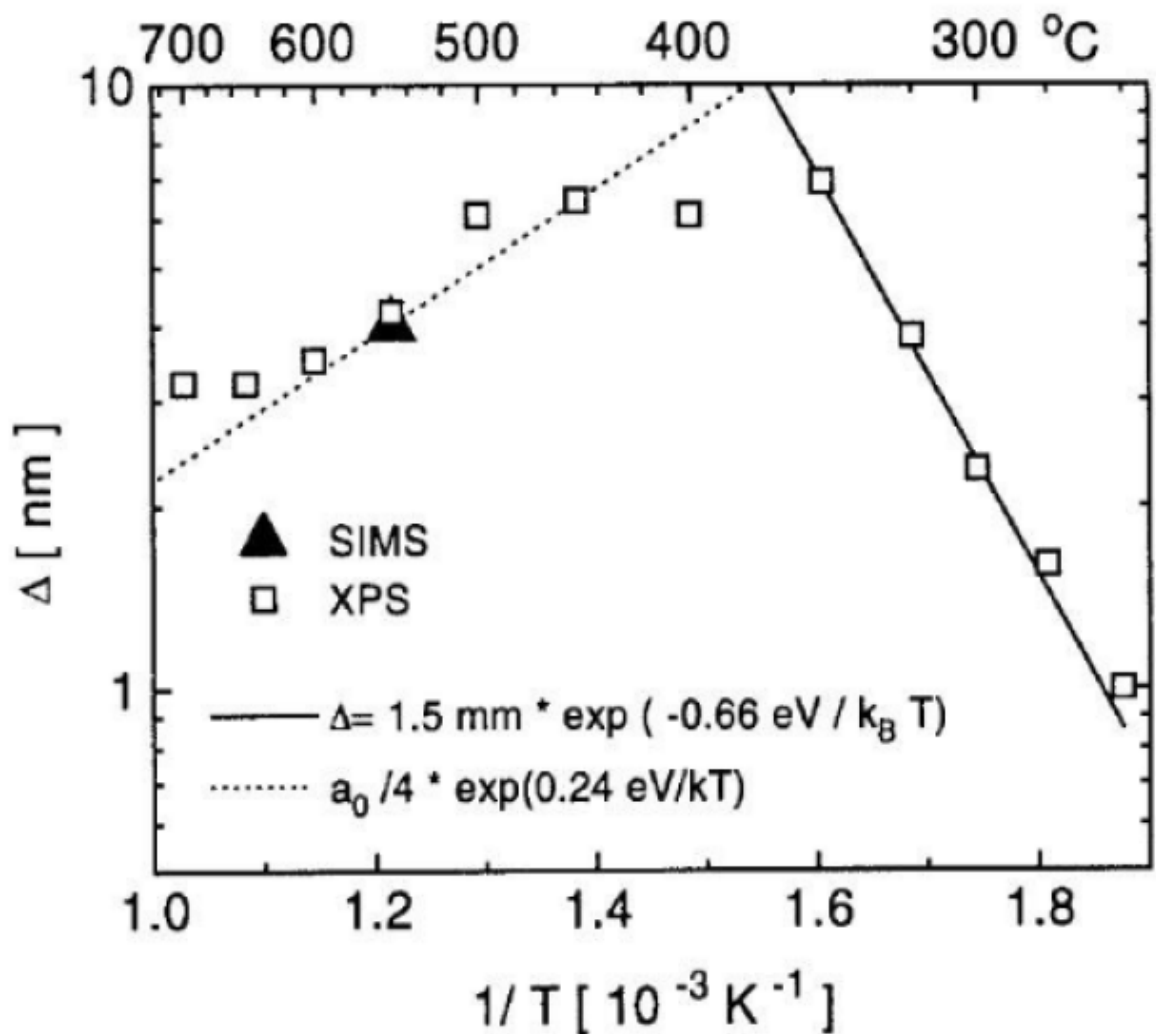


Рисунок 6.8 - Длина сегрегации Δ Ge на Si (001) в зависимости от температуры роста. Экспериментальные данные, полученные из измерений РФС и ВИМС, обозначены на кривых, соответствующих равновесной модели (точечная кривая) и модели поверхностной диффузии (сплошная кривая)

Даже при $T=250^\circ\text{C}$ сегрегация является значительной. Длина Δ порядка нескольких нанометров обнаружена в этих исследованиях, закрывая SiGe слоем Si при температурах роста $450\text{-}700^\circ\text{C}$. Содержание Ge быстро достигает своего номинального значения после начала роста SiGe и размывается в слое Si в направлении к поверхности. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) изучалось перемешивание Si и Ge в самоорганизованных островках Ge на Si (100). Содержание Si внутри островков изменяется от 0 % при 550°C вплоть до 72 % при 850°C (рисунок 6.9). В результате уменьшения эффективного рассогласования, связанного с наблюдаемым перемешиванием Si и Ge, размер основания островка увеличивается от 25 нм при $T < 600^\circ\text{C}$ вплоть до 270 нм при $T=850^\circ\text{C}$.

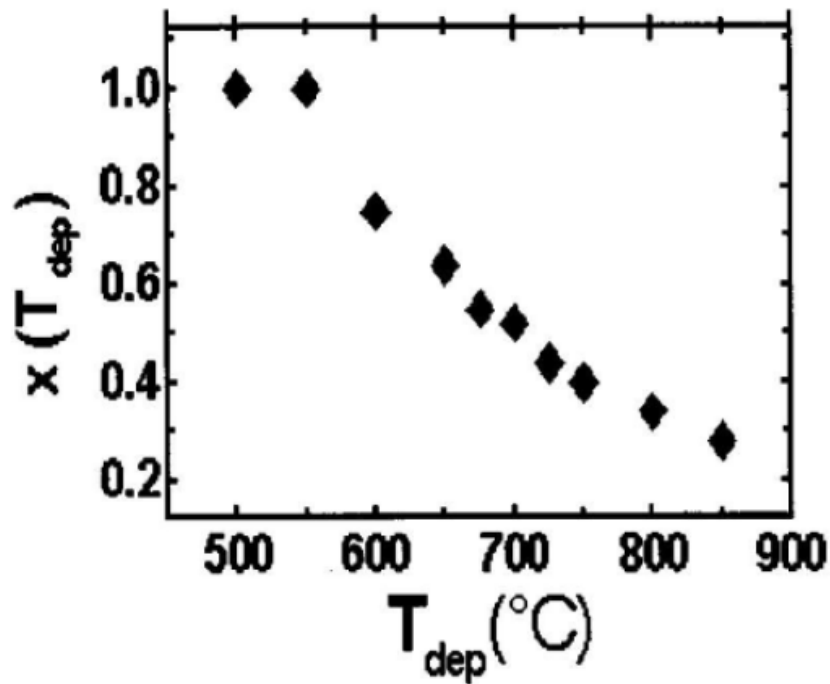


Рисунок 6.9 – Усредненная величина содержания Ge в эпитаксиальном слое, как функция T , при росте Ge на Si (100) с образованием массива самоорганизованных островков Ge

6.2.4 Переход роста Ge на Si (100) из 2D в 3D

Определяя момент перехода 2D-3D при различных температурах в области 300-700°C, получена зависимость критической толщины смачивающего слоя (переход 2D-3D) от температуры и скорости роста, которая представлена на рисунке 6.10. При температурах около 500°C происходит смена механизмов роста от образования двумерных островков и их разрастания к движению ступеней, что подтверждается затуханием осцилляций, характеризующих двумерно-островковый рост. При этом на температурной зависимости критической толщины смачивающего слоя наблюдается максимум. Низкотемпературная ветвь может объясняться шероховатостью поверхности. При низких температурах подвижность адатомов низкая, поэтому часть из них не достигает краев двумерных островков и рост продолжается заполнением следующего монослоя на поверхности 2D островка. При этом может образовываться несколько уровней двумерных островков и возникает выраженная шероховатость поверхности, которая оказывает значительное влияние на увеличение имеющейся морфологической неустойчивости смачивающего слоя Ge, вызванной упругими напряжениями.

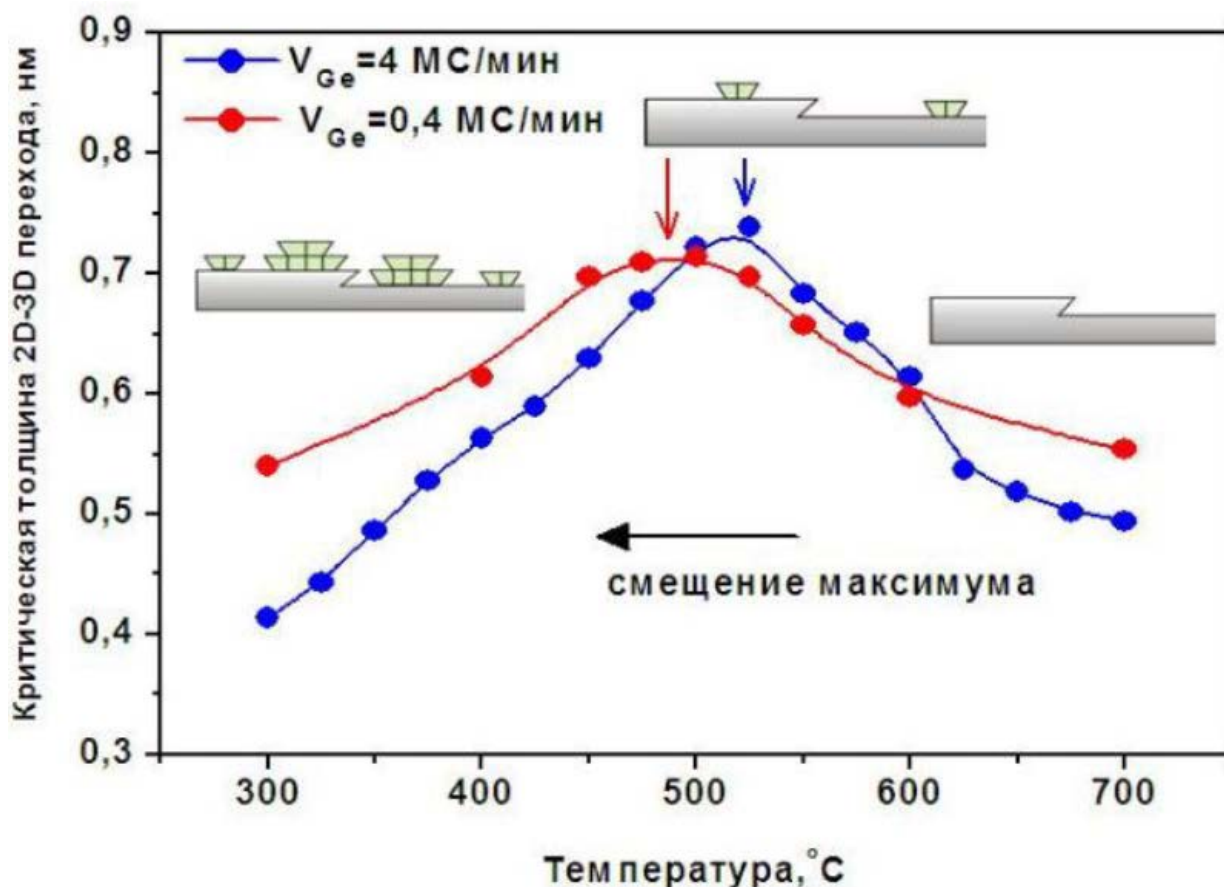


Рисунок 6.10 – Зависимость критической толщины пленки для перехода 2D-3D от температуры и скорости роста. Над графиками схематично показаны механизмы двумерного роста

В результате переход 2D-3D становится более энергетически выгодным и происходит при меньшей толщине. С увеличением температуры подвижность адатомов возрастает и поверхностная диффузия приводит к снижению шероховатости, переход 2D-3D осуществляется при больших толщинах смачивающего слоя. При температуре около 500°C и выше в конкуренции двух механизмов роста доминирующим становится движение ступеней. При этом присутствие двумерных островков частично снимает упругие напряжения, что сказывается на увеличении критической толщины. Дальнейшее повышение температуры приводит к полному доминированию механизма роста посредством движения ступеней. В этом случае релаксация напряжений происходит только на краях ступеней, таким образом, переход наблюдается раньше и критическая толщина смачивающего слоя меньше.

Температурная зависимость критической толщины смачивающего слоя была определена для двух скоростей осаждения Ge. Получено, что максимум на этой температурной зависимости наблюдается при меньшей температуре для низкой скорости осаждения. Это объясняется тем, что при низкой скорости поток молекулярного пучка меньше, следовательно, поверхностная длина диффузии больше и переход к движению ступеней смещается в низкотемпературную область от 525°C. Отметим, что точность определения критической толщины в наших экспериментах составляет 0,5 монослоя и определяется, в основном, неточностью поддержания скорости потока на поверхность и из-за нестабильности работы источника Ge.

Аналогичным образом была получена температурная зависимость критической толщины осажденного Ge для перехода hut-dome для скорости роста 4 МС/мин, которая представлена на рисунке 6.11. Уменьшение критической толщины для перехода hut-dome

с повышением температуры роста объясняется уменьшением барьера образования dome-островков вследствие увеличения энтропии. В области низких температур близкие значения поверхностной энергии для фасеток Ge(100) и Ge (105) сдерживает образование dome-островков в результате значительно меньшей анизотропии поверхностной энергии для hut-островков.

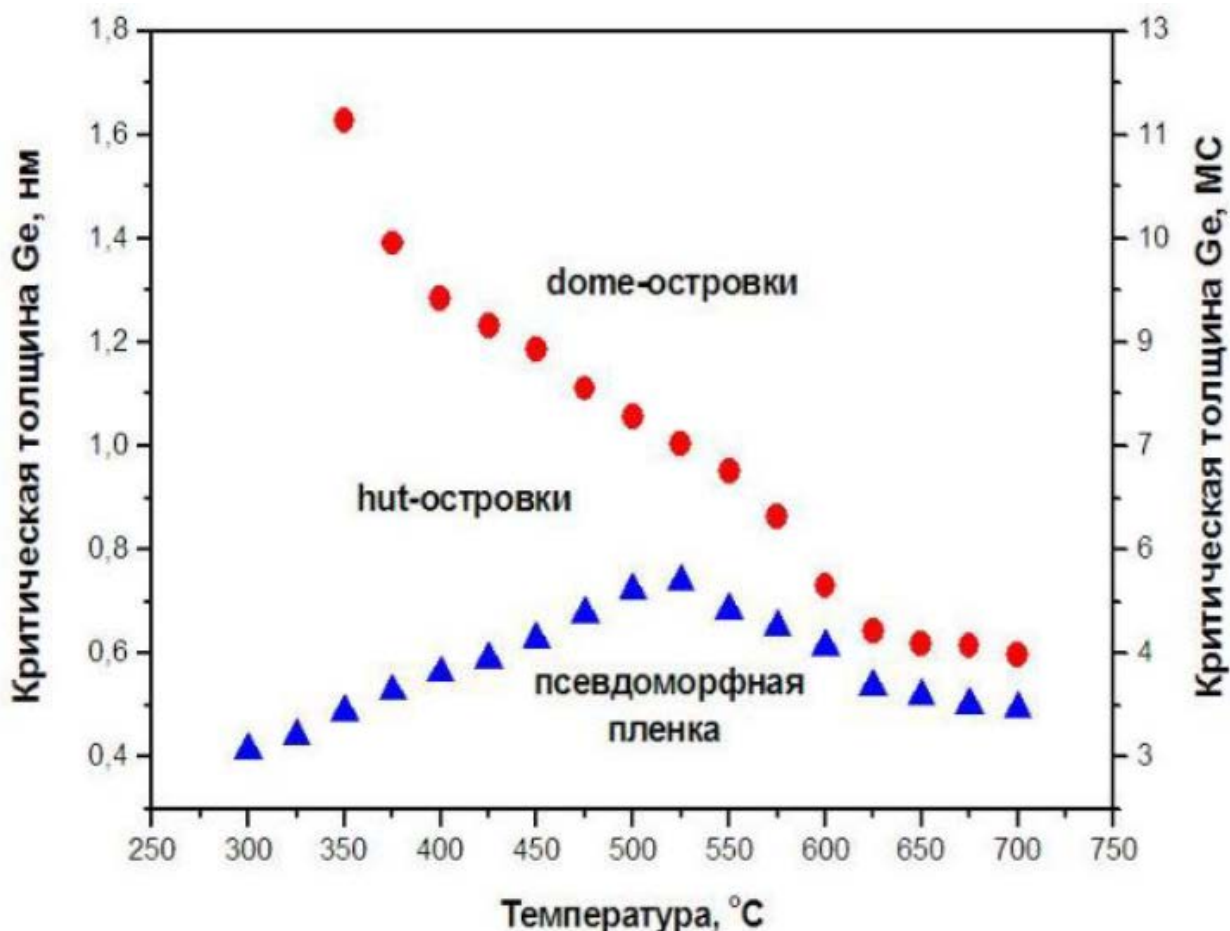


Рисунок 6.11 – Температурные зависимости критической толщины слоя Ge на Si(100) для переходов 2D-3D и hut-dome, полученные для скорости осаждения Ge равной 4 МС/мин

6.2.5 Исследования роста Ge на поверхности слоя Ge_xSi_{1-x}

Полученные зависимости критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome от толщины слоя твердого раствора $Ge_{0,3}Si_{0,7}$ представлены на рисунке 6.12. Наблюдаются нелинейные зависимости критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome, спадающие с увеличением толщины $Ge_{0,3}Si_{0,7}$ и выходящие на насыщение. Такое поведение может объясняться влиянием упругих напряжений, накапливаемых в слое твердого раствора Ge_xSi_{1-x} и пленке осаждаемого Ge. Дополнительные упругие напряжения в пленке твердого раствора индуцируют метастабильное состояние поверхности. Вклад в усиление или уменьшение метастабильности контролируется толщиной пленки Ge_xSi_{1-x} . С увеличением толщины пленки Ge_xSi_{1-x} для одного и того же состава Ge происходит уменьшение критических толщин, так как происходит усиление влияния напряжений. Значение критической толщины в конце концов выходит на насыщение.

Дальнейшие эксперименты с содержанием Ge в слое твердого раствора $x=0,15$ и $x=0,6$ (рисунок 6.13) подтвердили ранее полученные зависимости для $x=0,3$. Сохраняется поведение зависимостей, однако, с увеличением x критическая толщина, соответствующая насыщению, уменьшается, что объясняется уменьшением барьера зародышеобразования и

уменьшением степени релаксации напряжений за счет реконструкции. Таким образом, данные экспериментальных исследований и построенных зависимостей позволяют подбирать параметры роста необходимые для получения тех или иных структур: hut, dome-островков и их сосуществование на поверхности пленки.

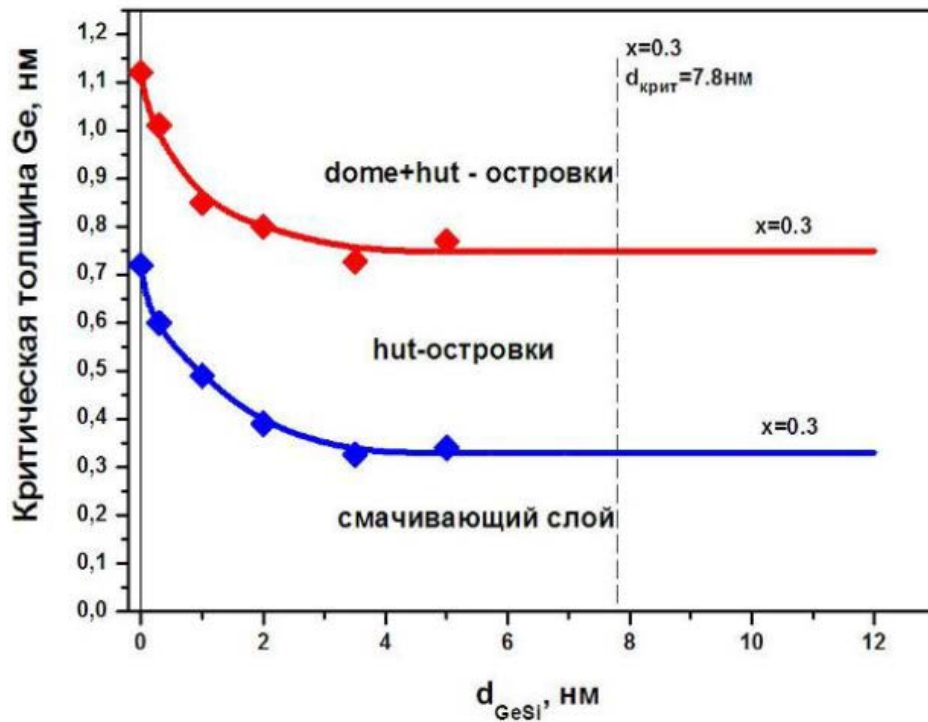


Рисунок 6.12 – Зависимости критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hutdome от толщины слоя GeSi_{1-x} при содержании Ge в GeSi_{1-x} x=0.3

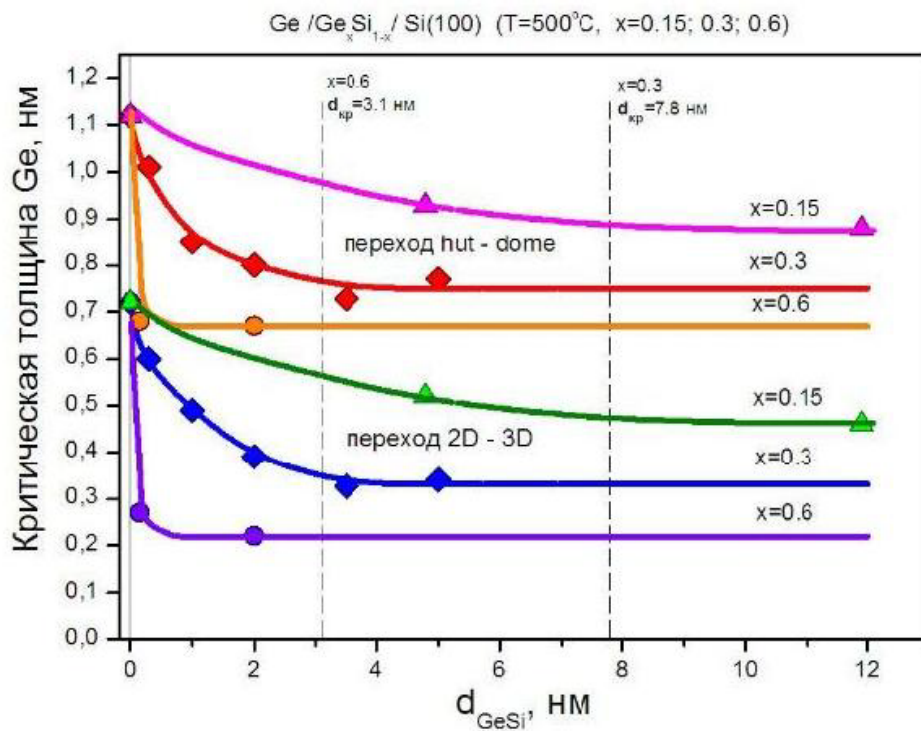


Рисунок 6.13 – Семейство зависимостей критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome от толщины слоя GeSi_{1-x} при x=0.15, 0.3, 0.6

6.2.6 Начальные стадии роста пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на Si

Методом анализа изменений интенсивности и формы рефлексов картин дифракции быстрых электронов в процессе роста пленки твёрдого раствора фиксировались морфологические переходы в слое: от двумерного к трехмерному росту (2D-3D). Исследование роста тонких пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ осуществлялось в достаточно широком диапазоне значений x (процентное содержание Ge). Критическая толщина перехода 2D-3D, определяемая из данных дифракции быстрых электронов, заведомо меньше критической толщины, соответствующей пластической релаксации и введению дислокаций несоответствия. На основе этих данных также построена диаграмма, описывающая переход 2D-3D пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в диапазоне температур 300-700°C. Диапазон толщины $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ под графиком функции перехода 2D-3D определяет область толщин, в которой получают бездефектные псевдоморфные двумерные слои (рисунок 6.14).

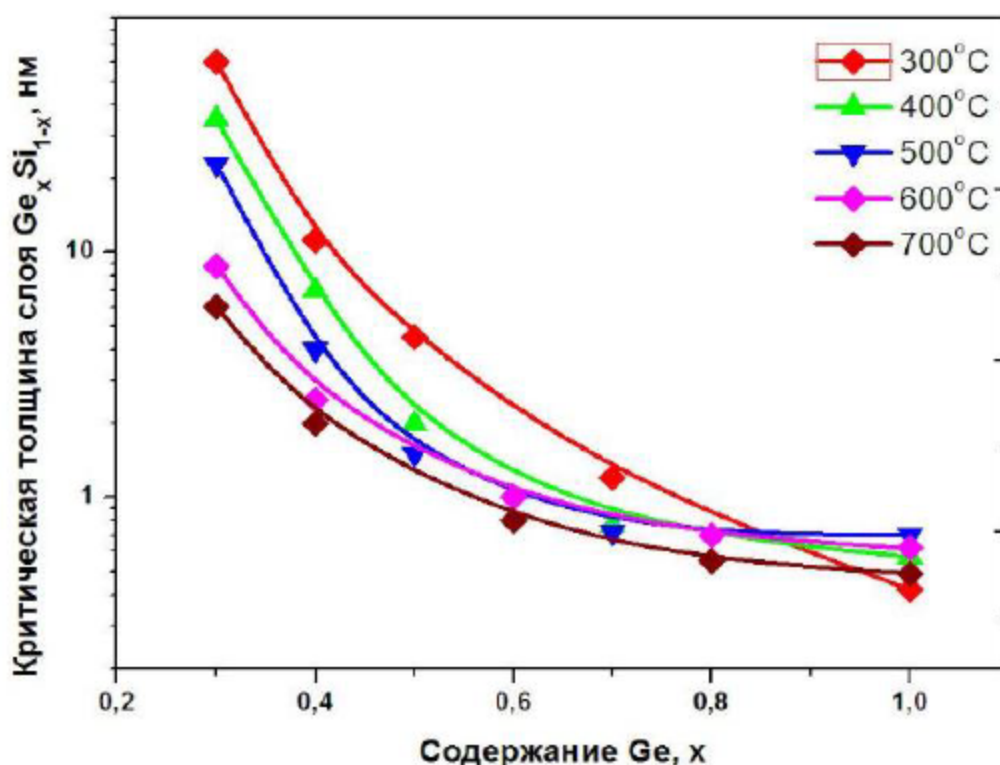


Рисунок 6.14 – Семейство кривых для критических толщин перехода 2D-3D слоя твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в зависимости от состава и температуры подложки

Рост псевдоморфных тонких пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ происходит по различным механизмам в зависимости от температуры. При выращивании наноструктур SiGe методом молекулярной лучевой эпитаксии на подложках Si (100) со сравнительными параметрами роста, такими как температура отжига, содержание верхнего Ge и поэтапный отжиг (LBLA) оказалось, что эти параметры могут в целом обеспечивать контроль не только над аморфным содержанием, но также и над кристаллитами Ge. В зависимости от конструкции слоя и условий роста наблюдалось изменение размера кристаллитов. Повышение температуры отжига на 100 ° C образцов с верхними слоями $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}$ вызывало более грубые острова с вакансиями, что также приводило к образованию латерально более резистивных тонкопленочных листов. Наноструктуры SiGe, использующие концепцию самоорганизации, основаны на гетероэпитаксии полупроводниковых тонких пленок напряженного слоя. Структурные, оптические и электронные свойства этих нанокристаллических островков сильно зависят от условий

роста. Поверхностные электрические свойства SiGe могут быть изменены путем дифференциации температуры роста субстрата, толщины слоя буфера Si, содержания Ge, скорости осаждения Ge, времени отжига, температуры отжига и т. д. Это также требует больших усилий для достижения высокого качества Ge или $Si_{1-x}Ge_x$ гетероэпитаксиальных слоев на подложках Si из-за большого несоответствия решетки 4,17% относительно Si.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии имеет много преимуществ по сравнению с другими методами в выращивании более однородных тонкодисперсных тонких пленок, формировании плотной структуры с более высоким кристаллическим качеством и легкости контролируемого и повторяемого изготовления эпитаксиальных слоев SiGe.

6.3. SiGe нанощнуры

6.3.1 Способы получения и морфологические особенности Si нанощнуров

Монокристаллические, почти без дефектов, кремниевые нанощнуры получают при помощи различных методов, таких как метод молекулярно-лучевой эпитаксии, химического осаждения из паровой фазы, лазерной абляции и высокотемпературного синтеза. Во всех этих методах механизм роста происходит по типу «пар – жидкость – твёрдое тело». Диаметр кремниевого нанощнура, в зависимости от диаметра каталитической капли (обычно золото), варьируется от 3 до 200 нм и более, а длина может достигать нескольких миллиметров. Следует отметить, что при использовании методов лазерной абляции и высокотемпературного синтеза возможно образование оболочки из оксида кремния поверх кремниевых нанощнуров.

В результате экспериментов было обнаружено (рисунок 6.15), что кремниевые нанощнуры с диаметрами от 3 до 15 нм имеют ориентации $\langle 011 \rangle$, а при диаметрах более 30 нм преобладают ориентации $\langle 111 \rangle$. Если диаметры находятся в пределах 15 – 30 нм, то к $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ направлениям роста добавляются $\langle 112 \rangle$ и популяция этих трёх направлений примерно одинакова. Также установлено, что кремниевые нанощнуры с различными диаметрами могут расти только в $\langle 111 \rangle$, либо в $\langle 112 \rangle$ или в $\langle 001 \rangle$ направлениях в зависимости от типа подложки и каталитической частицы.

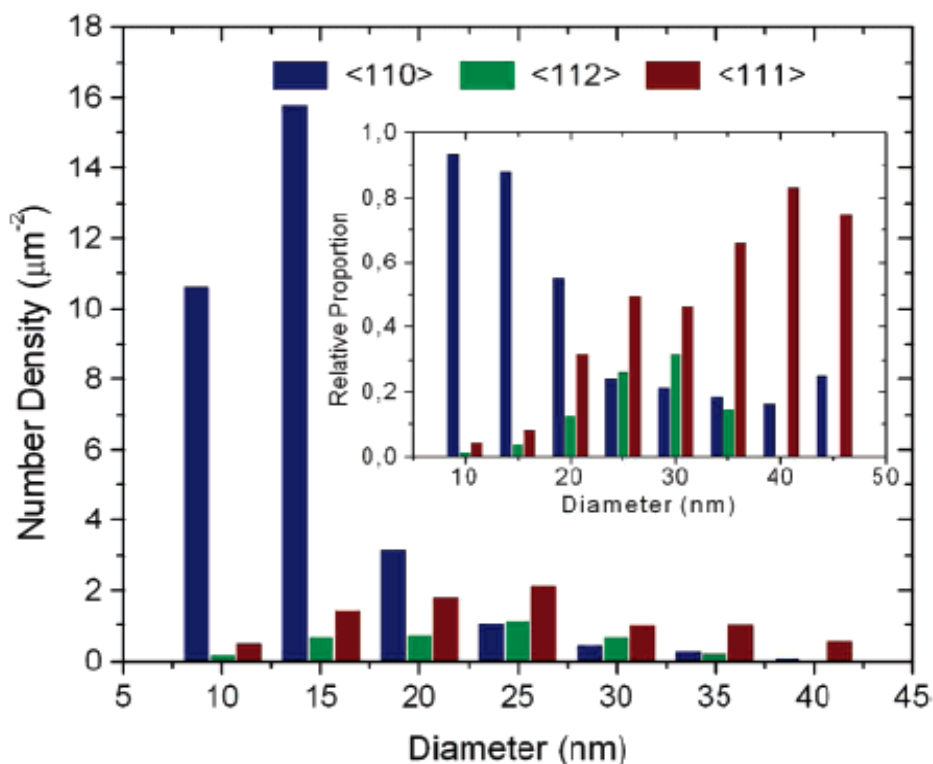


Рисунок 6.15 – Зависимость ориентации кремниевых нанощнуров от диаметра

Экспериментальные данные и созданные на их основе нуклеационные модели указывают на наличие, по крайней мере, трёх факторов, определяющих направление роста кремниевых нанощнуров. Это граница раздела между каталитической частицей и кремниевым нанощнуром, граница раздела между подложкой и кремниевым нанощнуром и, наконец, полная энергия кремниевого нанощнура. Экспериментально установлено, что граница раздела Au/Si(111) является наиболее стабильной. Причём просвечивающая микроскопия высокого разрешения наглядно выявила резкую границу между каталитической каплей и кремниевыми нанощнурами. Более того, для случая кремниевых нанощнуров с ориентациями $\langle 011 \rangle$ и диаметром менее 10 нм граница раздела с золотой каталитической каплей имеет V-образную форму и образует Au/Si(111), а не Au/Si(011) (рисунок 6.16). Этот факт указывает на доминирование энергии границы раздела над объёмной энергией каталитической капли с маленьким диаметром.

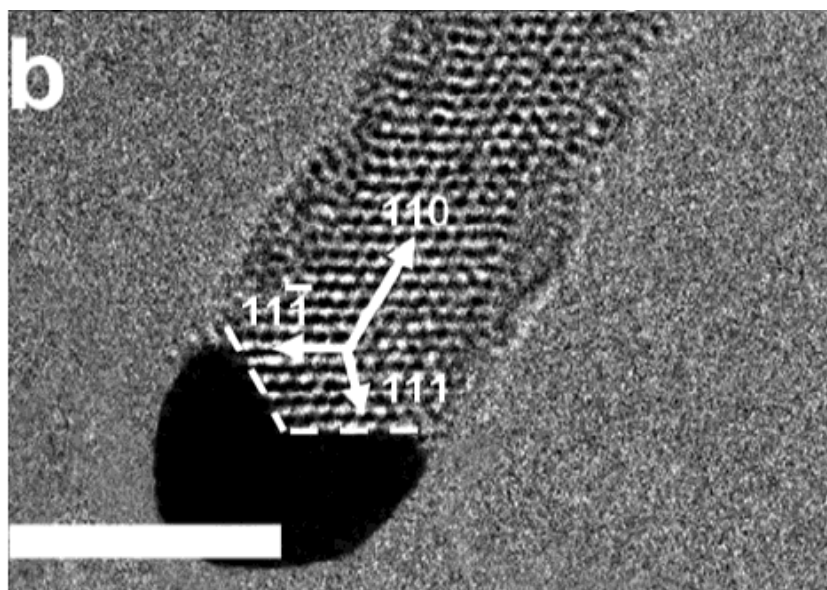


Рисунок 6.16 – V-образная форма границы раздела золотой каталитической капли и Si нанощнура

6.3.2 SiGe нанощнуры с различной морфологией

Одним из возможных путей модификации электронных и оптических свойств кремниевых нанощнуров, пассивированных водородом, является формирование соединения кремния с германием в виде кремний-германиевых нанощнуров. Кремний и германий принадлежат к 4 группе периодической системы элементов Менделеева, являются изовалентными, имеют одинаковую кристаллическую структуру и обладают полной взаимной растворимостью. Также следует принять во внимание возможность образования нанощнуров типа ядро/оболочка, где кремний или германий выступает в роли ядра или оболочки. Наш выбор исследования $\langle 001 \rangle$ -ориентированных кремний-германиевых нанощнуров обусловлен тем, что только кремниевые нанощнуры с осями $\langle 001 \rangle$ и реконструированными гранями $\{100\}$ обладали значительной силой осцилляторов первого прямого перехода. Причём на зависимостях диэлектрической функции от энергии фотонов для таких нанощнуров наблюдались особенности, связанные с интенсивным поглощением на первом прямом переходе. Вполне логично предположить, что в случае кремний-германиевых нанощнуров возможен не только прямозонный характер запрещённой зоны, но и первый прямой переход с силой осцилляторов большей, чем для кремниевых нанощнуров. Рассмотрим более подробно известные экспериментальные и теоретические результаты о структурных, электронных и оптических свойствах германиевых и кремний-германиевых нанощнуров.

Монокристаллические германиевые нанопроволоки, как и кремниевые нанопроволоки, получают одинаковыми методами с использованием механизма роста «пар – жидкость – твёрдое тело». Было обнаружено только три направления роста германиевых нанопроволок, а именно $\langle 011 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$. Диаметр германиевых нанопроволок, зависящий от размеров каталитической частицы, варьировался от 4 до 100 – 200 нм. Первопринципные расчёты выявили, что $\langle 011 \rangle$ -ориентированные германиевые нанопроволоки с диаметрами от 0,4 до 3 нм обладали прямозонным характером запрещённой зоны, а не прямой переход предсказан для $\langle 112 \rangle$ -ориентированных германиевых нанопроволок с диаметрами от 0,4 до 1,5 нм. Для случаев германиевых нанопроволок с осями $\langle 001 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ показан как прямозонный характер запрещённой зоны, так и непрямозонный. Однако для направлений $\langle 001 \rangle$ предсказан критический диаметр 1,3 нм, при увеличении которого происходит изменение характера запрещённой зоны с прямозонного на непрямозонный. Обнаружено существенное увеличение ширины запрещённой зоны германиевых нанопроволок при уменьшении их диаметра вследствие влияния эффектов квантового ограничения. Расчёт зонного спектра $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 011 \rangle$ - и $\langle 111 \rangle$ -ориентированных германиевых нанопроволок с учётом многочастичного взаимодействия в рамках GW-приближения позволил корректно оценить значения ширины запрещённой зоны в зависимости от диаметра и ориентации. Проведён расчёт диэлектрической функции с учётом эффектов локального поля и электронно-дырочного взаимодействия в приближении хаотических фаз для независимых частиц на энергетическом спектре, полученном в рамках GW-приближения, в результате которого выявлена значительная модификация спектров оптических функций из-за влияния экситонов.

Механизм роста «пар – жидкость – твёрдое тело» свойственен и для кремний-германиевых нанопроволок, где состав $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ менялся в диапазоне $0 \leq x \leq 1$. Были обнаружены кремний-германиевые нанопроволоки с осями $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, а диаметр варьировался в пределах от 20 до 100 нм. Измерения коэффициента оптического поглощения кремний-германиевых нанопроволок с диаметрами от 20 до 40 нм и с ориентациями $\langle 011 \rangle$ выявили изменения значений ширины запрещённой зоны в широком диапазоне 0,68 – 2,25 эВ в зависимости от стехиометрии $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Таким образом, модуляция ширины запрещённой зоны в кремний-германиевых нанопроволках соответствует смещению края оптического поглощения от ближнего инфракрасного диапазона до видимого диапазона. С помощью теоретического расчёта электронных свойств кремний-германиевых нанопроволок с осями $\langle 011 \rangle$ и стехиометрией $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ установлено влияние взаимного расположения атомов кремния и германия или состава на ширину запрещённой зоны и положение экстремумов зон с учётом изменения диаметра от 0,8 до 1,6 нм.

Показана возможность формирования гетероструктур типа ядро/оболочка, где в качестве ядра или оболочки могли выступать как кремний, так и германий. Изначально проводился рост кремниевых нанопроволок или германиевых нанопроволок, а затем, контролируя параметры синтеза, активирующие радиальный рост германия на кремнии или кремния на германии и блокирующие аксиальный рост наноструктуры, получали гетероструктуры ядро/оболочка с достаточно чёткой границей раздела (рисунок 6.17). Также получены нанопроволоки с аксиальной модуляцией состава Si/Ge и Si/Si_{1-x}Ge_x. Первопринципные расчёты в случае кремний-германиевых нанопроволок типа ядро/оболочка с ориентациями $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ выявили изменения в значениях и характере запрещённой зоны в зависимости от диаметра (0,5 – 3,2 нм) и состава.

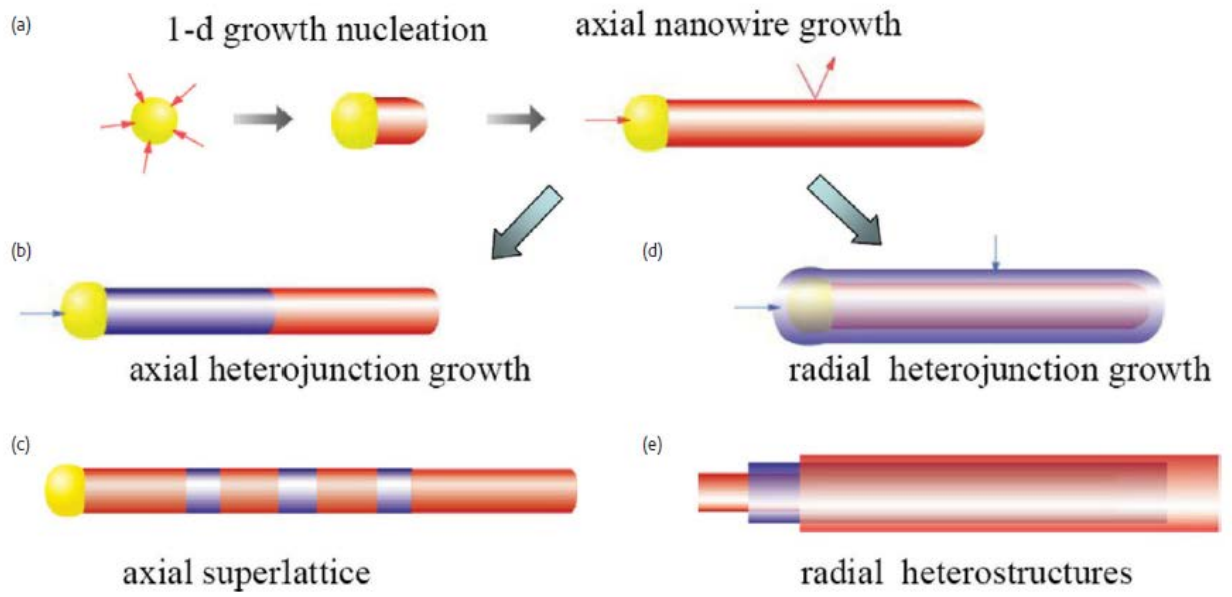


Рисунок 6.17 – Нанопроволоки SiGe типа ядро/оболочка (радиальная модуляция состава) и сегментного типа (аксиальная модуляция состава).