

МОРФОЛОГІЯ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКЛАСТЕРІВ Ge НА ОКИСЛЕНІЙ ПОВЕРХНІ Si(001)

В.С. ЛИСЕНКО,¹ С.В. КОНДРАТЕНКО,² Ю.М. КОЗИРЕВ,³
М.Ю. РУБЕЖАНСЬКА,³ В.П. КЛАДЬКО,¹ Ю.В. ГОМЕНЮК,¹
О.Й. ГУДИМЕНКО,¹ Є.Є. МЕЛЬНИЧУК,² Ж. ГРЕНЕ,⁴ Н.Б. БЛАНШАР⁵

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64, МСП, Київ 01601; e-mail: kozyrev@iop.kiev.ua)

³Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
(Вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164)

⁴Université de Lyon, Institut des Nanotechnologies de Lyon INL-UMR5270
(CNRS, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, FR-69134, France)

⁵Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures Université Lyon 1
(CNRS, UMR 5586 Domaine Scientifique de la Doua F-69622 Villeurbanne cedex; France)

УДК 537.311.322
©2012

Розглянуто нанокластери Ge, вирощені методом молекулярно-променевої епітаксії на хімічно окисленій поверхні Si(001) при температурі 700 °С. По дифракції рентгенівських променів та спектроскопії фотопровідності вперше виявлено, що нанокластери мають кристалічну структуру із об'ємоцентрованою тетрагональною ґраткою, яка має край власного поглинання поблизу 0,48 еВ при 50 К. Нанесення Si на поверхню з нанокластерами Ge приводить до реконструкції поверхні та формуванню полікристалічного покриття із кубічною ґраткою, а об'єм нанокластерів стає твердим розчином SiGe із тетрагональною ґраткою. Край власного поглинання завдяки перемішуванню Si-Ge зазнав зсуву до 0,73 еВ. Обґрунтовано можливий механізм росту нанокластерів.

1. Вступ

Нанокластери Ge, вирощені на шарі кремнію, були успішно застосовані в новітніх наноелектронних і оптоелектронних пристроях, елементах пам'яті завдяки використанню ефектів розмірного квантування та можливістю інтеграції з кремнієвою технологією [1, 2]. Гетероструктури з епітаксіальними нанокластерами Ge, які відокремлені від підкладки Si тунельно тонким шаром SiO₂, мають перспективи подальшого застосування завдяки їх нанорозмірним розмірам, можливостям щодо реалізації високої поверхневої густини та перекриттю хвильових функцій сусідніх нанокластерів. Інтерес до них у зв'язку з можливим застосуванням в оптоелектроніці та сонячній енергети-

ці спричинений інфрачервоною фотолюмінесценцією та фотопровідністю, спостереження яких зумовлено електронними переходами за участю локалізованих станів нанокластерів Ge. Іншим перспективним застосуванням структур з нанокластерами Ge на SiO₂ є транзистори [3] та пристрої енергонезалежної пам'яті [4, 5].

На сьогодні добре вивченою та загально застосованою є методика епітаксіального росту нанокластерів Ge на поверхні Si(001), що вкрита ультратонким шаром SiO₂ [6]. Вона дозволяє отримувати масиви нанокластерів з поверхневою густиною 10¹²–10¹³ см⁻², використовуючи ефект термічного розкладу оксидного шару SiO₂ та формування “дефектів” поверхні, які є центрами зародкоутворення як епітаксіального, так і неепітаксіального росту нанокластерів з відношенням діаметра основи до їх висоти, яке варіюється від 0,2 до 0,6 [7, 8]. Більше того, нанокластери Ge, вирощені даним методом, не мають під своєю основою змочувального шару на відміну від нанокластерів, вирощених методом Странскі-Крастанова.

Особливий інтерес викликають менш зв'язані з підкладкою неепітаксіальні нанокластери Ge насамперед за рахунок ефективного просторового розділення електрон-діркових пар гетеропереходом Ge/SiO₂/Si і відповідного зменшення темпу рекомбінації [9]. Створення таких нанокластерів Ge на поверхні Si(001), що відокремлені від підкладки Si ультратонким шаром оксиду кремнію, головним чином, визначається динамікою зміни структури та фізичних властивостей

плівки SiO_x під час осадження Ge [10] і є принципово можливим при температурах $T < 400$ °С, коли на поверхні SiO_2 не виникають вільні від окислу “вікна” [10]. Проте епітаксія за таких низьких температур має певні обмеження щодо структурної досконалості утворених нанокластерів. Осадження Ge при температурах, вищих за 430 °С, дозволяє вирощувати епітаксіальні кристалічні нанокластери на поверхні Si. При цьому шар оксиду кремнію зникає в процесі формування nanoострівців завдяки процесу термічного розкладу у надвисокому вакуумі [7]. Можливість високотемпературного росту кристалічних нанокластерів Ge, відокремлених від підкладки Si шаром оксиду, детально не вивчалась. Нез’ясованим є питання щодо типу кристалічної структури нанокластерів, сформованих внаслідок осадження Ge при високих температурах на поверхні аморфного оксиду кремнію в умовах, коли практично відсутній зв’язок з підкладкою Si із кубічною кристалічною ґраткою.

Дана робота присвячена вивченню морфології та оптичних властивостей кристалічних нанокластерів Ge, вирощених на поверхні хімічно окисленого Si. Основною особливістю запропонованого методу росту нанокластерів Ge є попередній відпал поверхні Si із шаром окислу товщиною ~ 2 нм у надвисокому вакуумі $\sim 10^{-10}$ Па при температурі 800 °С, який, як відомо, призводить до фазового розділення в плівці оксиду кремнію [11].

2. Експеримент

Нанокластери Ge було вирощено на установці “Катунь” методом молекулярно-променевої епітаксії на окислених поверхнях Si (001). Підкладки були леговані В ($N_a \sim 10^{16}$ см $^{-3}$), мали p -тип провідності і питомий опір 7,5 Ом·см. Перед осадженням Ge поверхня Si (001) хімічно окислювалась, що приводило до появи шару SiO_2 , товщиною 2 нм. Модифікацію поверхні контролювали за допомогою дифракції швидких електронів (ДШЕ). Спостережувані кільця Дебая в картинах дифракції електронів підтверджували існування шару оксиду. Перед осадженням Ge плівка SiO_2 зазнавала термічного відпалу у вакуумі $\sim 10^{-10}$ Па при температурі 800 °С протягом 1 години. Картина ДШЕ змінилась: з’явилися яскраві лінії Кікучі, які вказували на фазові перетворення в плівці оксиду кремнію. Як відомо, за умов відпалу у надвисокому вакуумі у плівці SiO_2 відбуваються кристалізація та розділення фаз [11], внаслідок чого утворюється збагачена кремнієм плівка SiO_x ($0 < x < 2$) із нанокластерами кристалічного Si. Після цього температура

підкладки знижувалась до 700–730 °С, і здійснювалось осадження Ge, яке приводило до формування нанокластерів на Ge поверхні окислу кремнію.

Для вирощування структури з нанокластерами Si-Ge здійснювалось осадження Si на поверхню нанокластерів Ge, вирощених на шарі окислу кремнію. Швидкість потоку атомів Si становила $2\text{--}3 \cdot 10^{14}$ см 2 /с. Частина поверхні з нанокластерами Ge закривалась маскою, а на двох частинах підкладки наносився Si із номінальними товщинами 8 МШ та 45 МШ відповідно.

Для контролю розміру та форми утворених нанокластерів використовувались методи атомно-силової мікроскопії (АСМ) та просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ). АСМ зображення отримано за допомогою мікроскопа Ntegra (NT-MDT) в напівконтактному режимі, використовуючи кантелевери із радіусом заокруглення вістря ~ 10 нм. ПЕМ зображення отримано за допомогою електронного мікроскопа Gemini із прискорювальною напругою 200 кВ.

3. Результати

3.1. Морфологія нанокластерів Ge на поверхні оксиду кремнію Si(001)

На рис. 1 наведено АСМ зображення поверхні з нанокластерами Ge, які вирощені на плівці SiO_x при 700 °С. Поверхнева густина нанокластерів становила $\sim 3 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$. Розкид за розмірами ансамблю нанокластерів описувався кривою Гауса із середнім діаметром 16 нм та шириною піка 6 нм. Середня висота становила 10 нм. Форми поверхні нанокластерів після нанесення Si наведені на рис. 1, б, в. ПЕМ зображення нанокластерів Ge на поверхні оксиду кремнію наведено на рис. 2. Відношення висоти до діаметра становило 0,6, що суттєво перевищувало величини 0,1–0,15, типові для епітаксіальних nanoострівців на поверхні Si, які вирощені за механізмом Странскі–Крастанова [12]. Отримані нанокластери Ge мали кристалічну структуру, проте певна їх кількість містила двійники зрощування (рис. 2, а) поблизу локальних областей, де був порушений шар окислу. У випадку, коли зв’язок з підкладкою був відсутній, утворювались нанокластери без двійників (рис. 2, б).

Слід відзначити істотну модифікацію поверхні внаслідок осадження 8 МШ кремнію на поверхню нанокластерів Ge (рис. 1, б) та утворення плівки Si із порожнинами, глибиною 25 нм. Так, після осадження 8 МШ Si морфологія поверхні зазнає суттєвих змін: середній розмір нанокластерів Si/Ge зростає, а їх по-

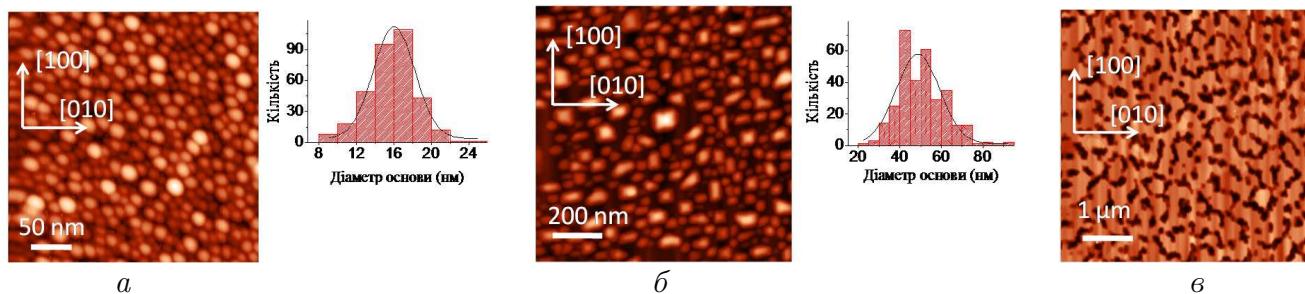


Рис. 1. АСМ зображення поверхні з нанокластерами Ge, вирощеними на поверхні півки SiO_x та розподіли діаметрів нанокластерів (структура А) (а); АСМ зображення тієї самої поверхні, але вкритої шаром Si, товщиною 8 МШ (структура Б) (б); АСМ зображення поверхні структури В з нанокластерами Ge, вкритими півкою Si, товщиною 45 МШ (в)

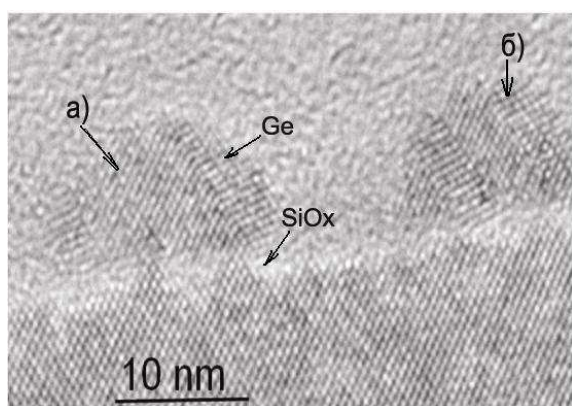


Рис. 2. ПЕМ зображення нанокластерів Ge на поверхні оксиду кремнію: а – нанокластер Ge з двійником зрощування; б – відокремлений нанокластер Ge на SiO_x

верхнева густина зменшується до $\sim 10^{10}$ см⁻², тобто стає в 30 разів меншою порівняно зі структурою із нанокластерами Ge. Розкид за розмірами ансамблю нанокластерів Si/Ge описувався кривою Гауса із середнім діаметром 50 нм та шириною піка 24 нм на половині висоти. До того ж, форма основи нанокластерів зазнала змін: замість круглої, як для щойно сформованих нанокластерів Ge, вона набуває прямокутної форми внаслідок реконструкції поверхні при осадженні Si. Середня відстань між нанокластерами Si/Ge стає рівною 15 нм.

3.2. Дифракція рентгенівських променів

Рентгенівські дифрактограми для фазового аналізу виміряні на дифрактометрі X'Pert PRO MRD у відбитих променях (CuK_α-випромінювання, $\lambda = 1,5418$ Å) в області кутів $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ з кроком сканування 0,02 та часом накопичення 5–30 с у кожній точці. Дифракційні спектри структур з нанокластерами Ge

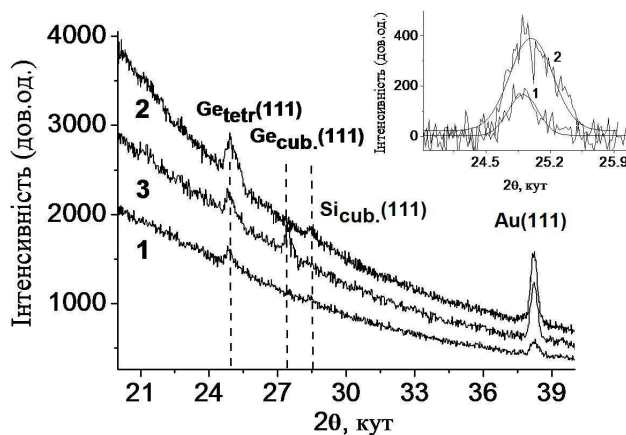


Рис. 3. Дифракційні спектри структур з нанокластерами Ge та Si/Ge, виміряні при куті падіння $\omega = 0,5^\circ$: 1 – вихідний зразок з нанокластерами Ge, які вирощено на окисленій поверхні Si(001); 2 – структура з шаром кремнію 8 МШ, нанесеним на поверхню з нанокластерами Ge; 3 – зразок, аналогічний до структури 2, але вкритий 45 МШ Si

та Si/Ge наведено на рис. 3. Для виокремлення фаз тонких поверхневих шарів дифрактограми вимірювались при різних кутах падіння. При всіх кутах падіння спектри досліджуваних структур містили рефлекси 111 та 200, які відносяться до фази Au (матеріал контактів). На дифрактограмі зразка з нанокластерами Ge, які вирощені на окисленій поверхні Si(001) (крива 1) спостерігався пік для кута $2\theta = 24,78^\circ$ при різних кутах падіння рентгенівських променів. Даний пік був також присутній у дифракційних спектрах структур з нанесеним Si товщиною 8 МШ на поверхню з нанокластерами Ge. Його можна віднести до рефлексу 111 фази Ge тетрагональної модифікації (ICDD, PDF-2, 01-072-1089 (Tetragonal II-Ge: $a = b = 5,9300$ Å, $c = 6,9800$ Å)).

На дифракційних спектрах структур з нанокластерами Si/Ge, сформованих внаслідок осадження 8 МШ Si, при ковзаючому куті падіння рентгенівських променів $\omega = 0,5^\circ$ спостерігався пік при брегівському куті $2\theta = 28,587^\circ$, близький до кута відбивання від кубічної фази кремнію (відбивання 111). Цей пік може відповідати відбиванню від твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \sim 0,7$), який формується внаслідок перемішування атомів Si та Ge при епітаксії кремнію на поверхню нанокластерів Ge. При цьому, середній вміст германію $x = 0,7$ оцінено, використовуючи співвідношення Вегарда:

$$a_{\text{SiGe}} = (1 - x)a_{\text{Si}} + x a_{\text{Ge}}, \quad (1)$$

де a_{SiGe} – виміряна величина параметра ґратки (з брегівського кутового положення піка 111), a_{Si} та a_{Ge} – табличні значення параметрів ґратки, відповідно, для кремнію та германію.

У дифракційних спектрах структур, з нанесеним на поверхню з нанокластерами Ge шаром Si, товщиною 25 нм, інтенсивність рефлексу 111 тетрагональної фази германія зменшується і з'являється відбивання при куті $27,5^\circ$, близьким до кута відбивання від кубічної фази германія 111 Ge_{cub} (крива 3). При нанесенні 45 МШ Si, зникає пік при $2\theta = 28,587^\circ$, спостережуваний для структури з Si/Ge нанокластерами після нанесення 8 МШ Si.

3.3. Спектроскопія фотопровідності

Спектральні залежності фотопровідності (ФП) досліджувались в температурному діапазоні 50 – 290 К. На рис. 4 наведено спектри поздовжньої фотопровідності при 50 К гетероструктур Ge–SiO_x–Si з нанокластерами Ge на поверхні SiO_x (крива 1), гетероструктур з Si/Ge нанокластерами (крива 2) та структури з нанокластерами Ge з нанесеним шаром Si товщиною 45 МШ (крива 3). У структурі з нанокластерами Ge фотопровідність спостерігалась при освітленні квантами світла з енергією $h\nu > 0,42$ еВ. Нанесення Si на поверхню з нанокластерами Ge привело до зміщення спектрів ФП (поглинання) в бік більших енергій квантів (рис. 4, криві 2 і 3). При цьому довгохвильовий край спектрів фотопровідності спостерігався поблизу 0,73 еВ. Осадження шару Si товщиною 45 МШ на поверхні з нанокластерами не привело до подальшої зміни форми спектрів. Крім того, гетероструктури із нанокластерами Si, вкритими шаром Si товщиною 25 нм, характеризувалися на порядок більшим фотострумом і величиною темної провідності.

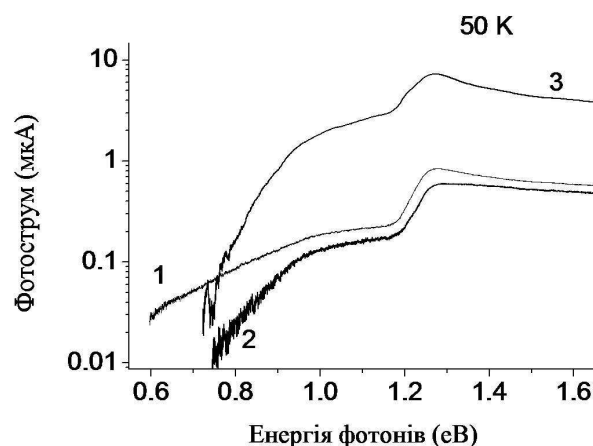


Рис. 4. Спектри поздовжньої фотопровідності при 50 К гетероструктур Ge–SiO_x–Si з нанокластерами Ge на півці SiO_x (крива 1), попередня структура з нанокластерами Ge, модифікована нанесенням 8МШ Si (крива 2) та структура з півкою Si товщиною 45 МШ на поверхні нанокластерів Ge (крива 3)

4. Обговорення результатів

Осадження Ge на хімічно окислену поверхню SiO₂ з товщиною 2 нм при температурах $\sim 700^\circ\text{C}$ привело до формування кристалічних нанокластерів Ge, що відокремлені від підкладки Si шаром окислу. Однією з визначальних особливостей запропонованого методу росту нанокластерів є попередня модифікація окисленої поверхні Si(001). Так, відпал при температурах 800°C протягом однієї години, насамперед, привів до термічного розкладу молекул SiO₂ поблизу інтерфейсу Si/SiO₂ згідно з реакцією:



внаслідок чого утворився нестехіометричний шар SiO_x ($x \leq 2$), який містив чисельні дефекти, зокрема утворені внаслідок відсутнього атома кисню (E' -центри). Як відомо, два сусідні E' -центри можуть бути трансформовані в нейтральну вакансію кисню, в якій два недобудовані тетраедри з'єднані зв'язком Si–Si [16]. На поверхні оксиду зв'язки Si–Si є центрами подальшого зародкоутворення нанокластерів. У процесі нанесення Ge формується адсорбційний шар, який починаючи вже з другого моношару трансформується в нанокластери, що випадковим чином зародились на поверхні оксидного шару. На відміну від росту Ge на поверхні Si, змочувальний шар не утворюється. Такий тип реконструкції поверхні є енергетично вигідним у випадку, коли прямий контакт атомів Ge з підкладкою Si відсутній, тобто шар окислу під нанокластерами зберігається [17].

АСМ зображення (рис. 1, *a*) вказують на погану когерентну спряженість нанокластерів Ge та кремнієвої підкладки. До того ж, в даному зображенні можна виокремити два типи нанокластерів, вирощених на поверхні оксиду кремнію. Найменші кластери мають круглу основу. В той самий час більші кластери мають продовгувату форму основи, яка є наслідком коалесценції менших кластерів, до того ж вони орієнтовані випадковим чином відносно напрямків [100] та [010] підкладки Si. Наведене на рис. 1, *a* зображення містить чисельні приклади кількох нанокластерів Ge, для яких процес коалесценції тільки розпочався. Важливо підкреслити, що межі поділу коалесценціюючих кластерів є площинами, що мають різний кут нахилу до площин (100) та (010). Таким чином, кристалічні нанокластери Ge на поверхні окислу сформовано неепітаксію. Фізичною причиною спостережуваної поведінки є малий вплив кристалічних полів підкладки на ріст кластерів внаслідок існування оксидної плівки. Зображення ПЕМ (рис. 2) підтверджує збереження шару окислу товщиною 1 нм після формування нанокластерів Ge. Зменшення товщини оксидної плівки від початкової величини ~ 2 нм до 1 нм є свідченням термічного розкладу SiO_2 згідно з реакцією (1), що передувало нанесенню Ge. Кристалічні кластери в оксидній плівці під основою нанокластерів Ge, ймовірно, починають утворюватися під час відпаду у вакуумі при температурі 800°C , коли плівка SiO_x розділяється на більш стабільний SiO_2 та кластери Si. Не можна також виключити того, що формування кластерів Si в оксиді продовжується й під час росту нанокластерів Ge. Подібні кристалічні кластери в ультратонкому кремнієвому оксиді спостерігались в роботах [18, 19]. Їх ширина становила 2–3 нм, поверхнева густина $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$, що узгоджується із величиною поверхневої густини створених нанокластерів Ge.

Рентгенівські дифракційні спектри виявили тетрагональну кристалічну фазу нанокластерів Ge, вирощених на шарі окислу кремнію. Це вказує на більш складний механізм формування, ніж зародкоутворення на “вікнах” кристалічного кремнію у шарі окислу [18, 19]. Кристалічні кластери в шарі окислу, що виникають в процесі росту, є центрами генерації дефектів в нанокластерах Ge. Причиною цього є вплив кристалічного потенціалу кубічної ґратки кремнію на тетрагональну кристалічну структуру нанокластерів, які зароджувались випадковим чином на шарі окислу і на початковій стадії росту не мали зв'язку з підкладкою. Площини двійникування спостерігались у певній кількості нанокластерів Ge, що мали контакт

із кремнієвою підкладкою через кристалічні області в оксидній плівці (див. рис. 2). Висока концентрація дефектів типу “двійник” спостерігалась в плівках Ge, створених при кристалізації та коалесценції нанострівців Ge на шарі SiO_2 [20]. Двійникування площин (111) також спостерігалось в нанокластерах Ge, вбудованих в плівку SiO_2 , у випадку, коли відстань між ними та підкладкою Si (100) менша за 2 нм [11].

Як показали рентгеноструктурні дослідження, незважаючи на зв'язок із підкладкою Si через кристалічні області в оксидній плівці, кубічна ґратка Ge не була виявлена для нанокластерів, сформованих на окислі кремнію. Це можна пояснити тим, що на стадії зародкоутворення нанокластерів Ge на поверхні шару окислу епітаксіальний зв'язок з підкладкою Si(100) практично відсутній. У такому випадку формуються нанокластери Ge з тетрагональною ґраткою, оскільки її тип визначається, головним чином, локальною структурою плівки SiO_x поблизу центрів зародкоутворення. В процесі нанесення Ge розриваються зв'язки Si–O, які найближчі до зародків острівців, що, в свою чергу, приводить до заміщення атомів кисню атомами Ge та формуванню тетрагональної кристалічної структури. Існування об'ємцентрованої тетрагональної фази (Ge II), ймовірно, забезпечується деформаціями стискування, які виникають при приєднанні атома Ge до центра зародкоутворення із заміщенням атома кисню внаслідок різної довжини зв'язку Si–O кристалобаліту (1,63 Å) та зв'язку Ge–Ge (2,45 Å) [21, 22]. Як зазначалось в роботі [21], іншим можливим способом створення об'ємцентрованої тетрагональної ґратки германія (Ge II) є епітаксіальне зростання на поверхні (111) шару Ge–Si. Крім того, існують експерименти щодо створення простої тетрагональної структури нанокристалів Ge [23–25]. В об'ємних кристалах стійка тетрагональна фаза Ge спостерігалась лише за наявності деформацій. Наприклад, напівпровідникова алмазоподібна ґратка Ge (Ge I) може бути перетворена у тетрагональну ґратку (Ge II) за допомогою гідростатичного тиску ~ 100 кбар [26]. Фізична причина існування стабільної тетрагональної ґратки в нанокристалах Ge остаточно нез'ясована.

Морфологія та топологія нанокластерів Ge на окисленій поверхні кремнію зазнала суттєвих змін при нанесенні атомів Si на їх поверхню. АСМ зображення поверхні нанокластерів після осадження 8 МШ Si, наведене на рис. 3, *b*, демонструє драматичне зменшення поверхневої густини сформованих нанокластерів. Нерегулярність форми нанокластерів Ge, зумовлена їх коалесценцією, збільшилась після нанесення Si. Це

підтверджується тим, що на початковій стадії атоми Si селективно приєднуються лише до обірваних зв'язків атомів Ge на поверхні нанокластерів. В той самий час поверхня оксиду кремнію між нанокластерами зазнає подальшого розкладу згідно з реакцією (1), внаслідок чого формуються "пори" в шарі окислу (області підкладки Si(100) не вкриті SiO₂). Завдяки невідповідності сталих ґраток Ge та Si в процесі росту нанокластерів Si/Ge накопичується пружна енергія. При цьому відстань між сусідніми нанокластерами зменшується. За досягнення критичних величин деформацій повна енергія системи може бути зменшена за рахунок злиття сусідніх нанокластерів і, як наслідок, зменшення поверхневої енергії. Коалесценція нанокластерів відбувається за умови, коли сума пружної енергії та енергії меж зерен стає рівною енергії двох вільних поверхонь окремих кристалітів. При цьому збірається тетрагональна структура нанокристалітів Si/Ge. Їх поєднання в нанокластери забезпечується епітаксією "зв'язувального" матеріалу – Si. Свідченням описаної вище полікристалічності є багатокутна основа сформованих Si/Ge нанокластерів (див. рис. 3,б) та істотне (в 30 разів) зменшення їх поверхневої густини внаслідок реконструкції поверхні. Так, найменші кластери мають основу у формі багатокутників із різною орієнтацією сторін. Більші нанокластери мають прямокутну основу із орієнтацією сторін вздовж напрямків [100] та [010] підкладки Si(100), тобто мають епітаксіальний зв'язок з підкладкою внаслідок руйнування оксидної плівки під їх основою в процесі коалесценції та осадження Si.

Слід звернути увагу на те, що при зазначених температурах росту нанокластерів ~ 700 °C не можна виключити проникнення Si в нанокластери Ge з утворенням твердого розчину Si_{1-x}Ge_x тетрагональної модифікації. Рефлекс тетрагональної фази германія на дифракційних спектрах структур з нанокластерами Ge спостерігався при куті 24,9° (див. рис. 3,б). Після нанесення Si спостерігалось зміщення піка від тетрагонального Ge на 0,1° в бік більших кутів, що вказує на зменшення сталої ґратки при утворенні твердого розчину Si_{1-x}Ge_x з тетрагональною кристалічною ґраткою. Більше того, збільшення ширини піка нанокластерів Si/Ge може бути пов'язано з градієнтом вмісту Si в нанокластерах.

Поява піка дифракції Si(111) при брегівському куті $2\theta = 28,587^\circ$ вказує на те, що оболонка нанокластерів є полікристалічною з кубічною елементарною коміркою Si (або Si_{1-x}Ge_x твердий розчин з низьким вмістом Ge). Таким чином, кремній на поверхні Si/Ge нанокластерів не продовжує утворення тетрагональ-

ної ґратки. Такий ефект, ймовірно, зумовлений тим, що у випадку продовження будови об'ємцентрованої тетрагональної ґратки Si на поверхні нанокластерів Ge внаслідок невідповідності сталих ґраток будуть виникати деформації розтягу в покривному Si. Знак створених деформацій робить більш імовірним процес утворення кубічного Si (або твердого розчину Si_{1-x}Ge_x), ніж його тетрагональної модифікації.

За подальшого зарощування нанокластерів Si/Ge шаром Si, товщиною 25 нм, формувалась кубічна фаза Si_{1-x}Ge_x, ймовірно, за рахунок зменшення об'єму тетрагональної фази. Можливою причиною даного ефекту є релаксація пружних деформацій стискування в нанокластерах внаслідок Si-Ge перемішування. Крім того, в процесі епітаксії Si можливим є руйнування шару окислу в просторі між сусідніми нанокластерами Si/Ge, що може привести до формування чисельних зв'язків з підкладкою Si(100), і сприятиме побудові кубічної ґратки. АСМ зображення зразка із нанокластерами Ge, що вкриті шаром Si товщиною 45 МШ, містять порожнини глибиною 25 нм. Такого типу неоднорідності плівки Si підтверджують суттєвий вплив дефектів на її формування. Зникнення дифракційного піка Si(111) при брегівському куті $2\theta = 28,587^\circ$ для цієї структури є свідченням суттєвого розупорядкування покривного шару після нанесення Si товщиною 45 МШ на поверхню нанокластерів Ge. До того ж, в дифракційних спектрах структури з шаром Si, товщиною 25 нм, з'явився пік поблизу кута $2\theta = 27,5^\circ$, відсутній у вихідній структурі з нанокластерами Ge та структурі з 8 МШ Si нанесеними на їх поверхню. Це вказує на те, що формування кубічної ґратки Si в "вікнах" оксидної плівки в процесі реконструкції поверхні з нанокластерами привело до появи кубічної фази Ge.

Виміри інфрачервоної фотопровідності надали можливість оцінити електронний спектр нанокластерів Ge і Si/Ge, а також підтвердили зроблені вище припущення про їх тетрагональну структуру. В спектральному діапазоні $h\nu < 1,1$ eV, де c-Si є прозорим, реалізуються міжзонні непрямі переходи за участю станів валентної зони та зони провідності нанокластерів. Нерівноважні носії, фотозбуджені в нанокластерах, на пряму не беруть участі в переносі заряду. Для того щоб дати внесок у позовжній фотострум нерівноважні електрони та дірки мають просторово розділитися. В досліджуваній гетероструктурі електрони можуть тунелювати через оксидну плівку SiO_x в приповерхневу область Si і давати внесок у провідність. В той самий час нерівноважні дірки виявляються локалізованими в валентній зоні нанокластерів Ge, про-

те, можуть змінювати потенціальний рельєф в приповерхневій області *c*-Si підкладки, а отже непрямо впливати й на провідність системи. Фотопровідність структур в області прозорості Si є монополярною – власне поглинання світла в нанокластерах приводить до збільшення концентрації електронів в потенціальній ямі Si поблизу межі поділу SiO_x/Si і збільшенню поверхневої провідності. При цьому форма спектрів поздовжньої фотопровідності відображає основні закономірності властного поглинання світла в нанокластерах Ge та Si/Ge.

Таким чином, спектроскопія фотоструму та рентгеноструктурний аналіз показали, що нанокластери Ge мають об'ємоцентровану тетрагональну ґратку, а їх край міжзонного оптичного поглинання становить 0,4 еВ. Це добре узгоджується з теоретичними розрахунками електронних та оптичних властивостей Ge та Si з об'ємоцентрованою тетрагональною ґраткою, згідно з якими ширина забороненої зони зазначених матеріалів становить 0,38 еВ і 0,86 еВ, відповідно [21].

Край власного поглинання нанокластерів Ge з нанесеним на їх поверхню кремнієм зсувається до 0,73 еВ внаслідок переміщення Si–Ge, наявність якого підтверджується вимірами дифракційних спектрів. Спостережуване “синє” зміщення зумовлено формуванням тетрагональних нанокластерів Si/Ge з шириною забороненої зони більшої, ніж у тетрагонального Ge.

Слід також відзначити, що при формуванні полікристалічного шару кремнію виникають дефекти, локалізовані переважно на межах зрощування нанокластерів. Експериментально й теоретично показано, що такі дефекти створюють глибокі енергетичні рівні в забороненій зоні кремнію [17, 27]. В спектрах структур з нанокластерами, вкритими полікристалічним Si (шар товщиною 25 нм) з кубічною ґраткою можна також відокремити компоненту фотоструму в області з граничною енергією $\sim 0,8$ еВ, яка була відсутня в спектрах структури з незакритими нанокластерами Ge. Відзначену особливість можна пояснити переходами за участю глибоких рівнів у полікристалічному Si. Відомо, що в наноструктурованих шарах кремнію, вирощених на шарі з острівцями германія на окисленій поверхні кремнію, спостерігається широка смуга ФЛ з максимумом поблизу 0,8 еВ [27]. Фізичною причиною спостереження такої ФЛ є оптичні переходи за участю рівнів дефектів та дислокацій в Si [28], які приводять до спостереження за низьких температур смуг ФЛ (D1-D4) з максимумами при 0,807 еВ, 0,870 еВ, 0,935 еВ та 1,0 еВ. Не можна виключити, що внесок у фотопровідність при $h\nu > 0,8$ еВ дають оптичні

переходи за участю глибоких станів дефектів кремнію.

5. Висновки

Показано, що нанесення Ge на окислену поверхню кремнію при температурі 700 °С у надвисокому вакуумі 10⁻¹⁰ Па приводить до формування нанокластерів Ge з поверхневою густиною $\sim 10^{11}$ см⁻² та висотою 10 нм. На основі даних атомно-силової мікроскопії та просвічувальної електронної мікроскопії запропоновано модель їх формування, за якою центрами зародкоутворення є зв'язки Si–Si в збагаченій кремнієм оксидній плівці SiO_x, яка виникає внаслідок термічного розкладу структури SiO₂/Si при 800 °С у надвисокому вакуумі. Дослідження дифракції рентгенівських променів та спектрів поздовжньої фотопровідності показали, що нанокластери Ge, сформовані на плівці SiO_x, мають об'ємоцентровану тетрагональну структуру із краєм власного поглинання поблизу 0,4 еВ. Виявилось, що алмазоподібна кристалічна ґратка, типова для Ge, не утворюється завдяки відокремленню сформованих нанокластерів від підкладки Si(001) шаром окислу кремнію. Встановлено, що нанесення Si на поверхню нанокластерів Ge приводить до реконструкції поверхні та формування полікристалічного кремнієвого покриття із алмазоподібною ґраткою, в той самий час, коли серцевина нанокластерів стає твердим розчином SiGe з тетрагональною кристалічною ґраткою. Край власного поглинання для нанокластерів з кремнієвим покриттям змістився до 0,73 еВ завдяки перемішуванню Si–Ge.

Дослідження фінансувалися в рамках програми НАН України “Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології” згідно з проектом No9/07 та Міністерством Освіти та Науки України згідно з проектом NoM/34-09.

1. K. Brunner, Rep. Prog. Phys. **65**, 27 (2002).
2. O. G. Schmidt and K. Eberl, Phys. Rev. B **61**, 13721 (2000).
3. G. Masini, L. Colace, and G. Assanto, Mater. Sci. Eng. B **89**, 2 (2002).
4. S. Tiwari *et al.*, IEEE Int. Electron Devices Meeting 521 (1995).
5. J.H. Wu and P.W. Li, Semicond. Sci. Technol. **22** S89 (2007).
6. A.A. Shklyayev and M. Ichikawa, Phys. Rev. B **65**, 045307 (2001).

7. A.A. Shklyaeв, M. Shibata, and M. Ichikawa, Phys. Rev. B **62**, 1540 (2000).
8. L. Zhang, H. Ye, Y. R. Huangfu, C. Zhang, and X. Liu, Appl. Surf. Sci. **256**, 768 (2009).
9. V.S. Lysenko, Yu.V. Gomeniuk, Yu.N. Kozyrev, M.Yu. Rubezhanska, V.K. Sklyar, S.V. Kondratenko, Ye.Ye. Melnichuk, and C. Teichert, Advanced Materials Research **276**, 179 (2011).
10. Y. Nakamura, M. Ichikawa, K. Watanabe, and Y. Hattugai, Appl. Phys. Lett. **90**, 153104 (2007).
11. Y. Chen, Y.F. Lu, L.J. Tang, Y.H. Wu, B.J. Cho, X.J. Xu, J.R. Dong, and W.D. Song, J.Appl.Phys. **97**, 014913 (2005).
12. J.-M. Baribeau, X.Wu, N.L. Rowell, and D.J. Lockwood, J. Phys. Condens. Matter **18**, R139 (2006).
13. E. Kasper, A. Schuh, G. Bauer, B. Holländer, and H. Kibbel, J. Cryst. Growth **157** 68 (1995).
14. S.V. Kondratenko, O.V. Vakulenko, Yu.N. Kozyrev, M.Y. Rubezhanska, A.S. Nikolenko, and S.L. Golovinskiy, Nanotechnology **18**, 185401 (2007).
15. V.S. Lysenko, Yu.V. Gomeniuk, V.V. Strelchuk, A.S. Nikolenko, S.V. Kondratenko, Yu.N. Kozyrev, M.Yu. Rubezhanska, and C. Teichert, Phys. Rev. B **84**, 115425 (2011).
16. W. Skorupa, L. Rebohle, and T. Gebel, Appl. Phys. A **76**, 1049 (2003).
17. A.A. Shklyaeв, M. Ichikawa, Physics Uspekhi **51** 133 (2008).
18. A. Barski, M. Derivaz, J.L. Rouvière, and D. Buttard, Appl. Phys. Lett. **77**, 3541 (2000).
19. A.A. Shklyaeв, M. Shibata, and M. Ichikawa, Rev. B **62**, 1540 (2000).
20. Darin Leonhardt, Swapnadip Ghosh, and Sang M. Han, J. Appl. Phys. **110**, 073516 (2011).
21. B.D. Malone, S.G. Louie, and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **81**, 115201 (2010).
22. Y. Fujimoto, T. Koretsune, S. Saito, Y. Miyake, and A. Oshiyama, New J. Phys. **10**, 083001 (2008).
23. Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, and Y. Maeda, Appl. Phys. Lett. **61**, 2187 (1992).
24. Y. Saito, J. Cryst. Growth **47**, 61 (1979).
25. J. Jiang, K. Chen, X. Huang, Z. Li, and D. Feng, Appl. Phys. Lett. **65**, 1799 (1994).
26. J.C. Jamieson, Science **139**, 762 (1963).
27. A.A. Shklyaeв and M. Ichikawa, Appl. Phys. Lett. **80**, 1432 (2002).
28. N.A. Drozdov, A.A. Patrin, and V.D. Tkachev, JETP Lett. **23**, 597 (1976).

Одержано 02.09.12

МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ Ge НА ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ Si(001)

В.С. Лысенко, С.В. Кондратенко, Ю.Н. Козырев, М.Ю. Рубежанская, В.П. Кладько, Ю.В. Гоменюк, О.Й. Гудыменко, Е.Е. Мельничук, Ж. Грене, Н.Б. Бланшар

Резюме

Рассмотрены нанокластеры Ge, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на химически окисленной поверхности Si(001) при температуре 700 °С. Дифракция рентгеновских лучей и спектроскопия фотопроводимости показали, что нанокластеры обладают кристаллической структурой с объемноцентрированной тетрагональной решеткой, которая имеет край собственного поглощения близости 0,48 еВ при 50 К. Нанесение Si на поверхность с нанокластерами Ge приводит к реконструкции поверхности и формированию поликристаллического покрытия с кубической решеткой, а объем нанокластеров становится твердым раствором SiGe с тетрагональной решеткой. Край собственного поглощения благодаря перемешиванию Si-Ge претерпел сдвиг к 0,73 еВ. Обоснован возможный механизм роста нанокластеров.

MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF TETRAGONAL Ge NANOCCLUSERS GROWN ON CHEMICALLY OXIDIZED Si(100) SURFACES

V.S. Lysenko¹, S.V. Kondratenko², Yu.N. Kozyrev³, M.Yu. Rubezhanska³, V.P. Kladko¹, Yu.V. Gomeniuk¹, O.Y. Gudymenko¹, Ye.Ye. Melnichuk², G. Grenet⁴, N.B. Blanchard⁵

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (41, Prosp. Nauky, Kyiv 03028, Ukraine)

²Taras Shevchenko National University of Kyiv (64, Volodymyrs'ka St., Kyiv 01601, Ukraine; e-mail: kozyrev@iop.kiev.ua)

³O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (17, Generala Naumova St., Kyiv 03164, Ukraine)

⁴Université de Lyon, Institut des Nanotechnologies de Lyon INL-UMR5270 (CNRS, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, FR-69134, France)

⁵Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures Université Lyon 1 (CNRS, UMR 5586 Domaine Scientifique de la Doua F-69622 Villeurbanne cedex; France)

Summary

Germanium (Ge) nanoclusters are grown by the molecular-beam epitaxy technique on a chemically oxidized Si(100) surface at 700 °C. X-ray diffraction and photocurrent spectroscopy demonstrate that the nanoclusters have the local structure of body-centered-tetragonal Ge, which exhibits an optical adsorption edge at 0.48 eV at 50 K. Deposition of silicon on the sur-

face with Ge nanoclusters leads to the surface reconstruction and the formation of a polycrystalline diamond-like Si coverage, while the nanoclusters core becomes tetragonal SiGe alloy.

The intrinsic absorption edge is shifted to 0.73 eV due to Si-Ge intermixing. Possible mechanisms for nanoclusters growth are discussed.