

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук**

На правах рукописи

Тимофеев Вячеслав Алексеевич

**Морфология и структура поверхности на начальных
стадиях роста пленок GeSi и GeSiSn на Si(100)**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель: кандидат физико – математических наук,
Никифоров Александр Иванович

Новосибирск – 2014

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Синтез и применение наногетероструктур на основе материалов Ge-Si-Sn (обзор литературы)	16
1.1. Ge/Si гетероструктуры с квантовыми точками Ge	16
1.2. Применение Ge/Si гетероструктур с квантовыми точками Ge в фотоприемных устройствах	20
1.3. Новый класс фотонных материалов Si-Ge-Sn и перспективы их применения в оптоэлектронике.....	22
1.3.1. Электронные и оптические свойства пленок $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$	28
1.3.2. Независимая регулировка постоянной решетки и ширины запрещенной зоны в пленках $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$	29
1.3.3. Применение пленки растянутого Ge в гетероструктурах $\text{Ge}/\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$, $\text{Ge}/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$	31
1.3.4. Интеграция соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ с Si через буферный слой GeSiSn.....	32
1.3.5. Сплав SiSn в телекоммуникациях	33
1.3.6. Сплавы, обогащенные Ge, для квантовых фотонных применений	33
1.4. Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), как метод получения тонких пленок.....	35
1.4.1. Кинетика поверхностных процессов при эпитаксиальном росте	36
1.4.2. Механизмы роста эпитаксиальных плёнок	38
1.5. Эпитаксия Ge на поверхности Si(100)	41
1.5.1. Структура поверхности Si(100)	41
1.5.2. Кинетические процессы, возникающие при осаждении Ge на Si	44
1.5.3. Поверхностная сегрегация и объемная диффузия	44
1.5.4. Релаксация напряжений до начала 3D роста	55
1.5.5. Образование трехмерных островков и фасетирование	56
1.5.6. Релаксация параметра решетки в процессе гетероэпитаксиального роста	58
1.5.7. Определение начала перехода от двумерного к трехмерному росту путем записи и обработки картины ДБЭ	61
1.5.8. Эффекты самоорганизации, размер и плотность островков в системах Ge/Si, $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Si}$	64
Глава 2. Методика проведения экспериментов	73
2.1. Дифракция быстрых электронов (ДБЭ)	73
2.2. Экспериментальная установка молекулярно-лучевой эпитаксии «Катунь»	77
2.2.1. Электронно-лучевой испаритель	79
2.2.2. Дифрактометр быстрых электронов	81
2.2.3. Кварцевый измеритель толщины.....	81
2.3. Подготовка образцов	82
2.4. Сканирующая туннельная микроскопия структур	83

2.5. Просвечивающая электронная микроскопия	83
Глава 3. Влияние температуры и скорости роста на критическую толщину переходов 2D-3D и hut-dome, наблюдаемых при росте Ge на Si(100)	84
3.1. Введение	84
3.2. Установление зависимости критической толщины переходов 2D-3D и hut-dome от температуры и скорости роста	87
Глава 4. Начальные стадии роста гетерокомпозиций Ge/GeSi/Si, Ge/GeSi/Ge и GeSi/Si	98
4.1. Введение	98
4.2. Исследование роста Ge на поверхности слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$	102
4.3. Начальные стадии роста пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на Si	117
Глава 5. Исследование морфологии и структуры пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$	128
5.1. Введение	128
5.2. Начальные стадии роста пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на кремнии	132
5.3. Начальные стадии роста пленок $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ на кремнии	137
Заключение	144
Список цитированной литературы	147
Список работ автора по теме диссертации	169

Основные использованные сокращения

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

МЛГФЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия из газофазных источников

ДБЭ – дифракция быстрых электронов

КТ – квантовая точка

ИК – инфракрасный

ГФЭ – газофазная эпитаксия

ДН – дислокация несоответствия

МС – монослой

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ДВЛ – димерная вакансионная линия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ЭЛИ – электронно-лучевой испаритель

Основные использованные обозначения

$C_{1111}=C_{11}$, $C_{1122}=C_{12}$ – компоненты тензора упругих постоянных

ε – деформация сжатия в плоскости роста

δ – масштаб взаимодействия пленки с подложкой

γ_{Ge} , γ_{Si} – поверхностные энергии пленок Ge и Si

F_{elas} – упругая энергия пленки

ΔF_{elas} – изменение упругой энергии при переходе от псевдоморфной пленки к трехмерному островку

ΔF_{surf} – изменение поверхностной энергии при переходе 2D-3D

$z(\theta)$ – коэффициент остаточной упругой энергии островка

d_{Ge} , d_{GeSi} – толщина пленки Ge и слоя твердого раствора GeSi

n – плотность трехмерных островков на поверхности

R – средний размер островка

Введение

Актуальность темы

В течение долгого времени во всем мире предпринимались попытки изготовления квантовых точек и приборов на их основе "традиционными способами", например, путем селективного травления структур с квантовыми ямами, роста на профилированных подложках, на сколах или конденсации в стеклянных матрицах. При этом приборно-ориентированные структуры так и не были созданы, а принципиальная возможность реализации атомоподобного спектра плотности состояний в макроскопической полупроводниковой структуре не была продемонстрирована в явном виде.

Качественный прорыв в области изготовления квантовых точек и приборов на их основе связан с использованием эффектов самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных полупроводниковых системах. Интерес к данной области связан с необходимостью получения полупроводниковых наноструктур с размерами в диапазоне нескольких нанометров, чтобы обеспечить энергетические зазоры между подуровнями электронов и дырок порядка нескольких kT при комнатной температуре. А спонтанное упорядочение наноструктур позволяет получать включения узкозонных полупроводников в широкозонной матрице и тем самым создавать локализирующий потенциал для носителей тока. Явления спонтанного возникновения наноструктур создают основу для новой технологии получения упорядоченных массивов квантовых проволок и квантовых точек – базу для опто - и наноэлектроники нового поколения.

Наногетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками Ge на сегодняшний день представляют огромную значимость как с точки зрения удобной модельной системы для исследования влияния упругих деформаций, создаваемых несоответствием параметров решетки Ge и Si , на гетероэпитаксию, так и с точки зрения создания приборов опто - и наноэлектроники. В последние годы возросший интерес к фотоэлектрическим свойствам гетероструктур $Ge(Si)/Si$ связан с расширением рабочего спектрального диапазона фотоприемников на базе Si в инфракрасную (ИК) область [1]. Очевидно, что для построения интегрально-оптических устройств необходимы не только излучатели, но и фотоприемники

на базе Si. Ближний (0.74-2 мкм) и средний (2-50 мкм) ИК диапазоны – наилучший вариант для дистанционного считывания и отображения информации вследствие сниженного Рэлеевского рассеяния и вследствие окон прозрачности земной атмосферы вблизи 1.6 мкм, 3-5 мкм и 8-14 мкм. Последний диапазон представляет большую значимость для тепловидения. На основе гетероструктур с квантовыми точками Ge, встроенными в квантовые ямы $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ можно реализовать неохлаждаемые длинноволновые ИК детекторы (8-12 мкм) на внутризонных переходах. Для реализации структур Ge/ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в диссертационной работе проводились исследования, направленные на построение кинетической диаграммы роста слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ и определение диапазона толщин пленки твердого раствора, в пределах которого слои $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ остаются псевдоморфными и бездислокационными.

Вследствие относительно высокого коэффициента межзонного поглощения при 1.3-1.55 мкм, пленки Ge представляют наилучший вариант для регистрации этого спектрального диапазона. Несмотря на большое несоответствие (4.2%), высококачественные тонкие пленки Ge успешно выращены прямо на Si, и фотоприемники Ge-на-Si высокой производительности также успешно реализованы. К сожалению, эффективность фотоприемника на основе Ge кардинально снижается в области длин волн более 1550 нм. В результате, детектор не покрывает L (1565-1625 нм) и U (1625-1675 нм) диапазоны. Сплав GeSn, другой полупроводник IV группы [2], его ширина запрещенной зоны меньше, чем у Ge и уменьшается с увеличением концентрации Sn. Даже небольших концентрацией Sn ($x \sim 0.02$) в сплаве $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ будет достаточно для того, чтобы покрыть все окна телекоммуникаций. Синтез $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ усложняется ограниченной взаимной растворимостью Ge и Sn $< 1\%$ и поверхностной сегрегацией Sn, вследствие большего атомного размера Sn по-отношению к Ge. Кроме того, получение бездислокационных сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на Si затруднено вследствие большого различия в постоянных решетки между сплавами $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и Si. Тем не менее, сделаны некоторые попытки решить эти проблемы, используя методы неравновесного роста, такие как низкотемпературная молекулярно-лучевая эпитаксия, магнетронное распыление и газофазная эпитаксия, которые создают пересыщенные твердые растворы сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

[3-8]. В диссертационной работе методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ) были исследованы начальные стадии роста $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, а также получены псевдоморфные пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и высокая плотность квантовых точек $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ в широком диапазоне температур.

Тройные сплавы $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ представляют интерес с точки зрения возможности независимой регулировки постоянной решетки и ширины запрещенной зоны. Для одного и того же значения постоянной решетки можно получить ширины запрещенных зон, которые отличаются больше чем на 0.2 эВ. Это свойство может быть использовано для создания многоцветных детекторов.

Для получения наногетероструктур с необходимыми параметрами требуется детальный анализ и изучение начальных стадий роста Ge, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ на Si во всем диапазоне составов. В литературе широко представлены исследования по росту чистого Ge на Si [9], однако, при этом не описаны движущие силы тех или иных изменений морфологии, которые управляют процессами на поверхности при разных температурах осаждения. В работах [10] и [11] предприняты попытки изучения начальных стадий формирования тонких пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ для $x < 0.2$, а в работе [12] представлены данные по реконструкции поверхности при осаждении чистого Ge на Si. По росту слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с $x > 0.2$ данные, как по реконструкции, так и по типу сверхструктуры в литературе не освещены. Монокристаллические слои $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ с высоким содержанием Sn вплоть до 20 % получены методом газофазной эпитаксии [13,14], однако, практически отсутствуют данные по морфологии и структуре этих пленок. Сделана попытка изучить сверхструктуры при росте чистого Sn на Si (100), тем не менее, остается не изученной реконструкция и типы сверхструктур в системе $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$. В диссертационной работе представлены исследования начальных стадий роста для целого класса материалов Ge-Si-Sn в широком диапазоне температур, толщин и составов.

Цель диссертационной работы состояла в установлении закономерностей формирования и роста пленок на основе материалов Ge-Si-Sn.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние температуры подложки при росте Ge на Si (100) на критическую толщину смачивающего слоя.
2. Установить зависимость критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome от состава и толщины слоя твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при росте гетероструктур Ge/ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.
3. Изучить начальные стадии роста пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, а также выявить область толщин, в которой $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ слои остаются псевдоморфными и бездислокационными.
4. Получить монокристаллические пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ на Si(100).

Научная новизна работы

1. Обнаружено немонотонное изменение толщины смачивающего слоя от температуры, обусловленное изменением механизма двумерного роста: от двумерно-островкового к движению ступеней.
2. Выявлено, что при увеличении толщины слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ и содержания германия в $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ наблюдается уменьшение критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome, вызванное ростом величины упругих напряжений с увеличением толщины пленки твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ или содержания Ge.
3. Впервые построена кинетическая диаграмма роста пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в зависимости от состава и температуры осаждения, на основании которой можно синтезировать многослойные структуры с квантовыми точками Ge и квантовыми ямами $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в широком диапазоне температур 300 – 700°C.
4. Исследована сверхструктура (2xN) в диапазоне составов от 0 до 100 % германия в слое твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (x изменяется от 0 до 1). Период N достигает минимального значения около 8 для чистой пленки Ge, в то время как для пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ число N возрастает от 8 до 14 с уменьшением содержания Ge.
5. При изучении гетероструктур Ge/ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Ge в верхнем слое Ge установлена промежуточная форма hut-like островков между hut- и dome-кластерами с огранкой {103}.

6. Методом анализа изменений интенсивности рефлексов картин дифракции быстрых электронов (ДБЭ) в процессе роста $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ впервые получена температурная зависимость критической толщины смачивающего слоя в диапазоне температур 150-450°C.
7. При росте тройного сплава GeSiSn , в отличие от пленок Ge , GeSi , GeSn наблюдалось затухание сверхструктуры (2×1) до полного ее исчезновения с дальнейшим изменением периодичности N в сверхструктуре $(2 \times N)$ от 14 до 6 и образованием двухдоменной реконструкции (5×1) .
8. Впервые построена кинетическая диаграмма роста $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$. Она аналогична полученной для чистого Ge на кремнии, при этом наблюдается смещение точки перегиба в низкотемпературную область, что объясняется влиянием олова, как сурфактанта, ускоряющего поверхностную диффузию.

Научная и практическая значимость работы

1. Установлены различные механизмы двумерного роста в зависимости от температуры осаждения пленки Ge на Si в диапазоне 300-700°C: двумерно-островковый механизм роста при низких температурах сменяется ростом за счет движения ступеней при температуре выше 500°C. Для переходов 2D-3D и hut-dome определены энергии активации, на основании которых можно судить о происходящих процессах на поверхности. При создании приборных Ge/Si структур, из соображений отсутствия бимодального распределения островков с hut и dome кластерами, целесообразно выбирать температуру роста 400-500°C.
2. Отработана технология получения псевдоморфных бездислокационных слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в широком диапазоне температур и составов. Полученные данные о толщине двумерных слоев и более эффективные параметры массива квантовых точек актуальны при синтезе многослойных периодических Ge/Si структур для фотоприемников, работающих в среднем инфракрасном диапазоне.
3. Показано, что при росте $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ периодичность N , проявляемая в сверхструктуре $(2 \times N)$ понижается от 14 до 8 с увеличением содержания Ge , либо температуры

осаждения, либо толщины слоя твердого раствора, указывая на эффект сегрегации Ge. Вследствие сегрегации происходит ослабление деформации и уменьшение длины миграции адатомов Ge.

4. Синтезированы монокристаллические пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ в диапазоне температур 150–450°C методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Полученные структуры на основе слоев $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ могут стать основой для создания инфракрасных фотоприемников.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Обнаружена немонотонная зависимость критической толщины смачивающего слоя Ge на Si(100) в диапазоне температур 300 – 700°C с точкой экстремума вблизи 500°C. Такое поведение объясняется сменой механизмов двумерного роста: от двумерно-островкового роста к росту за счет движения ступеней. Это подтверждается наблюдением осцилляций, характерных для двумерно-островкового механизма роста при низких температурах 300°C–500°C. При температурах выше 500°C происходит затухание осцилляций, что обусловлено снижением плотности двумерных островков и переходом к росту за счет движения ступеней. Влияние смены механизма роста на критическую толщину смачивающего слоя обусловлено изменением степени релаксации упругих напряжений для различной морфологии поверхности.
2. Диаграмма роста Ge на слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ позволяет, варьируя состав и толщину слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, управлять морфологией пленки Ge: двумерный слой, hut-островки, dome-островки. Полученная зависимость плотности и размера Ge островков от содержания Ge в слое твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ имеет диффузионный характер. Рост плотности островков при увеличении содержания Ge в $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ связан с уменьшением длины миграции адатомов Ge в сравнении с Ge на Si. В случае роста Ge на $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, поверхность которого модулируется нижележащим слоем Ge с массивом hut-островков с огранкой {105}, в диапазоне составов $x=0.25\div 0.5$, продемонстрирована промежуточная форма островков между hut- и dome-островками с огранкой {103}.

3. Экспериментально показано, что переход от двумерного к трехмерному росту для пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в диапазоне температур 300 – 700°C сильно зависит от температуры. Толщина перехода может отличаться в десять раз, что определяется различием коэффициентов диффузии Ge и Si. С повышением температуры происходит выравнивание коэффициентов и это дает более гладкую поверхность, тогда как при температурах вблизи 300°C, как показал расчет и эксперимент, поверхность шероховатая.
4. Впервые выявлено изменение сверхструктуры на поверхности $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от содержания Ge и толщины. Исследована сверхструктура (2xN) в диапазоне составов от 0 до 100 % (x изменяется от 0 до 1). Период N достигает минимального значения около 8 для чистой пленки Ge, в то время как для пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ число N возрастает от 8 до 14 с уменьшением содержания Ge. Показано влияние эффекта сегрегации Ge на изменение реконструкции. Увеличение толщины слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ или повышение температуры при одном и том же составе ведет к движению периодичности N в сторону чистого германия, что говорит о накоплении поверхностной концентрации Ge, а также приводит к реконструкции поверхности с новой периодичностью.
5. Определены зависимости критических толщин переходов 2D-3D при росте пленок GeSn, GeSiSn от состава и температуры подложки. При росте тройного сплава GeSiSn, в отличие от пленок Ge, GeSi, GeSn наблюдается затухание сверхструктуры (2x1) до полного ее исчезновения с дальнейшим изменением периодичности N в сверхструктуре (2xN) от 14 до 6 и образованием двухдоменной реконструкции (5x1). Характер изменения критических толщин переходов 2D-3D определяется наличием Sn на растущей поверхности, которое в результате сегрегации действует как сурфактант.

Личный вклад соискателя в диссертационную работу заключался в участии постановки задач, проведении экспериментов методом ДБЭ на сверхвысоковакуумной установке МЛЭ, получении экспериментальных образцов для дальнейшего их структурного

и электрофизического изучения, обработке экспериментальных данных, а также обсуждении результатов, написании статей и получении грантов.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

V Международной конференции “Кремний-2008”, Россия, Черноголовка, (2008); 15-th International Conference on Superlattices, Nanostructure and Nanodevices, Brazil, Natal, (2008); «Фотоника-2008», Россия, Новосибирск, (2008); Международный симпозиум «нанофизика и наноэлектроника», Россия, Нижний Новгород, (2009, 2011, 2013); 6-th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, USA, Los-Angeles, (2009); 18-th International Conference “Nanostructures: physics and technology”, Russia , St. Petersburg, (2010); 7 Международная конференция «Кремний 2010», Россия, Нижний Новгород, (2010); 16-th International Conference on superlattices, nanostructures and nanodevices, China, Beijing, (2010); Novosibirsk-Tohoku Global COE Conference for young scientists, Russia, Novosibirsk, (2010); X Российская конференция по физике полупроводников, Россия, Нижний Новгород, (2011); 7-th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-7), Belgium, Leuven, (2011); 16-th European workshop on molecular beam epitaxy (Euro-MBE 2011), France, Alpe d’Huez, (2011); Второй международный Симпозиум Нанотехнологии, Энергетика и Космос, Россия, Черноголовка (2011); 20-th International Symposium, Nanostructures: Physics and Technology, Russia, Nizhny Novgorod, (2012); 4-я Международная научно-практическая конференция Актуальные проблемы радиофизики «АПР-2012», Россия, Томск, (2012); E-MRS 2012 Fall Meeting, Poland, Warsaw, (2012); International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices, Germany, Dresden, (2012); E-MRS 2013 Spring Meeting, France, Strasburg, (2013); Третий международный Симпозиум Нанотехнологии, Энергетика и Космос, Казахстан, Алматы, (2013).

Публикации

По теме диссертации опубликовано всего 22 работы, включая 9 статей в реферируемых журналах и 13 тезисов докладов на Международных и Российских конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Объем диссертации составляет 162 страницы, включая 68 рисунков. Список цитированной литературы включает 216 наименований, список основных работ автора по теме диссертации – 22 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулирована цель работы и основные задачи, показана научная новизна и практическая значимость диссертации, представлены сведения о структуре и содержании работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, кратко изложено содержание диссертации.

В первой главе проведен обзор работ, которые посвящены классу материалов Ge-Si-Sn. Приводятся данные об элементарных процессах, имеющих место в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии, а также механизмы роста тонких пленок. Рассмотрены основные причины перехода от двумерного к трехмерному росту и изменение морфологии поверхности в случае эпитаксии Ge на Si. Обсуждается методика определения переходов 2D-3D и hut-dome, используя профиль картины ДБЭ от времени осаждения. Описываются эффекты самоорганизации и возможности получения однородного массива островков. Исходя из литературных данных, демонстрируется возможность получения псевдоморфных слоев GeSi, в том числе в качестве поверхности для формирования островков Ge. Изложены все имеющиеся данные по росту двойных и тройных сплавов на основе материалов Ge-Si-Sn. Несмотря на большое количество работ, направленных на получение монокристаллических слоев GeSn, GeSiSn, очень мало информации о морфологии и структуре поверхности этих пленок. Таким образом, основной целью диссертационной работы является изучение и построение диаграмм роста, описывающие как изменение морфологии поверхности, так и структуру в системе материалов Ge-Si-Sn.

Во **второй главе** приводится описание дифракции быстрых электронов (ДБЭ), как методики контроля за изменением морфологии поверхности в процессе роста и установки молекулярно-лучевой эпитаксии «Катунь С», на которой проводились эксперименты в

условиях сверхвысокого вакуума. Отдельно описана методика предэпитаксиальной очистки поверхности кремния.

В **третьей главе** представлены результаты исследований по росту Ge на Si и описано влияние температуры и скорости роста на толщину переходов 2D-3D и hut-dome, наблюдаемых в процессе осаждения Ge на Si(100). Обсуждается методика определения момента перехода 2D-3D и hut-dome. Получена температурная зависимость критической толщины переходов 2D-3D и hut-dome в диапазоне температур 300-700°C. Немонотонная зависимость перехода 2D-3D объясняется сменой механизма роста от двумерно-островкового к механизму движения ступеней.

В **четвертой главе** приводятся данные о морфологии и структуре в гетеросистемах Ge/Ge_xSi_{1-x}/Si, Ge_xSi_{1-x}/Si и Ge/Ge_xSi_{1-x}/Ge в широком диапазоне толщины, состава Ge_xSi_{1-x} и температуры подложки. Установлена диаграмма роста Ge на Ge_xSi_{1-x} при температуре роста 500°C и содержании Ge в слое Ge_xSi_{1-x} $x=0.15, 0.3$ и 0.6 . Для определения влияния состава твердого раствора на свойства массива нанокластеров Ge в системе Ge/Ge_xSi_{1-x} была построена зависимость плотности и размеров островков от содержания германия от 20% до 100%. Обнаружено, что в случае роста Ge на Ge_xSi_{1-x}, поверхность которого модулируется нижележащим слоем Ge с массивом hut-островков с огранкой {105}, в диапазоне составов $x=0.25\div 0.5$ появляется промежуточная форма островков между hut- и dome-островками с огранкой {103}. Представлены результаты исследований по росту псевдоморфных пленок Ge_xSi_{1-x} в широком диапазоне изменения x (процентное содержание Ge) при толщинах перехода 2D-3D заведомо меньших толщин, соответствующих пластической релаксации и введению дислокаций несоответствия в диапазоне температур 300-700°C. С помощью регистрации картины дифракции быстрых электронов и последующей обработки данных исследован тип сверхструктуры (2xN) в диапазоне составов от 20 до 100 % (x изменяется от 0.2 до 1) при росте Ge_xSi_{1-x} на Si. Экспериментально показан эффект сегрегации Ge, обнаруженный в процессе напыления пленки Ge_xSi_{1-x} по изменению числа N в сверхструктуре (2xN).

В **пятой главе** представлены результаты исследований методом ДБЭ морфологии и структуры пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ в диапазоне температур 150-450°C. На основе методики определения перехода 2D-3D, описанной во второй главе, построена зависимость критической толщины смачивающего слоя $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ от температуры и концентрации Sn. В диапазоне температур 150-450°C наблюдается немонотонная зависимость с минимумом в области 300°C. Выявлены особенности роста слоев $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, имеющие такой же параметр решетки, как и у Ge. При росте тройного сплава $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, в отличие от пленок Ge, GeSi, GeSn наблюдается затухание сверхструктуры (2x1) до полного ее исчезновения с дальнейшим изменением периода N в сверхструктуре (2xN) от 14 до 6 и образованием двухдоменной реконструкции (5x1). Немонотонная зависимость критической толщины 2D-3D перехода при росте $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ подобна зависимости при росте чистого Ge, при этом наблюдается смещение точки экстремума в низкотемпературную область, что объясняется влиянием олова, как сурфактанта, ускоряющего поверхностную диффузию Ge и Si.

В **Заключении** сформулированы основные результаты, полученные в работе.

Глава 1. Синтез и применение наногетероструктур на основе материалов Ge-Si-Sn (обзор литературы)

1.1. Ge/Si гетероструктуры с квантовыми точками Ge

Важным объектом в микро- и оптоэлектронике являются кремний-германиевые гетероструктуры с квантовыми точками. Внедрение массивов самоорганизующихся германиевых квантовых точек в кремниевую матрицу делает возможным улучшение характеристик кремний-германиевых гетероструктур. Необходимым параметром при выращивании таких структур является температура роста и скорость осаждения, влияющие на толщину смачивающего слоя германия и механизмы роста.

В современной микроэлектронике используется практически только кремний, однако в оптоэлектронике одним только этим материалом обойтись не удастся. На каждый спектральный диапазон оптического излучения требуется полупроводник с соответствующей шириной запрещенной зоны. Решение проблемы «инженерии» ширины запрещенной зоны кремния может осуществляться с помощью формирования гетероструктур, например, таких как Ge/Si. Наиболее гибкими в этом смысле, по-видимому, являются гетероструктуры с нанокластерами Ge (квантовыми точками (КТ)). Исследования показывают, что изменяя с помощью контролируемых технологических приемов размеры нанокластера, их состав и форму, можно целенаправленно управлять энергетическим спектром носителей заряда в системе, и, следовательно, эффективной шириной запрещенной зоны оптоэлектронных приборов. Определение параметров энергетического спектра, кинетики переходов между электронными состояниями, взаимодействия элементарных возбуждений, составляют основу проводимых в настоящее время фундаментальных исследований в области квантовых точек. Среди множества гетероструктур с КТ, изучаемых в настоящее время, структуры на основе Si всегда представляли особый интерес, связанный с перспективой интеграции проводимых разработок с базовой кремниевой технологией изготовления современных полупроводниковых приборов и схем. Существовавшие достижения в эпитаксии Ge на Si, а также перспективы использования гетероструктур Ge/Si явились естественной основой для изучения системы с КТ. Известно, система Ge/Si образует гетероструктуры II типа. В таких

системах локализованные состояния для электронов и дырок образуются по разные стороны от гетерограницы в потенциальных ямах. Дырки локализованы в нанокластерах Ge, а электроны находятся в делокализованных состояниях зоны проводимости Si. Находящиеся в этих состояниях электроны и дырки пространственно разделены и переход между этими состояниями является непрямым в пространстве. Кроме того, в гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками Ge, вследствие размерного ограничения движения носителей заряда во всех трех измерениях в значительной мере ослабляются существующие ограничения по правилам отбора при оптических переходах для элементарных полупроводников. Эти обстоятельства позволяют надеяться на то, что в результате применения гетероструктур с квантовыми точками при создании кремниевых оптоэлектронных устройств, станет возможным выйти за границы физических ограничений, присущих объемным слоям.

Одно из направлений исследований на основе сочетания германия и кремния явилось создание структур содержащих $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ нанокластеры в кремниевой матрице. Гетероструктуры с пространственным ограничением носителей заряда во всех трех измерениях (квантовые точки) реализуют предельный случай размерного квантования в полупроводниках, когда модификация электронных свойств материала наиболее выражена. Электронный спектр идеальной квантовой точки представляет собой набор дискретных уровней, разделенных областями запрещенных состояний, и соответствует электронному спектру одиночного атома, хотя реальная квантовая точка при этом может состоять из сотен тысяч атомов. Таким образом, появляется уникальная возможность моделировать эксперименты атомов физики на макроскопических объектах. С приборной точки зрения, атомоподобный электронный спектр носителей в квантовых точках в случае, если расстояние между уровнями заметно больше тепловой энергии, дает возможность устранить основную проблему современной микро- и оптоэлектроники – “размывание” носителей заряда в энергетическом окне порядка kT , приводящее к деградации свойств приборов при повышении рабочей температуры. Кроме того, все важнейшие для применений характеристики материала, например время излучательной рекомбинации, время энергетической релаксации между электронными подуровнями, коэффициенты оже-

рекомбинации и т. д., оказываются кардинально зависящими от геометрического размера и формы квантовой точки, что позволяет использовать одну и ту же полупроводниковую систему для реализации приборов с существенно различающимися требованиями к активной среде.

Возросший интерес к нанокластерам связан с рядом обстоятельств. Это успехи в разработке технологии 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 экзотическими, могут привести к настоящей революции в кремниевой интегральной технологии. Светоизлучающие и фотоприемные кремний-германиевые устройства, позволят кремниевой технологии успешно конкурировать с традиционно оптоэлектронными материалами, такими как соединения $A^{III}B^V$.

С 1992 года начинают происходить изменения в технологии получения структур с квантовыми точками. До этого времени основным способом создания таких структур была фотолитография, с присущим этому методу ограничением в минимальных размерах. Проявление эффекта самоорганизации упорядоченных массивов островков нанометровых размеров в гетеросистемах Ge-Si и InAs-GaAs позволило получать бездефектные квантовые точки предельно малых размеров (10-100 нм) с плотностью 10^{10} - 10^{12} см⁻² и привело к более четкому проявлению атомоподобных характеристик в электронных и оптических спектрах этих объектов.

Интерес к исследованию оптических свойств КТ обусловлен ярко выраженной практической направленностью и рядом преимуществ таких объектов по сравнению с двумерными сверхрешетками. Особенностью КТ является, во-первых, возможность управления спектральной полосой фотоотклика путем предварительного заселения дискретных состояний с требуемой энергией переходов; во-вторых, наличие латерального

квантования в массиве с КТ 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. Интерес эпитаксии Ge на Si обусловлен как с технологической, так и научно-исследовательской точек зрения. Образование трёхмерных островков, например, Ge на Si, в соответствии с механизмом Странского-Крастанова, может быть использовано для получения слоя квантовых точек. При относительно низких температурах синтеза, островки не содержат дислокаций несоответствия (ДН), даже после существенного превышения ими критических толщин, что на Ge-Si было показано, например, в работах Eaglesham and Cerullo [15]. В настоящее время сильно возрос интерес к прямому получению низкоразмерных кремний-германиевых структур.

Наличие $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, дает возможность модернизировать систему Ge/Si(100) с целью улучшения приборных параметров, например, увеличение квантовой эффективности. В Ge/Si p-i-n фотодиодах с волноводной геометрией, реализованных на КНИ (кремний на изоляторе) подложках получена квантовая эффективность 21% и 16% на длинах волн 1.3 и 1.5 мкм соответственно, что превышает значения этого же параметра для других подобных Ge/Si фотоприемников без латерального волновода. Вместо дорогостоящих КНИ подложек, использующихся в фотодетекторах с волноводной геометрией, можно осадить слой твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на подложку Si(100), а в виду того, что показатель преломления $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ превышает показатель преломления Si, слой твердого раствора будет служить одной из границ волновода. Также твердый раствор $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ можно использовать для изменения зонной диаграммы с применением вышележащего буфера Si. Изменение зонной диаграммы проводится с целью лучшей локализации электронов в области квантовой точки. Пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ продемонстрированы как функциональные компоненты, повышающие производительность и возможности многих приборов [15-16]. Для примера, напряженные $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ структуры, выращенные в областях исток/сток p-МОП транзисторов, влияют на повышение подвижности носителей заряда в Si, в области затвора, что приводит к значительному увеличению быстродействия прибора. Сплав Ge с Si также привел к

фундаментальному расширению оптических свойств и это дает возможность развитию совершенно новых оптоэлектронных компонентов, таких как быстродействующие модуляторы, базирующиеся на массивах квантовых ям, совместимые с существующей Si технологией.

1.2. Применение Ge/Si гетероструктур с квантовыми точками Ge в фотоприемных устройствах

В последние годы возрос интерес к фотоэлектрическим свойствам гетероструктур GeSi/Si, связанный с расширением рабочего спектрального диапазона фотоприемников на базе Si в инфракрасную (ИК) область [17]. Очевидно, что для построения интегрально-оптических устройств необходимы не только излучатели, но и фотоприемники на базе Si. Инфракрасное излучение занимает область длин волн от 700 нм до нескольких сотен микрон и представляет огромную значимость в применениях, занимающих область от коммуникаций до безопасности и авиационного, и окружающего мониторинга. Инфракрасное излучение в целом подразделяется на три области: ближний ИК диапазон от 0.75 до 2.5 мкм, средний ИК диапазон от 2.5 до 25 мкм и дальний ИК диапазон от 25 мкм до 3мм. Одним из важнейших направлений развития перспективных способов передачи информации является разработка волоконно-оптических линий связи (ВОЛС) и связанных с ними фотонных приборов, работающих в ближнем окне пропускания атмосферы (1.3-1.55 мкм). Представляется необходимым создание на одном и том же чипе всего набора компонентов ВОЛС: модуляторов, демодуляторов, мультиплексоров, светоизлучающих устройств и, естественно, фотоприемников. Для уменьшения стоимости таких систем нужно, чтобы все компоненты могли быть интегрированы в современную кремниевую технологию СБИС и сформированы на кремниевых подложках. Однако сам кремний прозрачен для фотонов с длиной волны больше 1.1 мкм. Хорошей чувствительностью в области ~ 1.55 мкм обладают германиевые фотоприемники. В связи с этим возникает проблема создания гетероструктур Ge/Si, фоточувствительных при комнатной температуре в диапазоне телекоммуникационных длин волн 1.3-1.55 мкм [18]. Ближний (0.75-2.5 мкм) и средний (2.5-25 мкм) ИК диапазон наилучший вариант для дистанционного считывания и визуализации информации вследствие

сниженного Рэлеевского рассеяния и вследствие имеющих окон прозрачности земной атмосферы вблизи 1.6 мкм, 3-5 мкм и 8-14 мкм. Авиационные снимки или снимки, полученные со спутников ближнего ИК диапазона используются для того, чтобы определить содержание воды в растительности и, таким образом, оценить риск возникновения пожара в регионах с засушливым и жарким климатом. В области художественной реставрации изображение ближней ИК - области спектра приводит к подтверждению наброска, лежащего под картиной, что позволяет восстановить утраченные части рисунка [19]. Самолеты, летящие со скоростью, превышающей скорость звука в два раза, крылатые ракеты легко обнаруживаются в окнах прозрачности земной атмосферы 3-5 мкм и 8-12 мкм [20]. Последний диапазон представляет большую значимость для тепловидения, поскольку излучение черного тела от объекта при 300 К достигает максимума при около 10 мкм. На основе гетероструктур с квантовыми точками Ge, встроенными в квантовые ямы SiGe можно реализовать неохлаждаемые длинноволновые ИК детекторы (8-12 мкм), которые найдут применение в матрицах фокальной плоскости, встраивающихся в тепловизионные системы. На сегодняшний день существует множество направлений для применения тепловизора. Например, мониторинг зданий – тепловизоры легко обнаруживают малейшие утечки тепла и утечки газа на газопроводах. Или проблемы с электропроводкой: в проблемных местах температура повышается. И еще многое другое. Но самое главное – без них нечего делать на современной войне. Помимо инженерных и военных применений с 2008-2009 гг. тепловизоры начали также активно использовать в медицинских целях. Медицинские применения тепловизоров предназначены для дистанционного контроля температуры поверхности тела пациента. Основная часть собственного излучения кожи человека приходится на диапазон волн с длиной от 4 до 50 мкм. Максимальная спектральная плотность лежит в диапазоне около 10 мкм, то есть в длинноволновой области ИК излучения. Наиболее ценную информацию содержат термограммы человеческого тела, то есть распределение температуры по его поверхности. Визуализированные температурные поля позволяют судить о состоянии периферийного кровотока и получать информацию о глубинных процессах, протекающих в организме. В отличие от ультразвукового или

рентгеновского методов, организм не подвергается воздействию внешнего излучения, а фиксируется его собственное тепловое излучение, то есть функциональное состояние. Кроме того, тепловизор фиксирует температуру не только на поверхности, но и на небольшой глубине – так, например, можно увидеть сужение или расширение поверхностных сосудов, проявления остеохондроза, воспаление суставов, щитовидной железы, гайморовой полости. Высокая чувствительность метода позволяет обнаруживать патологические отклонения на ранней стадии заболеваний, когда другие методы бессильны.

На данный момент тепловизор является достаточно дорогостоящим прибором. Цена на тепловизоры на российском рынке колеблется от 3 до 100 тыс.\$.. На стоимость тепловизора влияют такие характеристики, как: размер матрицы термодетекторов тепловизора, объектив, диапазон измеряемых температур, температурная чувствительность, точность измерения температуры [21]. Основными производителями тепловизоров выступают зарубежные компании: NEC - США/Япония, Fluke - США, InfraRed Integrated Systems Ltd.(IRISYS) - Англия, Testo AG - Германия, Land Instruments - Англия, Guide - Китай. В Институте физики полупроводников СО РАН разработан тепловизор "СВИТ" на основе InAs, работающий в диапазоне длин волн 2.6-3.1 мкм. Весь маршрут, начиная со считывания сигнала с детекторов, обработки сигнала и, заканчивая выходным мультиплексированием, реализован на технологической базе института.

Технология реализации фотоприемных устройств на основе гетероструктур Ge/Si позволит значительно сократить стоимость матрицы тепловизора и схемы считывания, что будет являться существенным конкурентным преимуществом. Кроме того, перспективное увеличение рабочей температуры вплоть до комнатной может привести к радикальному удешевлению систем тепловидения, благодаря упрощению системы термостабилизации.

1.3. Новый класс фотонных материалов Si-Ge-Sn и перспективы их применения в оптоэлектронике

При выращивании достаточно толстых слоев непосредственно на Si большое несоответствие решеток является препятствием в реализации приборных структур. В фотовольтаике введение активных $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ слоев представляет большую сложность,

вследствие формирования прорастающих дислокаций, которые снимают часть напряжений, аккумулируемых в слоях, и значительно ухудшают производительность устройства. Кроме того, независимая регулировка ширины запрещенной зоны и постоянной решетки не осуществима, поскольку оба параметра одновременно управляются изменением состава в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

Принимая во внимание вышеупомянутые ограничения, за последнее десятилетие сделаны огромные усилия в направлении синтеза тройных сплавов SiGeC [22]. Углерод (C) можно вводить в слой SiGe с возможностью изменения постоянной решетки и получать большее соответствие с подложкой [23, 24]. Однако, углерод (C) не только уменьшает параметр решетки, но и уширяет ширину запрещенной зоны. Тогда как пленки SiGeC нашли некоторые применения в ИК фотоприемниках [25-27], низкое содержание C (<2%), которое может быть достигнуто и сильное возмущение, связанное с этим элементом в электронной структуре, препятствовали широкому применению в микроэлектронике. В настоящее время, интерес в системах IV группы смещен к материалам Si-Ge-Sn . Последние достижения в эпитаксии сделали возможным изготовление бинарных систем $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ приборного качества методом ГФЭ (газофазная эпитаксия) с высоким содержанием Sn ($y < 0.15$), несмотря на большую величину несоответствия между элементами и нестабильность алмазоподобной структуры $\alpha\text{-Sn}$. Успех в получении сильнонасыщенных сплавов говорит о том, что весьма значительные уровни замещения Sn в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ могут быть достигнуты формированием Si-Ge-Sn в неравновесных условиях роста. Впервые, в работе [13] продемонстрировано изготовление монокристаллических слоев $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ($y=2-12\%$) путем реакций ГФЭ специально разработанных гибридов Si-Ge-Sn . Эти материалы были выращены при достаточно низких температурах $300-350^\circ\text{C}$ и, как показано, обладают уникальными электронными свойствами, такими как независимая регулировка значений ширины запрещенной зоны и постоянной решетки [28, 29]. Это разделение получено впервые в полупроводниках IV группы и отсюда делается возможным создание новых оптоэлектронных приборов полностью совместимых с Si технологией, занимающих область от коммуникационных применений (высокоскоростные модуляторы для квантовокаскадных

лазеров) до энергостабильных систем (высокоэффективные солнечные батареи) [30]. Кроме этого, измерения транспортных свойств в GeSiSn n- и p-типа обнаружили более высокие подвижности носителей, по-сравнению с Ge и это указывает на возможность создавать на базе материалов GeSiSn pn и pin диоды [31]. Исторически пленки GeSiSn изначально выращивались на подложках Si(100) с использованием буферных слоев GeSn, что привело к созданию простых приборов, которые используют буфер, как активный слой, тогда как подложка служит в качестве платформы. Совсем недавно в фотовольтаике предложена конструкция, основанная на IV/III-V гибридах, которые составляют стеки Si(100)/GeSn/GeSiSn/III-V. Здесь расположение по ширине запрещенной зоны посредством сегмента стека Si(100)/GeSn/SiGeSn является немонотонным с щелью GeSn ($E_g \leq 0.8$ эВ), которая меньше щели GeSiSn ($E_g = 1$ эВ) и, таким образом, поглощение света происходит при больших длинах волн. Несмотря на это, получение приборных структур становится наиболее сложным в связи с тем, что буферные слои Ge и GeSn вводят дополнительные границы раздела, которые создают изменения в фундаментальных свойствах, включающие диэлектрический отклик (сдвиги зон) и структурное поведение (деформационная и термоупругая стабильность стеков). В особенности, в быстродействующих модуляторах, где гетероструктура GeSiSn/Ge/GeSiSn выращивается на подложке Si(100), буферный слой Ge (или GeSn) находится в прямом контакте со структурой прибора и создает паразитный поглощающий слой (например, Si/Ge/GeSiSn/...), оказывающий неблагоприятное воздействие на оптическую производительность прибора. По этим причинам, желательно создавать GeSiSn непосредственно на платформах Si(100), которые также имеют преимущество совместимости с КМОП (комплементарный металлооксидный полупроводник) технологией. При выборе подложки, Ge представляет оптимальный вариант для исследования принципа независимой регулировки деформация/зонная структура, поскольку это открывает наиболее прямой и простой путь интеграции. Результаты для GeSiSn, растущего на пластинах Ge(100), представлены впервые в [32] и демонстрируют то, что эпитаксия на бездефектной поверхности, создаваемой объемным материалом, в противоположность буферному слою Ge, позволяет получать безупречный переход между

подложкой и множеством композиционно настраиваемых сплавов с фиксированным значением постоянной решетки такой же как у Ge. Однако, подложки Ge являются дорогостоящими и это препятствует их использованию, например, в технологиях солнечных элементов, где к тому же требуются подложки большой площади. Это побуждает развивать подходы для создания соединений на подложках Si, являющиеся дешевыми и значительно больших размеров, что делает их наиболее привлекательными кандидатами для коммерческого использования. Насколько сейчас известно, тройные соединения GeSiSn представляют последнее проявление интеграции между объемным элементарным материалом и сложным сплавом IV группы. В работе [32] изучена термическая стабильность сплавов $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ и $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$, содержащих 5% Sn ($y=0.05$). Содержание Si в этих системах изменялось от 0 до 17% с целью создания высококачественных образцов прямо на Si(100). Эти образцы впоследствии нагревались до 500-700 °C в течение коротких периодов времени и затем характеризовались, используя рентгеновскую дифракцию и обратное резерфордское рассеяние высокого разрешения. Данные рентгеновской дифрактометрии показали, что бинарный сплав $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ при 600-625 °C взаимодействует с Si подложкой на границе раздела путем объемной диффузии и выпадения в осадок Sn, при этом фиксируется образование тонкого слоя в границе раздела, обогащенного Si. Тем не менее, это еще не является распадом соединения, что подтверждается спектрами обратного резерфордского рассеяния. С увеличением времени отжига и температуры наблюдается полный распад пленки $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$. Это не соответствует температурному поведению тройного сплава, для которого термическая стабильность по-отношению к бинарному может быть повышена за счет увеличения содержания Si, тогда как содержание Sn поддерживается на уровне 5%. Сплав $\text{Ge}_{0.93}\text{Si}_{0.02}\text{Sn}_{0.05}$ является стабильным при 625 °C, однако, распадается примерно при 650 °C. Дальнейшее увеличение содержания Si усиливает стабильность сплава вплоть до 675 °C для $\text{Ge}_{0.89}\text{Si}_{0.06}\text{Sn}_{0.05}$, в то время как при еще большем обогащении Si до 17 % не подтверждается распад вплоть до температур выше, чем 700 °C. Причина стабильности раскрывается с точки зрения эффекта энтропии. Присутствие трех элементов в GeSiSn

увеличивает вклад энтропии перемешивания в сравнении с бинарным сплавом и приводит к усилению стабильности для того же самого содержания Sn.

Впечатляющие успехи в микроэлектронике, основанной на Si, за последние три десятилетия способствовали интенсивным исследованиям, направленным на разработку оптоэлектронных решений, которые могут быть интегрируемы с кремниевой технологией. Однако, Si является непрямозонным полупроводником, что препятствует созданию традиционных фотонных компонентов, включая лазеры, фотодетекторы, модуляторы и волноводы. Предложенные решения этой проблемы занимают диапазон от роста прямозонных материалов III-V на буферных слоях Si/GeSi/Ge [33] до развития квантовых каскадных [34] или Рамановских лазеров [35] и модуляторов, которые не основаны на прямых переходах. Эффекты квантового ограничения также исследованы в целях улучшения оптических свойств материалов, базирующихся на Si. Ни один из этих подходов не привел к полностью удовлетворительным результатам. Структуры для III-V лазерных диодов, растущие на Si [36-39] посредством сложных градиентных буферных слоев GeSi, ограничиваются короткими временами жизни и высокими пороговыми токами. В последнее время, разработанные непрерывные волновые Рамановские лазеры [40] занимают большие площади на пластинах Si и требуют внешней оптической накачки. В GeSi/Si структурах квантовых каскадных лазеров наблюдалась электролюминесценция [41, 42], но лазерная генерация до сих пор затруднена вследствие маленького смещения зоны проводимости на границе раздела Si/GeSi и серьезных проблем, связанных с управлением напряжениями. Новый класс материалов Si-Ge-Sn обобщает алмазоподобные сплавы в системы GeSn [43], GeSiSn [44], SiSn [45] и гибридные гетероструктуры с напряженными слоями GeSiSn/Ge [46], которые, как предсказано, проявляют новые оптические свойства, такие как настраиваемая ширина запрещенной зоны с прямыми переходами [47, 48]. Эти системы, растущие прямо на Si открывают новые оптические возможности в рамках фотонных структур оптоэлектронных чипов, базирующихся на Si. Гетероприборы, состоящие из структур GeSiSn, могут преодолевать ограничения, накладываемые непрямозонностью Si, так как прямозонность может достигаться в слоях сплавов (и в растянутом Ge) с помощью управления

напряжениями и регулировкой состава в сплаве. Подобного рода спрямление раскрывает множество приборных возможностей в широком спектральном ИК диапазоне. Несмотря на интенсивные экспериментальные усилия вырастить такие соединения в течении многих лет, качество материалов оставалось несовместимым с приборными применениями. John Kouvetakis et al. [49] продемонстрировали интегрирование оптических систем высокого качества прямо с Si, используя низкотемпературную газофазную эпитаксию (ГФЭ), основанную на гидридах с легко настраиваемыми химическими активностями, стехиометриями и расположениями связей. Эти соединения впервые делают возможным синтез оптоэлектронных полупроводников при совместимых с КМОП технологией условиях [50-52]. Этот подход также обращает внимание на дополнительные сдерживающие факторы в производстве приборов, такие как потребность в росте выборочной области и ограниченные температуры технологии. Из перспективы структуры и связи эти прекурсоры встраивают молекулярные ядра с точно подогнанными конфигурациями ближайших и вторых соседей, которые, в конечном счете, определяют свойства синтезируемых тонких пленок с полупроводниковыми сплавами. Это привело к значительным достижениям в этой области с фундаментальной и практической точек зрения.

Направление научных исследований по электрически накачиваемым лазерам, базирующиеся на Si, сосредоточено на создании активных волноводных фотонных компонентов Si-Ge-Sn для использования в фотонных и оптоэлектронных интегральных схемах. Фотонные интегральные схемы открывают возможность цельной монолитной интеграции компонентов, в то время как оптоэлектронные интегральные схемы позволяют делать цельную интеграцию электроники и фотоники на одном и том же Si чипе. Огромная польза таких интегральных схем заключается в том, что они могут проектироваться для работы при любой длине волны в среднем, дальнем инфракрасном и терагерцовом диапазоне. Будущее фотоники Si-Ge-Sn предопределено с множеством возможных применений. Разработки для электрически управляемых GeSn фотонных приборов делятся на две определенные категории: (А) приборы, основанные на переходах зона-зона для диапазона длин волн 1.5-8 мкм, (Б) приборы, основанные на внутризонных переходах в

валентной зоне или в зоне проводимости для диапазона длин волн 8-200 мкм. Разработки типа А базируются на слоях, которые представляют собой сотни нанометров или квантовоограниченные слои толщиной меньше, чем 10 нм, в то время как приборы типа Б будут использовать множество квантовых ям, как в квантовых каскадных лазерах и ИК фотодетекторах на квантовых ямах. Основные приборы, которые видятся в технологии GeSn: лазерные диоды, ИК усилители, фотоприемники и электрооптические модуляторы [53].

1.3.1. Электронные и оптические свойства пленок $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$

В последние несколько лет, сплавы $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ стали привлекательным материалом для будущих электронных и оптоэлектронных приборов вследствие их определенной зонной структуры и электронных свойств. Одна из проблем при гетероэпитаксиальном росте Ge заключается в присутствии вакансий, которые вызывают непроизвольную генерацию дырок и электрически активных дефектов вследствие их мелких состояний в запрещенной зоне Ge. Недавно было обнаружено, что внедрение атомов олова с концентрацией ниже 0.1 ат. % в гетероэпитаксиальные слои Ge эффективно снижает плотность носителей, генерируемых за счет активации вакансий. Введение Sn, имеющего большую постоянную решетки, чем Ge, открывает новые возможности приборных применений Ge. Слои $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ позволят управлять постоянной решетки, напряжениями, зонной диаграммой, подвижностью носителей заряда, эффективной массой и состояниями дефектов Ge для электронных и оптоэлектронных приборов. Минимум зоны проводимости L и Г точек уменьшается с увеличением содержания Sn и уменьшение в Г точке происходит значительно быстрее, чем в L точке. В результате, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ с высоким содержанием Sn выше 10 % может стать прямозонным полупроводником [16, 47]. Переход к прямозонному материалу $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ является весьма привлекательным не только для оптоэлектронных применений, но также для приборов с высокой подвижностью электронов вследствие относительно маленькой эффективной массы Г точки. С фундаментальной точки зрения, сплавы $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ представляют собой весьма интересные материалы, испытывающие переход от непрямозонного материала к прямозонному. Группа М. Бауэра [43] использует метод ГФЭ, включающий реакции Ge_2H_6 с SnD_4 в H_2 высокой степени чистоты (10%), для получения слоев $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ прямо на Si.

Толстые, атомарно-гладкие пленки выращиваются в диапазоне температур 250-350°C с низкой плотностью прорастающих дислокаций ($\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$) и высокой концентрацией Sn вплоть до 20 %. Как оказалось, встраивание Sn понижает край поглощения по-отношению к Ge [8]. Таким образом, $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ привлекательный материал для детекторов и применений в фотовольтаике, требующей значений ширины запрещенной зоны меньших, чем у Ge (0.8 эВ). Образцы $\text{Ge}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$ имеют коэффициент поглощения 3500 см^{-1} на длине волны 1675 нм (0.74 эВ) и это означает, что ИК детекторы, базирующиеся на этом материале, могут легко покрывать C (1530-1565 нм), L (1565-1625 нм) и U (1625-1675 нм) диапазоны телекоммуникаций. К тому же, наблюдалась фотолюминесценция в структурах SiGeSn/GeSn/SiGeSn. Активный слой GeSn, который расположен между слоями SiGeSn, представляющими барьер с большей энергией запрещенной зоны, увеличивает скорость излучательной рекомбинации. Зависимость зонной структуры $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ от состава показывает значительное уменьшение оптических переходов в сравнении с чистым Ge (прямой переход E_0 , спин-орбитальное расщепление $E_0 + \Delta_0$, критические точки высоких энергий E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E_0' и E_2) при увеличении содержания Sn. Величина E_0 в α -Sn равна -0.4 эВ и увеличивается непрерывно до 0.8 в Ge. Сплавы $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$, полностью интегрируемые с Si, представляют многообещающий и дешевый альтернативный вариант по-сравнению с KPT ($\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$) в применениях в области дальнего ИК диапазона.

1.3.2. Независимая регулировка постоянной решетки и ширины запрещенной зоны в пленках $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$

С точки зрения возможных применений в оптоэлектронике, наиболее значимой особенностью $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ является возможность независимой регулировки постоянной решетки и ширины запрещенной зоны. Для одного и того же значения постоянной решетки можно получить значения ширины запрещенной зоны, отличающиеся более чем на 0.2 эВ, даже если концентрация Sn ограничена в области $y < 0.2$. Это свойство может быть использовано для разработки новых приборов, начиная с многоцветных детекторов и заканчивая элементами фотовольтаики. Оптические свойства сплавов SiGeSn, растущих на Si с буферным слоем Ge, обсуждаются в нескольких статьях [54-56]. Диэлектрическая функция,

получаемая с помощью спектральной эллипсометрии, является очень похожей на диэлектрическую функцию сплавов GeSi, обогащенных Ge, но некоторые имеющиеся различия связаны напрямую со специфическими свойствами тройного сплава. Для примера, так называемый переход E_1 смещается монотонно в сторону больших энергий вдоль последовательности α -Sn–Ge–Si, так что аналогичный переход в тройных сплавах GeSiSn может быть найден при более высоких или более низких энергиях, чем в чистом Ge и это зависит от соответствующих концентраций Sn и Si. С другой стороны, величина перехода E_2 в Ge имеет наибольшее значение, чем в α -Sn и Si. Таким образом, переход E_2 в сплаве GeSiSn меньше, чем в Ge. Уникальная особенность тройных сплавов состоит в возможности изменения составов, сохраняя параметр решетки при постоянном значении. Это было четко продемонстрировано в недавней работе на примере наименьшей величины прямого перехода E_0 , которая, как показано, увеличивается монотонно, по мере того как атомы Ge замещаются атомами Si и Sn в примерном отношении 3.65:1, так чтобы постоянная решетки оставалась неизменной [13]. Материал с такой же постоянной решетки как у Ge и шириной запрещенной зоны близкой к 1 эВ может иметь важные применения в солнечных элементах. В GeSiSn минимум X долины зоны проводимости должен оставаться ближе к 1 эВ (1.1 эВ в Si и 0.9 эВ в Ge и α -Sn), тогда как минимумы Γ (прямая зона) и L увеличиваются, поскольку концентрация Ge понижается при сохранении постоянной решетки равной Ge. Таким образом, можно создать сплав, в котором либо все значения ширины запрещенной зоны близки к 1 эВ, либо по-крайней мере значения ширины для прямых и непрямых переходов X долины, поскольку это требуется с целью улучшения КПД солнечных элементов.

Выращивая сплавы GeSiSn прямо на Si с постоянной решетки Ge, встает важный вопрос насколько электронная структура таких материалов сопоставима с электронной структурой сплавов, осаждаемых на Ge или Si с буферным слоем Ge. По результатам спектральной эллипсометрии [32] диэлектрическая функция оказалась очень похожей для сплавов, растущих на обоих видах подложек. Это говорит о том, что оптические свойства по существу не зависят от того на какой платформе растить.

1.3.3. Применение пленки растянутого Ge в гетероструктурах Ge/Ge_{1-y}Sn_y, Ge/Ge_{1-x-y}Si_xSn_y

Линейная интерполяция постоянных решеток между Si, Ge и α -Sn показывает, что возможно получить постоянную решетки GeSiSn больше, чем постоянная решетки Ge. Эта особенность могла бы быть использована с тем, чтобы создать телекоммуникационный детектор на базе структур растянутый Ge/GeSiSn с лучшей производительностью. Использование деформации растяжения в Ge уменьшает его ширину запрещенной зоны в область совместимую с волоконно-оптическими связями, расщепляет уровни энергии валентной зоны для усиления подвижности, и может приводить к прямозонному материалу для достаточно высоких уровней напряжения. Прямозонность, индуцируемая деформацией растяжения в Ge, найдет применения в лазерных диодах и электрооптических модуляторах. В приборных разработках активный слой следует окружить барьерным слоем Ge_{1-x-y}Si_xSn_y с большим значением ширины запрещенной зоны, в котором присутствие Si повышает ее величину, с другой стороны, Si также уменьшает постоянную решетки и поэтому происходит ограничение возможности применения деформации растяжения в Ge при помощи Ge_{1-x-y}Si_xSn_y. Расчет по гетероструктурам Ge/Ge_{1-x-y}Si_xSn_y показывает, что возможно получать слои Ge, которые испытывают достаточное растяжение с тем, чтобы стать прямозонным материалом, тогда как сплав Ge_{1-x-y}Si_xSn_y все еще имеет большую ширину запрещенной зоны. Даже при относительно небольших концентрациях Sn около 15% в буферном слое Ge_{1-x-y}Si_xSn_y, возможно выращивать прямозонные эпитаксиальные пленки Ge с шириной запрещенной зоны вблизи 0.6 эВ [46]. Кроме того, регулировка состава позволяет создавать гетеропереходы I типа, в которых и электроны и дырки локализованы в слое Ge. В настоящее время, растянутый напряженный слой Ge получают прямо на Si при высоких температурах и, при этом используя меньший коэффициент термического расширения Si, с тем, чтобы вызвать напряжение в слое Ge, когда образец охлаждают с 800°C [57-59]. Максимальные деформации, которые при этом возникают, достигают 0.2 %. Этого вполне достаточно для применений в фотодетекторах. Выращивая на буферных слоях Ge_{1-y}Sn_y, имеющие параметр решетки больший, чем у Ge, можно получать еще большие деформации растяжения.

Напряжение можно регулировать путем изменения состава и толщины буферного слоя. У (1625-1675 нм) диапазон телекоммуникаций может быть покрыт посредством двуосной деформации растяжения, составляющей 0.4 %, а для деформации 2% элементарный Ge становится прямозонным материалом с возможностью применений в светоизлучающих устройствах. Деформации 2% достигаются на ненапряженных буферных слоях $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ для значений y немного больше 0.1. В отличие от процесса термического отжига, который дает деформацию 0.2% при 800°C, применение буферных слоев $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ позволяет растить при температурах 350-380°C.

1.3.4. Интеграция соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ с Si через буферный слой GeSiSn

Материалы, содержащие Sn, могут использоваться для изготовления буферных слоев с последующим ростом технологически значимых полупроводников. Так система GeSiSn позволяет управлять величиной постоянной решетки, которая меняется при этом от 5.4 до 6.5 Å. Кроме этого, открывается возможность независимой регулировки коэффициента термического расширения в диапазоне $(2.5-6.1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. На сегодняшний день только система SiGeSn может дать такую гибкость технологии, при которой и кристаллически, и термически осуществляется согласование для любых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Поэтому описанная выше методика использования буферных слоев GeSiSn позволяет преобразовать Si в универсальную платформу для развития множества приборов, основанных на кристаллических полупроводниках [29, 60].

Один из самых простых буферных слоев бинарный сплав GeSn, который обладает множеством уникальных свойств, открывает доступ к интеграции полупроводников с Si. Буферный слой растет ненапряженный при низких температурах (250-350°C) совместимых с селективным ростом и обладает необходимой термической стабильностью для традиционной полупроводниковой технологии (вплоть до 750°C в зависимости от состава). Пленки дают сглаживающий эффект, за счет которого происходит абсорбция дефектов. Наблюдается плотность дефектов ниже 10^5 см^{-2} . Поверхности являются атомарно-гладкими и могут быть без труда очищены простыми химическими методами. Jonh Kouvetakis et al. [49] получили серию образцов со слоями $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ во всем диапазоне составов, выращенные

на буферных слоях $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ ($y=0.02-0.08$), используя газофазную эпитаксию из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС). Кроме этого, были выращены структуры, состоящие из сборки квантовых ям $\text{AlGaAs/GaAs/AlGaAs/GeSn/Si}(100)$, с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [61]. Материалы продемонстрировали высокое качество морфологии и структуры, а также показали намного меньшее напряжение, чем те, которые выращивались на традиционных подложках.

1.3.5. Сплав SiSn в телекоммуникациях

Другим применением буферных слоев GeSn может быть формирование прямозонных сплавов SiSn с многообещающими применениями в телекоммуникационном диапазоне длин волн 1.3-1.55 мкм. Этот материал был недавно синтезирован методом ГФЭ за счет реакций SnD_4 и трисилана ($\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_3$) на Si с буферным слоем GeSn [45]. Пленки с пересыщенными метастабильными составами 20-35 % Sn выращены согласованно на буферных слоях вблизи перехода прямозонный-непрямозонный материал, что предсказано вычислениями из первых принципов, используя теорию функционала плотности [45]. Для содержания Sn порядка 32 % прямой переход имеет значение около 0.9 эВ. При 20 % Sn величина щели для прямого и непрямого перехода есть 0.93 и 0.9 эВ, соответственно. Близкие значения указывают на то, что материал может стать прямозонным при составах около 25 % с длиной волны 1.33 мкм.

1.3.6. Сплавы, обогащенные Ge, для квантовых фотонных применений

Следующее поколение кремниевых технологий высокой производительности будет вмещать в себя локально напряженный Si, растянутый Ge, а также GeSi сплавы, обогащенные Ge. Последние являются намного менее развитыми, чем сплавы, обогащенные Si, несмотря на множество возможных применений для компьютерных микросхем малой мощности, микроэлектромеханических систем, совмещаемых с КМОП-технологией и инфракрасной оптоэлектроники, включающей квантовые каскадные лазеры и фотовольтаику. Группой Jonh Kouvetakis развит метод ГФЭ, который дает возможность проводить низкотемпературное осаждение SiGe гетероструктур и наноструктур на Si с высоким содержанием Ge. Эта технология применяет Si-Ge гидриды, с помощью которых

осуществляется точный контроль химического состава, морфологии и микроструктуры пленок, и к тому же отпадает необходимость в градиентных слоях [33]. Основные составляющие новой технологии представляют собой последовательность молекул $(\text{H}_3\text{Ge})_x\text{SiH}_{4-x}$ [52]. Когерентные наноструктуры, такие как бездефектные островки, с одними и теми же составами, создаются при температурах выше 450°C . Объединение молекулярных островов SiGe , SiGe_2 , SiGe_3 и SiGe_4 соединений H_3GeSiH_3 , $(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{SiH}_2$, $(\text{H}_3\text{Ge})_3\text{SiH}$ и $(\text{H}_3\text{Ge})_4\text{SiH}$ в материалы дает гладкие, полностью релаксированные пленки, обогащенные Ge, которые содержат плотность прорастающих дислокаций $\sim 10^5\text{-}10^6\text{ см}^{-2}$. Эти пленки могут служить в качестве, как пассивных буферных слоев, так и активных в приборах с квантовыми ямами, включая квантовые каскадные лазеры. Получены гладкие, тонкие слои $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ в структурах GeSn/GeSi/GeSn/Si с резкими гетерограницами. Синтез точного состава $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ стал возможен с помощью распада $(\text{GeH}_3)_4\text{SiH}$ при температуре 325°C . Оптические измерения показывают отчетливый пик фотолюминесценции от квантовых ям $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$. Эти результаты говорят о том, что достигнут важный этап в направлении развития оптических приборов.

Разработка материалов Si-Ge-Sn в качестве активных (приборы) и пассивных (буфер) слоев находится еще только на начальном этапе своего становления. Данные материалы обладают большим количеством преимуществ, наиболее значимые из которых: низкая плотность прорастающих дислокаций, способность согласования несоответствия решеток, возможность создания термического напряжения. Тройной сплав дает новый подход для расширения использования чистого Ge в ИК технологиях излучения, регистрации и обнаружения. Буферы GeSiSn с постоянными решетки большими, чем у Ge могут использоваться с тем, чтобы развивать направление для гетеропереходов I типа Ge/GeSiSn с регулируемой, прямой зоной Ge. Излучение из этих систем сильно связано с прямым характером оптических переходов и пространственным ограничением электронов и дырок внутри одного и того же напряженного слоя Ge. Класс материалов Si-Ge-Sn, включающий системы GeSn, GeSiSn, SiGe, напряженный Ge и SiSn, охватывает все технологически значимые значения ширины запрещенной зоны с прямыми и непрямыми переходами в

инфракрасном диапазоне длин волн и это приводит к практической реализации полупроводниковых лазеров, быстродействующих модуляторов ($\sim$ ГГц) и чувствительных фотоприемников, основанных в целом на материалах IV группы.

1.4. Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), как метод получения тонких пленок

Процесс молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) заявил о себе, как об одном из методов получения квантовых точек. Суть метода молекулярно-лучевой гомоэпитаксии состоит в том, что на атомарно чистую и гладкую пластину кристаллического вещества, ориентированную по какому-нибудь направлению, осаждается поток молекул того же вещества. Метод МЛЭ основан на способности осажденных атомов образовывать твердую фазу на поверхности пластины, повторяющую структуру основного кристалла. В случае осаждения на пластину атомов другого вещества говорят о гетероэпитаксии.

Молекулярно-лучевая эпитаксия представляет собой исключительно гибкую тонкопленочную технологию выращивания монокристаллических слоев с контролем толщины на уровне атомных размеров, позволяющую создавать новые структуры и приборы для решения различных задач. Эпитаксия – это процесс наращивания на подложку монокристаллического слоя эпитаксиальной пленки, повторяющего структуру подложки и ее кристаллографическую ориентацию.

В первые годы развития МЛЭ исследования были направлены на выяснение процесса роста простых полупроводниковых материалов Si и Ge. В частности, в 1941 г. Шокли и Пирсон, пытаясь создать полевые тонкопленочные усилители, использовали напыленные пленки Ge, Si и меди. Напыленные пленки халькогенидов свинца и олова исследовались весьма широко уже с 40-х годов, хотя более совершенная эпитаксия была достигнута лишь в 1964 году, когда было продемонстрировано выращивание эпитаксиальных пленок PbS на кристалле NaCl с помощью молекулярных пучков, создаваемых эффузионными ячейками. Эту работу, по-видимому, и следует считать предвестником современной техники МЛЭ.

МЛЭ – один из совершенных методов получения тонких пленок, обеспечивающий предельно высокое качество, как самих пленок, так и границ раздела между ними; тем самым

она удовлетворяет самым высоким требованиям, необходимым для создания совершенных гетероструктур.

С момента изобретения размеры активных элементов в твердотельной электронике уменьшились на пять порядков: от первых транзисторов с характерными размерами в сотни микрометров до десятков ангстрем в современных квантоворазмерных структурах. Выращивать такие структуры традиционными методами, такими как жидкофазная эпитаксия или газотранспортные методы, оказывается очень сложно, тогда как МЛЭ даёт такую возможность, обеспечивая при этом высокое качество. Методом МЛЭ удаётся получать различные многослойные структуры и осуществлять гетероэпитаксию разнородных материалов с заданными параметрами.

По сути МЛЭ – это конденсация молекулярных пучков в сверхвысоком вакууме. Сам процесс состоит в испарении основного материала эпитаксиальной плёнки совместно с легирующими примесями. В сверхвысоком вакууме длина свободного пробега частиц достаточно велика, и потоки атомов попадают на подложку, практически не взаимодействуя друг с другом. Таким образом, при испарении формируются независимые потоки частиц, которые зависят только от времени испарения. Отсутствие промежуточных реакций в совокупности с высокой термической скоростью позволяют быстро изменять свойства растущего слоя при изменении параметров источника, в частности простым закрытием заслонки испарителя. Высокая чистота молекулярных пучков обеспечивается бестигельными методами испарения, такими как электронная бомбардировка, в результате которой расплав контактирует только с кристаллической фазой этого же материала, что исключает возможность загрязнения частицами со стенок тигля. Низкая температура эпитаксии всего 400°C - 800°C , а также монослойный рост позволяют получать сверхтонкие слои с резкими изменениями состава на границах вследствие отсутствия взаимной диффузии и размытия профилей.

1.4.1. Кинетика поверхностных процессов при эпитаксиальном росте

Молекулярно-лучевая эпитаксия включает в себя следующие элементарные процессы, протекающие в зоне роста:

- Адсорбция (прилипание) падающих на подложку атомов или молекул, составляющих выращиваемое соединение;
- Миграция (поверхностная диффузия) адсорбированных атомов по поверхности подложки, которая может предваряться диссоциацией (распадом) молекул выращиваемого соединения;
- Встраивание атомов, составляющих гетероструктуру, в кристаллическую решетку подложки или растущий моноатомный слой;
- Термическая десорбция (отрыв) атомов, не встроившихся в кристаллическую решетку;
- Образование и дальнейший рост двумерных зародышей кристалла на подложке или поверхности растущего слоя;
- Взаимная диффузия атомов, встроившихся в кристаллическую решетку.

В результате адсорбции и миграции по поверхности атомы занимают вполне определенные положения в кристаллической решетке. За время роста одного моноатомного слоя, которое обычно составляет одну секунду, атом совершает несколько тысяч диффузионных прыжков, пока не займет свое окончательное положение в решетке. Таким образом, имеет место своего рода самоорганизация растущей структуры.

Каждый твердотельный материал может быть выращен послойно при фиксированной скорости роста. Температура подложки обеспечивает оптимальную для данного соединения скорость поверхностной диффузии. Так как химические связи в различных материалах разные, то различаются и энергии активации поверхностной диффузии атомов, входящих в состав этих соединений. В связи с этим качество гетерограниц может существенно отличаться в зависимости от того, какое из соединений при выбранном температурном режиме растет первым. Границы называют нормальными, если компонент с более низкой температурой плавления растет первым. Если последовательность роста обратная, то такие границы называют «инвертированными» [62].

Слишком высокие температуры подложки не желательны, поскольку в этом случае уменьшается коэффициент прилипания и активизируется взаимная диффузия атомов между

слоями. В связи с тем, что гетероструктуры представляют собой резко неоднородные по химическому составу системы, то из-за процессов взаимной диффузии с течением времени эти системы должны либо переходить в термодинамически равновесное состояние с однородным распределением концентраций всех компонентов, либо расслаиваться на фазы определенного состава. Однако, поскольку энергия активации взаимной диффузии, например, в полупроводниках обычно составляет 4–5 эВ, то в интервале температур от 500 до 700⁰С этот эффект пренебрежимо мал. Таким образом, ясно, что выбор и поддержание оптимальной температуры роста является одним из важнейших условий реализации МЛЭ.

1.4.2. Механизмы роста эпитаксиальных плёнок

Рост на атомно шероховатых поверхностях и торцах ступеней требует преодоления потенциальных барьеров для встраивания отдельных атомов или молекул, а рост на атомно гладких поверхностях требует ещё и образования ступеней роста. Присоединение новых частиц к атомно шероховатым поверхностям происходит с макроскопической точки зрения в любом месте, так что поверхность в процессе роста смещается по нормали к себе в каждой своей точке. Такой рост называется нормальным. Атомно гладкие поверхности, напротив, растут путём последовательного отложения слоёв, то есть тангенциального перемещения ступеней. Такой рост называют тангенциальным или послойным.

При послойном росте изломы, к которым присоединяются частицы, сосредоточены лишь на торцах ступеней. Элементарные ступени (высотой в один монослой) отделены друг от друга атомно гладкими участками, для роста которых требуется образование зародышей новых ступеней. Поэтому рост ступенчатой поверхности при пересыщениях, недостаточных для образования зародышей на атомно гладких участках, осуществляется лишь путём движения уже имеющихся ступеней. При недостаточно высоких температурах подложки, когда длина диффузии адатомов на поверхности мала, происходит образование новых зародышей, поскольку не все атомы могут добраться и встроиться в ступень. В результате рост осуществляется не движением имеющихся изломов, а путём разрастания зародышей вплоть до заполнения монослоя. После чего процесс повторяется, причём возникновение новых зародышей происходит в любой точке поверхности, как при нормальном росте.

Взаимная ориентация растущей плёнки и подложки зависит прежде всего от энергии границы раздела. При заданном размере нарастающего кристаллика энергия системы будет минимальна, если будет минимальной поверхностная энергия:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{sur-vac}}(1-S) + (E_{\text{sur-lay}} + E_{\text{lay-vac}})S,$$

где E_{total} – суммарная поверхностная энергия, $E_{\text{sur-vac}}$ – энергия поверхности подложки, $E_{\text{sur-lay}}$ – энергия границы раздела «пленка-подложка», $E_{\text{lay-vac}}$ – энергия поверхности пленки, S – доля поверхности занятая адатомами. В зависимости от суммарной энергии различают три классических механизма роста (рис. 1.1):

1) Франка-ван-дер-Мерве: этот механизм реализуется, если $(E_{\text{sur-lay}} + E_{\text{lay-vac}}) < E_{\text{sur-vac}}$. Большая величина поверхностной энергии подложки в этом выражении, превышающая сумму двух других, соответствует полному смачиванию (отсутствию открытой поверхности). Получается увеличение S и тем самым понижается суммарная энергия, что энергетически выгодно. Осажденные атомы (адсорбционный слой), участвуя в тепловом движении, имеют возможность перемещаться по поверхности, перепрыгивая с места на место. В процессе диффузии на поверхности атомы формируют двумерные островки. Зарождение островков происходит непрерывно на всей поверхности. Формирование новых островков в определенный момент прекращается и происходит последующий двумерный рост сформированных островков, вплоть до образования сплошного монослоя. Затем на вновь выращенном слое реализуется аналогичная ситуация. Рост идет слой за слоем или послойный рост;

2) Фольмера-Вебера: если же $(E_{\text{sur-lay}} + E_{\text{lay-vac}}) > E_{\text{sur-vac}}$, то происходит рост второго и последующих монослоев на поверхности двумерных островков и подложка не смачивается. Механизм назван, как островковый;

3) Странского-Крастанова: ростовое условие может быть объяснено напряжением в адатомных слоях, которое является результатом несоответствия в константах решеток. Между двумя последовательными слоями неравенство $(E_{\text{sur-lay}} + E_{\text{lay-vac}}) < E_{\text{sur-vac}}$ имеет место и в этом механизме, но нарастающие напряжения изменяют режим роста на островковый после нескольких монослоев. Толщину, при которой происходит срыв плёнки и переход

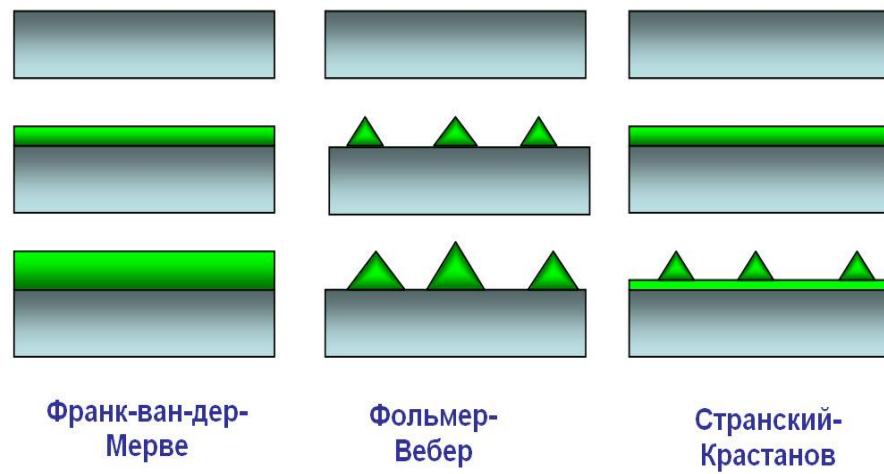


Рис. 1.1. Три классических механизма роста при эпитаксии.

2D-3D, называют смачивающим слоем. Установлено, что для полупроводников с большим рассогласованием параметров решётки процесс роста происходит по Странскому-Крастанову.

1.5. Эпитаксия Ge на поверхности Si(100)

1.5.1. Структура поверхности Si(100)

На идеальной поверхности (100) каждый атом имеет две оборванные связи и две связи, соединяющие атом с приповерхностным слоем (рис. 1.2а). 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) (рис. 1.2б). Она понижает число оборванных связей в два раза за счет ослабления связей, направленных в объем. Тем не менее, энергия, приобретенная посредством новой связи, превосходит энергию потерь вследствие искажения связей и это стабилизирует реконструированную поверхность. 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 (рис. 1.2в). 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 [63]. Поэтому, димеры обычно видны симметричными. Однако, присутствие поверхностных дефектов, таких как отсутствующие димеры могут стабилизировать изгиб даже при комнатной температуре [64]. Совершенно свободных от дефектов поверхностей (001) не существует. Не считая локализованных дефектов, которые наблюдаются в виде темных точек на рис. 1.3, небольшая разориентация приводит к образованию террас, разделенных ступенями. Пренебрегая для простоты изгибом, ступени можно классифицировать, в соответствии с [65], как моноатомные (обозначены символом S на рис. 1.3) и двойные ступени. Атомы на террасах, разделенные моноатомными ступенями, димеризуются в ортогональных направлениях.

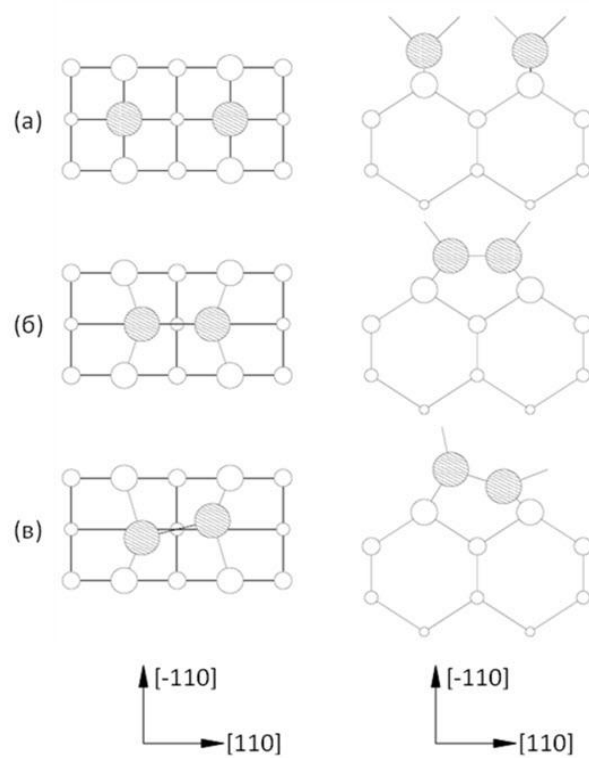


Рис. 1.2. Геометрия поверхности Si(001): (а) поверхность (1x1), (б) реконструированная поверхность (2x1) с симметричными димерами и (в) несимметричными.

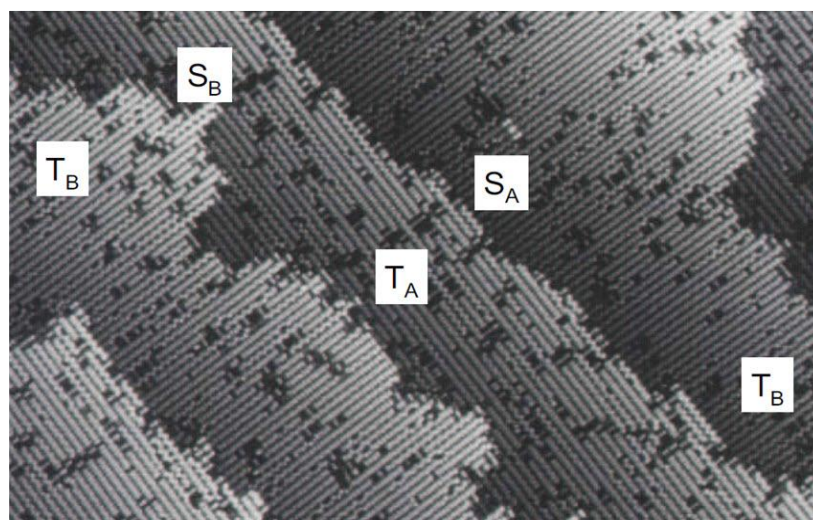


Рис. 1.3. СТМ изображение поверхности Si(001): показаны моноатомные ступени и террасы.

В соответствии с направлением димеров, террасы и ступени разделяются на два класса. Если димерные связи террасы являются перпендикулярными (параллельными) к краю ступени, ведущей к следующей террасе, терраса $T_A(T_B)$ типа и ступень $A(B)$ типа (рис. 1.3). Двойные ступени с димерными связями перпендикулярными к краю ступени наблюдаются очень редко на поверхности Si(001) из-за их большой энергии образования. Зато они наблюдались на поверхности слоев SiGe [66]. На СТМ изображении (рис. 1.3) ступени S_B появляются шероховатыми, тогда как S_A намного более ровные.

Димеризация деформирует поверхность анизотропно. Оценка деформации может быть сделана, используя тензор поверхностных напряжений:

$$\sigma_{ij} = (1/A)(dE/d\varepsilon_{ij}),$$

где A есть суммарная область поверхности, E полная поверхностная энергия и ε_{ij} компонента деформаций. В соответствии с этим определением, положительное значение σ_{ij} соответствует растяжению, которое означает, что поверхность стремится уменьшиться. Анизотропия напряжений может быть измерена применением, к примеру, одноосной деформации параллельной или перпендикулярной к димерным рядам и, контролируя интенсивность (2x1) и (1x2) рефлексов в дифракции медленных электронов [67] или, наблюдая ее влияние на относительную область двух типов террас [68]. Напряжение $\sigma_{\parallel}$ вдоль димерной связи является растягивающим, тогда как $\sigma_{\perp}$ вдоль димерного ряда сжимающее. Эта анизотропия напряжений $F = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ вызывает морфологическую нестабильность [69, 70]. В действительности, большое сжатие в направлении димерных рядов приводит к образованию димерных вакансий, что будет показано далее при рассмотрении осаждения Ge и SiGe слоев на поверхность Si(001).

1.5.2. Кинетические процессы, возникающие при осаждении Ge на Si

При МЛЭ Ge на Si имеют место следующие процессы (рис. 1.4) такие, как: сегрегация

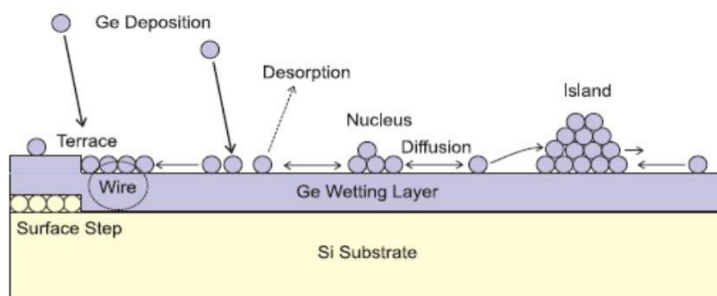


Рис. 1.4. Осаждение Ge на поверхность Si.

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. 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 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. Этот процесс подобным образом затрагивает реальную структуру и распределение напряжений.

1.5.3. 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 [71, 72]. Следует, однако, обратить внимание на то, что поверхностная сегрегация имеет место не только в случаях легирования, но также в процессе формирования гетерограницы. Так Ge и In сегрегируют при формировании гетероструктур Si/(Si)Ge и GaAs/In(Ga)As, соответственно. Рисунок 1.5 демонстрирует явление поверхностной сегрегации [73]. Этот рисунок показывает профиль ВИМС (вторичной ионной масс-спектрометрии) для случая когда атомы Si осаждаются на подложку Si покрытую субмонослоем Sb. Видно, что атомы Sb не остаются в первоначальной позиции и показывают экспоненциальное распределение в направлении к поверхности с определенным параметром длины сегрегации.

Другой пример на рисунке 1.6 показывает как возникает поверхностная сегрегация, при осаждении Si на слой Ge [74]. Если атомы Ge остаются на их первоначальных местах и обмен местами между Ge и падающим Si не происходит, интенсивность рентгеновской фотоэмиссии от атомов Ge должна уменьшаться экспоненциально с увеличением толщины вышележащего слоя Si, как показано пунктирной линией. Однако, видно, что интенсивность рентгеновской фотоэмиссии не подчиняется экспоненциальному затуханию, в результате величина интенсивности значительно больше даже после роста слоя Si толщиной 10 нм.

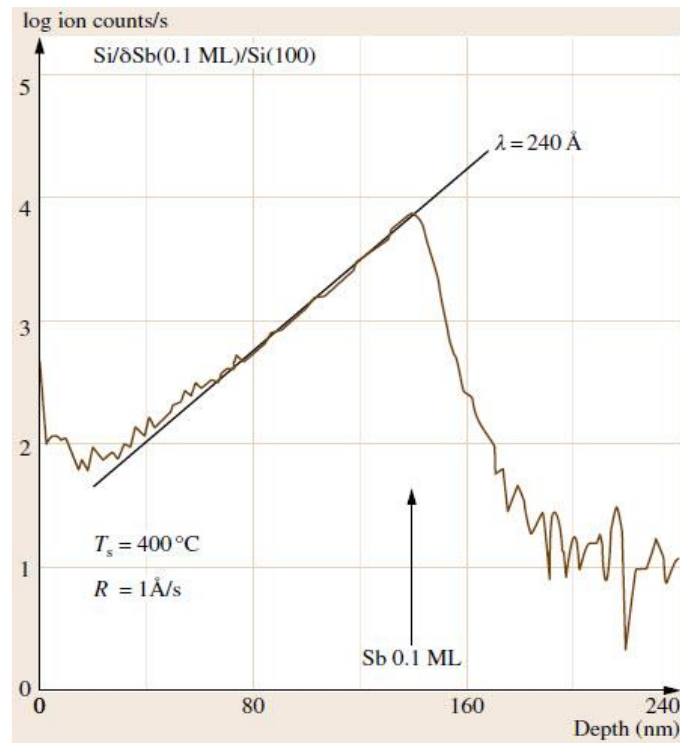


Рис. 1.5. Профиль ВИМС от 0.1ML Sb, осажденного на Si, измеренный после роста верхнего слоя Si. Вследствие сегрегации, профиль показывает «хвост» с длиной сегрегации $\lambda=240 \text{ \AA}$ в направлении к поверхности.

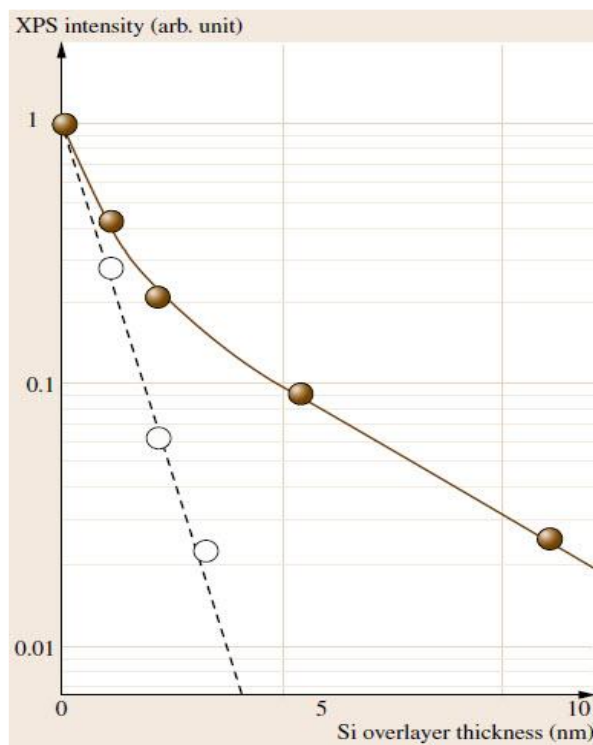


Рис. 1.6. Интенсивность РФС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) от атомов Ge, как функция толщины слоя Si, осажденного на Ge. Сплошная кривая проведена через экспериментальные точки, а пунктирная кривая вычислена без учета поверхностной сегрегации.

Показано [75], что только самые верхние атомы Ge участвуют в сегрегации и в первом приближении, таким образом, можно пренебречь нижележащими атомами. Поэтому явление поверхностной сегрегации описывается в терминах модели обмена между двумя состояниями, где берется в расчет только обмен между поверхностными и приповерхностными состояниями, как показано на рисунке 1.7 [71, 76]. Обмен между

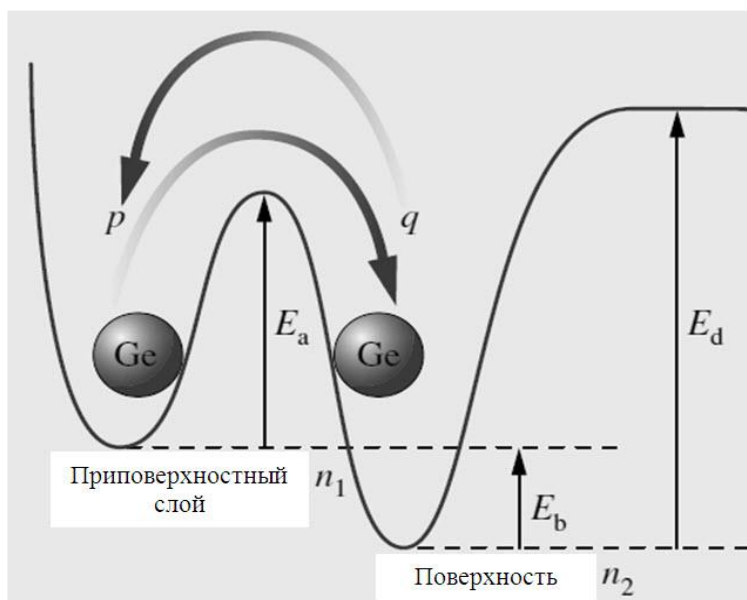


Рис. 1.7. Энергетическая диаграмма для модели обмена между двумя состояниями. E_a – барьер для перехода атома из приповерхностной области на поверхность, E_b – энергетический выигрыш для поверхностной сегрегации, E_d – энергия десорбции.

состояниями описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dn_1}{dt} = -pn_1 + qn_2, \quad \frac{dn_2}{dt} = -qn_2 + pn_1, \quad n_1 + n_2 = n_0, \quad (34.1)$$

где $p = p_0 \exp(-E_a/k_B T)$, $q = q_0 \exp(-(E_a + E_b)/k_B T)$, E_a – высота кинетического барьера, E_b – выигрыш в энергии для поверхностной сегрегации.

При равновесных условиях из (34.1) имеем:

$$n_2(t) = n_0 \left[1 - \frac{1}{p+q} (q + e^{(-p+q)t}) \right]. \quad (34.2)$$

Это уравнение показывает экспоненциальное распределение атомов, сегрегирующих на поверхность и хорошо соответствует результатам экспериментов ВИМС. На рис. 1.8 демонстрируется график для сегрегирующих атомов как функция обратной температуры, на котором линия, обозначенная как равновесная сегрегация, соответствует уравнению (34.2).

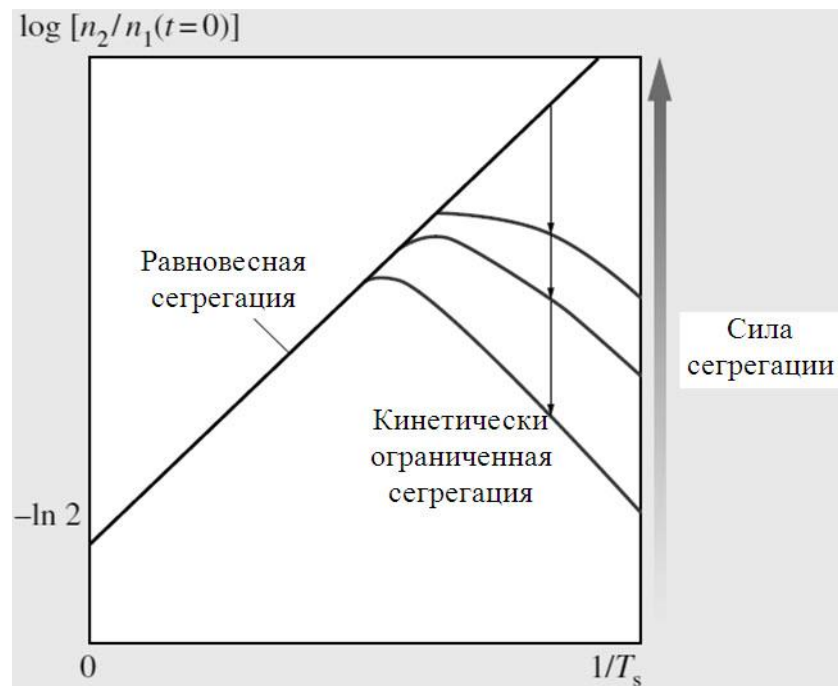


Рис. 1.8. Поверхностная сегрегация (n_2/n_1) как функция обратной температуры. Равновесная сегрегация происходит при условиях теплового равновесия, а кинетически ограниченная в случае реального кристаллического роста.

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.

Вычисление энергии локальной деформации является весьма полезным для понимания явления сегрегации [77]. Рис. 1.9 показывает полную энергию расположения атомов в Si как функцию местоположения чужеродного атома. В случае Sb в Si, видно, что энергия возрастает, так как позиция оказывается глубже в Si. Это указывает на то, что Sb стремится в направлении к поверхности с тем, чтобы понизить полную энергию и это приводит к поверхностной сегрегации. Минимум энергии атомов В в третьем слое, поэтому В всегда стремится остаться в этом слое. Тенденция к поверхностной сегрегации может быть предсказана путем рассмотрения энергии связи с атомами Si. Энергии связи Sb-Si, Ga-Si и Ge-Si являются значительно меньше связи Si-Si. Поэтому эти атомы демонстрируют явление сегрегации, проходя матрицу Si до тех пор, пока не сформируют сильные химические связи. Для того, что избежать сегрегации и получить резкую гетерограницу необходимо использовать низкотемпературный рост. Однако, низкотемпературный рост снижает качество кристалла. Для получения резкой границы раздела и во избежание ее размытия, в настоящее время, применяют рост с использованием сурфактантов. В этом методе, небольшое количество чужеродных атомов, проявляющие сегрегацию, осаждаются до формирования гетерограниц. Хорошо известно, что As, Sb, Ga, Bi и H подавляют сегрегацию Ge при создании структур Si/SiGe/Si. Основной принцип метода заключается в следующем: до осаждения верхнего слоя Si в гетероструктуре Si/SiGe/Si, пленка SiGe покрывается сегрегирующей примесью, например, Sb, так что Ge больше не является самым верхним атомом на поверхности.

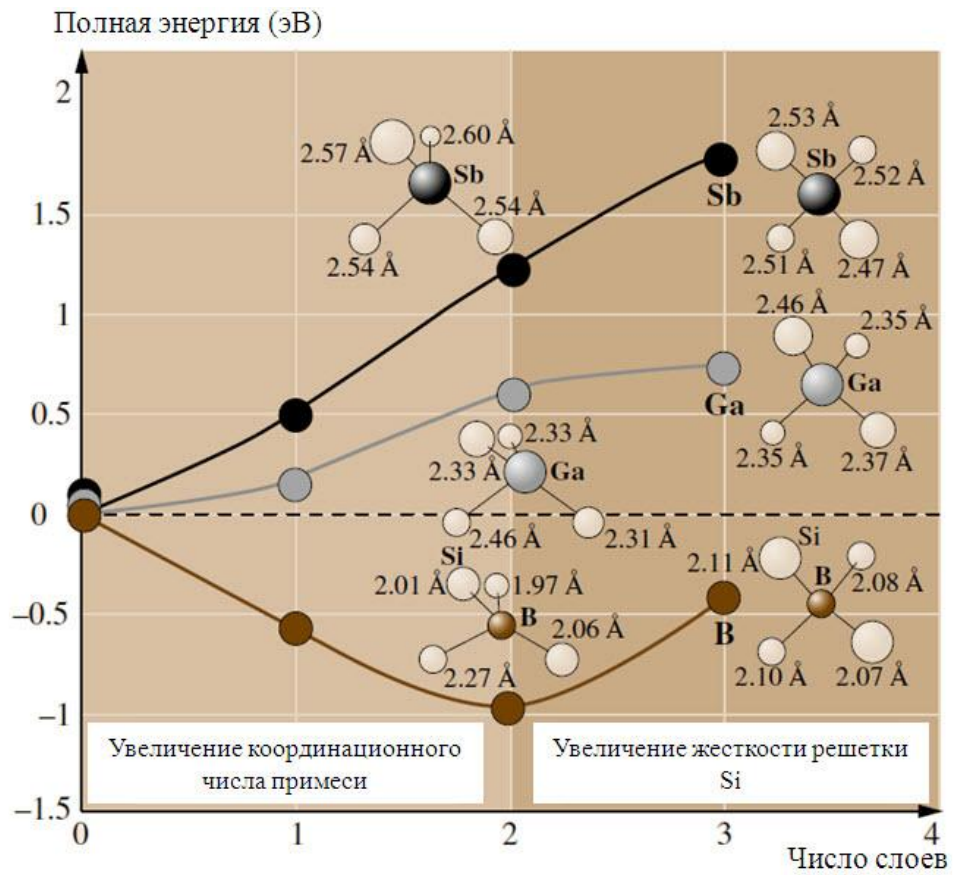


Рис. 1.9. Полная энергия системы для Si с атомами примеси, как функция положения примеси в решетке.

Когда атомы Si осаждаются на поверхность Ge покрытую Sb, положение Sb становится приповерхностным и Sb меняется местами с падающими атомами Si, занимая позиции на поверхности. Атомы Ge, таким образом, оказываются в объеме. Обнаружено, что подавление поверхностной сегрегации Ge происходит при 0.5 МС Sb, а наиболее эффективно при 0.75 МС [73].

Молекулярно-лучевая эпитаксия из газофазных источников (МЛГФЭ) является важным примером роста с использованием сурфактанта, где атомарный H, получаемый из Si_2H_6 и GeH_4 , подавляет сегрегацию Ge. Обнаружено, что для квантовых ям, выращенных с помощью МЛГФЭ, зависимость положения пика фотолюминесценции от ширины ямы хорошо соответствует расчету потенциала прямоугольной ямы, и это указывает на то, что методом МЛГФЭ можно синтезировать гетероструктуры без значительного размытия гетерограницы [78]. Кроме того, сообщалось, что сегрегация Ge почти отсутствует при росте методом сверхвысоковакуумного химического осаждения из газовой фазы (ГФЭ), где H или гидрогенизированные смеси подавляют сегрегацию. Замечено, что H десорбируется при высоких температурах, используемых в МЛГФЭ. Тем не менее, у H достаточно времени до десорбции и он может действовать как сурфактант в течение роста монослоя.

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 рис. 1.10. Данные по длине сегрегации Δ были получены из измерений РФС и ВИМС [79]. Длина сегрегации Δ описывает глубину, на которой концентрация Ge уменьшается экспоненциально на коэффициент $1/e$ после переключения осаждения с SiGe на Si (при скорости $R_0 = 1 \text{ \AA s}^{-1}$). 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 с простым соотношением [76]:

$$\Delta_{\text{равнов}} = \frac{a_{\text{Si}}}{4} \exp\left(\frac{E_{\text{сегр}}}{k_B T}\right); \quad E_{\text{сегр}} = 0.24 \text{ эВ}. \quad (2.1)$$

$E_{\text{сегр}}$ описывает разницу в энергии атомов Ge в приповерхностном слое и на поверхности. При низких температурах $T < 350^\circ\text{C}$, длина сегрегации стремительно уменьшается с

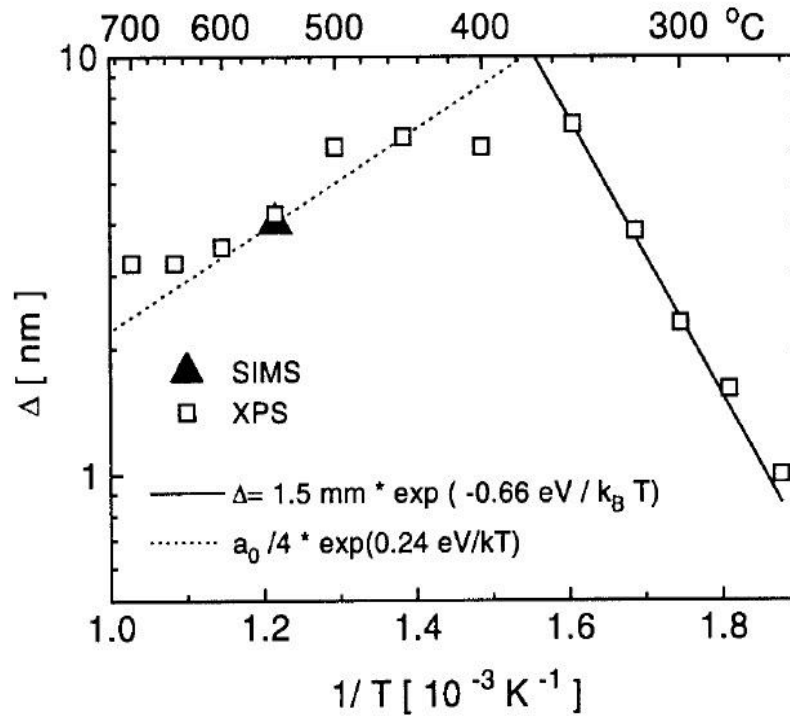


Рис. 1.10. Длина сегрегации Δ Ge на Si(001) в зависимости от температуры роста. Экспериментальные данные, полученные из измерений РФС и ВИМС, обозначены на кривых, соответствующих равновесной модели (точечная кривая) и модели поверхностной диффузии (сплошная кривая).

понижением T . Модель поверхностной диффузии успешно применена в этом режиме кинетически ограниченной сегрегации Ge также как для сегрегации P, Sb и B [80]. Выражение для кинетически ограниченной длины сегрегации имеет вид:

$$\Delta_{\text{кин}} = \Delta_0 \sqrt{\frac{R_0}{R}} \exp\left(\frac{-E_{\text{сегр}}}{k_B T}\right); \quad \Delta_0 = 0.0015 \text{ м}; \quad E_{\text{сегр}} = 0.66 \text{ эВ}; \quad R_0 = 1 \text{ Å c}^{-1} \quad (2.2)$$

При низкой температуре длина сегрегации $\Delta_{\text{кин}}$ зависит от скорости роста кремния R . 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.

Объемная диффузия Si и Ge на гетерограницах Si/SiGe описывается законом Фика с коэффициентом диффузии $D(T) = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$, который зависит от температуры,

содержания Ge и деформации решетки. Для перемешивания Si/Ge постоянная $D_0=0.2 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Энергия активации E_a как установлено Mcvay и DuCharme [81] зависит от содержания Ge: 3.1 эВ для $x > 0.3$ и увеличивается до 4.7 эВ для низкого процентного содержания Ge. При данной температуре подложки, в результате различных коэффициентов диффузии, области, обогащенные Ge, быстро перемешиваются с Si и достаточно однородное снижение содержания Ge происходит во всем слое, изначально обогащенном Ge. Напротив, слои Si сужаются в толщине, но, тем не менее, остается тонкий слой почти чистого Si. Асимметрия объемной диффузии была проанализирована в [82] с помощью Рамановской спектроскопии короткопериодных сверхрешеток. В наноструктурах Si/SiGe, размером несколько нанометров, по крайней мере, в направлении роста, перемешивание изменяет эффективное содержание Ge, эффективную запрещенную зону, напряжение и форму структуры. Объемная диффузия наблюдалась даже при 450°C [83] с помощью чувствительной методики Рамановской спектроскопии. Однако, это явление может рассматриваться только как перераспределение материала на атомарном масштабе и имеет небольшой влияние на зонную структуру в целом.

Влияние деформации решетки на объемную диффузию Si/Ge неоднозначно: незначительное влияние было обнаружено в Рамановских исследованиях сверхрешеток [82], тогда как сильное усиление диффузии при деформации сжатия наблюдалось Cowern et al [84] и Zaumseil et al (1996) [85]. Перемешивание в структурах Si/Ge с островками, управляемое деформациями, обсуждалось в работе [86], основываясь на энергодисперсионном рентгеновском анализе. В работе [87] 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 (рис. 1.11). 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 $T=850^\circ\text{C}$.

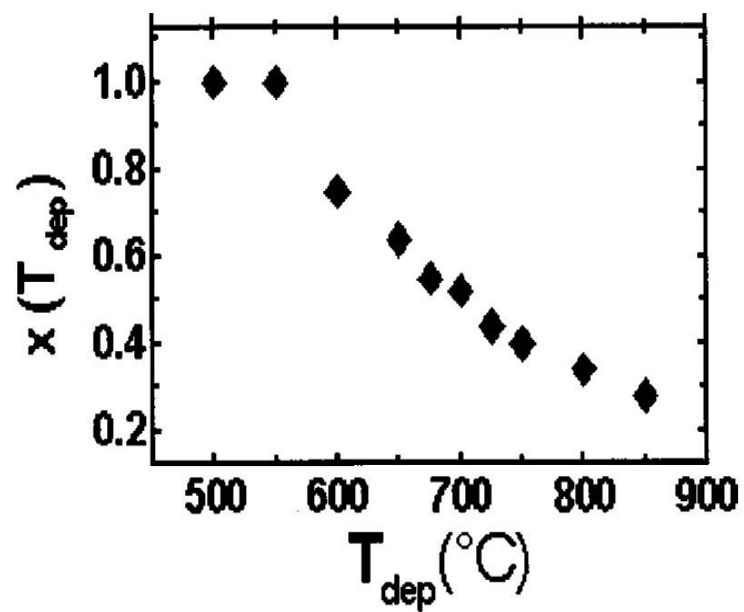


Рис. 1.11. Усредненная величина содержания Ge в эпитаксиальном слое, как функция T , при росте Ge на Si(100) с образованием массива самоорганизованных островков Ge.

1.5.4. Релаксация напряжений до начала 3D роста

Поскольку поверхностная энергия Ge ниже, чем у Si, первые стадии роста на Si характеризуются образованием напряженного слоя, который смачивает поверхность Si. Так как его энергия ниже, Ge стремится сегрегировать на поверхность Si в течение роста или отжига слоев SiGe. Морфологическая эволюция смачивающего слоя в процессе роста хорошо исследована СТМ [68, 88-90] и другими методами, такими как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [91], дифракция быстрых и медленных электронов (ДБЭ, ДМЭ) [92]. В процессе эпитаксиального роста Ge на Si наблюдается изменение реконструкции поверхности. При покрытиях Ge ниже, чем 0.3 монослоя (МС) на поверхности наблюдается разупорядоченная структура, насыщенная отсутствующими димерами [91]. Ge эффективно встраивается в террасы Si путем замещения атомов Si [93]. Когда количество осажденного Ge достигает 1 МС, димерные вакансии выстраиваются в весьма регулярный массив линий (димерные вакансионные линии, ДВЛ). На этой стадии поверхность полностью завершена германием и ее реконструкция изменена от (2x1) для Si в (2xN). В среднем каждый N-ый димер отсутствует, то есть ряды, состоящие из N-1 димеров разделяются двумя соседними ДВЛ. Так как количество осажденного Ge увеличивается выше 1 МС, N уменьшается, пока N не достигнет минимального значения около 8. Димерные вакансионные линии представляют эффективный путь ослабления деформации сжатия из-за наличия Ge. Tersoff [94] дал детальную интерпретацию (2xN) реконструкции и показал, что образование отсутствующего димера в реконструкции Ge/Si(001)-(2x1) энергетически выгодно в том случае, если атомы второго слоя, находящиеся на поверхности, есть атомы Ge. При покрытиях Ge больше, чем 2 МС, террасы распадаются на двумерные островки способные ослабить напряжение в двух направлениях. Эти островки сжаты и трансформируются в небольшие участки, ограниченные ДВЛ-ями и значительно большими канавками перпендикулярными к ДВЛ-ям, вакансиями димерных рядов [95, 96]. Эта морфология смачивающего слоя обычно называется (MxN) реконструкция, причем, M имеет периодичность в направлении перпендикулярном к ДВЛ-ям. При росте GeSi с небольшим

содержанием Ge $x < 0.2$, $(2 \times N)$ реконструкция наблюдается даже при относительно больших значениях толщины GeSi [11] и $(M \times N)$ не наблюдается.

Дополнительный механизм релаксации напряжений, до начала 3D роста, есть появление ямок (питов) в смачивающем слое. Эти структуры позволяют Ge или SiGe расширяться в плоскости роста, таким образом, локально ослабляя напряжение. Как было предсказано Tersoff и LeGoues, ямки являются стабильными структурами и экспериментально наблюдались Goldfarb и др. [97, 98-100]. Присутствие ямок может усиливаться карбидами или дефектами в границе раздела GeSi/Si или Ge/Si, что подтверждено Deng и др. [98], кто также показал, что границы ямок являются предпочтительными местами зарождения островков [99]. Это открывает путь для синтеза так называемых молекул квантовых точек, в которых островки развиваются вокруг ямок, так близко друг к другу, что они могут взаимодействовать посредством носителей зарядов.

1.5.5. Образование трехмерных островков и фасетирование

Механизмы, ответственные за спонтанное образование 3D островков на верхней части смачивающего слоя, все еще до конца не поняты и в настоящее время привлекают огромное внимание. В соответствии с классической теорией зарождения, островки формируются в течении гетероэпитаксиального роста как результат конкуренции между освобождением энергии напряжения и увеличением поверхностной энергии. Островки являются, таким образом, результатом флуктуаций плотности адатомов [101].

Как уже упоминалось, в нашей работе речь идет об эпитаксии германия на кремнии. Кристаллический германий, так же как и кремний, имеет структуру алмаза, а параметр элементарной ячейки германия превышает параметр элементарной ячейки кремния примерно на 4%. При правильном подборе необходимых параметров роста и параметров пластины (таких как температура, скорость, разориентации пластины), эпитаксия германия на кремнии происходит согласно классическому механизму Странского-Крастанова. В первой стадии процесса осаждения германия на кремнии, рост германия происходит послойно. Несмотря на различие параметров решетки, двумерные германиевые островки растут когерентно сопряженными с подложкой, образуя сплошной напряженный монослой.

Однако, после формирования трех-четырех монослоев германия на кремнии, ситуация коренным образом изменяется. Новая стадия характеризуется появлением на поверхности когерентно сопряженных с поверхностью трехмерных германиевых (3D) островков и их последующим ростом. Определяющую роль морфологической нестабильности поверхности пленок играют упругие напряжения несоответствия, приводящие к релаксации пленки путем образования островков. Этот механизм и позволяет процессу МЛЭ стать инструментом для создания массивов квантовых точек. Согласно [102, 103] все островки имеют стандартную форму, благодаря которой получили свои названия hut-островки и dome-островки. Hut-островки имеют грани $\{105\}$ и характерный размер 10-20 нанометров в основании и 1-2 нанометра в высоту. На рис. 1.12 показано изображение hut-островка, полученное М.Г.

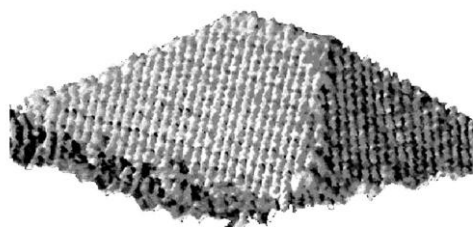


Рис. 1.12. СТМ изображение простого hut-островка, полученного напылением чистого Ge на Si(100). Высота островка ~3 нм, основание 20 и 40 нм. Плоскости огранки островка имеют направление $\{105\}$.

Lagally [104] при помощи туннельной микроскопии. Как уже говорилось, островок когерентно сопряжен у основания с подстилающим слоем, но частично упруго релаксирован в вершинах островка. В процессе роста островки претерпевают некоторые морфологические перестройки. При достаточно большой средней толщине напыленного слоя появляются островки типа dome. Эти островки имеют огранку $\{113\}$ и $\{102\}$ и большие размеры: 50-100 нанометров. Они по-прежнему когерентно сопряжены у основания с подстилающим слоем. В таких островках упругая релаксация при движении к вершине проявляется еще больше, из-за большей выпуклости (трехмерности) островка, но, в свою очередь, сильнее проявляются напряжения у подножия островка. При дальнейшем увеличении толщины напыленного слоя в основаниях «dome» островков возникают дислокации несоответствия, снимающие напряжение во всем объеме островка. Как показывают многочисленные экспериментальные

наблюдения, при дальнейшем увеличении средней толщины напыленного слоя, последней стадией развития морфологии и структуры островков Ge на Si (001) является образование трехмерных пластически - деформированных островков с дислокацией несоответствия на границе раздела с подложкой, сопровождающееся быстрым увеличением их размеров рис. 1.13 (см., например, [105, 106]).

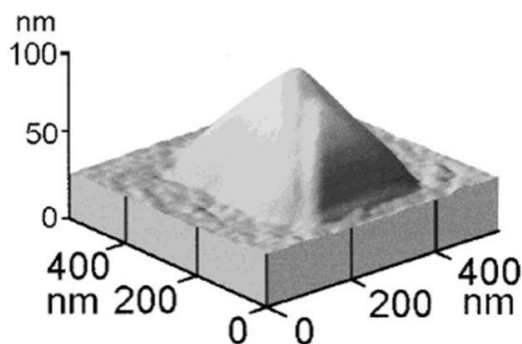


Рис. 1.13. Изображение dome-островка с введенными дислокациями несоответствия.

1.5.6. Релаксация параметра решетки в процессе гетероэпитаксиального роста

Изменение параметра решетки в плоскости роста анализировалось в нескольких работах методом ДБЭ в процессе гетероэпитаксии Ge на Si(100) [107, 108], а также при росте InAs на GaAs(100) [109, 110]. Расстояние на дифракционной картине между тяжами, в случае дифракции от поверхности или рефлексами, в случае дифракции от объема напрямую отражает значение параметра решетки ($\sim 1/a$). Следя за изменением расстояния сначала между тяжами, а затем между положением объемных рефлексов, можно контролировать параметр решетки растущей пленки в плоскости роста. На рис. 1.14 представлено характерное поведение положения тяжей, в точках последующего появления объемных рефлексов для системы Ge/Si. Стрелками на рисунке показаны места на дифракционной картине вдоль которых снимался профиль интенсивности в процессе роста. Как видно из рисунка, в процессе роста расстояние между тяжами меняется. В начальный момент, когда дифракционная картина образована рассеянием на чистой поверхности кремния, можно считать, что расстояние между тяжами (l_0) в этом случае соответствует параметру решетки

объемного кремния. Тогда, изменение эффективной постоянной решетки в процессе роста можно вычислить по формуле:

$$\delta a/a = 1 - l/l_0$$

Электронный луч, падающий под малым углом на поверхность ($\sim 0.5^\circ$), проникает в поверхность неглубоко $\sim 1-3$ монослоя (для данной энергии электронов – 25кВ), поэтому параметр решетки рассчитанный из дифракционной картины соответствует параметру решетки самых верхних слоев поверхности. Характерное изменение эффективного параметра решетки в плоскости роста демонстрирует рис. 1.15, представленный в [108]. На зависимости параметра решетки от толщины наблюдается несколько характерных областей. Начиная с толщины пленки около одного монослоя и до четырех монослоев, наблюдается рост параметра решетки. В этой области напряженной пленке германия становится выгоднее иметь на поверхности большое количество двумерных островков, так как они частично снижают напряжения за счет релаксации. При этом, оказываясь сжатыми в основании, на верхней, свободной границе островки могут быть наоборот растянуты. С увеличением толщины пленки, увеличивается энергия упругих напряжений в пленке, и для ее снижения поверхности выгоднее иметь все большее и большее количество двумерных островков. С четырех до десяти монослоев происходит падение параметра решетки до значения почти соответствующему значению параметра решетки кремния.

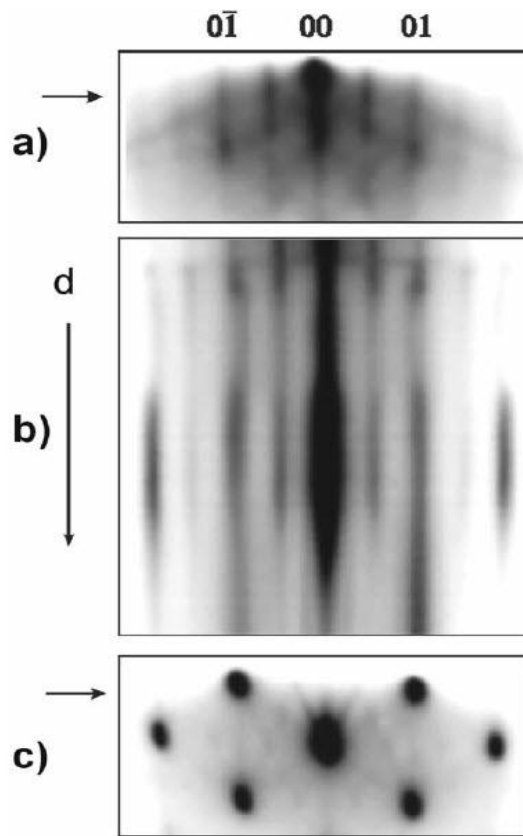


Рис. 1.14. Изменение профиля интенсивности дифракционной картины вдоль горизонтального направления в процессе осаждения Ge на Si(100). Вверху и внизу показаны начальное и конечное изображение дифракционной картины [109].

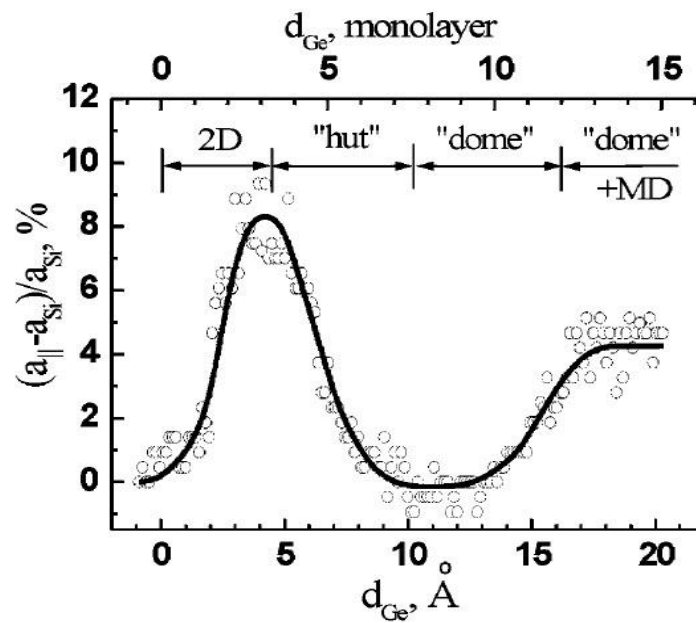


Рис. 1.15. Изменение эффективного параметра решетки в плоскости роста в зависимости от эффективной толщины Ge на Si(100).

При толщине пленки около 4 монослоев на месте двумерных островков начинают образовываться трехмерные островки, когерентно сопряженные в основании с подложкой. Дифракционная картина в данной ситуации представляет собой сумму от дифракции на поверхности смачивающего слоя и только зародившихся трехмерных островков. Профиль интенсивности снимается в точке появления объемных рефлексов, интенсивность которых на данной стадии еще мала, поэтому основной вклад в интенсивность в выбранной на картине точке будет давать псевдоморфный смачивающий слой германия, который имеет в плоскости роста параметр решетки как у кремния. Поэтому переход 2D-3D приводит к временному падению эффективного параметра решетки растущей пленки. Согласно [111] релаксация напряжений в когерентно-сопряженных островках вида «hut» проявляется лишь в вершинах и составляет не более 25%. С толщины пленки порядка десяти монослоев идет постепенное увеличение параметра, до тех пор, пока не достигнет значения параметра решетки объемного германия. Рост величины искажений параметра решетки германия объясняется появлением на поверхности роста более релаксированных dome-островков и островков с дислокациями несоответствия в границе раздела полупроводников. Введенные в dome-островки дислокации несоответствия уже настолько снимают напряжения в островках, что электронный луч прошедший через островок «чувствует» в нем параметр решетки объемного германия.

Полученное знание о релаксации параметра решетки позволяет анализировать весь процесс эпитаксиального роста, а также механизмы двумерно-слоевого роста, реализуемые на поверхности.

1.5.7. Определение начала перехода от двумерного к трехмерному росту путем записи и обработки картины ДБЭ

Известно, что в режиме двумерного роста наблюдается картина дифракции с тяжами, характерными для гладкой поверхности, тогда как трехмерный рост определяется по ярким рефлексам в виде пятен, которые появляются вследствие дифракции на просвет через объем трехмерных островков [112]. Для толщины пленки Ge меньше критической величины, соответствующей переходу, на ДБЭ картине хорошо видна сверхструктура (2x1) в виде

тяжей, указывающая на двумерно-слоевой рост пленки Ge. Когда покрытие Ge достигает критической толщины вдоль тяжей (1×1) становятся видны объемные рефлексы, которые говорят о формировании на поверхности трехмерных островков. Момент перехода 2D-3D определяют по изменению интенсивности ДБЭ картины вдоль одного из объемных рефлексов как функцию времени осаждения Ge [113]. На рисунке 1.16 показаны две записи интенсивности от времени роста, для Ge на подложке Si(100) (a) и на Si/Ge/Si(100) (b) [9]. Начало перехода определяется при построении касательной к графику. В наших экспериментах мы также пользуемся подобной методикой, которая будет подробно описана далее во второй главе.

В течение трехмерного роста появляется несколько последовательных типов островков, которые отличаются формой, размером и плотностью. Hut-кластеры, ограниченные плоскостями (105), имеют вытянутую форму рефлекса на ДБЭ картине и наблюдаются в начале 3D роста. Затем формируется картина от макроостровков, называемые dome-островками с яркими точечными рефлексами. Картина от hut-кластеров отличается от картины с dome-островками положением максимума интенсивности. Это отличие демонстрируется в работе [114], где приводится профиль интенсивности ДБЭ картины вдоль направления (00) в зависимости от времени (рис. 1.17). Брэгговский объемный рефлекс (004) на линии $\psi\psi$ показывает сосуществование кластеров с огранкой {105} и макроостровков. Контроль за изменением профиля интенсивности позволяет не только определять переходы 2D-3D и hut-dome, но и дает возможность наблюдать всю последовательность изменения морфологии и структуры поверхности.

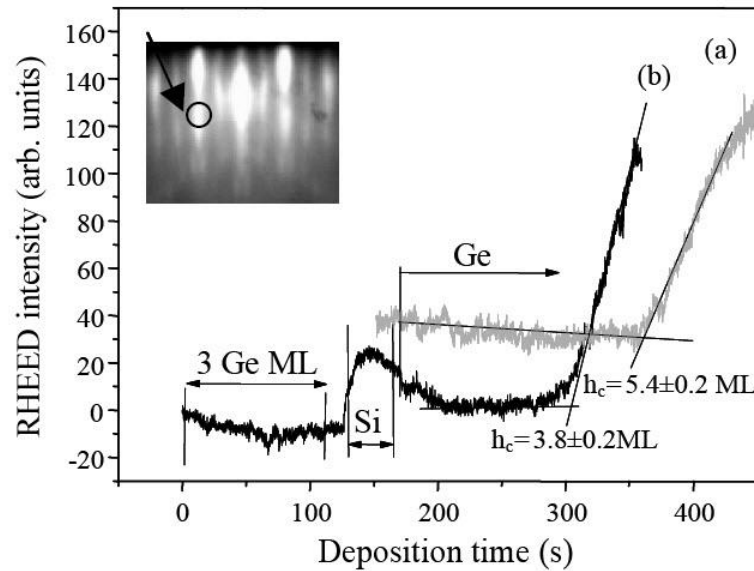


Рис. 1.16. Во вкладке показана ДБЭ картина в азимутальном направлении $\langle 110 \rangle$, где стрелкой обозначен объемный рефлекс, который наблюдается при переходе 2D-3D. Изменение интенсивности вдоль рефлекса является функцией времени осаждения и характеризует переход. Графики интенсивности относятся к гетероструктурам Ge/Si(100) (a) и Ge/20Å Si/3Ge MC/Si(100) (b) [9].

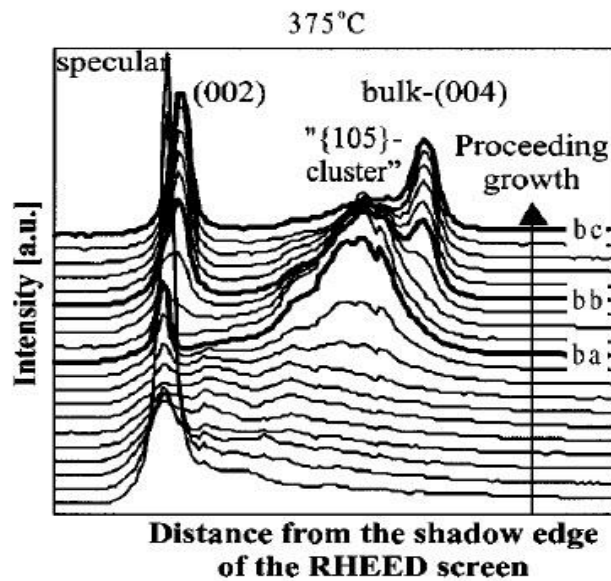


Рис. 1.17. Последовательность профиля интенсивности ДБЭ картины вдоль направления (00) в зависимости от времени роста.

1.5.8. Эффекты самоорганизации, размер и плотность островков в системах Ge/Si, Ge/Ge_xSi_{1-x}/Si, Ge_{1-x}Sn_x/Si

Процесс самоорганизации 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 уделяется большое внимание, т.к. этот параметр системы квантовых точек чрезвычайно важен для практических применений.

Основной механизм, ведущий к выравниванию размеров островков, заключается в том, что большие островки напряжены у основания сильнее, поэтому атомам германия выгодней встроиться в меньший островок, где упругие напряжения меньше. Поэтому рост упругой деформации в подложке и в основании кластера с увеличением размера последнего уменьшает скорость его роста. Это приводит к заметному сужению распределения островков по размерам.

В работе [115] наблюдали уменьшение разброса размеров островков, от 39 до 25%, при увеличении температуры роста (450-550°C), независимо от потока (1.5-4 МС/мин).

Наиболее однородное распределение Ge островков по размерам представлено в работе [103] (разброс по высотам и ширине оснований островков составил 3%). Столь узкое распределение, по утверждению авторов, получено благодаря тщательному подбору условий роста (выбор температуры, скорости роста и периодическая остановка роста для того чтобы адатомы, за счет диффузии по поверхности, успели встроиться в «нужные» места).

Среди других возможных путей улучшения однородности размеров островков можно выделить следующие: (а) - использование отклоненных подложек; (б) - специального метода организации одновременного синхронного зарождения кластеров [116]. Обоснованию этих путей могут служить следующие известные факты и рассуждения: островки зарождаются

предпочтительно на несовершенствах 2D слоя Ge, следовательно, предварительное создание мест, предпочтительных для зарождения кластеров, может явиться полезным приемом для улучшения упорядочения последних.

Ширина распределения островков по размерам зависит от скорости роста. Распределение становится уже с увеличением скорости. Такое поведение подтверждает важность одномоментного гетерогенного зарождения. С увеличением скорости роста повышается вероятность зарождения островков в самом начале процесса и вследствие этого островки растут равные времена и имеют близкие размеры. Дальнейшее увеличение скорости роста приводит к тому, что пересыщение адатомов на поверхности становится настолько большим, что новые островки зарождаются непрерывно. Вследствие этого момент зарождения вновь «размазывается» во времени, и распределение островков по размерам становится шире.

Обеспечить почти одномоментное зарождение островков на всей поверхности подложки можно, 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 двумерное зародышеобразование был обнаружен еще при гомоэпитаксии кремния и германия. На основе этого эффекта был обоснован и реализован метод МЛЭ с синхронизацией зародышеобразования [117]. Позже был предложен и теоретически обоснован оптимизированный метод синтеза таких квантоворазмерных структур, как вертикальные сверхрешетки, наносистемы из квантовых нитей или точек и т.п. при циклическом изменении пересыщения во время выращивания каждого атомного слоя пленки [118].

Упорядочение по площади - наиболее 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. Несмотря на рекордно малый разброс по размерам островков 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.

Пространственное упорядочение островков возрастает с увеличением покрытия (отношения суммарной площади островков к площади подложки), что обусловлено минимизацией отталкивающими силами упругого взаимодействия между соседними островками [119]. Поэтому более пространственно упорядоченные массивы островков там, где островки практически соприкасаются.

При выращивании структур с несколькими слоями Ge квантовых точек, которые заращиваются материалом, согласованным с подложкой (Si), замечено, что новый слой островков растет так, что островки оказываются расположенными друг под другом в вертикальном направлении [120] и приводит к улучшению упорядочения островков по их размерам. Возмущения полей упругой деформации от кластера проникают на разные расстояния в заращивающий слой, в зависимости от объема конкретного островка и от их скопления. На поверхности заращивающего слоя создаются места преимущественного зарождения новых островков на следующем «этаже». Регулируя толщину заращивающего слоя можно отфильтровывать влияние слабых островков. Такие многослойные гетероструктуры с квантовыми точками 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» [121]).

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:

- использование подложек, отклоненных от поверхности (001) и связанные с этим различные способы упорядочения ступеней, являющихся в дальнейшем шаблонами для зарождения островков [116, 122].

- использование сурфактантов, модифицирующих поверхностные характеристики (поверхностная энергия, длина диффузии адатомов) как подложки, так и эпитаксиального слоя [123, 124, 125].

- создание на поверхности подложки микрострессоров, инициирующих зарождение островков в определенных местах [98, 126].

Исследования твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с большим содержанием Si весьма удобны для модельных экспериментов, позволяющих легко выявить основные закономерности формирования островков вследствие их относительно больших размеров. С ростом доли Si напряжения в кластере уменьшаются, и необходимый выигрыш энергии за счет упругой релаксации островков наступает при их больших размерах. Однако практический интерес исследователей концентрируется на системах с размером наноструктур около 10 нм и менее (чистый Ge на Si), что, в первую очередь, связано с их оптическими свойствами. Плотность островков имеет также большое значение, поскольку отклик системы на внешнее воздействие напрямую связан с числом островков, а значит и с их плотностью. Оба этих параметра (размер и плотность) зависят от таких условий выращивания, как температура подложки и скорость осаждения. Понижение температуры роста, также как и увеличение потока Ge ведут к уменьшению поверхностной диффузионной длины Ge адатомов на подложке. Соответственно, область сбора адатомов для одного островка уменьшается, уменьшаются и его размеры, а плотность возрастает. Abstreiter et al. [127], понизив температуру роста до 550°C и увеличивая поток Ge, закономерно варьировали плотностью островков вплоть до 10^{10} см^{-2} . Дальнейшее понижение температуры роста до 300°C позволило существенно повысить плотность Ge нанокластеров до $\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ [128]. Peng et al. [123], используя сурьму как сурфактант, понижающий поверхностную диффузионную длину адатомов Ge, достигли высокой величины плотности Ge островков $\sim 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Плотность эпитаксиальных Ge островков порядка $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и латеральными размерами 7 нм

удавалось получить лишь на окисленной поверхности Si(111) с толщиной пленки SiO₂ в 0.3 нм [129]. При этом эпитаксиальный рост КТ на окисленной Si-подложке реализуется через "наноокна" в оксидном слое, образующиеся в процессе осаждения германия [130]. Важным достоинством этой технологии является также возможность контроля плотности островков соответствующим выбором количества осажденного германия. На подложке Si(100) с окислом SiO₂ получена плотность неэпитаксиальных Ge островков $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и размером около 5 нм при температуре отжига 500 °С [131].

Высокая плотность и равномерность распределения по размерам КТ, представляющие ценность с точки зрения применения в приборах, в настоящее время остаются труднодостижимыми. Для получения КТ малых размеров и высокой плотности предлагалось использовать ряд технологических приемов, таких как рост в присутствии Хе [132], низкотемпературный рост [133], а также рост на окисленной поверхности кремния [134]. Но в данных методах из-за большого количества дефектов, вводимых в процессе роста, сильно ухудшаются оптические свойства КТ. Недавно было обнаружено [135], что предварительное осаждение напряженного SiGe слоя приводит к увеличению плотности Ge КТ, обладающих при этом высокой интенсивностью фотолюминесценции. В литературе на настоящий момент имеется сравнительно немного информации по исследованию структур Ge/Ge_xSi_{1-x}/Si(100). В статье [135] представлены результаты анализа методом атомно-силовой микроскопии

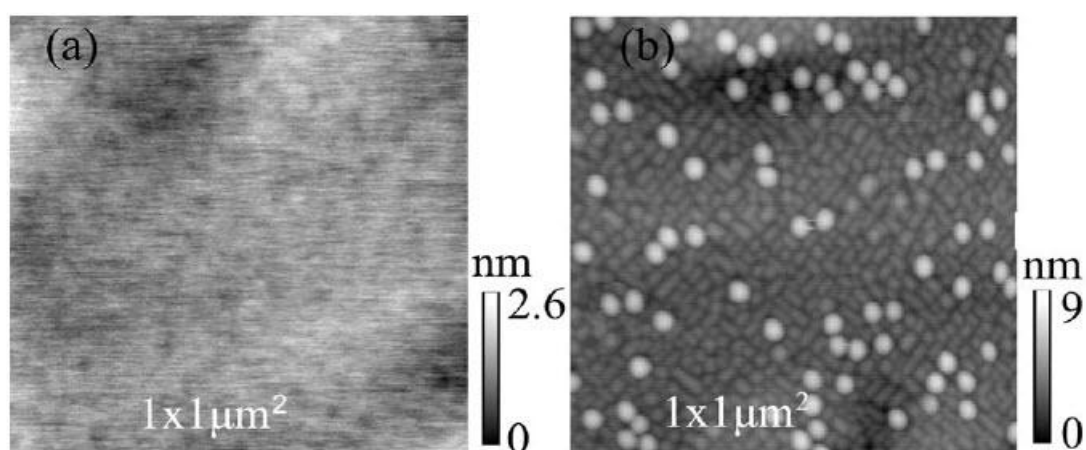


Рис. 1.18. Изображения атомно силовой микроскопии (АСМ) буферного слоя Si_{0.7}Ge_{0.3} толщиной 15 нм (а) и Ge островков, выращенных на напряженном слое Si_{0.7}Ge_{0.3} (б).

(АСМ) морфологии поверхности напряженного буферного слоя твердого раствора Ge_{0.3}Si_{0.7}

толщиной 15 нм до и после роста островков Ge (рис. 1.18). Исходная поверхность SiGe достаточно гладкая, не наблюдается характерной волнистости, свойственной толстым слоям твердого раствора, детали шероховатости не превышают нескольких ангстрем. После осаждения 6 МС Ge при температуре 600 °C формируется 2 типа островков: маленькие типа “hut” с размерами сторон 20÷45 нм и высотой ~2.1 нм, имеющие грани {105}; большие типа “dome” диаметром ~50 нм и высотой ~8,7 нм. Плотности островков “hut” и “dome” составляют 1×10^{11} и 6×10^9 см⁻², соответственно. В работе [136] исследовались рост и фотолюминесценция самоформирующихся островков Ge на напряженных Ge_xSi_{1-x} слоях (0 < x < 20%). Толщина буферного слоя Ge_xSi_{1-x} составляла 10 нм, эквивалентная толщина осажденного Ge варьировалась в пределах 3.8÷12 МС. По данным АСМ измерений поверхность структур после осаждения слоев Ge_xSi_{1-x} оставалась планарной. Следует отметить, что толщина слоя твердого раствора была меньше критической толщины псевдоэпитаксиального роста (~13 нм для Ge_{0.2}Si_{0.8}). Наблюдались большие островки куполообразной формы, что связано с высокой температурой роста (700 °C). Как размер, так и плотность островков возрастали при увеличении содержания Ge в предосажденном твердом растворе Ge_xSi_{1-x}. По мнению авторов, возросшая плотность островков связана с увеличением шероховатости поверхности после осаждения SiGe, а увеличение размера островков обусловлено возрастанием содержания Si за счет перемешивания при высокой температуре роста и уменьшением толщины смачивающего слоя. Последнее вызвано накоплением энергии упругих напряжений в слое SiGe. Возрастание плотности и размера островков создает сильное взаимодействие между соседними островками, приводящее к эффекту латерального упорядочения. Сигнал фотолюминесценции при комнатной температуре, полученный от островков Ge, выращенных на буферном слое твердого раствора SiGe имел более высокую интенсивность, чем сигнал от островков Ge, выращенных на Si(100). Данный результат достигнут благодаря повышенной плотности КТ, обеспечивающей более эффективный захват носителей заряда.

АСМ данные из статьи [137] показали, что на начальных стадиях роста, в отличие от бимодального распределения самоформирующихся островков Ge по размерам и форме при

росте на Si-буфере, формирование островков Ge на напряженном слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при $x > 10\%$ позволяет получить массив только пирамидальных островков. При дальнейшем увеличении количества осажденного Ge, как и в случае роста островков на буфере Si, пирамиды постепенно трансформируются в куполообразные островки. Переход пирамидальных островков в куполообразные сопровождается увеличением высоты островков в ~ 2 раза. При толщине осажденного Ge больше 10 МС возможно формирование массива островков только куполообразной формы.

Пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ широко исследованы, так как подают большие надежды для применений в светоизлучающих приборах, включающих полупроводники IV группы. Из исследований ясно, что слои $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ведут себя как прямозонные полупроводники [3, 4, 138, 139], когда содержание Sn в них x больше, чем критический состав x_c , равный около 0.12 [3, 4]. Рост сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ усложняется ограниченной взаимной растворимостью Ge и Sn $< 1\%$ и поверхностной сегрегацией Sn, вследствие большего атомного размера Sn по отношению к Ge. Кроме того, эпитаксиальный рост бездислокационных сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на Si сложен вследствие большого различия в постоянных решетки между сплавами $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и Si. Тем не менее, сделаны попытки решить эти проблемы, используя методы неравновесного роста, такие как низкотемпературная МЛЭ, магнетронное распыление и ГФЭ [3-8].

Предполагается использовать сплав полупроводников $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ в качестве излучателей с длиной волны 1.55 мкм для оптоволоконной связи. Однако, некоторые проблемы остаются. Требование $x > x_c$ для прямозонного полупроводника $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ уменьшает энергию запрещенной зоны до 0.3-0.5 эВ, вследствие сплавления Ge и Sn [3, 4], тогда как энергия запрещенной зоны должна быть 0.8 эВ (1.55 мкм). Другая проблема заключается в том, что низкотемпературный рост сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($< \sim 200^\circ\text{C}$) приводит к слабому упорядочению структуры кристалла, что в свою очередь снижает эффективность излучения. Эти задачи могут быть решены за счет использования квантовых точек $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Ограничение носителей в квантовых точках делает возможным увеличение энергии запрещенной зоны путем управления размером квантовых точек [140-143]. Это показывает возможность большей энергии запрещенной зоны около 0.8 эВ для квантовых точек $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ с $x > x_c$. Эффект

ограничения носителей наблюдали в квантовых точках $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ с помощью сканирующей туннельной спектроскопии, особенность этого эффекта состояла в увеличении энергии запрещенной зоны ~ 1.5 эВ при уменьшении диаметра квантовой точки от 35 до 4 нм [144]. Кроме того, ограничение носителей может увеличивать оптическую силу осциллятора. В дополнение к этому эффекту, наноразмерные квантовые точки имеют и другие преимущества. Одно из преимуществ заключается в малой величине деформации в когерентных квантовых точках, несмотря на существование большого несоответствия на гетерограницах. Другим преимуществом является то, что квантовая точка размером меньше 10 нм либо не имеет примесей, либо содержит одиночные примеси или точечные дефекты, даже для больших загрязнений или плотностей дефектов 10^{18} см^{-3} , которые приводят к безизлучательной рекомбинации носителей [145]. Таким образом, даже при низкой температуре роста квантовые точки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, эпитаксиально выращенные на Si, могут быть менее дефектными.

В настоящее время отработана методика формирования квантовых точек Ge [129, 146] и $\beta\text{-FeSi}_2$ [147] сверхвысокой плотности ($> 10^{12} \text{ см}^{-2}$) на подложках Si с ультратонкой пленкой SiO_2 . Для квантовых точек $\beta\text{-FeSi}_2$ очень важно использовать тонкие пленки SiO_2 с зародышами Si, которые формируются путем осаждения Si до роста $\beta\text{-FeSi}_2$ [147]. Применяя эту методику, ожидается вырастить менее дефектные квантовые точки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на Si с энергией запрещенной зоны ~ 0.8 эВ. Путем осаждения Ge и Sn на ультратонкие пленки SiO_2 с предосажденными зародышами Ge выращен массив полусферических квантовых точек $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ наноразмерного масштаба сверхвысокой плотности ($\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$) на подложках Si(111) [145]. Заранее осажденный слой Ge толщиной более 2 МС ($1 \text{ МС} = 7.8 \times 10^{14} \text{ атомов/см}^2$) при 650°C требуется для эпитаксиального роста квантовых точек $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на Si(111). Исследования просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) показали, что эпитаксиальные квантовые точки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ формируются практически без напряжений и без дислокаций несоответствия в результате малой величины контактной области между квантовой точкой и подложкой Si. В работе [A1] продемонстрирована максимальная плотность островков $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, выступающих в качестве квантовых точек,

$6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ со средним латеральным размером островков 7 нм, полученная на чистой поверхности Si(100) при температуре 250°C. На основе исследований методами ДБЭ, АСМ и СТМ делается заключение, что пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ растут по механизму Странского-Крастанова в диапазоне температур 250–450°C.

Глава 2. Методика проведения экспериментов

2.1. Дифракция быстрых электронов (ДБЭ)

Основным методом контроля за изменением морфологии и структуры поверхности в экспериментах был метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Сильная зависимость параметров островков от условий проведения технологического процесса делает необходимым непрерывный мониторинг ситуации на ростовой поверхности подложки. Традиционным методом, пригодным для этого, является дифракция быстрых электронов (ДБЭ).

ДБЭ является распространенным методом анализа структуры поверхности пленок в процессе МЛЭ. Большое распространение этого метода связано с простотой использования методики и наличие большого свободного пространства перед образцом. Еще одним из преимуществ ДБЭ (в отличие от дифракции медленных электронов (ДМЭ)) является то, что из-за большого различия по энергии между упруго рассеянными электронами и фоном неупругого рассеяния, отсутствует необходимость тщательной энергетической фильтрации. А достаточность энергии первичных электронов для возбуждения свечения люминесцирующего экрана, не требует их повторного ускорения.

ДБЭ позволяет непрерывно следить за ростом эпитаксиальных пленок на поверхности, вследствие того, что фронтальная часть образца становится доступной для испаряющихся материалов. Большой интерес к МЛЭ, как к способу выращивания материалов для полупроводниковых приборов, оказал стимулирующее воздействие на применение ДБЭ.

Помимо улучшенного доступа к поверхности, обеспечиваемого геометрией ДБЭ, по сравнению с ДМЭ, этот метод обладает и другими преимуществами при изучении эпитаксиального роста. В частности, использование падения с малыми углами скольжения ($1-5^\circ$) электронного пучка делает этот метод чувствительным к микрорельефу поверхности (рис. 2.1). Если ДМЭ (обычно при нормальном падении) выделяет хорошо упорядоченные области поверхности с ориентацией, близкой к средней ориентации поверхности, то электроны при скользящем падении будут проникать в шероховатости на поверхности, если она является микроскопически гладкой. Очевидно, что это повышает требования к более

тщательному приготовлению образцов для исследования методом ДБЭ, но в то же время

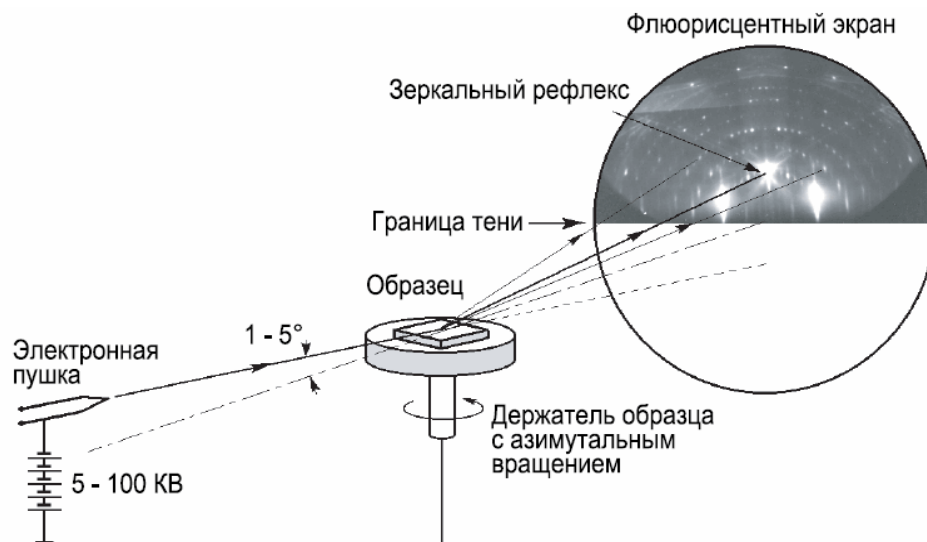


Рис. 2.1. Схема формирования дифракционной картины в методе ДБЭ [148].

означает, что этот метод может выявить изменения в морфологии поверхности. Например, если эпитаксиальный рост приводит к росту островков на поверхности, то дифракционная картина с вытянутыми тяжами, которые формируются при отражении пучка электронов от двумерной пленки, сменится картиной, содержащей дифракционные рефлекс от трехмерных объектов. Это может использоваться, например, для определения критической толщины смачивающего слоя псевдоморфной пленки и определения ориентаций граней островков.

В работе [112], методом дифракции электронов на отражение были построены фазовые диаграммы структур, существующих на поверхности во время эпитаксии Ge на подложках Si(111) и Si(001). В процессе роста пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на подложках Si(001) на поверхности присутствует смесь сверхструктур (2xN), среди которых обычно наиболее ярко выражены сверхструктуры (2x1) и (2x8).

Хотя в последнее время, почти в каждом исследовательском коллективе появились диагностическая аппаратура (СТМ, АСМ), предоставляющая визуальную информацию о структуре поверхности и процессах происходящих во время роста, тем не менее метод ДБЭ, благодаря своей простоте, дешевизне и удобности геометрии остается неотъемлемой частью диагностического оборудования в установках МЛЭ. Кроме этого, регистрация осцилляций

интенсивности зеркального рефлекса является самым распространенным методом калибровки скорости роста пленок. В работе [149] проводится сравнительный анализ дифракционных картин ДБЭ и изображений поверхности полученной СТМ, для корректной интерпретации дифракционных картин во время роста пленок.

Кроме анализа структуры поверхности пленок, регистрация осцилляций зеркально-отраженного пучка быстрых электронов от поверхности растущей пленки дает возможность измерять скорость роста пленок и контролировать их состав и толщину. Анализируя характер осцилляций можно изучать реализуемые механизмы роста, определять параметры поверхностной диффузии и встраивания адатомов.

Осцилляции интенсивности имеют место при реализации двумерно-островкового роста. За счет периодического изменения шероховатости, интенсивность зеркального рефлекса осциллирует отслеживая гладкость поверхности.

Форма осцилляций зеркального рефлекса картины дифракции электронов в процессе роста является еще более чувствительной к морфологическим перестройкам на поверхности растущей пленки. Сама по себе высокая чувствительность зеркального рефлекса к морфологии обостряется, когда дифракция осуществляется в условиях поверхностного резонанса. В этих случаях появление островков сопровождается резким уменьшением интенсивности зеркального рефлекса, что дает возможность точно определять этот момент. Качественную картину возникновения ДБЭ-осцилляций иллюстрирует рисунок 2.2. Атомарно гладкая поверхность дает максимальное значение интенсивности зеркально отраженного луча. Образование ступенек двумерных островков высотой в один атомный слой приводит к уменьшению интенсивности зеркального рефлекса, что связано с рассеянием отраженного луча на ступеньках, окружающих двумерные островки. Уменьшение интенсивности происходит до степени заполнения слоя атомами $\theta=0,5$, а затем интенсивность вновь начинает расти. Рост интенсивности вызван слиянием двумерных островков и увеличением вследствие этого гладкости поверхности. При $\theta=1$, когда поверхность вновь становится атомарно гладкой, интенсивность зеркального рефлекса близка к своему первоначальному значению.

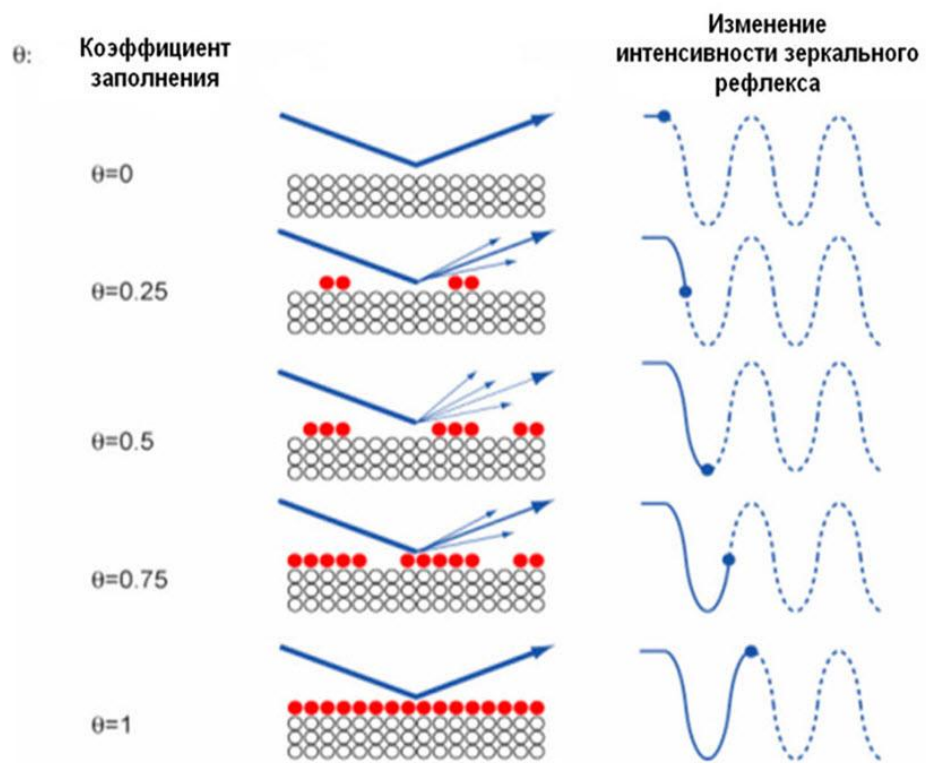


Рис. 2.2. Изменение интенсивности зеркального рефлекса в процессе осаждения.

Этот цикл изменения интенсивности многократно повторяется по мере роста следующих слоев. В случае реализации механизма двумерного роста движением ступеней осцилляции не наблюдаются, поскольку периодического изменения шероховатости поверхности пленки не происходит.

2.2. Экспериментальная установка молекулярно-лучевой эпитаксии «Катунь»

Автоматизированная многокамерная установка молекулярно-лучевой эпитаксии "Катунь" предназначена для получения многослойных эпитаксиальных пленочных структур в условиях сверхвысокого вакуума. Схема используемой в работе части установки показана на рис. 2.3. Основные части установки включают в себя: модуль загрузки-выгрузки, транспортный узел и модуль эпитаксии полупроводников.

Модуль загрузки-выгрузки (МЗВ) предназначен для загрузки, выгрузки и транспортировки полупроводниковых подложек в сверхвысоковакуумную установку. В модуле так же производится первичное обезгаживание подложек. МЗВ состоит из вакуумной камеры, вакуумных насосов, двух манипуляторов с кассетами для подложек, натекателя и датчиков давления. Модуль позволяет одновременно загрузить 20 подложек диаметром до 100 мм. Транспортный узел предназначен для перемещения рейки с подложками из МЗВ в камеру роста. Модуль эпитаксии полупроводников позволяет производить эпитаксиальный рост моноатомных полупроводников, тугоплавких металлов и осуществлять легирование в процессе роста. Модуль содержит в себе следующие устройства: вакуумная камера, система насосов, манипулятор с нагревателем, блок испарителей, датчик масс-спектрометра, криопанель, датчики давления, дифрактометр быстрых электронов, кварцевый измеритель толщины.

Вакуумная система состоит из механического, адсорбционного, сублимационного и магниторазрядного насосов, обеспечивая предельное остаточное давление в модулях $1 \cdot 10^{-8}$ Па.

Манипулятор с нагревателем предназначен для захвата подложки и ориентировки ее относительно молекулярных пучков и аналитических приборов, а также для нагрева и вращения подложки во время эпитаксии.

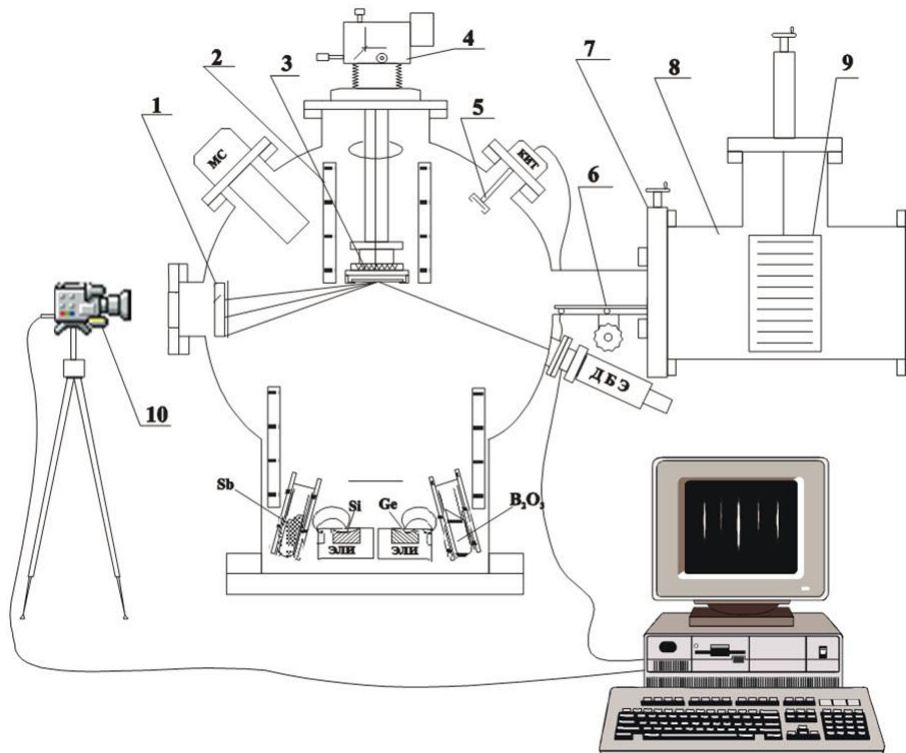


Рис. 2.3. Схема экспериментальной установки: 1. - Люминесцентный экран, 2. - Криопанель, 3. - Нагреватель, 4. - Манипулятор, 5. - Кварцевый измеритель толщины, 6. - Рейка для транспортировки подложек, 7. - Шиббер, 8. - Камера МЗВ, 9. - Манипулятор с кассетами, 10. - Система регистрации ДБЭ.

Нагрев подложки осуществляется тепловым излучением нагревателя, который окружен системой многослойных экранов для уменьшения излучения на стенки камеры. Максимальная температура нагрева подложек 1100°C.

Блок испарителей является одним из основных узлов технологических модулей и предназначен для получения молекулярных пучков. Блок включает в себя два электронно-лучевых испарителя (ЭЛИ) Ge и Si, две молекулярных ячейки Кнудсена Sb и B₂O₃ и криопанель. ЭЛИ позволяет получать молекулярные потоки веществ, имеющих высокую температуру испарения или требующих испарения из автотиглей из-за большой химической активности. Ячейки Кнудсена создают молекулярный поток за счет нагрева тигля с испаряемым веществом. Конструкция ячеек позволяет получать температуры на тигле испарителя в диапазоне 0-1300°C, с точностью поддержания температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Синтез пленок GeSn и GeSiSn осуществлялся на второй установке “Катунь”, соединенной через МЗВ с первым модулем эпитаксии и включающей ЭЛИ для Si и эффузионные ячейки Кнудсена для получения молекулярных пучков Ge и Sn.

2.2.1. Электронно-лучевой испаритель

Из-за большой химической активности кремния и германия, для получения пленок с минимальным количеством ненужных примесей встает необходимость использования «автотигей» (расплав испаряемого вещества не контактирует с другими материалами) для получения чистых атомных пучков этих материалов. Использование электронно-лучевого испарителя решает эту проблему. Основные части ЭЛИ включают в себя катод, фокусирующий электрод, ускоряющий электрод и мишень - испаряемый материал (см. рис. 2.4). Поворот и фокусировка электронного пучка в центр мишени производится постоянным магнитным полем самарий-кобальтовых магнитов, укрепленных под корпусом испарителя. Кристаллическая мишень (кремниевая или германиевая) размещена в тигле с водоохлаждаемым корпусом. Поток электронов разогревает центральную часть кристалла до плавления. Применение магнитного поля для фокусировки электронного пучка позволяет сделать катодный узел невидимым из места расположения подложек. Тем самым устраняется опасность прямого попадания продуктов ионного распыления на подложку и

эпитаксиальную пленку. Скорость осаждения можно изменять, меняя величину «озера»

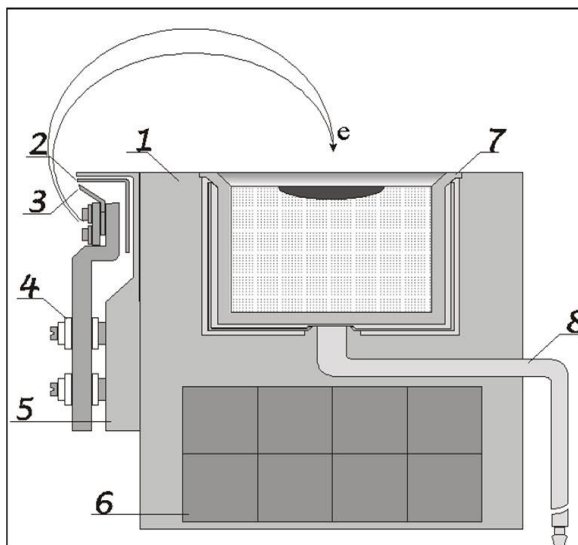


Рис. 2.4. 1 – корпус; 2 – фокусирующий электрод; 3 – катод; 4 – изолятор; 5 – основание катодного узла; 6 – магниты; 7 – тигель; 8 – трубка охлаждения.

расплавленного материала, т.е. управляя мощностью электронной бомбардировки. Для предотвращения загрязнения испаряемого материала это «озеро» не должно выходить за границу кристалла, т.е. сам кристалл является тиглем и, таким образом, реализуется режим «автотигля». Управление мощностью осуществляется изменением тока эмиссии при неизменном ускоряющем напряжении.

При длительной работе ЭЛИ в центре материала, загруженного в тигель, образуется кратер, что может привести к уменьшению скорости испарения и изменению углового распределения потока испаряемого материала. Это приводит к увеличению неравномерности толщины пленки по радиусу подложки. Для выравнивания профиля загруженного материала место расплава временно смещают в разные стороны от центра тигля, оплавляя края кратера и таким образом перемещая испаряемый материал к центру тигля. Смещение места расплава производят изменением ускоряющего напряжения и внешними магнитами, размещенными на стенке вакуумной камеры.

2.2.2. Дифрактометр быстрых электронов

Дифрактометр быстрых электронов предназначен для наблюдения структуры тонких пленок в процессе их нанесения методом МЛЭ, а также для наблюдения структуры поверхности подложек в процессе предэпитаксиальной подготовки.

Действие дифрактометра основано на формировании дифракционной картины в результате отражения от поверхности исследуемого вещества. Электронный луч, сформированный электронной пушкой и магнитной линзой, попадает на образец и, упруго рассеиваясь от него, попадает на люминесцентный экран. Ускоряющее напряжение – 20-25 кВ. Дифракционные картины контролировались в течение роста, используя CCD-камеру, соединенную с компьютером. Программное обеспечение позволяло нам контролировать как все изображения, так и избранные фрагменты дифракционных картин при скорости 10 кадров/с.

2.2.3. Кварцевый измеритель толщины

Использование кварцевого измерителя толщины позволяет независимо от ДБЭ измерять толщину напыляемой пленки. Физический принцип прибора основан на измерении изменения периода собственных колебаний кварцевой пластинки (резонатора).

Измерительный резонатор, помещенный в вакуумный объем напылительной установки, определяет период колебаний выносного генератора. Собственный период колебаний измерительного резонатора прямо зависит от толщины пленки, осажденной на него. Сравнивая период колебаний выносного генератора с эталонным, можно определить толщину выросшей пленки.

В данной работе использовался цифровой прибор УУП-1 предназначенный для контроля толщины и скорости роста пленок алюминия, поэтому частота внутреннего генератора подобрана так, чтобы изменение показаний прибора на единицу соответствовало толщине пленки алюминия в один ангстрем.

Градуировка прибора для измерения толщин пленок кремния и германия производилась при достаточно низких температурах эпитаксии в условиях двумерно-

островкового роста, когда за один период осцилляции вырастает пленка монослойной толщины.

2.3. Подготовка образцов

Предэпитаксиальная очистка поверхности кремния является стандартной процедурой, которой пользуются большинство групп занимающихся эпитаксией на кремнии и проводится в три этапа:

1) Химическая очистка:

С термически окисленных (на толщину около 1 мкм) пластин кремния, удаляется оксидный слой SiO_2 плавиковой кислотой (HF). Затем пластина равномерно окисляется раствором $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. После такой химической обработки, на поверхности остается тонкий (несколько монослоев) и чистый от примесей слой оксида кремния SiO_2 . После чего производится тщательная промывка в деионизованной воде и сушка в парах ацетона.

2) Удаление оксида кремния:

Температура подложки устанавливается порядка 800°C . Подпыление поверхности пластины небольшим потоком кремния, восстанавливает двуокись кремния до монооксида, которая при данной температуре десорбирует с поверхности. Поток кремния в процессе очистки составляет $\sim 5 \times 10^{13}$ ат/см²сек. При этом ведется наблюдение дифракционной картины поверхности подложки. При нормальном ходе процесса очистки, по истечении около двух минут начинает исчезать диффузный фон, и увеличивается яркость основных рефлексов. Завершение процесса очистки отличается появлением сверхструктурных рефлексов 7×7 для Si(111) и 2×1 для Si(100).

3) Рост буферного слоя:

Для сглаживания макронеровностей оставшихся после шлифовки и предыдущих этапов обработки поверхности выращивается буферный слой кремния толщиной порядка 100 нм. Температура поверхности устанавливается 700°C , рост осуществляется в течении пяти - десяти минут со скоростью осаждения 10^{15} ат/см²сек.

Данная система подготовки поверхности производится один раз.

Перед каждым новым осаждением германия пластина отжигалась при температуре 1100°C в течении двадцати минут. Для уменьшения влияния «истории» образца, из-за частичного растворения германия в подложке при отжиге, поверхность заращивалась слоем кремния $\sim 200\text{-}300\text{\AA}$. Затем для выглаживания поверхности образец снова отжигался в течении 10 минут при 1100°C, после чего охлаждался естественной теплоотдачей до температуры последующего роста.

Проводя однообразно прогрев, охлаждение и заращивание кремнием перед каждым экспериментом, мы ожидаем минимального изменения исходной поверхности от эксперимента к эксперименту. О чем свидетельствует характерная дифракционная картина реконструированной поверхности Si(100) со сверхструктурой (2x1), наблюдаемая после всех предэпитаксиальных подготовок.

2.4. Сканирующая туннельная микроскопия структур

Сканирующая туннельная микроскопия *ex situ* (CTM) со сверхвысоковакуумным прибором Omicron-Riber использовалась для описания поверхностной морфологии при следующих условиях: комнатная температура, $V_{\text{смещения}} = +2.5\text{ В}$, $I_{\text{туннельный}} = 0.05\text{ нА}$.

2.5. Просвечивающая электронная микроскопия

Кристаллическая структура растущих слоев изучалась, используя поперечную высокоразрешающую просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) с электронным микроскопом JEOL-4000EX (энергия электронов – 400 кэВ, разрешение – 0.165 нм). Количественная обработка изображений выполнена с помощью программного обеспечения цифровых микрофотографий (GATAN). Ионное травление использовалось для подготовки поперечных сечений образцов. Оптимальные режимы следующие: напряжение питания 4-6 кВ, ток ионного пучка вплоть до 100 $\mu\text{А}$, угол наклона образца 15°.

Глава 3. Влияние температуры и скорости роста на критическую толщину переходов 2D-3D и hut-dome, наблюдаемых при росте Ge на Si(100)

3.1. Введение

Гетероэпитаксиальный рост Ge на Si достаточно хорошо изучен, тем не менее, механизмы, отвечающие за спонтанное формирование 3D островков, все еще до конца не определены. В соответствии с классической теорией зарождения островки формируются в течение гетероэпитаксиального роста в результате конкуренции между уменьшением напряжений в 3D островках путем их упругой релаксации и увеличением поверхностной энергии. Фактор, связанный с увеличением поверхностной энергии, только частично снижает энергетический выигрыш за счет релаксации [150]. Первыми когерентными с подложкой островками, которые наблюдались в системе Ge/Si(100), были hut-островки, ограниченные фасетками {105} [151]. В течение долгого времени считалось, что они являются первыми 3D островками, наблюдающимися в процессе роста. Однако, как было показано в работе [152], hut-островки метастабильны и стремятся исчезнуть при отжиге. При этом на поверхности наблюдаются пирамиды, ограниченные фасеткой {105} с квадратным основанием, dome-островки и superdome-островки с введенными дислокациями несоответствия. Таким образом, область существования hut-островов с вытянутым основанием кинетически ограничена и равновесной формой являются пирамиды. В работе [153] наблюдались нефасетированные островки при температуре 650°C, предшествующие формированию пирамид, и названные препирамидами. Их размер 130-200Å с отношением высоты к основанию 0.03-0.05 в узком диапазоне толщин 3.5-3.9 МС. При толщине Ge больше, чем 4 МС, препирамиды трансформируются в пирамиды с основаниями, ориентированными в направлении $\langle 100 \rangle$ и отношением высоты к основанию 0.1. Препирамиды и пирамиды являются первыми равновесными формами островков, которые появляются в течение роста Ge на Si(100). В работе [154] с помощью СТМ изучена эволюция островков и созданы фильмы [155], ясно показывающие, что островки, осажденные при низких температурах, стремятся вытянуться в форме hut-островов с прямоугольным основанием, несмотря на утверждение авторов [156, 157] о невозможности переходов между островками с квадратным

и прямоугольным основанием, ввиду их различной структуры. Тем не менее, вытягивание островков связано с существованием барьера для зарождения нового слоя на фasetке {105}. Барьер возрастает с увеличением размера фasetки, что способствует более быстрому росту маленьких фasetок и приводит к образованию вытянутых островков. Nut-островки привлекательны тем, что они представляют собой наименьшие островки с ощутимым отношением высоты к основанию, и их размер может регулироваться путем изменения температуры роста [158, 159]. Морфологические переходы являются одним из самых интересных явлений в процессе формирования островков. Модель перехода, описанная в [160, 161], включает два пирамидальных островка с наклоном фasetок α и α' ($\alpha < \alpha'$). Изменение свободной энергии ΔF при переходе от плоского слоя к трехмерному островку является функцией объема V и формы (заданная параметром α). В соответствии с [161] $\Delta F = \Delta F_r + \Delta F_s$, где ΔF_r – энергия релаксации (различие между упругой энергией частично релаксированного островка и энергией плоской пленки с одним и тем же объемом V) и ΔF_s – увеличение поверхностной энергии вследствие дополнительной поверхности. Для пирамидального островка с фasetками, имеющими наклон α , изменение свободной энергии $\Delta F(V, \alpha)$ может быть представлено как в [161]: $\Delta F(V, \alpha) = -K\varepsilon^2 V\alpha + \Gamma V^{2/3} \alpha^{4/3}$, где Γ – анизотропия поверхностной энергии между фasetкой островка и смачивающим слоем, K – параметр, отражающий упругие свойства материала и ε – несоответствие между пленкой и подложкой. Можно получить аналогичное выражение для изменения свободной энергии $\Delta F(V, \alpha')$ при рассмотрении островка с наклоном фasetки α' . Приравнявая $\Delta F(V, \alpha) = \Delta F(V, \alpha')$, находим критический объем V^* , соответствующий переходу от формы островка с наклоном α к другой форме островка с большим наклоном α' [162]. Причем, критический объем V^* оказывается пропорциональным ε^{-6} . В точке V^* при переходе от одной формы к другой химический потенциал меняется скачком, и островок служит как сток материала, увеличиваясь в размерах. Критический размер для зарождения маленьких островков, таких как пирамиды, меньше, чем соответствующий размер для dome-островков, поэтому маленькие островки зарождаются в первую очередь. Меньшее значение Γ соответствует меньшему барьеру зародышеобразования. Различие в поверхностной энергии

для напряженных плоскостей Ge(100) и Ge(105) достаточно мало [163], отсюда маленькие островки с огранкой {105} энергетически более благоприятны по сравнению с dome-островками, которые содержат фasetки с поверхностными энергиями значительно большими, чем напряженная грань Ge(100). С другой стороны, макроостровки, такие как dome-островки, энергетически более стабильны, чем те же hut-островки, за счет большей степени релаксации напряжений. В области высоких температур величина Γ становится меньше вследствие увеличения энтропии, и понижается барьер на образование dome-островков. Несмотря на множество данных о росте Ge на Si(100), мало известно о влиянии температуры на морфологические переходы, описанные выше. Впервые о влиянии температуры на форму островков в системах Ge/Si(100), Ge/Si(111) сообщается в [112, 164, 165]. При осаждении Ge на Si(111) 3D рост наблюдается, когда толщина пленки Ge достигает 2.3 БС (бислой) [164]. Это значение слабо зависит от температуры и скорости роста. Однако плотность островков с увеличением температуры быстро уменьшается, в диапазоне 380-690°С падает на три порядка [164]. Форма островков также зависит от температуры: при 380-450°С наблюдаются высокие островки в виде усеченных тетраэдров с фasetками (113), в диапазоне 450-580°С на поверхности присутствуют как высокие, так и плоские островки, и выше 580°С - только плоские островки [130, 164]. Фasetки (111) на верхней части плоских островков имеют структуру (7x7) [166]. В работе [114] сделана попытка изучения влияния температуры на критическую толщину 2D-3D и hut-dome перехода при росте Ge на Si(100). Тем не менее, авторам не удалось получить какую-либо зависимость критической толщины от температуры для 2D-3D перехода в области низких температур. Таким образом, встает задача установления зависимостей критической толщины 2D-3D и hut-dome переходов в диапазоне температур 300-700°С. Кроме того, очень важным является выявление основных факторов, определяющих морфологические переходы в процессе роста Ge на Si(100).

3.2. Установление зависимости критической толщины переходов 2D-3D и hut-dome от температуры и скорости роста

Методом ДБЭ исследован рост Ge на Si(100) в диапазоне температур от 300 до 700 °С. На рис. 3.1 представлена дифракционная картина, полученная от чистой атомарно-гладкой

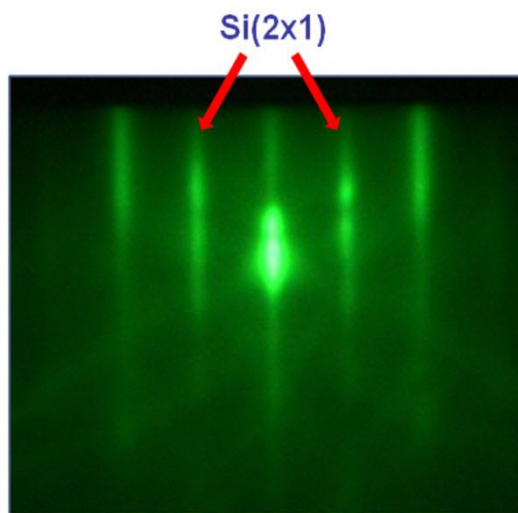


Рис. 3.1. Дифракционная картина, полученная от чистой атомарно-гладкой поверхности Si(100).

поверхности Si(100) при дифракции быстрых электронов на отражение под малым углом падения. Центральной рефлекс на картине ДБЭ соответствует зеркально отраженному пучку электронов. Крайние боковые, центральный и промежуточные рефлексы отражают поверхностную структуру Si(100) с реконструкцией на поверхности (2x1). Наблюдаемая дифракционная картина может быть объяснена путем построения сферы Эвальда в фурье-пространстве, пространстве волновых векторов. Пересечения обратной двумерной решетки со сферой Эвальда дают направления на дифракционные максимумы, а ввиду того, что радиус сферы Эвальда достаточно большой, пересечения стержней обратной решетки происходит не в отдельной точке, а в виде полосы. Наличие на дифракционной картине дополнительных рефлексов (2x1) говорит о реконструкции поверхностных атомов кремния. В процессе осаждения Ge растёт энергия упругих напряжений и с некоторой толщины пленке становится выгоднее частично снять напряжения за счет увеличения площади поверхности. В результате на поверхности начинают образовываться hut-островки, когерентно сопряженные в основании с подложкой и имеющие форму четырехгранных

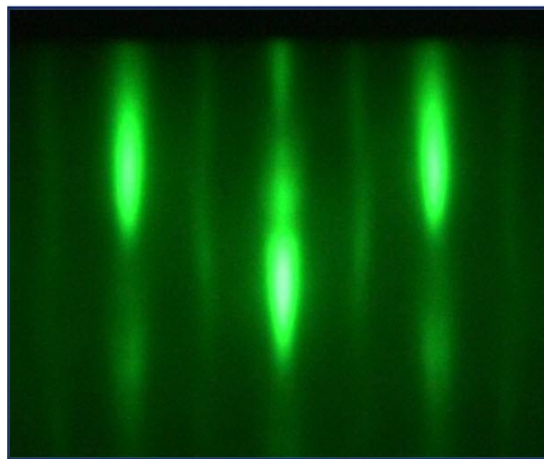


Рис. 3.2. Дифракционная картина, полученная от пленки Ge толщиной 11 монослоев.

пирамид с ориентацией граней типа $\{105\}$. На дифракционной картине тяжи от дифракции на поверхности заменяются на рефлексы объемной дифракции (на просвет) от островков. На рис. 3.2 показана характерная дифракционная картина с рефлексами от осаждённой плёнки Ge толщиной 11 монослоев с hut-островками. Дальнейшее увеличение толщины пленки Ge приводит к постепенному увеличению размеров hut-островков, и при некоторой толщине hut-островки переходят в dome-островки. Характерная дифракционная картина от поверхности с dome-островками показана на рис. 3.3. Расстояние на дифракционной картине

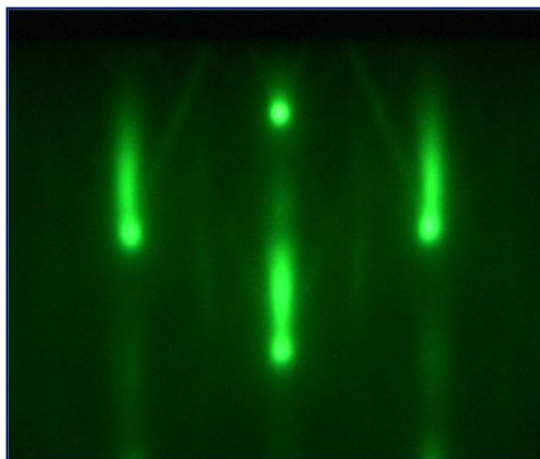


Рис. 3.3. Дифракционная картина от поверхности Si(100) с dome-островками Ge (толщина пленки - 14 монослоев).

между тяжами в случае дифракции от поверхности или рефлексами в случае дифракции от объема напрямую отражает значение параметра решетки ($\sim 1/a$). Для измерения параметра решётки в процессе роста в качестве реперной точки выбирается расстояние между

рефлексами на дифракционной картине от чистой поверхности кремния. Отслеживая изменение расстояния между рефлексами в процессе роста, можно проследить эволюцию параметра решётки. В начальный момент, когда дифракционная картина образована рассеянием электронов на чистой поверхности кремния, можно считать, что расстояние между течениями (l_0) соответствует параметру решетки объемного кремния. Тогда изменение эффективной постоянной решетки в процессе роста можно вычислить по формуле:

$$\delta a/a = 1 - l/l_0 \quad (3.1)$$

Электронный луч, падающий под малым углом на поверхность ($\sim 0.5^\circ$), проникает в поверхность неглубоко, а именно, на глубину $\sim 1-3$ монослоя (для используемой энергии электронов – 25 кэВ), поэтому параметр решетки, рассчитанный из дифракционной картины, соответствует параметру решетки самых верхних слоев поверхности.

На рис. 3.4 показаны осцилляции интенсивности зеркального рефлекса и параметра поверхностной ячейки. Видно, что этот параметр осциллирует в противофазе с интенсивностью зеркального рефлекса: когда интенсивность, например, минимальна параметр ячейки максимален. Это можно объяснить тем, что при максимальной шероховатости происходит максимальная релаксация упругих напряжений вдоль направления роста на краях двумерных островков, и параметр принимает значение близкое к объемному германию. Напряженной пленке германия становится выгоднее иметь на поверхности большое количество двумерных островков, так как они частично снижают напряжения за счет релаксации. При этом, оказываясь сжатыми в основании, на верхней свободной границе островки могут быть наоборот растянуты. С увеличением толщины пленки увеличивается энергия упругих напряжений, и для ее снижения поверхности выгоднее иметь все большее и большее количество двумерных островков. Вышеописанное поведение осцилляции интенсивности зеркального рефлекса и параметра поверхностной ячейки характерно для низких температур и описывает двумерно-островковый механизм роста [109, A2].

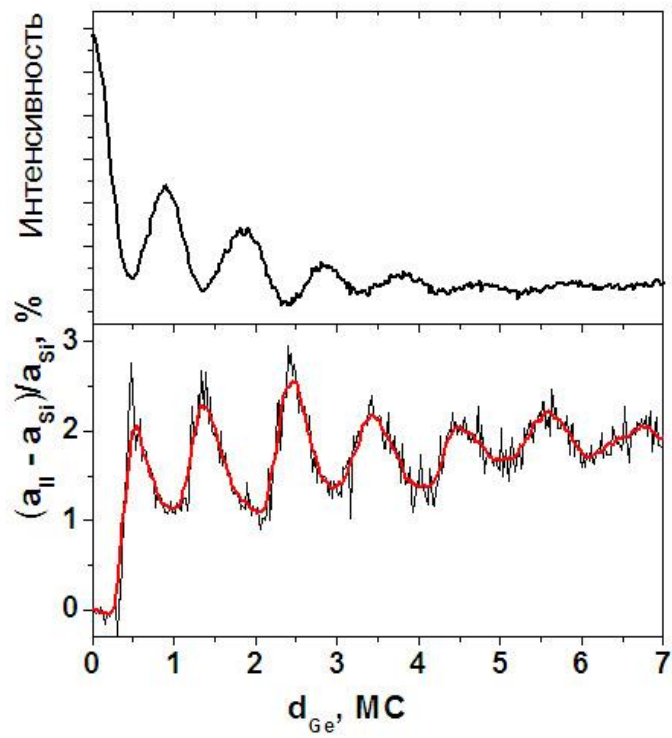


Рис. 3.4. Изменение интенсивности зеркального рефлекса и параметра поверхностной ячейки в процессе осаждения.

Проведя серию экспериментов при различных температурах в диапазоне 300-700°C с шагом в 25°C, получены следующие результаты для изменения интенсивности зеркального рефлекса:

при низких температурах 300-450°C наблюдаются осцилляции, характерные для двумерно-островкового механизма роста, описанного выше;

начиная с 450 до 525°C происходит одновременно двумерно-островковый рост и рост за счёт движения ступеней;

выше 525°C доминирующим оказывается рост посредством движения ступеней, что вызвано увеличением длины миграции адатомов, которые преодолевают барьер на краю ступени и встраиваются в нее.

Рисунок 3.5 иллюстрирует изменение интенсивности зеркального рефлекса в области

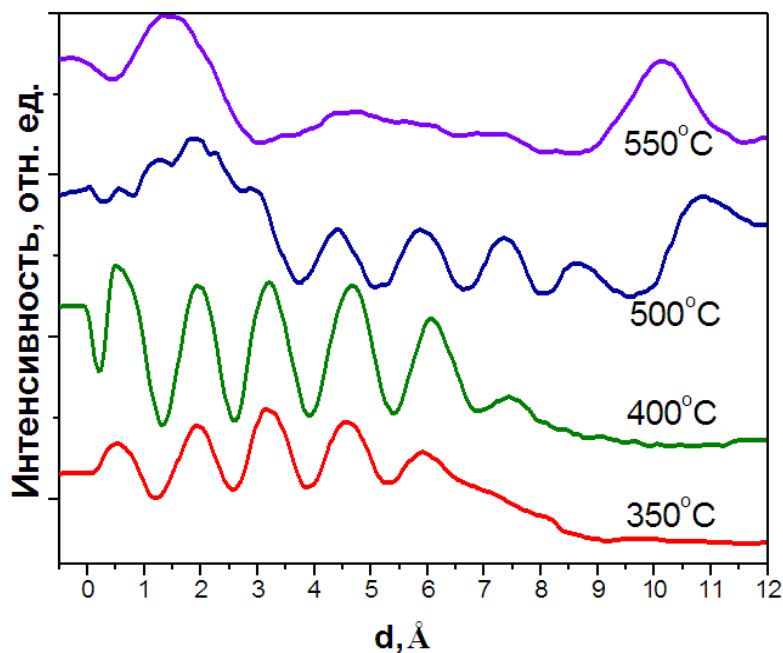


Рис. 3.5. Последовательность зависимостей интенсивности зеркального рефлекса от толщины пленки Ge в области температур 350-550°C.

температур, описанных выше. С увеличением температуры выше 500°C наблюдается затухание осцилляций зеркального рефлекса, связанное с изменением механизма двумерного роста с двумерно-островкового роста к росту за счет движения ступеней.

С ростом толщины осаждаемого слоя растут упругие напряжения, вызванные рассогласованием параметров решётки Si и Ge. Начиная с некоторого критического значения толщины, происходит переход 2D-3D, при этом часть напряжений релаксирует, что является энергетически выгодным, так как понижается свободная энергия системы. Момент перехода 2D-3D определяется следующим образом: 1) из дифракционной картины определяется профиль интенсивности вдоль вертикальной линии между стрелками, показанными на рис. 3.6 (а) и (б). Профиль интенсивности меняется с толщиной пленки Ge, начиная с нулевой толщины (рис. 3.6 (а)) до 11 МС (рис. 3.6 (б)); 2) Затем берется профиль интенсивности вдоль горизонтальной линии (красная линия на рис. 3.6 в), которая проходит по рефлексу от hut-островков. Путем построения касательной к кривой на участке резкого возрастания интенсивности рефлекса (рис. 3.6 г) находится критическая толщина смачивающего слоя, при которой происходит переход от роста псевдоморфного слоя к росту hut-островков. Метод построения касательной использовался в работе [9] и также может быть применен и для перехода hut-dome.

Таким образом, 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 3.7 [A2]. 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 [167, 168, 169]. 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 нестабильности смачивающего слоя Ge, вызванной упругими напряжениями.

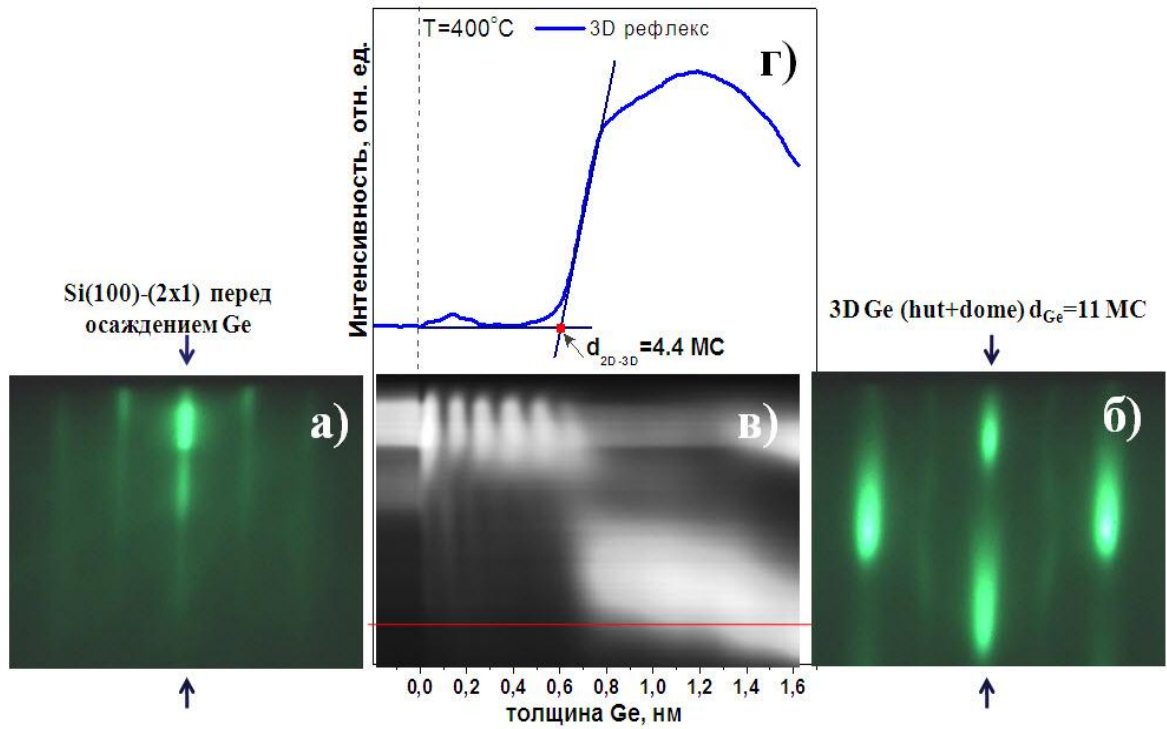


Рис. 3.6. (а) Картина ДБЭ от поверхности Si(100) со сверхструктурой (2x1) до осаждения Ge (стрелками указано направление, в котором снимается профиль интенсивности). (б) Картина ДБЭ от пленки Ge толщиной 11 МС на Si(100) (стрелками также показана линия, вдоль которой снимается профиль интенсивности). (в) Изменение профиля интенсивности дифракции электронов в процессе осаждения Ge. Горизонтальной прямой (красная линия) отмечен профиль, проходящий в направлении перехода 2D-3D. (г) Развертка профиля, соответствующего началу перехода 2D-3D. Определение момента перехода 2D-3D осуществляется путем построения касательной к графику интенсивности от толщины пленки Ge.

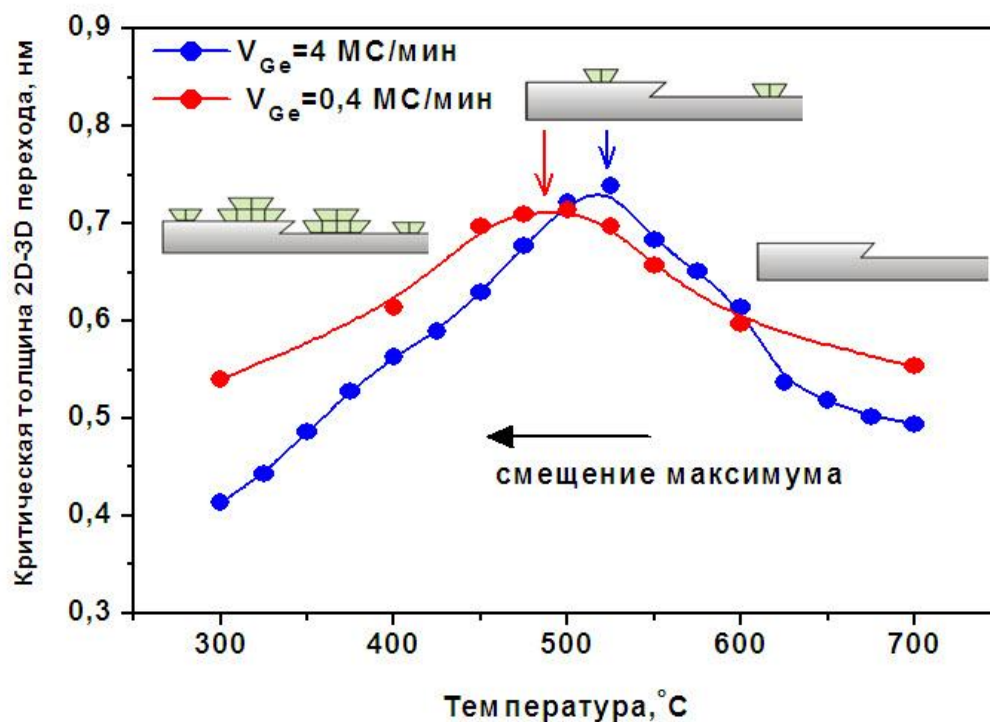


Рис. 3.7. Зависимость критической толщины пленки для перехода 2D-3D от температуры и скорости роста. Над графиками схематично показаны механизмы двумерного роста, описанные в тексте диссертации.

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 [164, 170, 171] 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 3.8. Уменьшение критической толщины для перехода hut-dome с

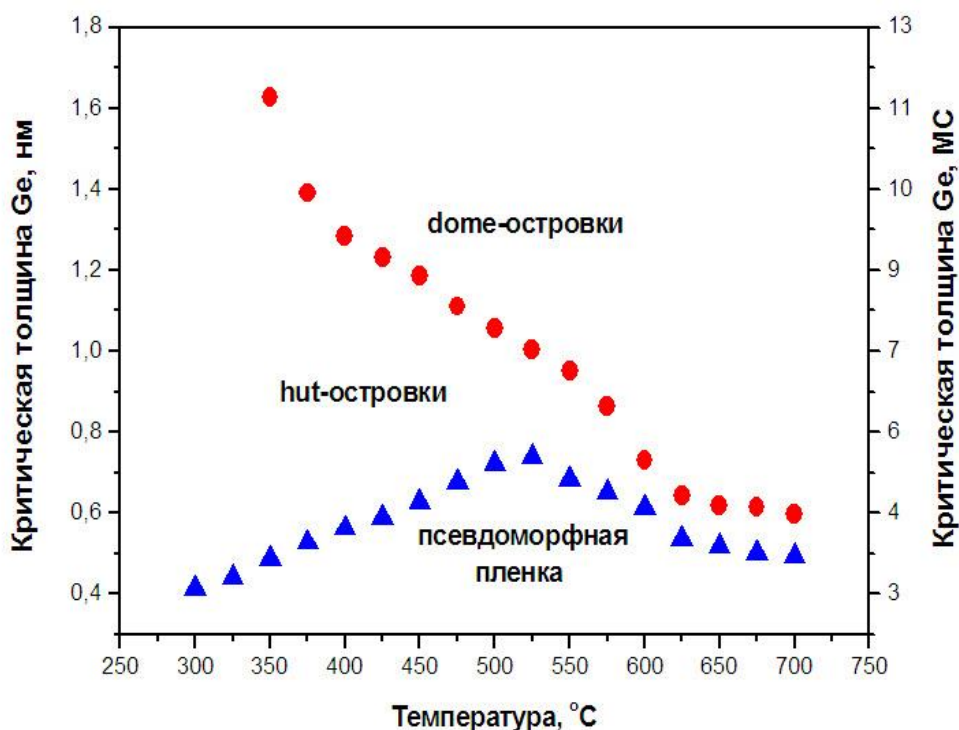


Рис. 3.8. Температурные зависимости критической толщины слоя Ge на Si(100) для переходов 2D-3D и hut-dome, полученные для скорости осаждения Ge равной 4 МС/мин.

повышением температуры роста объясняется уменьшением барьера образования dome-островков вследствие увеличения энтропии. Этот фактор обсуждается во введении к данной главе. 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 [172] для hut-островков.

Особый интерес для обсуждения представляет немонотонная температурная зависимость критической толщины перехода 2D-3D. Описанная выше модель, основанная на смене механизмов роста, далеко не в полной мере охватывает все факторы, которые сказываются на немонотонном поведении этой зависимости. В работе [173] предлагается теоретическая модель перехода 2D-3D, основанная на рассмотрении проницаемости ступени при диффузии адатомов и исследовании влияния проницаемости на критическую толщину перехода 2D-3D в терминах степени покрытия поверхности $\theta(T)$ (количество осажденного вещества в монослоях) и времени ожидания появления зародыша. Увеличение времени зародышеобразования с увеличением температуры в низкотемпературной области связывается с понижением проницаемости ступени вследствие увеличения на ней концентрации равновесных изломов, которые выступают в качестве стоков адатомов. Тогда как в высокотемпературной области уменьшение степени покрытия или времени зародышеобразования с увеличением температуры обусловлено увеличивающейся частотой отрыва атомов от 2D островка на его поверхность. В области низких температур, на основе экспериментальных данных [167], основной движущей силой формирования островков выступает шероховатость поверхности, которая уменьшается с увеличением температуры. Фасетка {105} для hut-островков главным образом формируется в углублениях и канавках структуры $M \times N$, а также вблизи ступеней. Появление углублений является дополнительным механизмом релаксации напряжений и позволяют решетке Ge расширяться в плоскости роста, таким образом, локально ослабляя напряжения. Ямки (углубления), как было предсказано Tersoff and LeGoues [161], являются стабильными структурами и экспериментально обнаружены Гольдфарбом и др. [174-176]. Присутствие ямок может усиливаться карбидами или дефектами в границе раздела Ge/Si, причем, границы ямок служат предпочтительными местами для зарождения островков [169, 175]. В области высоких температур обнаружено, что островки начинают появляться безбарьерно из квазипериодического массива эшелонов [177, 178] при содержании Ge $x \leq 0.6$, что имеет место с учетом перемешивания, которое активно включается при температурах выше 600°C.

На основе проведенных исследований и анализа установленных зависимостей можно выделить следующие **результаты и выводы:**

1. Установлена зависимость критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome в диапазоне температур 300-700°C. Немонотонная зависимость для перехода 2D-3D объясняется сменой механизма двумерного роста от двумерно-островкового к механизму движения ступеней. С уменьшением скорости в 10 раз от 4МС/с до 0.4МС/с немонотонное поведение зависимости перехода от смачивающего слоя к hut-островкам сохраняется, при этом точка экстремума смещается в низкотемпературную область, что связано с увеличением длины миграции адатомов Ge и, таким образом, смена механизмов двумерного роста наблюдается раньше.
2. На основе полученной кинетической диаграммы роста пленки Ge на Si(100) показано влияние температуры на начало появления hut- и dome-островков. В области низких температур 300-500°C на зарождение hut-островков в значительное степени сказывается наличие шероховатости поверхности, тогда как в области высоких температур выше 500°C формирование островков может быть безбарьерным. Для перехода hut-dome существенным является анизотропия поверхностной энергии между гранью островка и поверхностью смачивающего слоя. Низкотемпературная область характеризуется большей эффективной толщиной пленки Ge для перехода hut-dome, так как hut-островки более благоприятны, имея слабое отличие поверхностной энергии граней Ge(105) и Ge(100). Увеличение температуры повышает энтропию и происходит снижение барьера на переход hut-dome.

Глава 4. Начальные стадии роста гетерокомпозиций Ge/GeSi/Si, Ge/GeSi/Ge и GeSi/Si

4.1. Введение

Важной задачей в рамках диссертационной работы 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. Для установления критической толщины перехода от двумерного роста $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ к трехмерному для данного содержания Ge и температуры роста были проанализированы имеющиеся литературные данные по исследованию морфологии пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. 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 [179]. 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 рис. 4.1 [180]. Matthews and Blakesley определили равновесную критическую толщину $d_{\text{МВ}}$ для формирования дислокаций. Эти величины хорошо согласуются с экспериментальными результатами, полученными при высокой температуре роста ($T \geq 750^\circ\text{C}$). При меньших температурах становятся важны кинетические ограничения, учтенные в модели избыточных напряжений [181]. 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 $d_{\text{МВ}}$ [182]. 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.

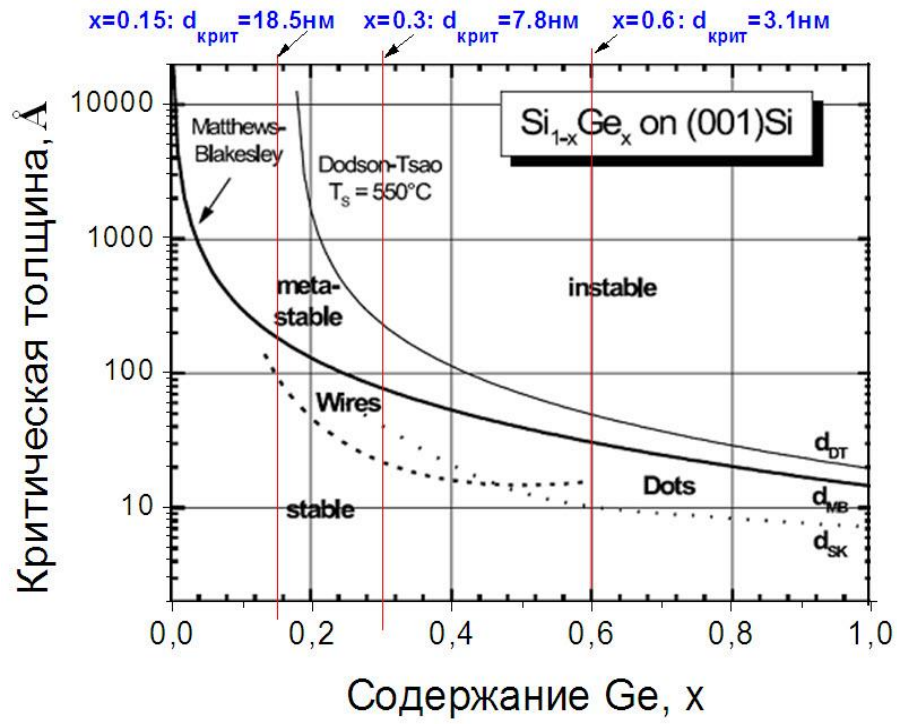


Рис. 4.1. Критическая толщина напряженных $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слоев на $\text{Si}(001)$ в зависимости от содержания Ge. Нахождение критических толщин введения дислокаций ($d_{\text{крит}}=185\text{\AA}$, $78\text{\AA}$, $31\text{\AA}$, - для $x=0.15$, 0.3 , 0.6 , соответственно) по кривой Matthews и Blakesley 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 [179].

В работе [183] проведено систематическое исследование морфологии $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ слоев ($0.15 < x < 0.5$) в течение роста и отжига при температуре 550°C . Показано, 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 (рис. 4.2).

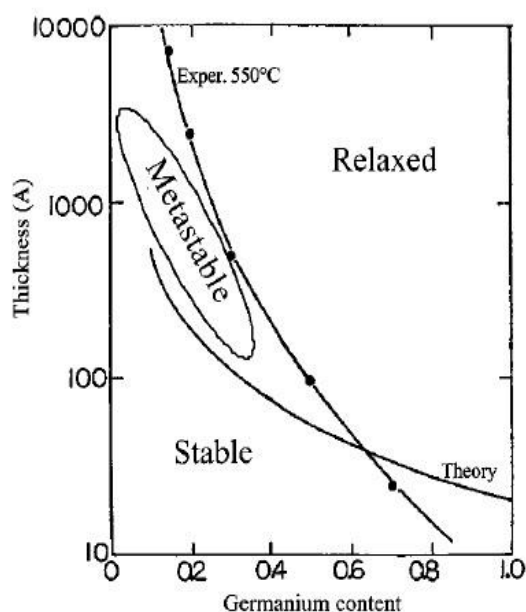


Рис. 4.2. Схематичный вид различных состояний пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (напряженного, метастабильного и релаксированного), как функция толщины и содержания Ge [183].

Эволюция морфологии метастабильных $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ слоев может проходить в трех режимах, зависящих от рассогласования параметров решетки и толщины пленки. В первом режиме при небольших несоответствиях и толщинах наблюдается морфология поверхности, напоминающая наличие слабовыраженных островков в виде скопления эшелонов ступеней. Увеличение толщины приводит к росту и вытягиванию таких островков вдоль направлений

[100] и [010]. Они имеют очень маленькое отношение высоты к основанию ~ 0.03 , соответствующее *pyre*-пирамидам, которые наблюдались не только для слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с небольшим несоответствием, но и для чистого Ge на Si [153, 184]. При более высоких несоответствиях ($\epsilon \sim 1.2\%$, $x \sim 0.3$) формируются *hut*-островки. Во втором режиме ($\epsilon > 1.2\%$) могут сосуществовать *hut*-островки и *dome*-островки, тогда как в третьем режиме (например, $\epsilon = 2.1\%$, $x = 0.5$, толщина пленки 15 нм) присутствует бимодальное распределение *dome*-островков по размерам, которое соответствует островкам когерентным с подложкой и островкам с дислокациями.

Несмотря на огромное количество работ по росту $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, большинство из них направлено на получение релаксированных буферных слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на Si толщиной, существенно превышающей критическую толщину введения дислокаций [185, 186, 187, 188]. Высококачественные релаксированные слои $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ служат в качестве «виртуальных подложек» для роста на них, например, полевых МОП транзисторов (металл-оксид-полупроводник) с напряженным Si [189] и могут использоваться для интеграции приборов на основе материалов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [190]. В диссертационной работе фигурирует критическая толщина перехода 2D-3D пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, которая заведомо меньше критической толщины введения дислокаций, причем, пленка находится в псевдоморфном бездислокационном состоянии. Помимо получения псевдоморфных бездислокационных пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, необходимо было изучить влияние предосажденного псевдоморфного слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на морфологию верхней пленки Ge с возможностью создания структур $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Ge}/\text{Si}$ во всем диапазоне составов и при толщине $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, соответствующей области двумерного роста. В работе [191] представлены результаты исследований по росту Ge на предосажденном слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ для высокой температуры роста 700°C и низкого содержания Ge в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0.15, 0.2$). Тем не менее, высокая температура усложняет процесс получения массива *hut*-островков размером порядка 10 нм, соответствующих квантовым точкам, и момент определения перехода 2D-3D. Особый интерес представляет температура роста вблизи 500°C , поскольку при этой температуре можно получить высокую плотность островков Ge в

форме hut-островков, слабо сказывается эффект перемешивания и формируется достаточно качественная структура поверхности.

Структура поверхности псевдоморфного слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, выращиваемого на Si, схожа с той, что обсуждалась в первой главе в случае роста чистого Ge. В работах [10, 11] методами ДМЭ и СТМ наблюдалась реконструкция поверхности $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от (2×1) в $(2 \times N)$ ($N > 8$) для $x \leq 0.2$. Результаты, касающиеся сверхструктуры $(2 \times N)$ для псевдоморфных слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при $x > 0.2$, в литературе практически не представлены. Таким образом, одна из задач диссертации заключается в изучении сверхструктуры $(2 \times N)$ и периода N в широком диапазоне состава, толщины $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ и температуры роста. В отличие от метода СТМ, анализ ДБЭ, используя видеокамеру, позволяет измерять среднее значение числа N с большой площади поверхности непосредственно в процессе роста. Это является большим преимуществом в связи с экономией времени расчета среднего числа N по сравнению с методом СТМ, так как не приходится вести подсчет периода N в сверхструктуре $(2 \times N)$ между каждой парой вакансионных линий, которые проходят поперек димерных рядов и, вообще говоря, не являются прямыми линиями, поэтому переходя от одного димерного ряда к другому или от одной пары вакансионных линий к другой паре линий, число N может меняться. Отсюда подсчет среднего числа N методом СТМ является достаточно трудоемкой задачей в отличие от метода ДБЭ.

4.2. Исследование роста Ge на поверхности слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$

Наличие заранее осаждённого слоя твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ меняет критическую толщину Ge, растущего на поверхности $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, для морфологических переходов 2D-3D и hut-dome в сторону её уменьшения ввиду наличия дополнительной запасённой упругой энергии в слое твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. При одной и той же толщине германия $d_{\text{Ge}} = 11 \text{ \AA}$, в случае роста Ge на Si, на поверхности присутствуют только hut-островки (рис. 4.3 б), тогда как при росте Ge на $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ уже наблюдается сосуществование hut и dome-островков (рис. 4.4 б). На рис. 4.4 представлены дифракционные картины для процентного содержания германия в твёрдом растворе 30 %, $T = 500^\circ \text{C}$ и толщине слоя $d_{\text{GeSi}} = 10 \text{ \AA}$. Увеличивая толщину плёнки d_{GeSi} , время появления островков обоих типов продолжает уменьшаться (рис. 4.5).

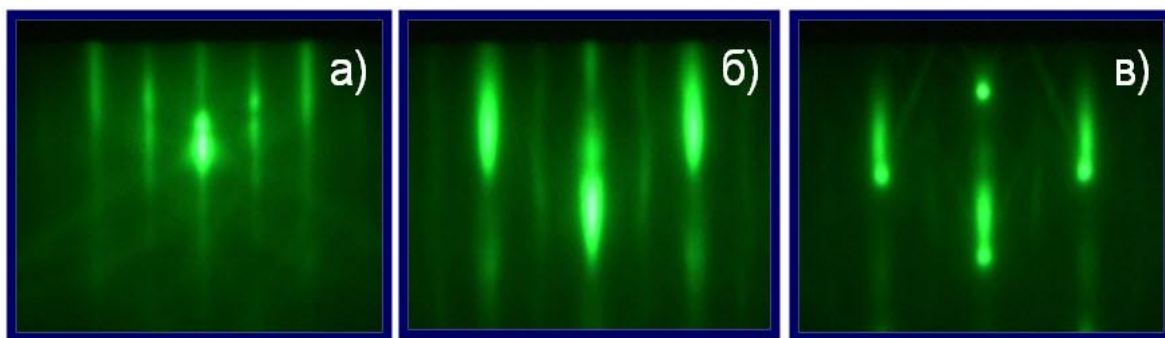


Рис. 4.3. Дифракционные картины при осаждении Ge на Si: (а) начальная картина ДБЭ от поверхности Si(100)-(2x1); (б) картина ДБЭ от поверхности смачивающего слоя Ge с массивом hut-островков ($d_{\text{Ge}} = 11\text{\AA}$); (в) картина ДБЭ от поверхности смачивающего слоя с массивом hut и dome-островков ($d_{\text{Ge}} = 17\text{\AA}$).

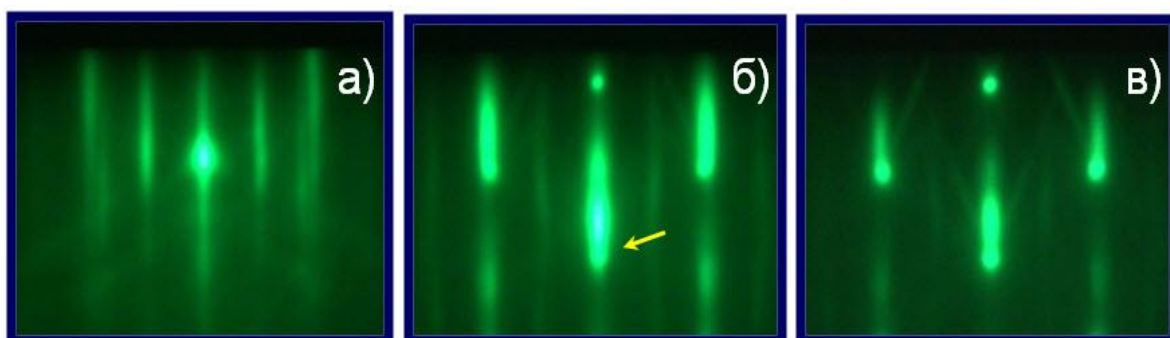


Рис. 4.4. Дифракционные картины при осаждении Ge на $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$: (а) начальная картина ДБЭ от поверхности $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ ($d_{\text{GeSi}} = 10\text{\AA}$); (б) картина ДБЭ от поверхности смачивающего слоя Ge с массивом hut и dome-островков ($d_{\text{Ge}} = 11\text{\AA}$), стрелкой указан рефлекс от dome-островков; (в) картина ДБЭ от поверхности смачивающего слоя с массивом hut и dome-островков ($d_{\text{Ge}} = 17\text{\AA}$).

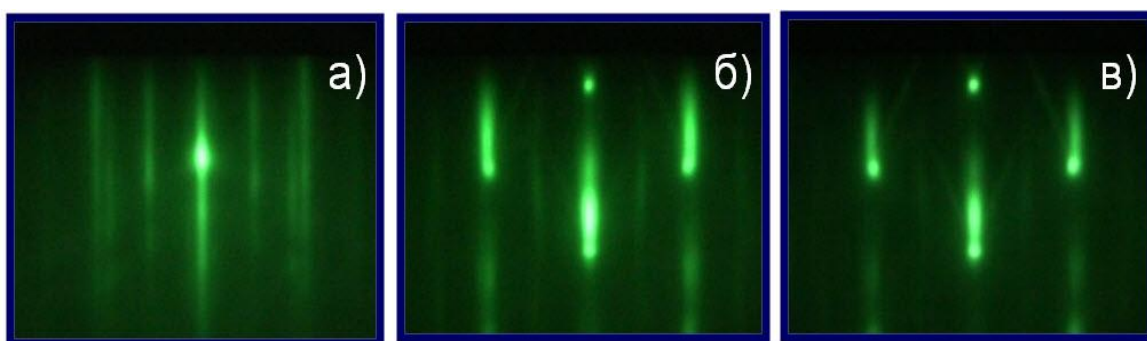


Рис. 4.5. Дифракционные картины при осаждении Ge на $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$: (а) начальная картина ДБЭ от поверхности $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ ($d_{\text{GeSi}} = 20\text{\AA}$); (б) картина ДБЭ от поверхности смачивающего слоя Ge с массивом hut и dome-островков ($d_{\text{Ge}} = 11\text{\AA}$); (в) картина ДБЭ от поверхности смачивающего слоя с массивом hut и dome-островков ($d_{\text{Ge}} = 17\text{\AA}$).

Толщина упруго напряженного слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в процессе роста увеличивается до критической толщины введения дислокаций, рассчитанной по кривой Matthews and Blakesley [179]. В зависимости от состава будет меняться критическая толщина введения дислокаций, а также критические толщины для переходов 2D-3D и hut-dome. С ростом толщины осаждаемого слоя Ge растут упругие напряжения, вызванные рассогласованием параметров решётки Ge и $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Начиная с некоторого критического значения толщины происходит переход 2D-3D при этом часть напряжений релаксирует, что является энергетически выгодным, так как понижается свободная энергия системы, затем, происходит ещё один структурный переход к dome-островкам. Момент перехода 2D-3D и hut-dome определяется по резкому увеличению интенсивности рефлекса от трёхмерного объекта, проходящего в направлении зеркального рефлекса на дифракционной картине (рис. 4.6). Точное значение критической толщины соответствующих переходов определяется построением касательной к графику

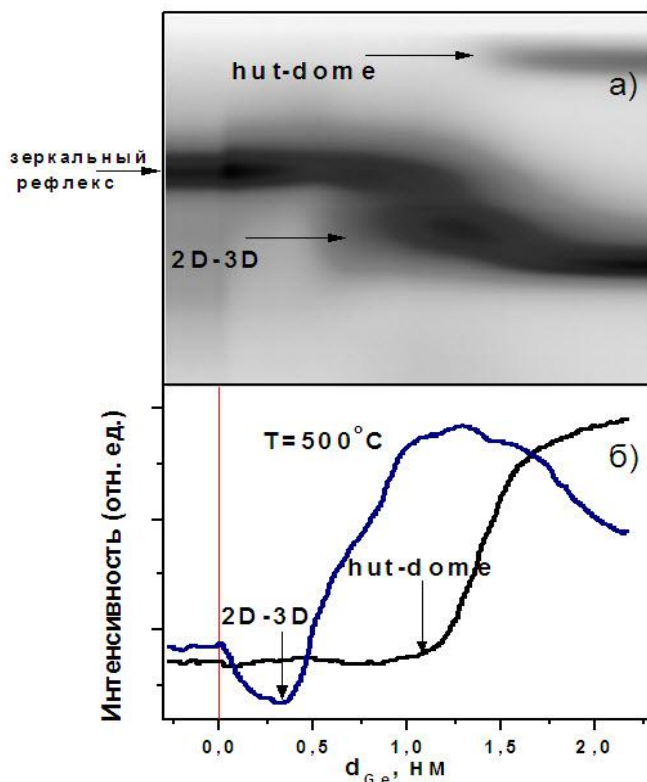


Рис. 4.6. (а) Изменение интенсивности профиля дифракционной картины, проходящего в направлении зеркального рефлекса в процессе осаждения Ge ($T=500^\circ\text{C}$). (б) Зависимости интенсивности профилей от толщины Ge, взятые в направлениях появления переходов 2D-3D и hut-dome и указанные стрелками на рисунке а).

интенсивности профиля от толщины растущего германия на поверхности $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Проходя весь диапазон выбранных толщин плёнки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ до критической толщины введения дислокаций и варьируя содержание германия x в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, находим критические толщины Ge для переходов 2D-3D и hut-dome.

Полученные зависимости критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome от толщины слоя твёрдого раствора $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ представлены на рис. 4.7 [A3-A5]. Наблюдаются нелинейные зависимости критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome, спадающие с увеличением толщины $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ и выходящие на насыщение. Такое поведение может объясняться влиянием упругих напряжений, накапливаемых в слое твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ и пленке осаждаемого Ge. Дополнительные упругие напряжения в пленке твердого раствора индуцируют метастабильное состояние поверхности. Вклад в усиление или уменьшение метастабильности контролируется толщиной пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. С увеличением толщины пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ для одного и того же состава Ge происходит

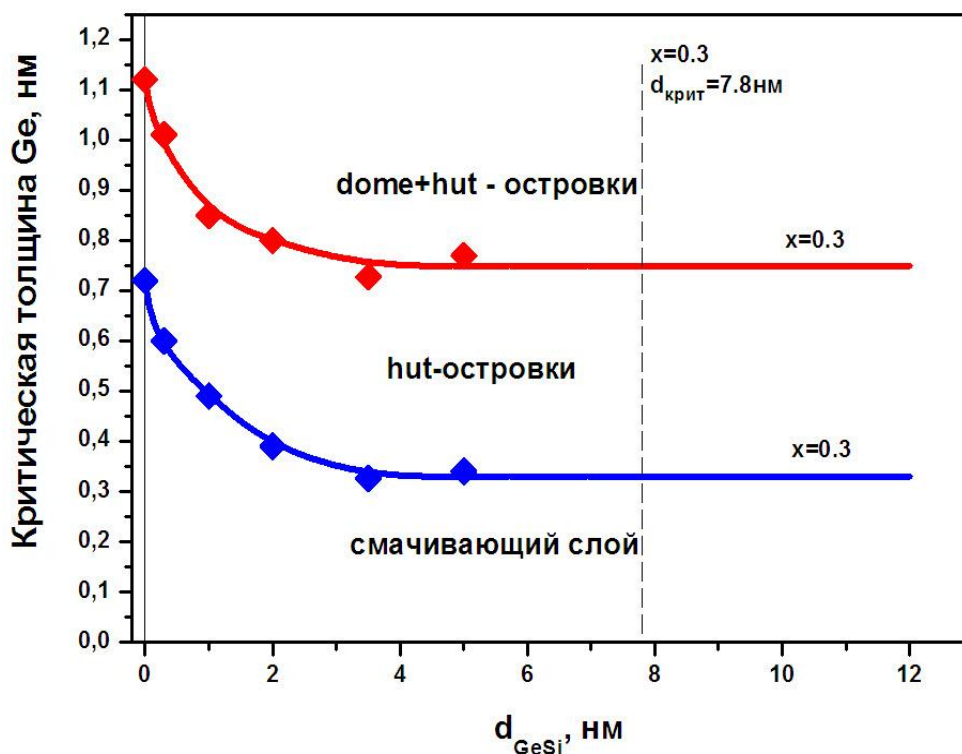


Рис. 4.7. Зависимости критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome от толщины слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при содержании Ge в $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ $x=0.3$.

уменьшение критических толщин, так как происходит усиление влияния напряжений. Значение критической толщины в конце концов выходит на насыщение.

Расчет плотности упругой энергии, накопленной в слое твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в виду имеющихся напряжений, для модели кубических кристаллов дает [192]:

$$W = \frac{1}{2} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} =$$

$$= \frac{1}{2} (C_{1111}(e_{11}^2 + e_{22}^2 + e_{33}^2) + 2C_{1122}(e_{11}e_{22} + e_{11}e_{33} + e_{33}e_{22}) + 4C_{2323}(e_{23}^2 + e_{13}^2 + e_{12}^2)) \quad (1)$$

В нашем случае плосконапряженного псевдоморфного слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ и плоскости подложки типа (100) тензор деформаций e_{ij} - диагональный, его компоненты связаны между собой соотношениями: $e_{11} = e_{22} = -\varepsilon$; $e_{33} = \varepsilon \frac{2C_{1122}}{C_{1111}}$. Отсюда следует, что:

$$F_{elas} = \left(C_{1111} \left(1 + 2 \left(\frac{C_{1122}}{C_{1111}} \right)^2 \right) + C_{1122} \left(1 - 4 \left(\frac{C_{1122}}{C_{1111}} \right) \right) \right) \varepsilon^2 d_{\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}} \quad (2)$$

Используя известные значения C_{1111} , C_{1122} для Ge и Si, можно рассчитать эти же параметры модулей упругости для твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в линейном приближении по Вегарду ($C_{1111} = 128.5 \text{ ГПа}$, $C_{1122} = 48.3 \text{ ГПа}$ – для Ge и $C_{1111} = 165.8 \text{ ГПа}$, $C_{1122} = 63.9 \text{ ГПа}$ – для Si).

Выражение (2) можно переписать в более простом виде:

$$F_{elas} = \left(C_{11} + C_{12} - 2 \left(\frac{C_{12}}{C_{11}} \right)^2 \right) \varepsilon^2 d_{\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}}, \quad (3)$$

где $C_{11} = C_{1111}$, $C_{12} = C_{1122}$.

Сравнение экспериментально полученных зависимостей перехода 2D-3D пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ выполнено из рассмотрения уравнения баланса:

$$\Delta F = \Delta F_{elas} + \Delta F_{surf} = 0, \quad (4)$$

ΔF – изменение полной энергии системы, ΔF_{elas} - изменение упругой энергии при переходе от двумерного псевдоморфного слоя к пирамидальному островку, ΔF_{surf} - изменение при этом поверхностной энергии. В работе V.G. Dubrovskii et al. [193] представлена модель, исходя из которой:

$$\Delta F_{\text{elas}} = -(1 - z(\theta)) \cdot F_{\text{elas}}, \Delta F_{\text{surf}} = \left[\frac{\gamma(d_{\text{Ge}}, \theta)}{\cos \theta} - \gamma(d_{\text{Ge}}, 0) \right] \cdot L^2, \quad (5)$$

где $z(\theta)$ - коэффициент остаточной упругой энергии островка, $\theta = 11^\circ$ - контактный угол, $\gamma(\theta)$ - поверхностная энергия для наклонной грани, $\gamma(0)$ - то же для плоской поверхности, L - длина основания островка. При этом нами дополнительно учтена зависимость поверхностной энергии от содержания Ge, а также от деформации в линейном приближении:

$$\gamma_{\text{GeSi}} = \gamma_{\text{Si}}(\varepsilon = 0) \cdot (1 - x) + \gamma_{\text{Ge}}(\varepsilon = 0) \cdot x - \alpha \cdot \varepsilon, \quad (6)$$

где $\gamma_{\text{Si}}(\varepsilon = 0) = 87.1 \frac{\text{meV}}{\text{\AA}^2}$, $\gamma_{\text{Ge}}(\varepsilon = 0) = 66.5 \frac{\text{meV}}{\text{\AA}^2}$. В суммарную поверхностную энергию от толщины пленки включен вклад взаимодействия пленки и подложки:

$$\gamma(d_{\text{Ge}}) = \gamma_{\text{Ge}} \cdot \left(1 + \left(\frac{\gamma_{\text{GeSi}}}{\gamma_{\text{Ge}}} - 1 \right) \cdot e^{-\frac{d_{\text{Ge}}}{\delta}} \right), \quad (7)$$

где δ - масштаб взаимодействия, взятый из работы [163], равен 5 МС. Для определения критической толщины пленки d_{Ge} , осаждаемой на пленку $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, из уравнения баланса для суммарной энергии системы получим трансцендентное уравнение:

$$0.02 \cdot \gamma_{\text{Ge}} \cdot \left(1 + \left(\frac{\gamma_{\text{GeSi}}}{\gamma_{\text{Ge}}} - 1 \right) \cdot e^{-\frac{d_{\text{Ge}}}{\delta}} \right) = (1 - z(\theta)) \cdot (C_{\text{GeSi}} \cdot \varepsilon^2 \cdot d_{\text{GeSi}} + C_{\text{Ge}} \cdot \varepsilon^2 \cdot d_{\text{Ge}}), \quad (8)$$

C_{Ge} , C_{GeSi} - модули упругости Ge и GeSi, соответственно. Меняя толщину слоя твердого раствора, можно определить при этом критическую толщину пленки Ge. Поверхностная энергия $\gamma(d_{\text{Ge}}, \theta) = \gamma(d_{\text{Ge}}, 0)$, что показано в статье Guang-Hong Lu и Feng Liu [163]. Остаточная упругая энергия в островке, основываясь на работе G. Vastola et al. [194], составляет 80 %. Обычно берут 70 %, не рассматривая тот факт, что 12 % распределяется в подложку и на изменении суммарной энергии не сказывается, таким образом, $z(11^\circ) = 0.8$. Результаты расчета представлены на рис. 4.8 в сравнении с экспериментальной зависимостью перехода 2D-3D. Теоретическая кривая проходит ниже экспериментальной и это связано с тем, что теория не учитывает кинетические ограничения, посредством которых критическая толщина может принимать большие значения. При толщине слоя GeSi равной 50 Å расчет дает нулевое значение пленки Ge. Такое поведение связано с тем, что при

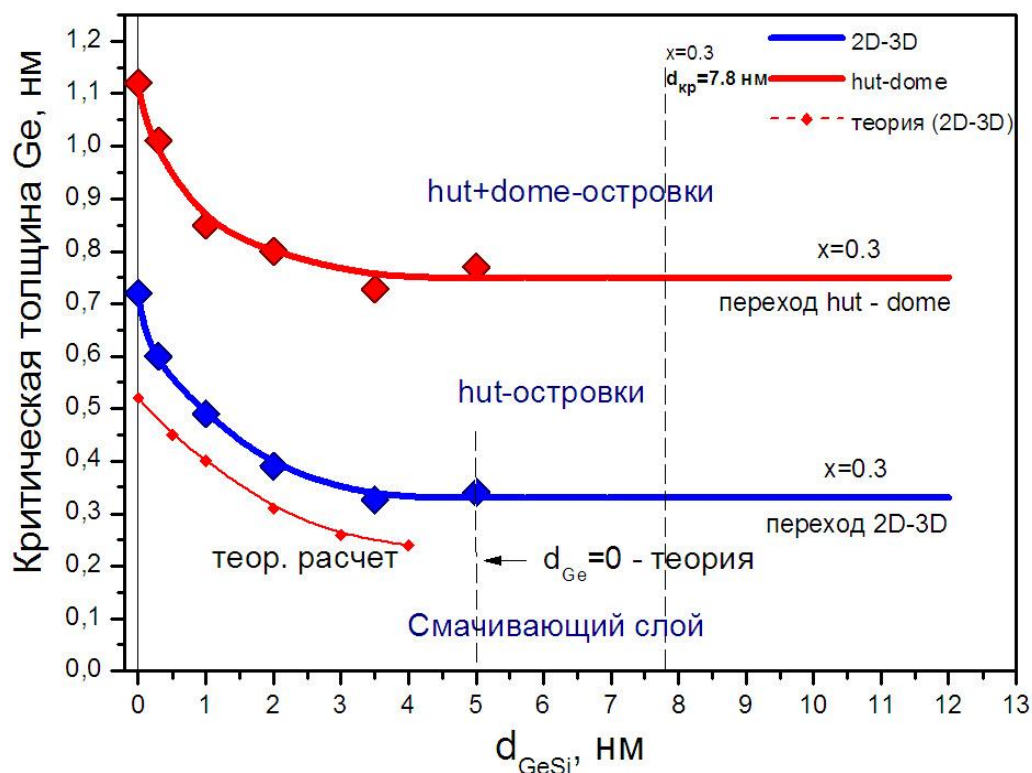


Рис. 4.8. Зависимости критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome от толщины слоя $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$. Пунктирной линией показана теоретическая зависимость критической толщины Ge для перехода 2D-3D.

$d_{\text{GeSi}}=50 \text{ \AA}$ происходит переход 2D-3D пленки $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$. Накопленных напряжений достаточно для того, чтобы произошел трехмерный рост и $d_{\text{Ge}}=0 \text{ \AA}$. Эксперимент не дает нулевое значение и это опять же связано с тем, что теория не учитывает кинетические ограничения, связанные с существованием барьера зародышеобразования и реконструкцией поверхности, которая вносит вклад в релаксацию напряжений при изменении сверхструктуры.

Дальнейшие эксперименты с содержанием Ge в слое твердого раствора $x=0.15$ и $x=0.6$ (рис. 4.9) 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.

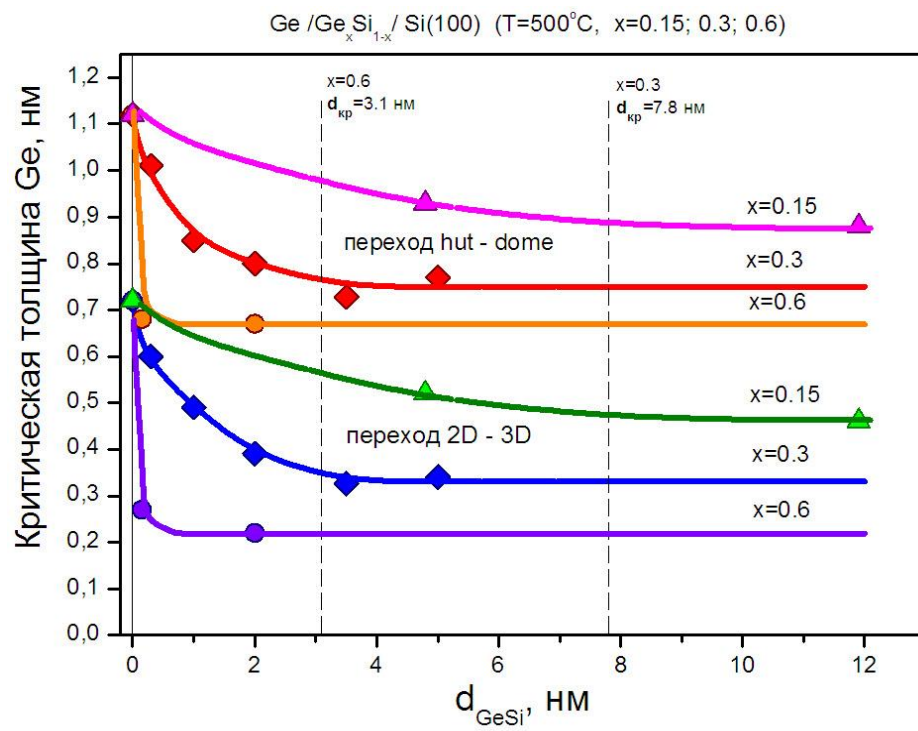


Рис. 4.9. Семейство зависимостей критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome от толщины слоя Ge_xSi_{1-x} при $x=0.15, 0.3, 0.6$.

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.

СТМ-исследования, проведенные для $x=0.3$ и d_{GeSi} с выбранными значениями d_{Ge} по рис. 4.10: 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2 нм, показывают хорошее совпадение с нашими

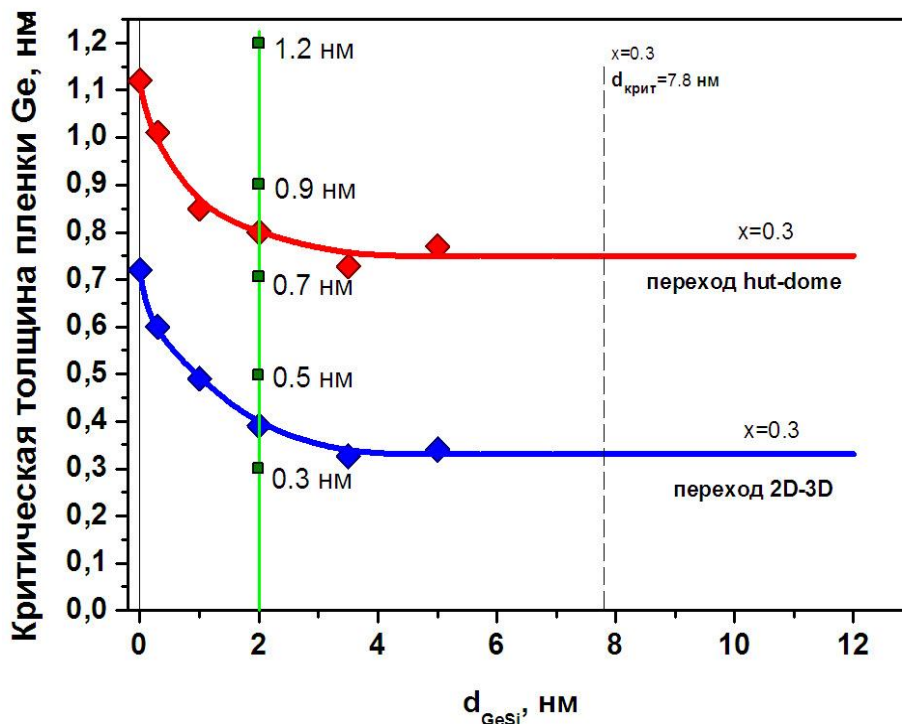


Рис. 4.10. Зависимости критической толщины пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome от толщины пленки $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$. Точками отмечены значения толщины пленки Ge, выбранные для проведения СТМ исследований: 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2 нм.

исследованиями методом ДБЭ [А6, А7]. Все СТМ-изображения (рис. 4.11, 4.12), соответствующие указанным толщинам, отображают именно то морфологическое состояние поверхности, куда попадают значения на рис. 4.10. На рис. 4.11 и рис. 4.12 наблюдается последовательный переход: появление hut-островков (плотность $n=1.85 \cdot 10^{11} \text{см}^{-2}$, средний размер $R=11$ нм), $d_{\text{Ge}}=0.5 \text{нм}$; увеличение их плотности ($n=1.9 \cdot 10^{11} \text{см}^{-2}$, $R=11.8 \text{нм}$), $d_{\text{Ge}}=0.7 \text{нм}$; начало появления dome-островков ($n=6.25 \cdot 10^8 \text{см}^{-2}$, $R=24 \text{нм}$), $d_{\text{Ge}}=0.9 \text{нм}$, при этом наблюдается бимодальное распределение островков, для hut-островков $n=2.1 \cdot 10^{11} \text{см}^{-2}$, $R=12.7 \text{нм}$;

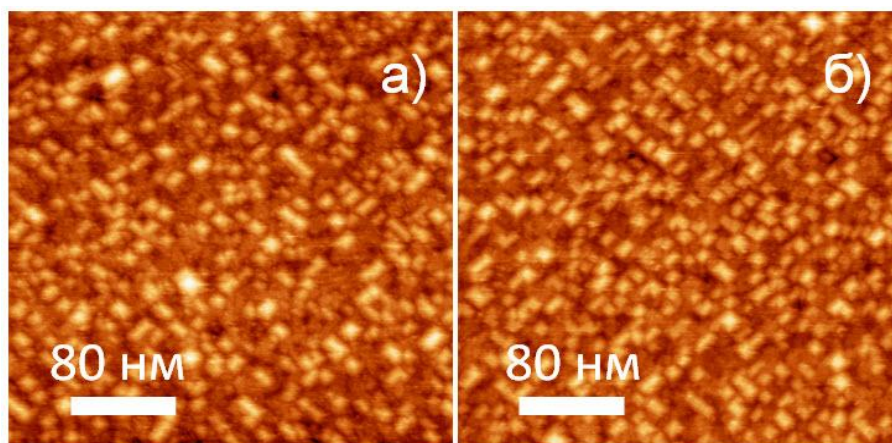


Рис. 4.11. СТМ-изображения поверхности Ge, выращенном на слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ толщиной 2 нм: толщина пленки Ge 0.5 нм (а) и 0.7 нм (б).

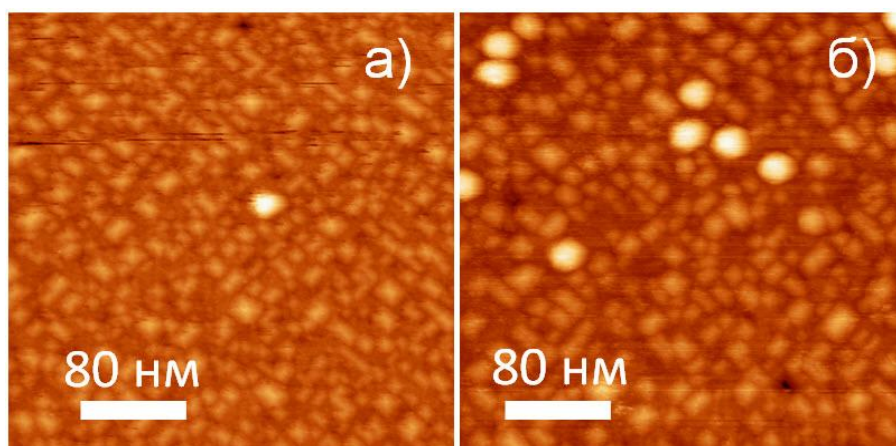


Рис. 4.12. СТМ-изображения поверхности Ge, выращенном на слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ толщиной 2 нм: толщина пленки Ge 0.9 нм (а) и 1.2 нм (б).

увеличение плотности dome-островков ($n=5.6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, $R=26 \text{ нм}$) и уменьшение плотности hut-островков, увеличение их размеров ($n=1.45 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $R=16 \text{ нм}$), $d_{\text{Ge}}=1.2 \text{ нм}$. С учетом проведенных исследований роста Ge на слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ были выбраны толщины слоев твердого раствора для получения гетероструктур $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с массивом островков Ge. При росте структур с наноструктурами Ge преимущественной для наших исследований является температура подложки 500°C , потому как именно она является наиболее оптимальной для получения островков, выступающих в роли квантовых точек. При этом островки Ge, растущие на поверхности двумерного сплошного слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, получают форму hut-островков. Методом СТМ микроскопии проведен анализ изменения морфологии поверхности для системы $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с разным процентным содержанием Ge в слое твердого раствора. На рис. 4.13 представлены СТМ изображения, отражающие морфологию

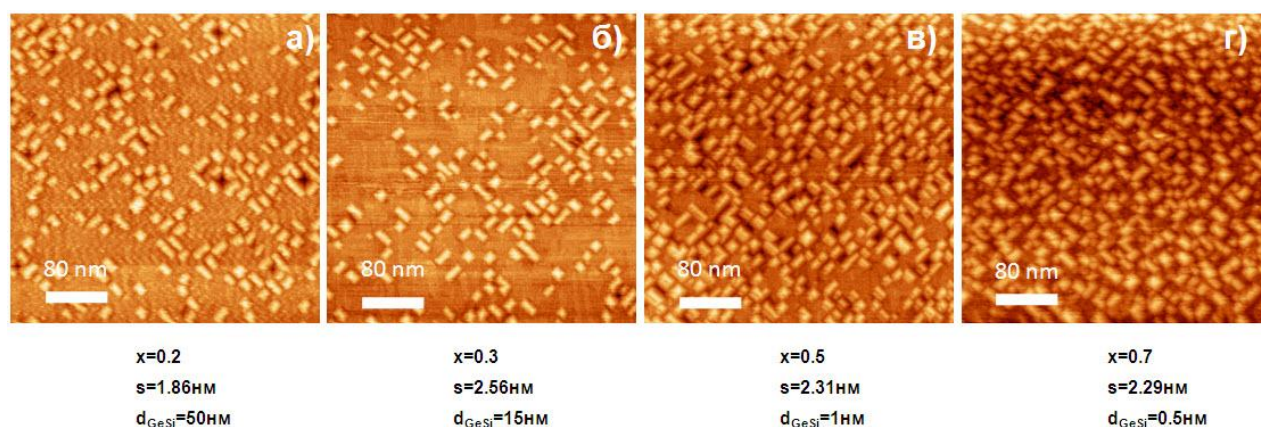


Рис. 4.13. СТМ изображения поверхности Ge для системы $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ в зависимости от содержания Ge в слое твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при $T=500^\circ \text{C}$: а) $x=0.2$, б) $x=0.3$, в) $x=0.5$, г) $x=0.7$ (s – стандартное отклонение).

поверхности пленки Ge с залегающим слоем твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ под Ge. На поверхности наблюдаются только островки в виде hut-островков, характерных по форме, плотности и размерам для островков Ge на поверхности $\text{Si}(100)$. Это свидетельствует о том, что механизм их формирования аналогичен, а наличие напряженного слоя твердого раствора оказывает основное влияние на критические толщины морфологических переходов. Однородность по размерам островков Ge составила порядка 20 %, обозначенная на рис. 4.13 через стандартное отклонение буквой s в нанометрах. Для определения влияния состава

твердого раствора на свойства массива нанокластеров Ge была построена зависимость плотности и размеров островков от содержания германия от 20% до 100%, которая представлена на рис. 4.14 [A8, A9]. Путем анализа изображений, полученных методом СТМ,

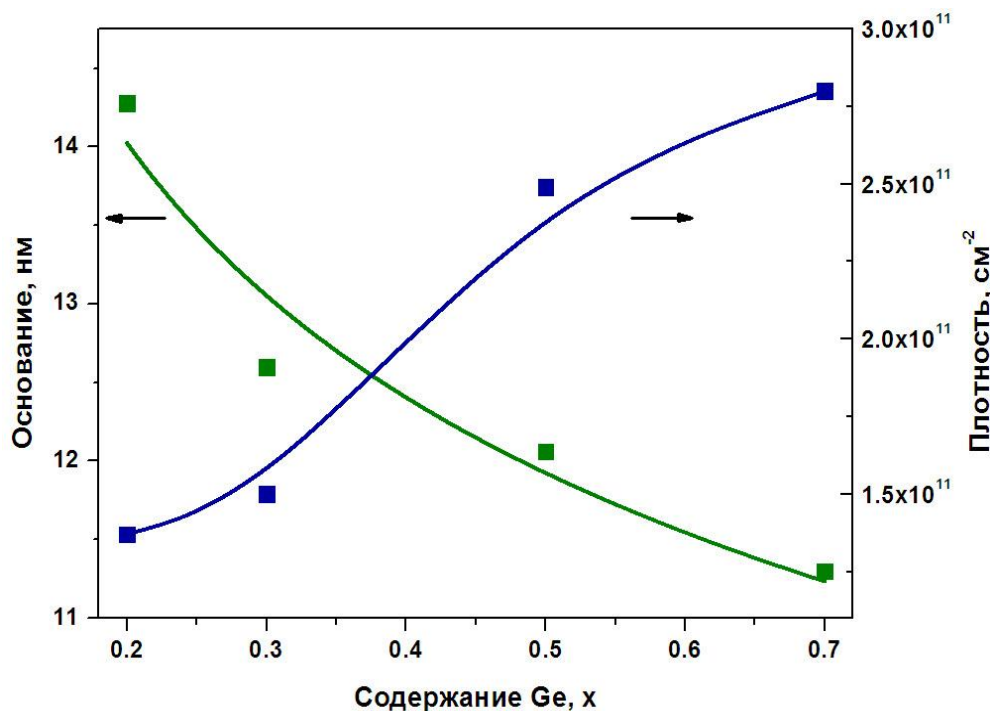


Рис. 4. 14. Зависимости плотности островков Ge и их размеров для системы Ge/Ge_xSi_{1-x}/Si от содержания Ge в слое твердого раствора Ge_xSi_{1-x} при T=500°C.

показано, что с увеличением содержания германия в слое твердого раствора плотность островков Ge увеличивается, а размер основания уменьшается. Такое поведение указывает на диффузионный характер зависимости, связанный с уменьшением коэффициента поверхностной диффузии германия при увеличении процентного содержания германия в Ge_xSi_{1-x}. Уменьшение коэффициента поверхностной диффузии Ge на поверхности Ge_xSi_{1-x} в сравнении с коэффициентом поверхностной диффузии Ge на Si определено на основе расчета в приближении закона Вегарда: $D_{\text{Ge/GeSi}(100)} = D_{\text{Ge/Ge}(100)}x + D_{\text{Ge/Si}(100)}(1-x)$. Уравнения Аррениуса для коэффициентов поверхностной диффузии $D_{\text{Ge/Ge}(100)} = 8 \cdot 10^{-2} \exp(-1.9 \text{ эВ}/kT)$ и $D_{\text{Ge/Si}(100)} = 4.3 \cdot 10^{-4} \exp(-0.73 \text{ эВ}/kT)$ взяты из [195, 196]. В работе [197] авторы обсуждают возможные причины уменьшения коэффициента поверхностной диффузии Ge, а также увеличение плотности островков в системе Ge/Ge_xSi_{1-x} с увеличением содержания Ge и

связывают это с существованием упруго напряженных доменов на поверхности слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, которые способствуют снижению длины диффузии адатомов Ge.

Двумерные псевдоморфные слои $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ нашли применение также в гетероструктурах $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Ge}$. Верхний слой Ge осаждался на поверхность слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, который покрывал нижний слой Ge с массивом hut-островков, имеющих огранку $\{105\}$. В зависимости от содержания Ge в слое твердого раствора, рельеф, создаваемый этими островками, либо

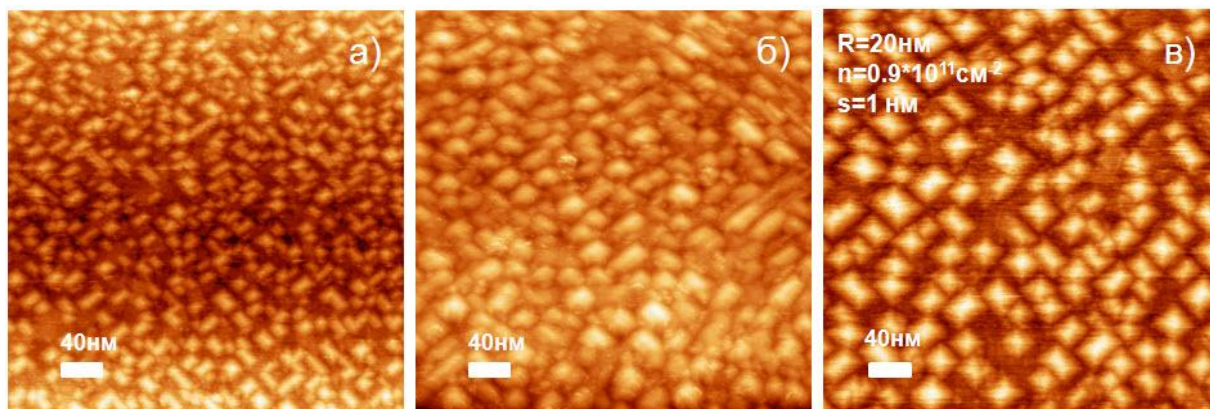


Рис. 4.15. Послойный СТМ-анализ гетероструктуры $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}/\text{Ge}$: (а) изображение СТМ нижнего слоя Ge с массивом hut-островков, (б) изображение СТМ слоя $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ толщиной 10 нм (соответствует толщине псевдоморфной пленки), (в) изображение СТМ верхней пленки Ge с массивом островков.

выглаживался, либо оставался в верхнем слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Во всем диапазоне составов изучена морфология как $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, так и верхней пленки Ge. При $x < 0.25$ наблюдается выглаживание нижнего слоя островков Ge и появление $(2 \times N)$ реконструкции, тогда как при $x > 0.25$ присутствует рельеф нижележащих островков (рис. 4.15). Плотность островков Ge в верхнем слое ниже, однако, увеличивается однородность островков по размерам до 10 %. Кроме этого, в определенном диапазоне составов обнаружено появление островков с огранкой $\{103\}$, которые идут вслед за hut-островками с огранкой $\{105\}$ и на рисунке 4.16 обозначены hut-like-островками [A10, A11]. По форме рефлексов они похожи на hut-островки, но, тем не менее отличаются плоскостью огранки, которая определялась по измерению угла на картине дифракции между направлением зеркального рефлекса и тяжами, возникшими в результате дифракции на грани фасетки.

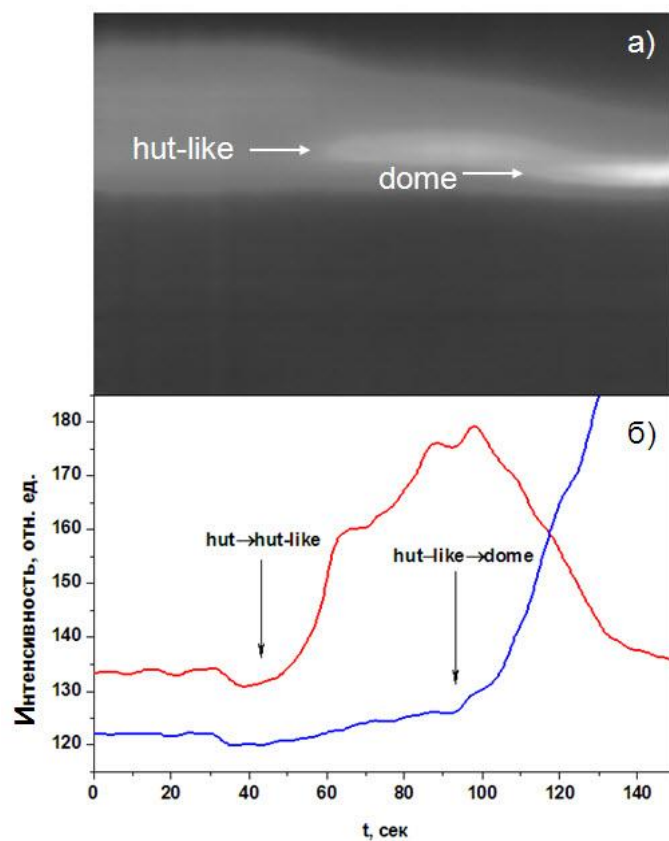


Рис. 4.16. (а) Распределение интенсивности в пространственно-временных координатах. (б) Временные зависимости интенсивности профилей, взятых в направлениях появления hut-like и dome-островков и указанных стрелками в (а).

Во всем диапазоне составов изучено изменение дифракционной картины, соответствующей росту верхнего слоя островков Ge и построена диаграмма морфологических переходов для hut и hut-like островков, переходящих в dome-островки. На рис. 4.17 показана эта диаграмма,

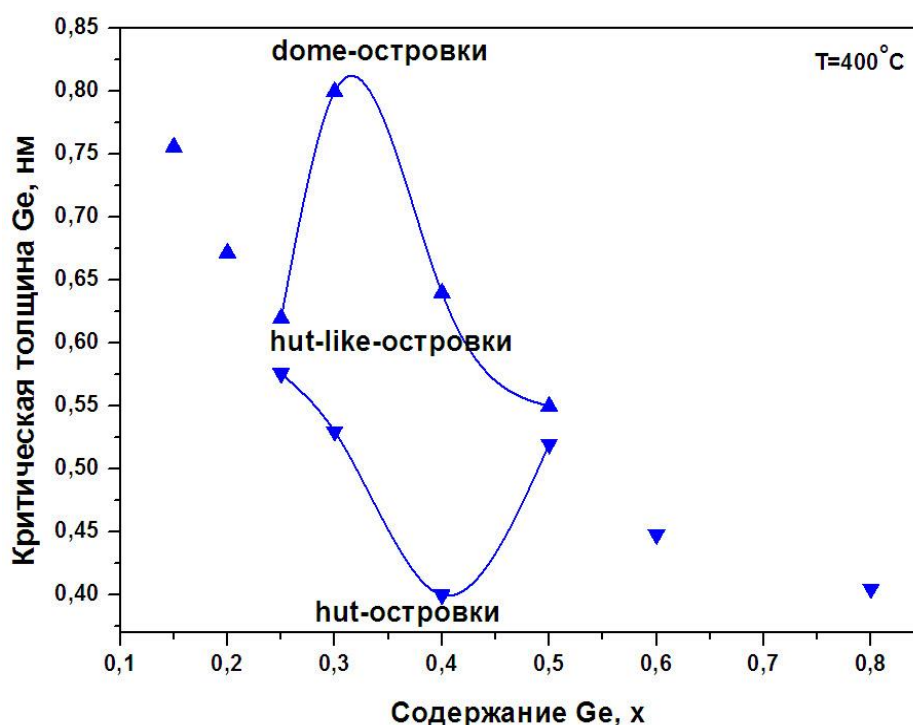


Рис. 4.17. Диаграмма роста верхней пленки Ge на слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в системе $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Ge}$ при температуре роста 400°C .

по которой выявляется область существования промежуточной формы островков с огранкой {103} для содержания Ge в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ $0.25 < x < 0.5$. Появление фасетки с гранью {103} не описано в литературе в связи с отсутствием исследований по росту гетероструктур $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Ge}$. Причем, форма hut-like островков является нестабильной, поскольку с повышением температуры переходит обратно к форме hut-островка и существует в узком диапазоне составов.

Проведено исследование электронных свойств аналогичных гетероструктур. Было показано существование антисвязывающего основного состояния дырок в искусственных молекулах, образованных вертикально связанными квантовыми точками Ge в системе $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Ge}$ [A12].

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

Методом анализа изменений интенсивности и формы рефлексов картин ДБЭ 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 ДБЭ данных, заведомо меньше критической толщины, соответствующей пластической релаксации и введению дислокаций несоответствия. На основе данных ДБЭ построена диаграмма, описывающая переход 2D-3D

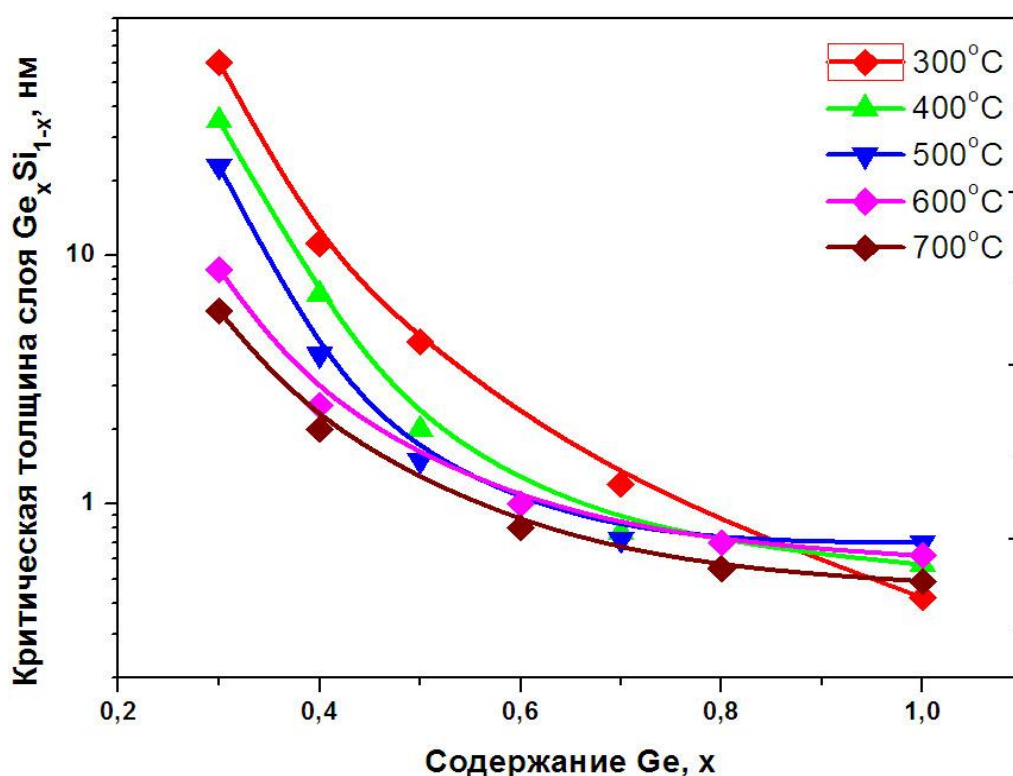


Рис. 4.18. Семейство кривых для критических толщин перехода 2D-3D слоя твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в зависимости от состава и температуры подложки.

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 (рис. 4.18) [A13-A15].

Рост псевдоморфных тонких пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ происходит по различным механизмам в зависимости от температуры. На основе работы [198], в которой представлена и обсуждается зависимость энергии активации поверхностной диффузии от поверхностных напряжений для

системы Ge/Si, построена зависимость коэффициентов поверхностной диффузии Ge и Si от состава при росте $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на Si для нескольких температур (рис. 4.19). При низких температурах подложки вблизи 300°C центрами зарождения двумерных островков выступает Si, тогда как адатомы Ge из-за значительно большей подвижности присоединяются уже к Si. Поверхность пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ вследствие разницы в подвижности Ge и Si при этом получается шероховатой. На краях двумерных островков происходит релаксация упругих напряжений, возникающих из-за несоответствия параметров решеток Ge и Si. В этом случае толщина бездислокационной псевдоморфной пленки достигает $600\text{\AA}$ при 300°C и содержании Ge 30%

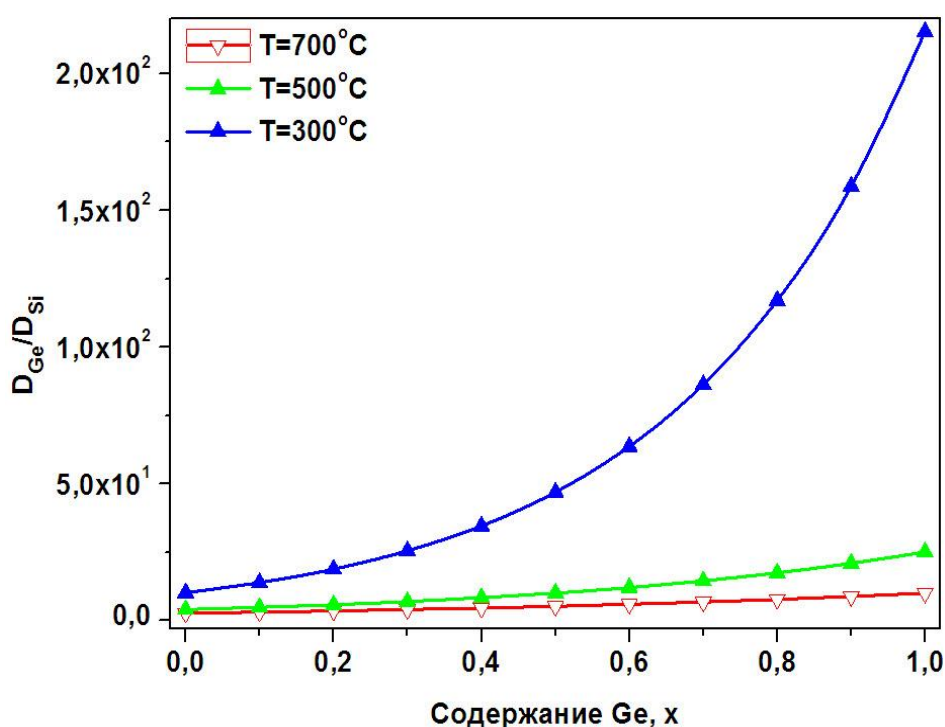


Рис. 4.19. Семейство кривых отношения коэффициентов диффузии Ge и Si от состава $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при температуре 300, 500 и 700°C .

($x=0,3$). С увеличением температуры вплоть до 700°C коэффициенты поверхностной диффузии Ge и Si становятся примерно одинаковыми и это сказывается на механизме роста слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Рост поверхности происходит за счет движения ступеней без участия двумерных островков и релаксация напряжений идет только на краях ступеней, что существенно снижает суммарную величину релаксации напряжений. Толщина двумерной пленки достигает $60\text{\AA}$ при 700°C и содержании Ge 30% ($x=0,3$), что в 10 раз меньше толщины слоя $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$ при 300°C . Предложенная модель роста тонких пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в диапазоне

температур 300 - 700 °С подтверждается ДБЭ и СТМ исследованиями. Среднеквадратичная шероховатость меняется от 6 до 1.4 Å при температурах 300 и 700 °С, соответственно (рис. 4.20).

Сравнение экспериментально полученных зависимостей перехода 2D-3D пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ выполнено также как и в предыдущем разделе из рассмотрения уравнения баланса:

$$\Delta F = \Delta F_{\text{elas}} + \Delta F_{\text{surf}} = 0, \quad (1)$$

ΔF – изменение полной энергии системы, ΔF_{elas} - изменение упругой энергии при переходе от двумерного псевдоморфного слоя к пирамидальному островку, ΔF_{surf} - изменение при этом поверхностной энергии.

Учтена зависимость поверхностной энергии от содержания Ge в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, а также от деформации ε в линейном приближении:

$$\gamma(x) = \gamma_{\text{Si}}(\varepsilon = 0) \cdot (1 - x) + \gamma_{\text{Ge}}(\varepsilon = 0) \cdot x - \alpha \cdot \varepsilon \quad (2)$$

Экспоненциальный вклад поверхностной энергии от толщины пленки существенен только для тонких пленок до 5 МС и поэтому в случае роста слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на Si, превышающих это значение по толщине, не рассматривается. Упругая энергия определялась из модели кубических кристаллов, которая представлена выше, в предыдущем параграфе. Окончательная формула для расчета критической толщины перехода 2D-3D (при $\gamma(x, \theta) = \gamma(x, 0)$) имеет вид:

$$d_{\text{GeSi}}^{\text{crit}}(x) = \left[\frac{\gamma(x) \cdot \left(\frac{1}{\cos \theta} - 1 \right)}{(1 - z(\theta)) \cdot (C_{11} + C_{12} - 2 \cdot C_{12}^2 / C_{11}) \cdot \varepsilon^2} \right] \quad (3)$$

Результаты расчета $d_{\text{GeSi}}^{\text{crit}}(x)$ показаны на рис. 4.21. Во всем диапазоне составов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ наблюдается хорошее соответствие теории и эксперимента при температуре роста 700 °С. Такое поведение теоретической кривой объясняется тем, что теория не учитывает кинетические ограничения, которые с понижением температуры начинают все более отчетливо сказываться на критической толщине перехода 2D-3D. С уменьшением температуры критическая толщина перехода 2D-3D существенно растет. Нелинейная зависимость критической толщины от содержания Ge в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ связана с величиной накопленных упругих напряжений.

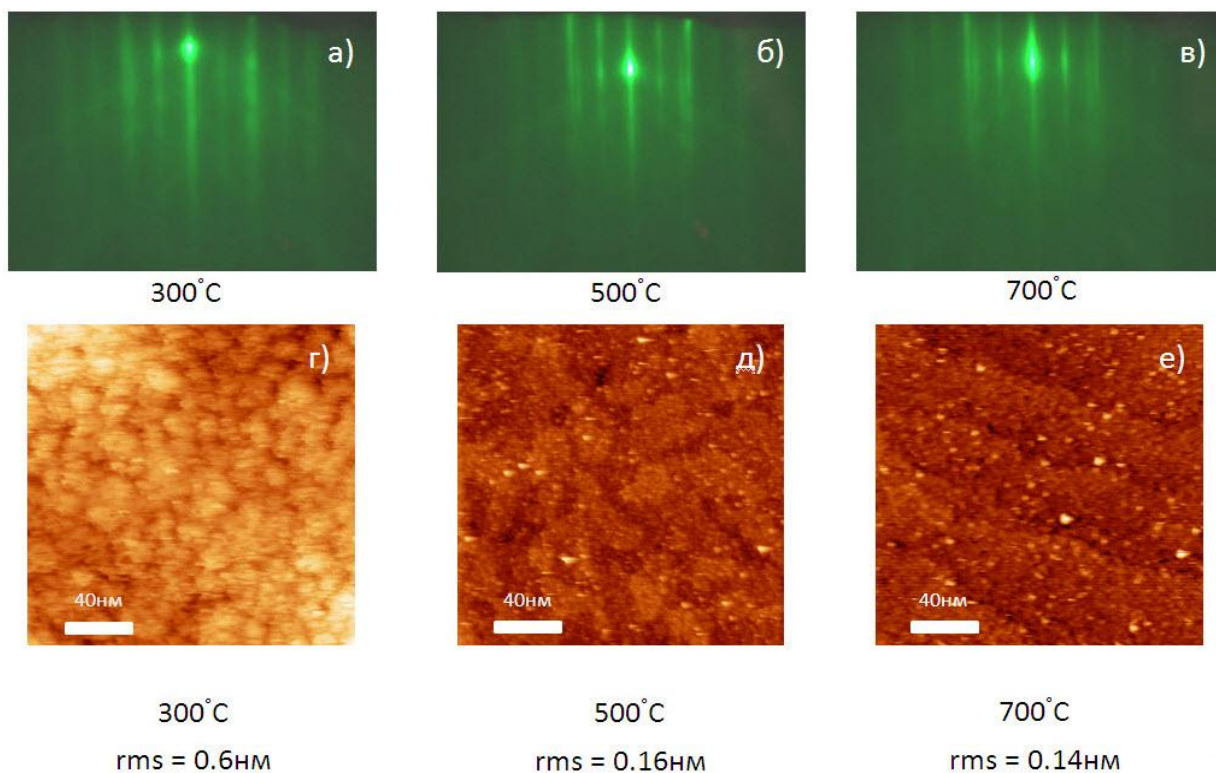


Рис. 4.20. Изменение морфологии поверхности $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ при одной и той же толщине ($d=5$ нм), но разной температуре роста (ДБЭ и СТМ анализ): (а), (б), (в) - картины ДБЭ и г), д), е) – СТМ-изображения при температуре роста 300, 400 и 500 °С, соответственно.

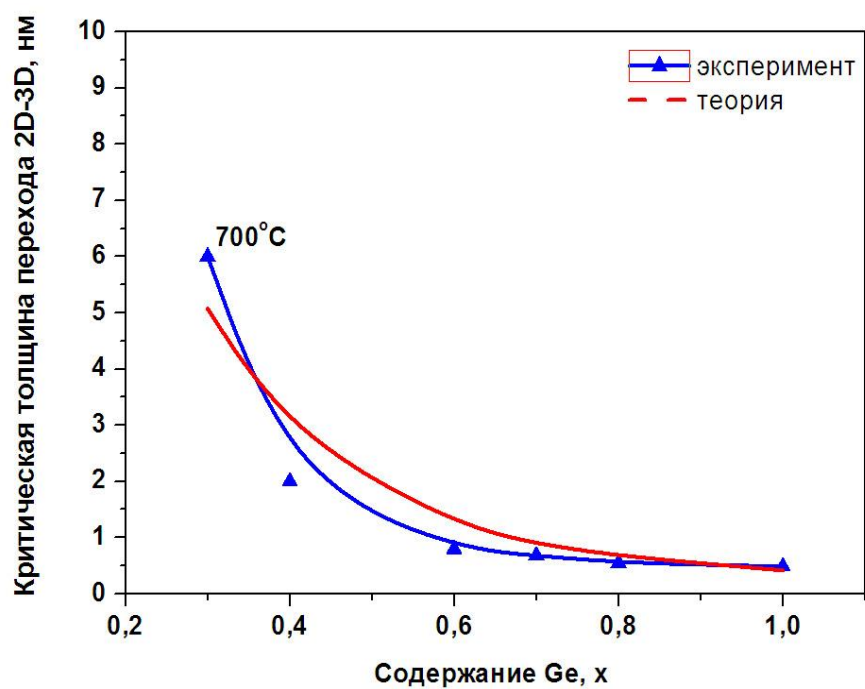


Рис. 4.21. Сравнение теоретической и экспериментальной зависимостей критической толщины перехода 2D-3D от содержания Ge в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при росте пленки твердого раствора.

В работе J. Tersoff и F.K. LeGoues [161] показано, что барьер зародышеобразования для пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ зависит от несоответствия как ε^{-4} , тогда как барьер для формирования дислокаций зависит от несоответствия как ε^{-1} . Когда $\varepsilon < 0.012$ (<30%) пленка релаксирует путем введения дислокаций, при этом пленка остается гладкой на протяжении всего роста и релаксации. В случае роста с $\varepsilon > 0.012$ (>30%) пленка сначала становится шероховатой, а уже потом релаксирует. Можно заключить, что при содержании Ge вблизи 30% большое значение критической толщины перехода 2D-3D определяется высоким барьером зародышеобразования, который понижается с увеличением доли Ge в $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

Данные о диапазоне толщин, соответствующих двумерному псевдоморфному росту, позволяют исследовать структуру и морфологию пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на начальных стадиях роста во всем диапазоне допустимых значений толщины, состава и температуры. На картинах дифракции при росте пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ наблюдается реконструкция $(2 \times N)$ также как и при росте чистого Ge с фактором N (рис. 4.22), которая меняется в зависимости как от состава,

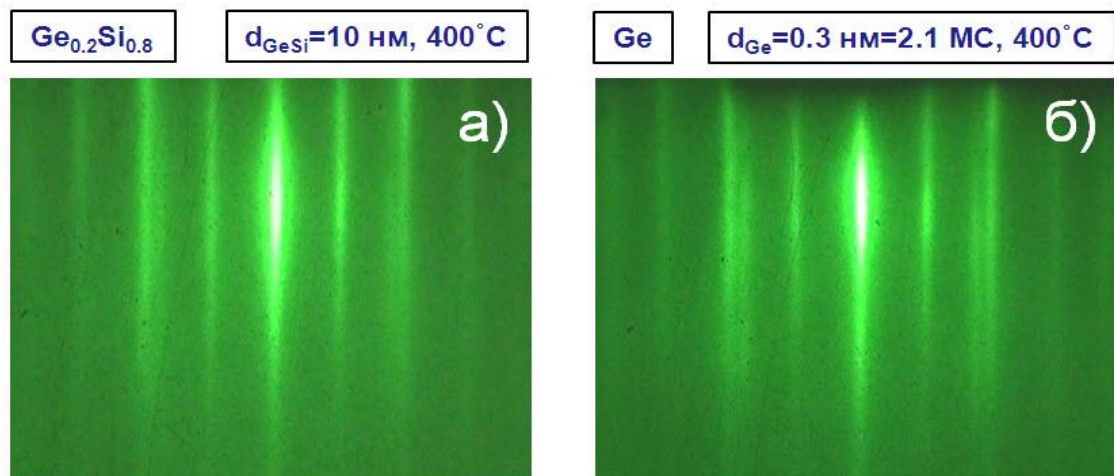


Рис. 4.22. Картины ДБЭ от поверхности смачивающего слоя $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ (а) и Ge (б) при температуре 400°C , на которых наблюдается сверхструктура $(2 \times N)$ с периодом N.

так и толщины пленки. Квазиравновесное состояние характеризуется образованием реконструкции $(2 \times N)$ на поверхности $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в дополнение к реконструкции (2×1) , которая характерна для атомарно-гладкой поверхности $\text{Si}(001)$ [199]. Сверхструктура $(2 \times N)$ появляется за счет образования упорядоченного массива димерных вакансионных линий перпендикулярных к димерным рядам и связана с явлением сегрегации Ge. Вследствие

сегрегации Ge, $(2 \times N)$ реконструкция начинает появляться, ослабляя деформации сжатия, возникающие вследствие несоответствия параметра решетки Si и Ge [200]. В течение осаждения слоя твердого раствора, изменение числа N может говорить об изменении поверхностной концентрации Ge. С помощью регистрации картины дифракции быстрых электронов и последующей обработки данных исследована сверхструктура $(2 \times N)$ в диапазоне составов от 20 до 100 % (x изменяется от 0.2 до 1). Горизонтальный профиль интенсивности картины ДБЭ, представленный на рис. 4.23а и рис. 4.23б, позволяет

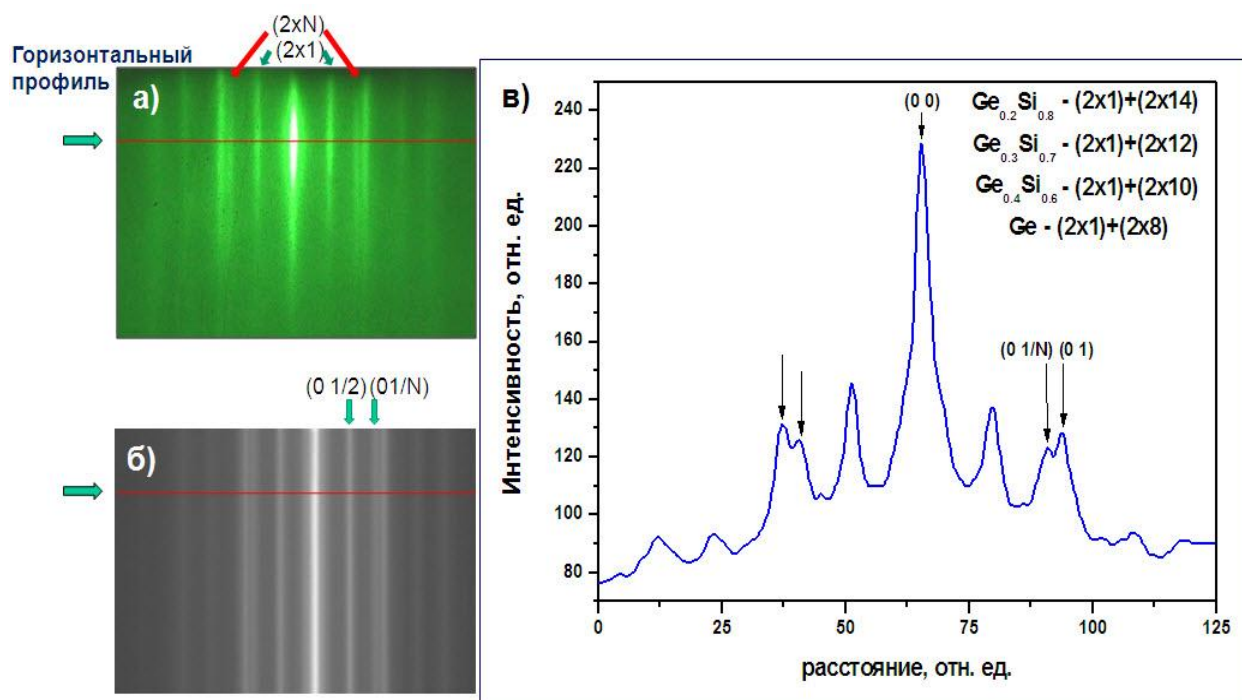


Рис. 4.23. (а) Картина ДБЭ от псевдоморфного слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Красной линией обозначен профиль, вдоль которого контролируется изменение интенсивности в процессе роста $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. (б) Изменение интенсивности профиля от времени (время отложено по вертикали) в градациях серого. (в) Спектр распределения интенсивности от координаты в относительных единицах (координата отложена по горизонтали на рис. а) и б)).

рассчитать фактор N в сверхструктуре $(2 \times N)$. Период N определяется по отношению расстояния между пиками интенсивности зеркального рефлекса $(0 \ 0)$ и бокового $(0 \ 1)$ к расстоянию между пиками интенсивности сверхструктурного рефлекса $(0 \ 1/N)$ и бокового $(0 \ 1)$ (рис. 4.23в). Число N достигает минимального значения около 8 для чистой пленки Ge, в то время как для пленок GeSi число N возрастает от 8 до 14 с уменьшением содержания Ge [A16]. Кроме того, период зависит не только от состава пленки, но и толщины. С

увеличением толщины пленки происходит снижение N до 8, как для чистого Ge. Это обстоятельство указывает на эффект сегрегации Ge.

Сегрегация Ge, идущая в процессе напыления пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, влияет на периодичность димерных вакансионных линий на поверхности, то есть происходит изменение N . Для того, чтобы показать влияние Ge на изменение сверхструктуры проведен эксперимент с использованием двух образцов (рис. 4.24). На первый образец (4.24а) наносилась пленка

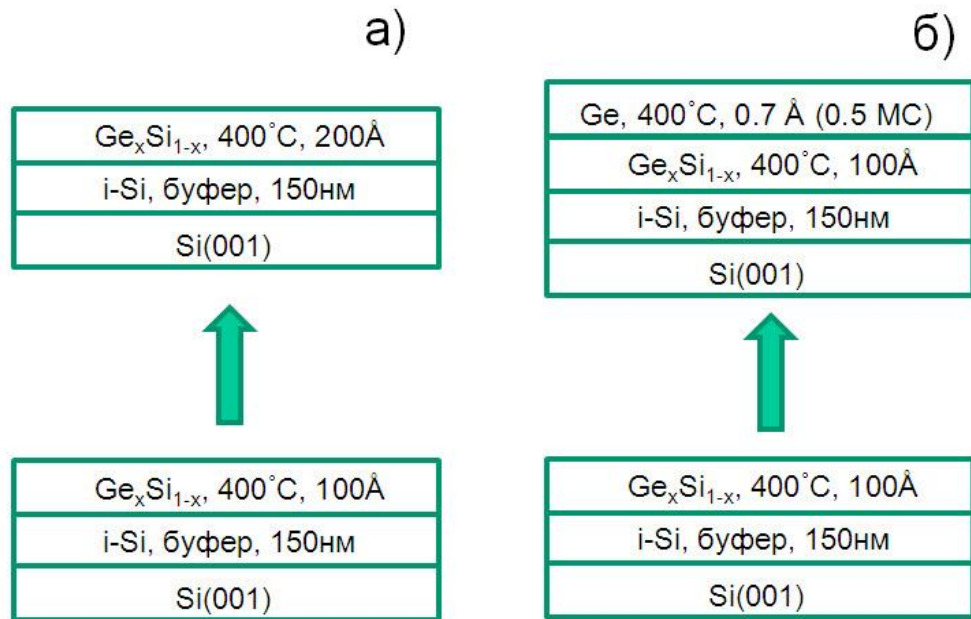


Рис. 4.24. (а) Структура первого образца, содержащего слой твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x=0.3$) толщиной 200Å. (б) Структура второго образца, включающая пленку $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ толщиной 100 Å и пленку Ge толщиной 0.5 MC на слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x=0.3$).

$\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ толщиной 100Å при этом фиксировался фактор N в сверхструктуре ($2 \times N$), он равнялся 10. Дальнейшее увеличение толщины до 200Å приводило к изменению фактора до 8. Второй образец (4.24б) на начальном этапе формировался аналогично первому, затем на слой $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ толщиной 100Å осаждался чистый Ge. При толщине Ge всего 0.5 MC фактор менялся до 8. Это обстоятельство говорит в пользу сегрегации Ge: его накопление на поверхности приводит к быстрой релаксации напряжений и переходу к фактору 8, характерному для чистой пленки Ge на Si.

Реконструкция поверхности, а с ней и сверхструктура, определяются еще и температурой роста пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. На рис. 4.25 показана диаграмма, описывающая

изменение периодичности от температуры. Точки на графике, для одного и того же состава, определяют значение периодичности N , которое фиксируется по ДБЭ картине при появлении реконструкции ($2xN$), причем, число N при фиксированной температуре может пробегать все целые значения от 14 до 8. Однако, как показал эксперимент, первоначальное значение N

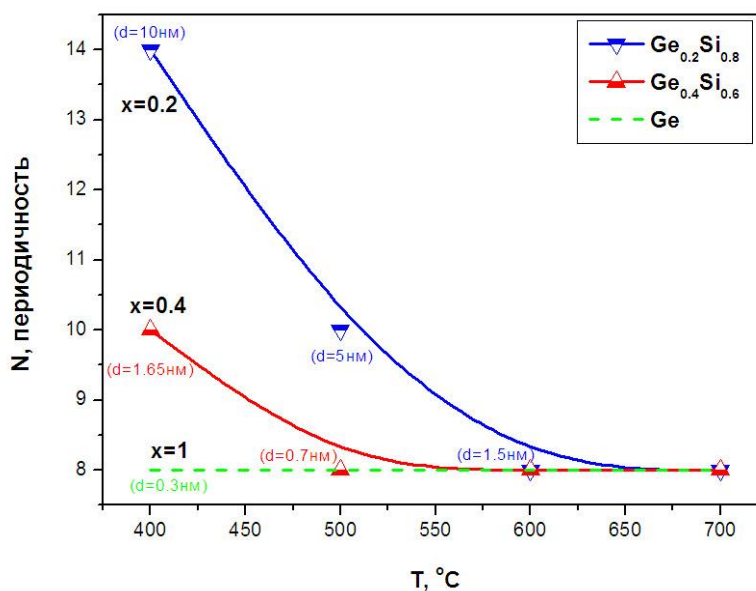


Рис. 4.25. Диаграмма изменения числа N в сверхструктуре в течение роста Ge_xSi_{1-x} на Si для различного содержания Ge в слое твердого раствора в зависимости от температуры.

понижается с ростом температуры. К примеру, при температуре 400 °C периодичность $N=14$ для слоя $Ge_{0.2}Si_{0.8}$ толщиной 10 нм. Увеличение температуры до 500 °C приводит к уменьшению N до 10 при толщине слоя твердого раствора 5 нм. В диапазоне температур 400-700 °C периодичность пробегает значения от 14 до 8 для пленки $Ge_{0.2}Si_{0.8}$. С учетом эффекта сегрегации Ge, повышение температуры приводит к быстрому изменению концентрации Ge и число N , которое при этом фиксируется по картине ДБЭ и измеряется, уменьшается вплоть до периодичности $N=8$, которая характерна для чистого Ge. Уменьшение периодичности и толщины пленки Ge_xSi_{1-x} подтверждает эффект сегрегации Ge. Полученные данные о структуре и морфологии пленок Ge_xSi_{1-x} позволяют анализировать как поверхностную диффузию, так и релаксацию упругих напряжений, накапливаемых в процессе роста.

Кристаллическое совершенство гетероструктур со слоями Ge_xSi_{1-x} , в том числе с островками Ge на поверхности пленки Ge_xSi_{1-x} , анализировалось методами просвечивающей

электронной микроскопии (ПЭМ) поперечного среза, СТМ и рентгеновской дифрактометрии. В области роста псевдоморфных двумерных слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, которая определена на основе кинетической диаграммы для пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, дефекты не были выявлены ни при росте слоя твердого раствора, ни при формировании островков германия. На рис. 4.26 приведена картина ПЭМ (4.26а) и фрагмент сверхрешетки (4.26б) с периодом

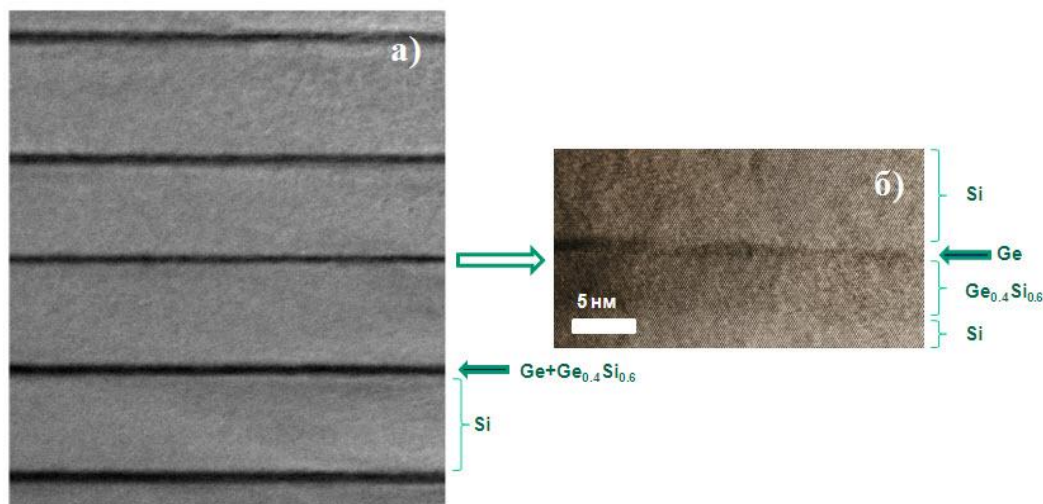


Рис. 4.26. (а) Изображение ПЭМ поперечного среза сверхрешетки Ge/Si с периодом 110 нм. (б) Фрагмент сверхрешетки, включающий квантовые точки Ge на слое твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

110 нм, содержащей слои квантовых точек Ge на слое твердого раствора $\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ толщиной 15 нм [A17].

Полученные результаты позволяют получать бездислокационные двумерные слои $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, использующиеся при росте многослойных периодических Ge/Si структур, в том числе с квантовыми точками. Технологический интерес представляют именно hut-островки, так как могут выступать в роли квантовых точек с проявляющимися в них квантово-размерными эффектами. Таким образом, понимание процессов, происходящих под действием упругих напряжений при формировании и росте слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, помогает сделать выбор оптимальных ростовых параметров: толщина слоя твердого раствора, толщина осаждаемого Ge, содержание германия в слое твердого раствора, - что является важным в технологии производства приборных структур с массивом квантовых точек. На базе наших многослойных гетероструктур Ge/ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Si с псевдоморфными слоями $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ впервые реализованы инфракрасные фотоприемные элементы, функционирующие при нормальном

падении света в среднем (3–5 мкм) и дальнем (8–12 мкм) окнах прозрачности атмосферы при температурах вплоть до 200 К. Фотодетекторы характеризуются низким уровнем шумов ($0.7 \cdot 10^{-15}$ А/Гц^{1/2}), высоким (до 10^3) коэффициентом фотоэлектрического усиления, высокой обнаружительной способностью в фотовольтаическом и в фотопроводящем режимах (до $0.9 \cdot 10^{11}$ см·Гц^{1/2}/Вт на длине волны 4 мкм), уровнем токовой чувствительности до 1 мА/Вт, работают в режиме ограничения флуктуациями фонового излучения уже при температуре 110 К и способны встраиваться в гибридные и монокристаллические матрицы фокальной плоскости на кремниевых подложках [A18, A19, A20].

В заключение к данной главе можно привести следующие результаты исследований морфологии и структуры поверхности псевдоморфных пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$:

1. Исследован рост Ge на слое твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в широком диапазоне толщин и составов при температуре 500°C. Показано, что с увеличением толщины $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ критическая толщина пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome уменьшается нелинейно и выходит на насыщение. Ненулевое значение критической толщины в области насыщения связано с кинетическими ограничениями, требующими преодоления барьера зародышеобразования, тогда как теоретический расчет при рассмотрении уравнения баланса дает нулевое значение критической толщины, поскольку не учитывает наличие барьера и сверхструктуры. Увеличение содержания Ge от 15 до 60% в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ приводит к уменьшению критической толщины перехода 2D-3D во всем диапазоне толщин слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Обнаружено, что в случае роста Ge на $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, поверхность которого модулируется нижележащим слоем Ge с массивом hut-островков с огранкой {105}, в диапазоне составов $x=0.25 \div 0.5$ появляется промежуточная форма островков между hut- и dome-островками с огранкой {103}. Диапазон состава, при котором наблюдается промежуточная форма, определялся путем построения кинетической диаграммы роста гетеросистемы Ge/ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Ge. При этом верхний слой Ge с массивом квантовых точек имеет разброс по размерам 10%.
2. Экспериментально установлена зависимость критической толщины перехода 2D-3D при росте пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от состава и температуры подложки. На основе кинетической диаграммы отработана технология синтеза псевдоморфных бездислокационных пленок

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в многослойных структурах при температурах 300-700°C, в том числе с массивом квантовых точек Ge. Показано, что переход от двумерного к трехмерному росту для пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в диапазоне температур 300-700°C сильно зависит от температуры. Плотность островков Ge на слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ увеличивается по-сравнению с системой Ge/Si. Увеличение Ge в слое твердого раствора приводит к снижению коэффициента диффузии Ge и, таким образом, увеличению плотности островков.

3. Методом ДБЭ исследована сверхструктура (2xN) в диапазоне составов от 20 до 100 % (x изменяется от 0.2 до 1). Период N достигает минимального значения около 8 для чистой пленки Ge, в то время как для пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ число N возрастает от 8 до 14 с уменьшением содержания Ge. Понижению периода N способствует не только состав, но и толщина, а также температура роста. Кроме того, продемонстрировано явление сегрегации Ge при росте псевдоморфных пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ по изменению периода N в сверхструктуре (2xN).

Глава 5. Исследование морфологии и структуры пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$

5.1. Введение

В последнее время, введение Sn в решетку Ge привлекло большое внимание поскольку добавление даже небольшой концентрации Sn позволит существенно сместить ИК поглощение в область больших длин волн, а, используя растянутый слой Ge на GeSn, ожидается получить прямозонный материал с большей величиной подвижности носителей (более $10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) [201].

Возникают сложности равновесного роста GeSn (рис. 5.1). В равновесии

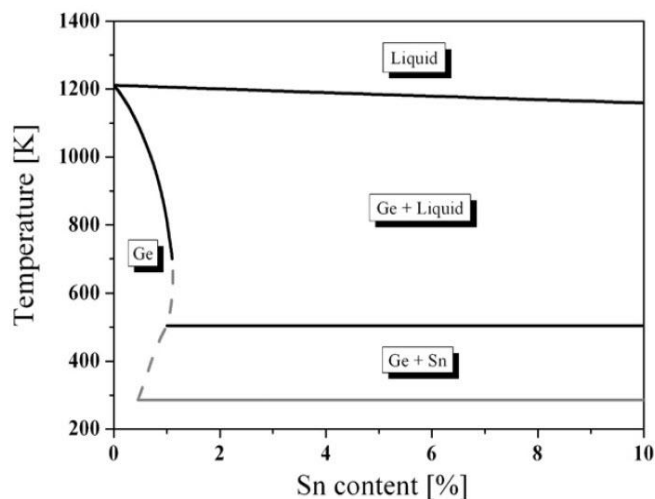


Рис. 5.1. Фазовая диаграмма Ge-Sn. Диаграмма взята из работы [202].

растворимость Sn в Ge, а тем более в Si является очень низкой. Олово имеет низкую температуру плавления (приблизительно 227°C). Это значит, что при температурах роста выше 227°C возникает двухфазная смесь. Твердый германий (структура алмаза с маленькой концентрацией олова, $<1\%$) и жидкое олово. При температурах ниже 227°C будет образовываться твердотельная двухфазная смесь, кристаллический германий со структурой алмаза и олово с объемно-центрированной кубической структурой (металлическая структура). Одна фаза будет образовываться только в конечных точках с очень маленькой концентрацией олова ($<1\%$), либо с очень высокой концентрацией ($>99\%$). Слои твердых растворов GeSn с несколькими процентами Sn могут расти только в неравновесных условиях. Встает необходимость подавления разделения фаз. Разделение происходит или на

поверхности (поверхностная сегрегация), или в объеме (выпадение в осадок). Кинетическим условием подавления разделения фаз является низкая температура роста, что само по себе вызывает сложности, поскольку в этом случае происходит увеличение точечных дефектов и аморфизация. Кроме того, существует проблема несоответствия постоянных решеток германия и олова (постоянная решетки олова на 15% больше постоянной решетки германия). Все эти проблемы решаются с помощью низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии. В режиме эпитаксиального роста почти идеальное расположение решетки повторяется с каждым осажденным слоем. Это требует огромного количества ($7 \cdot 10^{14}$ адатомов/см² на поверхности Si(100)) адатомов, которые должны найти правильное расположение в решетке за короткий период времени (обычно 1с для скорости роста 0,14 нм/с). При низких температурах роста определенный процент адатомов не находит места в решетке, создавая точечные дефекты (вакансии, междоузлия). Следующие слои нарушаются нижележащими дефектами и, таким образом, образуются новые дефекты. Это общее описание подтверждается в эксперименте наличием критической толщины эпитаксии, которую нельзя путать с критической толщиной введения дислокаций в напряженных пленках. Понятие критической толщины эпитаксии [203] относится к низкотемпературной эпитаксии и может рассматриваться в качестве доказательства накопления дефектов во время низкотемпературного роста.

В последнее время, многие исследователи уделяют большое внимание гетероэпитаксии структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ вследствие их применения для электронных и оптоэлектронных приборов, базирующихся на Si. В этой системе, зонная структура слоев GeSi не может быть изменена содержанием Ge, но может меняться деформацией в слое GeSi [204]. Поэтому, ожидается, что электрические и оптические свойства могут изменяться путем управления деформационным состоянием. Теория предсказывает реализацию квазипрямозонной структуры с помощью эффекта зонного сложения в сверхрешетках с напряженными слоями в системе Ge/Si [205]. Тем не менее, прямого доказательства для прямозонности в Ge/Si сверхрешетках до сих пор не представлено. В этой системе, сложно получить желаемую структуру сверхрешетки, которая требует резких и гладких гетерограниц, из-за образования

островков Ge, перемешивания на гетерогранице и поверхностной сегрегации Ge в течение роста. Это может служить причинами безуспешной реализации квазипрямозонной структуры Ge/Si сверхрешеток.

Copel и соавторы сообщали, что адсорбированный субмонослой As или Sb действует как сурфактант, который управляет адсорбцией, поверхностной миграцией и процессами зарождения островков [206, 207]. Так сурфактанты As [206], Sb [207], Ga [208, 209], Bi [210] и Te [211] для системы SiGe показывают эффект подавления образования островков и поверхностной сегрегации Ge. Однако, все из них действуют как доноры или акцепторы в эпитаксиальном слое. Для примера, концентрация Sb в эпитаксиальном слое, растущем с сурфактантом Sb была выше, чем 10^{17} см^{-3} [209]. Для создания приборов необходимо управление типом проводимости и широкий диапазон концентрации примеси. Таким образом, изовалентный сурфактант, то есть сурфактант IV группы, который не затрагивает концентрацию носителей является необходимым. Среди элементов IV группы, Sn имеет относительно низкую растворимость в SiGe [212] и может выступать в качестве сурфактанта при росте SiGe. Сурфактант действует, как катализатор, за счет которого могут меняться поверхностные свойства, такие как поверхностная энергия и длина поверхностной миграции в процессе роста. Для того, чтобы сурфактант действовал эффективно, требуются следующие условия: поверхность должна равномерно покрываться сурфактантом; сурфактант должен быть стабильным на поверхности; сурфактант должен сегрегировать на поверхность. В работе [213] исследуется рост Sn на Si(100) и строится фазовая диаграмма поверхностной реконструкции. Сообщается о реконструкциях $c(4 \times 4)$, (6×2) , $c(8 \times 4)$ и (5×1) при 0.3, 0.4, 0.8 и 1.6 МС (монослой: $a_0/4$), соответственно, где a_0 - постоянная решетки. В работе [214], используя метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ), наблюдались подобные сверхструктуры. По ярким рефлексам на ДБЭ картине можно судить о том, что поверхность была атомарно гладкая, а, значит, адсорбированная пленка Sn удовлетворяет первому требованию сурфактанта, так как гладкость поверхности влечет за собой высокую однородность слоя Sn. Реконструкции, связанные с присутствием олова, являются к тому же стабильными ниже 700°C , при этом десорбция атомов Sn происходит при температурах

больше 750°C. Кроме этого, была исследована поверхностная сегрегация Sn при росте эпитаксиальных слоев SiGe. Слой SiGe выращивался на подложках Si, которые покрывались пленкой Sn толщиной 0.5 МС. Реконструкция (6x2), связанная с присутствием Sn, наблюдалась в течение роста как Si, так и SiGe. Особенно, при росте Si реконструкция (6x2) сохранялась вплоть до 3000 МС. Отсюда можно сделать вывод, что атомы Sn «всплывают» на верхнюю часть слоя SiGe в течение эпитаксиального роста, то есть Sn сегрегирует на поверхность. Явление поверхностной сегрегации атомов Sn подтверждается измерениями электронной оже-спектроскопии. Таким образом, олово удовлетворяет требованиям сурфактанта.

Zalm et al. показали, что перемешивание Ge в верхнем слое Si снижается за счет сурфактанта Ga, который сегрегирует на поверхность [208]. Используя Sb, также можно подавить поверхностную сегрегацию Ge [209]. Обнаружено, что Sn подобным образом значительно снижает этот эффект в отношении Ge, что показано на профиле вторичной ионной масс спектроскопии (ВИМС) от гетероструктуры Si/Ge/Si в присутствии Sn и без [214]. На рис. 5.2 показана зависимость длины сегрегации от температуры роста. Длина

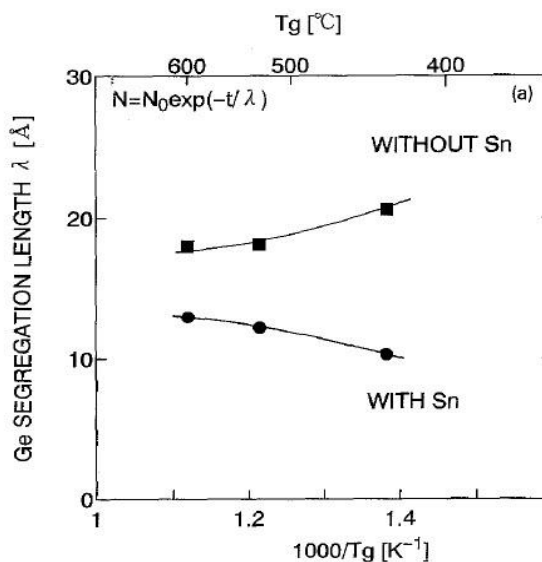


Рис. 5.2. Длина сегрегации Ge в зависимости от температуры роста, оцененная по профилю ВИМС [214].

сегрегации измеряется в области высокой концентрации Ge и отражает резкость гетерограницы Si/Ge. В отсутствии Sn, длина сегрегации уменьшается с увеличением температуры [215], тогда как с использованием Sn становится меньше 10 Å при толщине Sn

выше 0.5 МС. Наличие Sn на поверхности, кроме всего прочего, увеличивает скорость поверхностной диффузии атомов Ge на несколько порядков [216], что будет сказываться на морфологии поверхности, выглаживая ее.

Несмотря на то, что в последнее время ведется огромное количество исследований по синтезу структур, включающих пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, в литературе все еще недостаточно данных по морфологии и структуре материалов Ge-Si-Sn. Исходя из этого, в диссертационной работе ставилась задача получить гетероструктуры $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Si}$, $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Si}$ и установить температурную зависимость критической толщины перехода 2D-3D для пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, которая позволит выращивать псевдоморфные бездислокационные пленки, а также получать квантовые точки в широком диапазоне температур и составов.

5.2. Начальные стадии роста пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на кремнии

Методом ДБЭ исследован рост тонких пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на кремнии в диапазоне температур от 150 до 450°С. На рис. 5.3 представлена дифракционная картина, отражающая

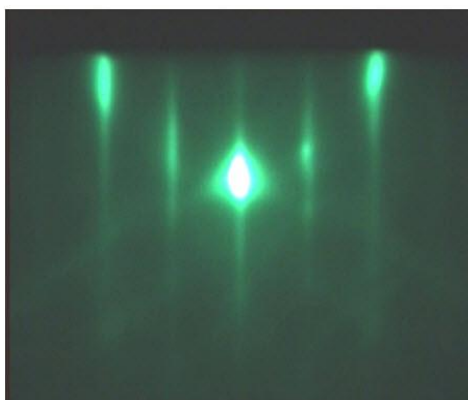


Рис. 5.3. Дифракционная картина, полученная от чистой атомарно-гладкой поверхности Si(100).

атомарно-гладкую поверхность Si(100). Центральный рефлекс – зеркально отраженный пучок электронов. Наличие на дифракционной картине дополнительных рефлексов (2x1) говорит о реконструкции поверхности атомов кремния. В течении одновременного испарения Ge и Sn из эффузионных источников изучалась картина ДБЭ, отражающая морфологию поверхности в процессе осаждения пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на Si(100). С увеличением толщины пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ наблюдались островки подобные hut-островкам Ge на Si(100). На рис. 5.4 показана характерная дифракционная картина, полученная от пленки $\text{Ge}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$

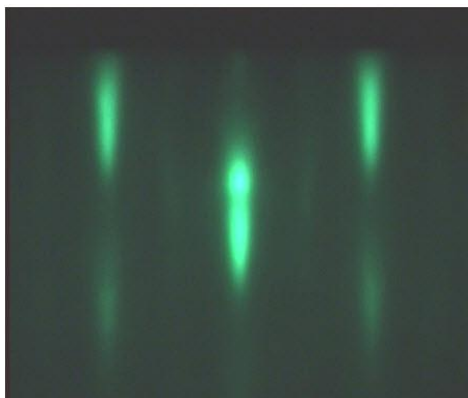


Рис. 5.4. Дифракционная картина от поверхности $\text{Ge}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$ толщиной 10.8 Å.

толщиной 10.8 Å, осажденной на Si(100) при температуре 450 °C с рефlekсами от дифракции электронов в объеме островков, которые похожи на hut-островки. Дальнейшее увеличение толщины пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ приводит к постепенному увеличению размеров островков. Характерная дифракционная картина от такой поверхности показана на рис. 5.5. Островки на

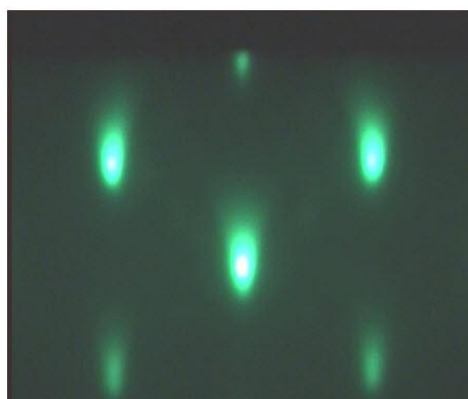


Рис. 5.5. Дифракционная картина, полученная от поверхности $\text{Ge}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$ толщиной 25.2 Å.

этой стадии очень похожи на dome-островки при росте Ge на Si(100). Процесс роста германия и $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на Si(100) схожи. На первом этапе эпитаксиального роста наблюдается дифракционная картина от смачивающего слоя $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, затем, фиксируются морфологические переходы, соответствующие переходам 2D-3D и hut-dome. Тем не менее, есть отличия, которые проявляются в качестве рефлексов и всей дифракционной картины в целом. Во всем рассматриваемом диапазоне температур 150-450 °C не наблюдается осцилляций зеркального рефлекса и это означает, что реализуется механизм двумерного роста за счет движения ступеней [A1, A21]. Кроме этого, слабый диффузный фон в процессе роста смачивающего слоя $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ может говорить о более гладкой поверхности, чем при

росте чистого Ge, что связано с усилением поверхностной диффузии Ge в присутствии Sn [233]. Особенно этот эффект проявляется в области низких температур, где отсутствует сегрегация Sn. Момент перехода 2D-3D также как и в случае Ge на Si определяется по резкому увеличению интенсивности рефлекса от трехмерного объекта и построению касательной к графику функции интенсивности от времени осаждения пленки. Изменение интенсивности профиля, проходящего в направлении трехмерного рефлекса, представлено на рис. 5.6. Осцилляций интенсивности зеркального рефлекса не наблюдается, несмотря на то, что при этой же температуре 450 °C при росте чистого Ge на Si(100) видны отчетливые осцилляции, которые соответствуют двумерно-островковому механизму роста пленки Ge. Отсутствие осцилляций интенсивности зеркального рефлекса говорит о двумерном механизме роста за счет движения ступеней. По смещению механизма двумерного роста за счет движения ступеней в низкие температуры вплоть до 150 °C можно судить о влиянии Sn, которое выступает в качестве сурфактанта, ускоряющего поверхностную диффузию Ge. Для получения наглядного представления о морфологии поверхности в присутствии Sn требуется построение кинетической диаграммы роста $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на Si(100). Определяя момент перехода 2D-3D при различных температурах в области 150-450 °C, строилась зависимость критической толщины смачивающего слоя от температуры для нескольких составов твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, которая представлена на рис. 5.7. Температурная зависимость имеет немонотонный характер с минимумом вблизи 300 °C. При температурах выше 300 °C увеличение критической толщины перехода 2D-3D в сравнении с чистым Ge может объясняться понижением поверхностной энергии за счет Sn, которое сегрегирует, начиная с температуры около 300 °C, что будет показано в следующем разделе при росте тройных сплавов $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$. В низкотемпературной части кинетической диаграммы ниже 300 °C критическая толщина перехода 2D-3D существенно возрастает и это вызвано не столько понижением поверхностной энергии, сколько увеличением поверхностной диффузии германия.

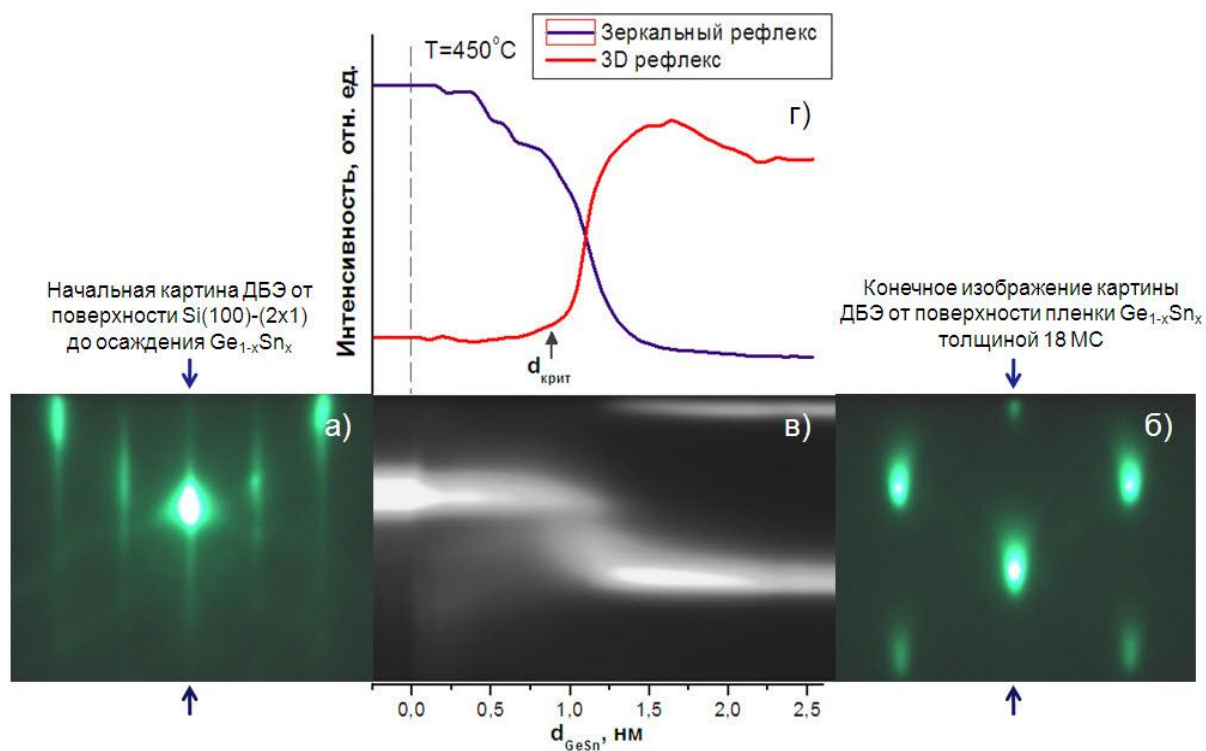


Рис. 5.6. (а) Картина ДБЭ от поверхности Si(100) со сверхструктурой (2x1) до осаждения $\text{Ge}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$ (стрелками указано направление, в котором снимается профиль интенсивности). (б) Картина ДБЭ от пленки $\text{Ge}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$ толщиной 18 нм на Si(100) (стрелками также показана линия, вдоль которой снимается профиль интенсивности). (в) Изменение профиля интенсивности дифракции электронов в процессе осаждения $\text{Ge}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$. (г) Развертка профиля, соответствующего началу перехода 2D-3D (красная линия). Определение момента перехода 2D-3D осуществляется путем построения касательной к графику интенсивности от толщины пленки $\text{Ge}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$.

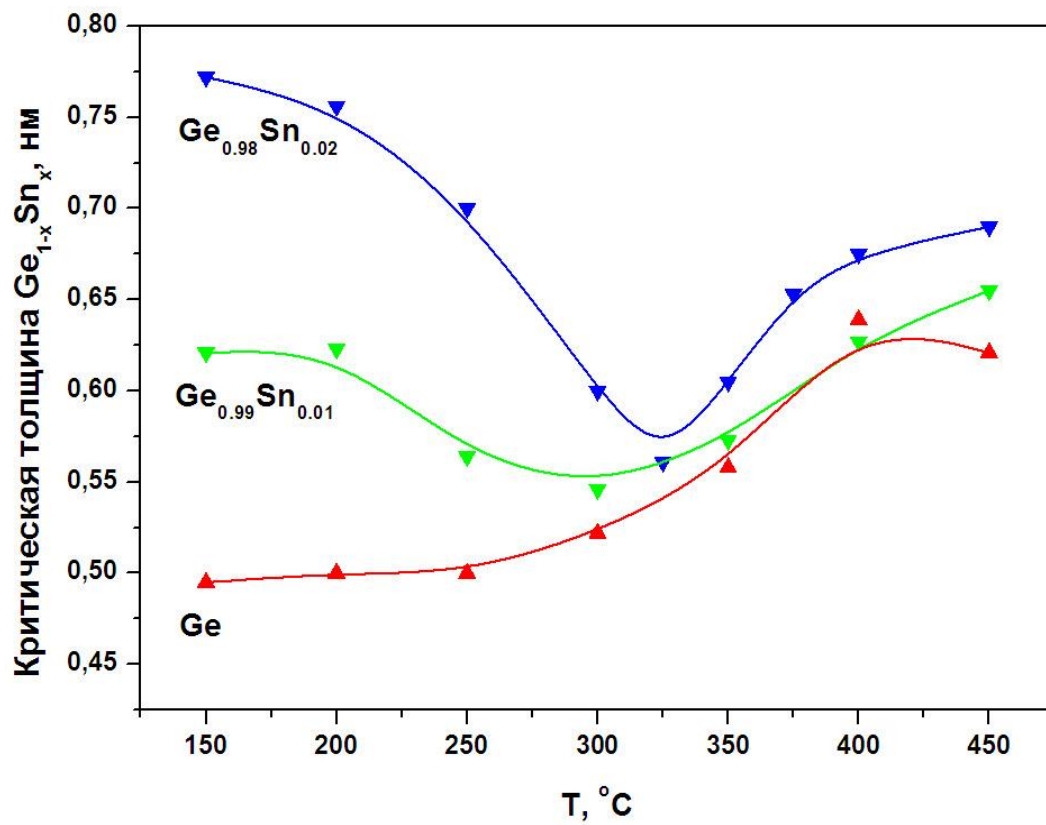


Рис. 5.7. Зависимость критической толщины смачивающего слоя от температуры при эпитаксии $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0; 0.01; 0.02$).

Из данных ДБЭ можно заключить, что эпитаксиальный рост гетероструктур $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на подложке $\text{Si}(100)$ в диапазоне температур $150\text{--}450^\circ\text{C}$ происходит по механизму Странского-Крастанова. Во время роста не наблюдаются осцилляции зеркального рефлекса, что свидетельствует о том, что двумерный рост происходит за счет движения атомных ступеней. С помощью исследования изменений картин ДБЭ в процессе эпитаксиального роста была получена немонотонная зависимость критической толщины смачивающего слоя $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ от температуры, которая позволяет синтезировать гетероструктуры $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Si}$ в том числе с квантовыми точками [A3].

5.3. Начальные стадии роста пленок $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ на кремнии

Поведение параметра постоянной решетки тройных твердых растворов может быть оценено на основе имеющихся данных для бинарных систем $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ и $\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-y}$. Для $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ постоянная решетки известна и ведет себя как:

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

где $\theta_{\text{SiGe}} = -0.026 \text{ \AA}$, а для бинарного сплава $\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-y}$:

$$a_{\text{SnGe}}(y) = a_{\text{Sn}}y + a_{\text{Ge}}(1-y) + \theta_{\text{SnGe}}y(1-y), \quad (2)$$

где $\theta_{\text{SnGe}} = +0.166 \text{ \AA}$. Эти два коэффициента можно скомбинировать в одну единую формулу:

$$a_{\text{SiSnGe}}(x, y) = a_{\text{Ge}} + \Delta_{\text{SiGe}}x + \theta_{\text{SiGe}}x(1-x) + \Delta_{\text{SnGe}}y + \theta_{\text{SnGe}}y(1-y), \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{SiGe}} = a_{\text{Si}} - a_{\text{Ge}}$ и $\Delta_{\text{SnGe}} = a_{\text{Sn}} - a_{\text{Ge}}$ [44].

На рисунке 5.8 представлена относительная зависимость параметра решетки от состава тройного раствора $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ (из параметра решетки тройного раствора вычтен параметр решетки Ge). Из рисунка видно, что при отношении концентрации олова к концентрации кремния равного 0.25 параметр решетки тройного раствора равен параметру решетки элементарного германия.

Процесс роста пленки $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ качественно соответствует процессу гетероэпитаксиального роста пленки германия на поверхности $\text{Si}(100)$. Последовательное изменение картины ДБЭ при изменении толщины пленки $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}$ при температуре

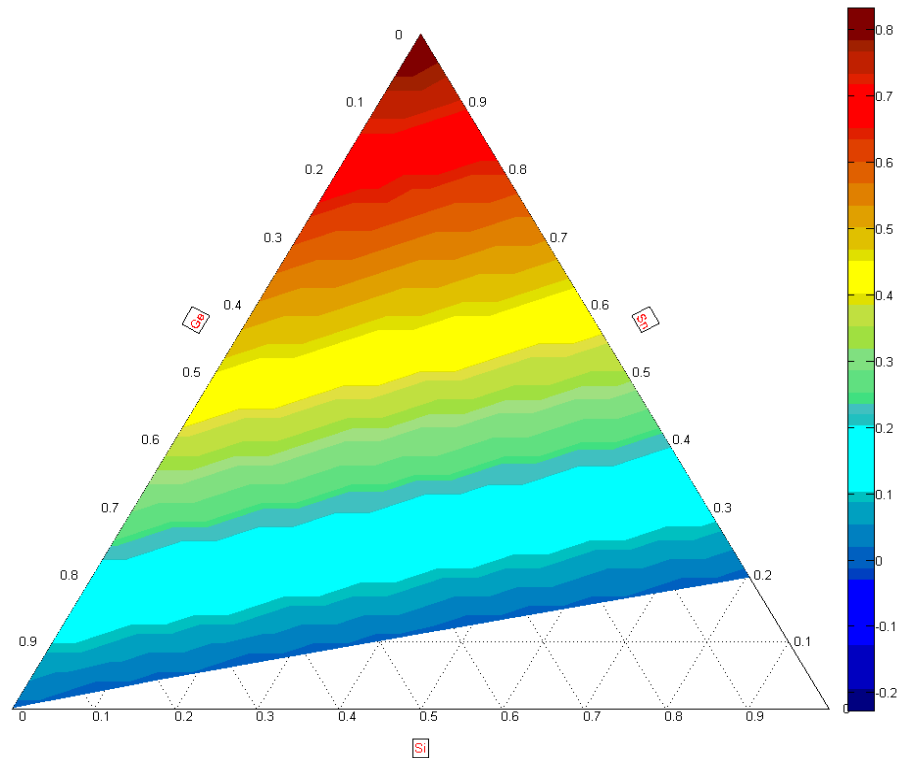


Рис. 5.8. Зависимость параметра решетки $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ от состава.

350°С приведено на рис. 5.9. Судя по характеру изменений дифракционной картины, морфология поверхности слоев твердого раствора $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ и чистого Ge качественно совпадают. Наблюдаются известные морфологические состояния пленки - гладкий смачивающий слой и трехмерные островки на нем. Количественно эти переходы отличаются по значениям температуры перехода и критическим толщинам, при которых они наблюдаются. Смачивающий слой характеризуется в обоих случаях наличием на поверхности сверхструктур (2x1) и (2xN). Период N зависит от состава твердого раствора и его толщины. В процессе осаждения слоя $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ сверхструктура (2xN) характеризуется изменением N от 14 до 6 (рис. 5.10), при этом исчезает сверхструктура (2x1) (рис. 5.9в), что не наблюдается в течении роста Ge на Si(100) и связано с накоплением Sn на поверхности. Дальнейшее увеличение толщины пленки приводит к образованию двухдоменной сверхструктуры (5x1) на поверхности твердого раствора непосредственно перед образованием трехмерных островков. Подобная реконструкция наблюдалась в работах [230, 231] для гетеросистемы Sn/Si(100).

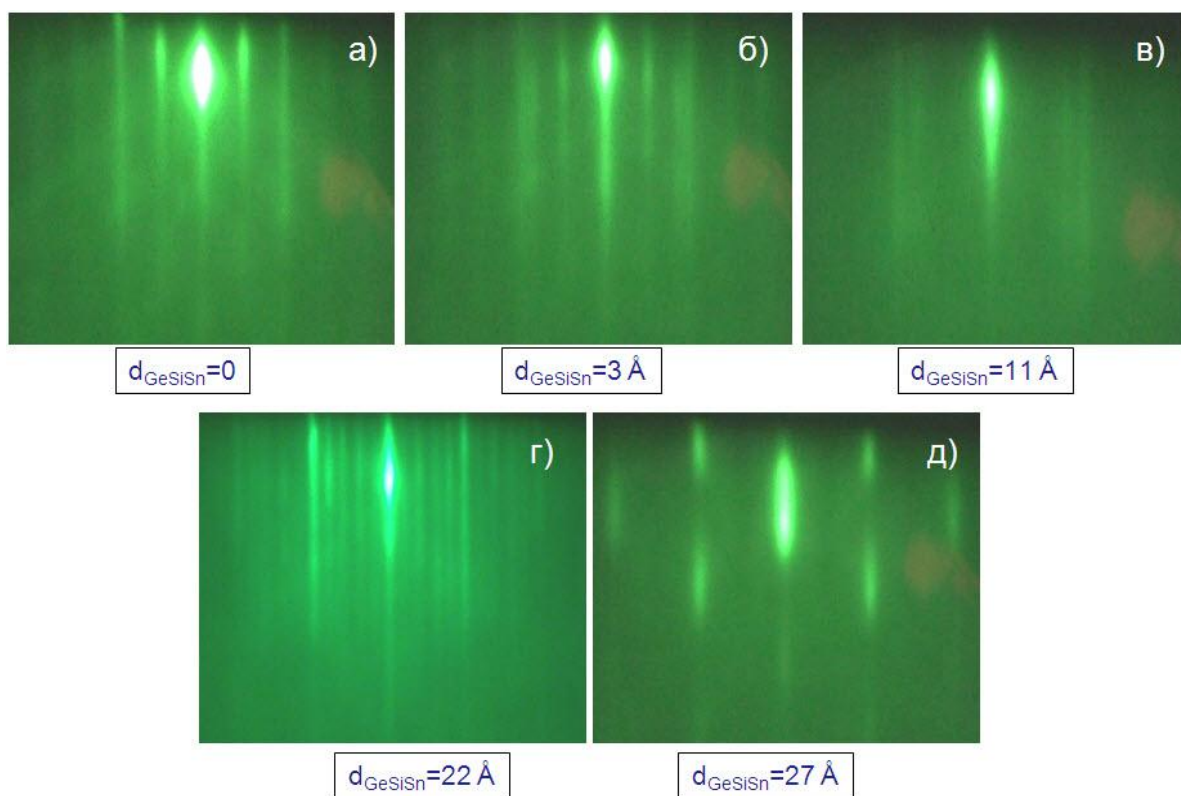


Рис. 5.9. Картины ДБЭ, полученные от: (а) чистой поверхности Si(100) до осаждения $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}$, (б) слоя $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}$ толщиной $3 \text{ \AA}$ (наблюдается сверхструктура $(2 \times N)$), (в) слоя $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}$ толщиной $11 \text{ \AA}$ (сверхструктура (2×1) исчезла), (г) слоя $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}$ толщиной $22 \text{ \AA}$ (присутствует двухдоменная сверхструктура (5×1)), (д) слоя $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}$ толщиной $22 \text{ \AA}$ (картина демонстрирует начало появления трехмерных островков).

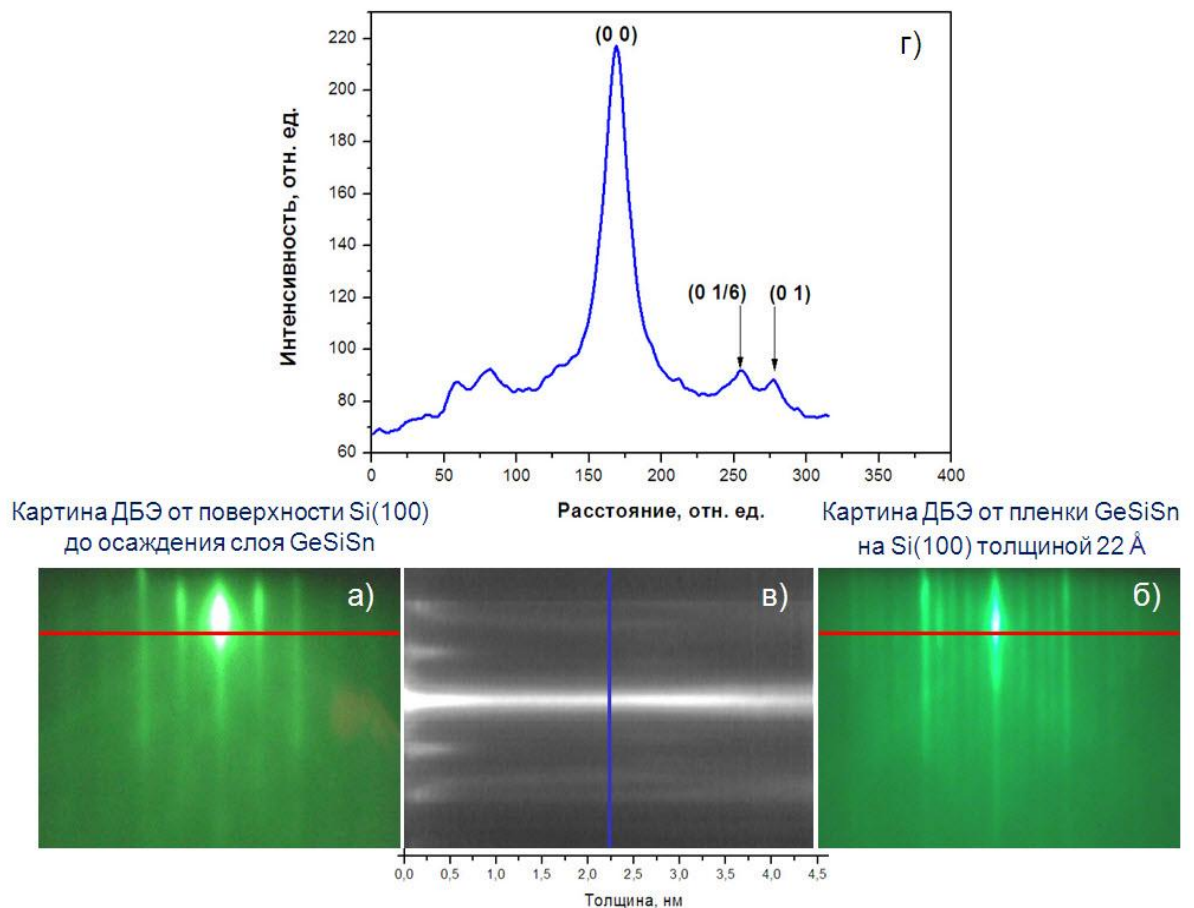


Рис. 5.10. (а) Картина ДБЭ от чистой поверхности Si(100) до осаждения $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}$ (красной линией обозначен профиль, вдоль которого отслеживается изменение интенсивности в процессе роста), (б) картина ДБЭ от слоя $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}$ толщиной $22\text{\AA}$ (наблюдается двухдоменная сверхструктура (5×1)), (в) распределение интенсивности в пространственно-временных координатах, которое строится на основе горизонтального профиля (красная линия). По горизонтали отложено время роста или толщина слоя $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}$, (г) спектр распределения интенсивности, взятый вдоль синей линии в (в). На основе данного спектра определяется число N в сверхструктуре $(2\times N)$ по отношению расстояния между пиками интенсивности вдоль направлений $(0\ 0)$ и $(0\ 1)$ к расстоянию между пиками вдоль направлений $(0\ 1/6)$ и $(0\ 1)$.

Понижение температуры роста от 350 до 200°С приводит к вырождению сверхструктуры (5x1) и появлению сверхструктур (2x1) и (2xN). Такое поведение структуры поверхности может говорить об уменьшении влияния сегрегации Sn с понижением температуры.

Из данных ДБЭ можно заключить, что эпитаксиальный рост пленок твердого раствора $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ на кремнии (100) в диапазоне температур роста 150-450°С происходит по механизму Странского-Крастанова с появлением промежуточных сверхструктур (2xN) и (5x1), образование которых является дополнительным каналом релаксации механических напряжений гетероструктуры. Методом МЛЭ были выращены пленки тройного раствора $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ в диапазоне температур 150 - 450°С. Дифракционные картины, полученные в процессах роста германия и пленок $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ на Si(100) ведут себя подобным образом. С помощью анализа картин ДБЭ, полученных в процессе эпитаксиального роста, была определена критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту для структур $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ /Si(100) в зависимости от температуры осаждения и состава, причем, параметр решетки слоя твердого раствора $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ был выбран равным параметру решетки Ge (рис. 5.11) [A22]. Температурная зависимость толщины смачивающего слоя имеет немонотонный характер с максимумом. Такое поведение обусловлено изменением механизма роста от двумерно-островкового роста к росту за счет движения ступеней. Для сравнения приведена зависимость толщины смачивающего слоя при росте чистого германия на поверхности Si(100) [A2]. Часть адатомов из-за их малой подвижности при низких температурах не достигают краев двумерных островков, которые продолжают расти, заполнив следующий монослой на поверхности двумерного островка. Далее такие многоуровневые островки вызывают высокую поверхностную шероховатость и могут трансформироваться в трехмерные островки. При росте температуры плотность многоуровневых островков (и как следствие шероховатость поверхности) уменьшается, что приводит к увеличению толщины смачивающего слоя. На рис. 5.12 приведено изменение профиля интенсивности картины ДБЭ вдоль направления зеркального рефлекса в процессе роста слоя $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.16}\text{Sn}_{0.04}$ при температуре 150 и 350°С. Наличие осцилляций (рис. 5.12 а) подтверждает, что эпитаксиальный рост протекает по двумерно-островковому механизму.

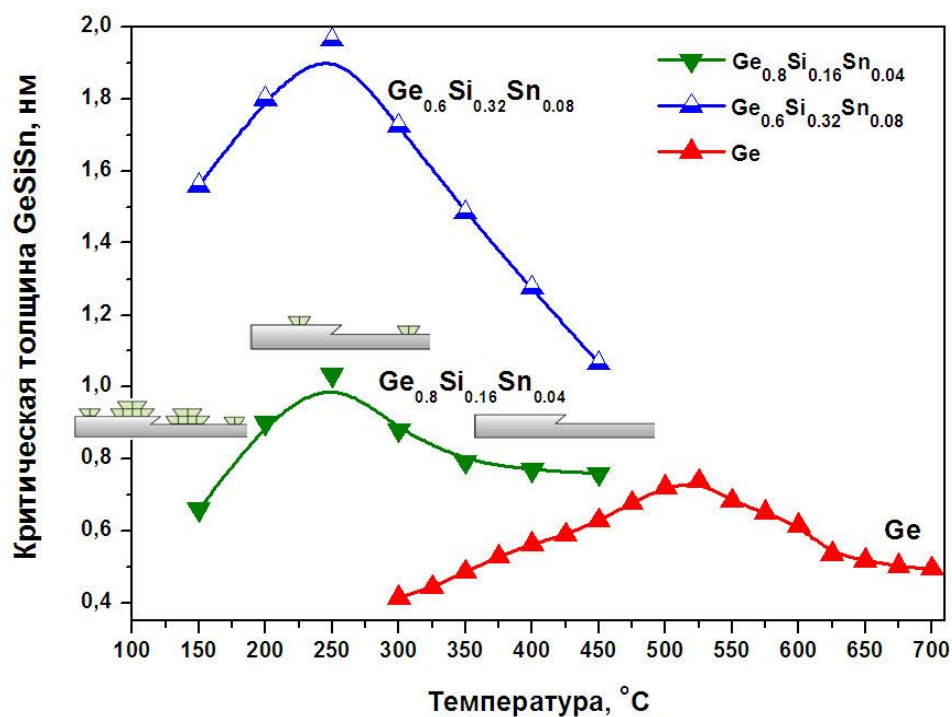


Рис. 5.11. Температурная зависимость перехода 2D-3D при эпитаксии $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ на кремнии (100).

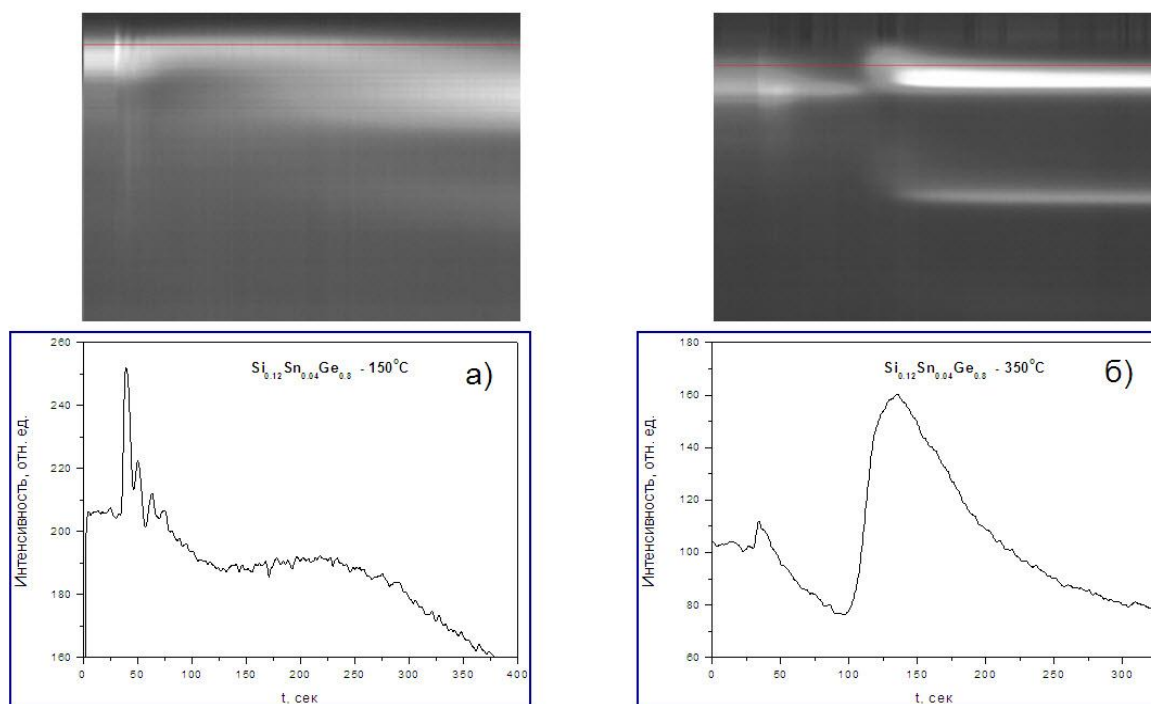


Рис. 5.12. Интенсивность картины ДБЭ вдоль направления зеркального рефлекса в процессе роста слоя $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.16}\text{Sn}_{0.04}$ при температуре 150°C (а) и 350°C (б) (сверху над каждым из графиков представлено распределение интенсивности в пространственно-временных координатах. Красной линией обозначен профиль, спектр которого показан ниже).

Повышение температуры роста приводит к уменьшению толщины смачивающего слоя. Это связано с тем, что плотность двумерных островков уменьшается, в результате уменьшается степень релаксации, что и приводит к уменьшению толщины перехода от 2D к 3D росту. Дальнейшее повышение температуры приводит к полному переходу на механизм роста за счет движения атомных ступеней, что подтверждается отсутствием осцилляций зеркального рефлекса в процессе роста (рис. 5.12 б). Уменьшение температуры, при которой происходит переход между механизмами роста у тройных растворов $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ по сравнению с процессом роста чистого Ge, связано с присутствием олова, которое действует в качестве сурфактанта, ускоряющего поверхностную диффузию адатомов Ge и Si.

Основные **результаты** исследований по синтезу слоев $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, представленные в данной главе, могут быть сформулированы таким образом:

1. Установлена зависимость критической толщины перехода 2D-3D для монокристаллических пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ при концентрациях Sn: 0, 1 и 2%. В диапазоне температур 150-450°C наблюдается немонотонная зависимость с минимумом в области 300°C. При температурах выше 300°C начинает сказываться влияние сегрегации Sn, которая подавляет сегрегацию Ge за счет понижения поверхностной энергии и тем самым сдерживает трехмерный рост.
2. Впервые выявлены особенности роста слоев $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, имеющие такой же параметр решетки, как и у Ge. При росте тройного сплава $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, в отличие от пленок Ge, GeSi, GeSn наблюдается затухание сверхструктуры (2x1) до полного ее исчезновения с дальнейшим изменением периодичности N в сверхструктуре (2xN) от 14 до 6 и образованием двухдоменной реконструкции (5x1). Немонотонная зависимость критической толщины перехода 2D-3D при росте $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ подобна зависимости при росте чистого Ge и обусловлена изменением механизма двумерного роста. Наблюдаемое смещение точки экстремума в низкотемпературную область объясняется влиянием олова, как сурфактанта, ускоряющего поверхностную диффузию.

Заключение

Основные результаты исследований по морфологии и структуре материалов Ge-Si-Sn, представленные в диссертационной работе, могут быть сформулированы таким образом:

1. Получена температурная зависимость критической толщины переходов 2D-3D и hut-dome в диапазоне температур 300-700°C. Немонотонная зависимость перехода 2D-3D объясняется сменой механизма роста от двумерно-островкового к механизму движения ступеней. С уменьшением скорости в 10 раз от 0.09 Å/с до 0.009 Å/с немонотонное поведение зависимости перехода от смачивающего слоя к hut-островкам сохраняется, при этом точка экстремума смещается в низкотемпературную область, что связано с увеличением длины миграции адатомов Ge и, таким образом, смена механизмов роста наблюдается раньше. Влияние смены механизма роста на критическую толщину смачивающего слоя обусловлено изменением степени релаксации упругих напряжений для различной морфологии поверхности.
2. Исследован рост Ge на слое твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в широком диапазоне толщин и составов при температуре 500°C. Показано, что с увеличением толщины $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ критическая толщина пленки Ge для переходов 2D-3D и hut-dome уменьшается нелинейно и выходит на насыщение. Ненулевое значение критической толщины в области насыщения связано с кинетическими ограничениями, требующими преодоления барьера зародышеобразования, тогда как теоретический расчет при рассмотрении уравнения баланса дает нулевое значение критической толщины, поскольку не учитывает наличие барьера и сверхструктуры. Увеличение содержания Ge до 60% в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ приводит к уменьшению критической толщины перехода 2D-3D до 1.5 МС (монослой). Плотность островков Ge на слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ увеличивается по сравнению с системой Ge/Si. Увеличение Ge в слое твердого раствора приводит к снижению коэффициента диффузии Ge и, таким образом, увеличению плотности островков. Однородность по размерам может достигать 10% при среднем размере островков

10 нм. Обнаружено, что в случае роста Ge на $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, поверхность которого модулируется нижележащим слоем Ge с массивом hut-островков с огранкой {105}, в диапазоне составов $x=0.25\div 0.5$ появляется промежуточная форма островков между hut- и dome-островками с огранкой {103}. Диапазон состава, при котором наблюдается промежуточная форма, определялся путем построения диаграммы роста гетеросистемы $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Ge}$.

3. Экспериментально установлена зависимость критической толщины перехода 2D-3D при росте пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от состава и температуры подложки. На основе кинетической диаграммы отработана технология синтеза псевдоморфных бездислокационных пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в многослойных структурах при температурах 300-700°C, в том числе с массивом квантовых точек Ge. Показано, что переход от двумерного к трехмерному росту для пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в диапазоне температур 300-700°C сильно зависит от температуры.
4. Методом ДБЭ исследована сверхструктура (2xN) в диапазоне составов от 20 до 100 % (x изменяется от 0.2 до 1). Период N достигает минимального значения около 8 для чистой пленки Ge, в то время как для пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ число N возрастает от 8 до 14 с уменьшением содержания Ge. Понижению периода N способствует не только состав, но и толщина, а также температура роста. Кроме того, продемонстрировано явление сегрегации Ge при росте псевдоморфных пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ по изменению сверхструктуры.
5. Установлена зависимость критической толщины перехода 2D-3D для монокристаллических пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ при небольших концентрациях Sn. В диапазоне температур 150-450°C наблюдается немонотонная зависимость с минимумом в области 300°C. Такое поведение носит диффузионный характер, все определяется диффузией адатомов Ge и Sn. В области высоких температур включается к тому же сегрегация Sn, которая подавляет сегрегацию Ge. Впервые выявлены особенности роста слоев $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, имеющие такой же параметр решетки, как и у Ge. При росте тройного сплава $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, в отличие от пленок

Ge, GeSi, GeSn наблюдается затухание сверхструктуры (2×1) до полного ее исчезновения с дальнейшим изменением периодичности N в сверхструктуре $(2 \times N)$ от 14 до 6 и образованием двухдоменной реконструкции (5×1) . Немонотонная зависимость критической толщины перехода 2D-3D при росте $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ подобна зависимости при росте чистого Ge, при этом наблюдается смещение точки перегиба в низкотемпературную область, что объясняется влиянием олова, как сурфактанта, ускоряющего поверхностную диффузию.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность моему научному руководителю Александру Ивановичу Никифорову за внимание, чуткое руководство и интересные научные дискуссии при выполнении данной работы. Также хочу выразить глубокую признательность большому коллективу сотрудников ИФП СО РАН (Владимиру Анатольевичу Зиновьеву, Владимиру Ивановичу Машанову, Сергею Александровичу Тийсу, Владимиру Васильевичу Ульянову, Андрею Иннокентьевичу Якимову) за неоценимую помощь в выполнении данной работы.

Список цитированной литературы

1. Paul, D. J. Si/SiGe heterostructures: From material and physics to devices and circuits / D. J. Paul // *Semiconductor Science and Technology*. – 2004. – V. 19. – P. R75 – R108.
2. Roucka, R. $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ photoconductor structures at 1.55 μm : From advanced materials to prototype devices / R. Roucka, J. Xie, J. Kouvetakis // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 2008. – V. 26 – P. 1952 – 1959.
3. He, G. Interband transitions in $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys / G. He, H. A. Atwater // *Physical Review Letters*. – 1997. – V. 79 – P. 1937 – 1940.
4. Ladrón de Guevara, H. P. Determination of the optical energy gap of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys with $0 < x < 0.14$ / H. P. Ladrón de Guevara, A. G. Rodríguez, H. Navarro-Contreras, M. A. Vidal // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84 – P. 4532 – 4534.
5. Gurdal, O. Low-temperature growth and critical epitaxial thicknesses of fully strained metastable $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x \lesssim 0.26$) alloys on Ge (001) 2×1 / O. Gurdal, P. Desjardins, J. R. A. Carlsson, N. Taylor, H. H. Radamson, J.-E. Sundgren, J. E. Greene // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 83 – P. 162 – 170.
6. Ragan, R. Measurement of the direct energy gap of coherently strained $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ (001) heterostructures / R. Ragan, H. A. Atwater // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 77 – P. 3418 – 3420.
7. Ladrón de Guevara, H. P. $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys pseudomorphically grown on Ge (001) / H. P. Ladrón de Guevara, A. G. Rodríguez, H. Navarro-Contreras, M. A. Vidal // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 83 – P. 4942 – 4944.
8. D’Costa, V. R. Optical critical points of thin-film $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ alloys: A comparative $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ study / V. R. D’Costa, C. S. Cook, A. G. Birdwell, C. L. Littler, M. Canonico, S. Zollner, J. Kouvetakis, J. Menéndez // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73 – P. 125207-1 – 125207-16.
9. Simon, L. Substrate manipulation by insertion of a thin and strained 2D layer: effect on Ge/Si growth / L. Simon, P. Louis, C. Pirri, D. Aubel, J.L. Bischoff, L. Kubler, D. Bolmont // *Journal Crystal Growth*. – 2003. – V. 256 – P. 1-6.

10. Butz, R. (2x1) surface of SiGe layers deposited on Si (100) / R. Butz, S. Kammers // *Applied Physics Letters*. – 1992. – V. 61 – P. 1307 – 1309.
11. Jernigan, G. Scanning tunneling microscopy of SiGe alloy surfaces grown on Si (100) by molecular beam epitaxy / G. Jernigan, P. Thompson // *Surface Science*. – 2002. – V. 516 – P. 207 – 215.
12. Feng, L. Scanning Effect of strain on structure and morphology of ultrathin Ge films on Si (001) / L. Feng, W. Fang, M. G. Lagally // *Chemistry Review*. – 1997. – V. 97 – P. 1045 – 1061.
13. D'Costa, V. R. Tunable Optical Gap at a Fixed Lattice Constant in Group-IV Semiconductor Alloys / V. R. D'Costa, Y.-Y. Fang, J. Tolle, J. Kouvetakis, J. Menéndez // *Physical Review Letters*. – 2009. – V. 102 – P. 107403-1 – 107403-4.
14. Bauer, M. Synthesis of ternary SiGeSn semiconductors on Si(100) via $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ buffer layers / M. Bauer, C. Ritter, P. A. Crozier, J. Ren, J. Menendez, G. Wolf, J. Kouvetakis // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 83 – P. 2163 – 2165.
15. Eaglesham, D.J. Dislocation-Free Stranski-Krastanow Growth of Ge on Si(100) / D.J. Eaglesham, M. Cerullo // *Physical Review Letters*. – 1990. – V. 64 – P. 1943.
16. Oguz S. Synthesis of metastable, semiconducting Ge-Sn alloys by pulsed UV laser crystallization / S. Oguz, W. Paul, T.F. Deutsch, B.-Y. Tsaur and D.V. Murphy // *Applied Physics Letters*. – 1983. – V. 43 – P. 848.
17. Филатов, Д.О. Фотоэлектрические свойства наноструктур GeSi/Si: Учебное пособие / Д.О. Филатов, М.А. Исаков, М.В. Круглова // Нижний Новгород: ННГУ, 2010. – С. 11.
18. Якимов, А.И. Фотодиоды Ge/Si со встроенными слоями квантовых точек Ge для ближней инфракрасной области (1.3 – 1.5 мкм) / А.И. Якимов, А.В. Двуреченский, А.И. Никифоров, С.В. Чайковский, С.А. Тийс // *Физика и техника полупроводников*. – 2003. – Т. 37. Вып. 11. – С. 1383 – 1388.
19. Masini, G. Germanium-on-silicon infrared detectors / G. Masini, L. Colace, G. Assanto // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2004. – V. 3 – P. 829 – 842.

20. Формозов, Б.Н. Аэрокосмические фотоприемные устройства видимого и инфракрасного диапазонов: Учебное пособие / Б.Н. Формозов // Санкт-Петербург: СПбГУАП, 2004. – С. 1 – 127.
21. Рогальский, А. Инфракрасные детекторы / А. Рогальский // Новосибирск: «Наука». – 2003. – С. 68 – 75.
22. Pantelides, S.T. Silicon germanium carbon alloys: growth properties and applications / S.T. Pantelides, S. Zollner // Taylor & Francis: New York. – 2002. – V. 15 – P. 538.
23. Eberl, K. Growth and strain compensation effects in the ternary $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ alloy system / K. Eberl, S.S. Iyer, S. Zollner, J.C. Tsang and F.K. LeGoues // Applied Physics Letters. – 1992. – V. 60 – P. 3033.
24. Mi, J. High quality $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ epitaxial layers grown on (100) Si by rapid thermal chemical vapor deposition using methylsilane / J. Mi, P. Warren, P. Letourneau, M. Judelewicz, M. Gailhanou, M. Dutoit, C. Dubois and J.C. Dupuy // Applied Physics Letters. – 1995. – V. 67 – P. 259.
25. Huang, F.Y. Normal-incidence epitaxial SiGeC photodetector near 1.3 μm wavelength grown on Si substrate / F.Y. Huang, K.L. Wang // Applied Physics Letters. – 1996. – V. 69 – P. 2330.
26. Huang, F.Y. Epitaxial SiGeC waveguide photodetector grown on Si substrate with response in the 1.3 – 1.55 μm wavelength range / F.Y. Huang, K. Sakamoto, K.L. Wang, P. Trinh and B. Jalali // IEEE Photonics Technology Letters. – 1997. – V. 9 – P. 229.
27. Shao, X. 1.3 μm photoresponsivity in Si-based $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ photodiodes / X. Shao, S.L. Rommel, B.A. Orner, H. Feng, M.W. Dashiell, R.T. Troeger, J. Kolodzey, P.R. Berger and T. Laursen // Applied Physics Letters. – 1998. – V. 72 – P. 1860.
28. Soref, R. Advances in SiGeSn Technology / R. Soref, J. Kouvetakis, J. Tolle, J. Menéndez, V. D'Costa // Journal of Materials Science. – 2007. – V. 22 – P. 3281 – 3291.
29. Kouvetakis, J. Tin-based group IV semiconductors: new platforms for opto - and microelectronics on silicon / J. Kouvetakis, J. Menéndez, A.V.G. Chizmeshya // Annual Review of Materials Research. – 2006. – V. 36 – P. 497 – 554.

30. Fang, Y.-Y. Molecular-based synthetic approach to new group IV materials for high-efficiency, low-cost solar cells and Si-based optoelectronics / Y.-Y. Fang, J. Xie, J. Tolle, R. Roucka, V.R. D'Costa, A.V.G. Chizmeshya, J. Menéndez, J. Kouvetakis // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130 – P. 16095.
31. Xie, J. Direct integration of active $\text{Ge}_{1-x}(\text{Si}_4\text{Sn})_x$ semiconductors on Si(100) / J. Xie, J. Tolle, V.R. D'Costa, A.V.G. Chizmeshya, J. Menéndez, J. Kouvetakis // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 95 – P. 181909.
32. Xie, J. Synthesis, Stability Range, and Fundamental Properties of Si–Ge–Sn Semiconductors Grown Directly on Si(100) and Ge(100) Platforms / J. Xie, A.V.G. Chizmeshya, J. Tolle, V.R. D'Costa, J. Menéndez, J. Kouvetakis // *Chemistry of Materials*. – 2010. – V. 22 – P. 3779 – 3789.
33. Fitzgerald, E.A. Relaxed $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ structures for III–V integration with Si and high mobility two-dimensional electron gases in Si / E.A. Fitzgerald, Y.H. Xie, D. Monroe, P.J. Silverman, J.M. Kuo, A.R. Kortan, F.A. Thiel, B.E. Weir // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1992. – V. 10 – P. 1807.
34. Soref, R.A. Silicon-based group IV heterostructures for optoelectronic applications / R.A. Soref // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1996. – V. 14 – P. 913.
35. Rong, H. An all-silicon Raman laser / H. Rong, A. Liu, R. Jones, O. Cohen, D. Hak, R. Nicolaescu, A. Fang and M. Paniccia // *Nature*. – 2005. – V. 433 – P. 292.
36. Groenert, M.E. Monolithic integration of room-temperature cw GaAs/AlGaAs lasers on Si substrates via relaxed graded GeSi buffer layers / M.E. Groenert, C.W. Leitz, A.J. Pitera, V. Yang, H. Lee, R.J. Ram and E.A. Fitzgerald // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 93 – P. 362.
37. Groenert, M.E. Improved room-temperature continuous wave GaAs/AlGaAs and InGaAs/GaAs/AlGaAs lasers fabricated on Si substrates via relaxed graded $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ buffer layers / M.E. Groenert, A.J. Pitera, R.J. Ram and E.A. Fitzgerald // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 2003. – V. 21 – P. 1064.
38. Chriqui, Y. Long wavelength room temperature laser operation of a strained InGaAs/GaAs quantum well structure monolithically grown by metalorganic chemical vapour deposition on a low energy-plasma enhanced chemical vapour deposition graded misoriented Ge/Si virtual substrate / Y.

- Chriqui, G. Saint-Girons, G. Isella, H.von Kaenel, S. Bouchoule and I. Sagnes // *Optical Materials*. – 2005. – V. 27 – P. 846.
39. Mi, Z. Room-temperature self-organised $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ quantum dot laser on silicon / Z. Mi, P. Bhattacharya, J. Yang and K.P. Pipe // *Electronics Letters*. – 2005. – V. 41 – P. 742.
40. Rong, H. A continuous-wave Raman silicon laser / H. Rong, R. Jones, A. Liu, O. Cohen, D. Hak, A. Fang and M. Paniccia // *Nature*. – 2005. – V. 433 – P. 725.
41. Tsujino, S. Interface-roughness-induced broadening of intersubband electroluminescence in p-SiGe and n-GaInAs/AlInAs quantum-cascade structures / S. Tsujino, A. Borak, E. Müller, M. Scheinert, C.V. Falub, H. Sigg, D. Grützmacher, M. Giovannini and J. Faist // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86 – P. 62113.
42. Dehlinger, G. Intersubband Electroluminescence from Silicon-Based Quantum Cascade Structures / G. Dehlinger, L. Diehl, U. Gennser, H. Sigg, J. Faist, K. Ensslin and D. Grützmacher // *Science*. – 2000. – V. 290 – P. 2277.
43. Bauer, M. Synthesis of ternary SiGeSn semiconductors on Si(100) via $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ buffer layers / M. Bauer, C. Ritter, P.A. Crozier, J. Ren, J. Menéndez, G. Wolf and J. Kouvetakis. // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 83 – P. 2163.
44. Aella, P. Optical and structural properties of $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-x-y}$ alloys / P. Aella, C. Cook, J. Tolle, S. Zollner, A.V.G. Chizmeshya and J. Kouvetakis // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84 – P. 888.
45. Tolle, J. Low temperature chemical vapor deposition of Si-based compounds via $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_3$: Metastable SiSn/GeSn/Si(100) heteroepitaxial structures / J. Tolle, A.V.G. Chizmeshya, Y.-Y. Fang, J. Kouvetakis, V.R. D'Costa, C.-W. Hu, J. Menéndez and I.S.T. Tsong // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 98 – P. 231924.
46. Menéndez, J. Type-I Ge/Ge $_{1-x-y}$ Si $_x$ Sn $_y$ strained-layer heterostructures with a direct Ge bandgap / J. Menéndez and J. Kouvetakis // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 85 – P. 1175.
47. Jenkins, D.W. Electronic properties of metastable Ge $_x$ Sn $_{1-x}$ alloys / D.W. Jenkins and J.D. Dow // *Physical Review B*. – 1987. – V. 36 – P. 7994.
48. Mader, K.A. Band structure and instability of Ge $_{1-x}$ Sn $_x$ alloys / K.A. Mader, A. Baldereschi and H. von Kanel // *Solid State Communications*. – 1989. – V. 69 – P. 1123.

49. Kouvetakis, J. New classes of Si-based photonic materials and device architectures via designer molecular routes / J. Kouvetakis, A.V.G. Chizmeshya // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – V. 17 – P. 1649 – 1655.
50. Hu, C.W. Low-temperature pathways to Ge-rich $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys via single-source hydride chemistry / C.W. Hu, J. Menéndez, I.S.T. Tsong, J. Tolle, A.V.G. Chizmeshya, C. Ritter and J. Kouvetakis // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87 – P. 181903.
51. Chizmeshya, A.V.G. Synthesis of Butane-Like SiGe Hydrides: Enabling Precursors for CVD of Ge-Rich Semiconductors / A.V.G. Chizmeshya, C.J. Ritter, C.-W. Hu, J.B. Tice, J. Tolle, R.A. Nieman, I.S.T. Tsong and J. Kouvetakis // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128 – P. 6919.
52. Ritter, C.J. Synthesis and Fundamental Studies of $(\text{H}_3\text{Ge})_x\text{SiH}_{4-x}$ Molecules: Precursors to Semiconductor Hetero - and Nanostructures on Si / C.J. Ritter, C.-W. Hu, A.V.G. Chizmeshya, J. Tolle, D. Klewer, I.S.T. Tsong and J. Kouvetakis // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127 – P. 9855.
53. Soref, R.A. Strain-engineered directgap $\text{Ge}/\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ heterodiode and multi-quantum-well photodetectors, laser, emitters and modulators grown on $\text{Sn}_y\text{Si}_z\text{Ge}_{1-y-z}$ -buffered silicon / R.A. Soref, J. Menéndez and J. Kouvetakis // *US Pat. 6897471 B1*. – 2005.
54. D'Costa, V.R. Transferability of optical bowing parameters between binary and ternary group-IV alloys / V.R. D'Costa, C.S. Cook, J. Menéndez, J. Tolle, J. Kouvetakis, S. Zollner // *Solid State Communications*. – 2006. – V. 138 – P. 309.
55. D'Costa, V.R. Ternary GeSiSn alloys: New opportunities for strain and band gap engineering using group-IV semiconductors / V.R. D'Costa, Y.Y. Fang, J. Tolle, J. Kouvetakis, J. Menéndez // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518 – P. 2531.
56. D'Costa, V.R. Compositional dependence of Raman frequencies in ternary $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ alloys / V.R. D'Costa, J. Tolle, C.D. Poweleit, J. Kouvetakis, J. Menéndez // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76 – P. 035211.

57. Ishikawa, Y. Strain-induced band gap shrinkage in Ge grown on Si substrate / Y. Ishikawa, K. Wada, D. D. Cannon, J. Liu, H.-C. Luan and L.C. Kimerling // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82 – P. 2044.
58. Liu, J. High-performance, tensile-strained Ge p-i-n photodetectors on a Si platform / J. Liu, J. Michel, W. Giziewicz, D. Pan, K. Wada, D.D. Cannon, S. Jongthammanurak, D.T. Danielson, L.C. Kimerling, J. Chen, F.O. Ilday, F.X. Kartner and J. Yasaitis // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87 – P. 103501.
59. Wietler, T.F. Surfactant-mediated epitaxy of high-quality low-doped relaxed germanium films on silicon (001) / T.F. Wietler, E. Bugiel and K.R. Hofmann // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 508 – P. 6.
60. Roucka, R. Versatile buffer layer architectures based on $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys / R. Roucka, J. Tolle, C. Cook, A.V.G. Chizmeshya, J. Kouvetakis, V.R. D'Costa, J. Menéndez, Z.D. Chen and S. Zollner // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86 – P. 191912.
61. Roucka, R. $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y/\text{Si}(100)$ composite substrates for growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys / R. Roucka, J. Tolle, B. Forrest, J. Kouvetakis, V.R. D'Costa and J. Menéndez // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – V. 101 – P. 013518.
62. Ченг, Л. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Л. Ченг, К. Плог // Москва: Мир. – 1989.
63. Neddermeyer, H. Scanning tunnelling microscopy of semiconductor surfaces / H. Neddermeyer // *Reports on Progress in Physics*. – 1996. – V. 59 – P. 701.
64. Hamers, R.J. Scanning tunneling microscopy of Si(001) / R.J. Hamers, R.M. Tromp, and J.E. Demuth // *Physical Review B*. – 1986. – V. 34 – P. 5343.
65. Chadi, D.J. Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces / D.J. Chadi // *Physical Review Letters*. – 1987. – V. 59 – P. 1691.
66. Kummer, M. D_A Steps and 2D Islands of Double Layer Height in the SiGe(001) System / M. Kummer, B. Vogeli, T. Meyer, and H. von Kanel // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 84 – P. 107.

67. Men, F.K. Si(100) Surface under an Externally Applied Stress / F.K. Men, W.E. Packard, and M. B. Webb // *Physical Review Letters*. – 1988. – V. 61 – P. 2469.
68. Wu, F. Ge-Induced Reversal of Surface Stress Anisotropy on Si(001) / F. Wu and M. G. Lagally // *Physical Review Letters*. – 1995. – V. 75 – P. 2534.
69. Marchenko, V.I. Elastic properties of crystal surfaces / V.I. Marchenko, A.Y. Parshin // *Physical Review Letters*. – 1995. – V. 75 – P. 2534.
70. Alerhand, O.L. Spontaneous Formation of Stress Domains on Crystal Surfaces / O.L. Alerhand, D. Vanderbilt, R.D. Meade, J.D. Joannopoulos. // *Physical Review Letters*. – 1988. – V. 61 – P. 1973.
71. Harris, J.J. Kinetic limitations to surface segregation during growth of III–V compounds: Sn in GaAs / J.J. Harris, D.E. Ashenford, C.T. Foxon, P.J. Dobson, B.A. Joyce. // *Applied Physics A*. – 1984. – V. 33 – P. 87 – 92.
72. Metzger, R.A. Evaporative antimony doping of silicon during molecular beam epitaxial growth / R.A. Metzger, F.G. Allen. // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – V. 55 – P. 931 – 940.
73. Fukatsu, S. Growth of group-IV semiconductor heterostructures with controlled interfaces and observation of band-edge luminescence from strained SiGe/Si quantum wells / S. Fukatsu. // Tokyo: Ph.D. Thesis – 1992.
74. Fujita, K. Realization of abrupt interfaces in Si/Ge superlattices by suppressing Ge surface segregation with submonolayer of Sb / K. Fujita, S. Fukatsu, H. Yaguchi, T. Igarashi, Y. Shiraki, R. Ito. // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1990. – V. 29 – P. L1981 – L1983.
75. Fujita, K. Involvement of the topmost Ge layer in the Ge surface segregation during Si/Ge heterostructure formation / K. Fujita, S. Fukatsu, H. Yaguchi, Y. Shiraki, R. Ito. // *Applied Physics Letters*. – 1991. – V. 59 – P. 2240 – 2241.
76. Fujita, K. Self-limitation in the surface segregation of Ge atoms during Si molecular beam epitaxial growth / K. Fujita, S. Fukatsu, H. Yaguchi, Y. Shiraki, R. Ito. // *Applied Physics Letters*. – 1991. – V. 59 – P. 2103 – 2105.

77. Ushio, J. Surface segregation behavior of Ge in comparison with B, Ga, and Sb: Calculations using a firstprinciples method / J. Ushio, K. Nakagawa, M. Miyao, T. Maruizumi. // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V. 201/202 – P. 81 – 84.
78. Fukatsu, S. Gas-source molecular beam epitaxy and luminescence characterization of strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ /Si quantum wells / S. Fukatsu, N. Usami, Y. Kato, H. Sunamura, Y. Shiraki, H. Oku, T. Ohnishi, Y. Ohmori, K. Okumura. // Journal of Crystal Growth. – 1994. – V. 136 – P. 315 – 321.
79. Godbey, D.J. Ge surface segregation at low temperature during SiGe growth by molecular beam epitaxy / D.J. Godbey, J.V. Lill, J. Deppe and K.D. Hobart. // Applied Physics Letters. – 1994. – V. 65 – P. 711 – 713.
80. Nützel, J.F. Segregation and diffusion on semiconductor surfaces / J.F. Nützel and G. Abstreiter. // Physical Review B. – 1996. – V. 53 – P. 13551 – 13558.
81. McVay, G.L. Diffusion of Ge in SiGe alloys / G.L. McVay and A.R. DuCharme. // Physical Review B. – 1974. – V. 9 – P. 627.
82. Schorer, R. Structural stability of short-period Si/Ge superlattices studied with Raman spectroscopy / R. Schorer, E. Friess, K. Eberl and G. Abstreiter. // Physical Review B. – 1991. – V. 44 – P. 1772 – 1781.
83. Friess, E. Stability and interdiffusion of short-period Si/Ge strained layer superlattices / E. Friess, R. Schorer, K. Eberl and G. Abstreiter. // Physical Review B. – 1991. – V. 9 – P. 2045 – 2047.
84. Cowern, N.E.B. Diffusion in strained Si(Ge) / N.E.B. Cowern, P.C. Zalm, P. van der Suis, D.J. Gravesteijn and W.B. de Boer. // Physical Review Letters. – 1994. – V. 72 – P. 2585 – 2588.
85. Zaumseil, G.G. The relaxation behavior of strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ layers at high-temperature under hydrostatic-pressure / P. Zaumseil, G.G. Fischer, C. Quick and A. Misiuk. // physica status solidi a. – 1996. – V. 153 – P. 401 – 408.
86. Chaparro, S.A. Strain-Driven Alloying in Ge/Si(100) Coherent Islands / S.A. Chaparro, J. Drucker, Y. Zhang, D. Chandrasekhar, M.R. McCartney and D.J. Smith. // Physical Review Letters. – 1999. – V. 83 – P. 1199 – 1202.

87. Capellini, G. SiGe intermixing in Ge/Si(100) islands / G. Capellini, M. De Seta and F. Evangelisti. // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 78 – P. 303 – 305.
88. Knall, J. Growth of Ge on Si(100) and Si(113) studied by STM / J. Knall and J. Pethica. // Surface Science. – 1992. – V. 265 – P. 156.
89. Chen, X. Vacancy-Vacancy Interaction on Ge-Covered Si(001) / X. Chen, F. Wu, Z. Zhang, and M.G. Lagally. // Physical Review Letters. – 1994. – V. 73 – P. 850.
90. Voigtlander, B. Evolution of the strain relaxation in a Ge layer on Si(001) by reconstruction and intermixing / B. Voigtlander and M. Kastner. // Physical Review B. – 1999. – V. 60 – P. 5121.
91. Hammar, H. In situ ultrahigh vacuum transmission electron microscopy studies of hetero-epitaxial growth I. Si(001)/Ge / H. Hammar, F. LeGoues, J. Tersoff, M. Reuter, and R. Tromp. // Surface Science. – 1996. – V. 349 – P. 129.
92. Tromp, R.M. Local dimer exchange in surfactant-mediated epitaxial growth / R.M. Tromp and M.C. Reuter. // Physical Review Letters. – 1992. – V. 68 – P. 954.
93. Tromp, R. Surface stress and interface formation / R. Tromp. // Physical Review B. – 1993. – V. 47 – P. 7125.
94. Tersoff, J. Surface stress and interface formation / J. Tersoff and R.M. Tromp. // Physical Review Letters. – 1993. – V. 70 – P. 2782.
95. Tomitori, M. Surface stress and interface formation / M. Tomitori, K. Wanatabe, M. Kobayashi, and O. Nishikawa. // Applied Surface Science. – 1994. – V. 76 – P. 322.
96. Goldfarb, I. In situ observation of gas-source molecular beam epitaxy of silicon and germanium on Si(001) / I. Goldfarb, J.H.G. Owen, D.R. Bowler, C.M. Goringe, P.T. Hayden, K. Miki, D.G. Pettifor and G.A.D. Briggs. // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1998. – V. 16 – P. 1938.
97. Goldfarb, I. Nucleation of "Hut" Pits and Clusters during Gas-Source Molecular-Beam Epitaxy of Ge/Si(001) in In Situ Scanning Tunneling Microscopy / I. Goldfarb, P. Hayden, J. Owen, and G. Briggs. // Physical Review Letters. – 1997. – V. 78 – P. 3959.

98. Deng, X. Self-Assembly of Quantum-Dot Molecules: Heterogeneous Nucleation of SiGe Islands on Si(100) / X. Deng and M. Krishnamurthy. // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 81 – P. 1473.
99. Jesson, D. Direct Observation of Subcritical Fluctuations during the Formation of Strained Semiconductor Islands / D. Jesson, M. Kastner, and B. Voigtlander. // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 84 – P. 330.
100. Jesson, D. Morphological Evolution of Strained Films by Cooperative Nucleation / D. Jesson, K. Chen, S. Pennycook, T. Thundat, and R. Warmack. // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77 – P. 1330.
101. Tersoff, J. Competing relaxation mechanisms in strained layers / J. Tersoff and F.K. LeGoues. // *Physical Review Letters*. – 1994. – V. 72 – P. 3570.
102. Cimalla, V. Temperature dependence of the transition from two-dimensional to three-dimensional growth of Ge on Si(100) studied by RHEED / V. Cimalla and K. Zekentes. // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 77 – P. 1454.
103. Jiang, Z. Self-organized germanium quantum dots grown by molecular beam epitaxy on Si(100) / Z. Jiang, H. Zhu, F. Lu, J. Qin, D. Huang, X. Wang, C. Hu, Y. Chen, Z. Zhu, and T. Yao. // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 321 – P. 60.
104. Liu, F. Self-organized nanoscale structures in Si/Ge films / F. Liu, M.G. Lagally. // *Surface Science*. – 1997. – V. 386 – P. 169 – 181.
105. LeGoues, F.K. Cyclic Growth of Strain-Relaxed Islands / F.K. LeGoues, M.C. Reuter, J. Tersoff, M. Hammar, and R.M. Tromp. // *Physical Review Letters*. – 1994. – V. 73 – P. 300.
106. Markov, V.A. In situ RHEED control of direct MBE growth of Ge quantum dots on Si(001) / V.A. Markov, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov. // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – V. 175/176 – P. 736 – 740.
107. Miki, K. RHEED observation of lattice relaxation during Ge/Si(001) heteroepitaxy / K. Miki, K. Sakamoto and T. Sakamoto. // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. – 1989. – V. 148 – P. 323 – 328.

108. Nikiforov, A.I. In situ RHEED control of self-organized Ge quantum dots / A.I. Nikiforov, V.A. Cherepanov, O.P. Pchelyakov, A.V. Dvurechenskii, A.I. Yakimov. // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 380 – P. 158 – 163.
109. Munekata, H. Lattice relaxation of InAs heteroepitaxy on GaAs / H. Munekata, L.L. Chang, S.C. Woronick and Y.H. Kao. // *Journal of Crystal Growth*. – 1987. – V. 81 – P. 237 – 242.
110. Ruiz, A. Atomic layer molecular beam epitaxy growth of InAs on GaAs substrates / A. Ruiz, L. González, A. Mazuelas and F. Briones. // *Applied Physics A*. – 1989. – V. 49 – P. 543 – 545.
111. Пчеляков, О.П. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства / О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. // *Физика и техника полупроводников*. – 2000. – Т. 34. Вып. 11 – С. 1281 – 1297.
112. Pchelyakov, O.P. Surface processes and phase diagrams in MBE growth of Si/Ge heterostructures / O.P. Pchelyakov, V.A. Markov, A.I. Nikiforov, L.V. Sokolov. // *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 306 – P. 299 – 306.
113. Le Thanh V. Nucleation and growth of self-assembled Ge/Si(001) quantum dots in single and stacked layers / V. Le Thanh, V. Yam, Y. Zheng, D. Bouchier. // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 380 – P. 2 – 9.
114. Cimalla, V. Temperature dependence of the transition from two-dimensional to three-dimensional growth of Ge on (001)Si studied by reflection high-energy electron diffraction / V. Cimalla and K. Zekentes. // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 77 – P. 1452 – 1454.
115. Drucker, J. Diffusional narrowing of Ge on Si(100) coherent island quantum dot size distribution / J. Drucker and S. Chaparro. // *Applied Physics Letters*. – 1997. – V. 71 – P. 614.
116. Sakamoto, K. Alignment of Ge three dimensional islands on faceted Si(100) surface / K. Sakamoto, H. Matsukata. // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 321 – P. 55 – 99.
117. Markov, V.A. Molecular beam epitaxy with synchronization of nucleation / V.A. Markov, O.P. Pchelyakov, L.V. Sokolov, S.I. Stenin, S. Stoyanov. // *Surface Science*. – 1991. – V. 250 – P. 229.

118. Pchelyakov, O.P. RHEED control of nanostructures formation during MBE / O.P. Pchelyakov, I.G. Neisvestnyi, Z.Sh. Yanovitskaya. // *Physics of Low-Dimensional Structures*. – 1995. – V. 10/11 – P. 389.
119. Floro, J.A. Dynamic self-organization of strained islands during SiGe epitaxial growth / J.A. Floro, E. Chason, M.B. Sinclair, L.B. Freund, G.A. Lucadamo. // *Applied Physics Letters*. – 1998. – V. 73 – P. 951.
120. Le Thanh, V. Vertically self-organized Ge/Si(001) quantum dots in multiplayer structure / V. Le Thanh, V. Yam, and P. Boucaud. // *Physical Review B*. – 1999. – V. 60 – P. 5851.
121. Zhang, Y.W. Vertical self-alignment of quantum dots in superlattice / Y.W. Zhang, S.J. Xu and C.-h. Chiu. // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 74 – P. 1809.
122. Omi, H. Self-organization of nanoscale Ge islands in Si/Ge/Si(113) multiplayers / H. Omi, T. Ogino. // *Applied Surface Science*. – 1998. – V. 130/132 – P. 781 – 785.
123. Peng, C.S. Improvement Ge self-organized quantum dots by use of Sb surfactant / C.S. Peng, Q. Huang, W.Q. Cheng, J.M. Zhou, Y.H. Zhang, T.T. Sheng and C.H. Tung. // *Applied Physics Letters*. – 1998. – V. 72 – P. 2541.
124. Tezuka, T. Two types of growth mode for Ge clusters on Si(100) substrate with and without atomic hydrogen exposure prior to the growth / T. Tezuka and N. Sugiyama. // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 83 – P. 5239.
125. Le Thanh, V. Fabrication of SiGe quantum dots: a new approach based on selective growth on chemically prepared H-passivated Si(100) surfaces / V. Le Thanh. // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 321 – P. 98 – 105.
126. Schmidt, O.G. Influence of pre-grown carbon on the formation of germanium dots / O.G. Schmidt, C. Lange, K. Eberl, O. Kienzle, F. Ernst. // *Applied Surface Science*. – 1998. – V. 321 – P. 70.
127. Abstreiter, G. Growth and characterization of self-assembled Ge-rich islands on Si / G. Abstreiter, P. Schittenhelm, C. Engel, E. Silveira, A. Zrenner, D. Meertens and W. Jäger. // *Semiconductor Science and Technology*. – 1996. – V. 11 – P. 1521.

128. Yakimov, A.I. Normal-incidence infrared photoconductivity in Si p-i-n diode with embedded Ge self-assembled quantum dots / A.I. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforov. // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 75 – P. 1413.
129. Shklyayev, A. High-density ultrasmall epitaxial Ge islands on Si(111) surfaces with a SiO₂ coverage / A. Shklyayev, M. Shibata and M. Ichikawa. // *Physical Review B*. – 2000. – V. 62 – P. 1540 – 1543.
130. Шкляев, А. Предельно плотные массивы наноструктур германия и кремния / А. Шкляев, М. Ичикава. // *Успехи физических наук*. – 2008. – Т. 128. Вып. 2 – С. 139 – 169.
131. Berbezier, I. Growth of ultrahigh-density quantum-confined germanium dots on SiO₂ thin films / I. Berbezier, A. Karmous, A. Ronda, A. Sgarlata, A. Balzarotti, P. Castrucci, M. Scarselli and M. De Crescenzi. // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 89 – P. 063122.
132. Bhatti, A.S. Anomalous photoluminescence behavior from amorphous Ge quantum dots produced by buffer-layer-assisted growth / A.S. Bhatti, V.N. Antonov, P. Swaminathan, J.S. Palmer, and J.H. Weaver. // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 90 – P. 011903.
133. Dashiell, M.W. Photoluminescence investigation of phononless radiative recombination and thermal-stability of germanium hut clusters on silicon(001) / M.W. Dashiell, U. Denker, and O.G. Schmidt. // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 79 – P. 2261.
134. Shklyayev, A.A. Photoluminescence of Ge/Si structures grown on oxidized Si surfaces / A.A. Shklyayev, S. Nobuki, S. Uchida, Y. Nakamura, and M. Ichikawa. // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 88 – P. 121919.
135. Yang, H. Systematic studies of the photoluminescence of Ge quantum dots grown on strained Si_{0.7}Ge_{0.3} buffer layer / H. Yang, Z. Tao, J. Lin, F. Lu, Z. Jiang, and Z. Zhong. // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92 – P. 111907.
136. Lobanov, D.N. Growth and photoluminescence of self-assembled islands obtained during the deposition of Ge on a strained SiGe layer / D.N. Lobanov, A.V. Novikov, N.V. Vostokov, Y.N. Drozdov, A.N. Yablonskiy, Z.F. Krasilnik, M. Stoffel, U. Denker, O.G. Schmidt. // *Optical Materials*. – 2005. – V. 27 – P. 818.

137. Дроздов, Ю.Н. Особенности фотолюминесценции самоформирующихся островков Ge(Si)/Si(001), выращенных на напряженном слое $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ / Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, М.В. Шалеев, А.Н. Яблонский. // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40. Вып. 3 – С. 343 – 346.
138. Jenkins, D.W. Electronic properties of metastable $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ alloys / D.W. Jenkins and J.D. Dow. // Physical Review B. – 1987. – V. 36 – P. 7994.
139. Mäder, K.A. Band structure and instability of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys / K.A. Mäder, A. Baldereschi and H. von Känel. // Solid State Communications. – 1989. – V. 69 – P. 1123.
140. Niquet, Y.M. Quantum confinement in germanium nanocrystals / Y.M. Niquet, G. Allan, C. Delerue and M. Lannoo. // Applied Physics Letters. – 2000. – V. 77 – P. 1182.
141. Nakamura, Y. Observation of the quantum-confinement effect in individual Ge nanocrystals on oxidized Si substrates using scanning tunneling spectroscopy / Y. Nakamura, K. Watanabe, Y. Fukuzawa and M. Ichikawa. // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87 – P. 133119.
142. Nakayama, Y. Quantum regulation of Ge nanodot state by controlling barrier of the interface layer / Y. Nakayama, I. Matsuda, S. Hasegawa and M. Ichikawa. // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88 – P. 253102.
143. Nakamura, Y. Observation of the quantum-confinement effect in individual $\beta\text{-FeSi}_2$ nanoislands epitaxially grown on Si(111) surfaces using scanning tunneling spectroscopy / Y. Nakamura, R. Suzuki, M. Umeno, S.-P. Cho, N. Tanaka and M. Ichikawa. // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89 – P. 123104.
144. Nakamura, Y. Quantum-confinement effect in individual $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ quantum dots on Si(111) substrates covered with ultrathin SiO_2 films using scanning tunneling spectroscopy / Y. Nakamura, A. Masada and M. Ichikawa. // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91 – P. 013109.
145. Nakamura, Y. Epitaxial growth of ultrahigh density $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ quantum dots on Si(111) substrates by codeposition of Ge and Sn on ultrathin SiO_2 films / Y. Nakamura, A. Masada, S.-P. Cho, N. Tanaka and M. Ichikawa. // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 102 – P. 124302.

146. Nakamura, Y. Formation of ultrahigh density Ge nanodots on oxidized Ge/Si(111) surfaces / Y. Nakamura, Y. Nagadomi, K. Sugie, N. Miyata and M. Ichikawa. // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 95 – P. 5014.
147. Nakamura, Y. Formation of ultrahigh density and ultrasmall coherent β -FeSi₂ nanodots on Si(111) substrates using Si and Fe codeposition method / Y. Nakamura, Y. Nagadomi, S.-P. Cho, N. Tanaka and M. Ichikawa. // Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 100 – P. 044313.
148. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма// Москва: «Наука». – 2005. – С. 82.
149. Goldfarb, I. Comparative STM and RHEED studies of Ge/Si(001) and Si/Ge/Si(001) surfaces / I. Goldfarb, G. Briggs. // Surface Science. – 1999. – V. 433 – 435 – P. 449 – 454.
150. Гринфельд, М.А. Неустойчивость границы раздела между негидростатическим напряженным упругим телом и расплавом / М.А. Гринфельд. // ДАН СССР. – 1986. – Т. 290. – С. 1358 – 1363.
151. Mo, Y.-W. Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001) / Y.-W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber and M.G. Lagally. // Physical Review Letters. – 1990. – V. 65 – P. 1020.
152. Medeiros-Ribeiro, G. Annealing of Ge nanocrystals on Si(001) at 550°C: Metastability of huts and the stability of pyramids and domes / G. Medeiros-Ribeiro, T.I. Kamins, D.A.A. Ohlberg and R. Stanley Williams. // Physical Review B. – 1998. – V. 58 – P. 3533.
153. Vailionis, A. Pathway for the Strain-Driven Two-Dimensional to Three-Dimensional Transition during Growth of Ge on Si(001) / A. Vailionis, B. Cho, G. Glass, P. Desjardins, David G. Cahill and J.E. Greene. // Physical Review Letters. – 2000. – V. 85 – P. 3672.
154. Voigtländer, B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth / B. Voigtländer. // Surface Science Reports. – 2001. – V. 43 – P. 127.
155. <http://www.fz-juelich.de/video/voigtlaender>.
156. Arapkina, L.V. Atomic structure of Ge quantum dots on the Si(001) surface / L.V. Arapkina, V.A. Yuryev. // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2010. – V. 91 – P. 301 – 305.

157. Arapkina, L.V. An initial phase of Ge hut array formation at low temperature on Si(001) / L.V. Arapkina, V.A. Yuryev. // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 109 – P. 104319.
158. Markov, V.A. RHEED studies of nucleation of Ge islands on Si(001) and optical properties of ultra-small Ge quantum dots / V.A. Markov, H.H. Cheng, Chih-ta Chia, A.I. Nikiforov, V.A. Cherepanov, O.P. Pchelyakov, K.S. Zhuravlev, A.B. Talochkin, E. McGlynn, M.O. Henry. // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 109 – P. 104319.
159. Denker, U. Probing the Lateral Composition Profile of Self-Assembled Islands / U. Denker, M. Stoffel and O.G. Schmidt. // Physical Review Letters. – 2003. – V. 90 – P. 196102.
160. Ross, F.M. Coarsening of Self-Assembled Ge Quantum Dots on Si(001) / F.M. Ross, J. Tersoff and R.M. Tromp. // Physical Review Letters. – 1998. – V. 80 – P. 984.
161. Tersoff, J. Competing relaxation mechanisms in strained layers / J. Tersoff and F.K. LeGoues. // Physical Review Letters. – 1994. – V. 72 – P. 3570.
162. Rastelli, A. Structural evolution of nanoscopic islands of Ge and SiGe on Si(001) / A. Rastelli. // PhD Thesis, Università degli Studi di Pavia. – 2002.
163. Lu, G.-H. Towards Quantitative Understanding of Formation and Stability of Ge Hut Islands on Si(001) / G.-H. Lu and Feng Liu. // Physical Review Letters. – 2005. – V. 94 – P. 176103.
164. Shklyae, A.A. Ge islands on Si(111) at coverages near the transition from two-dimensional to three-dimensional growth / A.A. Shklyae, M. Shibata, M. Ichikawa. // Surface Science. – 1998. – V. 416 – P. 192 – 199.
165. Shklyae, A.A. Instability of 2D Ge layer near the transition to 3D islands on Si(111) / A.A. Shklyae, M. Shibata, M. Ichikawa. // Thin Solid Films. – 1999. – V. 343 – P. 532 – 536.
166. Köhler, U. Strained-layer growth and islanding of germanium on Si(111)-(7×7) studied with STM / U. Köhler, O. Jusko, G. Pietsch, B. Müller, M. Henzler. // Surface Science. – 1991. – V. 248 – P. 321 – 331.
167. Тийс, С.А. Особенности атомных процессов при формировании смачивающего слоя и зарождении трехмерных островков Ge на ориентациях (111) и (100) Si / С.А. Тийс. // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96. Вып. 12 – С. 884 – 893.

168. Markov, V.A. Undamped RHEED oscillations during Si and Ge homoepitaxy / V.A. Markov, O.P. Pchelyakov, L.V. Sokolov, S.I. Stenin, S. Stoyanov. // *Superlattices and Microstructures*. – 1991. – V. 10 – P. 135 – 137.
169. Jesson, D. Direct Observation of Subcritical Fluctuations during the Formation of Strained Semiconductor Islands / D. Jesson, M. Kastner, and B. Voigtlander. // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 84 – P. 330.
170. Voigtlander, B. Modification of growth kinetics in surfactant-mediated epitaxy / B. Voigtlander, A. Zinner, T. Weber and H.P. Bonzel. // *Physical Review B*. – 1994. – V. 51 – P. 7583 – 7591.
171. Mo, Y.W. Activation Energy for Surface Diffusion of Si on Si(001): A Scanning- Tunneling- Microscopy Study / Y.W. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb and M.G. Lagally. // *Physical Review Letters*. – 1991. – V. 66 – P. 1998 – 2001.
172. Liu, F. Effect of strain on structure and morphology of ultrathin Ge films on Si (001) / F. Liu, F. Wu and M.G. Lagally. // *Chemical Reviews*. – 1997. – V. 97 – P. 1045.
173. Filimonov, S.N. How the Edge Permeability of a 2D Island Influences the Transition from 2D to 3D Growth / S.N. Filimonov and Yu.Yu. Hervieu. // *Russian Microelectronics*. – 2011. – V. 40 – P. 602 – 609.
174. Goldfarb, I. Nucleation of "Hut" Pits and Clusters during Gas-Source Molecular-Beam Epitaxy of Ge/Si(001) in In Situ Scanning Tunneling Microscopy / I. Goldfarb, P. Hayden, J. Owen, and G. Briggs. // *Physical Review Letters*. – 1997. – V. 78 – P. 3959.
175. Deng, X. Self-Assembly of Quantum-Dot Molecules: Heterogeneous Nucleation of SiGe Islands on Si(100) / X. Deng and M. Krishnamurthy. // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 81 – P. 1473.
176. Jesson, D. Morphological Evolution of Strained Films by Cooperative Nucleation / D. Jesson, K. Chen, S. Pennycook, T. Thundat, and R. Warmack. // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77 – P. 1330.
177. Tromp, R.M. Instability-Driven SiGe Island Growth / R.M. Tromp, F.M. Ross and M.C. Reuter. // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 84 – P. 4641.

178. Sutter, P. Nucleationless Three-Dimensional Island Formation in Low-Misfit Heteroepitaxy / P. Sutter and M.G. Lagally. // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 84 – P. 4637.
179. Brunner, K. Si/Ge nanostructures / K. Brunner. // *Reports on Progress in Physics*. – 2002. – V. 65 – P. 27 – 72.
180. Matthews, J.W. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations / J.W. Matthews and A.E. Blakesley. // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. – V. 27 – P. 118.
181. Dodson, B.W. Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow / B.W. Dodson and J.Y. Tsao. // *Applied Physics Letters*. – 1987. – V. 51 – P. 1325 – 1327.
182. Bean, J.C. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer superlattice grown by molecular beam epitaxy / J.C. Bean, L.C. Feldman, A.T. Fiory and S. Nakahara. // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1984. – V. 2 – P. 436.
183. Volpi, F. Nucleation and evolution of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ islands on Si(001) / F. Volpi, A. Portavoce, A. Ronda, Y. Shi, J.M. Gay, I. Berbezier. // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 380 – P. 46 – 50.
184. Floro, J.A. SiGe Coherent Islanding and Stress Relaxation in the High Mobility Regime / J.A. Floro, E. Chason, R.D. Twisten, R.Q. Hwang and L. Freund. // *Physical Review Letters*. – 1997. – V. 79 – P. 3946.
185. Lee, S.W. Effects of low-temperature Si buffer layer thickness on the growth of SiGe by molecular beam epitaxy / S.W. Lee, H.C. Chen, L.J. Chen, Y.H. Peng, C.H. Kuan, H.H. Cheng. // *Physical Review Letters*. – 2002. – V. 92 – P. 6880 – 6885.
186. Luo, Y.H. Compliant effect of low-temperature Si buffer for SiGe growth / Y.H. Luo, J. Wan, R.L. Forrest, J.L. Liu, G. Jin, M.S. Goorsky and K.L. Wang. // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 78 – P. 454 – 456.
187. Huang, W.-P. The characteristic of strain relaxation on SiGe virtual substrate with thermal annealing / W.-P. Huang, H.H. Cheng, G. Sun, R.-F. Lou, J.H. Yeh and T.-M. Shen. // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 91 – P. 142102.
188. Bolkhovityanov, Yu.B. Strain relaxation of GeSi/Si(001) heterostructures grown by low-temperature molecular-beam epitaxy / Yu.B. Bolkhovityanov, A.S. Deryabin, A.K. Gutakovskii, M.A. Revenko and L.V. Sokolov. // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 96 – P. 7665 – 7674.

189. Lee, M.L. Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors / M.L. Lee, E.A. Fitzgerald, M.T. Bulsara, M.T. Currie and A. Lochtefeld. // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97 – P. 011101.
190. Welser, J.J. Electron mobility enhancement in strained-Si N-type metal-oxide-semiconductor field-effect transistors / J.J. Welser, J.L. Hoyt and J.F. Gibbons. // IEEE Electron Device Letters. – 1994. – V. 15 – P. 100.
191. Yurasov, D.V. Features of two-dimensional to three-dimensional growth mode transition of Ge in SiGe/Si(001) heterostructures with strained layers / D.V. Yurasov, Yu.N. Drozdov, M.V. Shaleev and A.V. Novikov. // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95 – P. 151902.
192. Зиненко, В.И. Основы физики твердого тела / В.И. Зиненко, Б.П. Сорокин, П.П. Турчин // М.: Издательство Физико-математической литературы. – 2001. – С. 1 – 331.
193. Dubrovskii, V.G. Kinetics of the initial stage of coherent island formation in heteroepitaxial systems / V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin and V.M. Ustinov. // Physical Review B. – 2003. – V. 68 – P. 075409.
194. Vastola, G. Detailed Analysis of the Shape-dependent Deformation Field in 3D Ge Islands / G. Vastola, R. Gatti, A. Marzegalli, F. Montalenti, Leo Miglio. // Springer New York. – 2008. – V. 1 – P. 421.
195. Chey, S.J. Dynamics of Rough Ge(001) Surfaces at Low Temperatures / S.J. Chey, J.E. Van Nostrand and D.G. Cahill. // Physical Review Letters. – 1996. – V. 76 – P. 3995 – 3998.
196. Srivastava, D. Adsorption and diffusion dynamics of a Ge adatom on the Si{100}(2×1) surface / D. Srivastava and B.J. Garrison. // Physical Review B. – 1992. – V. 46 – P. 1472 – 1479.
197. Huang, C.J. Atomic-force-microscopy investigation of the formation and evolution of Ge islands on $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ strained layers / C.J. Huang, D.Z. Li, Z. Yu, B.W. Cheng, J.Z. Yu and Q.M. Wang. // Applied Physics Letters. – 2000. – V. 77 – P. 391 – 393.
198. Li Huang. Surface mobility difference between Si and Ge and its effect on growth of SiGe alloy films and islands / Li Huang, Feng Liu, Guang-Hong Lu and X.G. Gong. // Physical Review Letters. – 2006. – V. 96 – P. 016103.

199. Migas, D.B. Evolution of the Ge/Si (001) wetting layer during Si overgrowth and crossover between thermodynamic and kinetic behavior / D.B. Migas, P. Raiteri and Leo Miglio. // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69 – P. 235318.
200. Guo, L.W. Critical Ge concentration for 2x8 reconstruction appearing on GeSi covered Si(100) / L.W. Guo, Q. Huang, Y.K. Li, S.L. Ma, C.S. Peng, J.M. Zhou. // *Elsevier*. – 1998. – V. 406 – P. 592.
201. Kasper, E. Growth of Silicon Based Germanium Tin Alloys / E. Kasper, J. Werner, M. Oehme, S. Escoubas, N. Burle, J. Schulze. // *Thin Solid Films*. – 2012. – V. 520 – P. 3195 – 3200.
202. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys / B. Predel, Landolt-Börnstein. // *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* / edited by O. Madelung. – Berlin: Springer, 1996. – P. 197.
203. Gossmann, H.J. Determination of critical layer thicknesses in IV-IV-alloy systems using reflection high energy electron diffraction intensity oscillations: Ge(100)/Ge_xSn_{1-x} / H.J. Gossmann. // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – V. 68 – P. 2791.
204. Bean, J.C. Proceedings of the First International Symposium on Silicon Molecular Beam Epitaxy / J.C. Bean, A.T. Fiory, R. Hull and R.T. Lynch. // *Electrochemical Society*. – 1985. – V. 85 – P. 376.
205. People, R. Indirect, quasidirect and direct optical transitions in the pseudomorphic (4x4)-monolayer Si-Ge strained-layer superlattice on Si(001) / R. People and S.A. Jackson. // *Physical Review B*. – 1987. – V. 36 – P. 1310.
206. Copel, M. Surfactants in epitaxial growth / M. Copel, M.C. Reuter, E. Kaxiras and R.M. Tromp. // *Physical Review Letters*. – 1989. – V. 63 – P. 632.
207. Copel, M. Influence of surfactants in Ge and Si epitaxy on Si(001) / M. Copel, M.C. Reuter, H.M. von Hogan and R.M. Tromp. // *Physical Review B*. – 1990. – V. 42 – P. 11682.
208. Zalm, P.C. Ge segregation at Si/Si_{1-x}Ge_x interfaces grown by molecular beam epitaxy / P.C. Zalm, G.F.A. van de Walle, D.J. Gravesteijn and A.A. van Gorkum. // *Applied Physics Letters*. – 1989. – V. 55 – P. 2520.

209. Fujita, K. Realization of abrupt interfaces in Si/Ge superlattices by suppressing Ge surface segregation with submonolayer of Sb / K. Fujita, S. Fukatsu, H. Yaguchi, T. Igarashi, Y. Shiraki, R. Ito. // Japanese Journal of Applied Physics. – 1990. – V. 29 – P. L1981 – L1983.
210. Sakamoto, K. Which Surfactant Shall We Choose for the Heteroepitaxy of Ge/Si(001)? – Bi as a Surfactant with Small Self-Incorporation / K. Sakamoto, K. Kyoya, K. Miki, H. Matsuhata and T. Sakamoto. // Japanese Journal of Applied Physics. – 1993. – V. 32 – P. L204.
211. Higuchi, S. The growth of Ge on a Te/Si(001) surface: surface catalytic epitaxy / S. Higuchi and Y. Nakanishi. // Surface Science. – 1991. – V. 254 – P. L465.
212. Stringfellow, G.B. A Quasi-Chemical Equilibrium Calculation of the Ge-Si-Sn and Ge-Si-Pb Ternary Phase Diagrams / G.B. Stringfellow and P.E. Greene. // Journal of The Electrochemical Society. – 1970. – V. 117 – P. 1075.
213. Ueda, K. Study of superstructures on Sn/Si(001) by means of RHEED-LEED-AES / K. Ueda and K. Kinoshita. // Surface Science. – 1984. – V. 145 – P. 261.
214. Wakahara, A. Surfactant effects of Sn on SiGe/Si heteroepitaxy by molecular beam epitaxy / A. Wakahara, K.K. Vong, T. Hasegawa, A. Fujihara, A. Sasaki. // Journal of Crystal Growth . – 1995. – V. 151 – P. 52 – 59.
215. Nakagawa, K. Reverse temperature dependence of Ge surface segregation during Si-molecular beam epitaxy / K. Nakagawa and M. Miyao. // Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 69 – P. 3058.
216. Dolbak, A.E. Effect of adsorbed Sn on Ge diffusivity on Si(111) surface / A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky. // Central European Journal of Physics. – 2008. – V. 6 – P. 634 – 637.

Список работ автора по теме диссертации

- A1. Mashanov, V. Formation of Ge-Sn nanodots on Si(100) surfaces by molecular beam epitaxy / V. Mashanov, V. Ulyanov, V. Timofeev, A. Nikiforov, O. Pchelyakov, Ing-Song Yu, Henry Cheng. // Nanoscale Research Letters. – 2011. – V. 6 – P. 85.
- A2. Nikiforov, A.I. Wetting layer formation in superlattices with Ge quantum dots on Si(100) / A.I. Nikiforov, V.V. Ulyanov, V.A. Timofeev, O.P. Pchelyakov // Microelectronics Journal. – 2009. – V. 40 – P. 782 – 784.
- A3. Nikiforov, A.I. Ge and $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ islands formation on $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ solid solution surface / A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, S.A. Teys, A.K. Gutakovsky, O.P. Pchelyakov // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520 – P. 3319 – 3321.
- A4. Ульянов, В.В. 2D-3D и “hut” - “dome” переходы при росте Ge на поверхности $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ / В.В. Ульянов, А.И. Никифоров, В.А. Тимофеев // Тезисы докладов VII Международной конференции «Кремний 2010», Нижний Новгород, 6-9 июля 2010г., стр. 193.
- A5. Timofeev, V.A. 2D-3D and hut - dome transitions during Ge growth on the $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(100)$ / V.A. Timofeev // Novosibirsk-Tohoku Global COE Conference for young scientists, 21-26 september 2010, Novosibirsk, p. 47.
- A6. Никифоров, А.И. Формирование и свойства островков Ge на поверхности напряженного твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ / А.И.Никифоров, В.А. Тимофеев, С.А. Тийс, А.К. Гутаковский, О.П. Пчеляков // X Российская конференция по физике полупроводников, 19-23 сентября 2011, Нижний Новгород, с. 30.
- A7. Timofeev, V.A. Critical thickness of 2D-3D and "hut"- "dome" transitions at the growth of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ and Ge/ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ layers on the Si(100) / V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, V.V. Ulyanov, O.P. Pchelyakov // 16th European workshop on molecular beam epitaxy (Euro-MBE 2011), Alpe d'Huez, France, March 20 -23, 2011, p. 157.
- A8. Nikiforov, A.I. Initial stage growth of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ layers and Ge quantum dot formation on $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ surface by MBE / A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, S.A. Teys, A.K. Gutakovsky, O.P. Pchelyakov // Nanoscale Research Letters. – 2012. – V. 7 – P. 561.

- A9. Никифоров, А.И. Формирование слоев квантовых ям и квантовых точек GeSi методом МЛЭ для ИК фотоприемников / А.И. Никифоров, В.А. Тимофеев, С.А. Тийс, А.К. Гутаковский, О.П. Пчеляков, А.И.Якимов // 4-я Международная научно-практическая конференция Актуальные проблемы радиофизики «АПП-2012», Томск, 1–7 октября, 2012.
- A10. Timofeev, V.A. Surface morphology investigation in Ge/GeSi/Ge heterosystem with alternating layers / V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, S.A. Teys, A.K. Gutakovsky and O.P. Pchelyakov // 20th International Symposium, Nanostructures: Physics and Technology, Nizhny Novgorod, Russia, June 24-30, 2012.
- A11. Timofeev, V.A. Influence of growth parameters on superstructure type and Ge island properties in Ge/GeSi, Ge/GeSi/Ge nanoheterostructures / V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, S.A. Teys, A.K. Gutakovsky, O.P. Pchelyakov // E-MRS 2013 Spring Meeting, 27-31 May 2013, France, Strasburg, symposium J, p. 27.
- A12. Якимов, А.И. Антисвязывающее основное состояние дырок в двойных вертикально связанных квантовых точках Ge/Si / А.И. Якимов, В.А. Тимофеев, А.И. Никифоров, А.В. Двуреченский // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 94. Вып. 10 – С. 806 – 810.
- A13. Тимофеев, В.А. Критическая толщина 2D-3D перехода в процессе роста тонких пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ / В.А. Тимофеев, А.И. Никифоров, В.В. Ульянов, С.А. Тийс, О.П. Пчеляков // XV Международный симпозиум «нанопизика и наноэлектроника», 14-18 марта 2011, Нижний Новгород, с. 248.
- A14. Timofeev, V.A. Synthesis of two-dimensional pseudomorphic GeSi films under different growth conditions / V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, S.A. Teys, A.K. Gutakovsky, O.P. Pchelyakov // E-MRS 2012 Fall Meeting, Warsaw, 17-21 September, 2012.
- A15. Никифоров, А.И. Влияние температуры роста пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на критическую толщину 2D - 3D перехода в процессе МЛЭ / А.И. Никифоров, В.А. Тимофеев, С.А. Тийс, А.К. Гутаковский, О.П. Пчеляков // IX Международная конференция и VIII Школа молодых ученых «Кремний-2012», Санкт-Петербург, 9 - 13 июля, 2012.

- A16. Тимофеев, В.А. Синтез двумерных псевдоморфных GeSi слоев при различных кинетических и термодинамических условиях осаждения / В.А. Тимофеев, А.И. Никифоров, С.А. Тийс, О.П. Пчеляков // XVII Международный симпозиум «нанопизика и наноэлектроника», 11-15 марта 2013, Нижний Новгород, с. 610.
- A17. Никифоров, А.И. Формирование слоев квантовых ям и квантовых точек GeSi методом МЛЭ для ИК фотоприемников / А.И. Никифоров, В.А. Тимофеев, С.А. Тийс, А.К. Гутаковский, О.П. Пчеляков, А.И. Якимов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55 – С. 249 – 250.
- A18. Yakimov, A.I. Infrared absorption and admittance spectroscopy of Ge quantum dots on a strained SiGe layer / A.I. Yakimov, A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, A.V. Dvurechenskii // Semiconductor Science and Technology. – 2011. – V. 26 – P. 125002.
- A19. Yakimov, A.I. Midinfrared photoresponse of Ge quantum dots on a strained Si_{0.65}Ge_{0.35} layer / A.I. Yakimov, A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, A.A. Bloshkin, V.V. Kirienko, A.V. Dvurechenskii // Semiconductor Science and Technology. – 2011. – V. 26 – P. 085018.
- A20. Якимов, А.И. Внутризонные оптические переходы дырок в напряженных квантовых ямах SiGe / А.И. Якимов, В.В. Кириенко, В.А. Тимофеев, А.И. Никифоров // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 97. Вып. 3 – С. 180 – 184.
- A21. Timofeev, V.A. Initial stages MBE growth of SiGe and SiGeSn on Si(100) / V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, V.I. Mashanov // Third International Symposium Nanotechnology, Energy and Space, 5-8 august 2013, Kazakhstan, Almaty, p. 91.
- A22. Никифоров, А.И. Начальная стадия роста пленок Si_xSn_yGe_{1-x-y} на Si(100) / А.И. Никифоров, В.И. Машанов, В.А. Тимофеев, О.П. Пчеляков, Н.-Н. Cheng // XI Российская конференция по физике полупроводников, 16-20 сентября 2013, Санкт-Петербург, с. 169.