

УДК 539.23:539.1.04:621.315.392

## Наноразмерные структуры в имплантированных полупроводниках

Н. Н. Герасименко

*НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ ГЕРАСИМЕНКО — доктор физико-математических наук, профессор, начальник лаборатории радиационных методов технологии и анализа Московского института электронной техники (технического университета) (МИЭТ). Область научных интересов: ионная имплантация в полупроводники, процессы формирования структур (самоорганизация) в твердых телах при облучении.*

124498 Москва, Зеленоград, МИЭТ, тел. 534-30-11, E-mail: rmta@miee.ru

### Введение. Общее состояние проблемы

Интерес к созданию структур с размерами элементов в области нанометров и большой плотностью таких элементов ( $\sim 10^{11}$ – $10^{12}$  см<sup>-2</sup>) проявился в 90-х гг. прошлого столетия в связи с обнаружением в таких системах квантово-размерных эффектов, на основании которых в настоящее время можно разделить эти структуры на следующие типы:

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

— квантовые проволоки (КП) (quantum wires (QWr)) — структуры, размеры которых в двух направлениях составляют несколько межатомных расстояний, а размер в третьем направлении представляет собой макроскопическую величину;

— квантовые стенки (КС), иначе квантовые ямы (quantum wells (QW)) — структуры, размер которых в одном направлении составляет несколько межатомных расстояний, а размеры в двух других направлениях представляют собой макроскопическую величину.

В гетероструктурах с пространственным ограничением носителей зарядов во всех трех измерениях (квантовые точки) реализуется предельный случай размерного квантования в полупроводниках, когда модификация электронных свойств материалов наиболее выражена. Электронный спектр идеального квантового объекта представляет собой набор дискретных уровней, разделенных областями запрещенных состояний, и соответствует электронному спектру одиночного атома, хотя реальный квантовый объект при этом может состоять из сотен тысяч атомов.

В том случае, если расстояние между уровнями заметно больше тепловой энергии, такой электронный спектр носителей в квантовых объектах дает возможность устранить основную проблему при производстве приборов современной микро- и оптоэлектроники — «размывание» носителей заряда в энергетическом окне

порядка  $k_B T$  (где  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура; повышение рабочей температуры приводит к деградации проводящих свойств приборов).

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

На практике исследование свойств квантовых точек сосредоточено главным образом на изучении их оптических свойств, которые определяются рядом преимуществ таких объектов по сравнению с двумерными квантовыми долинами. Особенностью квантовых точек является, во-первых, возможность управления спектральной плотностью фотоотклика путем предварительного заселения дискретных состояний с требуемой энергией перехода. Во-вторых, наличие латерального квантования в нульмерных системах снимает запрет на оптические переходы, поляризованные в плоскости фотоприемника, а следовательно, предоставляет возможность осуществить поглощение света при нормальном падении фотонов. В-третьих, в квантовых точках ожидается сильное увеличение времени жизни фотовозбужденных носителей заряда вследствие так называемого эффекта узкого фононного горла (phonon bottleneck effect).

Реальной демонстрацией преимуществ таких систем можно считать обнаружение в системе Si–Ge с квантовыми точками чрезвычайно высокого значения сечения фотопоглощения ( $2 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>), что превышает по крайней мере на порядок известные значения сечения фотоионизации для локальных центров в кремнии и на три порядка аналогичную величину для квантовых точек в системе InAs–GaAs. Эти данные свидетельствуют о перспективности использования систем с кванто-

выми точками для создания фотодетекторов, в том числе ИК-диапазонов. Другой интересной экспериментально установленной особенностью таких систем является обнаружение фототока, генерированного фотонами с энергией меньше ширины запрещенной зоны кремния в гетероструктурах Ge–Si с самоорганизующимися квантовыми точками. Энергия электронного перехода в таких структурах должна определяться разницей между шириной запрещенной зоны Si (1,12 эВ) и энергией дырочного состояния в квантовой точке Ge (0,43 эВ), т. е. равняться 0,69 эВ, что согласуется с экспериментальным значением положения линии  $T_2$  в спектре фототока (примерно 0,73 эВ). Более подробную информацию об электрофизических и оптических свойствах гетероструктур с квантовыми точками можно найти в обзорах [1–4].

Гетероструктуры с квантово-размерными элементами в настоящее время получают главным образом с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. Эта методика, к сожалению, вплоть до настоящего времени была практически единственной успешно применяемой для формирования таких структур. Наибольшие успехи были получены при создании квантово-размерных систем на полупроводниках  $A^{III}B^V$  и на твердых растворах Si–Ge. При этом во всех случаях реальные успехи в создании пространственно упорядоченных систем к настоящему времени были связаны с использованием эффектов самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных полупроводниковых системах. Таким образом были реализованы идеальные гетероструктуры с квантовыми точками с высоким кристаллическим совершенством, высоким квантовым выходом излучательной рекомбинации и высокой однородностью по размерам (~10%). Именно на этих структурах были впервые продемонстрированы уникальные физические свойства, ожидавшиеся для идеальных квантовых точек в течение многих лет; исследованы электронные спектры квантовых точек, эффекты, связанные с энергетической релаксацией и излучательной рекомбинацией неравновесных носителей, и созданы первые оптоэлектронные приборы, например, инжекционные гетеролазеры на квантовых точках. Фундаментальный обзор по свойствам квантовых структур на полупроводниках  $A^{III}B^V$  представлен в [1].

Другой интенсивно исследуемой гетеросистемой с квантовыми точками является твердый раствор Si–Ge, где квантово-размерные эффекты получены в структурах со следующими параметрами: поверхностная плотность  $(3\text{--}5)\cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ , средний размер кластера германия пирамидальной формы 15 нм (в основании пирамиды), высота пирамиды 1,5 нм; разброс размеров не превышал 17%. Обзор структурных особенностей таких систем представлен в работе [5]. Как уже упоминалось выше, принципиальным моментом в создании таких упорядоченных структур является самоорганизация. Под этим термином мы понимаем самопроизвольное возникновение в системе новых пространственных и/или временных компонентов симметрии, включая трансляционные [4].

В отличие от приведенных выше обзоров по системам с квантовыми точками, в данной статье рассматриваются эффекты самоорганизации и формирования наноразмерных элементов в полупроводниковых кристаллах

с радиационными дефектами, в частности в имплантированных полупроводниках. Первая попытка аналитического обзора в этом направлении сделана в работе [6].

### Модуляция поверхности ионным распылением

Значительное число работ посвящено образованию наноразмерных, в большинстве случаев упорядоченных структур, формируемых с помощью ионного распыления. Среди них прежде всего следует упомянуть работы, выполненные сотрудниками Института микроэлектроники РАН (г. Ярославль) [7].

В этих работах изучены условия самоформирования периодических наноразмерных структур при бомбардировке поверхности кремния ионами азота и кислорода. Установлено, что характер волнообразного рельефа зависит от угла падения пучка ионов на поверхность кремния, его энергии, температуры мишени во время облучения и не зависит от ориентации исходного образца. Одинаковые значения перехода наблюдаются для Si(100)

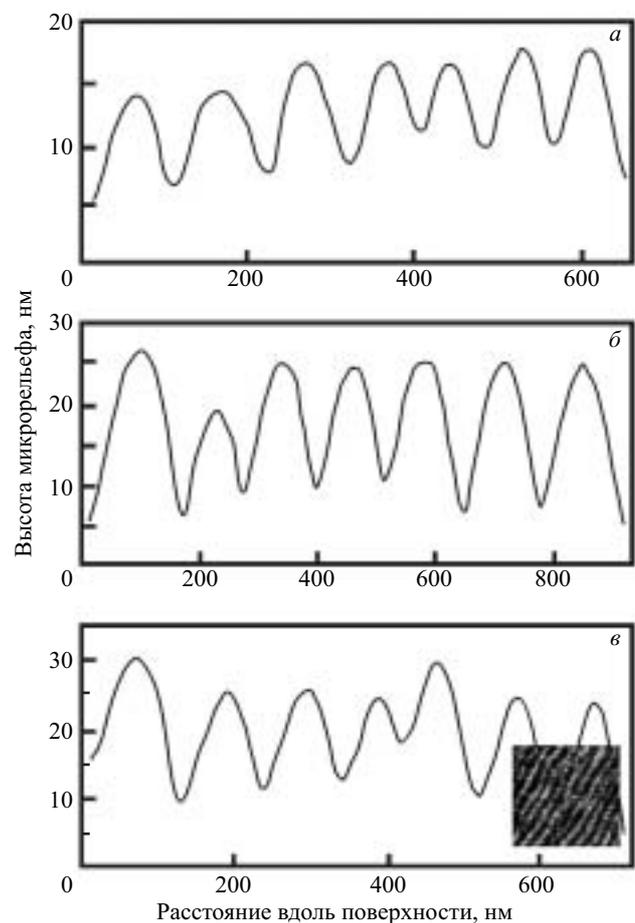


Рис. 1. Профили линейного сканирования, снятые на приборе АСМ, для глубин распыления (а)  $d_m = 150$  нм, (б)  $d^* = 220$  нм и (в)  $d = 360$  нм. На врезке рис. 1 (в) показано РЭМ-изображение для соответствующего образца ( $2 \times 2$  мкм). Система  $N_2^+ - Si$ ,  $E_p = 10$  кэВ,  $\theta = 33^\circ$ .

$d_m$ ,  $d^*$  и  $d$  — глубина распыления, при которой начинается формирование волнообразного рельефа ( $d_m$ ), увеличивается амплитуда модуляции ( $d^*$ ) и начинается сглаживание модуляции ( $d$ )

и Si(111) при их произвольной ориентации по отношению к направлению первичного пучка. Тип бомбардирующей поверхность ионов играет важную роль в формировании микрорельефа на поверхности Si. Так, например, при одинаковых экспериментальных условиях (энергия  $E_p$ , угол падения пучка  $\theta$ , температура  $T$ ) глубина распыления, на которой происходит образование волнообразного микрорельефа, и его масштаб в случае пучка ионов  $N_2^+$  существенно меньше по сравнению с таковыми при использовании пучка ионов  $O_2^+$ . Характер волнообразного рельефа для разных глубин распыления при бомбардировке ионами  $N_2^+$  представлен на рис. 1.

Для периодического волнообразного рельефа существует зависимость между длиной волны  $\lambda$  и глубиной распыления  $d_m$ . Так, для системы  $O_2^+-Si$

$$\lambda = 0,13d_m + 0,06 \quad (1)$$

а для системы  $N_2^+-Si$

$$\lambda = 0,63d_m - 5,27 \quad (2)$$

Одинаковые значения  $d_m$  могут быть реализованы при различных сочетаниях экспериментальных условий  $E_p$ ,  $\theta$ ,  $T$ . Это дает возможность формирования структуры с заданными численными значениями  $\lambda$  и  $d$  путем варьирования приведенных выше параметров.

Таким образом, установлено, что в случае системы  $N_2^+-Si$  значение  $\lambda$  достигает нанометрового масштаба, что делает данную систему особенно перспективной в плане наноструктурирования поверхности. Подобным же образом наноразмерные периодические структуры формировали на поверхности серебра с помощью бомбардировки ионами  $Ag^+$  и  $Ne^+$  [8].

Особенно интересными в плане получения квантовых точек с помощью ионного распыления представляются результаты, полученные сотрудниками Institute of Semiconductor Electronics (Германия) [9]. При вертикальном падении пучка ионов  $Ag^+$  с энергией 420 эВ они получили на поверхности (100) GaSb гексагональную кристаллическую структуру из квантовых точек диаметром 35 нм (рис. 2). Следует подчеркнуть, что описанные выше эксперименты объединяются общим механизмом, связанным прежде всего с ионным распылением поверхности мишени, а также с образованием на поверхности новых многокомпонентных соединений.

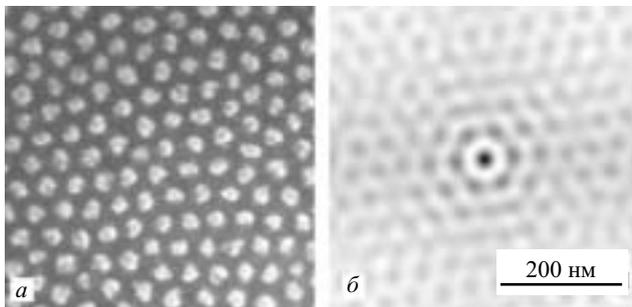


Рис. 2. (а) СЭМ-изображение поверхности монокристаллического GaSb при облучении ионами  $Ag^+$  с энергией 420 эВ и (б) соответствующее двумерное автокорреляционное представление регулярности и гексагонального упорядочения точек, которое простирается более чем на шесть периодов

### Наноразмерные упорядоченные слои дисилицида кобальта, сформированные бомбардировкой кремния ионами $Co^+$

На Международной конференции по модификации твердых тел ионными пучками (IBMM 98, Амстердам) были представлены результаты работ [10, 11] по формированию упорядоченной системы наноразмерных элементов — параллельно расположенных линейных образований  $CoSi_2$  на поверхности образцов монокристаллического кремния, облученных ионами  $Co^+$ . Различие между этими работами состояло лишь в том, каким образом внедренные атомы кобальта попадали на облученную поверхность кремниевой пластины. В работе [10] внедренный слой атомов Co использовали как резервуар для диффузии этих атомов на поверхность с последующим образованием системы параллельно расположенных линейчатых структур  $CoSi_2$ . Для этих целей были специально разработаны условия такой диффузии атомов кобальта к облученной поверхности кремния. Доза легирования выбиралась между дозой, необходимой для формирования внедренного слоя  $CoSi_2$  (предотвращая диффузию кобальта вглубь Si), и дозой, при которой резервуар обедняется во время отжига. Данные этой работы согласуются с предположениями [12], согласно которым кластеры  $CoSi_2$  растут в форме квадрата до тех пор, пока их размер не превысит  $e\alpha_0$  ( $e$  — основание натурального логарифма,  $\alpha_0$  — размер, соответствующий минимальной энергии кластера). Когда это происходит, одновременно начинает увеличиваться длина кластера и уменьшаться его ширина до значения  $\alpha_0$  (67 нм на Si(100)). Это свидетельствует о том, что сформированные силициды перестраиваются для уменьшения ширины. Кроме того, следует учесть, что размер формируемого кластера зависит от энергий межфазного взаимодействия между кластером и поверхностью подложки, что непосредственно влияет на значение  $\alpha_0$ , определяемое формулой

$$\alpha_0 = e\phi h \exp(\Gamma / (ch)) \quad (3)$$

где  $c$  — константа, зависящая от тензора напряжения отсрочка, коэффициента Пуассона и модуля сдвига подложки;  $h$  и  $\phi$  — высота и краевой угол кластера соответственно.

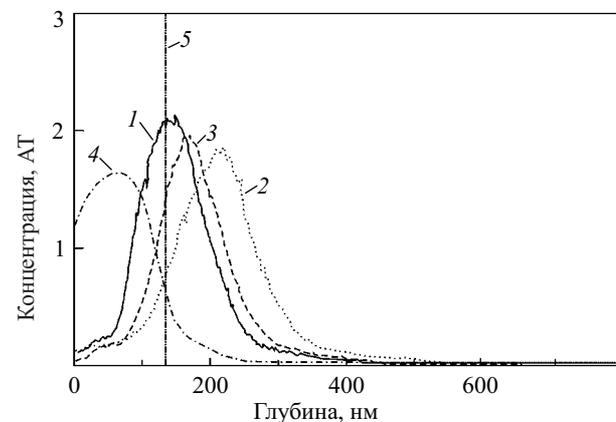
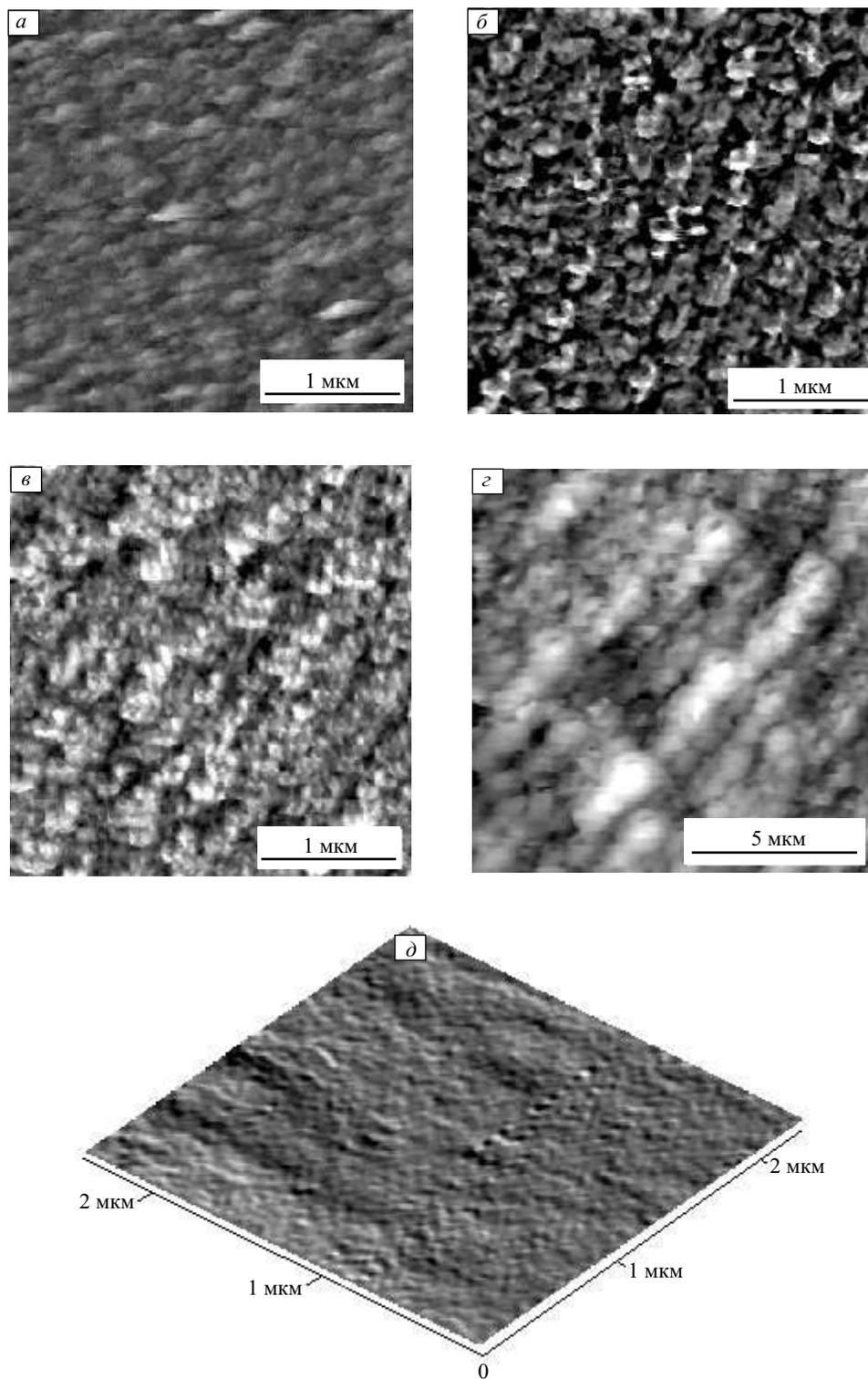


Рис. 3. Профили распределения ВИМС ионов  $Co^+$ , имплантированных в Si(100) с  $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 180 \text{ кэВ}$  и плотностями ионного тока 5 (1), 15 (2), 30 (3), и 100  $\mu\text{кА/см}^2$  (4); 5 — проецированный пробег ионов (SRIM 2000 расчет)



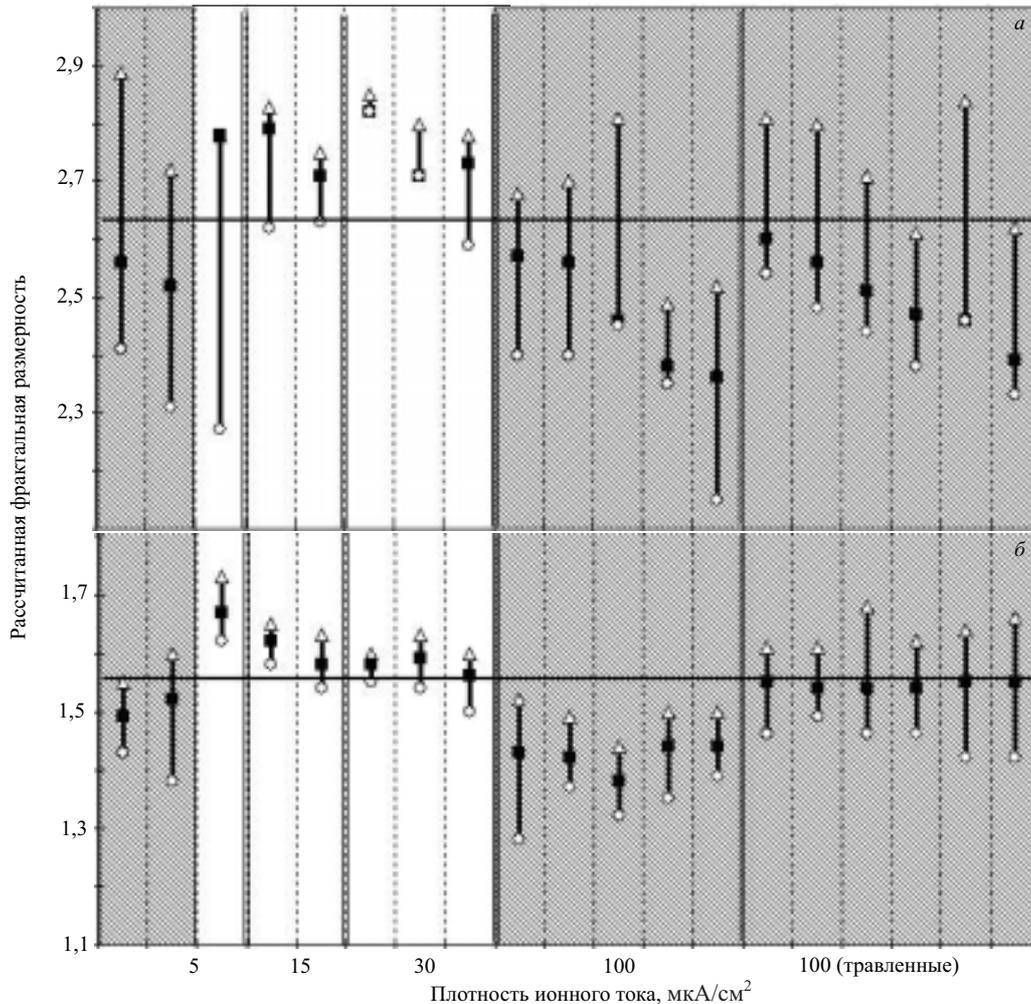
**Рис. 4.** СТМ-изображения поверхности дисилицида кобальта, полученные после имплантации ионов  $\text{Co}^+$  в  $\text{Si}(100)$  с  $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 180 \text{ кэВ}$  и плотностями ионного тока:

(а)  $5 \text{ мкА/см}^2$  ( $3 \times 3 \text{ мкм}$ ,  $R_z = 15,4 \text{ нм}$ ), (б)  $15 \text{ мкА/см}^2$  ( $3 \times 3 \text{ мкм}$ ,  $R_z = 13,4 \text{ нм}$ ), (в)  $30 \text{ мкА/см}^2$  ( $3 \times 3 \text{ мкм}$ ,  $R_z = 11,6 \text{ нм}$ ) и (г)  $100 \text{ мкА/см}^2$  ( $18 \times 18 \text{ мкм}$ ,  $R_z = 280 \text{ нм}$ ); (д) до имплантации ( $2,3 \times 2,3 \text{ мкм}$ ,  $R_z = 2,1 \text{ нм}$ )

$\Gamma$  зависит от поверхностной энергии и энергии межфазного взаимодействия:

$$\Gamma = \gamma_c \cos \phi - (\gamma_t + \gamma_s - \gamma_i) \text{ctg} \phi \quad (4)$$

где  $\gamma_s$ ,  $\gamma_t$ ,  $\gamma_c$ , и  $\gamma_i$  — поверхностная энергия подложки, верхней и боковых граней кластера и энергия границы раздела подложка–кластер соответственно.



**Рис. 5.** Расчет фрактальной размерности (а) методом Гомеса–Родригеса, (б) методом подсчета ячеек для СТМ-изображений образцов  $\text{CoSi}_2$ , полученных имплантацией ионов  $\text{Co}^+$  в  $\text{Si}(100)$  с  $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 180 \text{ кэВ}$  и разными плотностями ионного тока.

Вертикальными двойными линиями разделены группы образцов по плотностям тока; вертикальными штриховыми линиями — результаты для отдельных образцов, заштрихованные области — значения фрактальной размерности для упорядоченных образцов, не заштрихованные — для неупорядоченных образцов. Горизонтальной линией разделены средние значения фрактальной размерности ( $\Delta$  — максимум;  $\blacksquare$  — среднее;  $\circ$  — минимум)

Таким образом, на ширину шнура, которую пытается достигнуть кластер, могут влиять несколько переменных из формулы (3). Изменение материала или ориентации поверхности может повлиять на  $\alpha_0$  только одним способом. К сожалению, не все параметры из формулы (4) известны, что препятствует численному сравнению. Чтобы получить рост самоорганизованной квантовой проволоки, как предложено в работе [12],  $\alpha_0$  должно быть значительно уменьшено, однако было четко показано [12], что прогнозируемая трансформация формы от квадратной до протяженной действительно происходит. Когда размер кластера начинает превосходить определенное критическое значение, происходит самоорганизация кластера в шнурообразную структуру с предопределенной шириной  $\alpha_0$ . На значение  $\alpha_0$  могут влиять такие параметры, как высота кластера и поверхность раздела, формируемая кластером и подложкой.

В работе [13] выход атомов  $\text{Co}$  на облучаемую поверхность монокристаллического кремния был зафиксирован при увеличении плотности тока ионов  $\text{Co}^+$  до значения порядка  $100 \text{ мкА/см}^2$  (рис. 3). Оказалось, что выход на поверхность формируемой фазы дисилицида кобальта сопровождается структурированием этой фазы в зависимости от плотности тока ионного пучка. При этом наблюдается как формирование самоподобных структурных образований на плотностях тока до  $30 \text{ мкА/см}^2$ , так и (с увеличением плотности тока) образование упорядоченных параллельно расположенных линейных структур (рис. 4). Фурье-преобразование изображения этой структуры выявило наличие процесса самоорганизации. По мнению авторов перечисленных работ, упорядоченная система параллельно расположенных линейных структур, состоящих из дисилицида кобальта, может рассматриваться как система квантовых проволок. В работе [14] была сделана попытка фрактального ана-

лиза наблюдаемых упорядоченных и неупорядоченных структур. При сравнении данных фрактального анализа с Фурье-анализом оказалось, что данные по фрактальному и Фурье-анализу хорошо коррелируют как в случае упорядоченных, так и в случае неупорядоченных структур (рис. 5).

#### Формирование наноразмерных структур Si–Ge путем внедрения ионов $\text{Ge}^+$ в кремний

Как уже отмечалось, структуры Si–Ge с квантовыми точками являются одним из наиболее интересных объектов для квантовой электроники и оптоэлектроники. Такие структуры выращиваются с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии и на них, по крайней мере в макетном варианте, продемонстрированы основные предсказанные приборные возможности. Проблема, однако, состоит в том, что реальное построение технологии даже с небольшим серийным выпуском приборов наталкивается на то, что установки молекулярно-лучевой эпитаксии имеются в единичных экземплярах даже в наиболее развитых странах мира (США, Япония, Англия), а процесс как подготовки образцов, так и собственно реализации роста занимает длительное время.

В этой связи достаточно естественной альтернативной технологической возможностью для построения аналогичных объектов, а именно структур Si–Ge с квантовыми точками является ионная имплантация. Первые успешные эксперименты в этом направлении описаны ниже (более подробную информацию о них можно найти в работах [15, 16]).

При внедрении ионов  $\text{Ge}^+$  в кремниевую подложку и последующем исследовании облученной поверхности с помощью атомно-силового микроскопа оказалось, что облученная поверхность становится шероховатой с явно выраженными наноразмерными неоднородностями (рис. 6). Как видно из рис. 6, существующие неоднородности при определенных режимах могут организовываться в параллельно расположенные вытянутые образования, которые могут представлять собой квантовые проволоки. Особенно очевидным такое упорядочение становится при использовании специальных режимов работы АСМ (фазовый контраст), а также при проведении Фурье-анализа.

Основной вопрос при анализе этих изображений — являются ли наблюдаемые неоднородности следствием кластерного распределения внедренных атомов  $\text{Ge}^+$ ? Ответ на этот вопрос дают результаты, представленные на рис. 7. На этом рисунке сопоставляются результаты исследования рельефа поверхности, облученной ионами  $\text{Ge}^+$ , и результаты измерения емкости в системе проводящий кантилевер—кремниевая подложка при обратном проходе кантилевера, где при первом проходе осуществлялось компьютерное запоминание рельефа поверхности. В том случае, если бы материал в подложке был однородным по составу (однородное распределение внедренных атомов  $\text{Ge}^+$ ), характер зависимости емкости от расстояния представлял бы собой прямую линию, т. е. емкость была бы постоянна независимо от координат. Из рис. 7, однако, видно, что флуктуации емкости практически совпадают с флуктуациями рельефа поверхности. Это доказывает, что находящиеся вблизи поверхности атомы германия собираются в кластеры и формируют как образование шероховатости, так и немонотонный

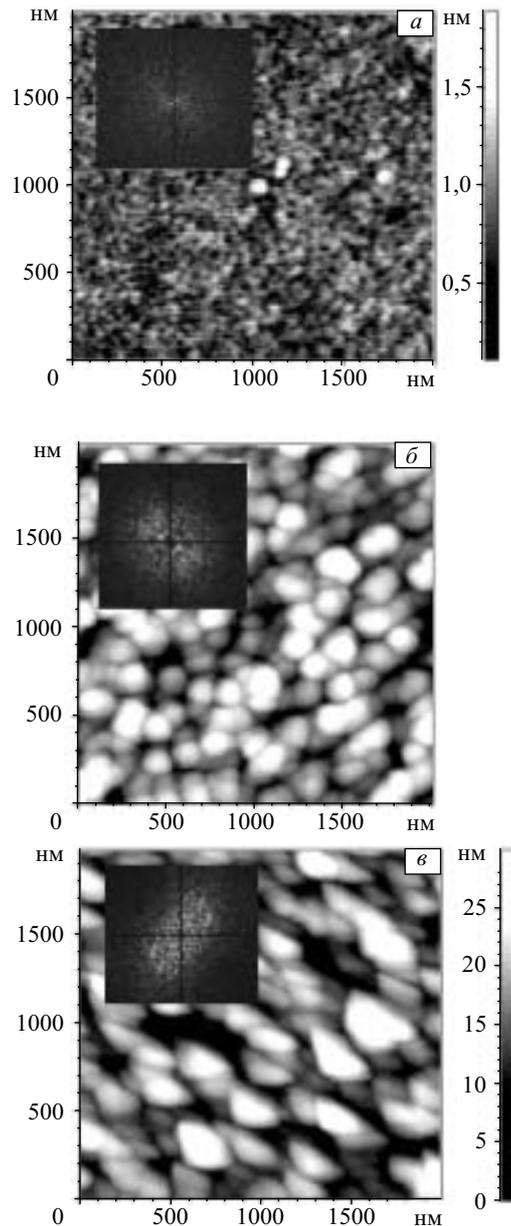


Рис. 6. АСМ-топография в двухмерном виде образца  $p\text{-Si}(111)$  с удельным сопротивлением  $\rho = 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , облученного ионами  $\text{Ge}^+$  ( $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 150 \text{ кэВ}$ ,  $j = 5 \text{ мкА/см}^2$ ):

*a* — без отжига; *b* — после печного отжига при температуре  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин; *v* — после двух последовательных печных отжигов при температуре  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (1) и при температуре  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (2). На врезках показаны Фурье-преобразования этих участков поверхности

характер зависимости емкости от расстояния. Более подробную и очевидную информацию о кластерообразовании дают результаты измерения состава в области кластера с помощью точечной Оже-спектроскопии (поверхностный слой кремния был снят травлением и таким образом кластеры были обнажены) (рис. 8). Из рис. 8 видно, что кластеры обогащены атомами Ge, т. е. распределение внедренных атомов Ge является сугубо неоднородным. Общая картина по формированию кластеров Si–Ge прак-

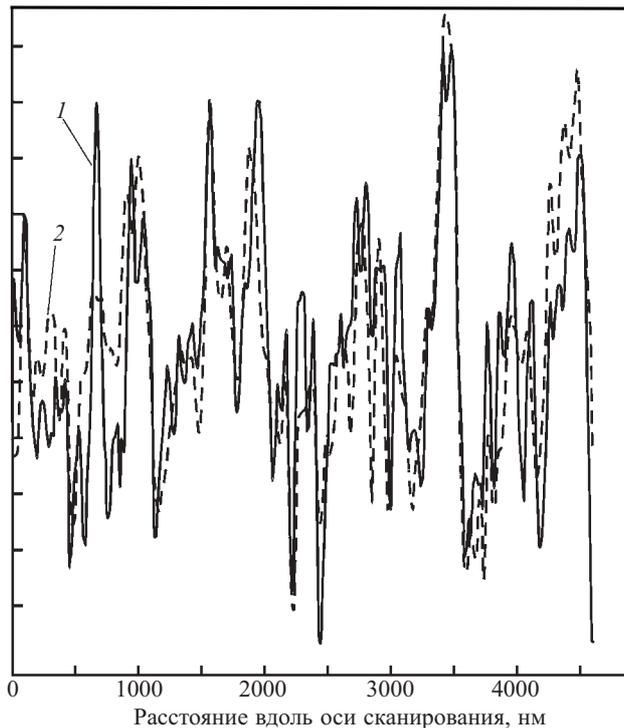


Рис. 7. Профили распределения элементов, формирующих поверхность в различных режимах для образца  $p$ -Si(111) с удельным сопротивлением  $\rho = 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , облученного ионами  $\text{Ge}^+$  ( $D = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 50 \text{ кэВ}$ ,  $j = 5 \text{ мкА/см}^2$ ):

1 — сканирующий емкостной режим; 2 — атомно-силовой режим

тически идентична той, что наблюдается при создании таких систем с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии [3]. Проявление квантово-размерных свойств в этих структурах было обнаружено при исследовании спектра комбинационного рассеяния с выявлением характерных деталей [17].

Следует, однако, отметить, что к настоящему времени слои Si–Ge, выращенные главным образом с помощью вакуумного осаждения, применяются для создания высокочастотных транзисторов. В этом случае толщина слоев существенно превышает описанные выше, и они представляют собой однородную пленку.

### Ионный синтез нанокристаллов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в кремнии

Нанокристаллы полупроводниковых соединений широко изучались в течение последнего десятилетия из-за их необычных оптических свойств. Когда размер нанокристалла полупроводника соизмерим с радиусом объемного экситона полупроводника (или меньше) возникает эффект квантового ограничения. Так как радиус объемного экситона полупроводников класса  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  больше, чем подобный радиус полупроводников класса  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  [19], эффект квантового ограничения больше выражен в нанокристаллах соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . В результате квантового ограничения изменяется структура энергетических зон, и ширина запрещенной зоны  $E_g$  становится функцией от размеров нанокристалла [20]. При уменьшении размера нанокристалла ширина запрещенной зоны

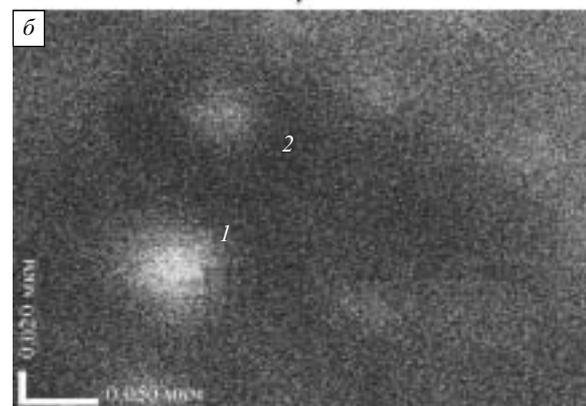
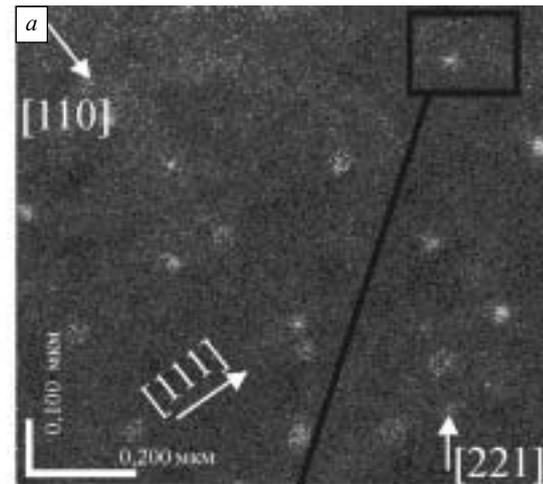


Рис. 8. (а) СЭМ-изображение и (б) его увеличенная часть для поверхности образца  $p$ -Si(111) с удельным сопротивлением  $\rho = 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , облученного ионами  $\text{Ge}^+$  ( $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 50 \text{ кэВ}$ ,  $j = 5 \text{ мкА/см}^2$ ).

Для точек 1 и 2 (б) проведен точечный Оже-анализ для определения состава (получено совместно с Ю. Н. Пархоменко и А. А. Иржаком): 1 — 79,3 % (ат.) Si, 20,7 % (ат.) Ge ( $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ ); 2 — 69,4 % (ат.) Si, 30,6 % (ат.) Ge ( $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ )

$E_g$  увеличивается; таким образом, проявляется фиолетовое смещение спектра [20]. Следовательно, на поглощение и связанные с ним оптические свойства нанокристаллов полупроводника в значительной степени влияет их размер. В результате становится возможным привести в соответствие длины волн поглощения и испускания вещества, создавая в нем нанокристаллы полупроводника соответствующих размеров. Чтобы синтезировать нанокристаллы с желаемыми оптическими свойствами, важно контролировать их средний размер и распределение размеров.

Одной из технологий, позволяющих создать различные типы нанокристаллов внутри различных твердых подложек, является ионная имплантация с последующим термическим отжигом [21–36]. Изменение режимов отжига или порядка имплантации различных типов ионов обеспечивает эффективный способ контроля за размерами формируемых таким образом нанокристаллов соединений. Было показано, что нанокристаллы полупро-

водников VI группы, некоторых полупроводников класса  $A^{II}B^{VI}$ , а также большинства полупроводниковых соединений класса  $A^{III}B^V$  могут быть изготовлены с помощью подобной технологии в аморфном  $SiO_2$ , в подложках кристаллического кремния и  $Al_2O_3$  [21–36].

Наиболее подробно результаты по формированию бинарной полупроводниковой структуры при внедрении ионов  $In^+$  и  $As^+$  в Si представлены в работе [18]. Были изучены оптические и структурные свойства нанокристаллов InAs, изготовленных совместным внедрением ионов In и As в Si(100), с последующим термическим отжигом. Для получения образца Si–AsIn сначала проводили имплантацию ионов As, затем имплантацию ионов In, тогда как для получения образца Si–InAs последовательность была обратной. Спектр обратного резерфордского рассеяния данных образцов, полученный до и после отжига, показывает, что глубина залегания профилей имплантированных ионов строго зависит от порядка имплантации. Рентгеновская дифракция подтверждает существование кристаллитов InAs, ориентированных вдоль кристаллографических осей решетки кремния, независимо от порядка имплантации. Измерения низкотемпературной фотолюминесценции показывают большую полосу фотолюминесценции в окрестности 0,83–1,03 эВ для образца Si–AsIn. В образце Si–InAs фотолюминесценция не была обнаружена. Оптическое поглощение спектра в образце Si–AsIn показывает интенсивную полосу поглощения в окрестности 0,4–0,9 эВ, тогда как спектр образца Si–InAs содержит две полосы поглощения при 0,45 и 0,8 эВ. Это может свидетельствовать о бимодальном распределении размеров нанокристаллов InAs в образце Si–InAs. Полосы поглощения и фотолюминесценции возникают в результате сдвига запрещенной зоны поглощения/испускания нанокристаллов InAs; этот сдвиг зависит от размеров нанокристалла. Данные результаты свидетельствуют о том, что при имплантации в первую очередь ионов As, нанокристаллы InAs меньше, чем в том случае, когда первыми имплантируются ионы In. Данный эффект может быть объяснен низкой растворимостью ионов In в решетке кремния, что приводит к их аккумуляции во время имплантации. Затем, когда имплантируются ионы As, кластеры In частично преобразуются в нанокристаллы InAs, размер которых увеличивается во время отжига. Следовательно, порядок имплантации ионов влияет на размер и распределение образующихся в результате нанокристаллов, а также на оптические свойства полученных образцов.

Образцы Si–AsIn и Si–InAs исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Полученные микрофотографии показали присутствие многогранных нанокристаллов InAs (рис. 9). Кристаллы локализованы под поверхностью подложки в слое толщиной около 350–400 нм. Их размеры изменяются от  $\sim 10$  до  $\sim 100$  нм, в случае образца Si–AsIn средний размер 70 нм. Нанокристаллы, созданные в образце Si–InAs, имеют бимодальное распределение размеров со средними значениями 64 и 160 нм.

Существует большое различие между образцами Si–AsIn и Si–InAs. Это различие свидетельствует о значительной подвижности атомов во время ионной имплантации. Измерения, проводимые с помощью рентгеновской дифракции, резерфордского обратного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии

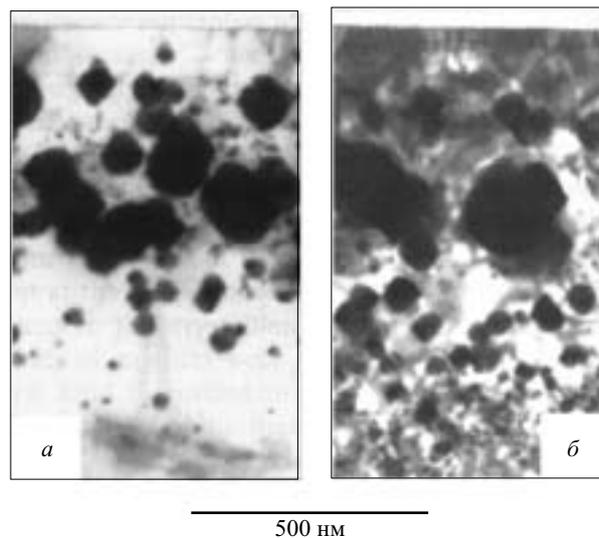


Рис. 9. Измерения методом просвечивающей электронной микроскопии образцов после имплантации и отжига:

*a* – образец Si–AsIn; *б* – образец Si–InAs ( $In^+$ :  $D=10^{17} \text{ см}^{-2}$ ,  $E=800 \text{ кэВ}$ ;  $As^+$ :  $D=10^{17} \text{ см}^{-2}$ ,  $E=500 \text{ кэВ}$ )

до и после отжига показали, что равновесные растворимости и коэффициенты диффузии In и As в Si играют ключевую роль в образовании нанокристаллических структур InAs. Для образца, в который в первую очередь имплантировались ионы  $As^+$ , был отмечен относительно низкий коэффициент диффузии и более высокая растворимость  $As^+$  в сравнении с  $In^+$ , что способствует атомарному распределению имплантированных ионов или их группировке в очень малые совокупности. Следовательно, в образце, в который в первую очередь имплантируются ионы  $In^+$ , более высокий коэффициент диффузии и более низкая растворимость приводят к формированию нанокристаллов In даже до окончания имплантации In. Позднее имплантированные ионы  $As^+$  могут формировать нанокристаллы InAs либо непосредственно с участием In, который еще присутствует в растворе, либо преобразованием нанокристаллов In в нанокристаллы InAs. Следовательно, существуют два механизма образования нанокристаллов InAs, которые приводят к строгому бимодальному распределению размеров.

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

#### Образование собственных нанокристаллов в монокристаллическом кремнии

В последнее время делаются многочисленные попытки формирования собственных (кремниевых) нанокристаллов в монокристаллическом кремнии при ионной бомбардировке.

Для обсуждения этой проблемы следует прежде всего рассмотреть представление о собственных междоузель-

ных атомах кремния, возникающих при различных радиационных обработках. Попытки наблюдения с помощью различных методик таких радиационных дефектов делались сравнительно давно. На основании экспериментальных результатов исследования кремния, облученного нейтронами, была впервые представлена модель расщепленного димеждоузлия (центр Р6) [37], которая является классической и к настоящему времени претерпела лишь незначительную модификацию [38] (рис. 10).

В дальнейшем все попытки обнаружения единичного междоузельного атома кремния оказались неудачными и, по-видимому, описанный выше дефект является наиболее простым из всего ряда дефектных образований, состоящих из собственных междоузельных атомов.

Наиболее изученным из этого ряда является так называемый дефект (113), который хорошо наблюдается в кремнии, облученном протонами и другими ионами [39] (рис. 11), а также при облучении быстрыми электронами в высоковольтном электронном микроскопе [40]. Попытки связать эти дефектные комплексы с наблюдаемым элементарным дефектом типа Р6 делались сравнительно давно. Было высказано предположение [41], что формирование дефектов (113) является следствием последовательной перестройки и укрупнения собственных расщепленных димеждоузлий; кроме того, высказывалась идея, что наблюдаемые в кристаллах кремния, облученных протонами, мелкие доноры (так называемые водородные доноры) являются собственными междоузельными комплексами на одном из этапов

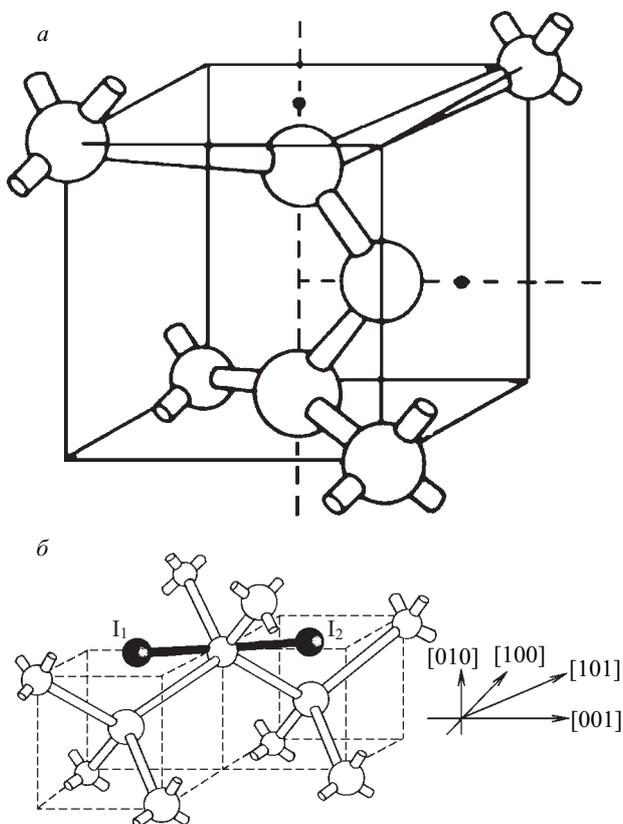


Рис. 10. Схематическое изображение собственного димеждоузлия, модель центра Р6 по данным работ (а) [37] и (б) [38]

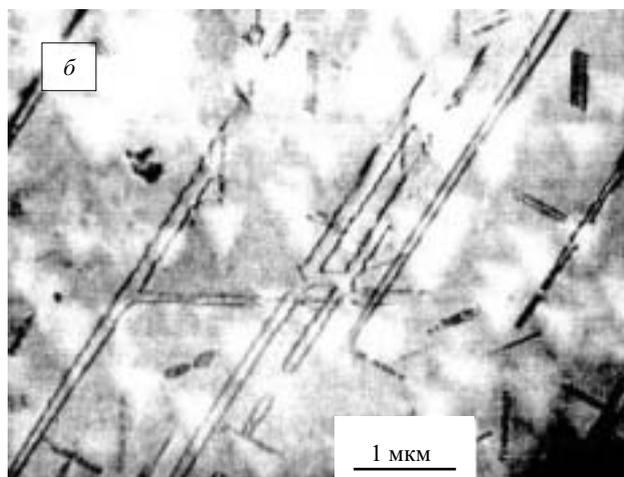
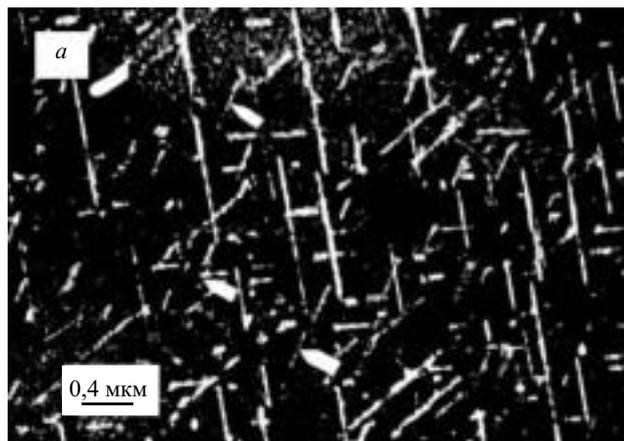


Рис. 11. Стержнеобразные дефекты в Si, облученном  $N_2^+$ :

а –  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 500 \text{ кэВ}$ , температура имплантации  $450^\circ\text{C}$ ; стрелками указаны двухмерные дефекты с шириной  $4 \text{ нм}$ ; б – глубина облучения  $\approx 3,5 \text{ мкм}$ ,  $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 500 \text{ кэВ}$ , температура имплантации  $600^\circ\text{C}$  (перестройка стержней в диполи)

их трансформации. Эта идея впоследствии неоднократно (к сожалению, без ссылок на авторов) использовалась в публикуемых работах и к настоящему времени становится все более общепринятой (см., например [42]). К сожалению, авторы работы [42], связывающие природу «водородных доноров» с собственными междоузельными комплексами, однозначно относят их к наблюдаемому с помощью ЭПР центру Si-AA1, забывая при этом о существовании другой информации, подтверждающей собственную междоузельную природу «водородных доноров».

Рассмотрение возможности формирования собственных нанокристаллов внутри имплантированного кремния привело к предположению [43], что такими нанокластерами могут быть описанные выше дефекты типа (113) или их модификация, представляющая собой плоские дипольные образования [39]. Такие дефекты наиболее характерны для образцов кремния, облученных протонами. Именно в таких образцах наблюдаются явления, позволяющие с достаточной обоснованностью предполагать, что дефекты (113) играют роль собственных нанокластеров. К этому заключению, в частности, подтал-

квивают результаты работы [44], в которой приведены исследования фотолюминесценции кремния, облученного протонами. При этом в спектре наблюдаются линии  $D'$  и  $M'$  (рис. 12а), которые наблюдаются также и в структурах Si–Ge с квантовыми точками [45]. Авторы работы [45] связывают описываемые полосы с формированием наноразмерных пузырьков из атомов водорода и генерацией механических напряжений, возникающих при их появлении. Нам же представляется, что источником такой фотолюминесценции являются собственные междоузельные кластеры или, другими словами, нанокристаллы кремния в кремнии. Характер отжига центров, ответственных за эти полосы (см. рис. 12б), также свидетельствует о том, что центрами являются собственные междоузельные образования, т. е. нанокластеры кремния.

В этой связи интересно отметить сенсационные результаты по обнаружению высокоэффективной электролюминесценции в кремнии, облученном ионами  $B^+$  [46]. Авторы связывают это излучение с формированием дислокационной структуры в имплантированных слоях. Нам

же представляется вполне вероятным, что такое излучение связано с формированием кремниевых нанокристаллов типа описанных выше.

### Теоретические подходы к пониманию процессов самоорганизации с формированием наноразмерных структур

Экспериментальные результаты, соответствующие цели данного обзора, к сожалению, находятся в состоянии начального анализа, в том числе и теоретического; первая попытка такого анализа, основанная на представлениях неравновесной термодинамики в кристаллах с дефектами, изложена в монографии [6]. Ниже рассмотрены результаты теоретических работ, посвященных самоорганизации при росте кристалла. Эти результаты, по-видимому, могут быть использованы также и для развития теории самоорганизации при формировании наноразмерных упорядоченных структур в имплантированных полупроводниках.

Предложена [47] модель образования структуры при эпитаксиальном росте бинарных и псевдобинарных полупроводниковых соединений с периодическим изменением состава в направлении, совпадающем с направлением роста. Модель основана на существенно неравновесных принципах. В ней принимается наличие только прямого процесса — процесса адсорбции — и предполагается полное отсутствие процесса десорбции, что соответствует быстрому эпитаксиальному росту. Это позволяет отказаться от принципа минимума потенциала Гиббса, запрещающего существование двух фаз при температурах эпитаксии. Также предполагается наличие зависимости коэффициентов адсорбции от состава кристалла (явление автокатализа), что может приводить к S-образной зависимости состава кристалла от состава приповерхностных слоев материнской фазы. Результаты расчетов распределений состава по этой модели имеют неплохое совпадение с реально наблюдаемыми распределениями составов при эпитаксиальном росте тройных соединений  $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C^V$  и  $A^{III}B_y^VC_{1-y}^V$ .

В работах группы Н. Н. Леденцова и Ж. И. Алферова [1] исследован гетероэпитаксиальный рост различных по составу наностроек по механизму Странского–Крастанова на различных по составу ориентации и рельефу подложках. Было показано, что наилучшее упорядочение по размеру островков и расстоянию между ними наблюдается при максимально медленном росте, что соответствует практически равновесному процессу освальдовского созревания. Для улучшения параметров созревания применяется промежуточное частичное десорбирование, приводящее к разрушению наиболее мелких островков. Предлагаемая теория основана на модели освальдовского созревания с учетом энергии упругих деформаций, возникающих из-за разницы параметров решетки, и хорошо согласуется с экспериментом.

В работе [48] сделана попытка объяснить автомодуляцию в направлении роста как результат равновесного вицинального роста с учетом упругой энергии и динамики газа адатомов на поверхности роста, но этот подход дает слишком малые размеры слоев (до 10 атомных слоев) и не объясняет высокую периодичность полученной структуры и отсутствие симметрии для разных типов

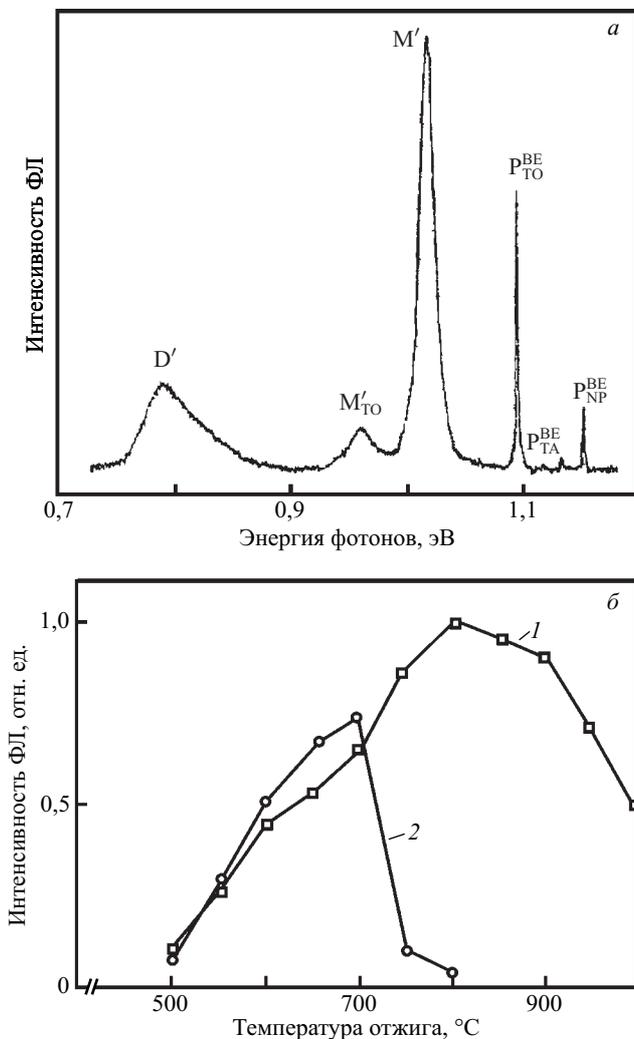


Рис. 12. (а) Спектр фотолюминесценции (4,2 К) Si  $n$ -типа (КЭФ-10) имплантированного ионами  $H^+$  ( $E = 80$  кэВ,  $D = 10^{15}$  см $^{-2}$ ) на стадии отжига при 700 °С; (б) зависимость интенсивности полос  $D'$  (1) и  $M'$  (2) от температуры отжига

межслойных границ, что противоречит экспериментальным данным, в частности и приводимым автором [48].

Группой И. П. Ипатовой [49] предложена модель спиноподобного распада четверных соединений  $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C_y^V D_{1-y}^V$ , отвечающая экспериментальным данным распределения состава. Теория основана на определении минимума потенциала Гиббса с учетом поверхностной энергии и энергии упругой деформации. Попытка [50] этой группы построить равновесную модель распада тройных соединений  $A^{III}B^V$  строится на тех же предположениях, что и работа [48]. В ней рассматривается только условие возникновения неоднородностей в плоскости подложки без каких-либо попыток оценки амплитуды. Это условие содержит возрастающие зависимости температуры образования слоистой структуры от величины рассогласования параметров решеток, что противоречит экспериментальным данным.

В работе [51], как и в работе [1], рассматривается гетероэпитаксиальный рост по механизму Странского—Крастанова, но в чисто экспериментальном плане. Были исследованы условия образования островков и квантовых проволок, а также возрастание упорядоченности в многослойных структурах.

Была создана [52] модель образования сверхрешетки антиструктурных дефектов в процессе ионной бомбардировки, согласующаяся с экспериментами по облучению FeNi ионами  $Ni^+$  с энергией 5 МэВ. В дальнейшем эта модель была расширена [53] на образование такой сверхрешетки при имплантации в GaAs ионов с неизвестными типом и энергией облучения. К сожалению, все изложение сравнения с экспериментом в [53] сводится к констатации факта, что совпадение есть.

### Заключение

В заключение хотелось бы отметить следующие основные моменты, связанные с возможностью формирования квантово-размерных структур в полупроводниках с помощью ионной имплантации.

1. Такие объекты к настоящему времени уверенно создаются в имплантированных полупроводниках, в частности, в кремнии при формировании как твердых растворов Si—Ge, так и других бинарных соединений (силициды, полупроводниковые соединения  $A^{III}B^V$ ).

2. В основе процессов формирования таких структур лежит явление самоорганизации в кристаллах с неравновесными несовершенствами (радиационными дефектами).

3. Теоретические попытки осмысления этих процессов связаны с рассмотрением трансформации неравновесных систем и в общем виде подчиняются существующим представлениям синергетики. Однако между этими представлениями и реальными результатами по созданию самоорганизованных структур существует огромный разрыв, не позволяющий к настоящему времени предсказывать конкретные результаты процессов и описывать количественно конечные результаты. Такие попытки делаются лишь с учетом конкретных условий роста неоднородностей (кластеров) на поверхности кристалла. Описание же подобных процессов внутри кристаллов (имплантированный слой) к настоящему времени отсутствует.

4. Несмотря на указанные трудности развитие направления, связанного с формированием наноразмерных самоорганизованных структур в облученных (имплантированных) кристаллах с учетом известной природы и процессов перестройки радиационных дефектов, является, по нашему мнению, одним из наиболее перспективных физико-технологических направлений современной нанoeлектроники.

\* \* \*

Автор искренне признателен К. С. Максимову, М. Н. Павлюченко и Л. Р. Сайфутдиновой за помощь в подготовке обзора.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щужин В. А. и др. Физ. и тех. полупроводников, 1998, т. 32, № 4, с. 385–410.
2. Двуреченский А. В., Якимов А. И. Матер. электронн. техники, 1999, № 4, с. 4–10.
3. Пчеляков О. П., Болховитянов Ю. Б., Двуреченский А. В. и др. Физ. и тех. полупроводников, 2000, т. 34, № 11, с. 1281–1299.
4. Максимов К. С., Герасименко Н. Н., Павлюченко М. Н., Вернер И. В. Изв. вузов. Электроника, 2001, № 2, с. 3–16.
5. Болховитянов Ю. Б., Пчеляков О. П., Чикичев С. И. Успехи физ. наук, 2001, т. 171, № 7, с. 689–715.
6. Verner I. V., Gerasimenko N. N., Corbett J. W. Chaos and Stability in Defect Processes in Semiconductors. Trans Tech Publications, 1993, 205 p.
7. Смирнов В. К., Кривелевич С. А., Кибалов Д. С., Ленишин П. А. В сб.: Труды физико-технологического института РАН, Москва, 1997, с. 62.
8. Rusponi S., Costantini G., Buatier de Mongeot F. e. a. Appl. Phys. Lett., 1999, v. 75, № 21, p. 3318–3320.
9. Facsko S., Dekorsy T., Koerdit C. e. a. Science, 1999, v. 285, p. 1551–1553.
10. Brongersma S. H. In: Abstr. Int. Conf. of Ion Beem Modification of Materials, Amsterdam, 1998.
11. Gerasimenko N. N., Troitskii V. Yu., Parhomenko Yu. N., Protasenko V. V. Ibid.
12. Tersoff J., Tromp R. M. Phys. Rev. Lett. 1993, v. 70, p. 2782.
13. Герасименко Н. Н., Протасенко В. В., Вернер И. В., Троицкий В. Ю. Изв. вузов. Электроника, 2000, № 4–5, с. 80–85.
14. Герасименко Н. Н., Павлюченко М. Н., Джаманбалин К. К., Сайфутдинова Л. Р. Там же, 2002 (в печати).
15. Gerasimenko N. N., Troitskii V. Yu., Pavlyuchenko M. N. XIII Int. Conf. on Ion Implantation Technology, Alpbach, Austria, September 17–22, 2000.
16. Герасименко Н. Н., Троицкий В. Ю., Павлюченко М. Н. Adv. Mater., 2002, (in press).
17. Герасименко Н. Н., Пархоменко Ю. Н., Иржак А. А. В сб.: Тез. докл. межд. конф. «Кремний 2002», Новосибирск, с. 207.
18. Tchegotareva A. L., Brebner J. L., Roorda S., White C. W. Nucl. Instr. Meth. B, 2001, v. 175–177, p. 187–192.
19. Olshavsky M. A., Goldstein A. N., Alivisatos A. P. J. Am. Chem. Soc., 1990, v. 112, p. 9438.
20. Woggon U. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals, v. 36, Berlin: Springer, 1997.
21. Madakson P., Ganin E., Karasinski J. J. Appl. Phys., 1990, v. 67, p. 4053.

22. *Shiryaev S. Yu., Nylandsted Larsen A., Deicher M.* Ibid., 1994, v. 72, p. 410.
23. *Shiryaev S. Yu., Nylandsted Larsen A.* Nucl. Instr. Meth. B, 1992, v. 80/81, p. 846.
24. *Atwater H., Shcheglov K. V., Wong S. S. e. a.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1994, v. 316, p. 409.
25. *Shimizu-Iwayama T., Fujita K., Nakao S. e. a.* J. Appl. Phys., 1994, v. 75, p. 7779.
26. *Zhu J. G., White C. W., Budai J. D. e. a.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1995, v. 358, p. 175.
27. *Zhu J. G., White C. W., Budai J. D. e. a.* J. Appl. Phys., 1995, v. 77, p. 4386.
28. *Min K. S., Shcheglov K., Yang C. M. e. a.* Appl. Phys. Lett., 1996, v. 68, p. 2511.
29. *Skorupa W., Yankov R. A., Tyshchenko I. E. e. a.* Ibid., 1996, v. 68, p. 2410.
30. *White C. W., Budai J. D., Zhu J. G. e. a.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1996, v. 396, p. 377.
31. *Min K. S., Shcheglov K., Yang C. M. e. a.* Appl. Phys. Lett., 1996, v. 69, p. 2033.
32. *Mutti P., Ghislotti G., Bertoni S. e. a.* Ibid., 1995, v. 66, p. 851.
33. *White C. W., Budai J. D., Zhu J. G. e. a.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1994, v. 316, p. 487.
34. *White C. W., Budai J. D., Zhu J. G. e. a.* J. Appl. Phys., 1996, v. 79, p. 1876.
35. *Magruder R. H., Witting J. E., Zuhr R. A.* J. Non-Cryst Solids, 1993, v. 163, p. 162.
36. *White C. W., Budai J. D., Withrow S. P. e. a.* Nucl. Instr. and Meth. B, 1993, v. 127/128, p. 545.
37. *Yung Hoon Lee, Gerasimenko N. N., Corbett J. W.* Phys. Rev. B.: Condens. Matter, 1976, v. 14, p. 4506–4520.
38. *Yung Hoon Lee.* Appl. Phys. Lett., 1998, v. 73, p. 1119–1121.
39. *Kalinin V. V., Aseyev A. L., Gerasimenko N. N. e. a.* Rad. Eff., 1980, v. 48, p. 13.
40. *Федина Л. И., Гутаковский А. К., Асеев А. Л.* Изв. вузов. Матер. электрон. техники, 2000, № 3, с. 19.
41. *Герасименко Н. Н.* В сб.: Труды 2-го сов.-амер. сем. по ионной имплантации. Новосибирск, 1976.
42. *Абдуллин Х. А., Горелкинский Ю. В., Мукашев Б. Н., Токмолдин С. Ж.* В сб.: Тез. докл. Межд. конф. «Кремний–2002». Новосибирск, 2002.
43. *Герасименко Н. Н.* Выступление на годичной сессии Совета по радиационной физике твердого тела РАН, Санкт-Петербург, 2000.
44. *Мудрый А. В., Патук А. И., Ларионова Т. П. и др.* В сб.: Труды 4-й Межд. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом». Минск, 2001, с. 189.
45. *Schmidt O. G., Denker U., Eberl K. e. a.* Appl. Phys. Lett., 2000, v. 77, p. 4341.
46. *Wai Lek N. G., Lourenço M. A., Gwilliam R. M. e. a.* Nature, 2001, v. 410, p. 192–194.
47. *Максимов К. С., Максимов С. К.* Изв. вузов. Матер. электрон. техн., 1999, № 4, с. 16–27; Изв. АН: Сер. физ., 2001, т. 65, № 9, с. 1260–1267.
48. *Tersoff J.* Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1997, v. 56, p. R4394–R4397.
49. *Вавилова Л. С., Капитонов В. А., Мурашова А. В. и др.* Физ. техн. полупроводников, 1999, т. 33, № 9, с. 1108–1110.
50. *Iratova I. P., Malyshkin V. G., Maradudin A. A. e. a.* Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1998, v. 57, p. 968–993.
51. *Teichert C., Bean J. C., Lagally M. G.* J. Appl. Phys., A, 1998, v. 6 7, p. 675–685.
52. *Михайловский В. В., Расселл К. С., Сугаков В. И.* Физика твердого тела, 2000, т. 42, № 3, с. 471–477.
53. *Михайловский В. В., Сугаков В. И.* В сб.: Труды 4-й Межд. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, 20001, с. 186–188.