

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Лозовой Кирилл Александрович

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР
С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ГЕРМАНИЯ НА КРЕМНИИ
ДЛЯ ПРИБОРОВ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

01.04.10 – Физика полупроводников

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Коханенко Андрей Павлович

Томск – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Синтез квантовых точек германия на кремнии для приборов оптоэлектроники.....	18
1.1 Получение гетероструктур с квантовыми точками Ge/Si методом молекулярно-лучевой эпитаксии.....	18
1.2 Феноменологическое описание роста и способы управления параметрами массива квантовых точек Ge/Si в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии.....	23
1.3 Теоретические модели роста полупроводниковых квантовых точек.....	35
1.4 Гетероструктуры с квантовыми точками германия на кремнии для приборов оптоэлектроники	45
Выводы к Главе 1	52
Глава 2. Рост квантовых точек пирамидальной формы в системе Ge/Si с учетом различных энергетических факторов.....	56
2.1 Начальная стадия образования квантовых точек Ge/Si	58
2.1.1 Свободная энергия образования квантовой точки как функция ее размера и степени перенапряжения смачивающего слоя с учетом энергии образования дополнительных ребер	58
2.1.2 Критическая толщина перехода к трехмерному росту в системе Ge/Si и скорость зарождения островков	60
2.2 Кинетическая стадия роста квантовых точек и функция распределения островков по размерам с учетом энергии образования дополнительных ребер	63
2.3 Обобщение формулы Мюллера–Керна для равновесной толщины перехода от двумерного к трехмерному росту в случае учета зависимости поверхностных энергий от толщины смачивающего слоя	70
2.4 Влияние учета зависимости поверхностных энергий от толщины смачивающего слоя на параметры массива квантовых точек Ge/Si.....	76
Выводы к Главе 2	81

Глава 3. Кинетика формирования квантовых точек с учетом наличия в массиве островков различной формы для материальных систем Ge/Si, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ и $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Sn}/\text{Si}$	82
3.1 Кинетика формирования клиновидных квантовых точек Ge/Si с различным отношением длины основания к его ширине	82
3.2 Кинетика формирования клиновидных квантовых точек Ge/Si с учетом энергии ребер.....	93
3.3 Моделирование процессов роста квантовых точек $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ и температурная зависимость критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту в этой системе.....	100
3.4 Температурная зависимость критической толщины перехода к трехмерному росту в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Sn}/\text{Si}$	109
Выводы к Главе 3	114
Глава 4. Оптимизация условий синтеза наногетероструктур с квантовыми точками Ge/Si для оптоэлектронных приборов.....	115
4.1 Шумовые и сигнальные характеристики фотодетекторов с квантовыми точками.....	116
4.2 Предельные характеристики фотоприемников с квантовыми точками германия на кремнии (в режиме ограничения фоновым излучением).....	123
4.3 Темновой ток и обнаружительная способность фотодетекторов в режиме ограничения генерационно-рекомбинационными шумами.....	132
4.4 Оптимизация условий синтеза массивов квантовых точек Ge/Si для повышения коэффициента полезного действия солнечных элементов с квантовыми точками	146
Выводы к Главе 4	148
Заключение	150
Список литературы	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Гетероструктуры с квантовыми точками получили широкое применение в приборах оптоэлектроники. Это обусловлено тем, что в подобного типа низкоразмерных структурах возможно проявление эффектов пространственного квантования, вызванное ограничением свободного движения носителей заряда сразу в трех направлениях, что делает их похожими на искусственные атомы. Такое ограничение вызывает существенное изменение энергетического спектра носителей заряда – возникновение дискретных уровней энергий и разрешенных зон энергий, расположенных в запрещенной зоне исходного полупроводника. Это, в свою очередь, приводит к появлению уникальных свойств таких структур, которые делают возможным создание на их основе совершенно новых типов оптоэлектронных приборов. Однако до сих пор не реализованы все потенциальные возможности наноструктур с квантовыми точками, и они остаются одними из самых перспективных кандидатов для создания различных устройств полупроводниковой оптоэлектроники [1–3].

Квантовые точки германия на кремнии привлекают внимание исследователей с начала 1990-х годов, когда они были впервые обнаружены в экспериментах. С тех пор росту германия на поверхности кремния уделяется особое внимание исследователей в связи с осознанием его особой важности для развития полупроводниковой технологии. Основными достоинствами этой материальной системы являются совместимость с высокоразвитой кремниевой технологией интегральных микросхем, относительная дешевизна и безвредность для здоровья человека. Кроме того, в этой системе возможно достижение высокой плотности и очень малых размеров nanoостровков германия, что необходимо для проявления квантово-размерных эффектов. Следует также отметить, что устройства на основе таких структур могут работать в широких температурных интервалах [1].

Материальные системы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$ и $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y/\text{Si}$ также зарекомендовали себя весьма перспективными для всевозможных применений в электронике и оптоэлектронике. Это связано с тем, что в их рамках можно управлять шириной запрещенной зоны полупроводника и получать прямозонные полупроводники. Поэтому на сегодняшний день полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми точками германия на кремнии все более широко используются в приборах оптоэлектроники, таких как солнечные элементы, фотоприемники видимого и инфракрасного диапазонов, различные светоизлучающие устройства (в том числе полупроводниковые лазеры), успешно конкурируя с традиционными для оптоэлектроники материалами на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{-B}^{\text{V}}$ [1–3]. Подобные устройства составляют основу новейшей элементной базы электронных приборов контроля и автоматизации производства, оптических систем передачи информации и применяются во множестве отраслей промышленности: от военной сферы до гражданских нужд, в энергетике и медицине, в промышленности и строительстве.

Одним из основных способов создания гетероструктур с квантовыми точками является их самопроизвольное формирование из неравновесных гетероэпитаксиальных систем в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии. Формирующаяся структура определяется кинетикой стадий роста и самоорганизации. Самоорганизация квантовых точек возможна только в том случае, когда имеется рассогласование по постоянной решетки между осаждаемым материалом и подложкой. В этом случае квантовые точки растут по так называемому механизму Странского–Крастанова. Этот механизм заключается в том, что сначала реализуется послойный рост одного материала на поверхности другого, а затем, когда толщина осаждаемого материала достигнет определенной критической толщины, происходит переход от двумерного к трехмерному росту. Момент перехода и условия для его реализации занимают важнейшее место в процессе роста по Странскому–Крастанову.

Дальнейшие процессы самоорганизации приводят к упорядочиванию трехмерных островков по форме, размерам и пространственному расположению,

что очень важно с точки зрения дальнейших приборных применений таких структур. Большинство усилий экспериментаторов направлено на оптимизацию ростовых процессов, ориентации подложки, последовательности слоев и т.д. с целью достижения высокой степени упорядоченности и уменьшения разброса по размерам, так как именно это обеспечивает наилучшие условия для проявления квантовых эффектов.

Осаждение германия на кремний может быть в первом приближении описано как классический процесс роста по Странскому–Крастанову, в котором формирование квантовых точек определяется конкурирующими кинетическими и термодинамическими процессами. Самоорганизация квантовых точек происходит через классические этапы нуклеации и последующего роста островка. Однако, рост германия на кремнии включает в действительности множество гораздо более сложных механизмов, которые не принимаются в расчет упрощенной схемой роста по Странскому–Крастанову, и требуют своего детального изучения, как непосредственно влияющие на структуру образуемых массивов квантовых точек. В этой схеме роста до сих пор остаются неясными процессы, происходящие на начальных стадиях. Требуется своего решения вопрос, следствием каких сил являются эти процессы. Предметом научных дискуссий также служат механизмы перехода между различными формами нанокластеров [3].

Для всевозможных применений необходимо создавать гетероструктуры с квантовыми точками с различными свойствами, которые определяются такими параметрами квантовых точек, как их поверхностная плотность, форма и латеральный размер (размер в плоскости основания), функция распределения островков по размерам. В связи с самопроизвольным характером возникновения ансамблей квантовых точек управлять параметрами формирующихся островков можно лишь косвенно, контролируя условия роста: температуру подложки, скорость осаждения германия, количество осажденного материала. Поэтому важной задачей теоретических исследований является расчет оптимальных условий роста для создания тех или иных гетероструктур.

Существует целый ряд различных теоретических описаний различной степени сложности (Терсофф, 1994; Осипов, Кукушкин, 2002; Дубровский, 2006; Ли, 2014; и др.) позволяющих оценивать поверхностную плотность и средний размер островков в ансамбле квантовых точек. Однако исследования влияния условий роста на параметры массива квантовых точек германия на кремнии до настоящего времени проводились только для островков пирамидальной формы с квадратным основанием. При этом не учитывались зависимости поверхностных энергий граней островка от толщины двумерного смачивающего слоя и влияние образования ребер островка на свободную энергию при формировании квантовой точки. Кроме того, до сих пор теоретически не было объяснено влияние температуры роста и различного содержания осаждаемых компонентов в потоке на критическую толщину перехода по Странскому–Крастанову в системе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$. Поэтому, несмотря на ведущиеся активные теоретические и экспериментальные исследования, между ними до сих пор не достигнуто согласия, и теория пока не может надежно предсказать результаты ростового эксперимента [3]. Вполне вероятно, что для этого требуется усложнение термодинамических и кинетических моделей, учет более тонких явлений и эффектов, перечисленных выше.

Целью данной диссертационной работы является разработка физико-математической модели формирования и роста квантовых точек различной формы и состава в материальных системах Ge/Si , $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$ при их выращивании методом молекулярно-лучевой эпитаксии с учетом различных энергетических факторов нуклеации трехмерных островков, получение с помощью данной модели зависимостей параметров квантовых точек от условий их синтеза, а также определение оптимальных условий роста наногетероструктур с квантовыми точками германия на кремнии для формирования на их основе высокочувствительных фотоприемников инфракрасного диапазона и солнечных элементов с повышенной эффективностью.

Исходя из цели диссертационной работы, поставлены следующие **задачи** исследования:

1. Разработка физико-математической модели роста квантовых точек германия на кремнии пирамидальной формы с квадратным основанием, учитывающей вклад в изменение свободной энергии при образовании островка за счет образования дополнительных ребер и зависимость поверхностных энергий граней от толщины смачивающего слоя.

2. Разработка физико-математической модели роста квантовых точек, учитывающей наличие островков пирамидальной и клиновидной формы, в материальных системах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$.

3. Моделирование кинетики формирования квантовых точек различной формы и состава и определение зависимостей функции плотности распределения по размерам, поверхностной плотности и других параметров квантовых точек от условий их синтеза (температуры и скорости роста).

4. Выработка рекомендаций по условиям синтеза гетероструктур с квантовыми точками германия на кремнии методом молекулярно-лучевой эпитаксии, необходимым для увеличения обнаружительной способности фотодетекторов и повышения коэффициента полезного действия солнечных элементов на основе таких структур.

Постановка научных задач и их решение, в том числе учет влияния различных энергетических факторов, формы и состава островка на кинетику формирования квантовых точек в системе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$, являются новыми и позволили получить результаты, соответствующие мировому уровню исследований.

Теоретическая и методологическая основа, используемые методы. Методы исследования выбирались в соответствии с поставленными задачами. Теоретической основой работы послужила кинетическая теория роста квантовых точек, основанная на общей теории нуклеации островков (Дубровский, 2014). При этом использовались термодинамический подход, позволяющий определить равновесную конфигурацию ансамбля островков германия на кремнии, отвечающую минимуму их свободной энергии, и кинетический подход, дающий возможность проследить за динамикой зарождения и последующей эволюции

островков во времени в процессе роста. Оба подхода являются в настоящий момент общепринятыми для описания процессов, происходящих при гетероэпитаксии.

Расчет шумовых характеристик фотоприемных структур с квантовыми точками проводился на основе модели темнового тока, которая учитывает вклады, обусловленные тепловой эмиссией носителей заряда и их туннелированием носителей в приложенном внешнем электрическом поле смещения, а также наличие неоднородности в распределении островков в ансамбле по геометрическим размерам.

Для оценки степени влияния параметров массива квантовых точек на коэффициент полезного действия солнечных элементов на их основе использовалась теоретическая модель расчета эффективности преобразования солнечного элемента на основе *p-i-n*-структуры кремния, включающей слой квантовых точек германия в собственной области.

Численные значения для коэффициента диффузии, упругих, термодинамических и других параметров системы Ge/Si брались из экспериментальных данных. Моделирование процессов формирования и роста квантовых точек различной формы и состава и расчет зависимостей параметров массива островков от условий их синтеза, а также определение величины темновых токов, обнаружительной способности фотоприемников и эффективности солнечных элементов с квантовыми точками осуществлялось при помощи персональной ЭВМ. В аппарат исследования включались такие общенаучные методы, как формализация и моделирование (при описании процессов, происходящих на начальных стадиях роста квантовых точек), сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными, представленными в научных публикациях в ведущих российских и зарубежных изданиях.

В результате выполнения поставленных в работе задач были сформулированы следующие **научные положения, выносимые на защиту**:

1. В процессе эпитаксиального роста по механизму Странского–Крастанова вклад энергии образования новых ребер в изменение свободной энергии атомов при их переходе из смачивающего слоя в островок уменьшает поверхностную плотность и увеличивает средний размер квантовых точек в ансамбле. В частности, для гетероэпитаксиальной системы Ge/Si этот эффект уменьшает поверхностную плотность более чем в 1,5 раза и увеличивает средний размер квантовых точек не менее чем на 20 % при одинаковых условиях роста.

2. При молекулярно-лучевой эпитаксии в режиме Странского–Крастанова зависимость удельных поверхностных энергий граней островка от толщины слоя осаждаемого материала изменяет равновесную толщину смачивающего слоя. В частности, для гетероэпитаксиальной системы Ge/Si экспоненциальный спад этих энергий с толщиной двумерного слоя влечет за собой уменьшение равновесной толщины смачивающего слоя более чем на 15 %.

3. При молекулярно-лучевой эпитаксии Ge на поверхность Si в диапазоне ростовых температур 300–700 °C и в интервале скоростей осаждения Ge от 0,01 до 0,1 монослоя/с при одних и тех же условиях роста скорость зарождения островков с прямоугольным основанием ниже скорости зарождения пирамидальных квантовых точек с квадратным основанием. При указанных температурах роста и скоростях осаждения германия средний размер удлиненных островков больше, а их поверхностная плотность меньше, чем у квадратных.

4. При молекулярно-лучевой эпитаксии пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на поверхность Si в диапазоне ростовых температур 300–700 °C и в интервале скоростей осаждения Ge от 0,01 до 0,1 монослоя/с критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту растет с уменьшением относительного содержания германия в потоке от 5 монослоев при $x = 1$ до нескольких десятков монослоев при $x = 0,3$ и увеличивается при понижении температуры роста.

5. Удельная обнаружительная способность фотоприемника на квантовых точках при рабочей температуре T с уменьшением относительного разброса

квантовых точек по размерам δL растет по закону $\exp\left[-\frac{(E_L\delta L)^2}{4k_B T}\right]$, где известная из литературы постоянная E_L характеризует изменение положения энергетических уровней в квантовой точке с изменением ее размера. В частности, повышение обнаружительной способности инфракрасных фотодетекторов на основе наногетероструктур с квантовыми точками германия на кремнии, работающих в диапазоне длин волн 3–5 мкм, достигается путем выращивания указанных структур при температурах синтеза 500–600 °С и скорости осаждения германия 0,1–0,3 монослоя/с в методе молекулярно-лучевой эпитаксии, так как это приводит к уменьшению относительного разброса nanoостровков по размерам до величины 5 % и менее.

Степень достоверности защищаемых научных положений и других результатов исследования. Достоверность научных положений 1–5 и полученных результатов обеспечивается использованием при разработке физико-математических моделей формирования квантовых точек различной формы и состава общепризнанных термодинамического подхода (Ли, 2014) и кинетической теории роста островков, основанной на общей теории нуклеации (Осипов, 2002; Дубровский, 2014).

Полученные зависимости параметров (поверхностная плотность, средний размер) массивов квантовых точек различной формы и состава от условий их синтеза (научные положения 1, 3, 4) не противоречат уже имеющимся расчетным и экспериментальным результатам.

Изменение равновесной толщины при учете зависимости удельных поверхностных энергий граней островка от толщины смачивающего слоя (научное положение 2) следует из обобщенного уравнения Мюллера–Керна для равновесной толщины смачивающего слоя осаждаемого материала при молекулярно-лучевой эпитаксии в режиме Странского–Крастанова, полученного в данной работе на основе классической теории Мюллера–Керна (Мюллер, Керн, 1996). При этом полученная оценка для равновесной толщины смачивающего

слоя в гетероэпитаксиальной системе Ge/Si согласуется с экспериментальными данными по образованию докритических квантовых точек в области толщин между равновесной и критической толщиной смачивающего слоя, а также с явлением появления удлинённых квантовых точек с большими значениями отношения длины островка к его ширине при длительной выдержке слоя германия субкритической толщины, нанесенного на поверхность кремния (Жанг, 2013).

Корректность научного положения 4 и оценок зависимостей от температуры и состава критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту в системах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$ подтверждается их качественным согласием с имеющимися экспериментальными данными по выращиванию гетероструктур с квантовыми точками методом молекулярно-лучевой эпитаксии в этих материальных системах (Вакахара, 1995; Никифоров, 2012).

Достоверность определения характера зависимостей темнового тока и обнаружительной способности фотодетектора с квантовыми точками от параметров массива nanoостровков (научное положение 5) обуславливается использованием классических выражений для характеристик фотоприемника (Рогальский, 2011) и согласием в пределах 25 % полученных величин темнового тока с экспериментальными результатами (Ванг, 2007; Якимов, 2013).

Научная новизна исследования. Основные результаты диссертационной работы получены впервые, а именно:

1. Учет различия геометрической формы островков (2013), вклада в изменение свободной энергии при образовании островка за счет образования дополнительных ребер (2014) и зависимости поверхностных энергий граней от толщины смачивающего слоя (2015) позволил получить выражения, позволяющие определять функцию распределения по размерам и поверхностную плотность квантовых точек германия на кремнии различной формы и состава, выращенных при различных значениях температуры и скорости роста.

2. Получено обобщенное уравнение Мюллера–Керна (2015) для нахождения равновесной толщины смачивающего слоя при молекулярно-лучевой эпитаксии в

режиме Странского–Крастанова в различных материальных системах, учитывающее зависимость поверхностных энергий граней квантовой точки от толщины смачивающего слоя.

3. Благодаря учету зависимостей физических характеристик и энергетических параметров гетероэпитаксиальных систем $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$ от состава x (2015), а также изменения поверхностных свойств кремния (коэффициент диффузии адатомов, поверхностная энергия) в присутствии олова (2016) построена теоретическая модель для определения зависимостей критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту по Странскому–Крастанову от состава, поверхностной плотности и среднего размера островков в этих системах для различных температур.

4. В результате объединения известных выражений для обнаружительной способности (Рогальский, 2011) и темнового тока (Лю, 2015) инфракрасных фотодетекторов на основе наногетероструктур с квантовыми точками с результатами расчетов зависимостей параметров массивов таких точек, полученными в настоящей работе (2016), показана принципиальная возможность повышения обнаружительной способности инфракрасных фотодетекторов на основе наногетероструктур с квантовыми точками германия на кремнии, работающих в диапазоне длин волн 3–5 мкм, путем выращивания указанных структур при температурах синтеза 500–600 °С и скорости осаждения германия 0,1–0,3 монослоя/с в методе молекулярно-лучевой эпитаксии.

Теоретическая значимость научных положений и других результатов диссертации. Результаты проведенного исследования вносят существенный вклад в понимание процессов роста квантовых точек в режиме Странского–Крастанова при молекулярно-лучевой эпитаксии. Предложенная в рамках диссертационной работы теоретическая модель позволяет оценить зависимости параметров самоорганизующихся островков от условий их синтеза.

Научная ценность положений 1, 2 состоит в том, что учет вклада энергии образования новых ребер в изменение свободной энергии атомов при их переходе из смачивающего слоя в островок, а также зависимости удельных поверхностных

энергий граней островка от толщины слоя осаждаемого материала при молекулярно-лучевой эпитаксии в режиме Странского–Крастанова позволяет более корректно оценить поверхностную плотность и средний размер квантовых точек и избежать завышения показателей однородности островков по размерам при численном моделировании процессов роста квантовых точек. Результаты проведенного исследования позволяют построить теоретические модели роста по механизму Странского–Крастанова в других гетероэпитаксиальных системах.

Теоретическая ценность научных положений 1, 3 характеризуется тем, что показана некорректность моделей роста квантовых точек различной формы, не учитывающих энергию образования дополнительных ребер островка.

Полученные результаты (и, в частности, научное положение 3) также указывают на необходимость дальнейших исследований относительно механизмов зарождения островков различной формы, возможности морфологической перестройки островков и условий перехода от hut- к dome-кластерам в гетероэпитаксиальной системе Ge/Si. Требуют своего дальнейшего изучения и вопросы кинетики роста квантовых точек на более поздних стадиях их выращивания, когда существенным становится взаимодействие между островками, а также вопросы образования и роста докритических квантовых точек (научное положение 2).

Кроме того, в работе показана необходимость изучения влияния присутствия на поверхности подложки различных сурфактантов на кинетику роста двумерных слоев и условия перехода к трехмерному росту по механизму Странского–Крастанова в расогласованных по постоянной решетки гетероэпитаксиальных системах (научное положение 4).

Практическая значимость научных положений и других результатов диссертации. Получены выражения, позволяющие оценить влияние характеристик массива квантовых точек на величину темновых токов и обнаружительной способности инфракрасных фотодетекторов (научное положение 5), а также коэффициента полезного действия солнечных элементов на основе таких массивов. Рекомендованы ростовые условия в методе молекулярно-

лучевой эпитаксии, позволяющие синтезировать массивы квантовых точек германия на кремнии, оптимальные для создания фотопреобразователей различного назначения. Использование описанной методики расчета параметров массивов квантовых точек германия на кремнии, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, и полученных результатов имеет преимущество при дальнейших исследованиях, ориентированных на разработку и проектирование полупроводниковых приборов, таких как фотоприемные устройства, солнечные элементы, полупроводниковые светодиоды и лазеры.

Результаты диссертационного исследования использовались при выполнении ряда научно-исследовательских работ: НИР в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. в рамках мероприятия № 1.2.1 Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук по теме «Разработка технологии получения нового полупроводникового материала с промежуточной зоной и фотопреобразователей солнечной энергии на основе наногетероструктур Ge-Si с широкой спектральной характеристикой» (гос. контракт П234); НИР в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт от 22 марта 2010 г. № 02.740.11.0562) по теме «Источники спонтанного и лазерного излучения с высокой импульсной и средней мощностью излучения и их применение в науке, медицине и технике»; НИР в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (соглашение на предоставление гранта от 11 июля 2012 г. № 14.В37.21.0074) по теме «Диагностика фоточувствительных и излучающих наногетероструктур с квантовыми ямами и квантовыми точками на основе полупроводниковых соединений A_2B_6 и A_4B_4 методом спектроскопии комплексной проводимости»; НИР в рамках программы «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Договор № 11661р/17206 от 5 апреля 2013 г.) по теме «Разработка способа получения материала с квантовыми точками германия на кремнии для увеличения

КПД фотоприемников»; НИР в рамках госзадания Минобрнауки России на 2012-2013 годы (госшифр 2.4218.2011) по теме «Исследование физических принципов создания магнитодиэлектрических и полупроводниковых наноматериалов для устройств электроники и фотоники ИК и СВЧ диапазонов»; НИР в рамках научного проекта при поддержке РФФИ (грант № 13-02-98023 p_сибирь_a) по теме «Физические основы создания фотопреобразователей солнечной и тепловой энергии на основе наногетероструктур с встроенными многослойными оптическими элементами и с расширенной в ИК область спектральной характеристикой чувствительности»; НИР в рамках госзадания Минобрнауки России на 2014-2016 годы (№ 16.1032.2014/К от 17 июля 2014 г) по теме «Эпитаксиальные полупроводниковые наноконструкции с квантовыми ямами и точками для селективных фотоприемников с управляемыми характеристиками в инфракрасном и терагерцовом диапазонах»; НИР в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ (проект № 8.2.10.2015) по теме «Разработка физических основ получения, модификации и исследования оптических и электрофизических характеристик различных наноматериалов и наноструктур на основе полупроводниковых соединений A_2B_6 , A_4B_4 , A_3B_5 с квантовыми ямами, квантовыми точками и другими нановключениями».

Апробация результатов исследования. Результаты научной работы представлены на следующих научных конференциях: Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы радиофизики» (г. Томск, 2012, 2013 и 2015 гг.); Symposium of Nanostructured Materials “NANO 2013” (г. Жешув, Польша, 2013 г.); XXI международный конгресс «Новые технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи» (г. Горно-Алтайск, 2013 г.); VIII Международная конференция «Оптика – 2013» (г. Санкт-Петербург, 2013 г.); 1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint-Petersburg OPEN 2014» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.); Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения (г. Москва, 2014 и 2016 гг.); X Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики

кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний – 2014» (г. Иркутск, 2014 г.); XI Международный конгресс и выставка ИНТЕРЭКСПО ГЕО-СИБИРЬ-2015, Международная научная конференция СибОптика-2015 (г. Новосибирск, 2015 г.); 25-я Международная Крымская конференция СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (г. Севастополь, 2015 г.); Российская конференция по актуальным проблемам полупроводниковой электроники (с участием иностранных ученых) (г. Новосибирск, 2015 г.); 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint-Petersburg OPEN 2016» (г. Санкт-Петербург, 2016 г.).

Основные результаты проведенного исследования отражены в 18 публикациях, 9 из которых в зарубежных изданиях и рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, и 9 в сборниках статей и трудов международных и российских конференций.

Глава 1. Синтез квантовых точек германия на кремнии для приборов оптоэлектроники

1.1 Получение гетероструктур с квантовыми точками Ge/Si методом молекулярно-лучевой эпитаксии

В настоящее время гетероструктуры с квантовыми ямами, нитями, точками очень широко используются для создания различных приборов оптоэлектроники: фотоприемников видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов, солнечных элементов, полупроводниковых светодиодов и лазеров. При этом для разных применений используются различные полупроводниковые материальные системы, наиболее полно удовлетворяющие конкретным требованиям, предъявляемым к приборным структурам: $A^{III}B^V$ (GaAs, AlGaAs и др.), $A^{II}B^{VI}$ (CdHgTe), $A^{IV}B^{IV}$ (SiGe) и др. Однако до сих пор не реализованы все их потенциальные возможности, и они остаются одними из самых перспективных структур для создания оптоэлектронных устройств.

Характерной чертой всех типов низкоразмерных структур (с квантовыми ямами, нитями, точками) является проявление эффектов пространственного (размерного) квантования, вызванное ограничением свободного движения носителей заряда в одном или нескольких направлениях. Эффекты размерного квантования приводят к существенному изменению энергетического спектра электронов и дырок – возникновению дискретных уровней энергии и целых промежуточных разрешенных энергетических зон, расположенных в запрещенной зоне полупроводника. Это, в свою очередь, приводит к появлению новых уникальных свойств таких структур, которые делают возможным создание на их основе совершенно новых типов оптоэлектронных приборов.

Впервые проявление эффектов пространственного квантования в полупроводниковых низкоразмерных структурах (наноструктурах) было продемонстрировано экспериментально в первой половине 1970-х годов при исследовании оптических спектров в гетероструктурах GaAs-AlGaAs со сверхтонким слоем GaAs (квантовой ямой) Динглом и др. [4, 5]. В это же время

Ченгом, Есаки и др. были представлены первые работы по изучению резонансного туннелирования и экспериментальной демонстрации новых физических свойств гетероструктур с квантовыми ямами, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии в системе AlGaAs [5–7]. Достижение этих результатов стало возможным благодаря развитию таких новых методов выращивания гетероструктур, как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) и газофазная эпитаксия из паров металлоорганических соединений (МОС ГФЭ).

Появление экспериментальных работ по изготовлению и исследованию структур с квантовыми нитями относится к началу 1980-х годов [8]. Тогда же Екимовым и Онущенко были предложены технологические приемы и реализованы первые полупроводниковые квантовые точки [9]. Они представляли собой нанокристаллиты полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$, встроенные в стеклянную матрицу. При этом качество гетерограницы между стеклом и полупроводниковой квантовой точкой было невысоким, что создавало определенные ограничения как для фундаментальных исследований, так и для приборных применений [5].

Гораздо более перспективным способом создания таких гетероструктур является их самопроизвольное формирование в процессе молекулярно-лучевой или газофазной эпитаксии. Самоорганизация квантовых точек возможна только в том случае, когда имеется рассогласование по постоянной решетки между осаждаемым материалом и подложкой. В этом случае при определенной толщине двумерного слоя из-за несоответствия параметров решетки и накопления упругих напряжений послойный рост становится неустойчивым и начинается формирование трехмерных островков, приводящее к уменьшению упругой энергии, что энергетически более выгодно. При этом образующиеся островки являются когерентными с окружающей их полупроводниковой матрицей (т.е. не содержащими дислокаций несоответствия).

Квантовые точки германия на кремнии привлекают внимание исследователей с начала 1990-х годов, когда они были впервые получены в экспериментах Иглшема, Мо и др. [10, 11]. Почти сразу же были

экспериментально обнаружены эффекты размерного квантования в этой системе [12]. Но несмотря на ведущиеся активные теоретические и экспериментальные исследования, между ними до сих пор не достигнуто согласия, и теория пока не может надежно предсказать результаты ростового эксперимента [3].

Одним из основных методов получения низкоразмерных структур на сегодняшний день является молекулярно-лучевая эпитаксия, к основным достоинствам которой можно отнести малые температуры и скорости роста, возможности резкого прерывания и возобновления роста, а также точного управления составом основного вещества и концентрациями примесей. При этом анализ выращиваемых структур и контроль необходимых параметров может осуществляться непосредственно в процессе синтеза.

Молекулярно-лучевая эпитаксия [13–19] представляет собой усовершенствованную разновидность методики термического напыления в условиях сверхвысокого вакуума. Давление остаточных газов в вакуумной камере поддерживается ниже $1 \cdot 10^{-8}$ Па ($\sim 10^{-10}$ мм рт. ст.) [13–15]. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии выгодно отличается от других методов значительно более высокой точностью контроля над потоком частиц и условиями роста.

Потоки атомов или молекул образуются за счет испарения жидких или сублимации твердых материалов, которые располагаются в источнике – эффузионной ячейке. Эффузионная ячейка представляет собой цилиндрический либо конический тигель диаметром 1–2 см и длиной 5–10 см. На выходе ячейка имеет круглое отверстие – диафрагму диаметром 5–8 мм. Для изготовления тигля используют пиролитический графит высокой чистоты или нитрид бора BN [13, 15].

Потоки атомов или молекул необходимых элементов направляются на подложку и осаждаются там с образованием вещества требуемого состава. Количество эффузионных ячеек зависит от состава пленки и наличия легирующих примесей. Для выращивания элементарных полупроводников (Si, Ge) требуется один источник основного материала и источники легирующей примеси n- и p-типа [13]. Интенсивность потока частиц, поступающих на подложку,

определяется температурой эффузионной ячейки, которая, в связи с этим, требует тщательного контроля. Для изменения состава основного материала и легирующих примесей используются механические заслонки, перекрывающие поток тех или иных адатомов. Если в ходе выращивания структуры требуется резко изменять концентрацию одной и той же примеси, то используют несколько источников этой примеси при разной температуре эффузионной ячейки [13]. Однородность состава пленки и ее кристаллическая структура определяются однородностью молекулярных пучков по площади подложки [15]. В некоторых случаях для повышения однородности подложка с растущей пленкой постоянно вращается. Кроме того, при выращивании высококачественных гетероструктур важную роль играет выбор и тщательная подготовка подложки [13].

Наличие в ростовой камере установки молекулярно-лучевой эпитаксии высокого вакуума позволяет использовать различные методы контроля для определения параметров растущих структур. В установках молекулярно-лучевой эпитаксии могут использоваться методы отражательной дифракции быстрых и медленных электронов, электронная оже-спектроскопия, масс-спектроскопия вторичных ионов, эллипсометрия и другие оптические методы [13, 14].

Метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ) является на данный момент одним из самых распространенных методов исследования структуры поверхности и определения момента перехода от двумерного к трехмерному росту в гетероэпитаксиальных системах. Он основан на анализе картин дифракции электронов с энергией 5–100 кэВ, упруго рассеянных от исследуемой поверхности под скользящими углами [20–23]. Использование метода ДБЭ для фиксации перехода по Странскому–Крастанову опирается на тот факт, что при послойном росте происходит периодическое изменение атомной шероховатости поверхности. При наблюдении двумерного роста максимумы интенсивности дифракционных рефлексов соответствуют атомно-гладкой поверхности с полностью заполненным монослоем, а минимумы – наиболее шероховатой поверхности с неупорядоченными адатомами или небольшими двумерными островками. Эта методика также позволяет непосредственно контролировать число выращенных

атомных слоев по количеству осцилляций [20]. Переход к трехмерному росту отражается на картине ДБЭ следующим образом: во-первых, прекращаются осцилляции интенсивности; во-вторых, двумерная дифракционная картина (тяжи, или полосы, вытянутые вдоль нормали к поверхности кристалла) сменяется трехмерной картиной (точечные рефлексы); и, в-третьих, появляются слабые дополнительные полосы, соответствующие отражению от боковых граней островков. По наклону этих полос можно судить об огранке островков [24]. В целом можно отметить, что метод дифракции быстрых электронов является очень удобным для наблюдения различных стадий роста и получения предварительной информации о морфологии растущих трехмерных кластеров.

Дифракция медленных электронов также является чувствительным методом исследования структуры и шероховатости поверхности. Для определения химического состава получаемой структуры могут использоваться электронная оже-спектроскопия и более чувствительная масс-спектроскопия вторичных ионов. Контроль за толщиной пленок, напыленных на подложку, может осуществляться эллипсометрическими методами [13].

Эпитаксиальный рост слоев полупроводниковых соединений методом молекулярно-лучевой эпитаксии включает ряд последовательных событий, важнейшими из которых являются:

- 1) адсорбция составляющих вещество атомов и молекул;
- 2) миграция и диссоциация адсорбированных частиц;
- 3) пристраивание составляющих атомов к подложке, приводящее к зародышеобразованию и росту слоя.

Растущая тонкая пленка имеет кристаллографическую структуру, определяемую подложкой [15].

Скорость поступления вещества на подложку определяется потоком (интенсивностью пучка) атомов или молекул, т.е. числом атомов, падающих за одну секунду на единицу площади поверхности. При МЛЭ полупроводниковых соединений типичные значения потоков составляют 10^{14} – 10^{16} атомов на квадратный сантиметр в секунду [15].

Таким образом, по своим характеристикам МЛЭ во многом отличается от других технологий создания наноструктур, и среди его характеристик можно выделить следующие [13–15]:

- 1) малая скорость роста, порядка 1 мкм/ч;
- 2) относительно низкая температура роста (температура подложки);
- 3) возможность резкого прерывания и возобновления роста за счет использования механических заслонок вблизи эффузионных ячеек для всех компонентов;
- 4) возможность введения различных парообразных компонентов для изменения состава слоя и управления концентрацией примесей путем введения дополнительных источников;
- 5) наличие атомно-гладкой поверхности растущего кристалла;
- 6) возможность анализа и контроля в ходе роста.

Все эти факторы, в конечном счете, обеспечивают высокое качество получаемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии структур с точки зрения их дальнейшего приборного применения.

1.2 Феноменологическое описание роста и способы управления параметрами массива квантовых точек Ge/Si в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии

Различают три режима роста гетероэпитаксиальных структур [13, 25–28]:

- 1) Франка–ван дер Мерве – реализуется послойный (двумерный) рост материала В на подложке из материала А (материалы А и В согласованы по постоянной решетки) [29];
- 2) Фолмера–Вебера – имеет место островковый рост материала В на подложке А (материалы А и В значительно рассогласованы по постоянной решетки) [30];
- 3) Странского–Крастанова – на первых этапах роста реализуется послойный рост материала В на подложке А с образованием смачивающего слоя, а затем

происходит переход к росту трехмерных островков из материала В на покрытой подложке (материалы А и В рассогласованы по постоянной решетки незначительно) [31].

В гетероэпитаксиальных системах, согласованных по постоянной решетки, режим роста определяется только соотношением энергий свободных поверхностей материалов и энергии границы раздела. В гетероэпитаксиальной системе при наличии рассогласования по постоянной решетки между осаждаемым материалом В и подложкой А на первых этапах рост может происходить послойно. Однако более толстый слой осажденного материала имеет и большую упругую энергию. Тогда возникает тенденция уменьшить упругую энергию путем образования изолированных островков. В этих островках происходит релаксация упругих напряжений и соответствующее уменьшение упругой энергии [13, 27, 28]. Так возникает режим роста Странского–Крастанова. В конечном итоге на подложке образуются островки, промежутки между которыми заполнены тонким смачивающим слоем [13].

Достоинством способов получения наноструктур, основанных на эффектах самоорганизации, является то, что структуры появляются как бы сами собой, без применения специальных приемов технологии микроэлектроники и, в частности, без применения литографии [13]. Явления спонтанного возникновения наноструктур создают основу для новой технологии получения упорядоченных массивов квантовых нитей и квантовых точек – базу для опто- и микроэлектроники нового поколения [27].

В полупроводниковой гетероэпитаксиальной системе Ge/Si(100) из-за наличия рассогласования по постоянной решетки между осаждаемым материалом (германий) и подложкой (кремний), реализуется режим роста Странского–Крастанова [32].

В настоящее время считается общепризнанным [1, 26, 28, 33–37], что основной причиной перехода от двумерного к трехмерному росту в гетероэпитаксиальных системах является уменьшение энергии упругих напряжений в трехмерном островке. Для того чтобы в некоторой области толщин

осажденного материала наблюдалась стадия формирования когерентных трехмерных островков нанометрового диапазона размеров – квантовых точек, необходимо, чтобы параметр рассогласования решеток ε_0 в системе материал/подложка был достаточно велик. Обычно для этого достаточно выполнения условия $\varepsilon_0 > 2\%$ [1, 33]. К таким полупроводниковым системам можно отнести InAs/GaAs с рассогласованием $\varepsilon_0 = 7\%$ и Ge/Si с $\varepsilon_0 = 4\%$. При этом с увеличением рассогласования решеток формирование трехмерных островков начинается значительно раньше. Так для полупроводниковой системы InAs/GaAs(100) критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту h_c составляет 1,7–1,8 монослоев. В гетероэпитаксиальной системе Ge/Si(100) для типичных условий синтеза методом молекулярно-лучевой эпитаксии h_c приблизительно составляет 5 монослоев. С ростом температуры значение критической толщины для данной материальной системы обычно уменьшается. В системах с малым несоответствием между параметрами решетки переход к трехмерному росту не наблюдается [37].

Последние экспериментальные результаты свидетельствуют также о важности такой величины, как равновесная толщина смачивающего слоя при переходе от двумерного к трехмерному росту в эпитаксиальном росте по механизму Странского–Крастанова в системах, рассогласованных по постоянной решетки [38–42]. При этом равновесную толщину смачивающего слоя h_{eq} , при которой образование трехмерных островков становится энергетически выгодным, необходимо отличать от критической толщины h_c перехода по Странскому–Крастанову, для которой образование островков реально наблюдается в эксперименте [37].

На начальной стадии роста реализуется послойный рост Ge на Si. Формируется когерентный смачивающий слой равновесной толщины h_{eq} . При дальнейшем увеличении эффективной толщины осажденного материала H в области $h_{eq} < H < h_c$ смачивающий слой становится метастабильным, но перехода к трехмерному росту еще не происходит, так как степень метастабильности еще недостаточна для интенсивной нуклеации островков [33].

При достижении смачивающим слоем определенной критической толщины благодаря процессам массопереноса за счет поверхностной диффузии на поверхности смачивающего начинается зарождение трехмерных островков. Они образуются при достаточно больших напряжениях в результате нуклеации из трехмерного ядра либо безнуклеационно, из морфологической нестабильности, формируя так называемые квазипериодические массивы островков. Этот момент можно зафиксировать методом дифракции быстрых электронов по изменению дифракционной картины с линейчатой (дифракционные полосы, характерные для двумерного роста) на точечную (отдельные рефлексy, присущие трехмерному росту).

С увеличением количества осажденного материала появляется целый ряд метастабильных морфологических образований, таких как пирамиды с квадратным или прямоугольным основанием (так называемые *hut*-кластеры, от англ. *hut* – хижина) [1, 3]. Следующей стадией формирования когерентных островков является их независимый рост, обычно происходящий без изменения формы. В системе Ge/Si при увеличении размера островков наблюдается переход от *hut*-кластеров к так называемым *dome*-кластерам (от англ. *dome* – купол) с характерным латеральным размером 50–100 нм и значительно большим, чем у *hut*-кластеров, отношением высоты к стороне основания. По своей геометрической форме *dome*-кластер напоминает шатер. Этот переход также сопровождается уменьшением степени упругих напряжений, что и делает его энергетически выгодным [37, 43].

Таким образом, в настоящее время выделяют два типа самоорганизующихся кластеров Ge, образующихся на поверхности Si(100), – *hut*-кластеры и *dome*-кластеры. Первые мельче и огранены плоскостями {105}, в то время как вторые крупнее и имеют более сложную огранку [44].

Исследования массивов плотноупакованных нанокластеров Ge на поверхности Si(100) в работе [44] показали, что состав ансамбля *hut*-кластеров, в свою очередь, тоже не является однородным – есть несколько видов *hut*-кластеров, отличающихся геометрической формой и поведением в процессе

образования массива. Примеры массивов кластеров Ge, образовавшихся на поверхности Si(100), приведены на рисунках 1 и 2, полученных с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).

Эти изображения демонстрируют, что массивы островков состоят из набора морфологически различных hut-кластеров, важнейшими из которых являются пирамидальные (собственно hut) и клиновидные (wedge) кластеры, представляющие собой пирамиды с квадратным и прямоугольным основанием, соответственно. Оба типа кластеров имеют одинаковое отношение ширины основания к высоте, близкое к 10. Стороны основания пирамидального кластера и длина основания клиновидного кластера почти равны, а ширина основания клиновидного кластера примерно в 1,6 раз меньше, чем сторона основания пирамиды. Так как эти два вида кластеров имеют разное атомное строение, структурные переходы между ними невозможны. Было обнаружено также, что клиновидные кластеры доминируют в массивах, образующихся при низких температурах, а их доля растет вместе с ростом толщины осажденного германия [3, 44]. Однако роль наличия различных видов островков в кинетике формирования массива квантовых точек до сих пор изучена слабо.

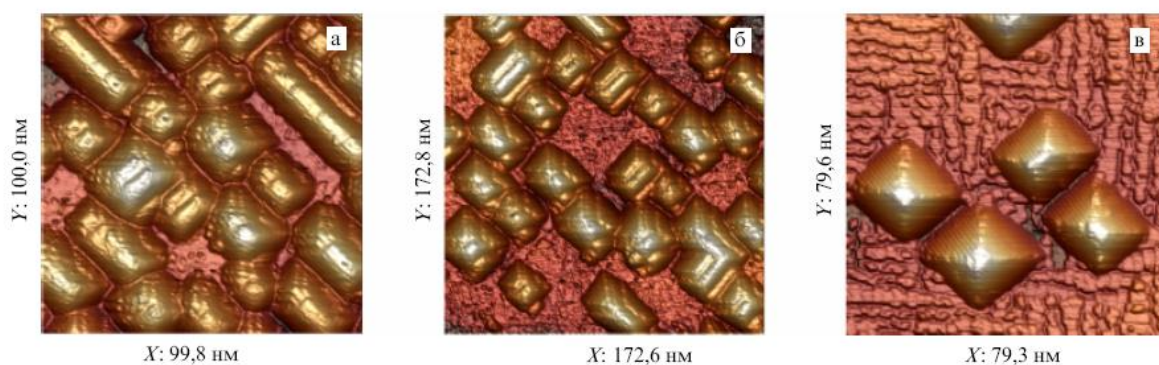


Рисунок 1.1 – Полученные методом СТМ *in situ* микроизображения массивов hut-кластеров Ge, сформированных на поверхности Si(100) в процессе МЛЭ при температуре подложки $T = 530^{\circ}\text{C}$ и различных значениях толщины слоя нанесенного германия h_{Ge} : 0,8 нм (а), 1,0 нм (б), 1,1 нм (в) [44].

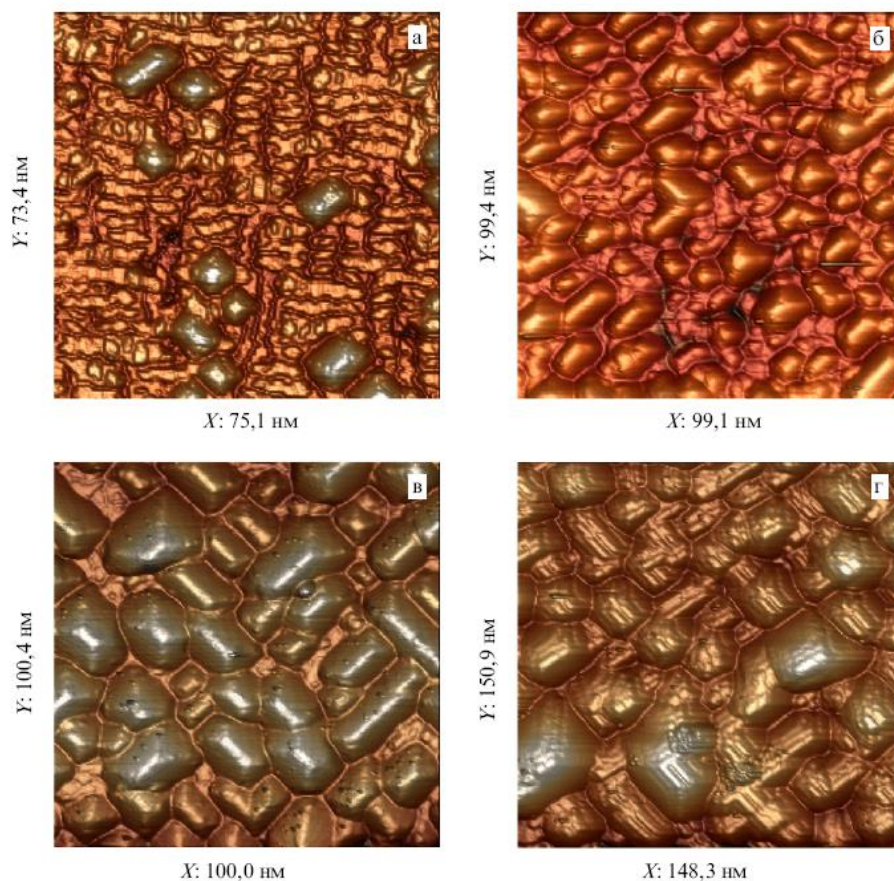


Рисунок 1.2 – Полученные методом СТМ *in situ* микроизображения массивов hut-кластеров Ge, сформированных на поверхности Si(100) в процессе МЛЭ при температуре подложки $T = 360^\circ\text{C}$ и различных значениях толщины слоя нанесенного германия h_{Ge} : 0,6 нм (а), 0,8 нм (б), 1,0 нм (в), 1,4 нм (г) [44].

При длительном нахождении структуры в камере эпитаксии (даже в отсутствие потока дополнительных адатомов) может начаться следующая стадия эволюции ансамбля нанокластеров, когда определяющую роль начинает играть их взаимодействие между собой. При этом может наблюдаться уменьшение разброса островков по размерам. Кроме того, в этом случае возможно даже одновременное сосуществование hut- и dome-кластеров на поверхности смачивающего слоя [1, 33, 34, 46–50].

При обсуждении вопроса о кинетическом характере роста островков в литературе обычно сходятся во мнении, что на начальных стадиях выращивания квантовых точек можно не учитывать непосредственное попадание адатомов в

островок из молекулярного потока, а рост кластеров происходит за счет диффузии атомов с поверхности смачивающего слоя и потребления его материала. При этом толщина двумерного слоя уменьшается до своей равновесной величины h_{eq} [37].

При длительной выдержке при невысоких температурах слоя германия субкритической толщины (в области толщин смачивающего слоя $h_{eq} < H < h_c$), нанесенного на поверхность кремния возможно также формирование так называемых докритических когерентных квантовых точек. Из-за малости величины перенапряжения двумерного слоя в этой области толщин для получения таких островков необходима длительная (вплоть до нескольких суток) экспозиция структуры [37–41, 51]. Этот факт еще раз указывает на необходимость тщательного изучения такой величины, как равновесная толщина смачивающего слоя.

Следует отметить, что обычно квантовые точки германия выращиваются на поверхности кремния с кристаллографической ориентацией (100). Поверхность Si(100) позволяет выращивать достаточно плотные массивы квантовых точек размером 10–100 нм, не содержащие дислокации несоответствия и пригодные для приборных применений.

На рисунке 1.3 приводится изображение Ge hut-кластера на поверхности кремния (100), полученное методом сканирующей туннельной микроскопии в одной из первых работ по получению квантовых точек в данной системе материалов [11].

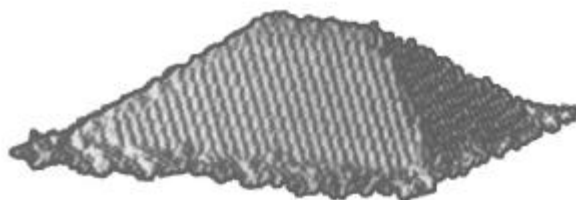


Рисунок 1.3 – СТМ-изображение одиночного германиевого hut-кластера на подложке Si(100). Длина основания островка 40 нм, высота – 2,8 нм. Масштаб по вертикали увеличен [11].

Представляет определенный интерес также выращивание нанокластеров германия и на поверхности Si(111) [52–56]. Исследование и сравнительный анализ роста островков германия на двух типах поверхности Si(100) и Si(111) проводились, например, в работе [52] методами спектральной эллипсометрии. Было обнаружено, что оба случая соответствуют режиму роста по Странскому–Крастанову. Однако на поверхности (100) зарождение островков сопровождается существенным уменьшением толщины смачивающего слоя, тогда как на (111) островки зарождаются и растут на смачивающем слое постоянной толщины. Так как на поверхности (100) атомы Ge переходят из смачивающего слоя в островки, существенно уменьшая при этом упругую энергию системы (но увеличивая поверхностную энергию), был сделан вывод о том, что в данном случае именно упругая энергия является основной движущей силой процесса зарождения островков. Следует также обратить внимание на то, что на поверхности Si(111) островки Ge имеют форму усеченных пирамид с плоской вершиной, а отношение их высоты к стороне основания составляет обычно величину порядка 0,1–0,13 [1]. Изображение массива германиевых островков на поверхности Si(111), полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа в работе [54], приводится на рисунке 1.4.

В целом можно отметить, что при одинаковых условиях роста размеры островков Ge на поверхности Si(111) в 5–8 раз больше, а поверхностная плотность островков меньше, чем на поверхности Si(100). Кроме того, обычно нанокластеры германия на поверхности Si(111) даже на начальных этапах роста содержат дислокации несоответствия.

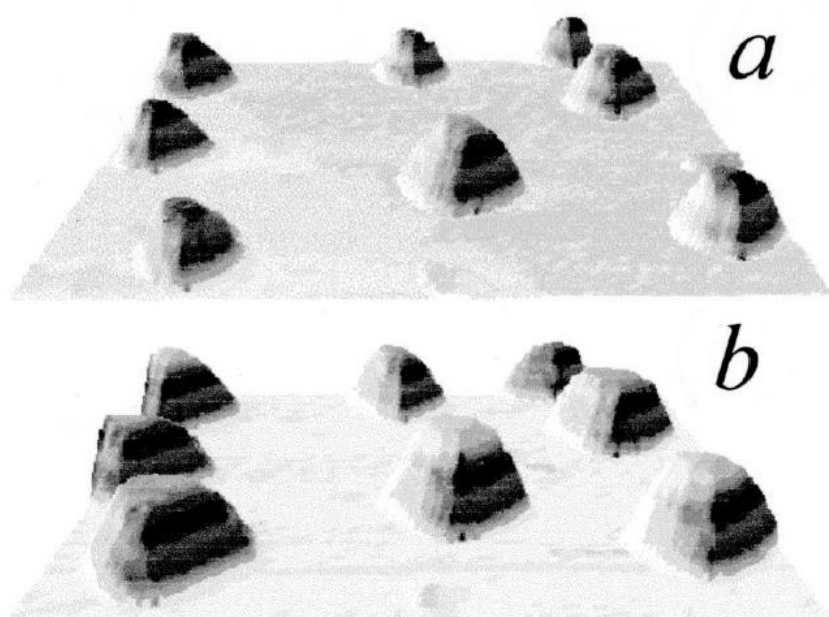


Рисунок 1.4 – СТМ-изображение германиевых островков на поверхности Si(111) после напыления 2,7 бислоев (*a*) и 6,8 бислоев (*b*) германия. Размер площадки 3300 x 3300 ангстрем [54].

Так как массивы квантовых точек образуются в процессе роста самопроизвольно, то управлять их параметрами (геометрической формой, размерами, плотностью) можно только путем изменения условий синтеза.

Наибольшее влияние на параметры массива островков оказывает температура подложки в процессе синтеза. Так, например, германиевые квантовые точки, выращенные при 700 °С, имеют размеры порядка 100 нм и содержат около 50 % германия [57]. В то же время, при 300 °С образуются островки размером около 15 нм [58], близкие по составу к чистому германию и имеющие форму пирамид с квадратным основанием [24].

В работе [59] исследовалась температурная зависимость морфологии ансамблей наноструктур в системе Ge/Si(100). Было показано, что при увеличении температуры поверхности от 420 до 500 °С латеральный размер нанокластеров с квадратным основанием, выращенных при одинаковой скорости роста германия увеличивается от 12 до 20 нм, а поверхностная плотность падает.

Не менее важным параметром, определяющим размеры и поверхностную плотность nanoостровков, является скорость осаждения адатомов германия. Например, при одной и той же температуре роста 300 °С, но при значительном уменьшении скорости осаждения германия наблюдалось появление удлиненных (клиновидных) hut-кластеров с прямоугольным основанием шириной порядка 15 нм и различным отношением длины основания к его ширине [24, 58, 60].

Для большинства приборных применений желательно создавать гетероструктуры с упорядоченным расположением квантовых точек по площади. Этого можно достичь, например, путем создания специальных упорядоченных мест для наиболее вероятного зарождения нанокластеров на поверхности подложки. В определенных условиях упорядочение может происходить и самопроизвольно вследствие упругих сил отталкивания между островками. Процессы самоупорядочения можно усилить, выращивая несколько слоев nanoостровков друг под другом [1, 24, 36, 61].

Для эффективного приборного применения необходимо также создавать гетероструктуры с очень узким распределением квантовых точек по размерам, так как именно это обеспечивает наилучшие условия для проявления квантовых эффектов. Однородность квантовых точек критически зависит от параметров роста, таких как температура роста, скорость осаждения германия и его количество, а также от времени экспозиции структуры после нанесения германия. Желаемое распределение квантовых точек по размерам может быть достигнуто лишь путем тщательного подбора и постоянного контроля ростовых условий [2, 62–64].

В работе [2] сообщается, что при температуре 600 °С, скорости осаждения германия равной 0,02 нм/с и эффективной толщине осажденного германия в 1,5 нм была достигнута высокая однородность в распределении островков по размерам. Полученные квантовые точки представляли собой dome-кластеры со средним размером основания 70 нм и высотой 15 нм. Поверхностная плотность квантовых точек составляла $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, а разброс островков по размерам – не более 3 %.

Другим способом достижения однородности может стать напыление на поверхность кремния слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с различным процентным содержанием германия. В работе [65] приводятся результаты по нанесению слоев $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ на поверхность $\text{Si}(001)$. Полученный образец состоял из когерентно напряженных квантовых точек, имеющих форму усеченных пирамид с боковыми гранями вдоль направления (111) и верхней поверхностью (100), со средним размером в основании 135 нм и высотой 80 нм. Квантовые точки в описываемом массиве имели очень узкую функцию распределения: разброс по размерам составлял не более 10 %. Эти результаты свидетельствуют о возможности достижения однородности по размерам квантовых точек Ge на $\text{Si}(100)$.

Однако столь большие островки не могут претендовать на роль приборно-ориентированных, так как квантовые свойства начинают проявляться при значительно меньших размерах квантовых точек. На сегодняшний день достижение подобной однородности в сочетании с малыми размерами квантовых точек встречает определенные технологические трудности. Особенно этому препятствует стремление квантовых точек к бимодальному распределению (сосуществование hut- и dome-кластеров) на поздних стадиях роста. Таким образом, для потенциальных приложений необходимо научиться управлять распределением островков по размерам.

Так как задача детектирования оптического излучения тонкими микро- и нанополупроводниковыми слоями имеет большой практический интерес, однако применение таких слоев ограничено их низкой поглощающей способностью, необходимо научиться создавать многослойные структуры, содержащие слои с квантовыми точками. Такие многослойные гетероструктуры с квантовыми точками имеют большое прикладное значение в связи с открывающимися новыми возможностями, такими как, например, электронная связь кластеров по вертикали, формирование трехмерных решеток, состоящих из островков-кластеров, часто называемых «искусственными атомами» [1, 3].

Следует отметить, что доведение слоев квантовых точек, разделенных слоями базового материала, до количества свыше 100 технологически

затруднительно и практически нецелесообразно, поскольку ухудшается качество p - n перехода. При изготовлении многослойной структуры, в частности, обеспечивающей промежуточную зону, используются материалы, характеризующиеся разными постоянными кристаллической решетки, что обуславливает наличие встроенных механических напряжений и, в конечном счете, при большой суммарной толщине многослойной структуры введение структурных дефектов – дислокаций несоответствия [1, 3, 64].

Для многослойных структур с самоформирующимися наноостровками было обнаружено уменьшение критической толщины перехода по Странскому–Крастанову в верхних слоях многослойной структуры. Данное уменьшение вызвано локальной деформацией тонкого покровного слоя над островками. Зарождение островков в верхних слоях многослойной структуры происходит при меньшей толщине осажденного материала именно над островками нижележащих слоев [66–68]. В результате такого зарождения в многослойных структурах с достаточно тонкими промежуточными слоями наблюдается вертикальное упорядочение островков. Последовательное наращивание слоев с островками Ge, которые зарастают материалом, согласованным с подложкой (Si), приводит к улучшению упорядочения островков как по их размерам, так и по площади. Возмущения полей упругой деформации от кластера проникают на разные расстояния в зарастающий слой в зависимости от объема конкретного островка и от их скопления. На поверхности зарастающего слоя создаются места преимущественного зарождения новых островков. Регулируя толщину зарастающего слоя, можно отфильтровать влияние слабых островков [1].

Существуют и дополнительные пути управления характеристиками массивов самоформирующихся островков. К ним можно отнести следующие технологические приемы [1, 32, 69–71]:

- 1) Выращивание и релаксация эпитаксиальных пленок на подложках Si(100), отклоненных от точной ориентации (100).

2) Использование сурфактантов (поверхностно активных веществ), модифицирующих поверхностные характеристики как подложки, так и эпитаксиального слоя.

3) Использование литографии для создания окон на подложке, ограничивающих область сбора атомов и отделяющих островки друг от друга.

4) Радиационное воздействие на структуру с островками.

5) Формирование самоорганизованных островков германия на атомарно-чистой окисленной поверхности кремния Si(100) (при этом реализуется совершенно иной механизм роста: механизм Фолмера–Вебера, без образования смачивающего слоя).

1.3 Теоретические модели роста полупроводниковых квантовых точек

В процессе роста поверхность напряженного смачивающего слоя при достижении им определенной толщины становится шероховатой. Это явление интенсивно изучалось в последние двадцать лет в связи с его ключевым значением для образования особого состояния напряженной пленки в виде когерентных островков нанометровых размеров. Как уже отмечалось, основной движущей силой такого перехода от двумерного к трехмерному росту является релаксация упругой энергии в трехмерном островке. Основное положение моделей, описывающих это явление, заключается в том, что шероховатая поверхность напряженного слоя (и тем более островковая) термодинамически более выгодна вследствие упругой релаксации напряжений в вершинах выступов. Подробное знание особенностей механизма упругой релаксации необходимо как для борьбы с шероховатостью напряженных пленок, так и для достижения противоположной цели – сознательного получения nanoостровков с большой плотностью [72]. Поэтому в 1990-е годы появилось много моделей, направленных на описание этого явления.

Впервые существование морфологической неустойчивости плоской напряженной поверхности абстрактного твердого тела (то есть появления

периодической модуляции поверхности – шероховатости) за счет поверхностной диффузии атомов было предсказано Азаро и Тиллером в 1972 году [73].

Дальнейшее теоретическое развитие этих идей последовало в работе Гринфелда [74]. Он показал, что поверхность напряженного твердого тела в контакте с жидкой фазой оказывается неустойчивой относительно возмущений с любой длины волны, если частицы вещества могут мигрировать вдоль поверхности. При этом неустойчивость возникает при сколь угодно малых негидростатических напряжениях [72].

В теории Азаро–Тиллера–Гринфелда рассматривается периодическое синусоидальное возмущение δz с периодом повторения вдоль оси x (длиной волны) λ и амплитудой h :

$$\delta z = h \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right). \quad (1.1)$$

Увеличение шероховатости, с одной стороны, является энергетически неблагоприятным процессом, так как появляется дополнительная свободная поверхность, но, с другой стороны, на ней становится возможной релаксация упругих напряжений, что энергетически выгодно. В результате стабильность поверхности к возмущению определяется разностью поверхностных и упругих энергий:

$$\Delta E_{3D-2D} = \Delta E_{surf} + \Delta E_{elas} = \frac{\alpha h^2 \pi^2}{\lambda^2} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{cr}}\right), \quad (1.2)$$

где α – удельная поверхностная энергия, λ_{cr} – критическое значение периода возмущений:

$$\lambda_{cr} = \frac{2\pi(1-\nu)\alpha}{\mu(\Delta a/a)^2}, \quad (1.3)$$

ν – коэффициент Пуассона, μ – модуль упругости, $\Delta a/a = \epsilon_0$ – рассогласование решеток. При $\lambda > \lambda_{cr}$ пленка не стабильна к модуляции поверхности (энергетически выгодно увеличение шероховатости поверхности). В коротковолновой части спектра ($\lambda < \lambda_{cr}$) поверхностное натяжение подавляет эту неустойчивость.

Вскоре были сделаны первые попытки применить теорию Азаро–Тиллера–Гринфелда к напряженным псевдоморфным пленкам в полупроводниковых системах (InGaAs/GaAs) [75, 76]. В частности, было показано, что при некоторой величине шероховатости поверхности достигается минимум свободной энергии напряженного слоя. При этом, однако, во всех перечисленных работах кинетика развития рельефа поверхности не анализировалась.

Следует отметить также, что в выражение для критической длины волны λ_{cr} входит квадрат рассогласования решеток, поэтому формально следовало бы ожидать, что теория справедлива для систем с любым знаком деформации (растяжение или сжатие). В действительности же эксперимент показывает, что релаксация за счет образования островков характерна только для случая, когда параметр решетки пленки больше, чем параметр решетки подложки (имеет место напряжение сжатия). В противном случае имеет место релаксация за счет образования дислокаций несоответствия. Указанная проблема является общей для всех моделей, основанных на линейной теории упругости.

Перечисленные публикации, а также экспериментальные работы [10, 11] послужили стимулом к появлению целого ряда теоретических работ [77–87], пытающихся объяснить нестабильность поверхности растущего напряженного слоя и образование островков нанометрового размера, когерентно сопряженных с подложкой.

Так, один из наиболее проработанных и наглядных подходов к решению интегральной (то есть применимой ко всей поверхности пленки, а не к отдельному островку) задачи упругой релаксации напряженных слоев был предложен Обаяши и Шинтани в работе [86]. Они определяли равновесное состояние шероховатой поверхности напряженного слоя путем минимизации суммы энергии напряжений и поверхностной энергии. Для напряженной пленки GeSi/Si определенного состава и толщины вводилась поверхностная волна, уменьшающая напряжения. При определенной длине волны, называемой критической, в системе устанавливается квазиравновесное состояние. Было показано, что критическая длина волны уменьшается с ростом доли германия в твердом растворе. Она также уменьшается с ростом толщины псевдоморфного слоя и при определенной толщине слоя выходит на постоянное значение. Кроме того, был сделан вывод о том, что поверхность напряженного слоя нестабильна даже при малой доле Ge в пленке [72], что подтверждает результаты работы [74].

В 1993 году Ратш и Зангвилл [77] получили выражение для коэффициента релаксации упругой энергии в когерентном островке в зависимости от отношения его высоты к размеру основания. Это послужило толчком к появлению серии работ, рассматривающих упругую энергию отдельного островка, а не всей пленки.

В 1994 году Терсофф и Ле Гуа предложили простейшую термодинамическую модель образования квантовой точки [80]. Суть этой модели сводится к следующему. Рассматривается островок в форме усеченной пирамиды высоты h с прямоугольным основанием шириной s , длиной L и углом при основании θ . Для этого островка рассчитывается свободная энергия его образования как сумма изменения поверхностной энергии и уменьшения упругой энергии в островке. Затем свободная энергия минимизируется при условии неизменности объема островка. Делается вывод о том, что оптимальной является форма с квадратным основанием, для которой $s = L = h \operatorname{ctg} \theta$. Объем такого островка $V = h^3 \operatorname{ctg}^2 \theta$, а изменение свободной энергии при переходе атомов из двумерного слоя в островок определяется выражением:

$$\Delta E_{3D-2D} = \Delta E_{surf} + \Delta E_{elas} = 4\alpha_f V^{\frac{2}{3}} \operatorname{tg}^{\frac{1}{3}} \theta - 3\varepsilon_0^2 \frac{(1-\nu)}{\pi\mu} V \operatorname{tg} \theta, \quad (1.4)$$

где α_f – удельная поверхностная энергия боковых граней. Это выражение имеет максимум при некотором критическом значении объема $V_c \sim \alpha_f^3 \varepsilon_0^{-6}$. Изменения поверхностной и упругой энергии являются функциями отношения высоты островка к стороне основания: $\Delta E_{surf} \sim f_{surf}(h/L)$ и $\Delta E_{elas} \sim f_{elas}(h/L)$. При этом с ростом отношения h/L ΔE_{surf} увеличивается, а ΔE_{elas} уменьшается (становится более отрицательной). Отсюда можно сделать вывод, что для малых островков выгодны малые отношения h/L , а для островков большего объема – большие h/L . Этот результат качественно соответствует наличию в массиве островков германия на кремнии hut- и dome-кластеров, которые имеют различное отношение высоты к размеру основания.

Теория Терсоффа–Ле Гуа получила развитие в работе Джонсона и Фройнда [83], однако они рассчитывали минимум свободной энергии для когерентного островка полусферической формы. Основным параметром также являлось отношение высоты к латеральному размеру островка h/L , от которого существенно зависят степень упругой релаксации когерентного островка и изменение поверхностной энергии. Было показано, что минимум свободной энергии смещается в сторону больших отношений h/L (что соответствует большим значениям шероховатости) с увеличением упругих деформаций и с уменьшением поверхностной энергии.

Переход по Странскому–Крастанову от двумерного к трехмерному росту является классическим вопросом для изучения и поэтому в дальнейшем он продолжал исследоваться различными методами. Например, Ли с соавторами в работе [88] предложили общую термодинамическую модель самоорганизации островков с учетом зависимости поверхностных энергий и энергий границ раздела от размера и с учетом взаимодействия между островками и развили эту модель в работах [89–91]. Предложенная модель объясняет физический механизм

формирования квантовых точек и предсказывает существование двух критических размеров при росте квантовых точек. Первый критический размер определяет момент начала формирования трехмерных островков, а второй характеризует достижение массивом устойчивого равновесного состояния. Эти модели также позволяют оценить критический объем квантовой точки, при котором начинается переход от пирамидальных hut-кластеров к куполообразным dome-кластерам. Кроме того, для изучения критической толщины смачивающего слоя применялся метод, основанный на определении химического потенциала при росте островков на поверхностях с наноразмерной кривизной, индуцированным упругими напряжениями [92]. Подробно рост островков по механизму Странского–Крастанова рассматривается в обзорной статье [93], посвященной термодинамическим теориям роста наноструктур.

С конца 1990-х годов на основе работ по термодинамике образования квантовой точки начала развиваться так называемая кинетическая модель формирования массивов nanoостровков по механизму Странского–Крастанова. Здесь следует выделить работы Осипова А.В., Кукушкина С.А., Дубровского В.Г. и др. [87, 95–98]

Эта модель основана на обобщении классической теории нуклеации и рассматривает процесс формирования квантовых точек как фазовый переход первого рода. При этом упруго-напряженный смачивающий слой играет роль метастабильной конденсирующейся фазы, а островки являются зародышами новой фазы. Мерой метастабильности системы является средняя толщина смачивающего слоя: чем толще слой, тем энергетически более выгодно зарождение трехмерных островков. Сам процесс зарождения имеет характер флуктуационного преодоления зародышами активационного барьера нуклеации. При построении теории основной акцент делается именно на кинетический характер ростового процесса. Очевидно, только кинетическая теория позволяет последовательно исследовать все стадии роста: формирование смачивающего слоя, зарождение островков, их рост и взаимодействие. Кроме того, использование кинетического подхода позволяет предсказать и интерпретировать

зависимость структурных свойств ансамбля островков от неравновесных характеристик ростового процесса, например, скорости осаждения и времени экспозиции структуры – параметров, принципиально отсутствующих в равновесных моделях [33, 37, 99].

Основой для построения этой модели является выражение для изменения свободной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя, образующегося на поверхности подложки, в островок. Обычно учитывается вклад в изменение свободной энергии за счет увеличения поверхностной энергии при образовании трехмерного кластера, релаксации упругих напряжений, возникающих из-за наличия в системе рассогласования по параметру кристаллической решетки, а также за счет уменьшения притяжения атомов к подложке [1, 36, 95–98]:

$$\Delta E(i) = \Delta E_{surf}(i) + \Delta E_{elas}(i) + \Delta E_{attr}(i), \quad (1.5)$$

где i – число атомов в островке.

Для определения всех вкладов в выражение для изменения свободной энергии задаются энергетические параметры гетероэпитаксиальной системы и геометрия островка: модуль упругости, энергия смачивания, коэффициент релаксации силы взаимодействия с подложкой, форма островка (пирамида с квадратным основанием), контактный угол у основания пирамиды, поверхностная энергия в плоскости подложки, поверхностная энергия боковых граней островка, рассогласование решеток, постоянная решетки поверхности и высота монослоя. Задается ростовая температура. Для заданного угла определяется коэффициент релаксации упругой энергии в островке. Вычисляется равновесная толщина смачивающего слоя. Рассчитываются параметры свободной энергии образования островка [37].

Затем задается скорость осаждения материала, коэффициент диффузии атома под действием разности упругих напряжений в смачивающем слое и в островке, параметр обрезания поля упругих напряжений и находится значение

максимального перенапряжения и критическая толщина. Наконец, задается эффективная толщина осажденного материала и находятся средний размер и поверхностная плотность островков по окончании стадии роста и характерное время роста островков, зависимость среднего латерального размера от времени и функция распределения островков по размерам [98, 99].

Следует отметить, что в этой модели рассматриваются островки пирамидальной формы с квадратным основанием. Однако, так как островки на стадии зарождения имеют форму пирамид как с прямоугольным, так и с квадратным основанием [44], то необходимо модернизировать модель для учета наличия этих двух форм островков и моделирования роста удлиненных квантовых точек.

Кроме того, в своем классическом варианте эта модель опирается на выражение для изменения свободной энергии атомов при переходе из смачивающего слоя в островок (1.5), не учитывающее вклад в изменение свободной энергии за счет образования в островке дополнительных ребер, так как считается, что этот вклад пренебрежимо мал. В то же время, результаты, полученные в работах [38, 40, 100], заставляют задуматься о правомерности такого приближения. Действительно, в работе [40] показывается, что учет вклада ребер в свободную энергию островка позволяет объяснить наблюдаемое в эксперименте появление удлиненных квантовых точек с большими значениями отношения длины островка к его ширине при длительной выдержке при невысоких температурах слоя германия прикритической толщины, нанесенного на поверхность кремния [41].

Аналогично, в работе [100], проводится оценка из первых принципов величины удельной энергии ребер, то есть приходящейся на единицу длины ребра. И полученное авторами значение говорит о сопоставимости его с соответствующими величинами для удельной энергии образования дополнительных граней и изменения свободной энергии за счет релаксации упругих напряжений в островке.

При этом необходимо заметить, что площадь поверхности и объем островка являются величинами второго и третьего порядка относительно длины граней квантовой точки. Поэтому можно сделать предположение, что вклад дополнительной энергии граней в энергетический баланс системы островков – смачивающий слой будет существенным при малых размерах нанокластеров, а именно на стадии их зарождения, то есть принципиально важной стадии, определяющей весь дальнейший рост островка.

Стоит также обратить внимание на то, что для удельной поверхностной энергии грани (105) традиционно использовалось приближение $\gamma(\varphi) \approx \gamma(0)$, где φ – угол между боковой гранью островка с ориентацией (105) и его основанием. Однако последние теоретические исследования [101–103] показывают, что поверхностная энергия грани (105) меньше, чем для направления (100). Более того, в этих работах было продемонстрировано, что эти энергии зависят от количества осажденного на поверхность германия (Рисунки 1.5, 1.6).

Значения поверхностной энергии обоих типов граней уменьшаются от своего максимального значения при $h = 0$ и выходят на насыщение при толщине смачивающего слоя $h \approx 6$ МС. В связи с этим следует рассмотреть возможность учета зависимости поверхностных энергий граней, например, на основе *ab initio* расчетов [103].

Вместе с удельными поверхностными энергиями от толщины смачивающего слоя будет зависеть и плотность смачивающей энергии на поверхности смачивающего слоя, определяющая изменение свободной энергии за счет уменьшения притяжения атомов к подложке [82, 95]. В связи с этим более не будет справедливо выражение для равновесной толщины смачивающего слоя h_{eq} , известное как формула Мюллера–Керна [81, 82, 98]. Поэтому вопрос о нахождении равновесной толщины в этом случае требует своего отдельного рассмотрения.

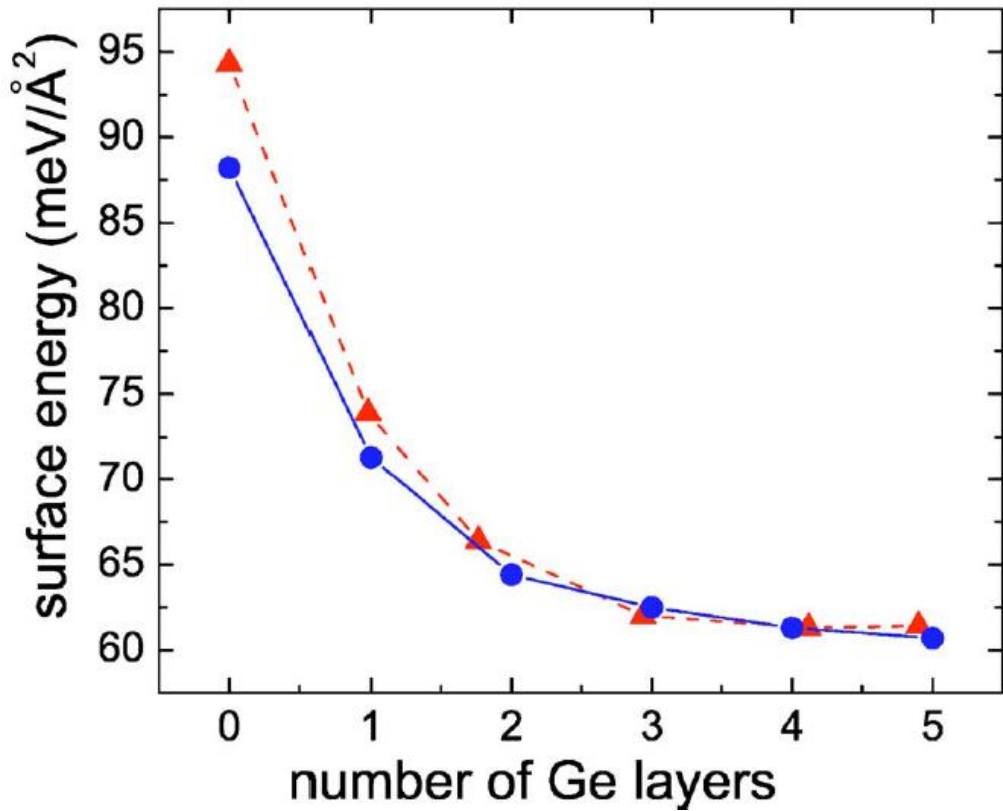


Рисунок 1.5 – Зависимости поверхностной энергии граней (100) (сплошная линия) и (105) (пунктирная линия) от количества осажденного германия [102].

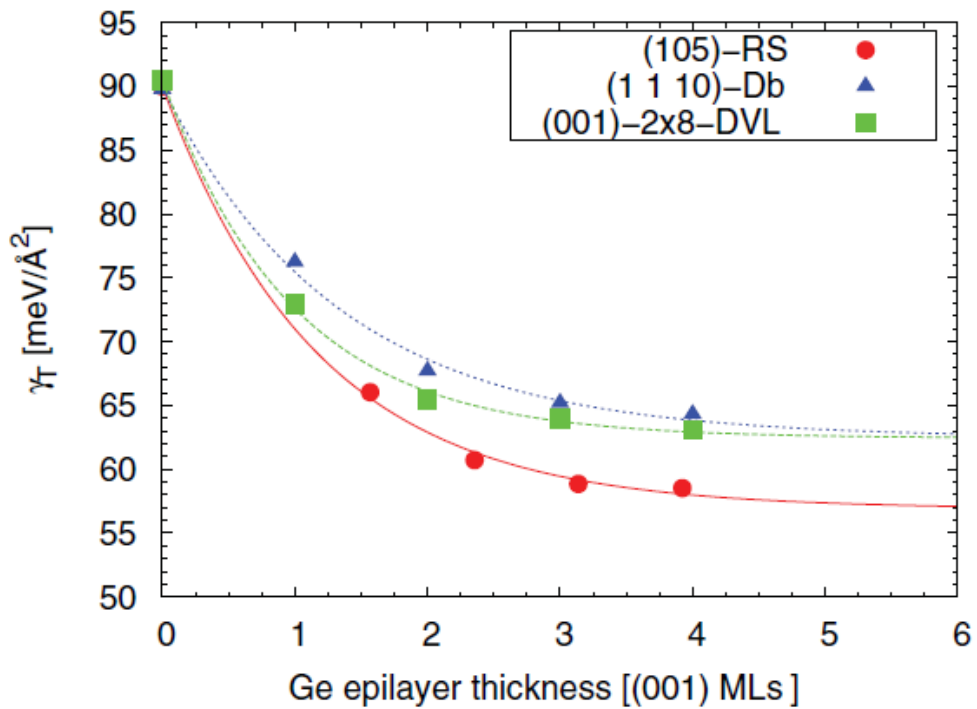


Рисунок 1.6 – Зависимости поверхностной энергии граней (100), (105) и (1 1 1 0) от толщины осажденного германия [103].

Помимо этого, представляет интерес обобщение кинетической модели на случай осаждения слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на Si путем учета зависимости от состава x модуля упругости, рассогласования решеток и удельной поверхностной энергии боковых граней. Это обобщение может позволить объяснить наблюдаемые в эксперименте температурные зависимости критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту по Странскому–Крастанову при различных содержаниях германия [64, 104].

В целом, несмотря на свои очевидные преимущества, кинетическая модель не лишена недостатков. В частности, она ничего не говорит о механизме образования островка (на атомном уровне), не отвечает на вопрос о том, как собирается вместе большое число частиц, необходимое для преодоления нуклеационного барьера. И наконец, как и все модели, использующие результаты линейной теории упругости, она не учитывает роль знака рассогласования решеток в кинетике роста напряженных пленок.

1.4 Гетероструктуры с квантовыми точками германия на кремнии для приборов оптоэлектроники

Полупроводниковые материалы на основе кремния с наноразмерными включениями германия стали очень активно изучаться с начала 1990-х годов [10, 11]. Такие наногетероструктуры с самоорганизующимися квантовыми точками германия на кремнии, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, проявляют ряд новых наноразмерных эффектов (связанных с эффектами низкоразмерного квантования), которые являются перспективными с точки зрения их применения в приборах оптоэлектроники [1–3, 5, 32, 64, 105–108].

С тех пор материальная система $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ зарекомендовала себя весьма перспективной для всевозможных применений в электронике и оптоэлектронике. Большое внимание в последнее время стало также уделяться материальным системам $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$, $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y/\text{Si}$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Si}$, так как в их рамках можно управлять шириной запрещенной зоны и получать прямозонные полупроводники.

Эти материалы могут использоваться для создания фотодетекторов, солнечных элементов и светоизлучающих устройств, успешно конкурируя с традиционными для оптоэлектроники материалами на основе соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ [109–118].

Существует множество возможных применений наногетероструктур на основе Ge/Si, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, для создания сопутствующей периферийной электроники. Одним из таких применений является, например, полевой транзистор с квантовыми точками (QDFET, от англ. *quantum dot field effect transistor*) [119–121]. Однако для реализации преимуществ квантовых точек необходимо использовать некоторые технологические достижения. Для повышения рабочей температуры полевого транзистора с квантовыми точками до 300 К размер квантовых точек должен быть меньше 10 нм, чтобы обеспечить сильную локализацию носителей в квантовых точках и в результате – большое расщепление энергетических уровней [106].

Инфракрасные фотодетекторы применяются в целом ряде областей: от военной сферы до гражданских нужд, в энергетике и медицине, в промышленности и строительстве. Основными требованиями при выборе фотоприемников являются хорошие рабочие характеристики, работа при как можно более высоких температурах, низкая стоимость изготовления. На сегодняшний день основным материалом для изготовления фотоприемников инфракрасного диапазона является HgCdTe (кадмий-ртуть-теллур, КРТ). Однако, существуют сложности, связанные с его эпитаксиальным выращиванием, что выливается в очень высокую стоимость данного материала. Альтернативой фотоприемникам на основе КРТ могут стать инфракрасные фотодетекторы с квантовыми точками (QDIP, от англ. *quantum dot infrared photodetector*). Такие гетероструктуры являются перспективными для фотоэлектрических применений, например в качестве приемных модулей в волоконно-оптических линиях связи (ВОЛС).

Для воплощения в жизнь всех потенциальных преимуществ фотоприемников с квантовыми точками для ближнего инфракрасного диапазона

(повышенная чувствительность к нормально падающему излучению, высокий коэффициент фотоэлектрического умножения, низкая скорость тепловой генерации, узкий диапазон чувствительности) фоточувствительная область детектора должна содержать массив квантовых точек с высокой плотностью (порядка 10^{11} – 10^{12} см⁻²) [106, 122–128].

На сегодняшний день представляется необходимым создание на одном чипе всего набора компонентов волоконно-оптических линий связи, в том числе светоизлучающих устройств и фотоприемников. Для уменьшения стоимости таких систем необходимо, чтобы большее число компонент было выполнено на основе типовых методов кремниевой технологии. Интеграция Ge/Si-гетероструктур с кремниевым чипом и их совместимость с кремниевой электронной схемой имеют большой потенциал для разработки недорогих телекоммуникационных оптоэлектронных модулей для волоконно-оптических линий связи, работающих в спектральном диапазоне прозрачности кварцевого волокна 1,3 и 1,55 мкм [106, 129, 130].

Сам кремний прозрачен для излучения с длиной волны больше 1,1 мкм. Хорошей фоточувствительностью в области $\lambda \approx 1,5$ мкм обладают германиевые фотоприемники. В связи с этим намечаются перспективы создания на основе гетероструктур Ge/Si высокоскоростных фотодетекторов с высокой чувствительностью при комнатной температуре в диапазоне телекоммуникационных длин волн 1,3–1,5 мкм [130].

Например, в работах [131–134] были получены и исследованы фотодетекторы для применения в ВОЛС. При длине волны $\lambda = 1,3$ мкм достигнута квантовая эффективность на уровне 1–4,2 %. Плотности темнового тока при смещении 1 В и комнатной температуре составляли 10^{-4} – 10^{-3} А/см², что существенно превышает токи как в кремниевых, так и в германиевых диодах. Следует отметить, что в цитированных выше работах размер островков Ge составлял величину около 100 нм и высоту ≈ 10 нм. При таких больших размерах преимущества фотоприемников с квантовыми точками над системами большей

размерности (например, малые темновые токи) не были реализованы в полной мере. Ясно, что для дальнейшего улучшения параметров фотодетекторов необходимо уменьшать размеры квантовых точек до величин менее 10 нм [135].

В работе [136] авторы сообщают о создании Ge/Si фотодетекторов, содержащих в качестве активного элемента от 12 до 36 слоев квантовых точек, выращенных с помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии на окисленной поверхности кремния при различных температурах. Средние размеры квантовых точек в основании составляли ~ 10 нм, поверхностная плотность $(0,3-1) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Рабочая температура фотодетекторов – комнатная, интервал рабочих напряжений 1–10 В. Фотоприемники представляли собой p-i-n-фотодиоды, n-p-n-биполярные фототранзисторы либо волноводные фотодиоды. Для p-i-n-фотодиодов плотность темнового тока составила величину $2 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ при смещении 1 В и практически не зависела от площади диода. Фоточувствительность простирается вплоть до длин волн 1,6-1,7 мкм. Квантовая эффективность на длине волны 1,3 мкм составила 3 %. В случае n-p-n-фототранзисторов максимальная квантовая эффективность также находится на уровне 3 % для длины волны 1,3 мкм.

Увеличение квантовой эффективности было достигнуто за счет реализации волноводной структуры фотоприемника и использования эффекта полного внутреннего отражения света от стенок волновода. Фоточувствительные слои были сформированы на подложках кремний-на-изоляторе в виде латеральных волноводов шириной 50 мкм. Длина волноводов варьировалась от 100 мкм до 5 мм. Оказалось, что максимальная квантовая эффективность реализуется в структурах с длиной менее 3 мм при величине обратного смещения более 3 В и достигает значений 21 и 16 % для длин волн 1,3 и 1,55 мкм соответственно. Столь высокие значения квантовой эффективности получены за счет высокой плотности квантовых точек Ge в активной области фотодетектора и эффекта многократного внутреннего отражения [136]. В работе [137] в аналогичных структурах были достигнуты значения чувствительности 1,2 А/Вт на длине волны 1,55 мкм.

Можно также отметить, что увеличения поглощающей способности фотоприемников с квантовыми точками позволяет добиться не только создание

волноводных структур [138]. Предложены, например, конструкции с использованием многослойных брэгговских отражателей на основе материальной системы Si/Ge для создания оптического резонатора на длинах волн $\lambda = 1,3$ мкм и $\lambda = 1,55$ мкм для повышения поглощенной оптической мощности [139].

Исследования лавинных фотоприемников на основе Ge/Si находятся пока в начальной стадии. Разработки таких фотоприемников имеют своей целью сочетание успехов, достигнутых в Ge/Si p-i-n фотодетекторах, и отличных умножительных свойств кремния [137].

Характеристики различных типов Ge/Si фотодетекторов стремительно улучшаются благодаря целенаправленным усилиям многих исследовательских групп. Полоса пропускания и квантовая эффективность таких устройств сравнимы с таковыми для их конкурентов в лице приборов на основе соединений $A^{III}B^V$ и достаточны для ряда применений. Таким образом, в настоящее время не предвидится никаких серьезных барьеров для широкого использования Ge/Si фотодетекторов [137].

Созданный при решении различных задач фотоэлектроники задел может быть использован и при разработке преобразователей солнечной и тепловой энергии.

Солнечные элементы с каждым годом привлекают к себе все большее внимание исследователей, особенно в связи с колоссальными темпами роста энергопотребления, ограниченностью традиционных ископаемых источников энергии и осознанием необходимости перехода к альтернативным энергетическим ресурсам. Солнечная энергия прочно завоевывает позиции в мировой энергетике, так как Солнце является экологически чистым, практически неисчерпаемым источником энергии, доступным потребителю в любой точке земного шара, и в связи с истощением традиционной сырьевой базы. Гетероструктуры с квантовыми точками могут получить широкое применение в создании солнечных элементов.

Исследования показали, что в структурах с квантовыми точками Ge/Si при поглощении фотонов возможны переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости через состояния в промежуточной зоне, образованные локальными

энергетическими уровнями квантовых точек [140, 141]. Анализ полученных результатов позволяет сделать предположение, что самоупорядоченный массив квантовых точек Ge в Si с высокой слоевой плотностью создает из ограниченных электронных состояний так называемую промежуточную зону внутри запрещенной зоны исходного материала.

Это позволяет расширить спектральную область поглощения в инфракрасный диапазон, увеличить время жизни до 1 пс за счет подавления безызлучательной рекомбинации (эффект «фононного горла»), а также повысить эффективность солнечного элемента благодаря более полному использованию солнечной энергии и путем применения эффекта переизлучения [106].

Например, в работе [142] исследовались тонкопленочные солнечные элементы, содержащие 30 слоев квантовых точек германия, сформированных на поверхности кремния (100), которые были получены методом химического осаждения из газовой фазы в сверхвысоком вакууме. По сравнению с аналогичными солнечными элементами, не содержащими слоев с квантовыми точками, в полученных структурах было зафиксировано увеличение внешней квантовой эффективности в инфракрасной области спектра и плотности тока короткого замыкания (Рисунок 1.7).

Из рисунка 1.7 видно продление спектральной чувствительности солнечных элементов с квантовыми точками в инфракрасном диапазоне спектра в область с длиной волны свыше 1500 нм по сравнению с солнечными элементами, не содержащими nanoостровки германия.

Как бы то ни было, в полученных солнечных элементах с квантовыми точками наблюдалось уменьшение напряжения холостого хода и коэффициента полезного действия [142]. Однако, по мнению авторов, такое уменьшение может быть вызвано появлением дополнительных дефектов при легировании. Этот эффект становится незначительным при понижении температуры. Оптимизация степени легирования может позволить найти баланс между увеличением подвижности фотовозбужденных носителей и появлением избыточных дефектов. В целом, полученные результаты указывают на то, что структуры с квантовыми

точками германия на кремнии являются потенциальными кандидатами для создания высокоэффективных солнечных элементов.

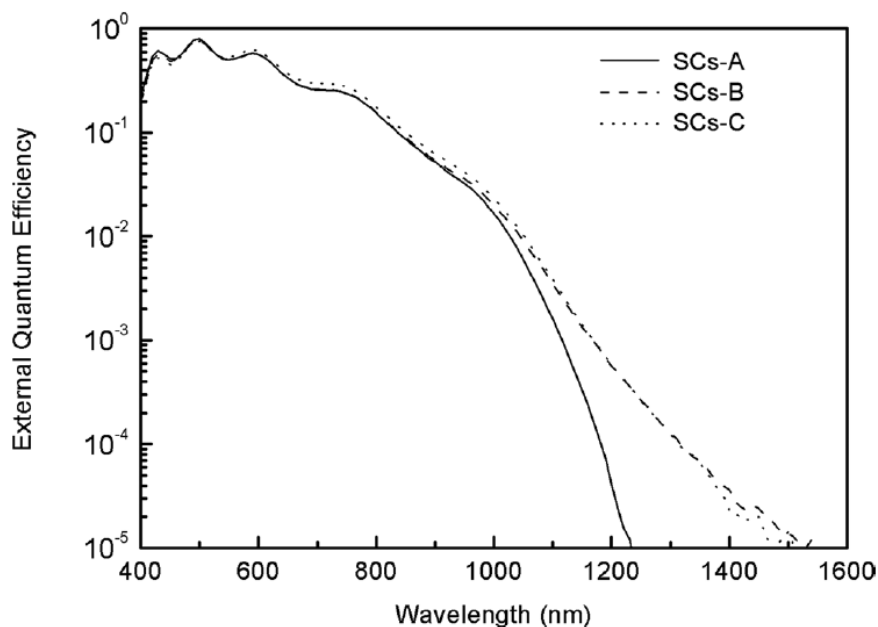


Рисунок 1.7 – Сравнение внешней квантовой эффективности солнечных элементов без квантовых точек (SCs-A) и с 30 слоями квантовых точек Ge/Si (SCs-B и SCs-C) [142].

Общая оценка показывает, что предельная эффективность преобразования излучения в электричество для фотопреобразователей на основе таких материалов может достигать 53 % за счет поглощения излучения в большем интервале длин волн [140]. Для сравнения: на сегодняшний день на рынке преобладают кристаллические кремниевые солнечные элементы, коэффициент полезного действия лучших образцов которых достигает величины порядка 20 %. В более дорогих многокаскадных солнечных элементах на основе соединений $A^{III}B^V$ удастся достичь значения эффективности в 44 %.

Выводы к Главе 1

Гетероструктуры с квантовыми точками получили широкое применение в приборах оптоэлектроники. Однако до сих пор не реализованы все их потенциальные возможности, и они остаются одними из самых многообещающих структур для создания таких устройств, как фотодетекторы и солнечные элементы. Интерес к нанокластерам Ge в Si связан с рядом следующих обстоятельств:

1) успехи в разработке технологии получения достаточно однородного по размеру массива нанокластеров Ge;

2) размеры нанокластеров удалось уменьшить до значений, обеспечивающих проявление эффектов размерного квантования и электрон-электронного взаимодействия вплоть до комнатной температуры;

3) совместимость разработанных методов с существующей кремниевой технологией изготовления дискретных приборов и схем [1].

Одним из самых перспективных методов для создания подобных гетероструктур является молекулярно-лучевая эпитаксия. Благодаря малым скоростям роста, относительно низким температурам роста, возможностям резкого прерывания и возобновления роста этот метод позволяет создавать структуры с квантовыми точками исключительного качества. Таким способом были реализованы гетероструктуры с квантовыми точками с высоким кристаллическим совершенством и высокой однородностью по размерам [27].

В полупроводниковой гетеросистеме Si/Ge, имеющей рассогласование по постоянной решетки между осаждаемым материалом (Ge) и подложкой (Si) ~ 4 %, независимо от кристаллографической ориентации подложки Si(100) или Si(111), реализуется режим роста Странского–Крастанова. В процессе роста на поверхности Si(100) формируются два вида самоорганизующихся кластеров Ge: hut-кластеры и dome-кластеры. Первые, в свою очередь, могут иметь пирамидальную и клиновидную форму.

Поверхность (100) является более подходящей с точки зрения получения приборно-ориентированных гетероструктур с квантовыми точками, по сравнению с поверхностью Si(111), так как на ней при одинаковых условиях ростового процесса получают трехмерные бездислокационные островки меньших размеров и большей поверхностной плотности.

Параметры массива островков – форма, размеры, плотность, состав островков – существенно зависят от условий роста и могут управляться путем изменения температуры подложки, скорости напыления германия, ориентации подложки или путем предварительного окисления поверхности подложки.

Для создания упорядоченного расположения островков и их дальнейшего приборного применения можно использовать тенденцию самопроизвольного упорядочения, выращивая несколько слоев наноструктур друг под другом.

По результатам проведенного обзора также можно сделать вывод о том, что для реализации преимуществ фотодетекторов с квантовыми точками для систем большей размерности необходимо уменьшать размеры квантовых точек до величин менее 10 нм и одновременно увеличивать поверхностную плотность квантовых точек с тем, чтобы добиться минимальных значений темнового тока без потери квантовой эффективности фотопреобразования. Если сравнить разные типы фотодетекторов: фотодиоды, фототранзисторы и волноводные фотодиоды, то наибольшая квантовая эффективность достигается в волноводных исполнениях и фотодетекторах с многослойными брэгговскими отражателями за счет более полного поглощения падающего излучения.

Квантовые точки германия на кремнии привлекают внимание исследователей с начала 1990-х годов, когда они были впервые обнаружены в экспериментах. Но, несмотря на ведущиеся в последние два десятилетия активные теоретические и экспериментальные исследования, между ними до сих пор не достигнуто согласия, и теория пока не может надежно предсказать результаты ростового эксперимента.

Существует целый ряд теоретических описаний различной степени сложности, позволяющих оценивать поверхностную плотность и средний размер

островков в ансамбле квантовых точек. Однако среди них можно выделить так называемую кинетическую модель, развитую в работах [95–98]. Особая роль этой модели объясняется тем, что она позволяет рассчитать не только стационарные параметры массива квантовых точек, но и промоделировать их изменение в динамике, а также, и это самое главное, предсказать функцию распределения квантовых точек по размерам.

В своем классическом варианте эта модель опирается на выражение для изменения свободной энергии атомов при переходе из смачивающего слоя в островок, учитывающее изменение свободной энергии за счет образования дополнительной поверхности граней, релаксации упругих напряжений и уменьшения притяжения атомов к подложке. При этом, однако, не учитывается вклад в изменение свободной энергии за счет образования в островке дополнительных ребер. Последние экспериментальные и теоретические исследования свидетельствуют о неправомерности такого приближения.

Следует также отметить, что в этой модели рассматриваются островки пирамидальной формы с квадратным основанием. Однако, так как островки на стадии зарождения имеют форму пирамид как с прямоугольным, так и с квадратным основанием, то необходимо модернизировать модель для учета наличия этих двух форм островков и моделирования параметров удлиненных квантовых точек. Кроме того, необходимо рассмотреть возможность учета зависимости поверхностных энергий граней от толщины смачивающего двумерного слоя и влияние этой зависимости на расчетные величины равновесной толщины перехода от двумерного к трехмерному росту и параметры массива наноструктур.

Помимо этого, представляет интерес обобщение кинетической модели на случай осаждения слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на чистой поверхности $\text{Si}(100)$ и на поверхности $\text{Si}(100)$ с предварительно нанесенным слоем олова. Это обобщение может позволить объяснить наблюдаемые в эксперименте температурные зависимости критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту по Странскому–Крастанову при различных содержаниях германия.

На основе проведенного обзора поставлены цель и задачи диссертационного исследования. Целью диссертационной работы является разработка физико-математической модели формирования и роста квантовых точек различной формы и состава в материальных системах Ge/Si, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$ при их выращивании методом молекулярно-лучевой эпитаксии с учетом различных энергетических факторов нуклеации трехмерных островков, получение с помощью данной модели зависимостей параметров квантовых точек от условий их синтеза, а также определение оптимальных условий роста наногетероструктур с квантовыми точками германия на кремнии для формирования на их основе высокочувствительных фотоприемников инфракрасного диапазона и солнечных элементов с повышенной эффективностью.

Задачи исследования:

1. Разработка физико-математической модели роста квантовых точек германия на кремнии пирамидальной формы с квадратным основанием, учитывающей вклад в изменение свободной энергии при образовании островка за счет образования дополнительных ребер и зависимость поверхностных энергий граней от толщины смачивающего слоя.

2. Разработка физико-математической модели роста квантовых точек, учитывающей наличие островков пирамидальной и клиновидной формы, в материальных системах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$.

3. Моделирование кинетики формирования квантовых точек различной формы и состава и определение зависимостей функции плотности распределения по размерам, поверхностной плотности и других параметров квантовых точек от условий их синтеза (температуры и скорости роста).

4. Выработка рекомендаций по условиям синтеза гетероструктур с квантовыми точками германия на кремнии методом молекулярно-лучевой эпитаксии, необходимым для увеличения обнаружительной способности фотодетекторов и повышения коэффициента полезного действия солнечных элементов на основе таких структур.

Глава 2. Рост квантовых точек пирамидальной формы в системе Ge/Si с учетом различных энергетических факторов

В своем классическом варианте кинетическая модель, развитая в работах [95–98, 143] опирается на выражение для изменения свободной энергии атомов при переходе из смачивающего слоя в островок, учитывающее изменение свободной энергии за счет образования дополнительной поверхности граней, релаксации упругих напряжений и уменьшения притяжения атомов к подложке [97, 98]. При этом, однако, не учитывается вклад в изменение свободной энергии за счет образования в островке дополнительных ребер, так как считается, что это вклад пренебрежимо мал. В то же время, результаты, полученные в работах [38, 40, 100], заставляют задуматься о правомерности такого приближения. Действительно, в работе [40] показывается, что учет вклада ребер в свободную энергию островка позволяет объяснить наблюдаемое в эксперименте появление удлиненных квантовых точек с большими значениями отношения длины островка к его ширине при длительной выдержке при невысоких температурах слоя германия прикритической толщины, нанесенного на поверхность кремния [41].

Аналогично, в работе [100], проводится оценка из первых принципов величины удельной энергии ребер, то есть приходящейся на единицу длины ребра. И полученное авторами значение говорит о сопоставимости его с соответствующими величинами для удельной энергии образования дополнительных граней и изменения свободной энергии за счет релаксации упругих напряжений в островке.

Кроме того, последние исследования показывают, что при определенных условиях в системе Ge-Si возможно образование нескольких морфологически различных типов островков, отличающихся своей геометрической формой [3, 144, 145]. Среди них наиболее важными являются пирамидальные квантовые точки с квадратным и прямоугольным основанием. Существующие модели не способны объяснить наблюдение в эксперименте квантовых точек различной формы. Возможно, для этого требуется усложнение термодинамических и

кинетических моделей, учет более тонких явлений и эффектов, введение неучтенных ранее параметров.

При этом следует отметить, что площадь поверхности и объем островка являются величинами второго и третьего порядка относительно длины граней квантовой точки. То есть если обозначить за i число атомов в островке, то его объем будет пропорционален i , площадь боковой поверхности пропорциональна $i^{2/3}$, а длина ребер пропорциональна $i^{1/3}$. Поэтому можно заранее сделать предположение, что вклад дополнительной энергии граней в энергетический баланс системы островок – смачивающий слой будет существенным только при малых размерах островков, а именно на стадии их зарождения, то есть принципиально важной стадии, определяющей весь дальнейший рост островка.

В связи с изложенным выше нами выдвинуто предположение о необходимости ввести в выражение для свободной энергии образования островка слагаемое, отвечающее за энергию образования дополнительных ребер. В своем изложении мы будем опираться на материальную систему кремний-германий, однако результаты легко могут быть перенесены и на другие материальные системы, в которых квантовые точки растут по механизму Странского–Крастанова [146].

2.1 Начальная стадия образования квантовых точек Ge/Si

2.1.1 Свободная энергия образования квантовой точки как функция ее размера и степени перенапряжения смачивающего слоя с учетом энергии образования дополнительных ребер

Итак, выражение для изменения свободной энергии ΔF при переходе i атомов из смачивающего слоя в островок без учета вклада ребер имеет вид [97, 98]:

$$\Delta F(i) = Ai^{2/3} - B\zeta i, \quad (2.1)$$

где $\zeta = (h / h_{eq} - 1)$ – перенапряжение смачивающего слоя, h – толщина смачивающего слоя германия, h_{eq} – равновесная толщина смачивающего слоя, при которой переход атомов из смачивающего слоя в островок становится энергетически выгодным.

Для системы германий-кремний, в которой квантовые точки имеют форму пирамид с квадратным основанием, выражение для параметра A , характеризующего изменение свободной энергии за счет образования дополнительной поверхности граней, может быть записано в виде произведения площади дополнительной поверхности граней на удельную поверхностную энергию:

$$A = \frac{[\gamma(\varphi)/\cos \varphi - \gamma(0)]\alpha^2 l_0^2}{k_B T}, \quad (2.2)$$

где $\gamma(0)$ и $\gamma(\varphi)$ – удельные поверхностные энергии основания и боковых граней пирамиды, φ – угол между боковой гранью островка и его основанием, l_0 – среднее расстояние между атомами на поверхности, k_B – постоянная Больцмана, T – температура подложки, α – зависящий от формы островка геометрический

фактор, определяемый для случая пирамидальных квантовых точек с квадратным основанием выражением

$$\alpha = \left(\frac{6d_0 \operatorname{ctg} \varphi}{l_0} \right)^{1/3}, \quad (2.3)$$

где d_0 – высота монослоя германия.

Второе слагаемое в (2.1) описывает вклад в изменение свободной энергии релаксации упругих напряжений и уменьшения притяжения атомов к подложке, а параметр B может быть записан как [97, 98]

$$B = \frac{[1 - Z(\varphi)] \lambda \varepsilon_0^2 l_0^2 d_0}{k_B T} \ln \left\{ \frac{\Psi_0}{d_0 [1 - Z(\varphi)] \lambda \varepsilon_0^2} \right\}, \quad (2.4)$$

где $Z(\varphi)$ – коэффициент релаксации упругой энергии [77, 148, 149], λ – модуль упругости материала, ε_0 – рассогласование решеток, Ψ_0 – плотность смачивающей энергии на поверхности подложки.

Для учета вклада ребер вместо выражения (2.1) мы будем использовать выражение [146]

$$\Delta F(i) = Ai^{2/3} - B\zeta i + Ci^{1/3}. \quad (2.5)$$

Третье слагаемое в выражении (2.5) описывает изменение свободной энергии атомов за счет образования дополнительных ребер, а параметр C рассчитывается как

$$C = \frac{2\beta \alpha l_0}{k_B T \cos \varphi}, \quad (2.6)$$

где β – удельная энергия образования ребер пирамиды. Выражение (2.6) является аналогом выражения (2.2) и представляет собой произведение дополнительной длины ребер островка $2L/\cos\varphi$ на удельную энергию их образования β (здесь $L = \alpha l_0 i^{1/3}$ – ширина основания островка) [146].

2.1.2 Критическая толщина перехода к трехмерному росту в системе Ge/Si и скорость зарождения островков

Определив необходимые термодинамические величины, можно переходить к описанию кинетики роста квантовых точек. Скорость зарождения когерентных островков определяется из формулы Зельдовича [87]:

$$I = \frac{W^+(i_c)}{l_0^2} \sqrt{\frac{|\Delta F''(i_c)|}{2\pi}} e^{-\Delta F(i_c)}, \quad (2.7)$$

где i_c – критическое число атомов в островке, при котором функция $\Delta F(i)$ достигает максимума, $\Delta F(i_c)$ – активационный барьер нуклеации, $W^+(i)$ – скорость поступления атомов в островок, содержащий i атомов:

$$W^+(i) = \frac{4D}{l_0^2} \frac{\alpha B(\zeta + 1)}{\nu} i^{1/3}. \quad (2.8)$$

Здесь D – коэффициент диффузии атомов смачивающего слоя, ν – параметр обрезания поля упругих напряжений [96].

Чтобы определить i_c , необходимо найти производную функции (2.5) и приравнять ее к нулю:

$$\Delta F'(i_c) = \frac{2}{3} A i_c^{-1/3} - B\zeta + \frac{1}{3} C i_c^{-2/3} = 0. \quad (2.9)$$

Решая уравнение (2.9), получим [146]:

$$i_c = \left(\frac{C}{\sqrt{A^2 + 3CB\zeta} - A} \right)^3. \quad (2.10)$$

Тогда, объединяя выражения (2.8), (2.10) и учитывая, что

$$\Delta F''(i) = -\frac{2}{9}Ai^{-4/3} - \frac{2}{9}Ci^{-5/3}, \quad (2.11)$$

получим для скорости зарождения островков выражение

$$I(\zeta) = \frac{a}{\tau l_0^2} \zeta(\zeta + 1) e^{-\Delta F(i_c)}, \quad (2.12)$$

где

$$a = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{|\Delta F''(i_c)|}{2\pi}} \frac{i_c^{1/3}}{\zeta}. \quad (2.13)$$

Величина

$$\tau = \frac{3l_0^2 v}{8\alpha BD} \quad (2.14)$$

определяет характерный временной масштаб между двумя последовательными процессами присоединения атомов смачивающего слоя растущим островком [97, 98, 146].

Наконец, чтобы определить критическую толщину h_c перехода от двумерного к трехмерному росту, необходимо решить следующее уравнение для критического перенапряжения $\zeta_c = (h_c / h_{eq} - 1)$ [97, 98]:

$$\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{h_{eq}}{d_0} \frac{\zeta_c}{2a(\zeta_c + 1)F(\zeta_c)} \left[\frac{2F(\zeta_c)}{\zeta_c^2} \frac{\tau}{t_{eq}} \right]^{\frac{5}{2}} \exp[F(\zeta_c)] = 1, \quad (2.15)$$

где $t_{eq} = h_{eq} / V$ – время выращивания слоя равновесной толщины, V – скорость роста, $F(\zeta_c)$ – активационный барьер нуклеации $\Delta F(i_c)$ при $\zeta = \zeta_c$:

$$F(\zeta_c) = Ai_c^{2/3} - B\zeta_c i_c + Ci_c^{1/3}. \quad (2.16)$$

Равновесная толщина h_{eq} определяется по обобщенной формуле Мюллера–Керна [82]:

$$h_{eq} = d_0 \ln \left(\frac{\Psi_0}{d_0(1 - Z(\varphi))\lambda\varepsilon_0^2} \right). \quad (2.17)$$

Для случая учета вклада ребер в свободную энергию островка уравнение (2.15) с использованием выражения (2.13) принимает вид [146]:

$$\frac{32}{9} \frac{h_{eq}}{d_0} \frac{1}{i_c^{\frac{1}{3}} \zeta_c^3 (\zeta_c + 1) F(\zeta_c) \sqrt{\Delta F''(i_c)}} \left[F(\zeta_c) \frac{\tau}{t_{eq}} \right]^{\frac{5}{2}} \exp[F(\zeta_c)] = 1. \quad (2.18)$$

Весь дальнейший расчет кинетики формирования квантовых точек ведется аналогично [98], но с пересчитанными по приведенным выше формулам параметрами.

2.2 Кинетическая стадия роста квантовых точек и функция распределения островков по размерам с учетом энергии образования дополнительных ребер

При расчетах характеристик ансамбля квантовых точек нами использовались следующие значения для параметров модели [96, 98, 100]: $l_0 = 0,395$ нм, $d_0 = 0,145$ нм, $\lambda = 1,27 \cdot 10^{12}$ дин/см², $\epsilon_0 = 0,042$, $\Psi_0 = 450$ эрг/см², $\nu = 10$, $D(T) = 10^{-4} \cdot \exp(-1,21 / k_B T)$ см²/с. Для удельной поверхностной энергии грани (105) $\gamma(\varphi)$ традиционно использовалось приближение $\gamma(\varphi) \approx \gamma(0)$. Однако последние теоретические исследования [101–103] показывают, что поверхностная энергия грани (105) меньше, чем для направления (100). Более того, в этих работах было продемонстрировано, что эти энергии зависят от количества осажденного на поверхность германия. Значения поверхностной энергии обоих типов граней уменьшаются от своего максимального значения при $h = 0$ и выходят на насыщение при толщине смачивающего слоя $h \approx 6$ МС. Поэтому нами в отличие от предыдущих расчетов были изменены значения параметров $\gamma(\varphi)$ и $\gamma(0)$. На основе *ab initio* расчетов [103] мы выбрали их средние значения, соответствующие толщине смачивающего слоя $h = 3$ МС: $\gamma(0) = 1075$ эрг/см² и $\gamma(\varphi) = 1050$ эрг/см². Для удельной энергии образования новых ребер β в работе [100] методами моделирования молекулярной динамики была получена оценка $(1,4–1,6) \cdot 10^{-6}$ эрг/см. В работе [40] для объяснения экспериментально наблюдаемых фактов в рамках упрощенной модели была использована величина более чем в 10 раз большая. Однако столь высокое значение удельной энергии в рамках нашей модели приводит к получению нереалистичных значений для критической толщины перехода, поверхностной плотности и среднего размера квантовых точек. Поэтому мы будем использовать величину, соответствующую данным работы [100]: $\beta = 1,5 \cdot 10^{-6}$ эрг/см. Везде в расчетах рассматривались квантовые точки пирамидальной формы с квадратным основанием.

Оценим вклад энергии образования дополнительных ребер в изменение свободной энергии при росте квантовой точки [146]. Для этого, в первую очередь,

сравним друг с другом параметры A , B и C в выражении (2.5). При заданных параметрах гетероэпитаксиальной системы германий-кремний для температуры роста $T = 450$ °С по формулам (2.2), (2.4), (2.6) получаем: $A = 2,201$, $B = 0,633$ и $C = 2,303$. Из этих значений уже сразу можно сделать вывод о том, что при малых i слагаемое, описывающее вклад энергии граней в свободную энергию островка, будет играть значительную роль.

Чтобы сравнить между собой слагаемые в выражении (2.5) в качестве характерного размера для островка выберем значение, соответствующее критическому числу атомов в островке i_c . В качестве величины перенапряжения смачивающего слоя выберем величину $\zeta = 1$. Так как равновесная толщина, рассчитанная по формуле (2.17), равна в этом случае $h_{eq} \approx 3$ МС, то это значение перенапряжения соответствует реально наблюдаемой в эксперименте критической толщине перехода от двумерного к трехмерному росту $h_c = 6$ МС.

По формуле (2.10) получаем, что критическое число атомов в островке для данных условий $i_c \approx 21$. Для такого числа атомов активационный барьер нуклеации равен по формуле (2.16) $F(1) \approx 10$ единиц. При этом третье слагаемое в формуле (2.16) $Ci_c^{1/3} \approx 6,3$ единиц, что составляет приблизительно 37 % от величины первого слагаемого, также описывающего энергетически невыгодный вклад в свободную энергию образования островка за счет увеличения площади поверхностей граней: $Ai_c^{2/3} \approx 17$ единиц.

Для наглядности построим графики для свободной энергии образования островка при $T = 450$ °С по формулам (2.1) и (2.5) (Рисунок 2.1).

Из рисунка 2.1 видно заметное (почти в два раза) увеличение активационного барьера нуклеации для одних и тех же параметров в случае учета изменения энергии ребер и увеличение критического числа атомов в островке. Таким образом, энергия образования дополнительных граней вносит существенный вклад в изменение свободной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя в островок.

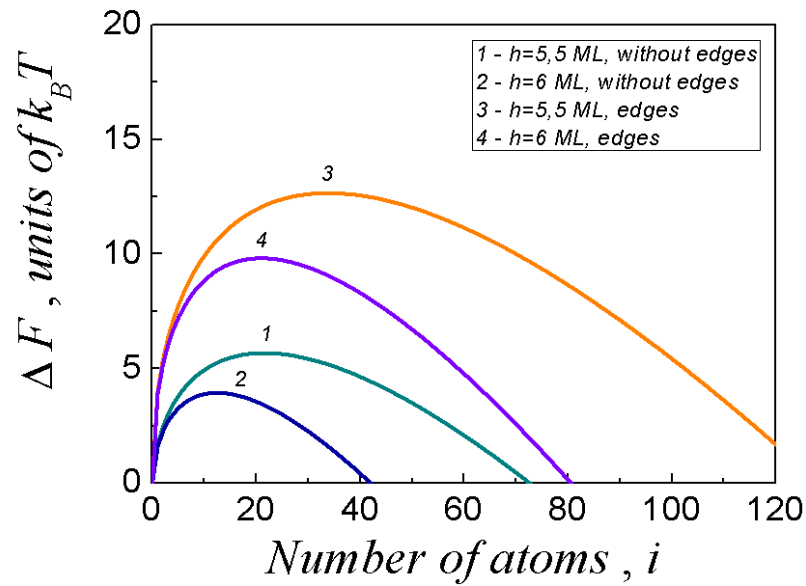


Рисунок 2.1 – Функция свободной энергии без учета (1, 2) и с учетом (3, 4) вклада энергии ребер при температуре $T = 450$ °C и толщине осажденного Ge $h = 5,5$ и 6 МС [146].

На рисунке 2.2 приводятся рассчитанные скорости зарождения квантовых точек с учетом и без учета изменения энергии ребер как функция времени роста t .

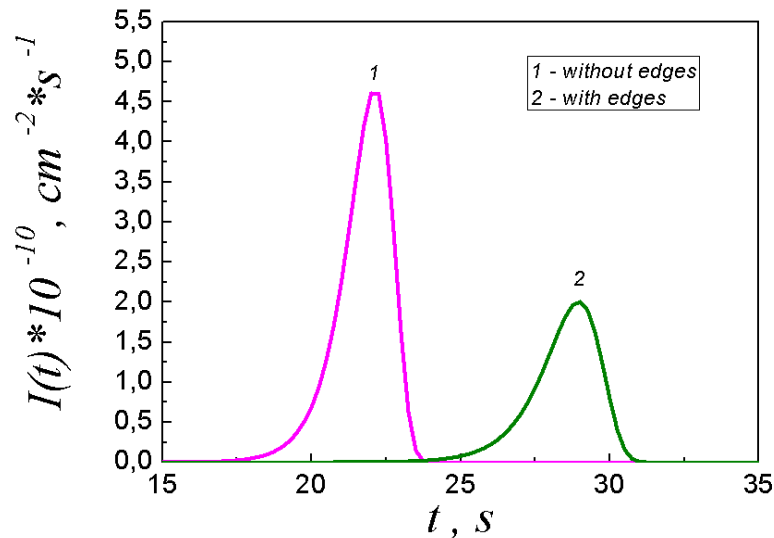


Рисунок 2.2 – Сравнение скоростей зарождения квантовых точек без учета (1) и с учетом (2) вклада энергии ребер для температуры роста $T = 475$ °C и скорости осаждения германия $V = 0,07$ МС/с [146].

Из графика видно, что при учете дополнительной энергии ребер островки начинают появляться позже, а их зарождение происходит менее интенсивно. Такое поведение объясняется тем, что в этом случае островкам нужно преодолеть значительно больший активационный барьер нуклеации и в них должно накопиться большее число атомов.

Найденная из решения уравнения (2.18) критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту закономерно становится выше, чем при ее оценке без учета вклада дополнительной энергии ребер. Так, например, для температуры роста $T = 500$ °С и скорости осаждения германия $V = 0,07$ МС/с критическая величина возрастает от 4,7 до 5,2 МС в случае учета энергии образования ребер.

Определим теперь влияние учета вклада энергии ребер в изменение свободной энергии атомов на характеристики массива квантовых точек, непосредственно определяемые в эксперименте: средний размер L_{av} и поверхностную плотность островков N . Кроме того, эти параметры имеют первостепенное значение при определении свойств полупроводниковых приборов на основе гетероструктур с квантовыми точками.

На рисунке 2.3 приводятся рассчитанные температурные зависимости поверхностной плотности и среднего размера квантовых точек для двух рассматриваемых математических моделей.

На рисунке 2.4 дается сравнение рассчитанных зависимостей поверхностной плотности и среднего размера квантовых точек от скорости осаждения для двух рассматриваемых случаев.

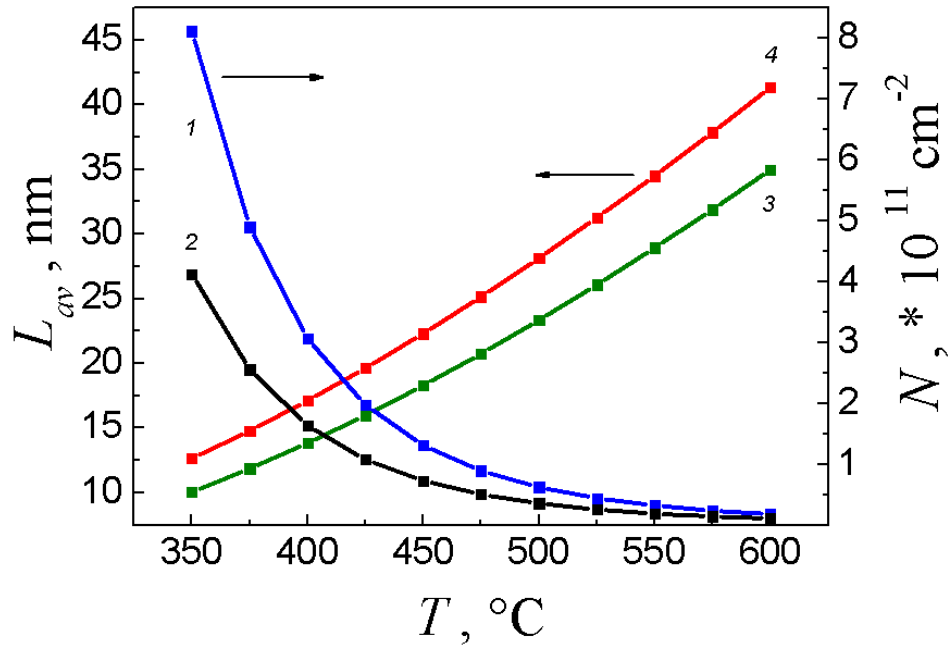


Рисунок 2.3 – Сравнение температурных зависимостей поверхностной плотности (1, 2) и среднего размера (3, 4) квантовых точек без учета (1, 3) и с учетом (2, 4) изменения энергии ребер для скорости осаждения $V = 0,1 \text{ ML/s}$ [146].

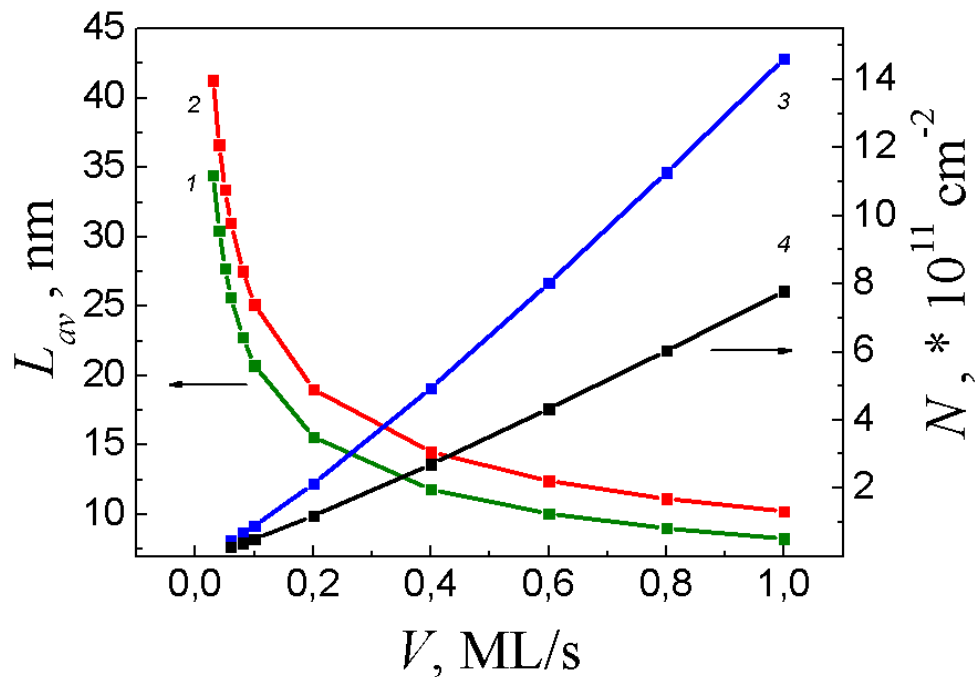


Рисунок 2.4 – Сравнение зависимостей от скорости осаждения среднего размера (1, 2) и поверхностной плотности (3, 4) квантовых точек без учета (1, 3) и с учетом (2, 4) изменения энергии ребер для температуры $T = 475 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [146].

Из анализа рисунков 2.3 и 2.4 можно сделать вывод о том, что учет изменения свободной энергии за счет образования ребер при моделировании кинетики формирования квантовых точек приводит к заметному изменению рассчитанных параметров массива квантовых точек. В частности, пренебрежение этим вкладом дает завышенное значение для поверхностной плотности островков, а также приводит к предсказанию для квантовых точек меньших латеральных размеров. Кроме того, в случае учета влияния энергии граней зависимости поверхностной плотности от температуры и скорости роста становятся более пологими.

Чтобы точнее определить влияние образования дополнительных граней на геометрические размеры островков рассмотрим более подробно функцию распределения квантовых точек по размерам для одних и тех же условий роста. На рисунке 2.5 приводятся графики функции распределения квантовых точек по размерам для двух описываемых приближений в один и тот же момент времени.

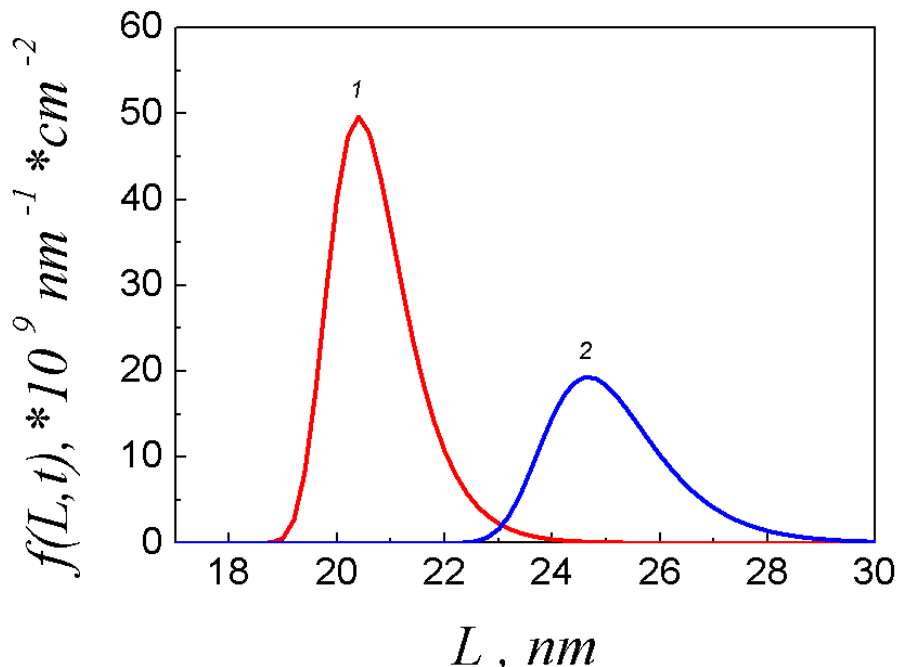


Рисунок 2.5 – Сравнение функций распределения квантовых точек по размерам по окончании роста без учета (1) и с учетом (2) энергии ребер для температуры роста $T = 475 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости осаждения германия $V = 0,1 \text{ MC/c}$ [146].

Для температуры роста $T = 475 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости осаждения германия $V = 0,1 \text{ МС/с}$ при переходе от приближения отсутствия вклада ребер к его учету средний размер квантовых точек по окончании роста изменяется от 21 до 25 нм. Относительный разброс островков по размерам при этих условиях увеличивается приблизительно на 0,7 % и составляет 4,7 % в случае учета энергии образования дополнительных ребер.

В целом, следует отметить, что учет дополнительной энергии образования новых ребер в изменении свободной энергии атомов при их переходе из смачивающего слоя в островок оказывает заметное влияние на характеристики ансамбля квантовых точек. В частности, это приводит к уменьшению поверхностной плотности примерно в 1,5 раза и к увеличению среднего размера квантовых точек приблизительно на 20 % при одинаковых условиях роста. Кроме того, такой учет позволяет избежать завышения показателей однородности островков по размерам.

Таким образом, учет вклада энергии образования дополнительных ребер в изменение свободной энергии при росте квантовой точки необходим для получения более реалистичных оценок параметров массива квантовых точек при численном моделировании.

2.3 Обобщение формулы Мюллера–Керна для равновесной толщины перехода от двумерного к трехмерному росту в случае учета зависимости поверхностных энергий от толщины смачивающего слоя

Результаты теоретических и экспериментальных исследований последних лет показали особое значение такой величины как равновесная толщина перехода от двумерного к трехмерному росту при выращивании тонких слоев полупроводников по механизму Странского–Крастанова [38–42].

При этом следует различать равновесную толщину и критическую толщину перехода, так как между ними существует фундаментальное отличие [147]. Первая величина определяет толщину смачивающего слоя осаждаемого материала, при которой фазовый переход 2D-3D становится энергетически возможным, и задается энергетическими параметрами системы материалов. Вторая же определяет толщину смачивающего слоя, при которой начинается зарождение трехмерных островков и которая может быть зарегистрирована экспериментально по изменению картины дифракции быстрых электронов. Она определяется из уравнения кинетического баланса процессов осаждения атомов на подложку и потребления атомов смачивающего слоя растущими островками и зависит, в том числе, от скорости осаждения материала. Таким образом, равновесная толщина смачивающего слоя является чисто термодинамической величиной, в то время как критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту зависит и от кинетических параметров роста. Однако между ними существует глубинная связь и расчеты критической толщины невозможны без знания толщины равновесной.

Теоретическое изучение именно равновесной толщины является перспективным с точки зрения объяснения образования докритических квантовых точек в области толщин между равновесной и критической толщиной смачивающего слоя, а также недавно обнаруженного в эксперименте явления появления удлиненных квантовых точек с большими значениями отношения длины островка к его ширине при длительной выдержке при невысоких

температурах слоя германия субкритической толщины, нанесенного на поверхность кремния. Кроме того, изучение равновесной толщины и факторов, влияющих на ее значение, необходимо для более глубокого понимания процессов, происходящих при формировании полупроводниковых островков по механизму Странского–Крастанова, и определения кинетических величин, характеризующих данный процесс.

При теоретическом описании кинетики перехода от двумерного к трехмерному росту определяют, прежде всего, изменение свободной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя в островок. Для этого можно воспользоваться, например, моделью Мюллера–Керна [81, 82]. Мы будем рассматривать рост островка, состоящего из i атомов, на поверхности смачивающего слоя толщиной h . При этом конкурирующими друг с другом факторами оказываются изменение свободной энергии атомов за счет изменения поверхностной энергии ΔF_{surf} , релаксации упругих напряжений ΔF_{elas} и уменьшения притяжения атомов к подложке ΔF_{attr} .

Полное изменение свободной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя в островок записывается в виде суммы трех вкладов [96]:

$$\Delta F(i) = \Delta F_{surf}(i) + \Delta F_{elas}(i) + \Delta F_{attr}(i). \quad (2.19)$$

Мы не будем учитывать в данном параграфе изменение энергии за счет образования дополнительных ребер островка, так как это является несущественным для нашего анализа [147].

Рассмотрим по отдельности все перечисленные выше вклады. Изменение поверхностной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя в островок представляет собой разность поверхностной энергии граней островка и поверхностной энергии смачивающего слоя на площади, равной площади основания островка [97]:

$$\Delta F_{surf}(i) = \frac{(\gamma(\varphi)/\cos\varphi - \gamma(0))}{k_B T} \alpha^2 l_0^2 i^{2/3}, \quad (2.20)$$

где $\gamma(0)$ и $\gamma(\varphi)$ – удельные поверхностные энергии основания и боковых граней пирамиды, φ – угол между боковой гранью островка и его основанием, l_0 – среднее расстояние между атомами на поверхности, k_B – постоянная Больцмана, T – температура подложки, α – зависящий от формы островка геометрический фактор, определяемый для случая пирамидальных квантовых точек с квадратным основанием выражением:

$$\alpha = \left(\frac{6d_0 \operatorname{ctg}\varphi}{l_0} \right)^{1/3}, \quad (2.21)$$

где d_0 – высота монослоя осаждаемого материала.

Второе слагаемое в выражении (2.19) равно разности упругих энергий i атомов в смачивающем слое и в островке с учетом релаксации в нем упругих напряжений [97]:

$$\Delta F_{elas}(i) = -[1 - Z(\varphi)] \lambda \varepsilon_0^2 \frac{l_0^2 d_0}{k_B T} i, \quad (2.22)$$

где $Z(\varphi)$ – коэффициент релаксации упругой энергии [77, 148, 149], λ – модуль упругости материала, ε_0 – рассогласование решеток.

Изменение энергии смачивания равно разности энергий притяжения к подложке атомов на поверхности смачивающего слоя и в островке и определяется по Мюллеру–Керну выражением [97]

$$\Delta F_{attr}(i) = \frac{\Psi_0}{d_0} \exp\left(-\frac{h}{k_0 d_0}\right) \frac{l_0^2 d_0}{k_B T} i, \quad (2.23)$$

где Ψ_0 – плотность смачивающей энергии на поверхности подложки, k_0 – коэффициент релаксации.

Тогда зависимость изменения функции свободной энергии ΔF от количества атомов в островке без учета вклада ребер определяется следующим выражением [97]:

$$\Delta F(i) = \frac{(\gamma(\varphi)/\cos \varphi - \gamma(0))}{k_B T} \alpha^2 l_0^2 i^{2/3} - \left\{ [1 - Z(\varphi)] \lambda \varepsilon_0^2 - \frac{\Psi_0}{d_0} \exp\left(-\frac{h}{k_0 d_0}\right) \right\} \frac{l_0^2 d_0}{k_B T} i. \quad (2.24)$$

Выражение в фигурных скобках в (2.24) равно разности изменения свободной энергии за счет релаксации упругих напряжений и за счет разности энергий притяжения к подложке в модели Мюллера–Керна. Равенство нулю выражения в фигурных скобках в (2.24) достигается при толщине смачивающего слоя h , равной некоторой величине h_{eq} , которая называется равновесной толщиной. При $h = h_{eq}$ образование островков становится термодинамически выгодным. Приравнивая выражение в фигурных скобках в (2.24) к нулю

$$[1 - Z(\varphi)] \lambda \varepsilon_0^2 - \frac{\Psi_0}{d_0} \exp\left(-\frac{h_{eq}}{k_0 d_0}\right) = 0 \quad (2.25)$$

и выражая h , можно записать для равновесной толщины двумерного слоя так называемую формулу Мюллера–Керна [97]:

$$h_{eq} = d_0 k_0 \ln \left\{ \frac{\Psi_0}{d_0 [1 - Z(\varphi)] \lambda \varepsilon_0^2} \right\}. \quad (2.26)$$

Плотность смачивающей энергии на поверхности подложки Ψ_0 определяется по формуле [82, 95]:

$$\Psi_0 = \gamma_s - \gamma_d - \gamma_{s-d}, \quad (2.27)$$

где γ_s – удельная поверхностная энергия материала подложки, $\gamma_d \equiv \gamma(0)$ – удельная поверхностная энергия осаждаемого материала, γ_{s-d} – удельная поверхностная энергия границы раздела между ними [150, 151]. Обычно значение γ_{s-d} много меньше энергий γ_s и γ_d [83, 95], поэтому в дальнейшем мы не будем учитывать эту поправку.

Ранее считалось, что удельная поверхностная энергия граней является постоянной. Однако последние теоретические исследования [101–103, 152, 153] показывают, что эта энергия (в частности, для системы германий-кремний) зависит от количества осажденного на поверхность материала. Значение поверхностной энергии граней уменьшается от своего максимального значения при $h = 0$ и выходит на насыщение при увеличении толщины смачивающего слоя. В нашей работе мы учли этот эффект.

Согласно [103] выражения для зависимости удельной поверхностной энергии основания и боковых граней пирамиды можно записать следующим образом:

$$\gamma(0, h) = [\gamma(0, 0) - \gamma(0, \infty)] e^{-B_0 \frac{h}{d_0}} + \gamma(0, \infty), \quad (2.28)$$

$$\gamma(\varphi, h) = [\gamma(\varphi, 0) - \gamma(\varphi, \infty)] e^{-B_\varphi \frac{h}{d_0}} + \gamma(\varphi, \infty), \quad (2.29)$$

где $\gamma(\varphi, 0)$ и $\gamma(\varphi, \infty)$ – удельная поверхностная энергия грани на поверхности чистого кремния (в отсутствие смачивающего слоя) и на поверхности напряженного чистого германия (бесконечно большая толщина смачивающего слоя) соответственно, B_0 и B_φ – безразмерные параметры, характеризующие

скорость изменения удельных поверхностных энергий с толщиной осажденного германия.

Вместе с удельными поверхностными энергиями в силу соотношения (2.27) от толщины смачивающего слоя будет зависеть и плотность смачивающей энергии Ψ_0 :

$$\Psi_0(h) = \gamma_s - [\gamma(0,0) - \gamma(0,\infty)] e^{-B_0 \frac{h}{d_0}} - \gamma(0,\infty). \quad (2.30)$$

В связи с этим необходимо изменить формулу (2.24), чтобы она учитывала зависимость удельной поверхностной энергии от толщины смачивающего слоя h :

$$\Delta F(i, h) = \frac{(\gamma(\varphi, h)/\cos \varphi - \gamma(0, h))}{k_B T} \alpha^2 l_0^2 i^{2/3} - \left\{ [1 - Z(\varphi)] \lambda \varepsilon_0^2 - \frac{\Psi_0(h)}{d_0} \exp\left(-\frac{h}{k_0 d_0}\right) \right\} \frac{l_0^2 d_0}{k_B T} i. \quad (2.31)$$

Так как теперь толщина смачивающего слоя входит еще и выражение для плотности смачивающей энергии Ψ_0 , то формула Мюллера–Керна (2.26) более не будет справедлива [147]. Для нахождения равновесной толщины h_{eq} необходимо теперь расписать выражение в фигурных скобках в (2.31) в явном виде и приравнять его к нулю:

$$[1 - Z(\varphi)] \lambda \varepsilon_0^2 - \frac{1}{d_0} \left\{ \gamma_s - [\gamma_0(0) - \gamma_\infty(0)] e^{-B_0 \frac{h_{eq}}{d_0}} - \gamma_\infty(0) \right\} \exp\left(-\frac{h_{eq}}{k_0 d_0}\right) = 0. \quad (2.32)$$

Таким образом, чтобы найти равновесную толщину смачивающего слоя, необходимо вместо (2.25) решить трансцендентное уравнение (2.32) [147].

Еще двумя важными параметрами классической теории нуклеации являются критическое число атомов в островке i_c , при котором функция свободной энергии

(2.31) имеет максимум и активационный барьер нуклеации $\Delta F(i_c)$ (то есть величина этого максимума). Чтобы определить i_c , необходимо найти производную функции (2.31) по числу атомов i и приравнять ее к нулю:

$$\left. \frac{\partial \Delta F(i, h)}{\partial i} \right|_{h=const} = \frac{2 (\gamma(\varphi, h)/\cos \varphi - \gamma(0, h))}{3 k_B T} \alpha^2 l_0^2 i^{-1/3} - \left\{ [1 - Z(\varphi)] \lambda \varepsilon_0^2 - \frac{\Psi_0(h)}{d_0} \exp\left(-\frac{h}{k_0 d_0}\right) \right\} \frac{l_0^2 d_0}{k_B T} = 0 \quad (2.33)$$

Решая уравнение (2.33), получим зависимость критического размера зародыша от толщины смачивающего слоя [147]:

$$i_c(h) = \left(\frac{2 (\gamma(\varphi, h)/\cos \varphi - \gamma(0, h)) \alpha^2}{3 \left\{ [1 - Z(\varphi)] \lambda \varepsilon_0^2 - \frac{\Psi_0(h)}{d_0} \exp\left(-\frac{h}{k_0 d_0}\right) \right\} d_0} \right)^3 \quad (2.34)$$

2.4 Влияние учета зависимости поверхностных энергий от толщины смачивающего слоя на параметры массива квантовых точек Ge/Si

Рассмотрим для примера рост квантовых точек германия на поверхности кремния (001). Для этой материальной системы используемые термодинамические параметры имеют следующие значения [96, 97, 103]: $l_0 = 0,395$ нм, $d_0 = 0,145$ нм, $\lambda = 1,27 \cdot 10^{12}$ дин/см², $k_0 = 0,8$, $\varepsilon_0 = 0,042$, $Z(\varphi) = 0,7$, $\gamma_s = 1260$ эрг/см², $\gamma(0, 0) = 1450$ эрг/см², $\gamma(0, \infty) = 1000$ эрг/см², $\gamma(\varphi, 0) = 1440$ эрг/см², $\gamma(\varphi, \infty) = 920$ эрг/см², $B_0 = 1,02$, $B_\varphi = 0,85$.

Для нахождения равновесной толщины смачивающего слоя h_{eq} при росте по механизму Странского–Крастанова квантовых точек в системе Ge/Si(001) численно решалось уравнение (2.32) [147]. В соответствии с критерием Мюллера–Керна [82] при толщине смачивающего слоя $h < h_{eq}$ имеет место послойный рост одного материала на другом. При $h > h_{eq}$ наблюдается переход от двумерного к

трехмерному росту, который приводит к уменьшению свободной энергии системы [96]. В результате для равновесной толщины смачивающего слоя с использованием указанных выше параметров было получено значение $h_{eq} = 2,5$ МС. Полученная величина хорошо соответствует многочисленным экспериментам по росту квантовых точек в системе Ge/Si(001) [11, 42, 151, 154]. Это значение также подтверждается появлением удлиненных квантовых точек с большим отношением длины к ширине основания, наблюдавшимся в экспериментах по длительному выдерживанию тонких двумерных слоев германия толщиной около 3 МС на поверхности кремния при низких температурах [38–41].

Полученное значение для равновесной толщины перехода в системе Ge/Si(100) значительно отличается от традиционной величины для равновесной толщины смачивающего слоя в 3,0 МС, которое было получено по формуле Мюллера–Керна (2.26) и использовалось до сих пор [96–98]. Так, например, ранее для расчета изменения свободной энергии при возникновении квантовых точек в системе Ge/Si(001), индуцированном упругими напряжениями, и для оценки их скорости зарождения и поверхностной плотности уже использовались упрощенные термодинамические и кинетические модели [96]. Однако, с целью упрощения вычислений рассматривались абстрактные квантовые точки кубической формы (в то время как реальные квантовые точки имеют форму пирамид). В дальнейших работах были развиты более сложные термодинамические и кинетические модели, рассматривающие nanoостровки с формой, реально соответствующей эксперименту [97, 98]. Они использовались для оценки функции свободной энергии, скорости зарождения, поверхностной плотности и функции распределения квантовых точек по размерам в ансамбле. Как бы то ни было, эти модели не учитывали зависимость поверхностных энергий от толщины двумерного слоя.

Найденное значение равновесной толщины смачивающего слоя позволяет сделать предположение, что учет зависимости поверхностной энергии граней островка от толщины смачивающего слоя приведет к значительным изменениям в теоретических предсказаниях относительно зависимостей от условий роста таких

параметров массива квантовых точек, как их поверхностная плотность и функция распределения по размерам.

На рисунке 2.6 представлены графики зависимости функции свободной энергии (2.31) от числа атомов в островке для температуры роста $T = 470$ °С при различных количествах осажденного германия.

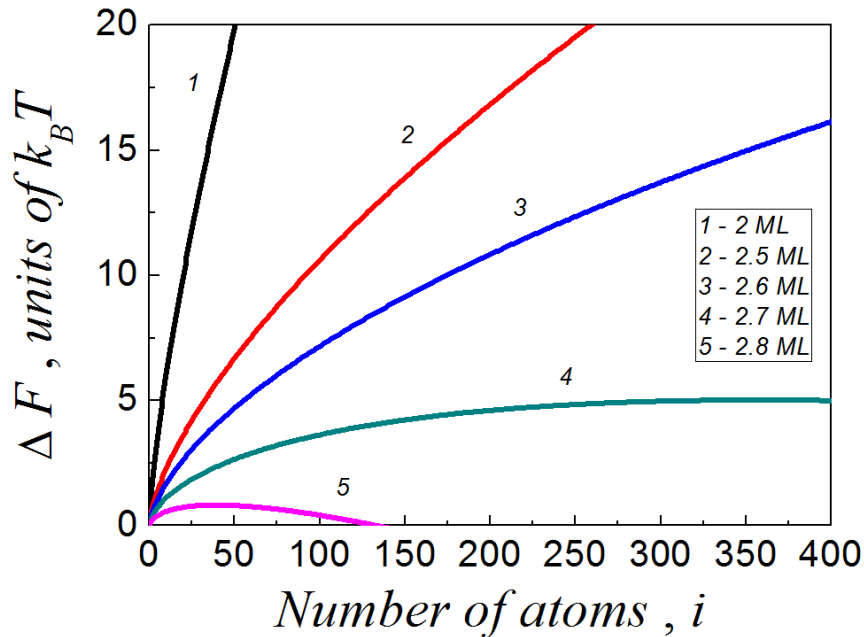


Рисунок 2.6 – Функция свободной энергии при температуре $T = 470$ °С и различных толщинах смачивающего слоя Ge h [147].

Для толщин смачивающего слоя $h = 2,0$ МС и $h = 2,5$ МС (кривые 1 и 2 на рисунке 2.6) свободная энергия стремится к бесконечности при увеличении числа атомов в островке. Это означает, что встраивание новых атомов в нанокластер является термодинамически невыгодным процессом. И наоборот, для толщин смачивающего слоя, больших 2,5 МС (кривые 3–5 на рисунке 2.6) функция свободной энергии становится ограниченной. Существует критическое число атомов в островке i_c , по достижении которого свободная энергия системы уменьшается с переходом новых атомов из смачивающего слоя в островок.

На рисунке 2.7 приводится график зависимости критического числа атомов в островке i_c от толщины смачивающего слоя германия. Кроме того, на

рисунке 2.7 более подробно показана свободная энергия как функция числа атомов в островке для толщин смачивающего слоя Ge $h = 2,7$ МС и $h = 2,8$ МС при температуре $T = 470$ °С.

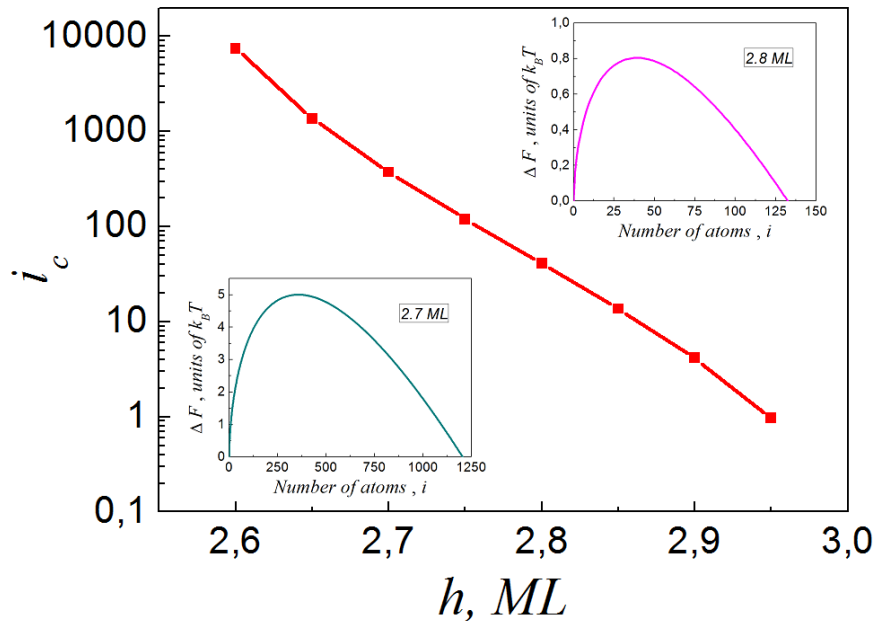


Рисунок 2.7 – Критическое число атомов в островке i_c в зависимости от толщины смачивающего слоя Ge h при температуре $T = 470$ °С. На вставках: функция свободной энергии при температуре $T = 470$ °С для толщин смачивающего слоя Ge $h = 2,7$ МС и $h = 2,8$ МС [147].

При малых количествах осажденного германия ($h < 2,5$ МС) свободная энергия неограниченно увеличивается. При толщине смачивающего слоя $h > 2,5$ МС на кривых появляется максимум. Этот максимум соответствует потенциальному барьеру нуклеации, который необходимо преодолеть трехмерному островку для дальнейшего роста. Так при толщине смачивающего слоя $h = 2,7$ МС максимум достигается при числе атомов в зародыше $i_c \approx 373$, а его величина равна $\Delta F(i_c) \approx 5 k_B T$. При толщине $h = 2,8$ МС критическое число атомов $i_c \approx 41$, а активационный барьер нуклеации составляет $\Delta F(i_c) \approx 1 k_B T$ (Рисунки 2.6, 2.7). При этом с увеличением толщины смачивающего слоя повышается вероятность преодоления термодинамического барьера нуклеации.

Таким образом, при толщине смачивающего слоя $h > 2,5 \text{ МС}$ переход от двумерного к трехмерному росту становится термодинамически возможным.

Такой немонотонный характер поведения функции свободной энергии объясняется увеличением поверхностной энергии граней островка и последующим уменьшением в энергии упругих напряжений. Таким образом, как это многократно утверждалось в литературе [1, 3, 64, 89, 90], физический механизм перехода от двумерного к трехмерному росту определяется балансом между зависящей от толщины энергией граней и релаксацией упругих напряжений, вызванных несоответствием параметров кристаллических решеток. По достижении смачивающим слоем определенной толщины реализуется процесс формирования квантовых точек на поверхности смачивающего слоя вместо дальнейшего послойного роста двумерного слоя [90].

И хотя для получения полной картины ростового процесса определяющую роль будут играть кинетические величины и, в частности, критическая толщина перехода, такие чисто термодинамические величины как равновесная толщина смачивающего слоя служат основанием для их нахождения и поэтому требуют строго расчета.

Выводы к Главе 2

Таким образом, в данной главе с учетом зависимости удельной поверхностной энергии граней от количества осажденного материала при расчете равновесной толщины смачивающего слоя в случае роста полупроводников по механизму Странского–Крастанова предложено новое обобщенное уравнение Мюллера–Керна. Это уравнение решается численно на примере системы квантовых точек германия на поверхности кремния (100). Для этой системы получено значение для равновесной толщины смачивающего слоя, значительно отличающееся от ранее полученной величины.

Кроме того, в данной главе оценивается степень влияния вклада энергии образования дополнительных ребер на изменение свободной энергии при формировании квантовой точки. Проводится уточнение известной кинетической модели образования и роста квантовых точек по механизму Странского–Крастанова. С учетом этого вклада рассчитываются скорость зарождения островков, поверхностная плотность и функция распределения квантовых точек по размерам. Показывается, что принятие во внимание дополнительной энергии образования ребер необходимо для получения более реалистичных оценок параметров массива квантовых точек при численном моделировании их роста.

В целом можно сказать, что описанный подход позволяет более точно предсказать характеристики ансамбля квантовых точек, важные с точки зрения создания приборно-ориентированных наногетероструктур.

Глава 3. Кинетика формирования квантовых точек с учетом наличия в массиве островков различной формы для материальных систем Ge/Si, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ и $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Sn}/\text{Si}$

3.1 Кинетика формирования клиновидных квантовых точек Ge/Si с различным отношением длины основания к его ширине

Исследования массивов плотноупакованных нанокластеров Ge на поверхности Si(001) показали [3, 44], что состав ансамбля hut-кластеров не является однородным – есть несколько видов hut-кластеров, отличающихся геометрической формой и поведением в процессе образования массива. Массивы островков состоят из набора морфологически различных hut-кластеров, важнейшими из которых являются пирамидальные (hut) и клиновидные (wedge) кластеры, представляющие собой пирамиды с квадратным и прямоугольным основанием соответственно. Оба типа кластеров имеют одинаковое отношение ширины основания к высоте, близкое к 10. Ширина основания клиновидного кластера обычно меньше, чем сторона основания пирамиды. Так как эти два вида кластеров имеют разное атомное строение, структурные переходы между ними невозможны. Было обнаружено также, что клиновидные кластеры доминируют в массивах, образующихся при низких температурах, а их доля растет вместе с ростом толщины осажденного германия [3, 44]. Однако роль наличия различных видов островков в кинетике формирования массива квантовых точек до сих пор изучена слабо.

При численном описании различных стадий формирования квантовых точек удлиненной формы германия на кремнии мы будем опираться на описанную в главе 2 для пирамидальных кластеров с квадратным основанием кинетическую модель, которая основана на обобщении классической теории зародышеобразования и позволяет определить температурные зависимости поверхностной плотности квантовых точек и функции плотности распределения островков по размерам для различных скоростей роста. Вначале, для простоты, рассмотрим модель, не учитывающую вклад энергии ребер в изменение

свободной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя в островок [155, 156].

Так как островки на стадии зарождения имеют форму пирамид как с прямоугольным, так и с квадратным основанием [44], то для моделирования параметров удлинённых квантовых точек необходимо модернизировать модель для учёта наличия этих двух форм островков. Нам представляется возможным сделать это при помощи учёта изменения площади боковой поверхности, площади и периметра основания островка и коэффициента Ратша–Зангвилла для упругой релаксации.

Для расчёта кинетики формирования клиновидных (wedge-) кластеров, как и в случае пирамидальных (hut-) кластеров, необходимо, прежде всего, определить свободную энергию образования островка как функцию его размера.

Будем считать, что отношение длины основания wedge-кластеров к ширине основания равно r и распределено случайным образом и достаточно равномерно в интервале от немногим более единицы до десяти [44]. Тогда связь между числом атомов в островке i и его латеральным размером (шириной) L определяется выражением

$$i = \left(\frac{L}{\alpha l_0} \right)^3 \quad (3.1)$$

с зависящим от формы островка геометрическим фактором

$$\alpha = \left(\frac{12d_0 \operatorname{ctg} \varphi}{(3r-1)l_0} \right)^{1/3}, \quad (3.2)$$

где r – отношение длины к ширине основания, l_0 – среднее расстояние между атомами на поверхности, d_0 – высота монослоя, а φ – угол между боковой гранью островка и его основанием.

Тогда, при росте по механизму Странского–Крастанова за счет диффузии атомов из смачивающего слоя, стимулированной упругими напряжениями, в случае пирамидальных островков с прямоугольным основанием и постоянным углом при основании φ свободная энергия без учета вклада энергии ребер имеет вид, аналогичный виду для пирамидальных кластеров с квадратным основанием

$$\Delta F(i) = Ai^{2/3} - B\zeta i, \quad (3.3)$$

где $\zeta = h / h_{eq} - 1$ – перенапряжение смачивающего слоя, h – толщина смачивающего слоя, h_{eq} – равновесная толщина смачивающего слоя. В этом уравнении, как и ранее, свободная энергия выражена в единицах $k_B T$, где T – температура подложки, k_B – постоянная Больцмана.

С учетом различной геометрической формы квантовых точек параметры A и B будут иметь вид [155]:

$$A = \frac{r[\gamma(\varphi)/\cos\varphi - \gamma(0)]\alpha l_0^2}{k_B T}, \quad (3.4)$$

$$B = \frac{[1 - Z(\varphi)]\lambda \varepsilon_0^2 l_0^2 d_0}{k_B T} \ln \left\{ \frac{\Psi_0}{d_0 [1 - Z(\varphi)] \lambda \varepsilon_0^2} \right\}, \quad (3.5)$$

где $\gamma(0)$ и $\gamma(\varphi)$ – удельные поверхностные энергии основания и боковых граней пирамиды, λ – модуль упругости материала, ε_0 – рассогласование решеток, Ψ_0 – плотность смачивающей энергии на поверхности подложки, $Z(\varphi)$ коэффициент упругой релаксации.

Величину коэффициента упругой релаксации Z можно рассчитать в рамках модели Ратша–Зангвилла, согласно которой эффективный параметр несоответствия решеток уменьшается при переходе от нижнего слоя атомов к верхнему из-за того, что верхний слой содержит дополнительное число

релаксированных атомов у каждого края островка по сравнению с нижним слоем [77, 96, 155].

При известных энергетических и геометрических параметрах системы формулы (3.3)–(3.5) дают возможность рассчитать свободную энергию образования удлиненного островка как функцию его размера (числа атомов в нем).

Скорость зарождения островков определяется формулой Зельдовича [87]:

$$I = \frac{W^+(i_c)}{l_0^2} \sqrt{\frac{\Delta F''(i_c)}{2\pi}} e^{-\Delta F(i_c)}, \quad (3.6)$$

где $W^+(i_c)$ – скорость поступления атомов к островку критического размера, а i_c – критический размер, при котором свободная энергия имеет максимум:

$$i_c = \left(\frac{2A}{3B\zeta} \right)^3. \quad (3.7)$$

Для нахождения $W^+(i_c)$ для островков пирамидальной формы с прямоугольным основанием воспользуемся моделью, использованной в [96, 98], но учтем изменение периметра их основания и, соответственно, области сбора атомов:

$$\frac{di}{dt} = \frac{2(r+1)D}{l_0^2} \frac{\alpha B \zeta}{v} i^{1/3}, \quad (3.8)$$

где D – коэффициент диффузии атомов из смачивающего слоя в островки, вызванной полем упругих напряжений вокруг границы островка длины $2(r+1)L$. Для смачивающего слоя равновесной толщины $di/dt = 0$, что позволяет найти $W^+(i)$:

$$W^+(i) = \frac{2(r+1)D}{l_0^2} \frac{\alpha B(\zeta+1)}{\nu} i^{1/3}. \quad (3.9)$$

Для скорости зарождения островков удлиненной формы в зависимости от перенапряжения смачивающего слоя получаем формулу:

$$I(\zeta) = \frac{a}{\tau l_0^2} \zeta(\zeta+1) e^{-\Delta F(i_c)}, \quad (3.10)$$

где параметр

$$a = \frac{3B}{4\sqrt{\pi A}}, \quad (3.11)$$

характерный временной масштаб между двумя последовательными процессами присоединения атомов смачивающего слоя растущим островком

$$\tau = \frac{3l_0^2 \nu}{4(r+1)\alpha BD}, \quad (3.12)$$

а ν – параметр обрезания поля упругих напряжений [96].

Весь дальнейший расчет кинетики формирования клиновидных кластеров ведется аналогично пирамидальным с квадратным основанием, но с пересчитанными параметрами, которые были перечислены выше [155].

Проводился расчет параметров пирамидальных и клиновидных квантовых точек с различным отношением длин большей и меньшей сторон. Для расчетов использовались следующие значения материальных параметров [96, 98]: $\lambda = 1,27 \cdot 10^{12}$ дин/см², $\epsilon_0 = 0,042$, $d_0 = 0,145$ нм, $l_0 = 0,395$ нм, $\Psi_0 = 450$ эрг/см², $\gamma(0) \approx \gamma(\varphi) = 800$ эрг/см², $\nu = 10$.

На рисунке 3.1 приводятся результаты расчета на основе аппроксимации Ратша–Зангвилла коэффициента релаксации упругой энергии в когерентном островке Z в зависимости контактного угла ϕ для пирамид с квадратным и прямоугольным основанием (для разных r).

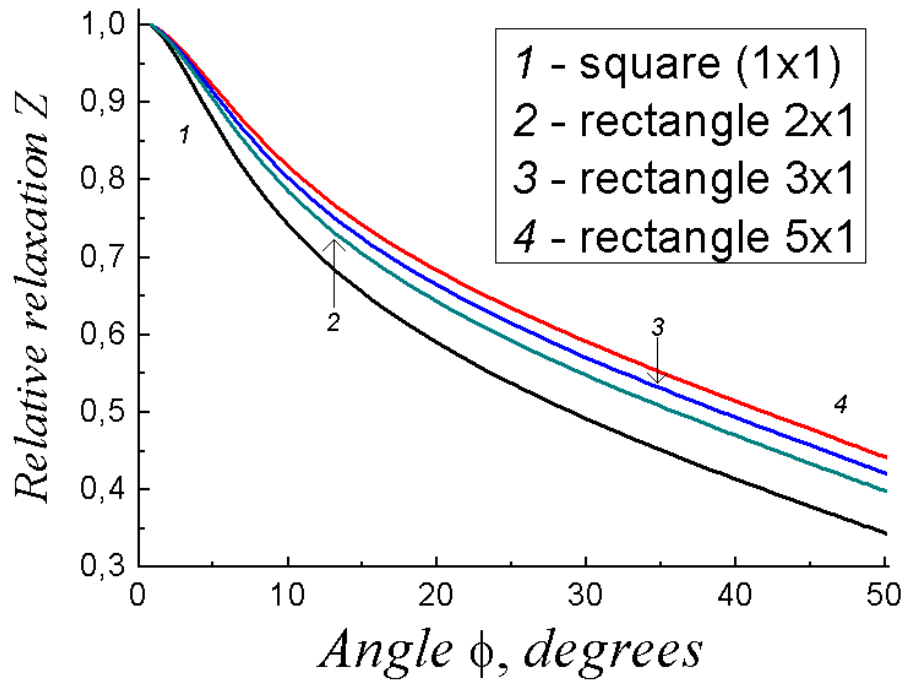


Рисунок 3.1 – Коэффициент релаксации упругой энергии в когерентном островке Z как функция контактного угла ϕ для пирамид с квадратным и прямоугольным основанием (для разных отношений длин большей и меньшей сторон r) [155].

На рисунке 3.2 проводится сравнение свободной энергии образования для hut-кластеров и wedge-кластеров с отношением длины основания к его ширине $r = 5$. Как видно из этого графика, в области изменения $h = 5,5–6,5$ МС активационный барьер нуклеации составляет $\Delta F(i_c) = 10–25$ единиц для wedge-кластеров и $\Delta F(i_c) = 5–10$ единиц для hut-кластеров, а критическое количество атомов в островке $i_c = 40–100$ и $i_c = 25–50$ атомов соответственно. Эти значения соответствуют критическому латеральному размеру зародыша 1,3–1,7 нм для wedge-кластеров и 2,1–2,6 нм для hut-кластеров.

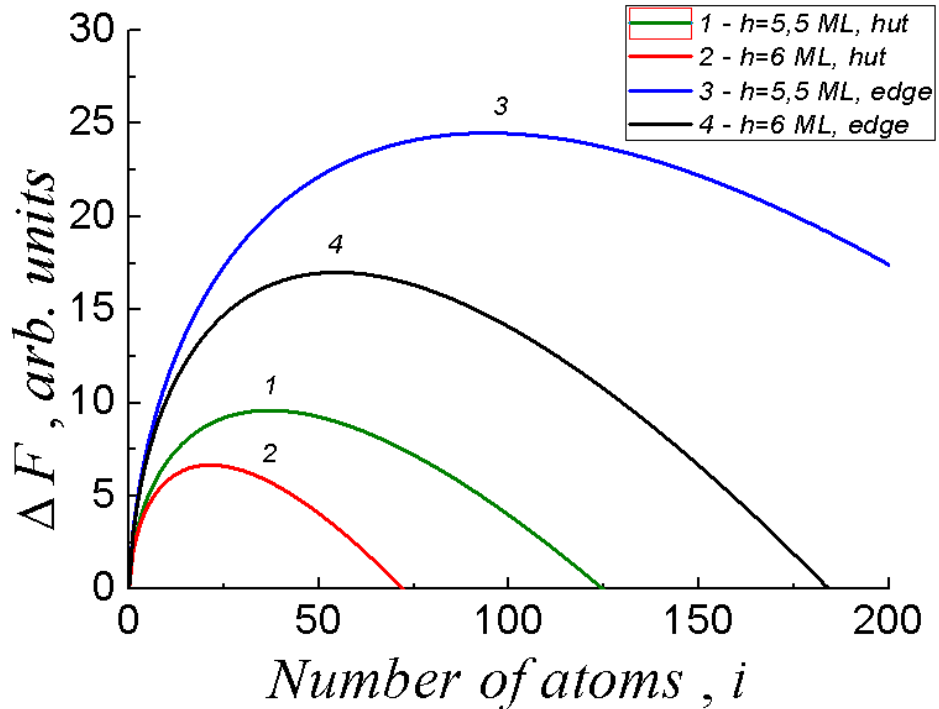


Рисунок 3.2 – Свободная энергия образования hut- и wedge-кластеров в системе Ge/Si(001) при двух различных значениях толщины смачивающего слоя Ge h , МС [155].

На рисунке 3.3 приводятся зависимости скоростей зарождения островков различной формы от времени. Из сравнения скоростей зарождения островков видно, что островки с более высокими значениями r образуются несколько позже и их зарождение происходит более интенсивно.

Результаты моделирования динамики роста квантовых точек клиновидной формы показывают (Рисунки 3.4, 3.5), что поверхностная плотность N островков клиновидной формы, так же как и для пирамидальных островков, монотонно уменьшается с уменьшением скорости осаждения германия V или с ростом температуры напыления T . Средний размер островков, напротив, увеличивается с ростом температуры T или уменьшением скорости роста V . Это объясняется тем, что понижение температуры роста, так же как и увеличение потока Ge, ведет к уменьшению диффузионной длины адатомов на подложке. Соответственно область сбора адатомов для одного островка уменьшается, уменьшаются и его размеры, а поверхностная плотность возрастает.

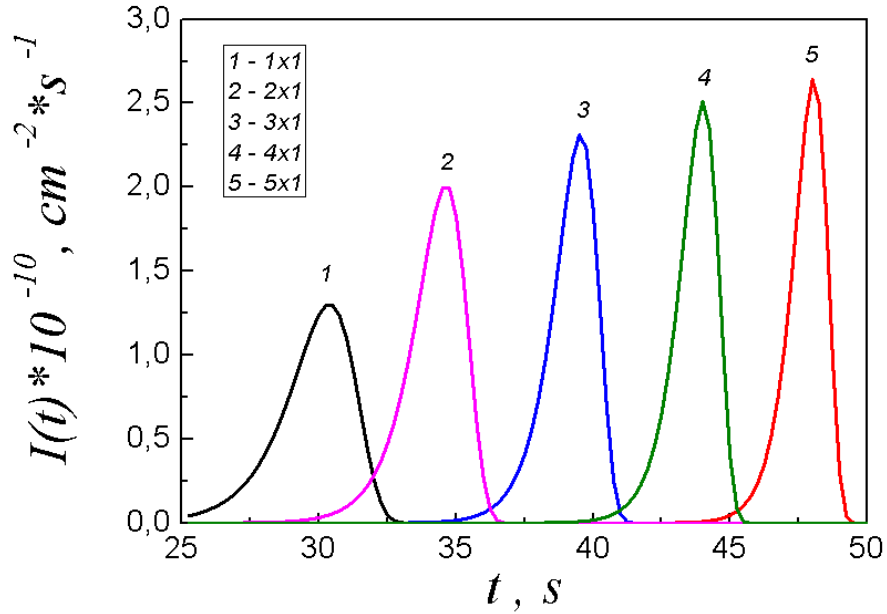


Рисунок 3.3 – Зависимость скорости зарождения клиновидных островков с $r = 1..5$ от времени в системе Ge/Si(001) при температуре поверхности $T = 470 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости осаждения $V = 0,07 \text{ МС/с}$ [156].

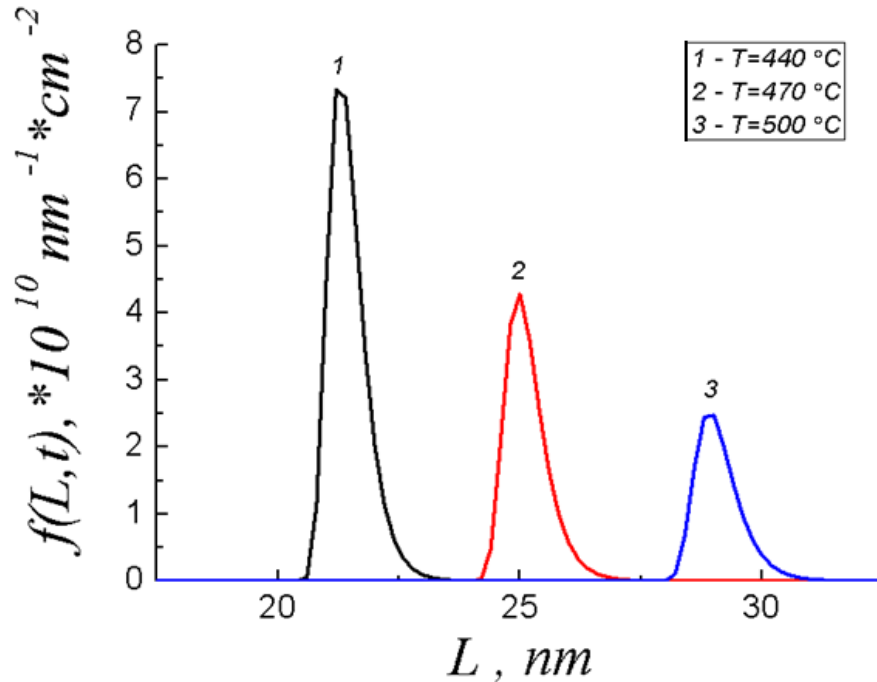


Рисунок 3.4 – Функция распределения $f(L, t)$ wedge-кластеров по ширине основания L при трех различных температурах поверхности T и постоянной скорости осаждения $V = 0,07 \text{ МС/с}$ [155].

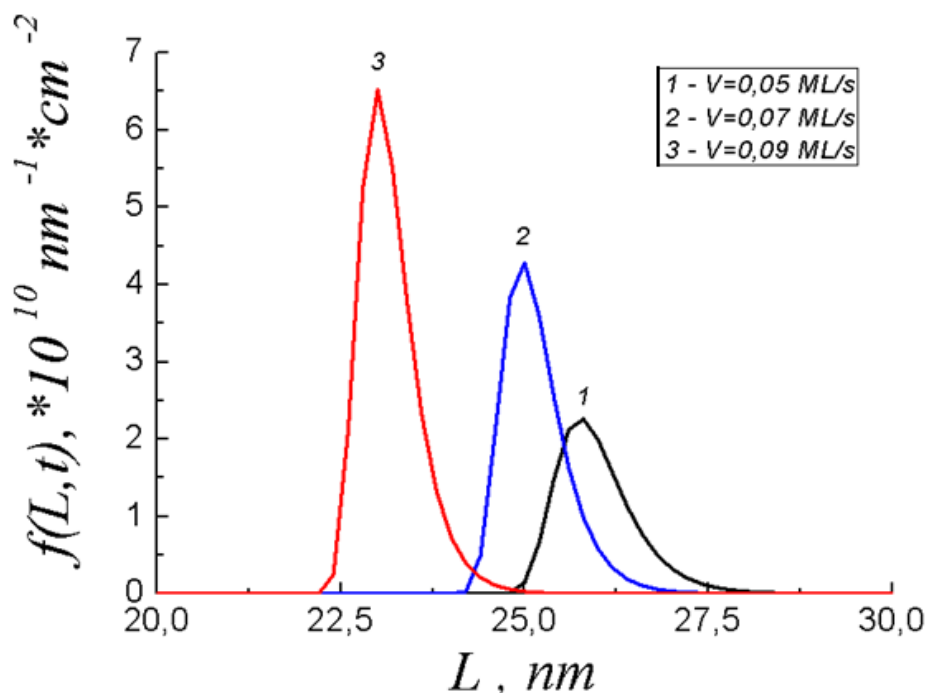


Рисунок 3.5 – Функция распределения $f(L,t)$ wedge-кластеров по ширине основания L при трех различных скоростях осаждения V и постоянной температуре поверхности $T = 470$ °С.

Моделирование динамики роста квантовых точек позволяет оценить (Рисунки 3.6–3.9) поверхностную плотность и распределение по размерам островков различной формы. Результаты вычислительных экспериментов показывают, что для одних и тех же параметров роста средние размеры клиновидных островков с небольшим значением r меньше (Рисунки 3.6, 3.7), меньше и их разброс по размерам, а поверхностная плотность больше, чем для пирамидальных кластеров.

Однако следует также заметить, что поверхностная плотность N и средний размер L_{av} клиновидных островков немонотонно зависят от отношения длины основания к его ширине. Существует выделенная форма квантовых точек с $r \approx 2$ (Рисунки 3.8, 3.9) для которой при заданных условиях роста средний размер минимален, а поверхностная плотность, наоборот, достигает своего наибольшего значения.

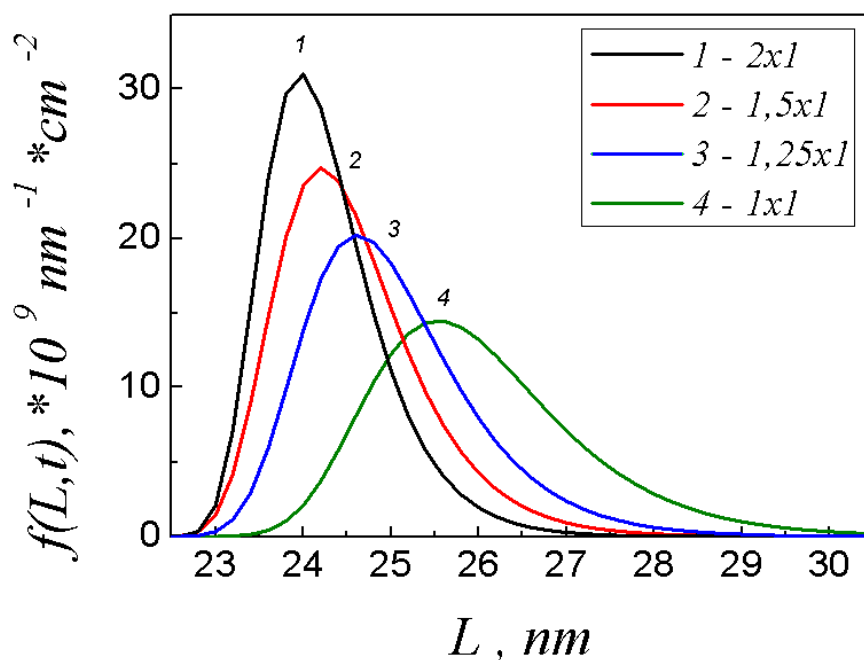


Рисунок 3.6 – Функция распределения $f(L,t)$ wedge-кластеров с $r = 1..2$ по ширине основания L при температуре поверхности $T = 470$ °С и скорости осаждения $V = 0,07$ МС/с [156].

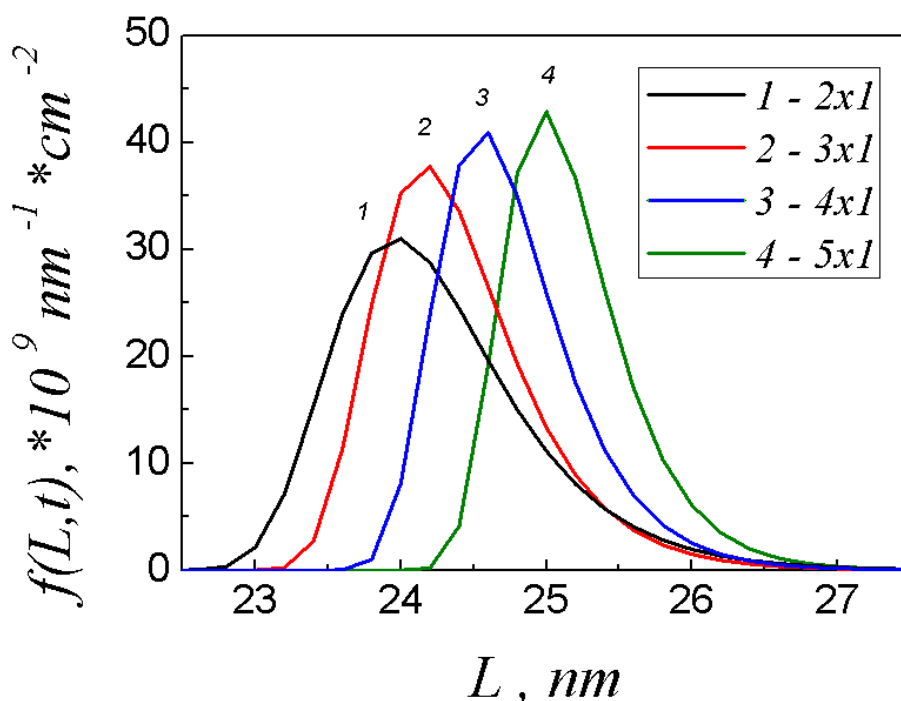


Рисунок 3.7 – Функция распределения $f(L,t)$ wedge-кластеров $r = 2..5$ по ширине основания L при температуре поверхности $T = 470$ °С и скорости осаждения $V = 0,07$ МС/с [156].

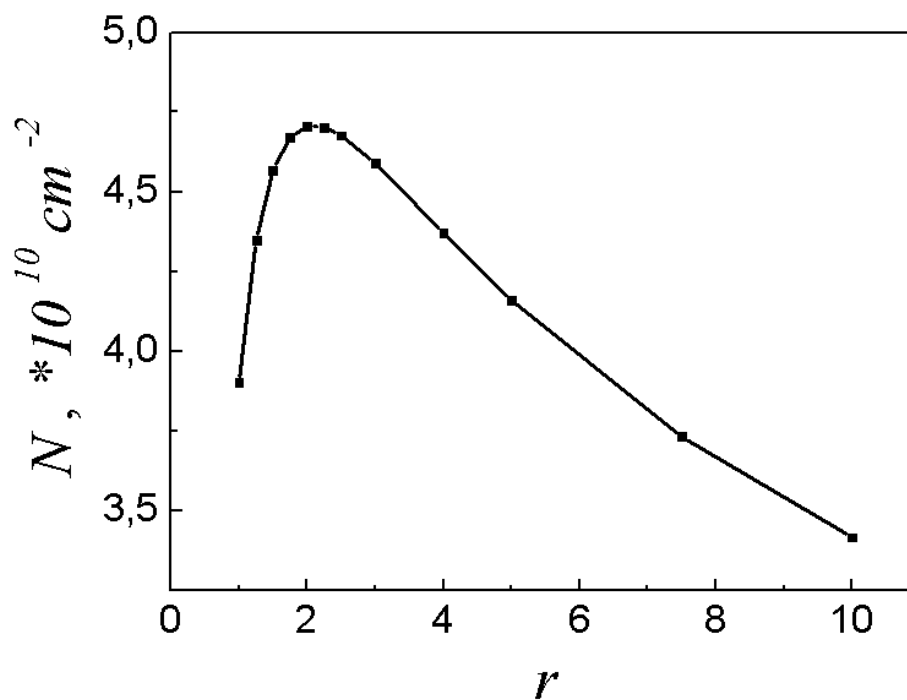


Рисунок 3.8 – Поверхностная плотность wedge-кластеров Ge на поверхности Si(001) с различным r при температуре поверхности $T = 470 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости осаждения $V = 0,07 \text{ MC/c}$ [156].

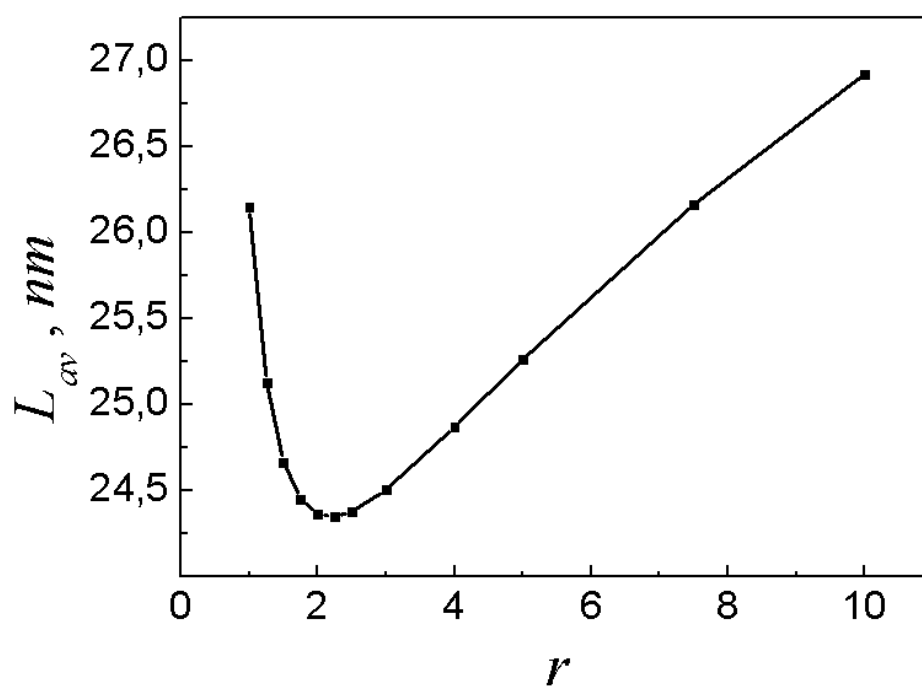


Рисунок 3.9 – Средний размер wedge-кластеров Ge на поверхности Si(001) с различным r при температуре поверхности $T = 470 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости осаждения $V = 0,07 \text{ MC/c}$ [156].

При увеличении отношения длин сторон основания от двух до порядка семи поверхностная плотность островков постепенно уменьшается, а их средний размер возрастает, достигая при $r \approx 6-8$ значений, соответствующих пирамидальному кластеру с квадратным основанием. При дальнейшем увеличении r тенденция роста среднего размера и уменьшения плотности сохраняется.

Таким образом, кинетическая модель формирования квантовых точек, не учитывающая вклад энергии ребер в изменение свободной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя в островок, приводит к выводу о том, что существует выделенный тип клиновидных квантовых точек с соотношением сторон основания 2:1, для которого при одинаковых условиях роста достигается максимальная плотность островков, а средний размер имеет наименьшее значение.

3.2 Кинетика формирования клиновидных квантовых точек Ge/Si с учетом энергии ребер

В предыдущем параграфе кинетика формирования удлиненных квантовых точек была описана с помощью модели, опирающейся на выражение для изменения свободной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя островок, которое учитывало только образование дополнительной поверхности граней, релаксацию упругих напряжений и уменьшение притяжения атомов к подложке [98]. В то же время, не учитывался вклад в изменение свободной энергии за счет образования дополнительных ребер островка, так как ранее считалось, что он пренебрежимо мал. Однако, результаты, полученные в главе 2, а также ряд экспериментальных исследований показывают, что учет этого вклада может оказать большое влияние на результаты моделирования кинетики формирования квантовых точек [40, 100, 146].

В данном параграфе будет проведено сравнение кинетики формирования пирамидальных и клиновидных кластеров с различным отношением длины основания к его ширине с учетом вклада энергии образования дополнительных ребер в изменение свободной энергии при формировании островков.

Для расчетов, как и прежде, будет использоваться кинетическая модель, основанная на общей теории нуклеации. Функцию свободной энергии для островков пирамидальной формы с прямоугольным основанием и постоянным углом при подложке можно в общем виде представить как следующую функцию числа атомов в кластере:

$$\Delta F(i) = Ai^{2/3} - B\zeta i + Ci^{1/3}, \quad (3.13)$$

где $\zeta = h / h_{eq} - 1$ – перенапряжение германиевого смачивающего слоя, h – его толщина, а h_{eq} – его равновесная толщина.

С учетом различия в геометрической форме квантовых точек параметры A , B и C могут быть записаны следующим образом:

$$A = \frac{r[\gamma(\varphi)/\cos\varphi - \gamma(0)]\alpha^2 l_0^2}{k_B T}, \quad (3.14)$$

$$B = \frac{[1 - Z(\varphi)]\lambda\varepsilon_0^2 l_0^2 d_0}{k_B T} \ln \left\{ \frac{\Psi_0}{d_0 [1 - Z(\varphi)]\lambda\varepsilon_0^2} \right\}, \quad (3.15)$$

$$C = \frac{\beta[2 + (r - 1)\cos\varphi]\alpha l_0}{k_B T \cos\varphi}, \quad (3.16)$$

где r – это отношение длины островка к его ширине, $\gamma(0)$ и $\gamma(\varphi)$ – удельные поверхностные энергии основания и боковых граней островка, φ – угол при основании пирамиды, l_0 – среднее расстояние между атомами на поверхности,

$Z(\varphi)$ – коэффициент упругой релаксации [77, 96], λ – модуль упругости, ε_0 – рассогласование решеток, d_0 – высота одного монослоя, Ψ_0 – плотность энергии смачивания, β – удельная энергия образования дополнительных ребер, α – множитель, определяемый геометрией островка:

$$\alpha = \left(\frac{12d_0 \text{ctg} \varphi}{(3r-1)l_0} \right)^{1/3}. \quad (3.17)$$

Параметр α определяет связь между латеральным размером (шириной) островка L и числом атомов в нем:

$$i = \left(\frac{L}{\alpha l_0} \right)^3. \quad (3.18)$$

С использованием формулы Зельдовича [87] для скорости зарождения удлиненных островков в зависимости от перенапряжения смачивающего слоя получаем выражение

$$I(\zeta) = \frac{a}{\tau l_0^2} \zeta(\zeta+1) e^{-\Delta F(i_c)}, \quad (3.19)$$

где i_c – критическое число атомов в квантовой точке, при котором достигается максимум функции (3.13):

$$i_c = \left(\frac{C}{\sqrt{A^2 + 3CB\zeta} - A} \right)^3, \quad (3.20)$$

τ – характерное время процессов присоединения адатомов к кластеру:

$$\tau = \frac{3l_0^2\nu}{4(r+1)\alpha BD}, \quad (3.21)$$

D – коэффициент диффузии атомов смачивающего слоя, ν – параметр обрезания поля упругих напряжений [96].

В случае учета энергии образования дополнительных ребер параметр a определяется как

$$a = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{|\Delta F''(i_c)|}{2\pi}} \frac{i_c^{1/3}}{\zeta}. \quad (3.22)$$

Расчеты параметров массивов пирамидальных и клиновидных кластеров с различным отношением длины к стороне основания r проводились с использованием следующих параметров системы материалов [96, 98, 100]: $l_0 = 0,395$ нм, $d_0 = 0,145$ нм, $\lambda = 1,27 \cdot 10^{12}$ дин/см², $\varepsilon_0 = 0,042$, $\Psi_0 = 450$ эрг/см², $\nu = 10$, $\gamma(0) \approx \gamma(\varphi) = 800$ эрг/см², $\beta = 1,5 \cdot 10^{-6}$ эрг/см.

На рисунке 3.10 дается сравнение скоростей зарождения островков с квадратным и прямоугольными основаниями. В соответствии с рисунком 3.10, чем более высокое отношение длины к стороне основания r имеют удлиненные квантовые точки, тем позже они возникают в массиве и тем медленнее протекает процесс их зарождения. Это противоречит данным, полученным в параграфе 3.1 в рамках упрощенной модели, которая не учитывала влияние образования дополнительных ребер островка (см. рисунок 3.3).

На рисунках 3.11–3.13 приводятся результаты моделирования поверхностной плотности, среднего размера и функции распределения по размерам квантовых точек различной формы с учетом вклада энергии ребер. В соответствии с рисунками 3.11 и 3.12 для одних и тех же условий роста поверхностная плотность квантовых точек уменьшается с ростом отношения r , а их средний размер увеличивается.

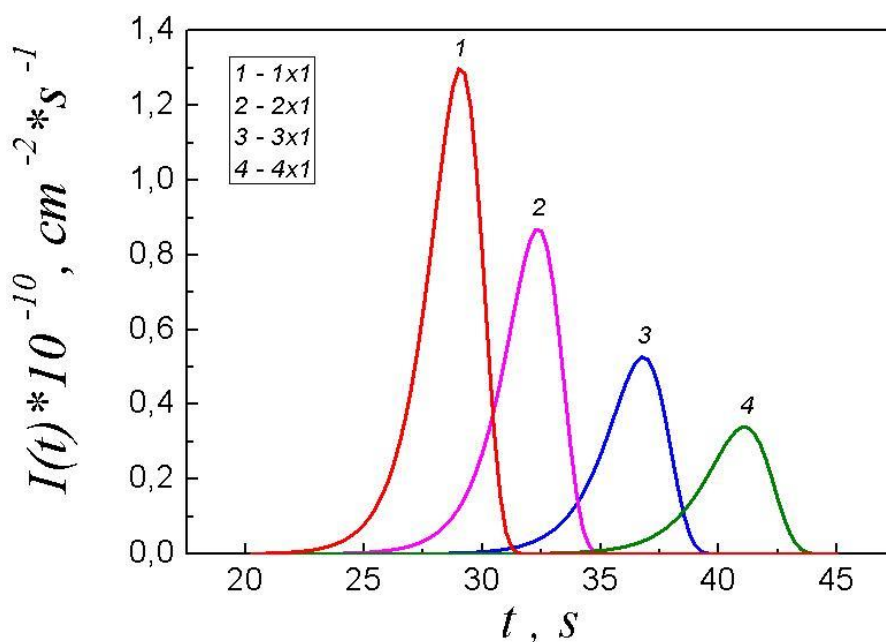


Рисунок 3.10 – Зависимость скорости зарождения клиновидных островков с $r = 1..4$ от времени в системе Ge/Si(001) с учетом вклада энергии ребер при температуре поверхности $T = 470 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости осаждения $V = 0,1 \text{ MC/c}$ [157].

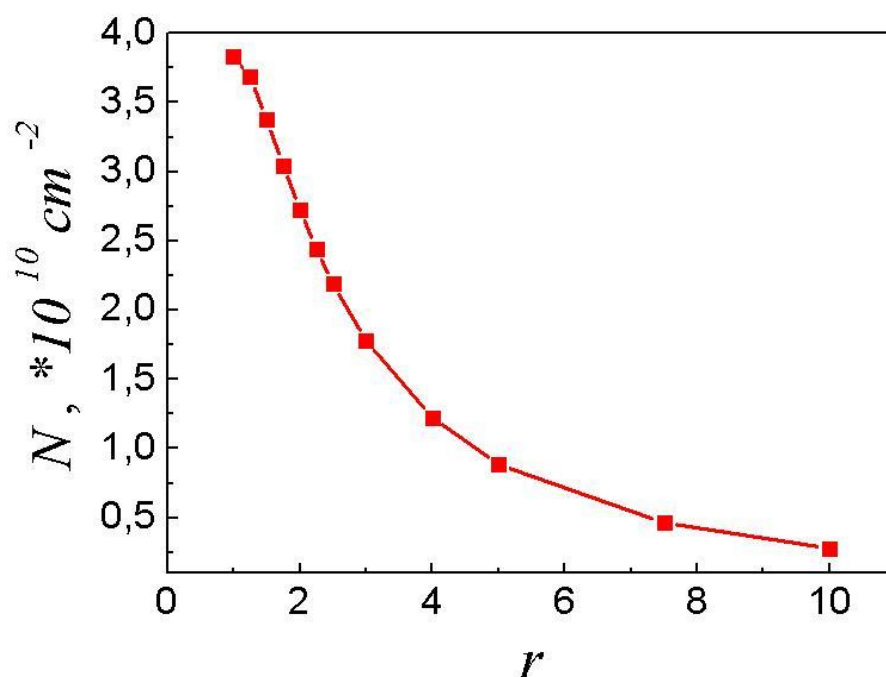


Рисунок 3.11 – Поверхностная плотность wedge-кластеров Ge на поверхности Si(001) с различным r с учетом вклада энергии ребер при температуре поверхности $T = 470 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости осаждения $V = 0,1 \text{ MC/c}$ [157].

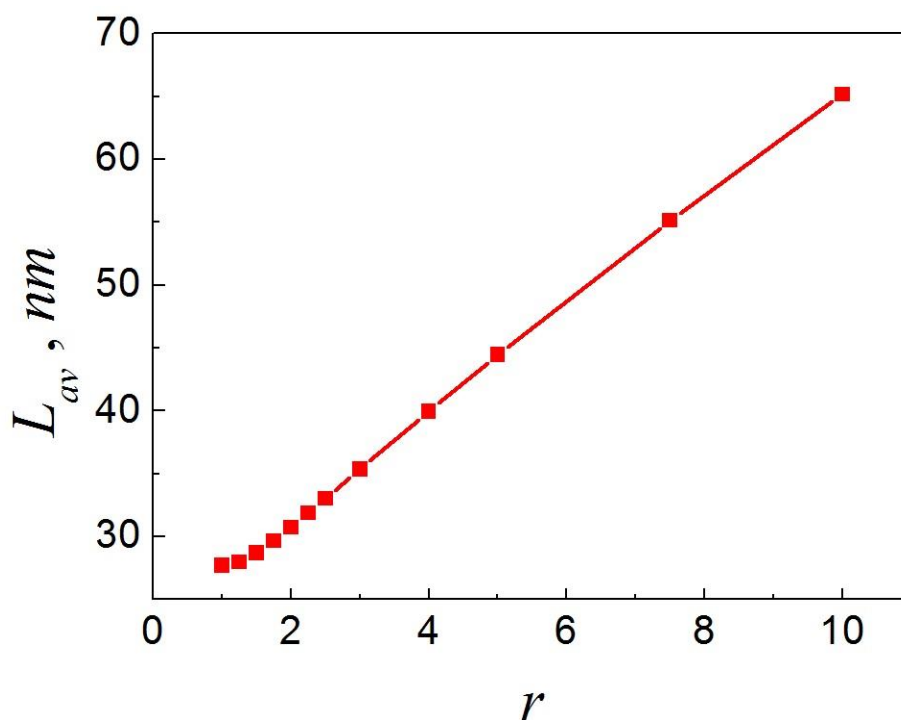


Рисунок 3.12 – Средний размер wedge-кластеров Ge на поверхности Si(001) с различным r с учетом вклада энергии ребер при температуре поверхности $T = 470$ °С и скорости осаждения $V = 0,1$ МС/с.

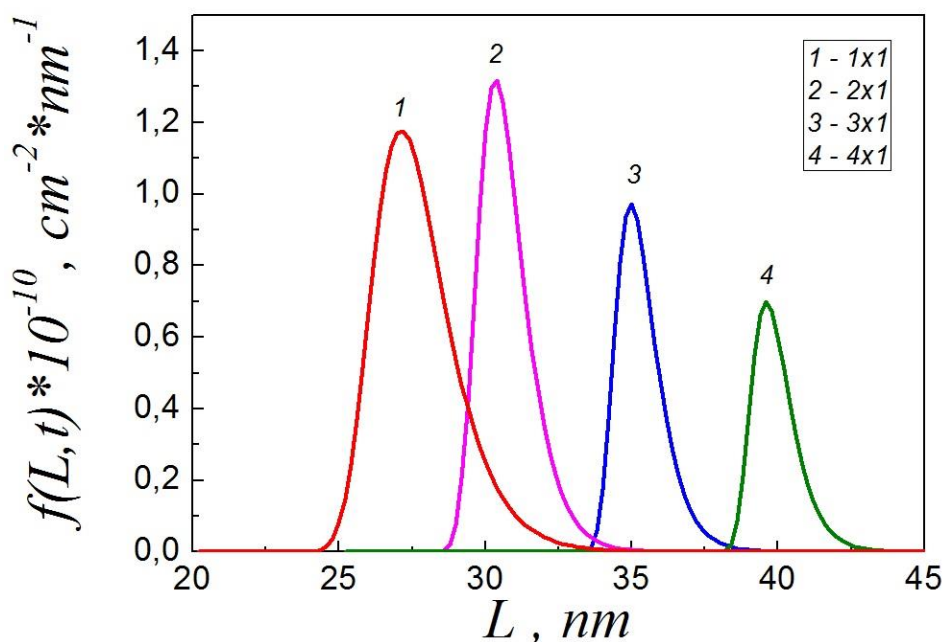


Рисунок 3.13 – Функция распределения $f(L,t)$ wedge-кластеров с $r = 1..4$ по ширине основания L с учетом вклада энергии ребер при температуре поверхности $T = 470$ °С и скорости осаждения $V = 0,1$ МС/с.

В соответствии с рисунком 3.13 разброс квантовых точек удлинённой формы по размерам меньше, чем для пирамидальных кластеров с квадратным основанием.

Следует отметить также, что в отличие от результатов предыдущего параграфа, поверхностная плотность и средний размер квантовых точек удлинённой формы монотонно зависят от отношения длины основания к его ширине. Учет вклада дополнительной энергии ребер в изменение свободной энергии при образовании квантовой точки показывает отсутствие выделенной геометрической формы островка с $r=2$, для которой средний размер и поверхностная плотность достигали бы своих экстремальных значений (для заданных ростовых условий). С увеличением отношения сторон основания от 1 до 10 поверхностная плотность постепенно уменьшается, а средний размер возрастает, достигая экстремума при $r=1$, что соответствует пирамидальным кластерам с квадратным основанием.

3.3 Моделирование процессов роста квантовых точек $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ и температурная зависимость критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту в этой системе

Последние экспериментальные результаты свидетельствуют о важности такой величины как критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту в эпитаксиальном росте по механизму Странского–Крастанова в системах, рассогласованных по постоянной решетки. В следующих двух параграфах будет рассматриваться рост слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на чистой поверхности $\text{Si}(100)$ и на поверхности $\text{Si}(100)$ с предварительно нанесенным слоем олова толщиной менее 1 МС. Для расчета критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту по Странскому–Крастанову в этой системе используется теоретическая модель, основанная на общей теории нуклеации островков, учитывающая зависимости модуля упругости, рассогласования решеток и удельной поверхностной энергии боковых граней от состава x , а также изменение коэффициента диффузии адатомов в присутствии олова.

Синтез пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ используется не только для создания виртуальных подложек для последующего роста Ge , но и имеет самостоятельное значение. При этом в литературе практически отсутствуют работы, посвященные теоретическому описанию процессов роста твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$, особенно в присутствии олова, и способные адекватно описать экспериментальные результаты [3, 43, 57, 66, 87, 104, 108, 112, 113, 121, 158, 159].

В данном параграфе заполняется этот пробел и строится теория, описывающая процессы роста двумерных слоев и квантовых точек в системах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$.

Одним из самых многообещающих методов для синтеза гетероструктур Ge/Si и $\text{Ge}/\text{Sn}/\text{Si}$ является метод молекулярно-лучевой эпитаксии. В процессе выращивания квантовых точек этим методом управлять морфологией германиевых островков можно за счет изменения температуры роста, скорости выращивания, количества осажденного на подложку германия [98, 160].

Важную роль в кинетике всего эпитаксиального роста полупроводниковых структур с рассогласованием по постоянной решетки между осаждаемым материалом и подложкой (примером такой рассогласованной системы является система Ge/Si(100), в которой разница между параметрами решетки составляет 4,2 %) играет момент перехода от двумерного (послойного) к трехмерному (островковому) росту (так называемый переход по Странскому–Крастанову). Такой переход означает, что при определенной критической толщине осаждаемого материала, которая называется критической толщиной перехода от двумерного к трехмерному росту, вместо дальнейшего роста напряженных 2D-слоев происходит быстрая нуклеация объемных островков, когерентных с подложкой [161].

Простейшие теоретические модели пытаются объяснить указанное явление на основе эффекта сегрегации [161, 162] или с помощью уравнения роста слоя в условиях поверхностной диффузии атомов под действием градиента химического потенциала атомов (теория морфологической неустойчивости) [163, 164]. В частности, в первом случае на основе уравнений термоактивационного обмена атомов определяется распределение концентрации атомов германия и кремния по приповерхностным монослоям, вызванное явлением сегрегации, затем рассчитывается энергия упругих напряжений с учетом всех осажденных слоев. В качестве условия достижения критической толщины перехода по Странскому–Крастанову выбирается равенство изменений энергии системы за счет релаксации упругих напряжений в островке и за счет увеличения поверхностной энергии при образовании дополнительных граней [163]. Однако эти модели неспособны объяснить наблюдаемую температурную зависимость критической толщины и дают хорошее согласие с экспериментом только в области высоких температур роста. При этом температура роста является одним из важнейших параметров, наряду со скоростью осаждения и состоянием поверхности (состав твердого раствора, наличие сурфактантов, подвижность адатомов, поверхностные энергии), определяющих особенности всего процесса роста и параметры формируемых ансамблей островков.

В данном параграфе для расчета критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту по Странскому–Крастанову в случае роста $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на Si используется теоретическая модель, основанная на общей теории нуклеации островков [97]. Эта модель опирается на выражение для изменения свободной энергии атомов при переходе из смачивающего слоя в островок, учитывающее изменение свободной энергии за счет образования дополнительной поверхности граней, релаксации упругих напряжений и уменьшения притяжения атомов к подложке [97, 98]. Недостатком этой теории, в свою очередь, являлась невозможность учета различного содержания германия в потоке. Изначально предложенная для системы Ge/Si (случай осаждения чистого германия), эта модель уточняется путем учета зависимости от состава x модуля упругости, рассогласования решеток и удельной поверхностной энергии боковых граней. В случае роста на подложке, предварительно покрытой слоем олова, учитывается также изменение поверхностных энергий и подвижности адатомов на поверхности подложки.

Для определения критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту в системе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$, как и прежде, сначала определяется изменение свободной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя в островок ΔF (3.3) и равновесная толщина смачивающего слоя h_{eq} .

Затем рассчитываются критическое число атомов в островке i_c , при котором функция $\Delta F(i)$ достигает максимума, и активационный барьер нуклеации $\Delta F(i_c)$ (3.7).

Далее по формуле Зельдовича (3.10) определяется скорость зарождения когерентных островков I .

Наконец, чтобы определить критическую толщину h_c перехода от двумерного к трехмерному росту, необходимо решить следующее трансцендентное уравнение для критического перенапряжения $\zeta_c = (h_c / h_{eq} - 1)$ [97, 98]:

$$\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{h_{eq}}{d_0} \frac{\zeta_c}{2a(\zeta_c + 1)F(\zeta_c)} \left[\frac{2F(\zeta_c)}{\zeta_c^2} \frac{\tau}{t_{eq}} \right]^{\frac{5}{2}} \exp[F(\zeta_c)] = 1, \quad (3.23)$$

где $t_{eq} = h_{eq}/V$ – время выращивания слоя равновесной толщины, V – скорость роста, а параметры a и τ определяются выражениями (3.11) и (3.12) соответственно.

Для описания случая осаждения слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на поверхность кремния необходимо учесть в приведенных выше формулах зависимость термодинамических параметров от состава x . Для этого мы использовали значения физических констант для чистых веществ (Si, Ge) и закон Вегарда.

В этом случае для зависимости рассогласования решеток $\varepsilon(x)$ между осаждаемым материалом (слои $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$) и подложкой (чистый кремний) от состава твердого раствора x можно записать следующую формулу:

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_0 x. \quad (3.24)$$

Зависимость модуля упругости $\lambda(x)$ материала от состава будет даваться выражением:

$$\lambda(x) = x\lambda(\text{Ge}) + (1-x)\lambda(\text{Si}), \quad (3.25)$$

а зависимость удельной поверхностной энергии $\gamma(x)$ будет определяться выражением:

$$\gamma(x) = x\gamma(\text{Ge}) + (1-x)\gamma(\text{Si}). \quad (3.26)$$

Если необходим дальнейший расчет кинетики формирования квантовых точек в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ для определения поверхностной плотности и функции распределения квантовых точек по размерам, то он ведется аналогично случаю

роста квантовых точек Ge/Si, но с пересчитанными по приведенным выше формулам параметрами.

При расчетах характеристик роста квантовых точек в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ нами использовались следующие значения для параметров модели [96, 98]: $l_0 = 0,395$ нм, $d_0 = 0,145$ нм, $\gamma(\text{Si}) = 1400$ эрг/см², $\lambda(\text{Ge}) = 1,27 \cdot 10^{12}$ дин/см², $\lambda(\text{Si}) = 1,8 \cdot 10^{12}$ дин/см², $\varepsilon_0 = 0,042$, $\Psi_0 = 450$ эрг/см², $\nu = 10$.

Были построены зависимости критической толщины перехода по Странскому–Крастанову от состава x (Рисунки 3.14, 3.15) в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ для температур $T = 400$ °С и $T = 700$ °С.

Как и следовало ожидать, критическая толщина перехода к трехмерному росту увеличивается с уменьшением относительного содержания германия в потоке. Так, например, при температуре $T = 700$ °С критическая толщина увеличивается с 5 МС при $x = 1$ (случай осаждения чистого германия) до 12 МС при $x = 0,5$. Это объясняется тем, что при этом уменьшается эффективное рассогласование по постоянной решетки между осаждаемым материалом и подложкой, и, чтобы адатомам было энергетически выгодно объединяться в островки, необходимо, чтобы образовался достаточно толстый двумерный смачивающий слой.

В литературе имеется очень ограниченное количество экспериментальных данных по критической толщине перехода от двумерного к трехмерному росту в системах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ [64, 104]. Однако результаты расчетов демонстрируют хорошее совпадение с имеющимися экспериментами (Рисунки 3.14, 3.15). При этом согласие с экспериментом сохраняется не только в области высоких, но и в области низких температур. Кроме того, описанная модель дает правильную зависимость критической толщины перехода от температуры: с ростом температуры критическая толщина уменьшается, так как адатомам становится легче преодолеть барьер нуклеации.

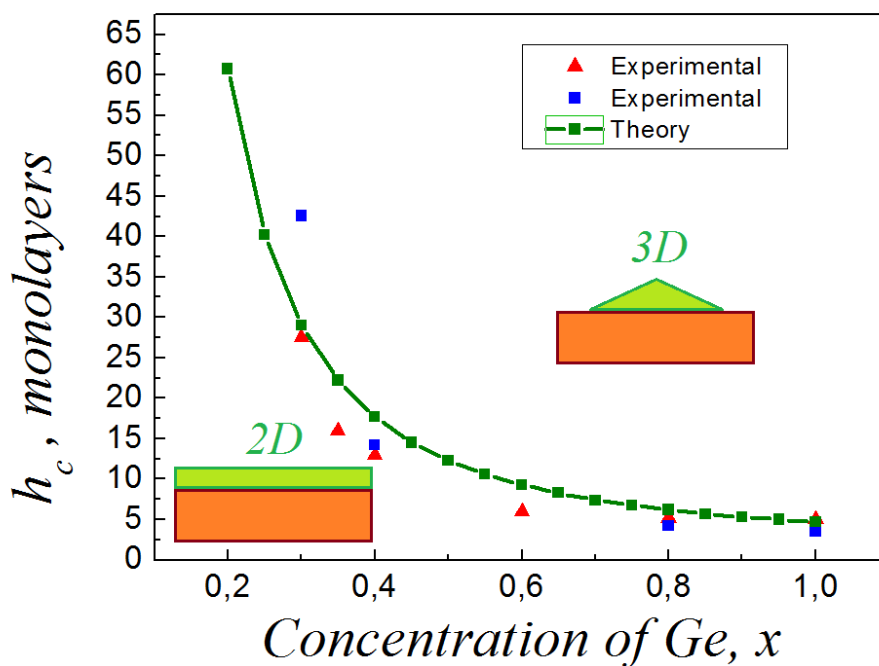


Рисунок 3.14 – Сравнение экспериментальных [64, 104] и рассчитанных зависимостей критической толщины перехода к трехмерному росту в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ от состава для температуры $T = 700$ °C.

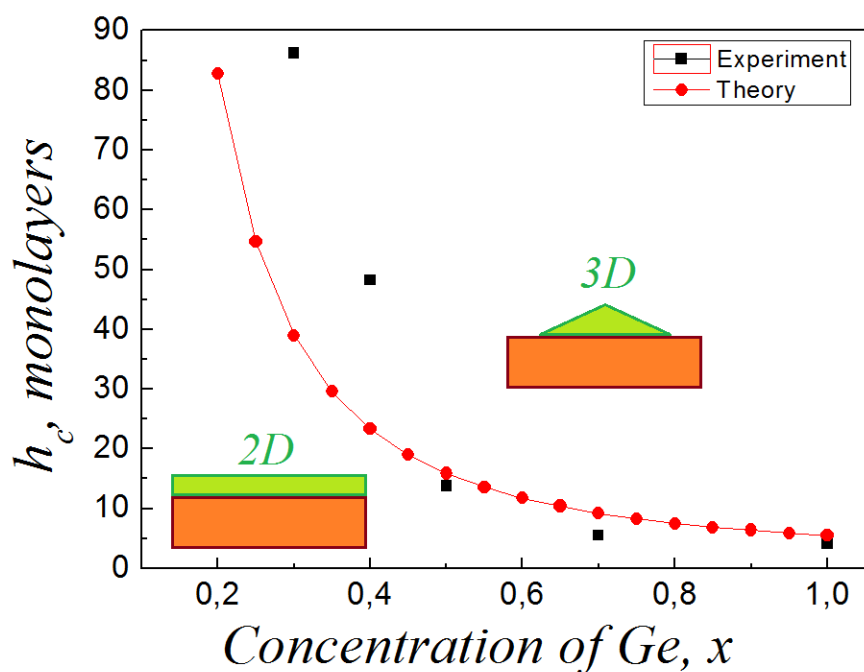


Рисунок 3.15 – Сравнение экспериментальных [104] и рассчитанных зависимостей критической толщины перехода к трехмерному росту в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ от состава для температуры $T = 400$ °C.

Были рассчитаны зависимости поверхностной плотности и среднего размера квантовых точек от состава x в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ для различных температур роста T в интервале от 300 до 600 К (Рисунки 3.16, 3.17) и различных скоростей осаждения материала в диапазоне $V = 0,04\text{--}0,13$ МС/с (Рисунки 3.18, 3.19).

Следует отметить, что при выращивании $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на кремнии сохраняются те же зависимости параметров массива квантовых точек от температуры, что и для случая осаждения чистого германия (с ростом температуры средний размер квантовых точек увеличивается, а их поверхностная плотность уменьшается). При этом, однако, с уменьшением доли германия в потоке от $x = 1$ до $x = 0,2$ средний размер квантовых точек увеличивается в несколько раз, а их поверхностная плотность уменьшается примерно на 1 порядок.

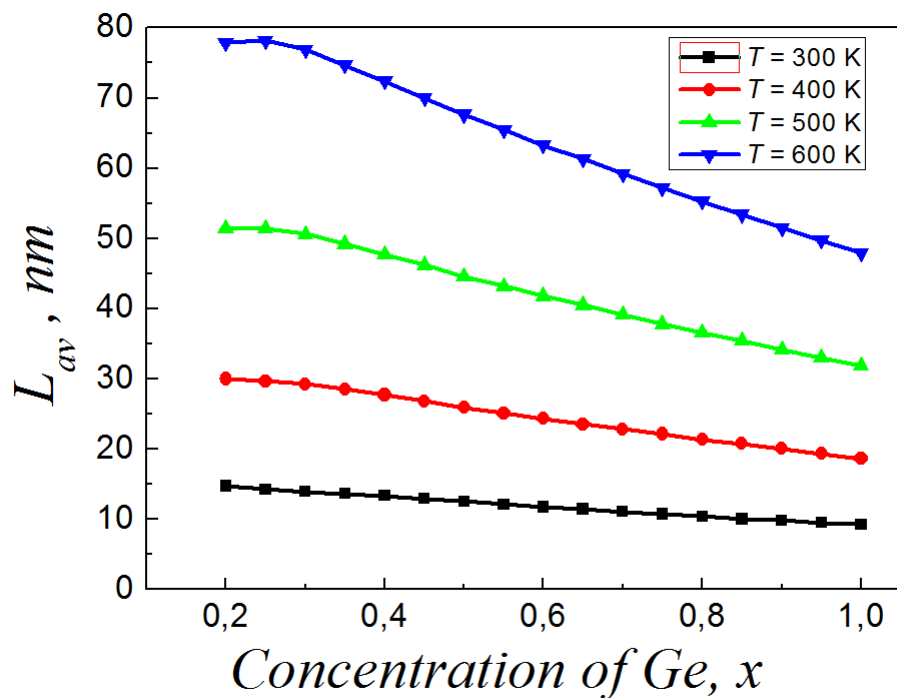


Рисунок 3.16 – Зависимость среднего размера квантовых точек в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ от состава в температурном интервале $T = 400\text{--}600$ °С ($V = 0.07$ МС/с).

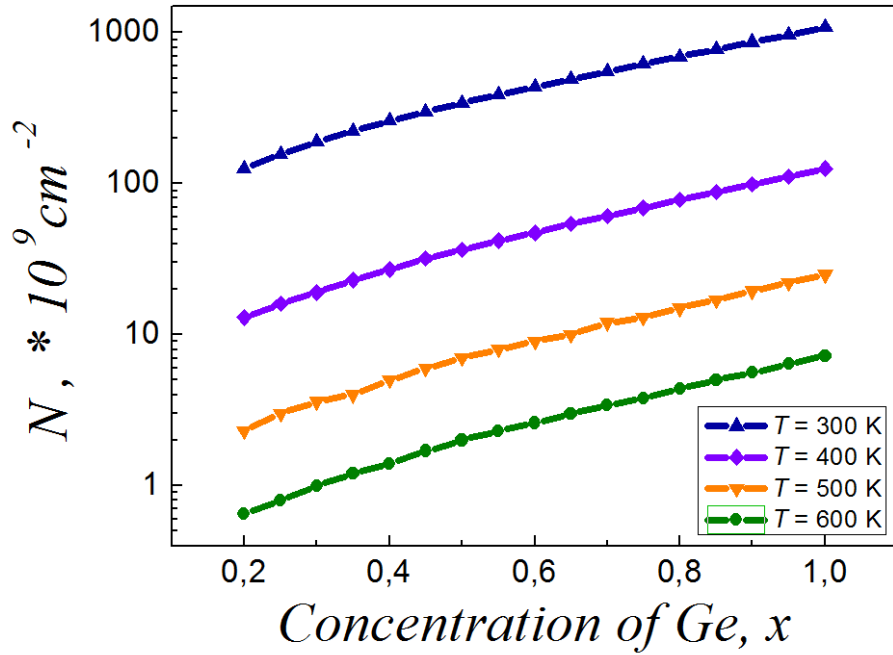


Рисунок 3.17 – Зависимость поверхностной плотности квантовых точек в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ от состава в температурном интервале $T = 400\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($V = 0.07 \text{ MC/c}$).

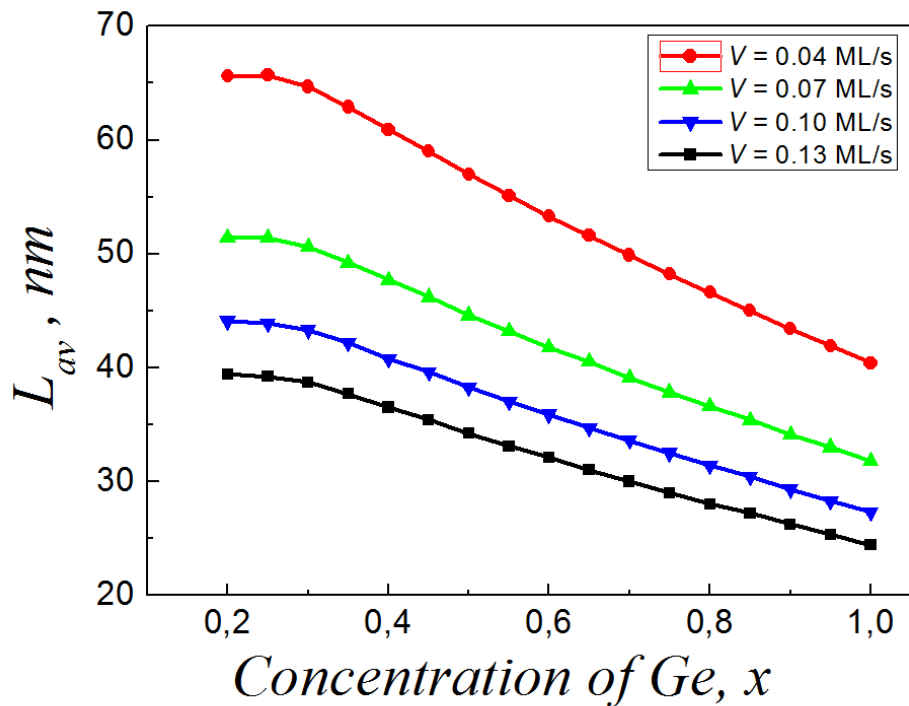


Рисунок 3.18 – Зависимость среднего размера квантовых точек в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ от состава в интервале скоростей зарождения $V = 0.04\text{--}0.13 \text{ MC/c}$ при температуре $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

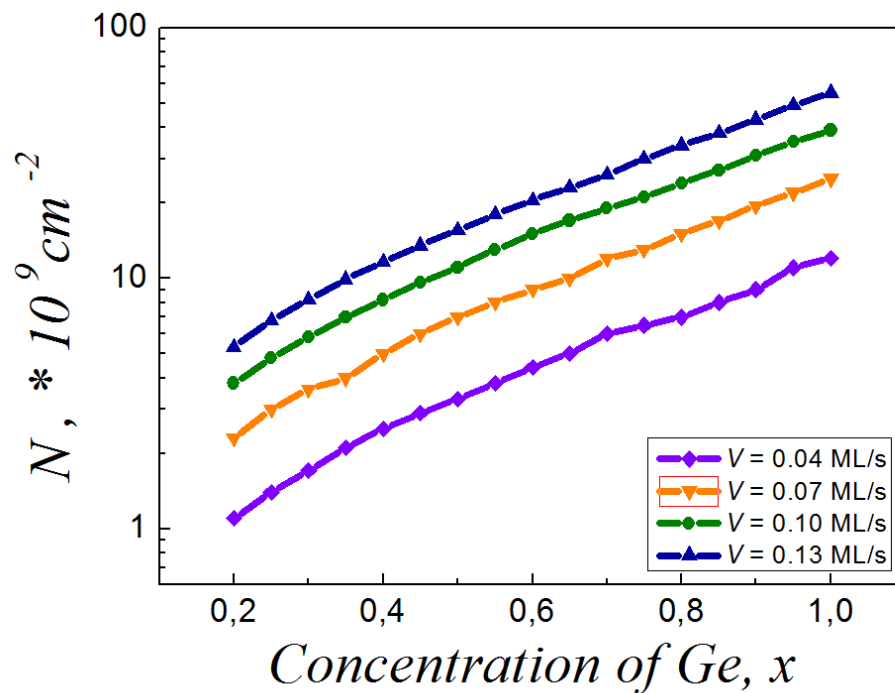


Рисунок 3.19 – Зависимость поверхностной плотности квантовых точек в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ от состава в интервале скоростей зарождения $V = 0.04\text{--}0.13 \text{ ML/s}$ при температуре $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рисунке 3.20 приводятся рассчитанные функции распределения квантовых точек по размерам для различных составов x в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

В соответствии с рисунком 3.20 средний размер и дисперсия квантовых точек по размерам увеличиваются с уменьшением доли германия в потоке. При этом наблюдается согласие рассчитанных зависимостей с экспериментальными данными по среднему размеру квантовых точек в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ при $x = 1.0, 0.6$ и 0.4 из работ [158, 165, 166].

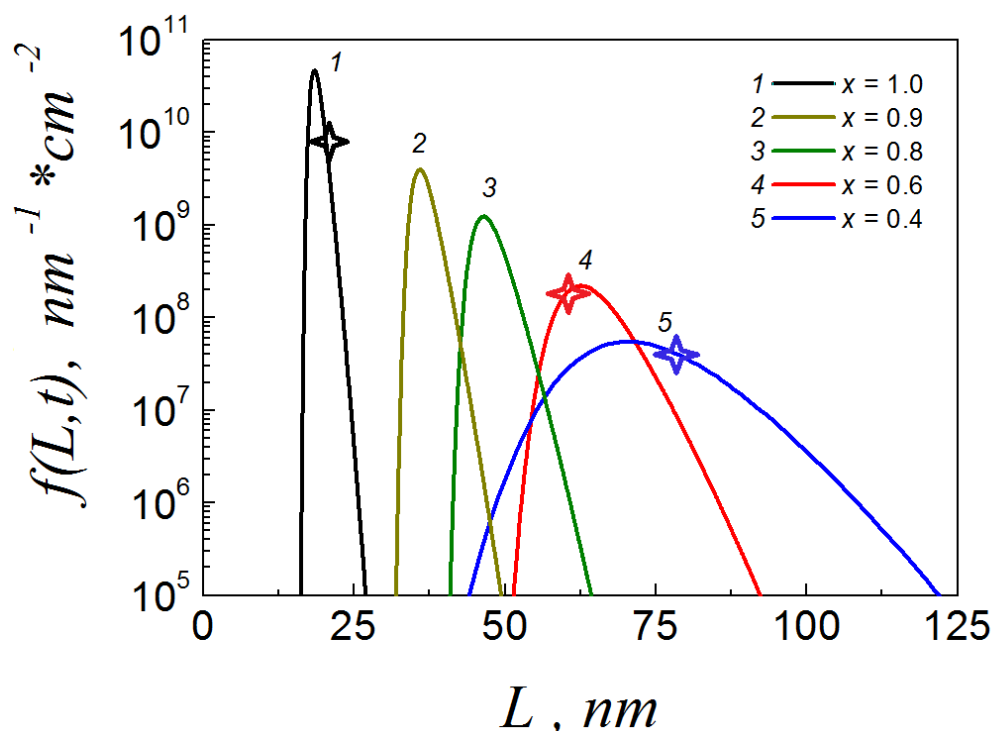


Рисунок 3.20 – Функция распределения квантовых точек по размерам в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ для различных составов при температуре $T = 600^\circ\text{C}$ и экспериментальные данные по среднему размеру квантовых точек в этой системе при $x = 1,0, 0,6$ и $0,4$ из работ [158, 165, 166].

3.4 Температурная зависимость критической толщины перехода к трехмерному росту в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Sn}/\text{Si}$

Известно, что тонкий слой олова при осаждении германия на поверхность кремния выступает в качестве сурфактанта [167–171]. При этом олово сегрегирует к поверхности кремния и германия и увеличивает подвижность адатомов на поверхности подложки. Поэтому для случая осаждения слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на поверхность кремния с предварительно нанесенным слоем олова толщиной 0,5–1 МС необходимо дополнительно учесть увеличение коэффициента диффузии атомов растущего слоя на поверхности подложки с оловом.

Этот вопрос в литературе освещается слабо, однако в работе [172] показывается, что коэффициент диффузии Ge на кремнии в присутствии олова толщиной 1 МС увеличивается на 4 порядка. В связи с этим в настоящей работе

для расчета критической толщины перехода в системе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Sn}/\text{Si}$ мы использовали два значения для коэффициента диффузии адатомов по поверхности: $D = D_0 \cdot 10^2$ и $D = D_0 \cdot 10^4$, где D_0 – коэффициент диффузии адатомов на чистой поверхности кремния.

Кроме того, известно, что в присутствии сурфактантов изменяются поверхностные энергии веществ. Для случая тонкого слоя олова на поверхности кремния экспериментальные данные свидетельствуют о том, что поверхностная энергия слегка уменьшается [167, 168], но точная величина этого уменьшения неизвестна.

Экспериментально установлено, что при напылении олова толщиной $\sim 0,5\text{--}1$ МС критическая толщина перехода для случая осаждения чистого германия уменьшается от ≈ 5 МС, характерных для чистой поверхности кремния, до ≈ 4 МС в присутствии олова [167–170]. Расчеты по приведенным выше формулам дают для критической толщины перехода к трехмерному росту в системе $\text{Ge}/\text{Sn}/\text{Si}$ значения $h_c = 4,3$ МС и $h_c = 4,0$ МС для указанных выше коэффициентов диффузии соответственно, что очень хорошо совпадает с экспериментальными данными.

На рисунках 3.21 и 3.22 приводятся рассчитанные зависимости критической толщины от состава x в системе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$ для двух указанных значений коэффициентов диффузии при различных температурах из интервала $T = 300\text{--}700$ °С.

Из рисунков 3.21 и 3.22 видно, что качественно поведение кривых соответствует случаю осаждения на чистую поверхность кремния, но для любого состава x критическая толщина перехода в присутствии олова уменьшается.

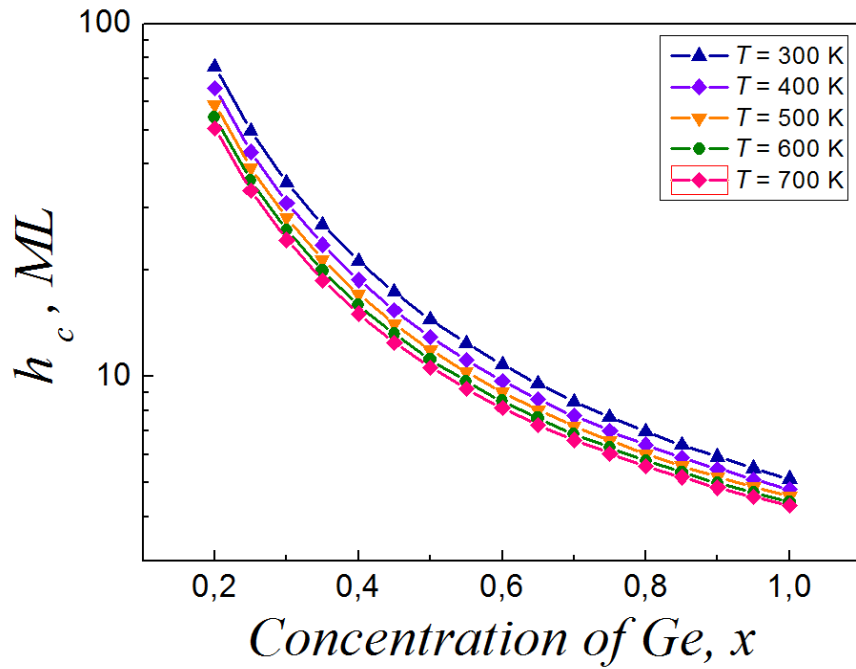


Рисунок 3.21 – Критическая толщина перехода к трехмерному росту в присутствии олова (в предположении увеличения коэффициента диффузии на два порядка).

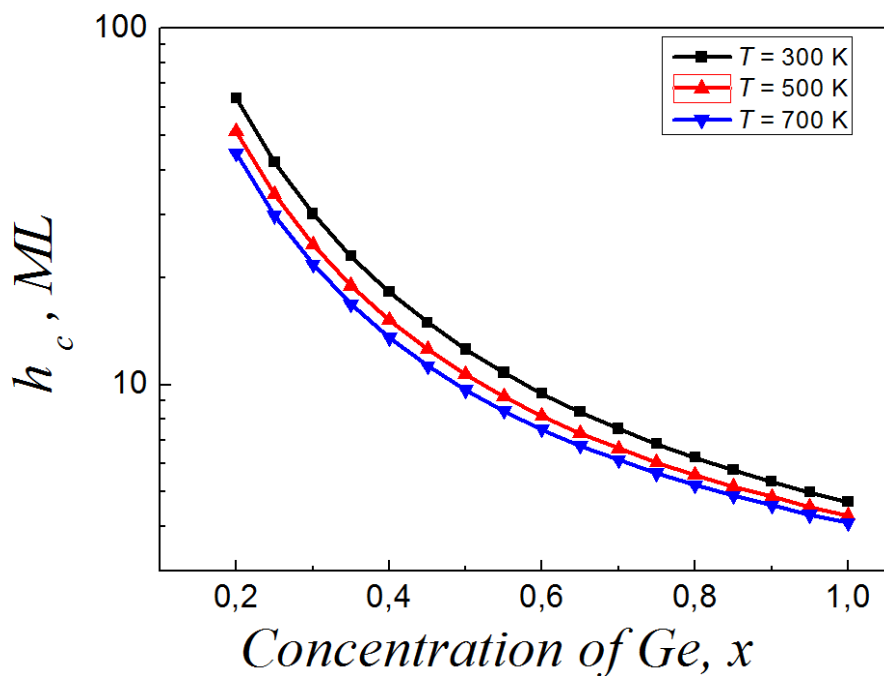


Рисунок 3.22 – Критическая толщина перехода к трехмерному росту в присутствии олова (в предположении увеличения коэффициента диффузии на четыре порядка).

В литературе имеется мало данных по значениям критической толщины перехода в присутствии олова в системе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$ для различных составов. На рисунке 3.23 приводятся рассчитанные и экспериментальные [167] значения критической толщины перехода к трехмерному росту в системе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$.

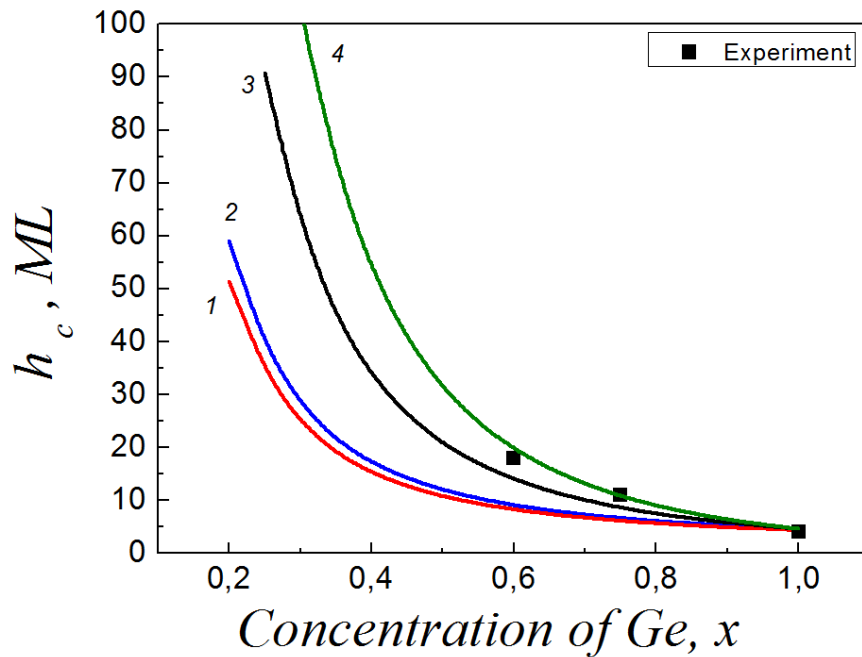


Рисунок 3.23 – Сравнение рассчитанных величин критической толщины перехода к трехмерному росту в присутствии олова в предположении увеличения коэффициента диффузии на два и на четыре порядка (кривые 1 и 2) и в предположении уменьшения поверхностной энергии подложки на 100 и 200 эрг/см² (кривые 3 и 4 соответственно) с экспериментальными значениями [167] для различных составов x .

В расчетах предполагалось, что коэффициент диффузии адатомов по поверхности подложки в присутствии олова увеличивается на два и на четыре порядка (кривые 1 и 2), а поверхностная энергия кремния уменьшается на 100 и 200 эрг/см² (кривые 3 и 4 соответственно).

Сравнение с имеющимися данными свидетельствует о том, что предсказания теории хорошо соответствуют эксперименту и качественно

правильно описывают поведение критической толщины при изменении состава, особенно в предположении уменьшения поверхностной энергии кремния на 200 эрг/см^2 . Некоторое различие в полученных величинах может быть вызвано небольшими вариациями в температуре и скорости роста, различием в методиках определения величины h_c . Кроме того, очевидно изменение энергетических параметров системы в присутствии олова, и этот вопрос требует своего дальнейшего экспериментального и теоретического исследования.

Выводы к Главе 3

Таким образом, в данной главе построена кинетическая модель формирования квантовых точек германия на кремнии различной формы, учитывающая вклад дополнительных ребер в изменение свободной энергии при образовании островка. Проведенные с использованием описанной модели расчеты показывают, что средний размер и поверхностная плотность квантовых точек в массиве монотонно зависят от отношения длины основания к его стороне и не существует выделенной геометрии квантовых точек, которая предсказывалась моделью, не учитывающей этого вклада.

Кроме того, в данной главе построена теоретическая модель для определения зависимостей критической толщины перехода по Странскому–Крастанову от состава x в системах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$ для различных температур. Описанная модель также позволяет рассчитывать поверхностную плотность и функцию распределения по размерам трехмерных островков в этих системах. И, несмотря на то, что в литературе имеется очень ограниченное количество экспериментальных данных по критической толщине перехода от двумерного к трехмерному росту в системах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$ и по характеристикам массивов формируемых в этих системах трехмерных островков, результаты расчетов демонстрируют хорошее совпадение с имеющимися экспериментами. Более того, полученные выражения позволяют объяснить экспериментально наблюдаемые температурные зависимости критической толщины при различном содержании германия.

Глава 4. Оптимизация условий синтеза наногетероструктур с квантовыми точками Ge/Si для оптоэлектронных приборов

Характеристики оптоэлектронных устройств на основе наногетероструктур с квантовыми точками (обнаружительная способность для фотоприемников и коэффициент полезного действия для солнечных элементов) напрямую зависят от параметров квантовых точек: поверхностной плотности, среднего размера в плоскости основания и разброса их по размерам. В то же время, основным методом получения массивов квантовых точек на сегодняшний день является их самоорганизация в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии. В связи с этим, управлять параметрами формирующихся таким образом островков можно лишь косвенно, контролируя условия роста: температуру подложки и скорость осаждения германия.

Несмотря на ведущиеся в последние двадцать лет интенсивные исследования, многие важные особенности перехода к трехмерному росту в системе Ge/Si(100) остаются неясными, что связано со сложностью и неоднозначностью влияния упругих напряжений на протекание атомных процессов роста, таких как, например, поверхностная диффузия, образование зародышей и рост островков. Поэтому большинство усилий экспериментаторов направлено на оптимизацию ростовых процессов, ориентации подложки, последовательности слоев и т. д. с целью достижения высокой степени упорядоченности и уменьшения разброса по размерам, так как именно это обеспечивает наилучшие условия для проявления квантовых эффектов.

Цель данной главы – теоретически определить оптимальные с точки зрения дальнейшего приборного применения ростовые условия для создания фотоприемников с наиболее высокой обнаружительной способностью и солнечных элементов с максимальным коэффициентом полезного действия.

4.1 Шумовые и сигнальные характеристики фотодетекторов с квантовыми точками

Принципы работы инфракрасного фотодетектора с квантовыми точками аналогичны принципам работы инфракрасного фотодетектора с квантовыми ямами. Отличие состоит лишь в том, что в квантовой точке носитель ограничен в своем движении во всех трех направлениях [173]. Ожидается, что благодаря этому ограничению фотодетекторы с квантовыми точками могут обеспечивать лучшие рабочие характеристики, а именно более высокие рабочие температуры (благодаря большим временам жизни носителей), низкий темновой ток и высокий коэффициент фотоэлектрического усиления [174], что, в конечном счете, выливается в высокие чувствительность и обнаружительную способность [175]. Кроме того, благодаря иным правилам отбора при поглощении света в фотоприемниках с квантовыми точками становится возможным поглощение падающего излучения, поляризованного по нормали к слоям квантовых точек.

Механизм детектирования излучения фотоприемниками на квантовых точках основан внутризонном фотовозбуждении носителей заряда из связанного состояния в квантовой точке в континуум свободных состояний над ней. Возбужденные таким образом носители движутся к коллектору в электрическом поле, создаваемом приложенным внешним напряжением смещения, и возникает фототок [123].

Основными источниками шумов фотодетекторов с квантовыми точками являются генерационно-рекомбинационный шум, тепловой шум (шум Джонсона–Найквиста) и шум, вызванный флуктуациями фонового излучения [176–178]. Поэтому полный шумовой ток фотоприемника с квантовыми точками I_n в общем случае может быть записан как

$$I_n^2 = I_{ng-r}^2 + I_{nJ}^2 + I_{nb}^2, \quad (4.1)$$

где I_{ng-r} – ток шума, вызванный генерационно-рекомбинационными процессами в полупроводнике, I_{nJ} – джонсоновский шумовой ток и I_{nb} – шумовой ток, обусловленный носителями, возбуждаемыми фоновым излучением.

Рассмотрим каждое слагаемое в выражении (4.1) более подробно.

Генерационно-рекомбинационный шум является основным в фоторезисторах. Он обусловлен флуктуациями скоростей тепловой генерации и рекомбинации свободных носителей заряда в полупроводнике, то есть флуктуациями средней концентрации носителей тока [176]. Для случая фотодетекторов с квантовыми точками генерационно-рекомбинационный шумовой ток может быть записан в следующем виде [178]:

$$I_{ng-r}^2 = 4qg_n I_d \Delta f, \quad (4.2)$$

где q – заряд электрона, I_d – темновой ток фотодетектора, g_n – коэффициент усиления шума, Δf – полоса пропускания (эквивалентная ширина полосы частот) усилителя (схемы регистрации, измерительного тракта) [179].

Может быть показано, что коэффициент усиления шума g_n фотоприемника на квантовых точках связан с другой важной величиной – вероятностью захвата носителей заряда p_c обратно в квантовую точку [178]:

$$g_n = \frac{1}{n_{QD} p_c F_F}. \quad (4.3)$$

Здесь n_{QD} – число слоев с квантовыми точками. Вероятность захвата носителей заряда p_c обычно величина, много меньшая единицы.

Выражение (4.3) аналогично выражению для фотоприемников с квантовыми ямами за исключением появления в знаменателе степени заполнения F_F , характеризующей эффективную концентрацию квантовых точек в слоях и появляющуюся из-за дискретности слоев квантовых точек. Степень заполнения F_F

пропорциональна кубическому корню из объема квантовой точки (то есть характерному размеру островка) и обратно пропорциональна среднему расстоянию между квантовыми точками [180]:

$$F_F = \frac{\sqrt[3]{V}}{s}. \quad (4.4)$$

Характерное расстояние между островками, в свою очередь, равно

$$s = \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (4.5)$$

где N – поверхностная плотность квантовых точек.

Обычно степень заполнения F_F имеет величину порядка 0,1–0,6 единиц [178, 181, 182].

Плотность темнового тока через фотоприемник с квантовыми точками j_d , неизбежно существующего в устройстве из-за тепловой генерации носителей, может быть записана в следующем виде [183]:

$$j_d = qvn_{3D}, \quad (4.6)$$

где v – скорость дрейфа носителей заряда, а n_{3D} – их объемная плотность в барьерном слое, которую можно оценить по обобщенной формуле

$$n_{3D} = 2 \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T} \right). \quad (4.7)$$

Здесь m^* – эффективная масса носителей заряда в барьере, E_a – энергия активации, которая равна энергетическому расстоянию между краем барьерного

слоя и уровнем Ферми в квантовой точке. При повышении температуры или увеличении напряжения смещения необходимо также учитывать процессы туннелирования носителей из квантовых точек в барьерный слой через треугольный потенциальный барьер в приложенном поле смещения, что изменяет величину энергии активации E_a [184, 185].

Второе слагаемое в выражении (4.1) отвечает за тепловой шум Джонсона–Найквиста и может быть записано в традиционной форме как

$$I_{nj}^2 = \frac{4kT\Delta f}{R}, \quad (4.8)$$

где R – дифференциальное сопротивление фотодетектора с квантовыми точками, которое может быть найдено из наклона кривых тока на графике темновой вольт-амперной характеристики.

Джонсоновский шумовой ток присущ всем резистивным материалам, включая полупроводники. Этот тип шумов обусловлен тепловым движением носителей заряда в полупроводнике. Он наблюдается даже в отсутствие электрического смещения и проявляется в виде флуктуаций напряжения или тока [176]. Однако в типичных фотоприемниках с квантовыми точками тепловой шум незначителен и может оказывать влияние на работу детектора только в области очень малых напряжений смещения. С увеличением приложенного к фотоприемнику напряжения шумовой ток детектора, вызванный генерационно-рекомбинационными процессами, возрастает значительно быстрее, чем тепловой шум и является определяющим в работе детектора [178].

Наконец, последнее слагаемое в выражении (4.1) представляет собой шумовой ток, появляющийся за счет флуктуаций числа носителей заряда, которые возбуждаются излучением фона. В общем виде этот ток может быть записан следующим образом [176]:

$$I_{nb}^2 = 4q^2 g_n \eta \Phi_b A_d \Delta f, \quad (4.9)$$

где η – квантовая эффективность фотодетектора, Φ_b – плотность потока фоновых фотонов, A_d – площадь фоточувствительной области приемника.

Рассмотрим теперь сигнальные характеристики фотоприемников с квантовыми точками. При падении на фотодетектор потока фотонов с плотностью Φ число поглощенных и преобразованных в фотовозбужденные носители заряда фотонов равно $\eta\Phi$. Тогда фототок такого детектора определяется плотностью потока фотонов сигнального излучения Φ и квантовой эффективностью η [176]:

$$I_{ph} = q g_{ph} \eta \Phi A_d, \quad (4.10)$$

где g_{ph} – коэффициент фотоэлектрического усиления.

Коэффициент фотоэлектрического усиления представляет собой число протекающих в электрической цепи носителей заряда, приходящееся на каждый поглощенный сигнальный фотон. Величину коэффициента фотоэлектрического усиления можно определить как отношение времени жизни носителей заряда τ_c к времени пролета носителей через фотоприемник τ_t [178]:

$$g_{ph} = \frac{\tau_c}{\tau_t}. \quad (4.11)$$

Фотоэлектрическое усиление определяется свойствами фотодетектора. В фотодиодах обычно $g_{ph} = 1$, тогда как в фоторезисторах $g_{ph} \neq 1$ [176]. В фотоприемниках на квантовых точках коэффициент фотоэлектрического усиления может быть значительно выше единицы и достигать величины порядка нескольких тысяч [178, 181, 182, 186–188].

По аналогии с фотоприемниками на квантовых ямах коэффициент фотоэлектрического усиления для фотодетекторов с квантовыми точками может

быть выражен через вероятность захвата носителей в квантовую точку с использованием понятия степени заполнения [178]:

$$g_{ph} = \frac{1 - p_c/2}{n_{QD} p_c F_F}. \quad (4.12)$$

В отличие от традиционных однородных полупроводниковых фотодетекторов коэффициент фотоэлектрического усиления g_{ph} (4.12) и коэффициент усиления шума g_n (4.3) фотоприемника с квантовыми точками не равны друг другу, что объясняется существенной неоднородностью структуры фотодетектора [178]. Кроме того, обе эти величины могут зависеть от напряжения смещения, приложенного к детектору [176].

Другой важной величиной, характеризующей работу фотоприемников на квантовых точках, является их токовая чувствительность R_i . Она определяется как величина фотосигнала на выходе фотодетектора, приходящаяся на единицу падающей мощности:

$$R_i = \frac{I_{ph}}{P}. \quad (4.13)$$

Если положить, что $P = \Phi A_d h\nu$ – мощность падающего монохроматического излучения с частотой ν , то с использованием выражения (4.10) чувствительность фотоприемника по току можно записать в виде:

$$R_i = \frac{q g_{ph} \eta}{h\nu}. \quad (4.14)$$

Следующей характеристикой является пороговая мощность фотодетектора $P_{пор}$, или мощность, эквивалентная шуму (NEP, от англ. *noise equivalent power*), которая определяется как мощность падающего излучения, создающая в

детекторе ток сигнала, равный току шума (говорят, что при этом отношение сигнал–шум в фотоприемнике равно единице) [177]. Пороговая мощность фотоприемника связывает между собой шумовые и сигнальные характеристики детектора и может быть найдена как

$$P_{nop} = \frac{I_n}{R_i}. \quad (4.15)$$

И, наконец, очень удобной величиной для сравнения различных фотоприемников является величина удельной обнаружительной способности D^* , не зависящая ни от площади фоточувствительной области, ни от эквивалентной полосы частот, и равная [177]

$$D^* = \frac{\sqrt{A_d \Delta f}}{P_{nop}}. \quad (4.16)$$

Объединяя формулы (4.14)–(4.16) для удельной обнаружительной способности фотоприемника на квантовых точках можно записать:

$$D^* = \frac{qg_{ph}\eta}{h\nu} \frac{\sqrt{A_d \Delta f}}{I_n}, \quad (4.17)$$

где величина тока шума I_n находится из выражения (4.1).

4.2 Предельные характеристики фотоприемников с квантовыми точками германия на кремнии (в режиме ограничения фоновым излучением)

Известно, что предельные характеристики инфракрасных фотодетекторов соответствуют случаю их работы в режиме ограничения флуктуациями фонового излучения, или в режиме ограничения фотонным шумом (так называемый BLIP-режим, от англ. *background limited performance*). Этот фундаментальный режим ограничения рабочих характеристик очень удобен для сравнения различных типов фотодетекторов [180, 189]. В BLIP-режиме шумовой ток полностью определяется третьим слагаемым в выражении (4.1) и обусловлен флуктуациями числа носителей, возбужденных внешним фоновым излучением. Темновой ток I_d и обнаружительная способность D^* инфракрасных фотодетекторов с квантовыми точками, работающих в режиме ограничения флуктуациями фонового излучения, определяются следующими выражениями [180, 123]:

$$I_d = q\sqrt{2GA_d\Delta f}, \quad (4.18)$$

$$D^* = \frac{\eta}{qh\nu\sqrt{2G}}. \quad (4.19)$$

Здесь η – внешняя квантовая эффективность детектора, q – заряд электрона, h – постоянная Планка, ν – частота падающего излучения, G – скорость термической генерации носителей заряда, определяемая выражением

$$G = \frac{n_{th}}{\alpha\tau}, \quad (4.20)$$

где n_{th} – концентрация термически генерированных носителей заряда, α – коэффициент поглощения материала фотоприемника, τ – время жизни носителей заряда.

Если полосу поглощения одной квантовой точки в случае оптического перехода между основным и возбужденным связанными состояниями можно описать гауссовым распределением с полушириной σ_{QD} , то для реального ансамбля квантовых точек, вследствие неизбежной дисперсии по размерам, происходит неоднородное уширение спектра поглощения, а полуширина полосы поглощения σ_{ens} становится значительно большей, $\sigma_{ens} > \sigma_{QD}$. Коэффициент поглощения в таком случае можно описать формулой

$$\alpha(h\nu) = AF_F \frac{n_1 \sigma_{QD}}{N \sigma_{ens}} \exp\left[-\frac{(h\nu - E_G)^2}{\sigma_{ens}^2}\right], \quad (4.21)$$

где A – максимум коэффициента поглощения, n_1 – поверхностная концентрация носителей заряда в основном состоянии квантовой точки, N – поверхностная плотность квантовых точек, $E_G = E_2 - E_1$ – энергия оптического перехода между основным и возбужденным состояниями квантовой точки. Отношение $\sigma = \sigma_{ens} / \sigma_{QD}$ в (4.21) определяет уменьшение максимального значения коэффициента поглощения из-за неоднородного уширения энергетических уровней ансамбля квантовых точек [180].

Тогда для скорости тепловой генерации носителей из (4.20) и (4.21) получим формулу:

$$G = \frac{\sigma}{AF_F t n_1} \frac{N(N - n_1)}{\tau}, \quad (4.22)$$

где t – толщина фотоприемника в направлении, перпендикулярном к направлению распространения падающего излучения, а концентрация носителей заряда n_1 определяется с помощью функции распределения Ферми [180].

Комбинируя выражения (4.19) и (4.22), получим для удельной обнаружительной способности фотоприемника на квантовых точках,

работающего в режиме ограничения флуктуациями фонового излучения следующее выражение:

$$D^* = \frac{\eta}{qh\nu} \left[\frac{2\sigma}{AF_F t} \frac{N(N-n_1)}{n_1 \tau} \right]^{-1/2}. \quad (4.23)$$

Зависимость энергии основного состояния квантовой точки от ее размера довольно хорошо описывается прямой линией [190], поэтому в дальнейшем будем считать, что полуширина полосы поглощения σ_{ens} пропорциональна разбросу квантовых точек по размерам δL [99].

Оставляя в выражении (4.23) только те параметры, которые определяются условиями выращивания квантовых точек, получим [191]:

$$D^* \propto \sqrt{\frac{L_{av} \sqrt{N}}{\delta L}}. \quad (4.24)$$

В этом выражении за L_{av} обозначен средний размер квантовых точек в плоскости основания.

На основе выражения (4.24) можно оценить ростовые условия, благоприятные для создания фотоприемников инфракрасного диапазона на основе наноструктур кремния с квантовыми точками германия [191].

При численном моделировании зависимостей δL и N от условий роста использовалась подробно описанная в предыдущих главах кинетическая модель расчета параметров квантовых точек германия на кремнии, которая основана на обобщении классической теории зародышеобразования и позволяет определить температурные зависимости поверхностной плотности квантовых точек и функции плотности распределения островков по размерам для различных скоростей роста. Для расчета кинетики формирования квантовых точек сначала определялись термодинамические параметры системы, такие как свободная

энергия образования островка и равновесная толщина смачивающего слоя. При этом учитывалось изменение свободной энергии за счет релаксации упругих напряжений, увеличения площади граней островка и уменьшения притяжения атомов к подложке. В этом случае изменение свободной энергии ΔF при переходе i атомов из смачивающего слоя в островок может быть записано в виде

$$\Delta F(i) = Ai^{2/3} - B\zeta i, \quad (4.25)$$

где $\zeta = h / h_{eq} - 1$ – перенапряжение смачивающего слоя, h – толщина смачивающего слоя германия, A и B – параметры, зависящие от температуры и термодинамических свойств материала и характеризующие увеличение поверхностной энергии и релаксацию упругих напряжений соответственно. Равновесная толщина h_{eq} определяется выражением

$$h_{eq} = d_0 \ln \left(\frac{\Psi_0}{d_0(1-Z)\lambda\varepsilon_0^2} \right), \quad (4.26)$$

где d_0 – высота монослоя, Ψ_0 – плотность энергии смачивания, Z – коэффициент релаксации упругой энергии, λ – коэффициент упругости, ε_0 – рассогласование решеток. Физический смысл h_{eq} состоит в том, что при $h > h_{eq}$ образование островков становится энергетически выгодным.

Затем вычислялись скорость зарождения кластеров, поверхностная плотность квантовых точек, скорость поступления атомов в островок и функция распределения квантовых точек по размерам (подробности см. в главах 2 и 3). Функция распределения квантовых точек $f(L)$ по размерам L в этом случае описывается формулой [98, 191]

$$f(L) = \frac{2L}{(\alpha_g l_0)^2} \frac{2\Delta F(\zeta_c) \tau_{inc}}{\zeta_c^2 t_{eq}} N \exp \left[\frac{2\Delta F(\zeta_c) \tau_{inc}}{\zeta_c^2 t_{eq}} \frac{L_{av}^2 - L^2}{(\alpha_g l_0)^2} - e^{\frac{2\Delta F(\zeta_c) \tau_{inc}}{\zeta_c^2 t_{eq}} \frac{L_{av}^2 - L^2}{(\alpha_g l_0)^2}} \right], \quad (4.27)$$

где α_g – геометрический фактор, определяемый формой островка, l_0 – среднее расстояние между атомами на поверхности смачивающего слоя, $\zeta_c = h_c / h_{eq} - 1$ – перенапряжение смачивающего слоя, соответствующее критической толщине h_c , τ_{inc} – характерное время присоединения атомов к границе островка, t_{eq} – время роста смачивающего слоя равновесной толщины h_{eq} .

Функция распределения квантовых точек по размерам удовлетворяет следующему условию нормировки:

$$\frac{1}{N} \int_{L_{min}}^{L_{max}} f(L) dL = 1. \quad (4.28)$$

Длина волны, соответствующая максимуму поглощения фотодетектора, определяется средним размером квантовых точек в плоскости основания. Поэтому увеличения обнаружительной способности фотоприемников на основе массивов квантовых точек с заданным средним размером можно добиться только уменьшением разброса островков по размерам δL . Разброс по размерам оценивался как среднеквадратичное отклонение и вычислялся из функции распределения островков по размерам по формуле

$$\delta L = \sqrt{\frac{1}{N} \int_{L_{min}}^{L_{max}} (L - L_{av})^2 f(L) dL}, \quad (4.29)$$

где L_{min} и L_{max} – минимальный и максимальный размеры островков, наблюдаемые в ансамбле.

Расчет проводился для массивов квантовых точек со средними размерами 10, 15 и 20 нм [191]. Так как средний размер квантовых точек является функцией температуры и скорости роста, при расчете зависимости дисперсии по размерам от температуры скорость роста выбиралась такой, чтобы обеспечить постоянство среднего размера. То есть с увеличением температуры соответствующим образом уменьшалась скорость роста. Таким образом, температура и скорость роста подбирались такими, чтобы средний размер квантовых точек не изменялся. На рисунках 4.1 и 4.2 приводятся полученные зависимости дисперсии по размерам δL и обнаружительной способности фотодетекторов с квантовыми точками от температуры роста.

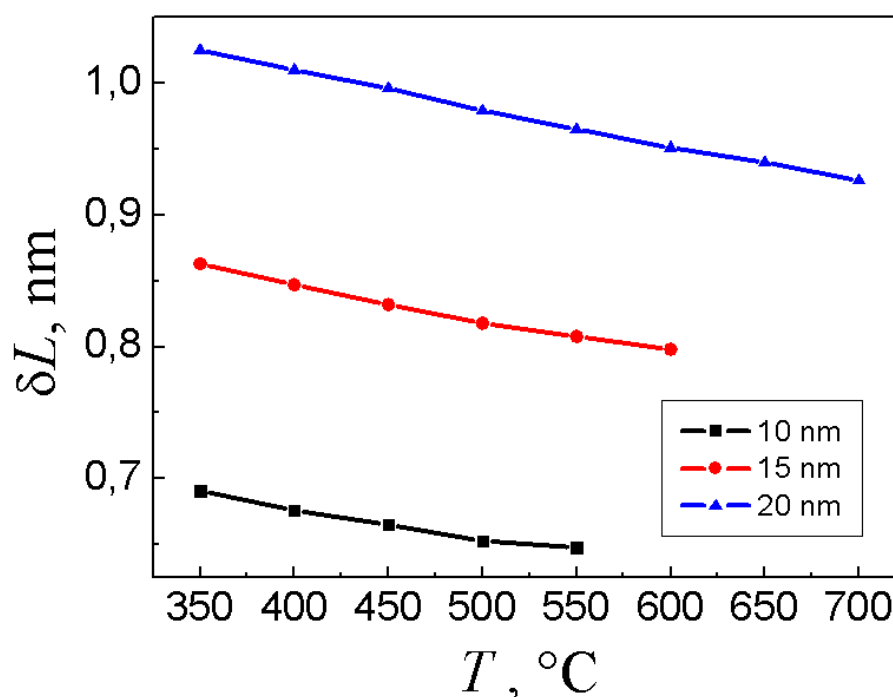


Рисунок 4.1 – Зависимость разброса по размерам квантовых точек от температуры роста для трех средних размеров: 10, 15 и 20 нм [191].

Из графиков видно, что с ростом температуры осаждения разброс по размерам уменьшается, соответственно, слегка возрастает значение обнаружительной способности, поэтому можно сделать вывод о том, что более высокие значения обнаружительной способности могут быть достигнуты в

фотоприемниках на основе наногетероструктур с квантовыми точками, выращенными при температуре 500 °С и выше и соответствующих высоких скоростях осаждения германия.

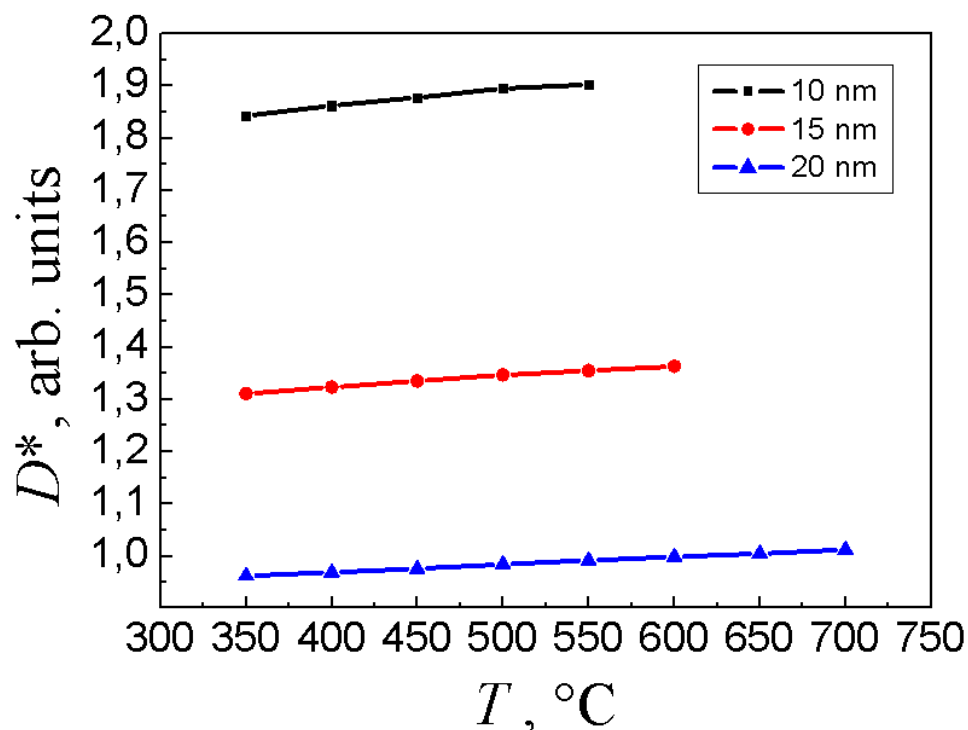


Рисунок 4.2 – Зависимость обнаружительной способности фотодетекторов от температуры роста квантовых точек для трех средних размеров: 10, 15 и 20 нм [191].

На рисунке 4.3 приводятся результаты расчета температурных зависимостей темнового тока фотоприемников с квантовыми точками германия на кремнии, работающих на длине волны $\lambda = 4$ мкм, для трех различных значений параметра $\sigma = 1, 10, 100$. Расчеты велись по формулам (4.18), (4.22). При расчетах использовались следующие значения величин для системы кремний–германий [180, 188]: $N = 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $L_{av} = 15 \text{ нм}$, $E_G = 0,3 \text{ эВ}$, $\tau = 1 \text{ нс}$, $\eta = 1$, $A_d = 10^{-2} \text{ см}^{-2}$. Для произведения At выбиралось значение, равное единице, что соответствует полному поглощению всего падающего на фотоприемник излучения.

Из рисунка 4.3 видно, что темновой ток фотодетектора на квантовых точках увеличивается с ростом дисперсии островков по размерам в ансамбле квантовых точек. Этот факт еще раз подтверждает вывод о том, что для создания

эффективных фотоприемников на квантовых точках необходимо повышать однородность островков по размерам.

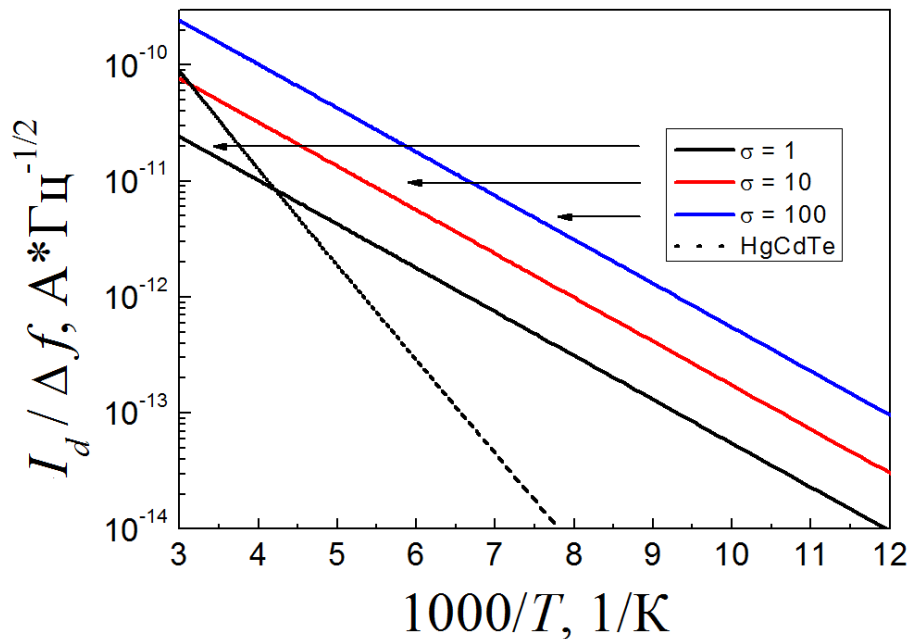


Рисунок 4.3 – Температурная зависимость темнового тока в единичной полосе частот $I_d / \Delta f$ для фотоприемников на основе квантовых точек германия на кремнии и объемного HgCdTe, работающих на длине волны 4 мкм.

На рисунке 4.4 приводятся результаты расчета температурных зависимостей предельной обнаружительной способности (4.23) фотоприемников с квантовыми точками германия на кремнии, работающих на длине волны $\lambda = 4$ мкм, для трех различных значений параметра $\sigma = 1, 10, 100$.

В соответствии с рисунком 4.4 предельная обнаружительная способность фотодетекторов на квантовых точках значительно возрастает с уменьшением разброса островков по размерам и с понижением температуры. Видно, что обнаружительная способность инфракрасного фотодетектора с квантовыми точками германия на кремнии при температуре 100 К на длине волны 4 мкм может достигать величины свыше $10^{12} \text{ Гц}^{1/2} \cdot \text{см}/\text{Вт}$. В реальных условиях из-за наличия темнового тока за счет тепловой эмиссии и туннельного прохождения носителей через барьер, а также за счет недостаточной однородности массива квантовых точек и наличия разного рода дефектов, нарушающих энергетическую

структуру, эта величина может значительно уменьшаться. Так, например, экспериментальные данные из работы [188] свидетельствуют о достижении в инфракрасных фотоприемных элементах на основе структур Ge/SiGe/Si с квантовыми точками Ge, работающих в интервале длин волн 3–5 мкм, величины обнаружительной способности вплоть до 10^{11} Гц^{1/2}·см/Вт.

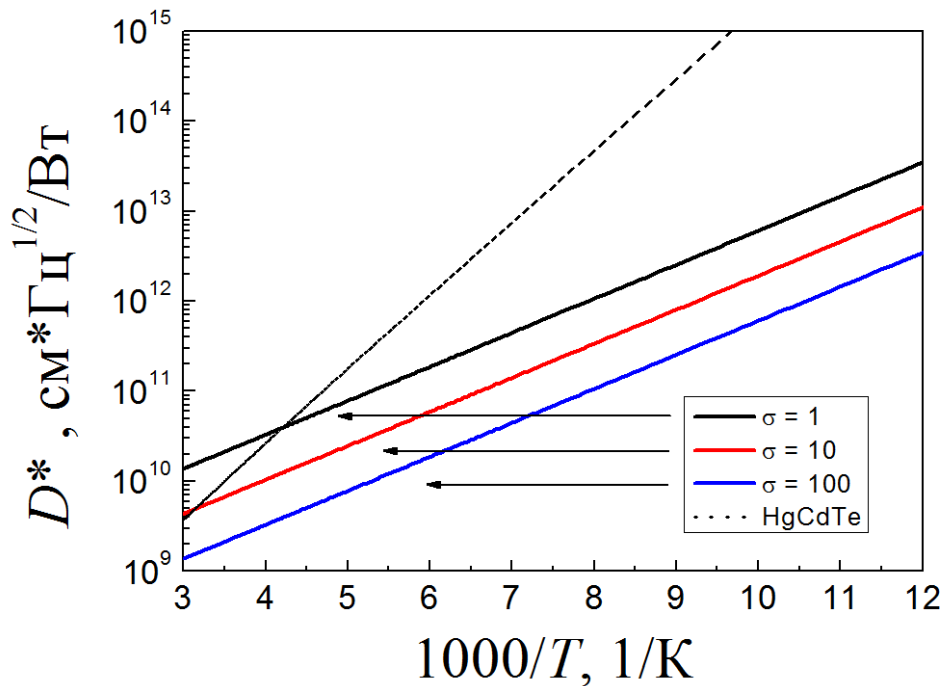


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость удельной обнаружительной способности D^* фотоприемников на основе квантовых точек германия на кремнии и объемного HgCdTe, работающих на длине волны 4 мкм.

На рисунках 4.3 и 4.4 для сравнения также приведены темновой ток и обнаружительная способность инфракрасного фотодетектора на основе объемного материала HgCdTe для той же длины волны излучения $\lambda = 4$ мкм, рассчитанные по результатам работы [189]. Из сравнения предельных характеристик различных типов фотодетекторов видно, что при достижении достаточно высокой степени однородности массива островков фотоприемники с квантовыми точками могут на равных конкурировать с фотоприемниками на основе объемного КРТ, а в области высоких рабочих температур даже превосходить их по обнаружительной способности.

4.3 Темновой ток и обнаружительная способность фотодетекторов в режиме ограничения генерационно-рекомбинационными шумами

Темновой ток фотодетектора – это ток, вызванный иными источниками, нежели фототок, обусловленный возбуждением носителей заряда падающим сигнальным излучением. Известно, что в фотодетекторах с квантовыми точками основными источником темнового тока является возбуждение носителей за счет тепловой эмиссии и туннелирования в присутствии электрического поля. В этом случае плотность темнового тока может быть оценена следующим выражением [192]:

$$j_d = 2q \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \mu F \left[1 + \left(\frac{\mu F}{v_s} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (4.30)$$

где q – заряд электрона, m^* – эффективная масса носителя в барьерном слое, k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, E_a – энергия активации, F – приложенное электрическое поле, μ – подвижность и v_s – максимальная скорость носителей.

Первые множители произведения, стоящего в правой части выражения (4.30):

$$n_{3D} = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (4.31)$$

определяют объемную плотность носителей заряда n_{3D} в фотодетекторе [193]. Последние же множители в (4.30) дают скорость дрейфа носителей заряда в приложенном электрическом поле F [194, 195]:

$$v = \mu F \left[1 + \left(\frac{\mu F}{v_s} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (4.32)$$

Энергия активации представляется в виде суммы вкладов от двух различных механизмов генерации носителей [193]:

$$E_a = E_{0,m} \exp(-F/F_0) + E_{0,n} - \alpha F, \quad (4.33)$$

где $E_{0,m}$ и $E_{0,n}$ – энергии активации при нулевом смещении для двух различных механизмов электронного транспорта – микроскопического и наноразмерного [196]. Энергия активации $E_{0,m}$ определяется как разность между уровнем Ферми и нижним энергетическим уровнем зоны проводимости барьерного слоя и соответствует процессу тепловой эмиссии. Энергия активации $E_{0,n}$ равна энергии ионизации квантовой точки и связана с туннелированием носителей через барьер. F_0 и α – подгоночные параметры, характеризующие скорости изменения энергий активации с напряжением [174].

Из-за неизбежного существования разброса по размеру между квантовыми точками в массиве, энергия активации за счет туннелирования будет меняться от точки к точке, и ее можно описать гауссовым распределением с дисперсией σ_E^2 . Величина σ_E описывает разброс в значениях энергии активации $E_{0,n}$, вызванный неоднородностью размеров островков. С учетом этого распределения среднюю плотность темнового тока фотодетектора с квантовыми точками можно записать в следующем виде [174]:

$$j_d = q\mu F \left[1 + \left(\frac{\mu F}{v_s} \right)^2 \right]^{-1/2} \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{E_{0,m} \exp(-F/F_0) + E_{0,n} - \alpha F - \sigma_E^2/2k_B T}{k_B T} \right) \operatorname{erfc}\left(-\frac{E_{0,n} - \sigma_E^2/2k_B T}{\sqrt{2}\sigma_E} \right). \quad (4.34)$$

Рассмотрим теперь влияние параметров ансамбля квантовых точек (среднего размера, поверхностной плотности и дисперсии функции распределения по размерам) на удельную обнаружительную способность D^* фотодетектора с квантовыми точками (4.17), где в качестве тока шума I_n возьмем генерационно-рекомбинационный шумовой ток (4.2) с плотностью темнового тока, определяемой выражением (4.34). В этом случае для удельной обнаружительной способности можно записать:

$$D^* = \frac{qg_{ph}\eta}{hv\sqrt{4qg_nj_d}}. \quad (4.35)$$

В результате, подставив (4.34) в (4.35), используя выражения для коэффициента фотоэлектрического усиления g_{ph} (4.12) и коэффициента усиления шума g_n (4.3) и сохраняя только те параметры, которые определяются условиями синтеза наноразмерных островков, получим:

$$D^* \propto \sqrt{\frac{L_{av}\sqrt{N}}{\exp\left[\frac{(E_L\delta L)^2}{2K_B T}\right]}}. \quad (4.36)$$

В этом выражении E_L – некая постоянная, характеризующая изменение положения энергетических уровней в квантовой точке с изменением ее размера:

$$E_L = \frac{dE}{dL}. \quad (4.37)$$

Здесь, как и прежде, мы считали, что разброс в значениях энергии активации σ_E пропорционален разбросу квантовых точек в массиве по

размерам δL [190]. Величина E_L по данным теоретических расчетов составляет ≈ 15 мэВ/нм при размере квантовой точки ≈ 15 нм [24].

Из анализа выражения (4.36) можно сделать вывод о том, что также как и в случае работы фотодетектора в режиме ограничения флуктуациями фонового излучения (см. параграф 4.2), удельная обнаружительная способность фотоприемника на квантовых точках при заданном среднем размере квантовых точек в ансамбле (определяемом требуемой длиной волны поглощения) увеличивается с ростом поверхностной плотности квантовых точек и с уменьшением разброса nanoостровков по размерам. Из сравнения выражений (4.24) и (4.36) видно, что в случае учета генерационно-рекомбинационных шумов фотоприемника зависимость его обнаружительной способности от однородности массива квантовых точек становится более резкой (экспоненциальный рост). Этот факт еще раз говорит о необходимости максимального увеличения однородности островков в массиве для достижения высоких рабочих характеристик фотодетекторов на квантовых точках.

Был произведен расчет темнового тока и обнаружительной способности для фоточувствительных структур на основе кремния с квантовыми точками германия. При расчетах использовались следующие значения параметров модели [173, 174, 188]: $E_{0,m} = 60$ мэВ, $E_{0,n} = 300$ мэВ, $F_0 = 4$ кВ/см, $\alpha = 2$ мэВ·см/кВ, $\mu = 1000$ см²/(В·с), $v_s = 10^7$ см/с, $m^* = 0,56m_e$, $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг.

Были построены зависимости темнового тока от температуры, напряжения смещения и величины разброса значений энергии активации процессов транспорта за счет туннелирования.

На рисунке 4.5 приводятся темновые вольт-амперные характеристики фотоприемника с квантовыми точками на основе наноструктур Ge/Si с перечисленными выше параметрами для различных рабочих температур и величины разброса энергий $\sigma_E = 10$ мэВ, что составляет приблизительно 3 % от полной энергии активации E_a при нулевом смещении.

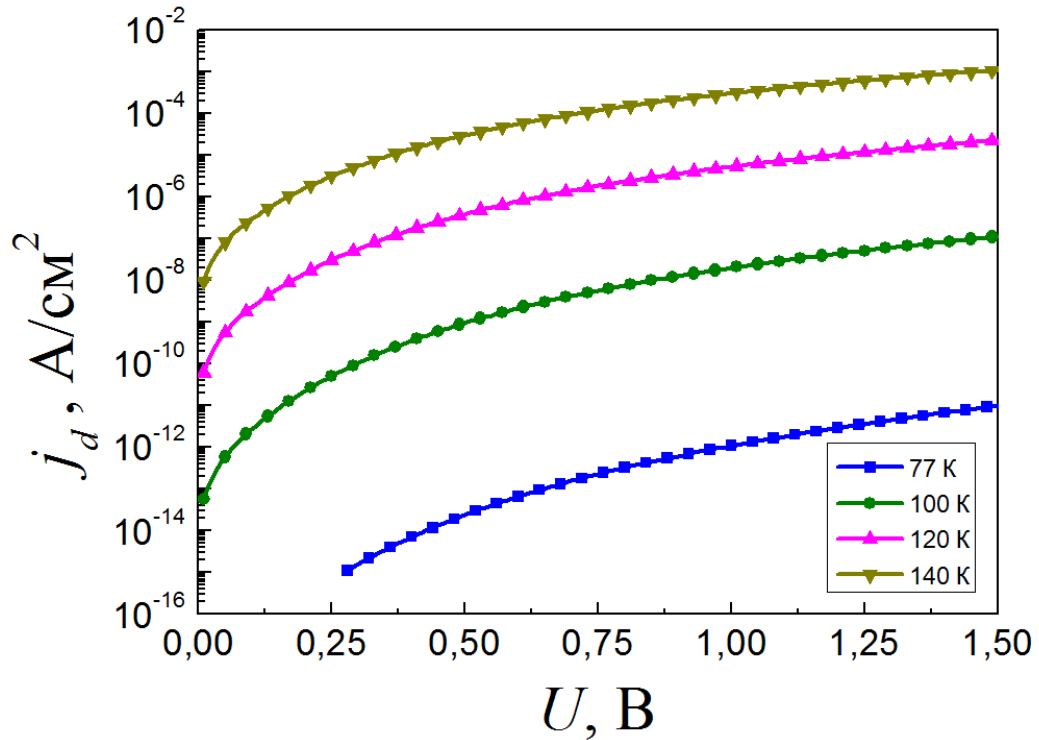


Рисунок 4.5 – Плотность темнового тока для фотоприемников на основе квантовых точек германия на кремнии как функция приложенного напряжения смещения U при $\sigma_E = 10$ мэВ и различных рабочих температурах T .

Из рисунка 4.5 видно, что в области малых напряжений смещения темновой ток резко возрастает с ростом приложенного электрического поля. Так, например, для рабочей температуры $T = 100$ К плотность темнового тока увеличивается от $5,9 \cdot 10^{-13}$ А/см² при $U = 0,05$ В до $9,4 \cdot 10^{-10}$ А/см² при $U = 0,5$ В. Затем (при напряжениях смещения $U > 0,5$ В), с ростом приложенного электрического поля темновой ток растет более плавно. Такое поведение кривых объясняется наличием двух механизмов возбуждения темновых носителей. В малых электрических полях доминируют процессы тепловой эмиссии, описываемые энергией активации $E_{0,m}$. С ростом приложенного напряжения повышается вероятность процессов ионизации квантовой точки, связанных с туннельным прохождением носителей заряда через барьер в сильных полях. Как бы то ни было, оба этих процесса неизменно сосуществуют в фотоприемниках на квантовых точках [174, 196].

На рисунке 4.6 приводятся температурные зависимости плотности темного тока фотоприемника с квантовыми точками на основе наноструктур Ge/Si с перечисленными выше параметрами для различных напряжений смещения U и величины разброса энергий $\sigma_E = 10$ мэВ.

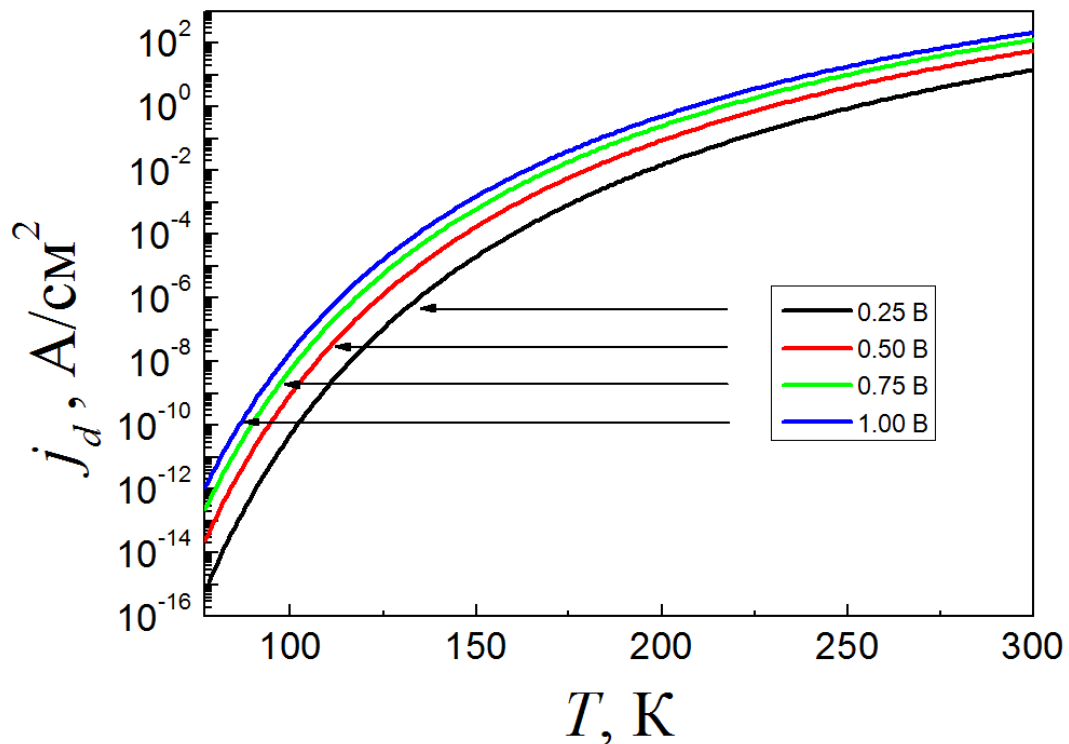


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости плотности темного тока для фотоприемников на основе квантовых точек германия на кремнии при $\sigma_E = 10$ мэВ и различных напряжениях смещения U .

В соответствии с рисунком 4.6 темновой ток фотодетектора очень сильно зависит от рабочей температуры. При температурах около 100 К плотность темного тока составляет величину порядка 10^{-9} А/см², а при комнатных температурах может достигать значений порядка десятков ампер на квадратный сантиметр.

На рисунке 4.7 изображена зависимость темного тока от величины разброса по энергиям активации процессов туннелирования носителей для фотоприемника на квантовых точках с модельными параметрами,

перечисленными выше, при напряжении смещения $U = 5$ В и различных рабочих температурах T .

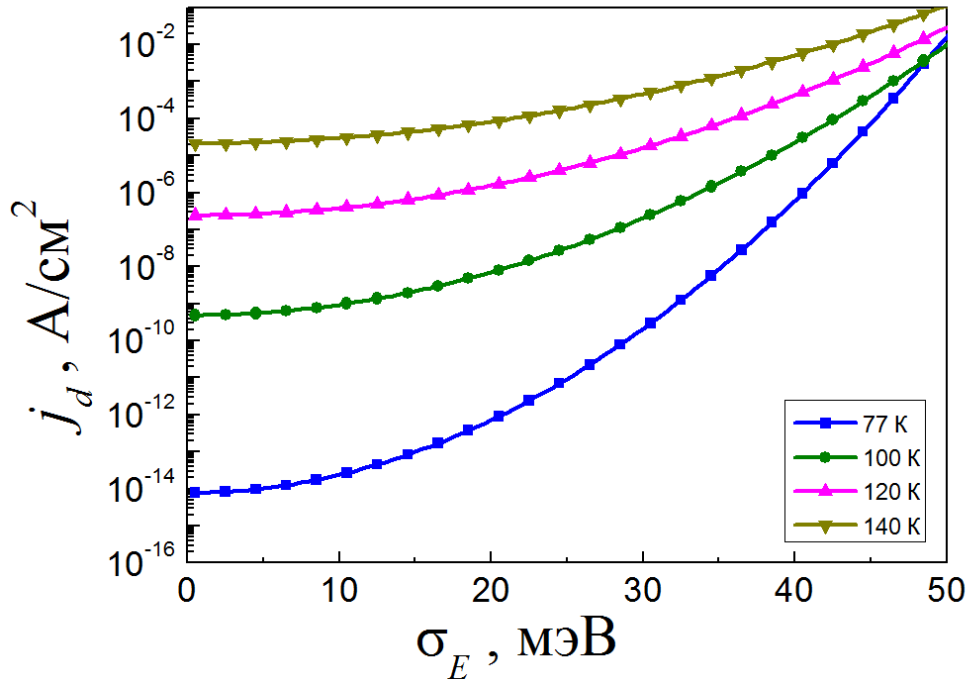


Рисунок 4.7 – Плотность темного тока для фотоприемников на основе квантовых точек германия на кремнии как функция разброса в значениях энергии активации σ_E при $U = 5$ В и различных рабочих температурах T .

Из рисунка 4.7 видно, что с ростом разброса параметров островков в ансамбле наблюдается очень резкое экспоненциальное увеличение темного тока фотоприемника. Таким образом, увеличение неоднородности квантовых точек по размерам значительно ухудшает рабочие характеристики фотодетектора на квантовых точках.

Для верификации используемой модели проводилось сравнение рассчитанных величин темного тока с экспериментальными результатами, полученными в работах [2, 173, 188, 197–199].

В работах [188, 197] описываются инфракрасные фотоприемные элементы на основе гетероструктур, содержащих слои квантовых точек германия в матрице кремния. Фотодетекторы представляли собой вертикальные $p^+ - p - p^+$ структуры со

встроенными в p -область десятью слоями квантовых точек Ge с размерами в плоскости основания около 15 нм и поверхностной плотностью порядка $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, разделенными промежутками Si. Площадь фоточувствительной области была равна $A_d = 10^{-2} \text{ см}^2$, темновое дифференциальное сопротивление при нулевом напряжении смещения и температуре $T = 90 \text{ К}$ составляло $R = 20 \text{ ГОм}$.

Из приведенного значения темнового сопротивления по формуле (4.8) можно оценить уровень тепловых шумов Джонсона–Найквиста. При температуре $T = 90 \text{ К}$ удельная величина джонсоновских шумов в единичной полосе частот для данного фотоприемника будет равна $5 \cdot 10^{-16} \text{ А/Гц}^{1/2}$. Как будет показано далее, эта величина значительно меньше темнового тока фотодетектора (за исключением случая работы в фотовольтаическом режиме при нулевом смещении) и при отличных от нуля смещениях тепловыми шумами можно пренебречь.

Максимальная удельная обнаружительная способность D^* для данного фотодетектора составила $0,8 \cdot 10^{11} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2}/\text{Вт}$ при нулевом смещении и температуре 90 К, а токовая чувствительность R_i в этих условиях достигла значения 0,83 мА/Вт [188, 197]. Отсюда с использованием формул (4.15) и (4.16) можно оценить темновой ток фотоприемника в данном режиме:

$$I_n = R_i P_{\text{шор}} = R_i \frac{\sqrt{A_d \Delta f}}{D^*}. \quad (4.38)$$

Подставляя в выражение (4.38) значение для площади фоточувствительной области фотоприемника, получим для темнового тока в единичной полосе частот величину $10^{-15} \text{ А/Гц}^{1/2}$, что совпадает с наилучшим результатом, описанным в работах [188, 197]. В данном случае (при нулевом напряжении смещения) фотоприемник работает в режиме ограничения тепловыми шумами Джонсона–Найквиста.

Для второго типа фотоприемников, описанных в работах [188, 198] и отличающихся тем, что квантовые точки германия были выращены в матрице релаксированного твердого раствора $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ наибольшая величина

обнаружительной способности была также получена при нулевом смещении и составляла $2 \cdot 10^{10}$ см·Гц^{1/2}/Вт при температуре детектора 90 К. При этом чувствительность по току была равна 0,3 мА/Вт, а дифференциальное сопротивление несмещенного фотоприемника имело величину порядка 1 ГОм на фоточувствительной площадке 0,07 см². Отсюда по формуле (4.38) можно оценить шумовой ток в детекторе при нулевом смещении. Получим, что величина тока шума в единичной полосе частот равна $4 \cdot 10^{-15}$ А/Гц^{1/2}. При этом из величины дифференциального сопротивления по формуле (4.8) находим, что для рабочей температуры $T = 90$ К ток шума Джонсона–Найквиста составляет величину порядка $2 \cdot 10^{-15}$ А/Гц^{1/2}. Таким образом, джонсоновский шум составляет около половины всей величины шумовых токов в данном фотодетекторе при указанных условиях.

Оценим теперь величину генерационно-рекомбинационных шумов при различных напряжениях смещения для первого типа фотоприемников, описанных в работах [188, 197]. Для этого воспользуемся описанной в данной главе моделью темнового тока фотодетектора с квантовыми точками, учитывающую два механизма возникновения тока: за счет тепловой эмиссии и за счет туннелирования носителей заряда через потенциальный барьер в приложенном электрическом поле смещения. Для оценки параметров модели использовалось сравнение рассчитанных по формуле (4.34) темновых вольт-амперных характеристик с экспериментальными кривыми из работы [188].

На рисунке 4.8 приводится сравнение рассчитанных и экспериментальных зависимостей темнового тока фотодетектора с квантовыми точками германия на кремния для температуры 110 К, описанного в работах [188, 197].

Результаты моделирования темновой вольт-амперной характеристики для данной температуры лучше всего совпадают с экспериментальными данными при выборе для параметров модели следующих значений: $E_{0,m} = 57$ мэВ, $E_{0,n} = 294$ мэВ, $F_0 = 9$ кВ/см, $\alpha = 0,15$ мэВ·см/кВ.

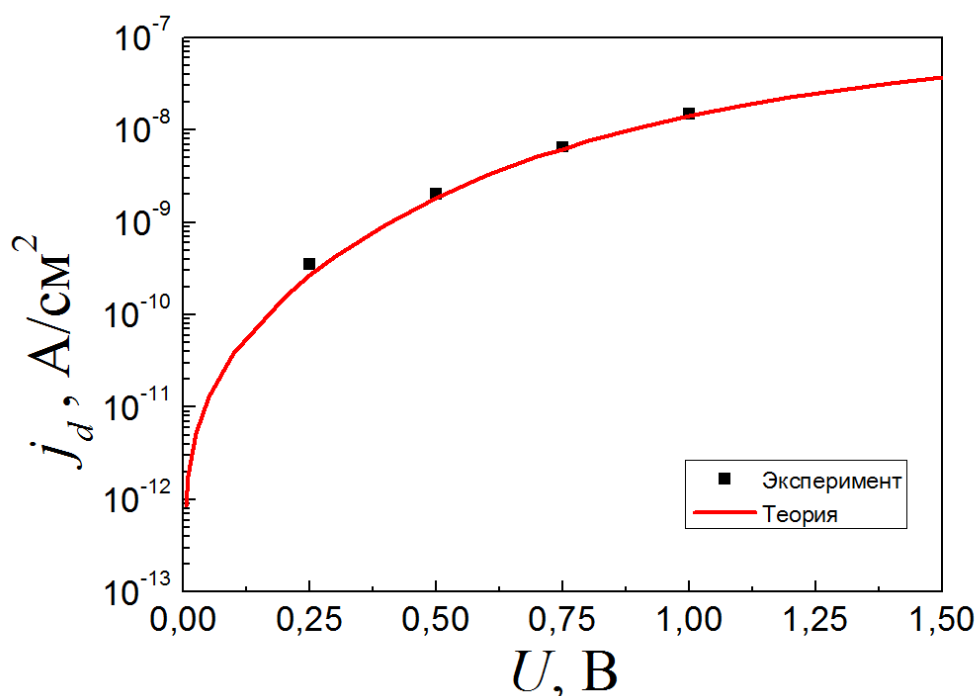


Рисунок 4.8 – Плотность темного тока для фотоприемников из работы [188] как функция приложенного напряжения смещения U при температуре $T = 110$ К.

Следует отметить, что полученное значение энергии активации процессов ионизации квантовой точки за счет туннелирования $E_{0,n} = 294$ мэВ хорошо соответствует энергетическому расстоянию между основным состоянием дырки и краем барьерного слоя кремния для данной фоточувствительной структуры. Это расстояние было оценено в работе [173] с использованием теоретической модели, описанной в [200], и составляет величину 272 мэВ. В соответствии с рисунком 4.9 можно сделать вывод о том, что используемая модель достаточно хорошо описывает зависимости темного тока от напряжения.

Для моделирования изменения темновых вольт-амперных характеристик с температурой величины параметров α и F_0 были зафиксированы, так как они, вероятно, не зависят от температуры, а параметры $E_{0,m}$ и $E_{0,n}$ выбирались таким образом, чтобы удовлетворить ходу экспериментальных кривых, описанных в работе [188].

На рисунке 4.9 представлены экспериментальные и расчетные темновые вольт-амперные характеристики фотодетектора с квантовыми точками германия на кремнии из работы [188] для различных температур.

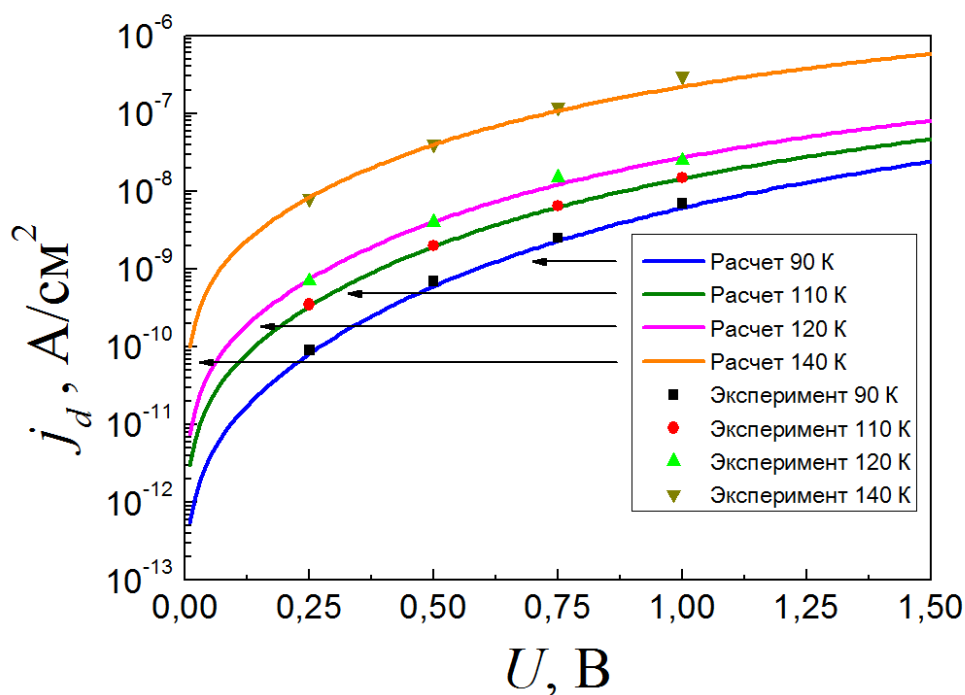


Рисунок 4.9 – Темновые вольт-амперные характеристики фотоприемников из работы [188] при различных температурах детектора: $T = 90, 110, 120$ и 140 К.

Расчетным кривым на рисунке 4.9 соответствуют следующие значения параметров модели: $F_0 = 6,5$ кВ/см, $\alpha = 1$ мэВ·см/кВ. Значения параметров $E_{0,m}$ и $E_{0,n}$ указаны в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Значения параметров модели, использовавшиеся для моделирования темновых вольт-амперных характеристик фотодетекторов с квантовыми точками германия в кремнии из работы [188]

Температура, К	90	110	120	140
Параметр $E_{0,m}$, мэВ	38	39	40	41
Параметр $E_{0,n}$, мэВ	261	313	336	369

Из рисунка 4.9 видно, что путем тщательного выбора величины энергий активации $E_{0,m}$ и $E_{0,n}$ можно получить хорошее согласие предсказаний теории и экспериментальных фактов.

Из результатов подбора этих параметров (Таблица 4.1) следует, что характер изменения темновых вольт-амперных характеристик фотодетектора с квантовыми точками с температурой определяется, в основном, изменением величины $E_{0,n}$, отвечающей за энергию активации за счет процессов ионизации квантовых точек. Это изменение может быть вызвано как изменением положения дискретных энергетических уровней в квантовой точке, так и изменением эффективной энергии ионизации квантовой точки за счет изменения заселенности уровней в квантовой точке и в барьере. Следует также отметить, что полученные значения параметра $E_{0,n}$ приблизительно соответствуют энергетическому расстоянию между основным состоянием дырок в квантовой точке с размерами в плоскости основания около 15 нм и потолком валентной зоны кремния (барьерного слоя), которое согласно работе [201] может быть оценено величиной около 360 мэВ.

В то же время, с ростом температуры параметр $E_{0,m}$, характеризующий тепловую эмиссию носителей заряда, увеличивается незначительно, и это увеличение вызвано, вероятно, изменением положения уровня Ферми с температурой, определяемое изменением степени заполнения энергетических уровней в системе.

В работах [2, 199] описываются фотодетекторы среднего инфракрасного диапазона на основе кремниевых $p-i-p$ -структур, легированных бором и содержащих 20 слоев с квантовыми точками германия в собственной области. В этих работах наблюдалась сильная зависимость величины темнового тока от уровня легирования. На рисунке 4.10 приводятся экспериментальные и рассчитанные темновые вольт-амперные характеристики описанных структур для двух различных концентраций легирующей примеси: $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (образец А) и $0,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (образец В).

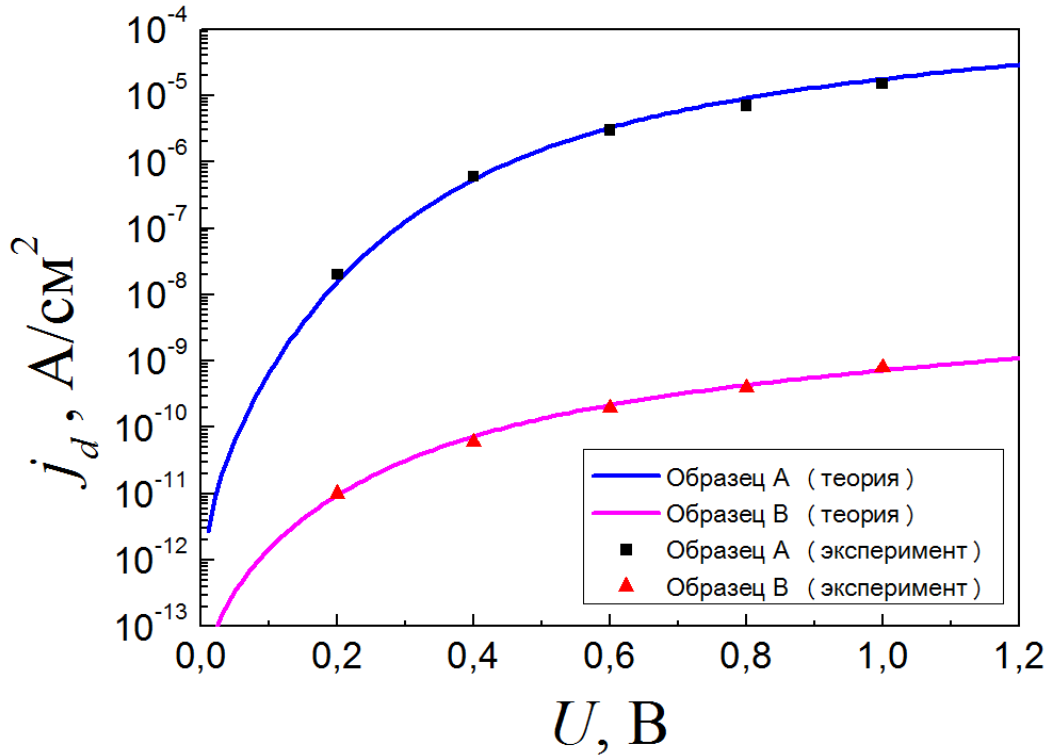


Рисунок 4.10 – Плотность темнового тока для фотоприемников из работы [199] как функция приложенного напряжения смещения U при температуре $T = 77$ К.

При расчете для параметров модели использовались следующие значения (символ в скобках обозначает номер образца): $F_0 = 2,5$ кВ/см, $\alpha = 1$ мЭВ·см/кВ, $E_{0,m}$ (А) = 70 мЭВ, $E_{0,n}$ (А) = 176 мЭВ, $E_{0,m}$ (В) = 30 мЭВ, $E_{0,n}$ (В) = 244 мЭВ.

Из рисунка 4.10 видно, что увеличение степени легирования в 10 раз приводит к росту темнового тока на 4–5 порядков. Это явление возникает из-за увеличения плотности носителей заряда. Такое поведение кривых (и, соответственно, значений параметров модели) объясняется изменением заселенностей энергетических уровней и сдвигом уровня Ферми при повышении концентрации легирующей примеси [2, 199].

На рисунке 4.11 приводятся рассчитанные в соответствии с выражением (4.36) зависимости обнаружительной способности фотодетекторов с квантовыми точками от температуры синтеза массивов наноструктур.

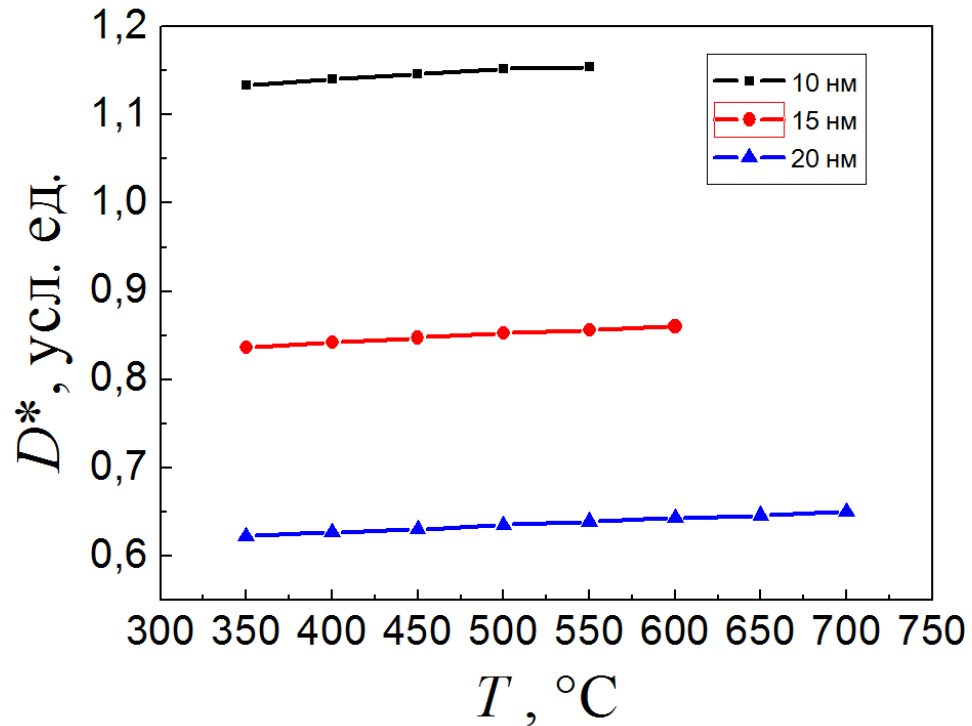


Рисунок 4.11 – Зависимость обнаружительной способности фотодетекторов от температуры роста квантовых точек для трех средних размеров: 10, 15 и 20 нм (с учетом наличия генерационно-рекомбинационных шумов).

В соответствии с рисунком 4.11 достижению высоких обнаружительных способностей фотоприемников с квантовыми точками способствует выращивание массивов наноразмерных островков при более высоких температурах роста (500–600 °C), так как эти режимы синтеза обеспечивают уменьшение разброса нанокластеров по геометрическим размерам.

4.4 Оптимизация условий синтеза массивов квантовых точек Ge/Si для повышения коэффициента полезного действия солнечных элементов с квантовыми точками

Рассмотрим теперь влияние параметров синтеза массивов квантовых точек германия на кремнии на характеристики солнечных элементов с квантовыми точками. В работах [140, 141, 202, 203] построена теоретическая модель расчета коэффициента полезного действия таких солнечных элементов. В частности, спектральная зависимость коэффициента поглощения для солнечного элемента на основе *p-i-n*-структуры, включающей слои квантовых точек Ge в собственной области, может быть описана следующим выражением:

$$\alpha(h\nu) \propto N_V \sigma_{ph} \exp\left[-\frac{(h\nu - E_G)^2}{\sigma_{ens}^2}\right], \quad (4.39)$$

где $N_V = N/d_{QD}$ – объемная плотность квантовых точек, N – поверхностная плотность квантовых точек, d_{QD} – толщина слоя с квантовыми точками, σ_{ph} – эффективное сечение поглощения фотонов квантовой точкой, и E_G – эффективная ширина запрещенной зоны в области, содержащей квантовые точки, σ_{ens} – уширение пика фотопоглощения, вызванное неоднородностью квантовых точек в ансамбле. Коэффициент преобразования солнечной энергии солнечным элементом оказывается пропорциональным поверхностной плотности квантовых точек и их разбросу по размерам, так как это способствует увеличению коэффициента поглощения.

Итак, для применения в солнечных элементах необходимы массивы с наибольшей плотностью квантовых точек (для увеличения коэффициента поглощения) и по возможности более широким распределением квантовых точек по размерам, так как это обеспечит более полное использование солнечного спектра.

На рисунке 4.12 приводятся температурные зависимости поверхностной плотности и относительного разброса по размерам островков при постоянной скорости осаждения германия $V = 0,1$ МС/с (достаточно традиционная для технологических процессов выращивания), полученные с использованием описанной в предыдущих главах кинетической модели расчета параметров квантовых точек. В соответствии с рисунком 4.12 относительный разброс квантовых точек по размерам и их поверхностная плотность уменьшаются с ростом температуры синтеза.

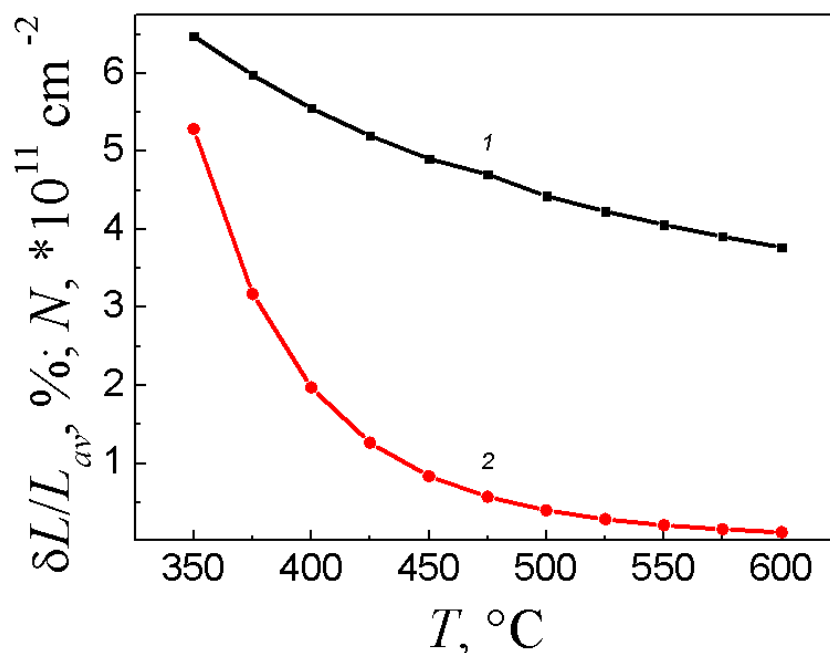


Рисунок 4.12 – Зависимость относительного разброса по размерам (1) и поверхностной плотности (2) квантовых точек от температуры [191].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что для выращивания наногетероструктур с квантовыми точками германия в кремнии, ориентированных на создание солнечных элементов, подходят условия роста, характеризующиеся наименьшей температурой подложки. Так, например, для температуры $T = 350$ °С и скорости роста $V = 0,1$ МС/с, теоретические оценки дают для параметров массива наноструктур следующие значения: поверхностная плотность $N \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, средний размер $L_{av} \approx 11$ нм, относительный разброс по размерам $\delta L/L_{av} \approx 6,5$ %.

Выводы к Главе 4

Из сравнения предельных характеристик различных типов фотодетекторов можно сделать вывод о том, что при достижении достаточно высокой степени однородности массива островков фотоприемники с квантовыми точками могут на равных конкурировать с фотоприемниками на основе объемного КРТ, а в области высоких рабочих температур даже превосходить их по обнаружительной способности.

Однако на сегодняшний день не реализованы все потенциальные преимущества фотоприемников с квантовыми точками, и они пока не могут превзойти по характеристикам фотодетекторы на основе объемного HgCdTe. Это может объясняться как недостаточной степенью однородности квантовых точек в ансамбле, так и не оптимальной энергетической структурой таких приемников. Так, квантовые точки могут содержать дополнительные энергетические уровни, расположенные в промежутке между основным и необходимым для фотовозбуждения носителей при поглощении света заданной длины волны. Кроме того, верхний возбужденный уровень может далеко отстоять от края соответствующей зоны проводимости и для возникновения фототока необходимо прикладывать более высокие напряжения смещения. Все эти факторы приводят к увеличению темновых токов и уменьшению коэффициента поглощения, что, в свою очередь, приводит к значительному снижению обнаружительной способности фотоприемников на квантовых точках по сравнению с ожидаемыми предельными характеристиками.

Из анализа выражения для темнового тока фотодетектора с квантовыми точками, работающего в режиме ограничения генерационно-рекомбинационными шумами, можно сделать вывод о том, что также как и в случае работы фотодетектора в режиме ограничения флуктуациями фонового излучения, удельная обнаружительная способность фотоприемника на квантовых точках увеличивается с ростом поверхностной плотности квантовых точек и с

уменьшением разброса наностроек по размерам. В связи с этим, достижению высоких значений обнаружительной способности фотоприемников с квантовыми точками способствует выращивание массивов наноразмерных островков при высоких температурах роста (500–600 °С) в методе молекулярно-лучевой эпитаксии.

Показано также, что для достижения оптимальных характеристик солнечных элементов с квантовыми точками (увеличения коэффициента преобразования) следует выращивать массивы наностроек при относительно низких температурах роста (350–400 °С). Это позволит синтезировать ансамбли квантовых точек с наибольшей плотностью (для увеличения коэффициента поглощения) и по возможности более широким распределением квантовых точек по размерам, так как это обеспечит более полное использование солнечного спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в соответствии с целью диссертационного исследования, в работе разработана физико-математической модель формирования и роста квантовых точек различной формы и состава в материальных системах Ge/Si, Si_{1-x}Ge_x/Si и Si_{1-x}Ge_x/Sn/Si при их выращивании методом молекулярно-лучевой эпитаксии с учетом различных энергетических факторов нуклеации трехмерных островков. С помощью данной модели определены зависимости параметров квантовых точек от условий их синтеза, а также предложены оптимальные условия роста наногетероструктур с квантовыми точками германия на кремнии для формирования на их основе высокочувствительных фотоприемников инфракрасного диапазона и солнечных элементов с повышенной эффективностью.

Сформулируем основные результаты и выводы, полученные в ходе выполнения работы.

1. Представлены выражения, позволяющие определять функцию распределения по размерам и поверхностную плотность квантовых точек германия на кремнии различной формы и состава, выращенных при различных значениях температуры и скорости роста, учитывающие вклад в изменение свободной энергии при образовании островка за счет образования дополнительных ребер и зависимость поверхностных энергий граней от толщины смачивающего слоя.

2. Показано, что зависимость удельных поверхностных энергий граней островка от толщины слоя осаждаемого материала при молекулярно-лучевой эпитаксии в режиме Странского–Крастанова ведет к изменению равновесной толщины смачивающего слоя.

3. Получено обобщенное уравнение Мюллера–Керна для нахождения равновесной толщины смачивающего слоя при молекулярно-лучевой эпитаксии в режиме Странского–Крастанова в различных материальных системах,

учитывающее зависимость поверхностных энергий граней квантовой точки от толщины смачивающего слоя.

4. Построена теоретическая модель для определения зависимостей критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту по Странскому–Крастанову от состава x , поверхностной плотности и среднего размера островков в системах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Sn}/\text{Si}$ для различных температур.

5. Показана принципиальная возможность повышения обнаружительной способности инфракрасных фотодетекторов на основе наногетероструктур с квантовыми точками германия на кремнии, работающих в диапазоне длин волн 3–5 мкм, за счет уменьшения темнового тока детектора путем выращивания указанных структур при температурах синтеза 500–600 °С и скорости осаждения германия 0,1–0,3 МС/с в методе молекулярно-лучевой эпитаксии, так как это приводит к уменьшению относительного разброса наноструктур по размерам.

Благодарности

В заключение выражаю глубокую признательность своему научному руководителю профессору Коханенко Андрею Павловичу, заведующему кафедрой квантовой электроники и фотоники профессору Войцеховскому Александру Васильевичу и всему коллективу кафедры за неоценимую помощь в выполнении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пчеляков О. П., Болховитянов Ю. Б., Двуреченский А. В., Соколов Л. В., Никифоров А. И., Якимов А. И., Фойхтлендер Б. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства // ФТП. – 2000. – Т. 34. – С. 1281-1299.
2. Wang K. L., Cha D., Liu J., Chen C. Ge/Si self-assembled quantum dots and their optoelectronic device applications // Proceedings of the IEEE. – 2007 – V. 95. – P. 1866-1882.
3. Aqua J.-N., Berbezier I., Favre L. Growth and self-organization of SiGe nanostructures // Physics Reports. – 2013. – V. 522. – P. 59-189.
4. Dingle R., Wiegmann W., Henry C. H. Quantum states of confined carriers in very thin $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructures // Physical Review Letters. – 1974. – V. 33. – P. 827-830.
5. Алфёров Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // ФТП. – 1998. – Т. 32. – С. 3-18.
6. Chang L. L., Esaki L., Howard W. E., Ludeke R. The Growth of a GaAs–GaAlAs Superlattice // Journal of Vacuum Science & Technology. – 1973. – V. 10. – P. 11-16.
7. Chang L. L., Esaki L., Tsu R. Resonant tunneling in semiconductor double barriers // Applied Physics Letters. – 1974. – V. 24. – P. 593-595.
8. Petroff P. M., Gossard A. C., Logan R. A., Wiegmann W. Toward quantum well wires: fabrication and optical properties // Applied Physics Letters. – 1982. – V. 41. – P. 635-638.
9. Екимов А. И., Онущенко А. А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 34. – С. 363-366.
10. Eaglesham D. J., Cerullo M. Dislocation-free Stranski–Krastanov growth of Ge on Si(100) // Physical Review Letters. – 1990. – V. 64. – P. 1943-1946.

11. Mo Y.-W., Savage D. E., Swartzentruber B. S., Lagally M. G. Kinetic pathway in Stranski–Krastanov growth of Ge on Si(001) // *Physical Review Letters*. – 1990. – V. 65. – P. 1020-1023.
12. Yakimov A. I., Markov V. A., Dvurechenskii A. V., Pchelyakov O. P. ‘Coulomb staircase’ in Si/Ge structure // *Philosophical Magazine B* – 1992. – V. 65. – P. 701-705.
13. Шик А. Я., Бакуева Л. Г., Мусихин С. Ф., Рыков С. А. Физика низкоразмерных систем. – СПб.: Наука. – 2001. – 160 с.
14. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Пер. с англ. под ред. Л. Ченга, К. Плога. – М.: Мир, 1989. – 584 с.
15. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. – М.: Мир, 1989. – 240 с.
16. Esaki L., Chang L. L. Semiconductor superfine structures by computer-controlled molecular beam epitaxy // *Thin Solid Films*. – 1976. – V. 36. – P. 285-298.
17. Cho A. Y. Growth of III-V semiconductors by molecular beam epitaxy and their properties // *Thin Solid Films*. – 1983. – V. 100. – P. 291-317.
18. Ota Y. Silicon molecular beam epitaxy // *Thin Solid Films*. – 1983. – V. 106. – P. 3-136.
19. Faurie J.P., Boukerche M., Reno J., Sivananthan S., Hsu C. Molecular beam epitaxy of alloys and superlattices involving mercury // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1985. – V. 3. – P. 55-59.
20. Оура К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин и др. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
21. Кулешов В. Ф. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел / В. Ф. Кулешов, Ю. А. Кухаренко, С. А. Фридрихов и др. – М.: Наука, 1985. – 290 с.
22. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М: Мир, 1989. – 564 с.
23. Зенгуил Э. Физика поверхности. – М.: Мир, 1990. – 536 с.

24. Ненашев А. В. Моделирование электронной структуры квантовых точек Ge в Si (Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук). – Новосибирск, 2004. – 242 с.
25. Bauer E. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1958. – V. 110. – P. 372-394.
26. Notzel R. Self-organized growth of quantum-dot structures // *Semiconductor Science and Technology*. – 1996. – V. 11. – P. 1365-1379.
27. Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щукин В. А., Копьев П. С., Алфёров Ж. И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // *ФТП*. – 1998. – Т. 32. – № 4. – С. 385-410.
28. Shchukin V. A., Bimberg D. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces // *Reviews of Modern Physics*. – 1999. – V. 71. – P. 1125-1171.
29. Frank F. C., van der Merwe J. H. One-dimensional dislocations. I. Static theory // *Proceedings of the Royal Society A*. – 1949. – V. 198. – P. 205-216.
30. Volmer M., Weber A. Nucleus formation in supersaturated systems // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1926. – V. 119. – P. 277-301.
31. Stranski I. N., Krastanow L. Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander // *Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse IIb. Akademie der Wissenschaften Wien*. – 1938. – V. 146. – P. 797-810.
32. Шкляев А. А., Ичикава М. Предельно плотные массивы наноструктур германия и кремния // *Успехи физических наук*. – 2008. – Т. 178. – № 2. – С. 139-169.
33. Дубровский В. Г. Теоретические основы полупроводниковой нанотехнологии. – СПб.: Изд. СПбГУ, 2007. – 343 с.
34. Shchukin V. A., Ledentsov N. N., Kop'ev P. S., Bimberg D. Spontaneous ordering of arrays of coherent strained islands // *Physical Review Letters*. – 1995. – V. 75. – P. 2968-2971.

35. Daruka I., Barabasi A.-L. Dislocation-free island formation in heteroepitaxial growth: a study at equilibrium // *Physical Review Letters*. – 1997. – V. 79. – P. 3708-3711.
36. Liu F., Lagally M. G. Self-organized nanoscale structures in Si/Ge films // *Surface Science*. – 1997. – V. 386. – P. 169-181.
37. Дубровский В. Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с.
38. Chen G., Sanduijav B., Matei D., Springholz G., Scopece D., Beck M. J., Montalenti F., Miglio L. Formation of Ge Nanoripples on Vicinal Si (1110): From Stranski-Krastanow Seeds to a Perfectly Faceted Wetting Layer // *Physical Review Letters*. – 2012. – V. 108. – P. 055503 (1-5).
39. Zhang J. J., Katsaros G., Montalenti F., Scopece D., Rezaev R. O., Mickel C., Rellinghaus B., Miglio L., De Franceschi S., Rastelli A., Schmidt O. G. Monolithic growth of ultrathin Ge nanowires on Si(001) // *Physical Review Letters*. – 2012. – V. 109. – P. 085502 (1-5).
40. Montalenti F., Scopece D., Miglio L. One-dimensional Ge nanostructures on Si(001) and Si(1 1 10): Dominant role of surface energy // *Comptes Rendus Physique*. – 2013. – V. 14. – P. 542-552.
41. Zhang J. J., Rastelli A., Schmidt O. G., Scopece D., Miglio L., Montalenti F. Self-organized evolution of Ge/Si(001) into intersecting bundles of horizontal nanowires during annealing // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 103. – P. 083109 (1-5).
42. Talochkin A. B., Shklyayev A. A., Mashanov V. I. Super-dense array of Ge quantum dots grown on Si(100) by low-temperature molecular beam epitaxy // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – P. 144306 (1-5).
43. Floro J. A., Chason E., Freund L. B., Twisten R. D., Hwang R. Q., Lucadamo G. A. Evolution of coherent islands in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$ // *Physical Review B*. – 1999. – V. 59. – P. 1990-1998.
44. Арапкина Л. В., Юрьев В. А. Классификация hut-кластеров Ge в массивах, формируемых на поверхности Si(001) методом молекулярно-лучевой

эпитаксии при низких температурах // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180. – № 3. – С. 289-302.

45. Shchukin V. A., Bimberg D. Strain-driven self-organization of nanostructures on semiconductor surfaces // Applied Physics A. – 1998. – V. 67. – P. 687-700.

46. Kamins T. I., Carr E. C., Williams R. S., Rosner S. J. Deposition of three-dimensional Ge islands on Si(001) by chemical vapor deposition at atmospheric and reduced pressures // Journal of Applied Physics. – 1997. – V. 81. – P. 211-219.

47. Medeiros-Ribeiro G., Bratkovski A. M., Kamins T. I., Ohlberg D. A. A., Williams R. S. Shape Transition of Germanium Nanocrystals on a Silicon (001) Surface from Pyramids to Domes // Science. – 1998. – V. 279. – P. 353-355.

48. Ross F. M., Tersoff J., Tromp R. M. Coarsening of self-assembled Ge quantum dots on Si(001) // Physical Review Letters. – 1998. – V. 80. – P. 984-987.

49. Ross F. M., Tersoff J., Tromp R. M. Ostwald ripening of self-assembled germanium islands on silicon (100) // Microscopy and Microanalysis. – 1998. – V. 4. – P. 254-263.

50. Williams R. S., Medeiros-Ribeiro G., Kamins T. I., Ohlberg D. A. A. Thermodynamics of the size and shape of nanocrystals: Epitaxial Ge on Si(001) // Annual Review of Physical Chemistry. – 2000. – V. 51. – P. 527-551.

51. Дубровский В. Г., Тонких А. А., Цырлин Г. Э., Устинов В. М., Werner P. Особенности морфологии массива Ge островков на поверхности Si(100) при докритической толщине осажденного слоя Ge // Письма в ЖТФ. – Т. 30. – С. 72-80.

52. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Schmitt F., Hess P. Зарождение когерентных полупроводниковых островков при росте по механизму Странского–Крастанова, индуцированное упругими напряжениями // ФТП. – 2002. – Т. 36. – С. 1177-1185.

53. Pintus S. M., Stenin S. I., Toropov A. I., Trukhanov E. M., Karasyov V. Y. Morphological transformations of thin heteroepitaxial films // Thin Solid Films. – 1987. – V. 151. – P. 275-288.

54. Voightlander B., Zinner A. Simultaneous molecular beam epitaxy growth and scanning tunneling microscopy imaging during Ge/Si epitaxy // *Applied Physics Letters*. – 1993. – V. 63. – P. 3055-3057.

55. Deelman P. W., Schowalter L. J., Thundat T. In situ measurements of temperature-dependent strain relaxation of Ge/Si(111) // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1997. – V. 15. – P. 930-935.

56. Shklyayev A. A., Shibata M., Ichikawa M. Ge islands on Si(111) at coverages near the transition from two-dimensional to three-dimensional growth // *Surface Science*. – 1998. – V. 416. – P. 192-199.

57. Востоков Н. В., Гусев С. А., Долгов И. В., Дроздов Ю. Н., Красильник З. Ф., Лобанов Д. Н., Молдавская Л. Д., Новиков А. В., Постников В. В., Филатов Д. О. Упругие напряжения и состав самоорганизующихся наноостровков GeSi на Si(001) // *ФТП*. – 2000. – Т. 34. – С. 8-12.

58. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Proskuryakov Yu. Yu., Nikiforov A. I., Pchelyakov O. P., Teys S. A., Gutakovskii A. K. Normal-incidence infrared photoconductivity in Si p-i-n diode with embedded Ge self-assembled quantum dots // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 75. – P. 1413-1415.

59. Дубровский В. Г., Устинов В. М., Тонких А. А. Температурная зависимость морфологии ансамблей нанокластеров в системе Ge/Si (100) // *Письма в ЖТФ*. – 2003. – Т. 29. – С. 41-48.

60. Kastner M., Voigtlander B. Kinetically Self-limiting growth of Ge islands on Si(001) // *Physical Review Letters*. – 1999. – V. 82. – P. 2745-2748.

61. Zhu J.-H., Brunner K., Abstreiter G. Two-dimensional ordering of self-assembled Ge islands on vicinal Si(001) surfaces with regular ripples // *Applied Physics Letters*. – 1998. – V. 73. – P. 620-622.

62. Jiang Z.-M., Zhu H.-J., Lu F., Qie J., Huang D., Wang X., Hu C.-W., Chen Y., Zhu Z., Yao T. Self-organized germanium quantum dots grown by molecular beam epitaxy on Si(100) // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 321. – P. 60-64.

63. Kamins T. I., Medeiros-Ribeiro G., Ohlberg D. A. A., Williams R. S. Evolution of Ge islands on Si(001) during annealing // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – V. 85. – P. 1159-1171.
64. Brunner K. Si/Ge nanostructures // *Reports on Progress in Physics*. – 2002. – V. 65. – P. 27-72.
65. Wiebach T., Schmidbauer M., Hanke M., Raidt H., Kohler R. Strain and composition in SiGe nanoscale islands studied by x-ray scattering // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – P. 5571-5578.
66. Дроздов Ю. Н., Новиков А. В., Шалеев М. В., Юрасов Д. В. Исследование перехода эпитаксиальной пленки Ge от послойного к трехмерному росту в гетероструктурах с напряженными подслоями SiGe // *ФТП*. – 2010. – Т. 44. – С. 538-543.
67. Tersoff J., Teichert C., Lagally M. G. Self-Organization in Growth of Quantum Dot Superlattices // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 76. – P. 1675–1678.
68. Nikiforov A. I., Ulyanov V. V., Timofeev V. A., Pchelyakov O. P. Wetting layer formation in superlattices with Ge quantum dots on Si(100) // *Microelectronics Journal*. – 2009. – V. 40. – P. 782-784.
69. Болховитянов Ю. Б., Дерябин А. С., Гутаковский А. К., Соколов Л. В. Гетероэпитаксия пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x=0,4-0,5$) на подложках Si(001), отклоненных к (111) // *ФТТ*. – 2010. – Т. 52. – С. 32-36.
70. Красильник З. Ф., Кудрявцев К. Е., Качемцев А. Н., Лобанов Д. Н., Новиков А. В., Оболенский С. В., Шенгуров Д. В. Сравнительный анализ радиационного воздействия на электролюминесценцию кремния и SiGe-гетероструктур с самоформирующимися nanoостровками // *ФТП*. – 2011. – Т. 45. – С. 230-234.
71. Никифоров А. И., Ульянов В. В., Пчеляков О. П., Тийс С. А., Гутаковский А. К. Рост и структура nanoостровков Ge на атомарно-чистой поверхности окиси Si // *ФТТ*. – 2004. – Т. 46. – С. 80-82.

72. Болховитянов Ю. Б., Пчеляков О. П., Чикичев С. И. Кремний-германиевые эпитаксиальные пленки: физические основы получения напряженных и полностью релаксированных гетероструктур // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171. – С. 689-715.
73. Asaro R. J., Tiller W. A. Interface morphology development during stress corrosion cracking: Part I. Via surface diffusion // Metallurgical Transactions. – 1972. – V. 3. – P. 1789-1796.
74. Гринфельд М. А. Неустойчивость границы раздела между негидростатически напряженным упругим телом и расплавом // Доклады Академии наук СССР. – 1986. – Т. 290. – С. 1358-1361.
75. Berger P. R., Chang K., Bhattacharya P., Bajaj K. K. Role of strain and growth conditions on the growth front profile of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaAs during the pseudomorphic growth regime // Applied Physics Letters. – 1988. – V. 53. – P. 684-686.
76. Srolovitz D. J. On the stability of surfaces of stressed solids // Acta Metallurgica. – V. 37. – P. 621-625.
77. Ratsch C., Zangwill A. Equilibrium theory of the Stranski–Krastanov epitaxial morphology // Surface Science. – 1993. – V. 293. – P. 123-131.
78. Spencer B. J., Voorhees P. W., Davis S. H. Morphological instability in epitaxially strained dislocation-free solid films: Linear stability theory // Journal of Applied Physics. – 1993. – V. 73. – P. 4955-4970.
79. Freund L. B., Jonsdottir F. Instability of a biaxially stressed thin film on a substrate due to material diffusion over its free surface // Journal of Mechanics and Physics of Solids. – 1993. – V. 41. – P. 1245-1264.
80. Tersoff J., LeGoues F. K. Competing relaxation mechanisms in strained layers // Physical Review Letters. – 1994. – V. 72. – P. 3570-3574.
81. Kern R., Muller P. Three-dimensional towards two-dimensional coherent epitaxy initiated by surfactants // Journal of Crystal Growth. – 1995. – V. 146. – P. 193-197.

82. Muller P., Kern R. The physical origin of the two-dimensional towards three-dimensional coherent epitaxial Stranski–Krastanov transition // *Applied Surface Science*. – 1996. – V. 102. – P. 6-11.
83. Johnson H. T., Freund L. B. Mechanics of coherent and dislocated island morphologies in strained epitaxial material systems // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – V. 81. – P. 6081-6090.
84. Kern R., Muller P. Elastic relaxation of coherent epitaxial deposits // *Surface Science*. – 1997. – V. 392. – P. 103-133.
85. Muller P., Kern R. Equilibrium shape of epitaxially strained crystals (Volmer–Weber case) // *Journal of Crystal Growth*. – 1998. – V. 193. – P. 257-270.
86. Obayashi Y., Shintani K. Directional dependence of surface morphological stability of heteroepitaxial layers // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 84. – № 6. – P. 3141-3146.
87. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Процессы конденсации тонких пленок // *Успехи физических наук*. – 1998. – Т. 168. – С. 1083-1116.
88. Li X. L., Ouyang G., Yang G. W. A thermodynamic theory of the self-assembly of quantum dots // *New Journal of Physics*. – 2008. – V. 10. – P. 043007 (1-14).
89. Li X. L., Yang G. W. Thermodynamic theory of shape evolution induced by Si capping in Ge quantum dot self-assembly // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105. – P. 013510 (1-5).
90. Li X. L., Cao Y., Yang G. W. Thermodynamic theory of two-dimensional to three-dimensional growth transition in quantum dots self-assembly // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12. – P. 4768-4772.
91. Li X. L. Thermodynamic analysis on the stability and evolution mechanism of self-assembled quantum dots // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – P. 4023-4026.
92. Li X. L., Ouyang G., Tan X. Thermodynamic stability of quantum dots on strained substrates // *Physica E*. – 2011. – V. 43. – P. 1755-1758.

93. Li X. L., Yang G. W. Modification of Stranski–Krastanov growth on the surface of nanowires // *Nanotechnology*. – 2014. – V. 25. – P. 435605 (1-5).
94. Li X. L., Wang C. X., Yang G. W. Thermodynamic theory of growth of nanostructures // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 64. – P. 121-199.
95. Osipov A. V., Kukushkin S. A., Schmitt F., Hess P. Kinetic model of coherent island formation in the case of self-limiting growth // *Physical Review B*. – 2001. – V. 64. – P. 205421 (1-6).
96. Osipov A. V., Schmitt F., Kukushkin S. A., Hess P. Stress-driven nucleation of coherent islands: theory and experiment // *Applied Surface Science*. – 2002. – V. 188. – P. 156-162.
97. Dubrovskii V. G., Cirilin G. E., Ustinov V. M. Kinetics of the initial stage of coherent island formation in heteroepitaxial systems // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68. – P. 075409 (1-9).
98. Дубровский В. Г. Расчет функции распределения квантовых точек по размерам на кинетической стадии роста // *ФТП*. – 2006. – Т. 40. – С. 1153-1160.
99. Dubrovskii V. G. *Nucleation theory and growth of nanostructures*. – Berlin: Springer, 2014. – 601 p.
100. Retford C. M., Asta M., Miksis M. J., Voorhees P. W., Webb E. B. Energetics of {105}-faceted Ge nanowires on Si(001): An atomistic calculation of edge contributions // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – P. 075311 (1-8).
101. Lu G.-H., Liu F. Towards quantitative understanding of formation and stability of Ge hut islands on Si(001) // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 94. – P. 176103 (1-4).
102. Lu G.-H., Cuma M., Liu F. First-principles study of strain stabilization of Ge(105) facet on Si(001) // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – P. 125415 (1-6).
103. Scopece D., Montalenti F., Beck M. J. Stability of Ge on Si(1 1 10) surfaces and the role of dimer tilting // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85. – P. 085312 (1-11).
104. Nikiforov A. I., Timofeev V. A., Teys S. A., Gutakovskiy A. K., Pchelyakov O. P. 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 // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – V. 7. – P. 561 (1-5).

105. Pchelyakov O. P., Bolkhovityanov Yu. B., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Yakimov A. I., Voigtlander B. Molecular beam epitaxy of silicon-germanium nanostructures // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 367. – P. 75-84.

106. Пчеляков О. П., Двуреченский А. В., Никифоров А. И., Войцеховский А. В., Григорьев Д. В., Коханенко А. П. Наногетероструктуры Ge/Si с упорядоченными квантовыми точками Ge для применения в оптоэлектронике // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2010. – Т. 53. – № 9. – С. 59-64.

107. Pchelyakov O. P., Dvurechensky A. V., Latyshev A. V., Aseev A. L. Ge/Si heterostructures with coherent Ge quantum dots in silicon for applications in nanoelectronics // *Semiconductor Science and Technology*. – 2011. – V. 26. – P. 014027 (1-4).

108. Krasilnik Z. F., Novikov A. V., Lobanov D. N., Kudryavtsev K. E., Antonov A. V., Obolenskiy S. V., Zakharov N. D., Werner P. SiGe nanostructures with self-assembled islands for Si-based optoelectronics // *Semiconductor Science and Technology*. – 2011. – V. 26. – P. 014029 (1-5).

109. Jenkins D. W., Dow J. D. Electronic properties of metastable $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ alloys // *Physical Review B*. – 1987. – V. 36. – P. 7994-8000.

110. Bauer M., Taraci J., Tolle J., Chizmeshya A. V. G., Zollner S., Smith D. J., Menendez J., Hu C., Kouvetakis J. Ge-Sn semiconductors for band-gap lattice engineering // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81. – P. 2992-2994.

111. Ferry D. K., Bird J. P., Akis R. Quantum dots: applications in technology and in quantum physics // *Physica E*. – 2004. – V. 25. – P. 298-302.

112. Paul D. J. Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits // *Semiconductor Science and Technology*. – 2004. – V. 19. – P. 75-108.

113. Wang K. L., Tong S., Kim H. J. Properties and applications of SiGe nanodots // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2005. – V. 8. – P. 389-399.

114. Kouvetakis J., Chizmeshya A. V. G. New classes of Si-based photonic materials and device architectures via designer molecular routes // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – V. 17. – P. 1649-1655.
115. Roucka R., Xie J., Kouvetakis J., Mathews J., D'Costa V., Menendez J., Tolle J., Yu S.-Q. $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ photoconductor structures at 1.55 μm : From advanced materials to prototype devices // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 2008. – V. 26. – P. 1952-1959.
116. D'Costa V. R., Fang Y.-Y., Tolle J., Kouvetakis J., Menendez J. Tunable Optical Gap at a Fixed Lattice Constant in Group-IV Semiconductor Alloys // *Physical Review Letters*. – 2009. – V. 102. – P. 107403 (1-4).
117. D'Costa V. R., Fang Y.-Y., Tolle J., Kouvetakis J., Menendez J. Ternary GeSiSn alloys: New opportunities for strain and band gap engineering using group-IV semiconductors // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518. – P. 2531-2537.
118. Wu J., Chen S., Seeds A., Liu H. Quantum dot optoelectronic devices: lasers, photodetectors and solar cells // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – V. 48. – P. 363001 (1-28).
119. Schmidt O. G., Denker U., Dashiell M., Jin-Phillipp N. Y., Eberl K., Schreiner R., Grabeldinger H., Schweizer H., Christiansen S., Ernst F. Laterally aligned Ge/Si islands: a new concept for faster field-effect transistors // *Materials Science and Engineering B*. – 2002. – V. 89. – P. 101-105.
120. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Kirienko V. V., Nikiforov A. I. Ge/Si quantum-dot metal–oxide–semiconductor field-effect transistor // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 80. – P. 4783-4785.
121. Nanver L. K., Jovanovic V., Biasotto C., Moers J., Grutzmacher D., Zhang J. J., Hrauda N., Stoffel M., Pezzoli F., Schmidt O. G., Miglio L., Kosina H., Marzegalli A., Vastola G., Mussler G., Stangl J., Bauer G., van der Cingel J., Bonera E. Integration of MOSFETs with SiGe dots as stressor material // *Solid-State Electronics*. – V. 60. – P. 75-83.

122. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I. Germanium Self-Assembled Quantum Dots in Silicon for Nano- and Optoelectronics // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2006. – V. 1. – P. 119-175.
123. Martyniuk P., Rogalski A. Quantum-dot infrared photodetectors: Status and outlook // *Progress in Quantum Electronics*. – 2008. – V. 32. – P. 89-120.
124. Rogalski A. Insight on quantum dot infrared photodetectors // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – V. 146. – P. 012030 (1-9).
125. Rogalski A., Antoszewski J., Faraone L. Third-generation infrared photodetector arrays // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105. – P. 091101 (1-44).
126. Barve A. V., Lee S. J., Noh S. K., Krishna S. Review of current progress in quantum dot infrared photodetectors // *Laser & Photonics Reviews*. – 2010. – V. 4. – P. 738-750.
127. Rogalski A. Recent progress in infrared detector technologies // *Infrared Physics & Technology*. – 2011. – V. 54. – P. 136-154.
128. Rogalski A. Progress in focal plane array technologies // *Progress in Quantum Electronics*. – 2012. – V. 36. – P. 342-473.
129. Wei R., Deng N., Dong H., Ren M., Zhang L., Chen P., Liu L. Ge quantum-dot polysilicon emitter heterojunction phototransistors for 1.31–1.55 μm light detection *Materials Science and Engineering B*. – 2008. – V. 147. – P. 187-190.
130. Якимов А. И., Двуреченский А. В., Кириенко В. В., Степина Н. П., Никифоров А. И., Ульянов В. В., Чайковский С. В., Володин В. А., Ефремов М. Д., Сексенбаев М. С., Шамирзаев Т. С., Журавлев К. С. Волноводные Ge/Si-фотодиоды со встроенными слоями квантовых точек Ge для волоконно-оптических линий связи // *ФТП*. – 2004. – Т. 38. – С. 1265-1269.
131. Elcurdi M., Boucaud P., Sauvage S. Near-infrared waveguide photodetector with Ge/Si self-assembled quantum dots // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 80 – P. 509-511.

132. Tong S., Liu J. L., Wan J., Wang K. L. Normal-incidence Ge quantum-dot photodetectors at 1.5 μm based on Si substrate // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 80. – P. 1189-1191.

133. Masini G., Colace L., Assanto G. 2.5 Gbit/s polycrystalline germanium-on-silicon photodetector operating from 1.3 to 1.55 μm // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82. – P. 2524-2526.

134. Elving A., Hansson G. V., Ni W.-X. SiGe (Ge-dot) heterojunction phototransistor for efficient light detection at 1.3–1.55 μm // *Physica E*. – 2003. – V. 16. – P. 528-532.

135. Двуреченский А. В., Якимов А. И. Гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками для нанотранзисторов, фототранзисторов и фотодиодов / В кн.: Нанотехнологии в полупроводниковой электронике, под. ред. А. Л. Асеева. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. – 368 с.

136. Якимов А. И., Двуреченский А. В., Кириенко В. В., Никифоров А. И. Ge/Si-фотодиоды и фототранзисторы со встроенными слоями квантовых точек Ge для волоконно-оптических линий связи // *ФТТ*. – 2005. – Т. 47. – С. 37-40.

137. Morse M., Dosunmu O., Yin T., Kang Y., Sarid G., Ginsburg E., Cohen R., Zadka M. Progress towards competitive Ge/Si photodetectors // *Proceedings of SPIE*. – 2008. – V. 6996. – P. 699614 (1-11).

138. Yu J., Kasper E., Oehme M. 1.55 μm resonant cavity enhanced photodiode based on MBE grown Ge quantum dots // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 508. – P. 396-398.

139. Войцеховский А. В., Каширский Д. Е., Скрыльников А. А. Расчет оптических характеристик фотодетектора с распределенными брэгговскими отражателями // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2010. – Т. 53 – № 9/3. – С. 151-152.

140. Luque A., Marti A. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels *Physical Review Letters*. – 1997. – V. 78. – P. 5014-5017.

141. Aroutiounian V., Petrosyan S., Khachatryan A., Touryan K. Quantum dot solar cells // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 89. – P. 2268-2271.
142. Liu Z., Zhou T., Li L., Zuo Y., He C., Li C., Xue C., Cheng B., Wang Q. Ge/Si quantum dots thin film solar cells // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 103. – P. 082101 (1-4).
143. Лозовой К. А., Коханенко А. П., Войцеховский А. В. Кинетика формирования квантовых точек германия на кремнии различной формы с учетом диффузии, сегрегации и влияния напряженных подслоев // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2013. – Т. 56. – № 9/2. – С. 17-20.
144. Arapkina L. V., Yuryev V. A. Nucleation of Ge quantum dots on the Si(001) surface // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82. – P. 045315 (1-5).
145. Arapkina L. V., Yuryev V. A. Nucleation of Ge clusters at high temperatures on Ge/Si(001) wetting layer // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 111. – P. 094307 (1-6).
146. Lozovoy K. A., Kokhanenko A. P., Voitsekhovskii A. V. Influence of edge energy on modeling the growth kinetics of quantum dots // *Crystal Growth & Design*. – 2015. – V. 15. – № 3. – P. 1055-1059.
147. Lozovoy K. A., Kokhanenko A. P., Voitsekhovskii A. V. Generalized Muller–Kern formula for equilibrium thickness of a wetting layer with respect to the dependence of the surface energy of island facets on the thickness of the 2D layer // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. – № 44. – P. 30052-30056.
148. Dubrovskii V. G., Sibirev N. V., Zhang X., Suris R. A. Stress-driven nucleation of three-dimensional crystal islands: from quantum dots to nanoneedles // *Crystal Growth & Design*. – 2010. – V. 10. – P. 3949-3955.
149. Zhang X., Dubrovskii V. G., Sibirev N. V., Ren X. Analytical study of elastic relaxation and plastic deformation in nanostructures on lattice mismatched substrates // *Crystal Growth & Design*. – 2011. – V. 11. – P. 5441-5448.
150. Ouyang G., Liang L. H., Wang C. X., Yang G. W. Size-dependent interface energy // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 88. – P. 091914 (1-3).

151. Ouyang G., Wang C. X., Yang G. W. Surface energy of nanostructural materials with negative curvature and related size effects // *Chemical Reviews*. – 2009. – V. 109. – P. 4221-4247.
152. Li X. L., Yang G. W. Theoretical determination of contact angle in quantum dot self-assembly // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – P. 171902 (1-3).
153. Li X. L. The influence of the atomic interactions in out-of-plane on surface energy and its applications in nanostructures // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 112. – P. 013524 (1-7).
154. Liu F., Wu F., Lagally M. G. Effect of strain on structure and morphology of ultrathin Ge films on Si(001) // *Chemical Reviews*. – 1997. – V. 97. – P. 1045-1062.
155. Lozovoy K. A., Voytsekhovskiy A. V., Kokhanenko A. P., Satdarov V. G. Comparative analysis of pyramidal and wedge-like quantum dots formation kinetics in Ge/Si(001) system // *Surface Science*. – 2014. – V. 619. – P. 1-4.
156. Войцеховский А. В., Коханенко А. П., Лозовой К. А. Моделирование кинетики формирования клиновидных квантовых точек германия на кремнии // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2014. – Т. 78. – № 10. – С. 1312-1316.
157. Lozovoy K. A., Kokhanenko A. P., Voitsekhovskii A. V. Ge/Si elongated quantum dots formation modelling with respect to the energy of edges // *3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint-Petersburg OPEN 2016»* (St. Petersburg, Russia, March 28-30, 2016): Book of abstracts. – St. Petersburg: Academic University Publishing, 2016. – P. 54-55.
158. Baribeau J.-M., Wu X., Rowell N. L., Lockwood D. J. Ge dots and nanostructures grown epitaxially on Si // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2006. – V. 18. – P. 139-174.
159. Yurasov D. V., Drozdov Yu. N., Shaleev M. V., Novikov A. V. Features of two-dimensional to three-dimensional growth mode transition of Ge in SiGe/Si(001) heterostructures with strained layers // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 95. – P. 151902 (1-3).

160. Lozovoy K. A., Voitsekhovskiy A. V., Kokhanenko A. P., Satdarov V. G., Pchelyakov O. P., Nikiforov A. I. Heterostructures with self-organized quantum dots of Ge on Si for optoelectronic devices // *Opto-Electronics Review*. – 2014. – V. 22. – № 3. – P. 171-177.

161. Юрасов Д. В., Дроздов Ю. Н. Критическая толщина перехода по Странскому – Крастанову с учетом эффекта сегрегации // *ФТП*. – 2008. – Т. 42. – С. 579-585.

162. Tu Y., Tersoff J. Origin of apparent critical thickness for island formation in heteroepitaxy // *Physics Review Letters*. – 2004. – V. 93. – P. 216101 (1-4).

163. Johnson H. T., Nguyen V., Bower A. F. Simulated self-assembly and optoelectronic properties of InAs/GaAs quantum dot arrays // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 92. – P. 4653-4663.

164. Stangl J., Holy V., Bauer G. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures // *Reviews of Modern Physics*. – 2004. – V. 76. – P. 725-783.

165. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Bloshkin A. A., Nenashev A. V., Volodin V. A. Electronic states in Ge/Si quantum dots with type-II band alignment initiated by space-charge spectroscopy // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – P. 115333 (1-8).

166. Tersoff J., Spencer B. J., Rastelli A., Kanel H. Barrierless formation and faceting of SiGe islands on Si(001) // *Physical Review Letters*. – 2002. – V. 89. – P. 196104 (1-4).

167. Wakahara A., Vong K. K., Hasegawa T., Fujihara A., Sasaki A. Surfactant effects of Sn on SiGe/Si heteroepitaxy by molecular beam epitaxy // *Journal of Crystal Growth*. – 1995. – V. 151. – P. 52-59.

168. Lin X. W., Liliental-Weber Z., Washburn J., Weber E. R., Sasaki A., Wakahara A., Hasegawa T. Ge/Si heterostructures grown by Sn-surfactant-mediated molecular beam epitaxy // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 1995. – V. 13. – P. 1805-1809.

169. Lin X. W., Liliental-Weber Z., Washburn J., Weber E. R. Sn submonolayer-mediated heteroepitaxy on Si(001) // *Physical Review B*. – 1995. – V. 52. – P. 16581-16587.

170. Kandel D., Kaxiras E. The surfactant effect in semiconductor thin-film growth // *Solid State Physics*. – 1999. – V. 54. – P. 219-262.

171. Bratland K. A., Foo Y. L., Desjardins P., Greene J. E. Sn-enhanced epitaxial thickness during low-temperature Ge(001) molecular-beam epitaxy // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82. – P. 4247-4249.

172. Dolbak A. E., Olshanetsky B. Z. Effect of adsorbed Sn on Ge diffusivity on Si(111) surface // *Central European Journal of Physics*. – 2008. – V. 6. – P. 634-637.

173. Yakimov A. I., Kirienko V. V., Armbrister V. A., Bloshkin A. A., Dvurechenskii A. V. Phonon bottleneck in p-type Ge/Si quantum dots // *Applied Physics Letters*. – 2015. – V. 107. – P. 213502 (1-4).

174. Liu G., Zhang J., Wang L. Dark current model and characteristics of quantum dot infrared photodetectors // *Infrared Physics & Technology*. – 2015. – V. 73. – P. 36-40.

175. Mahmoodi A., Jahromi H. D., Sheikhi M. H. Dark current modeling and noise analysis in quantum dot infrared photodetectors // *IEEE Sensors Journal*. – 2015. – V. 15. – P. 5504-5509.

176. Киес Р. Дж., Крузе П. В., Патли Э. Г., Лонг Д., Цвиккер Г. Р., Милтон А. Ф., Тейч М. К. Фотоприемники видимого и ИК диапазонов. – М.: Радио и связь, 1985. – 328 с.

177. Рогальский А. Инфракрасные детекторы. – Новосибирск: Наука, 2003. – 636 с.

178. Rogalski A. *Infrared detectors*. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – 876 p.

179. Войцеховский А. В., Ижнин И. И., Савчин В. П., Вакив Н. М. *Физические основы полупроводниковой фотоэлектроники: учебное пособие*. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2013. – 560 с.

180. Phillips J. Evaluation of the fundamental properties of quantum dot infrared detectors // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 91. – № 7. – P. 4590-4594.
181. Ye Z., Campbell J., Chen Z., Kim E.-T., Madhukar A. Noise and photoconductive gain in InAs quantum-dot infrared photodetectors // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 83. – P. 1234-1236.
182. Campbell J. C., Madhukar A. Quantum-dot infrared photodetectors // *Proceedings of IEEE*. – 2007. – V. 95. – P. 1815-1827.
183. Liu H. C. Quantum dot infrared photodetector // *Opto-Electronics Review*. – 2003. – V. 11. – P. 1-5.
184. Duboz J.-Y., Liu H. C., Wasilewski Z. R., Byloss M. Tunnel current in quantum dot infrared photodetectors // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 93. – P. 1320-1322.
185. Stiff-Roberts A. D., Su X. H., Chakrabarti S., Bhattacharya P. Contribution of field-assisted tunneling emission to dark current in InAs-GaAs quantum dot infrared photodetectors // *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2004. – V. 16. – P. 867-869.
186. Phillips J., Bhattacharya P., Kennerly S. W., Beekman D. W., Dutta M. Self-assembled InAs-GaAs quantum-dot intersubband detectors // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1999. – V. 35. – P. 936-943.
187. Towe E., Pan D. Semiconductor quantum dot nanostructures: their application in a new class of infrared photodetectors. – *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 2000. – V. 6. – P. 408-421.
188. Якимов А. И. Гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками Ge для фотоприемников среднего ИК-диапазона // *Автоматрия*. – 2013. – Т. 49. – С. 57-67.
189. Kinch M. A. Fundamental physics of infrared detector materials // *Journal of Electronic Materials*. – 2000. – V. 29. – P. 809-817.
190. Dvurechenskii A. V., Nenashev A. V., Yakimov A. I. Electronic structure of Ge/Si quantum dots // *Nanotechnology*. – 2002. – V. 13. – P. 75-80.
191. Lozovoy K. A., Voitsekhovskii A. V., Kokhanenko A. P., Satdarov V. G. Photodetectors and solar cells with Ge/Si quantum dots parameters dependence on

growth conditions // *International Journal of Nanotechnology*. – 2015. – V. 12. – № 3/4. – P. 209-217.

192. Liu H., Tong Q., Liu G., Yang C., Shi Y. Performance characteristics of quantum dot infrared photodetectors under illumination condition // *Optical and Quantum Electronics*. – 2015. – V. 47. – P. 721-733.

193. Liu H., Zhang J. Performance investigations of quantum dots infrared photodetector // *Infrared Physics & Technology*. – 2012. – V. 55. – P. 3320-3325.

194. Su X., Chakrabarti S., Bhattacharya P., Aritawansa G., Unil Perera A. G. A resonant tunneling quantum-dot infrared photodetector // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 2005. – V. 41. – P. 974-979.

195. Lim H., Movaghar B., Tsao S., Taguchi M., Zhang W., Quivy A. A., Razeghi M. Gain and recombination dynamics of quantum-dot infrared photodetectors // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74. – P. 205321 (1-8).

196. Lin L., Zhen H. L., Li N., Lu W., Weng Q. C., Xiong D. Y., Liu F. Q. Sequential coupling transport for the dark current of quantum dots-in-well infrared photodetectors // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 97. – P. 193511 (1-3).

197. Yakimov A., Timofeev V., Bloshkin A., Nikiforov A., Dvurechenskii A. Photovoltaic Ge/Si quantum dot detectors operating in the mid-wave atmospheric window (3 to 5 μm) // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – V. 7. – P. 494 (1-6).

198. Yakimov A., Kirienko V., Armbrister V., Dvurechenskii A. Broadband Ge/SiGe quantum dot photodetector on pseudosubstrate // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – V. 8. – P. 217 (1-5).

199. Tong S., Lee J.-Y., Kim H.-J., Liu F., Wang K. L. Ge dot mid-infrared photodetectors // *Optical Materials*. – 2005. – V. 27. – P. 1097-1100.

200. Yakimov A. I., Bloshkin A. A., Dvurechenskii A. V. Calculating the energy spectrum and electronic structure of two holes in a pair of strained Ge-Si coupled quantum dots // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – P. 115434 (1-11).

201. Yakimov A. I., Stepina N. P., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Nenashev A. V. Interband absorption in charged Ge/Si type-II quantum dots // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63. – P. 045312 (1-6).

202. Войцеховский А. В., Григорьев Д. В., Коханенко А. П., Марфин Е. Ю., Никифоров А. И., Пчеляков О. П. Моделирование фотопреобразователя на основе кремния с квантовыми точками германия // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 9/3. – С. 143-144.

203. Войцеховский А. В., Григорьев Д. В., Пчеляков О. П., Никифоров А. И. Эффективность преобразования солнечной энергии солнечным элементом на основе Si с квантовыми точками Ge // Прикладная физика. – 2010. – Т. 6. – С. 96-102.