



УДК 621.315.592

© 2010

Г. П. Гайдар

Епітаксійне вирощування нанооб'єктів і умови прояву ефекту самоорганізації

(Представлено членом-кореспондентом НАН України І. В. Блонським)

Проаналізовано умови прояву ефекту самоорганізації при вирощуванні нанооб'єктів (типу нанокластерів або квантових точок) методом молекулярно-променевої епітаксії. Показано, що при такому способі вирощування недоцільно намагатися досягти термодинамічно-рівноважних умов, а потрібно оптимізувати температурний режим росту для того, щоб одночасно забезпечити як ефективний прояв процесу самоорганізації, так і запобігти появі дислокацій невідповідності на межі твердої та газової фаз.

Починаючи з часу, коли був виявлений ефект самоорганізації в гетероепітаксимальних системах при переході від 2D до 3D при епітаксійному рості острівців чи квантових точок (КТ) [1, 2], і, фактично, до останнього часу увага науковців була зосереджена на встановленні та фізичному обґрунтуванні рушійних сил ефекту самоорганізації.

З появою робіт [3–6] до середини 2000 р. отримано переконливі докази того, що рушійною силою ефекту самоорганізації є внутрішні механічні напруження (ВМН), які виникають в макроскопічному масштабі на межі двох напівпровідників внаслідок невідповідності сталих їх кристалічних ґраток. На атомарному рівні (всередині і в околі КТ) причиною виникнення ВМН є наявність точкових дефектів (типу вакансій і міжвузловинних атомів або їх скупчень) у контактуючих кристалах.

Успіх науковців у вирішенні питання про рушійну силу ефекту самоорганізації тимчасово дозволив їм зосередитися на розв'язанні не менш важливої задачі — розробки технологій підготовки підкладки для запобігання виникнення на межі з нею точкових і протяжних дефектів (типу дислокацій), які потім могли б проростати у вирощувану структуру, істотно знижуючи її якість.

Саме у зв'язку з цим протягом 2-х десятиліть (починаючи приблизно з 1989 р. [7] і до наших днів [8]) розробляються і вдосконалюються досить складні (і навіть багатоступеневі) методи підготовки Si-підкладки до епітаксійного напилення на неї атомів Ge у високому вакуумі, які не виключають і її високотемпературного прогріву (при 1370–1520 К протягом 3 хв) з подальшим відносно плавним (~ 10 град/хв) охолодженням.

Не бажаючи миритися з 20%-ним розкидом за розміром острівців Ge (нанокластерів), автори роботи [9] запропонували отримувати наноострівці Ge при імпульсному опроміненні кремнієвої підкладинки Si (100) низькоенергетичними ($E \sim 50 \div 250$ eВ) іонами Ge^+ у процесі молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ). Імпульсне опромінення [9] протягом $\tau = 0,5$ с проводилося в кінці напилення кожного моношару (МШ) при $T_{\text{підкл}} = 570 \div 670$ К. У кожному з експериментів загальна кількість шарів у системі була однаковою і становила 5 МШ. Морфологія поверхні досліджувалася *ex situ* методом скануючої тунельної мікроскопії (СТМ). Проводилися експерименти двох типів: а) звичайна МПЕ Ge на Si (100) з густиною молекулярного потоку $7 \cdot 10^{13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при $T_{\text{підкл}} = 620$ К та б) МПЕ з імпульсним опроміненням підкладинки (при тій же $T_{\text{підкл}} = 620$ К) іонами Ge^+ з енергією іонів $E = 140$ eВ, $\tau = 0,5$ с та густиною іонного потоку $\sim 3,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

При цьому було показано наступне.

При вказаних вище значеннях інтегрального іонного потоку Ge^+ відбувається зменшення середнього розміру 3D-острівців Ge, збільшення їх густини і зменшення розкиду за розміром порівняно зі звичайною МПЕ, що автори роботи [9] пов'язують із синхронізацією зародження 3D-острівців при імпульсному іонному опроміненні.

Запропонована в [9] модель пояснює спостережувані на досліді процеси тим, що в місцях зіткнення іонів з поверхнею виникають центри переважного зародження 3D-острівців. Цими центрами є області локального розтягу кристалічної ґратки, що виникають на поверхні над кластерами міжвузловинних атомів, введених іонним опроміненням. Адже в областях локального розтягу кристалічної ґратки енергія зв'язку адатомів з поверхнею зростає, що і приводить до зародження у цих місцях 3D-острівців.

Зіставлення дослідних даних з результатами модельних розрахунків привело авторів [9] до висновку, що основний внесок у збільшення поверхневої густини 3D-острівців дають нанокластери міжвузловинних атомів, оскільки вакансії, на відміну від міжвузловинних атомів, практично зразу виходять на поверхню вирощуваного шару і там анігілюють, не впливаючи ні на ефективність, ні на основні характеристики $2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$ -переходу.

На фоні досягнутих у [9] результатів самі картини просторового розміщення наноострівців у площині підкладинки виглядали так, наче це розміщення 3D-острівців Ge на поверхні Si (100) ніякого відношення до ефекту самоорганізації не мало. Оскільки це зауваження, фактично, рівною мірою стосується інших робіт (навіть останнього часу), виникає потреба у з'ясуванні можливих причин ситуації, коли ефект самоорганізації виявляється неспроможним забезпечити геометрично правильне взаємне розташування 3D-острівців у площині підкладинки, яка і після реалізації $2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$ -переходу продовжує нарощуватися (в конкретному випадку роботи [9] — до товщини 5 МШ) у характерному для неї 2D-вигляді.

Використаємо відому з літератури аналогію і розглянемо (услід за авторами [10, 11]) вільний від неоднорідностей у розподілі речовини і механічних напружень приклад з гідродинаміки, коли за певних умов відбувається якісна зміна форми руху речовини у тонкому шарі рідини (наприклад, води, що знаходиться між верхньою і нижньою скляними пластинами 1 і 2, рис. 1, а). Автори [10] запропонували розглядати теплову конвекцію рідини як прототип явища самоорганізації у фізиці. Уявімо тонкий шар води між двома горизонтальними паралельними площинами 1 і 2 (рис. 1, а), латеральні розміри яких значно перевищують товщину шару. При $T_1 = T_2 \neq 0$ ($\Delta T = T_2 - T_1 = 0$) система буде знаходитися у термодинамічно-рівноважному стані і молекули води братимуть участь лише в хаотичному русі. Підігрівуючи шар води знизу $T_2 > T_1$ (тобто, накладаючи на систему так зване зовнішнє обмеження), ми не даємо можливості системі досягти рівноваги.

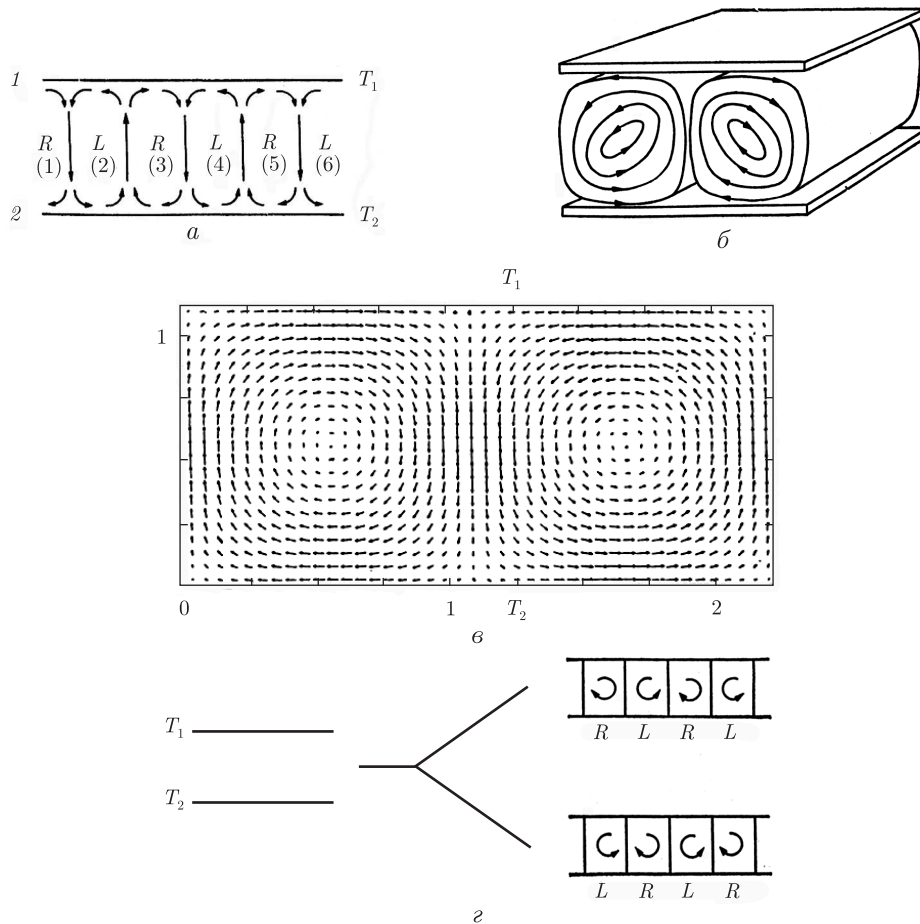


Рис. 1. Схематичне зображення руху речовини в комірках Бенара: *a*, *б*, *в* — після того, як відхилення від термодинамічної рівноваги досягло критичного значення $\Delta T = T_2 - T_1 \geq \Delta T_c$; *г* — поява (у точці біфуркації) двох розв'язків задачі і структурування шару рідини при досягненні критичного значення ΔT_c (або вище межі нестійкості теплової конвекції). Залежно від конкретних умов (тих чи інших незначних збурень, які домінують у момент проведення експерименту) дана просторова область може виявитися частиною комірки з лівою (*L*) або правою (*R*) орієнтацією обертання

Припустимо спочатку, що $\Delta T = T_2 - T_1$ незначне за величиною. У системі при цьому встановиться процес переносу тепла від нижньої площини до верхньої, а від неї — в оточуюче середовище, забезпечуючи незмінність $T_1 = \text{const}$ і незмінність теплового потоку (знизу вгору). Відхиляючи систему від рівноваги все далі (шляхом підвищення T_2), при деякому критичному значенні $\Delta T = \Delta T_c$, об'єм речовини між пластинами 1 і 2 раптово приходить у направлений рух. Наскільки цей рух незвичайний і складний, видно з рис. 1, *a*, *б*, *в*. Увесь шар рідини стає структурованим, “розпадаючись” на так звані комірки Бенара, причому рух рідини у сусідніх комірках відбувається у протилежних напрямках: за годинниковою стрілкою (*R*) та проти неї (*L*). Заслужує на увагу далекодіючий характер такого “розпаду” шару речовини на комірки в структурованому шарі і короткодійчий характер міжмолекулярних сил. Дійсно, розмір комірок Бенара у звичайних лабораторних умовах знаходиться у міліметровому діапазоні ($\sim 10^{-1}$ см), у той час як просторовий масштаб міжмолекулярних взаємодій припадає на ангстремний діапазон ($\sim 10^{-8}$ см).

Отже, окрема комірка Бенара містить у собі близько $(10^7)^3 \sim 10^{21}$ молекул. І саме той факт, що така велика кількість молекул проявляє когерентну поведінку (беручи участь у корельованому русі), незважаючи на випадковий (тепловий) рух кожної із частинок, є однією із основних властивостей складної поведінки величезного ансамблю молекул у комірці Бенара. Зазначимо, що за одних і тих же умов навіть незначне перевищення критичного значення ΔT_c завжди і неминуче приводить до виникнення конвективної ситуації. З іншого боку, як видно з рис. 1, шар рідини структурується в комірки, у яких напрям руху (R або L) регулярно чергується. При цьому не можна наперед передбачити первинний розподіл напрямку руху в комірках, який надалі зберігатиметься. Отже, далеко від рівноваги, тобто при значному обмеженні ступенів вільності, система може пристосовуватися до існуючого оточення декількома різними способами. Іншими словами, за одних і тих же значень параметрів можливими виявляються декілька різних розв'язків. Тобто, при досягненні значення ΔT_c система потрапляє в область біфуркації (рис. 1, z), де замість одного з'являються два абсолютно рівноправні розв'язки. Ось чому автори роботи [11] вважають, що сильно нерівноважні незворотні процеси можуть бути джерелом когерентності, тобто умовою утворення множини типів структурованої колективної поведінки, а сильно нерівноважні зв'язки є неодмінною умовою самоорганізації.

Наведений приклад про тісний зв'язок ефекту самоорганізації з нерівноважністю системи (тобто необхідністю її істотного відхилення від термодинамічної рівноваги) дає підстави, повертаючись до розгляду технології вирощування нанооб'єктів у вигляді наноострівців чи КТ, поставити під сумнів доцільність безоглядного прагнення знизити $T_{\text{підкл}}$ з метою запобігання можливої генерації дислокацій невідповідності та інших дефектів на межі підкладки — нарощуваний шар. Адже це відхиляє процес росту в напрямку його наближення до більш рівноважних умов і, як наслідок, погіршує (якщо не виключає) можливість прояву ефекту самоорганізації. Тому технологам, які мріють отримати за рахунок переходу $2D \rightarrow 3D$ наноострівці чи КТ з малим розкидом за розмірами і формою та підвищеною густиною (в розрахунку на одиницю поверхні епітаксійно нарощуваного шару) при збереженні геометричного упорядкування в розміщенні на поверхні (чи в об'ємі), природа залишає єдине — шлях оптимізації умов вирощування. Ці умови мають бути досить близькими до рівноважних (для запобігання генерації дефектів на межі підкладки — шар) і, в той же час, досить віддаленими від умов термодинамічної рівноваги (для добре вираженого прояву ефекту самоорганізації).

Звичайно, розглянутий нами приклад прояву ефекту самоорганізації з гідродинаміки не може бути механічно перенесеним на процеси напівпровідникової МПЕ, коли тверда фаза, що знаходиться у контакті з газовою, характеризується наявністю внутрішніх механічних напружень і точкових (або протяжних) дефектів. Але це технічні труднощі, які доведеться долати, якщо ми хочемо отримувати тотожні нанокластери (чи КТ).

1. Алферов Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // Физика и техника полупроводников. – 1998. – **32**, вып. 1. – С. 3–18.
2. Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Шуккин В. А. и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // Там же. – Вып. 4. – С. 385–410.
3. Grundmann M., Stier O., Bimberg D. InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons and electronic structure // Phys. Rev. B. – 1995. – **52**, No 16. – P. 11969. – 11981.
4. Ledentsov N. N., Grundmann M., Kirstaedter N. et al. Ordered arrays of quantum dots: Formation, electronic spectra, relaxation phenomena, lasing // Solid-State Electronics. – 1996. – **40**, No 1–8. – P. 785–798.

5. *Shchukin V. A., Bimberg D.* Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces // *Reviews of Modern Physics.* – 1999. – **71**, No 4. – P. 1125–1171.
6. *Ненашев А. В., Двуреченский А. В.* Пространственное распределение упругих деформаций в структурах Ge/Si с квантовыми точками // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* – 2000. – **118**, вып. 3. – С. 570–578.
7. *Ламин М. А., Неизвестный И. Г., Палкин А. М. и др.* Эпитаксия из молекулярных пучков и свойства гетеропереходов Ge/GaAs и Ge/Si // *Микроэлектроника.* – 1989. – **18**, вып. 1. – С. 3–8.
8. *Баранський П. І., Гайдар Г. П., Литовченко П. Г.* Структурна досконалість бездислокаційних нелегованих об'ємних монокристалів Si, призначених для підкладинок при епітаксійному вирощуванні напівпровідникових наноструктур // *Наук. записки. Фіз.-мат. науки.* – Київ: ВД “Кієво-Могилянська академія”. – 2005. – **39**. – С. 58–63.
9. *Смагина Ж. В., Зиновьев В. А., Ненашев А. В. и др.* Самоорганизация nanoостровков германия при импульсном облучении пучком низкоэнергетических ионов в процессе гетероэпитаксии структур Ge/Si(100) // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* – 2008. – **133**, вып. 3. – С. 593–604.
10. *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. – Москва: Мир, 1990. – 342 с.
11. *Пригожин И., Стингерс И.* Время, хаос, квант. – Москва: Прогресс, 1999. – 267 с.

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Надійшло до редакції 10.06.2009

G. P. Gaidar

Epitaxial growing of nanoobjects and conditions of the development of self-organization effects

The conditions of the development of self-organization effects under the growth of nanoobjects (of the type of nanoclusters or quantum dots) by the molecular beam epitaxy technique are analyzed. It is shown that, at such a technique, the process should not be directed to approach thermodynamically equilibrium conditions, but it is necessary to optimize the temperature conditions both to prevent the arising of mismatch dislocations and to realize the self-organization effects on the boundary of the solid and gas phases.