

Упругие напряжения и состав самоорганизующихся наноструктур GeSi на Si (001)

© Н.В. Востоков, С.А. Гусев, И.В. Долгов, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, Л.Д. Молдавская, А.В. Новиков[†], В.В. Постников, Д.О. Филатов*

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603600 Нижний Новгород, Россия

*Нижегородский региональный центр сканирующей зондовой микроскопии,
Нижегородский государственный университет,
603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 17 июня 1999 г. Принята к печати 18 августа 1999 г.)

Представлены результаты исследования роста самоорганизующихся наноструктур Ge на Si(001) при 700°C и изменения их параметров в процессе отжига. Получены островки с малым разбросом (~ 6%) по латеральным размерам и высоте. Из спектров комбинационного рассеяния света и рентгенодифракционных исследований обнаружено растворение Si в островках, определена его доля в твердом растворе $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ и измерены упругие напряжения в островках. Установлено, что в процессе отжига структур с наноструктурами происходит увеличение доли Si в островках. Это изменение состава приводит к изменению формы и размеров островков.

Введение

Гетероструктуры на основе GeSi с самоорганизующимися наноструктурами и квантовыми точками представляются перспективными для оптоэлектронных приложений на основе Si-технологии. К настоящему времени, несмотря на большое число работ, посвященных исследованию островков GeSi, остается много нерешенных вопросов, касающихся механизмов роста и состава островков, а также упругих напряжений в них. Большой интерес к процессам самоорганизации на поверхности роста в упругонапряженных гетеросистемах связан с возможностью получения нанобъектов в обход значительных трудностей, связанных с процессом фотолитографии столь малых объектов.

В настоящей работе представлены результаты исследований методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и электронной микроскопии роста самоорганизующихся наноструктур Ge на Si(001) при 700°C и изменения их параметров в процессе отжига. Найдены условия роста для получения островков с малым разбросом по латеральным размерам и высоте. Из рентгенодифракционных (РД) измерений и спектров комбинационного рассеяния света (КРС) определены упругие напряжения и состав островков. Обнаружено изменение состава, формы и размеров островков в процессе отжига.

Эксперимент

Исследуемые структуры были выращены на подложках Si(001) при температуре 700°C методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке "BALZERS". Кремний и германий испарялись с помощью электронно-лучевых испарителей. Скорость роста составила 0.16 нм/с для Si и 0.015 нм/с для Ge. Очистка подло-

жек от окисла осуществлялась при 800°C в слабом потоке Si. После очистки подложки выращивался буферный слой Si толщиной ~ 2000 Å. На поверхность буферного слоя осаждался слой Ge с эквивалентной толщиной (d_{Ge}) от 1 до 11 монослоев (ML) (1 монослой = 1.4 Å). Часть структур после осаждения Ge отжигалась при температуре, равной температуре роста. Микронзондовые исследования структур проводились на атомно-силовых микроскопах "Solver"-P4 и "Topometrix"-TMX-2100 на воздухе в контактном и бесконтактном режимах. Электронно-микроскопические измерения выполнены в режиме вторичных электронов на микроскопе JEM-2000EX. Измерения спектров КРС и РД исследования выполнены при комнатной температуре на спектрометре ДФС-52 и дифрактометре ДРОН-4 соответственно.

Результаты и обсуждение

1. Рост самоорганизующихся наноструктур

Образование островков Ge при наших условиях роста по данным АСМ начинается при толщине слоя Ge больше 4ML. Рост островков начинается с образования островков пирамидальной формы с плоскостями типа {105} в качестве граней (hut clusters) [1]. Стороны основания пирамидальных кластеров ориентированы вдоль направлений типа [100] и [010]. При эквивалентной толщине слоя Ge $d_{\text{Ge}} \geq 5.5 \text{ ML}$ наряду с пирамидальными появляются островки другого типа — куполообразные островки без ярко выраженной огранки (dome clusters), с фиксированными латеральными размерами. В работе [2] с помощью сканирующей туннельной микроскопии *in situ* показано, что куполообразные островки имеют в качестве граней плоскости типа {113}, {102} и {105}. Их зависимости латерального размера островка (D) от

[†] E-mail: mmold@ipm.sci-nnov.ru

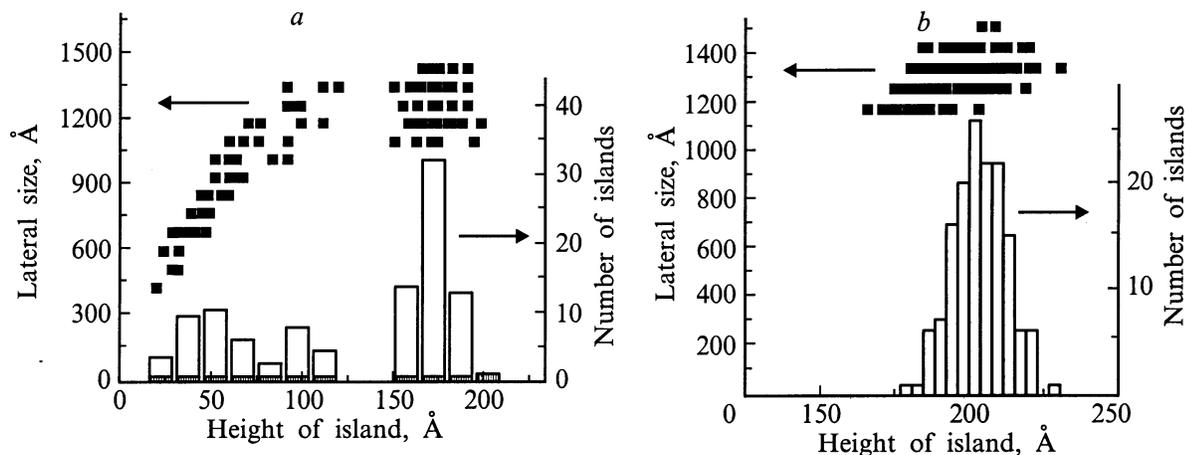


Рис. 1. Результаты обработки АСМ-снимков (зависимость латерального размера островка D от его высоты H и гистограмма распределения островков по высотам) образцов с $d_{\text{Ge}} = 5.5 \text{ ML}$ (а) и $d_{\text{Ge}} = 11 \text{ ML}$ (б).

его высоты (H) и гистограммы распределения островков по высотам для образца с $d_{\text{Ge}} = 5.5 \text{ ML}$ (рис. 1, а) хорошо видно бимодальное распределение островков по размерам, наблюдаемое ранее в ряде работ [2–4]. Линейный участок зависимости $D(H)$ соответствует росту пирамидальных кластеров, когда латеральные размеры и высота островка увеличиваются пропорционально и форма островка не изменяется. Горизонтальный участок на этой зависимости связан с ростом куполообразных островков, когда основание островка практически не изменяется, а высота постепенно увеличивается. Из зависимости $D(H)$ для образца с $d_{\text{Ge}} = 5.5 \text{ ML}$ можно оценить максимальный латеральный размер (D_c) и высоту (H_c) пирамидального кластера. Согласно работе [4], максимальные размеры пирамидальных кластеров определяют критический объем V_c , при котором происходит переход пирамидальных кластеров в куполообразные островки. Данный переход энергетически выгоден, так как при объеме островка $V > V_c$ энергия куполообразного островка меньше энергии пирамидального кластера того же объема [4].

При увеличении количества осажденного Ge от 5.5 до 11 ML происходит увеличение поверхностной плотности островков в $1.5 \div 2$ раза и постепенный переход всех пирамидальных кластеров в куполообразные островки. Поскольку куполообразные островки имеют фиксированные размеры в плоскости роста, разброс латеральных размеров островков становится малым (стандартное отклонение менее 10%) при $d_{\text{Ge}} = 8 \text{ ML}$, при этом разброс островков по высоте остается существенным (стандартное отклонение $15 \div 20\%$). Последующее увеличение количества осажденного Ge приводит к существенному уменьшению разброса островков по высоте. При $d_{\text{Ge}} = 11 \text{ ML}$ островки имеют стандартное отклонение по высоте и по латеральным размерам $\sim 6\%$ (рис. 1, б). Такое узкое распределение, вероятно, связано с локальным минимумом в поверхностной энергии куполообразных

островков или с энергетическим барьером зарождения дислокации в островке. Необходимо отметить, что из-за конечного размера и формы иглы атомно-силового микроскопа нельзя точно определить латеральные размеры островков. Исследования методами электронной микроскопии показали, что латеральный размер островков при $d_{\text{Ge}} = 11 \text{ ML}$ на $20 \div 30 \text{ нм}$ меньше размера, полученного из АСМ-измерений.

2. Упругие напряжения и состав наностроек

Благодаря высокой однородности островков по размерам в образце с $d_{\text{Ge}} = 11 \text{ ML}$ стало возможным с целью определения содержания Ge в островках (x) и упругих напряжений в них (ε) выполнить измерения спектров КРС и провести РД исследования структур. На рис. 2, а представлены РД спектры ($\theta/2\theta$)-сканирования подложки Si (001) (кривая 3) и образца с $d_{\text{Ge}} = 11 \text{ ML}$ (кривая 1). Из рисунка видно, что в районе $66 \div 67^\circ$ на спектре от образца с Ge есть сигнал, который мы связываем с дифракцией от наностроек. Необходимо отметить, что этот сигнал не попадает в область дифракции от слоя с 100%-м содержанием Ge при любых значениях ε (см. рис. 2, а). Этот факт свидетельствует о растворении Si в островках. Одномерный РД ($\theta/2\theta$)-спектр одного отражения не позволяет разделить x и ε . Для оценки конкретных значений x и ε были построены двумерные сечения обратной решетки в области двух пиков рентгеновского отражения: (004) и (224). Содержание Ge в островках и упругие напряжения в них, определенные из двумерных сечений обратной решетки в приближении упругонапряженного слоя, составляли: $x = 0.5 \pm 0.05$ и $\varepsilon = (-0.7 \pm 0.05)\%$.

Упругие напряжения и состав островков можно также оценить из спектра КРС образца с $d_{\text{Ge}} = 11 \text{ ML}$ (рис. 2, б). Кроме интенсивной линии от Si в подложке

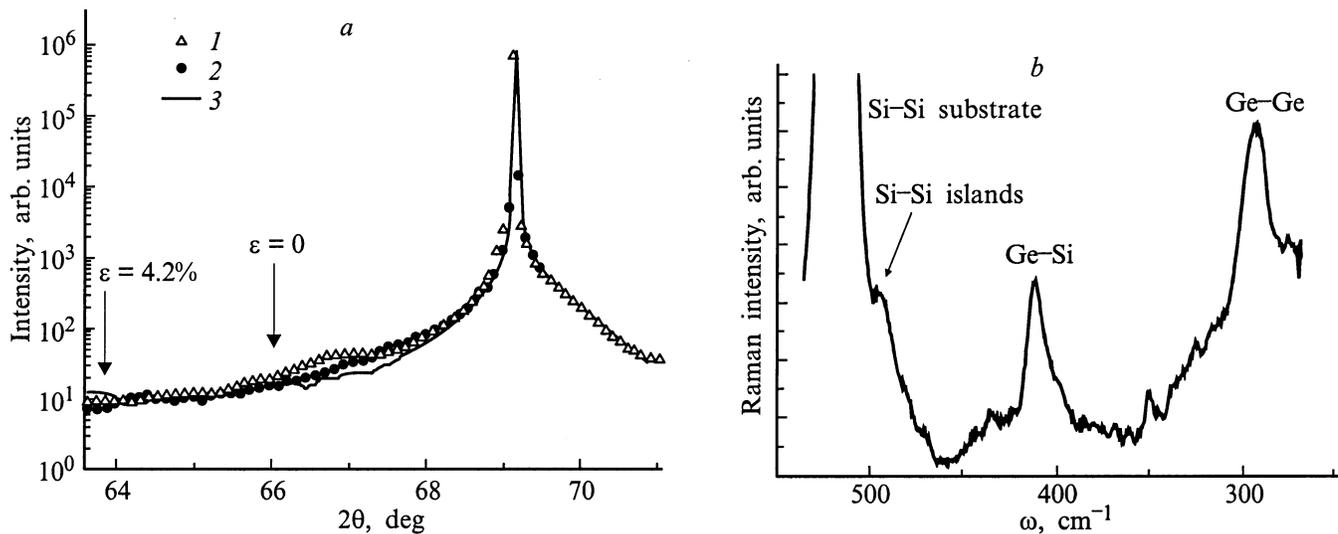


Рис. 2. *a* — рентгенодифракционные ($\theta/2\theta$)-спектры для образцов с островками Ge в окрестности отражения (004): 1 — образец с $d_{\text{Ge}} = 11$ ML без верхнего слоя Si; 2 — образец с $d_{\text{Ge}} = 11$ ML с верхним слоем Si; 3 — подложка; вертикальными стрелками отмечены положения пиков для напряженного ($\varepsilon = 4.2\%$) и полностью релаксированного ($\varepsilon = 0\%$) слоя чистого Ge. *b* — спектр КРС для образца с $d_{\text{Ge}} = 11$ ML.

(на частоте $\omega = 520.5 \text{ см}^{-1}$) на этом спектре видны три линии, связанные с колебательными модами Ge–Ge ($\omega_{\text{GeGe}} = 294 \text{ см}^{-1}$), Ge–Si ($\omega_{\text{GeSi}} = 412 \text{ см}^{-1}$) и Si–Si ($\omega_{\text{SiSi}} = 495 \text{ см}^{-1}$) атомов в островках [5]. Наличие этих трех пиков дает нам возможность построить три линейные зависимости $\varepsilon(x)$ [6]:

$$\begin{aligned}\omega_{\text{SiSi}} &= 520.5 - 62x - 815\varepsilon, \\ \omega_{\text{GeSi}} &= 400.5 + 14.2x - 575\varepsilon, \\ \omega_{\text{GeGe}} &= 282.5 + 16x - 385\varepsilon.\end{aligned}\quad (1)$$

Точка пересечения любой пары прямых дает конкретные значения ε и x . Содержание Ge в островках и упругие напряжения в них, определенные данным методом, в пределах ошибки измерения совпали с величинами, полученными из РД исследований.

РД исследования и спектры КРС показали, что самоорганизующиеся островки при $d_{\text{Ge}} = 11$ ML при наших условиях роста представляют собой слабо напряженный сплав $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$. Такое большое содержание Si в островках трудно объяснить объемной диффузией кремния, тем более, что исследуемый образец не имел верхнего слоя Si. Одним из вероятных механизмов образования сплава может быть поверхностная диффузия Si из области у основания островков. Известно, что область упругих максимальных напряжений находится в основании островков [7]. Поля упругих напряжений в основании островков вызывают поток атомов из этой области [8]. Мы предполагаем, что по мере роста островка происходит рост упругих напряжений в основании островка и постепенное уменьшение толщины смачивающего слоя Ge в этой области. При определенных размерах островка смачивающий слой в основании

островка исчезает и обнажается поверхность Si-пленки. С этого момента начинается образование раствора в островках за счет поверхностной диффузии атомов Si из области основания островка. Подтверждением этого механизма образования сплава в островках может служить наличие на АСМ-снимках небольших углублений в виде канавок у основания куполообразных островков. Глубина этих канавок больше толщины смачивающего слоя и составляет $0.8 \div 1.5$ нм. То, что наличие этих канавок не является результатом взаимодействия иглы атомно-силового микроскопа с островком, показывают данные АСМ-исследований отожженных структур, представленные далее.

Необходимо отметить, что при зарастивании островков GeSi происходит дальнейшее уменьшение доли Ge в островках за счет процессов взаимодействия и сегрегации [9]. Подтверждением этого может служить РД спектр для образца с $d_{\text{Ge}} = 11$ ML и верхним слоем Si (рис. 2, *a*, кривая 2). Из спектра 2 видно, что наличие верхнего слоя Si приводит к размытию сигнала от островков и сдвигу его в область меньших x при условии неизменности ε .

3. Изменение параметров островков в процессе отжига

Отжиг структур с наноструктурами при 700°C приводит к существенным изменениям формы, размеров и поверхностной плотности островков. В качестве примера на рис. 3 представлен АСМ-снимок образца с $d_{\text{Ge}} = 7.5$ ML (рис. 3, *a*) и зависимости латеральных размеров островков от их высоты для отожженного и

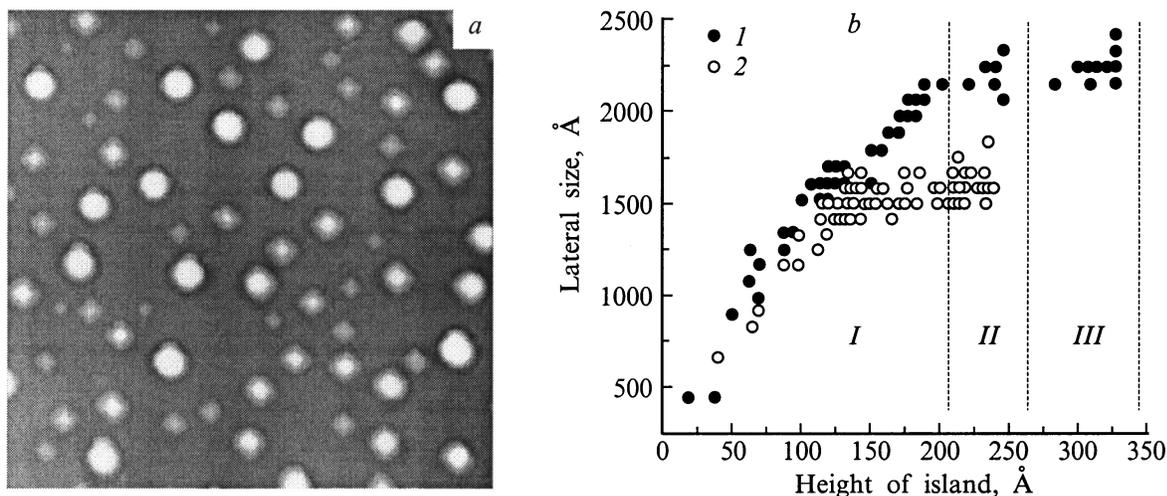


Рис. 3. *a* — АСМ-снимок участка размером $2.5 \times 2.5 \mu\text{м}^2$ образца с $d_{\text{Ge}} = 7.5 \text{ ML}$, отожженного в течение 10 мин; *b* — зависимости $D(H)$ для отожженного (1) и неотожженного (2) образца с $d_{\text{Ge}} = 7.5 \text{ ML}$.

неотожженного образца с $d_{\text{Ge}} = 7.5 \text{ ML}$ (рис. 3, *b*). Из АСМ-снимка и зависимости $D(H)$ видно, что отжиг приводит к появлению пирамидальных кластеров с размерами, больше чем D_c и H_c . Кроме этого возникают большие островки ($D = 220 \div 250 \text{ нм}$, $H = 30 \div 35 \text{ нм}$) без ярко выраженной огранки, а суммарная поверхностная плотность островков уменьшается в $1.5 \div 2$ раза. Зависимость $D(H)$ для отожженного образца можно условно разделить на три области (см. рис. 3, *b*). В области *I* зависимость $D(H)$ близка к линейной. Эта область связана с ростом пирамидальных кластеров. Мы считаем, что появление пирамидальных кластеров с высотой $H > H_c$ связано с дальнейшей диффузией Si в островки в процессе отжига [10]. По данным РД исследований, доля Si в островках после отжига в течение 10 мин увеличилась с 50 до 70%. Рост доли Si в островках приводит к уменьшению упругих напряжений в них, что, в свою очередь, приводит к обратному переходу куполообразных островков в пирамидальные кластеры с размерами, больше чем D_c и H_c . При этом изменении формы островков происходит уменьшение дополнительной поверхностной энергии островка за счет меньшего отношения высоты островка к его основанию для пирамидального кластера по сравнению с куполообразным островком. Обратный переход из пирамидального в куполообразный происходит за счет увеличения латеральных размеров куполообразных островков и развития фасеток типа $\{105\}$. Область *II* соответствует островкам с промежуточной формой между пирамидальными и куполообразными островками. По-видимому, за время отжига (5 мин) в этом образце часть куполообразных островков с наибольшего объема не успела окончательно приобрести форму пирамидальных кластеров. Эти островки имеют 2 или 3 развитые фасетки $\{105\}$. В область *III* попадают так называемые суперкуполообразные островки [10]. Рост этих

островков происходит как за счет диффузии в них Si, так и за счет механизма оствальдского созревания [11]. При этом механизме роста происходит отрыв атомов от одних островков с последующим встраиванием их в другие островки. В результате этого процесса происходит рост одних островков за счет исчезновения других. Диссипация части островков приводит к уменьшению суммарной поверхностной плотности островков в 3 раза после 20-минутного отжига. На поверхности отожженных образцов остались следы от диссоциированных островков в виде канавок, имеющих форму окружности. Диаметр этой окружности приблизительно равен латеральному размеру куполообразных островков до отжига, а глубина канавки не превышает 1 нм. Наличие этих канавок после диссоциации островков служит подтверждением их существования вокруг островков до отжига.

Заключение

Таким образом, в данной работе найдены параметры роста для получения самоорганизующихся наностроек с малым разбросом по латеральным размерам и высоте (стандартное отклонение $\sim 6\%$). Из рентгенодифракционных измерений и спектров КРС определены состав островков и упругие напряжения в них. При эквивалентной толщине слоя Ge 11 ML самоорганизующиеся островки представляют собой слабо напряженный сплав $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$. Предложен механизм образования сплава в процессе роста островков. Исследовано изменение параметров островков в процессе отжига. Обратное изменение формы островков из куполообразных в пирамидальные связывается с диффузией Si в островки во время отжига.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 99-02-16980, Программы РАН по поддержке молодых ученых, гранта CRDF RESC-02 (программа BRHE) и проектов МНТП "Физика твердотельных наноструктур" (02.04.1.1.16.Э1) и "Перспективные технологии и приборы для микро- и нанoeлектроники" (99-0247).

Список литературы

- [1] Y.M. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber, M.G. Lagally. Phys. Rev. Lett., **71**, 2082 (1990).
- [2] G. Medeiros-Ribeiro, A.M. Bratkovski, T.I. Kamins et al. Science, **279**, 353 (1998).
- [3] T.I. Kamins, E.C. Carr, R.S. Williams, S.J. Rosner. J. Appl. Phys., **81**, 211 (1997).
- [4] F.M. Ross, J. Tersoff, R.M. Tromp. Phys. Rev. Lett., **80**, 984 (1998).
- [5] M.I. Alonso, K. Winner. Phys. Rev. B, **39**, 10056 (1989).
- [6] J. Groenen, R. Carles et al. Appl. Phys. Lett., **71**, 3856 (1997).
- [7] Y. Chen. J. Washburn. Phys. Rev. Lett., **77**, 4046 (1996).
- [8] A.-L. Barabasi. Appl. Phys. Lett., **70**, 2565 (1997).
- [9] G. Abstreiter, P. Schittenhelm, C. Engel et al. Semicond. Sci. Technol., **11**, 1521 (1996).
- [10] T.I. Kamins, G. Medeiros-Ribeiro, D.A.A. Ohlberg, R.S. Williams. J. Appl. Phys., **85**, 1159 (1999).
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН, **168**, 1103 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

The elastic strain and composition of self-assembled GeSi islands on Si (001)

N.V. Vostokov, S.A. Gusev, I.V. Dolgov, Yu.N. Drozdov, Z.F. Krasil'nik, D.N. Lobanov, L.D. Moldavskaya, A.V. Novikov, V.V. Postnikov, D.O. Filatov*

Institute for Physics of Microstructures,
603600 Nizhny Novgorod, Russia
* Nizhny Novgorod State University,
603600 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The paper presents results of investigation of self-assembled Ge islands growth on Si (001) at 700°C and the evolution of Ge island parameters during annealing. The islands with the narrow ($\sim 6\%$) lateral size and height distributions were grown. A dissolution of Si in islands was revealed from the Raman scattering and the X-ray diffraction measurements. Both the alloy composition and the elastic strain in the islands were determined. It has been found that the Si content in islands increases during annealing. This increase leads to changes in the shape and size of islands.