

Начальные стадии роста тройных соединений Si–Ge–Sn, выращенных на Si(100) методом низкотемпературной МЛЭ

© А.Р. Туктамышев[†], В.И. Машанов, В.А. Тимофеев, А.И. Никифоров, С.А. Тийс

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 22 апреля 2015 г. Принята к печати 12 мая 2015 г.)

Экспериментально определена зависимость критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту пленок $\text{Ge}_{1-5x}\text{Si}_4x\text{Sn}_x$, выращенных на Si(100) методом молекулярно-лучевой эпитаксии в диапазоне температур 150–450°C. Данная зависимость имеет немонотонный характер, подобна зависимости критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту при осаждении чистого Ge на Si(100) и обусловлена изменением механизма двумерного роста. Получены зависимости среднего размера, плотности островков, а также отношение высоты островков к их латеральному размеру методами атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии. С увеличением температуры роста от 200 до 400°C увеличивается средний размер наноструктур от 4.7 до 23.6 нм.

1. Введение

Микро- и оптоэлектронные приложения материалов IV группы ограничены из-за несоответствия постоянной решетки между элементарными полупроводниками Si, Ge и их соединениями, а также из-за малого смещения зоны проводимости при изменении состава в гетеропереходах для этих материалов. Попытки, направленные на то, чтобы научиться независимо контролировать ширину запрещенной зоны и напряжения, вызванные несоответствием параметров решетки пленки и подложки, стимулировали усилия для разработки новых полупроводниковых соединений.

В последнее время были изучены тройные растворы Si–Ge–Sn. Они обладают интересными электронными и транспортными свойствами. В частности, независимая регулировка ширины запрещенной зоны и параметра решетки была показана в семействе тройных соединений Si–Ge–Sn, имеющих параметр решетки элементарного германия [1,2]. Это получено впервые в полупроводниках IV группы, и отсюда делается возможным создание новых оптоэлектронных приборов, совместимых с кремниевой технологией, занимающих область применения от коммуникаций [3–6] до высокоэффективных солнечных элементов [7]. Кроме того, за счет уменьшения ширины запрещенной зоны увеличивается оптическая чувствительность $p-i-n$ фотодетекторов на основе соединений GeSn по сравнению с германиевыми детекторами [8]. Некоторые исследования показали, что соединения Si–Ge–Sn могут вести себя как прямозонные полупроводники [9,10].

Эпитаксиальный рост полупроводниковых соединений $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-x-y}$ осложнен рассогласованием в постоянной решетки между Sn и Ge (15%), Sn и Si (19%), малой равновесной растворимостью Sn в Si и Ge (< 1%), а также нестабильностью алмазоподобной структуры α -Sn и тенденцией к поверхностной сегрегации Sn [11]. Однако, используя неравновесные методики роста, например

низкотемпературную молекулярно-лучевую эпитаксию (МЛЭ), можно вырастить монокристаллические пленки SiGeSn с содержанием олова вплоть до 25% [12]. Успех в получении таких соединений становится возможным вследствие значительных уровней замещения атомов Ge и Si атомами Sn в неравновесных условиях при низких температурах роста 100–350°C.

Период решетки алмазоподобных твердых растворов Si–Ge–Sn следует правилу Вегарда, поэтому линейная интерполяция постоянных решетки между Si, Ge и α -Sn позволяет получить постоянную решетки тройного раствора $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-x-y}$, равную постоянной решетки элементарного Ge. Эта особенность использовалась в данной работе с целью изучения начальных стадий роста тройных соединений $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-x-y}$, имеющих параметр решетки Ge. Ранее были получены данные о начальных стадиях роста двойных соединений GeSn на Si(100) [13]. При этом рост GeSn, как и рост чистого Ge на Si(100), следует механизму Странского–Крастанова.

В данной работе были получены зависимости критической толщины 2D–3D перехода тройных растворов $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-x-y}$, имеющих параметр решетки элементарного германия, а также статистические данные о размере и плотности Si–Ge–Sn островков в зависимости от состава твердого раствора в диапазоне температур роста 150–450°C.

2. Эксперимент

Гетероструктуры на базе материалов Si–Ge–Sn выращивались в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-7} Па) на установке МЛЭ „Катунь“, укомплектованной электронно-лучевым испарителем для кремния и двумя эффузионными ячейками Кнудсена для получения молекулярных пучков германия и олова. Аналитическое оборудование ростовой камеры включает в себя масс-спектрометр, кварцевый измеритель толщины, дифрактометр быстрых электронов (20 кВ). Использовались подложки Si(100) p -типа. После химической очистки

[†] E-mail: tuktamyshev@isp.nsc.ru

подложки помещались в ростовую камеру, где происходила очистка поверхности в слабом потоке кремния при температуре 800°C в течение ~ 5 мин до появления сверхструктуры (2 × 1). Затем при температуре 700°C выращивался буферный слой кремния толщиной 40 нм. Скорость осаждения кремния составляла ~ 0.35 Å/с. Рост слоев Si–Ge–Sn осуществлялся на кремнии в области температур подложки 150–450°C. Скорость роста германия составляла 0.09 Å/с, тогда как скорости осаждения кремния и олова варьировались от 0.018 до 0.072 Å/с и от 0.0045 до 0.018 Å/с соответственно.

Основной *in situ* методикой контроля за изменением морфологии поверхности служила дифракция быстрых электронов (ДБЭ). Картины ДБЭ регистрировались на видеокамеру в процессе роста, после чего выбирался профиль вдоль одного из кристаллографических направлений [110] или [100] и формировалось изменение интенсивности в пространственно-временных координатах. По изменению распределения интенсивности профиля определялся 2D–3D переход от гладкой поверхности к поверхности с SiGeSn-островками [14].

Морфология выращенных пленок изучалась при помощи *ex situ* методик сканирующей туннельной (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

3. Результаты и обсуждение

Поведение параметра постоянной решетки тройных растворов Si_xSn_yGe_{1-x-y} может быть оценено из имеющихся данных для бинарных систем [15]. При отношении концентрации кремния к концентрации олова, равной 4, параметр решетки тройного раствора равен параметру решетки элементарного германия. Были изучены такие тройные растворы Si–Ge–Sn, параметр решетки которых совпадает с параметром решетки Ge.

Была рассчитана композиционная зависимость электронной структуры тройного раствора Si_xSn_yGe_{1-x-y} по данным работы [16]. Зависимость ширины прямой запрещенной зоны тройного раствора Si_xSn_yGe_{1-x-y} от концентрации германия при значениях концентрации кремния и олова таких, что параметр решетки тройного раствора совпадает с параметром решетки германия, приведена на рис. 1. Расчетные значения ширины прямой запрещенной зоны меняются в пределах 0.8–1.35 эВ. Таким образом, показано, что при одном и том же значении параметра решетки тройного раствора SiGeSn можно получить значения ширины запрещенной зоны, отличающиеся более чем на 0.2 эВ.

Методом низкотемпературной МЛЭ были выращены пленки тройного раствора Si_{4y}Sn_yGe_{1-5y} (допустимые значения *y* от 0 до 0.2) в диапазоне температур 150–450°C. Методом ДБЭ был исследован рост этих пленок. Дифракционные картины процессов роста германия и пленок Si_{4y}Sn_yGe_{1-5y} на Si(100) похожи. Вначале наблюдалась дифракционная картина от плоской поверхности смачивающего слоя, затем картина ДБЭ

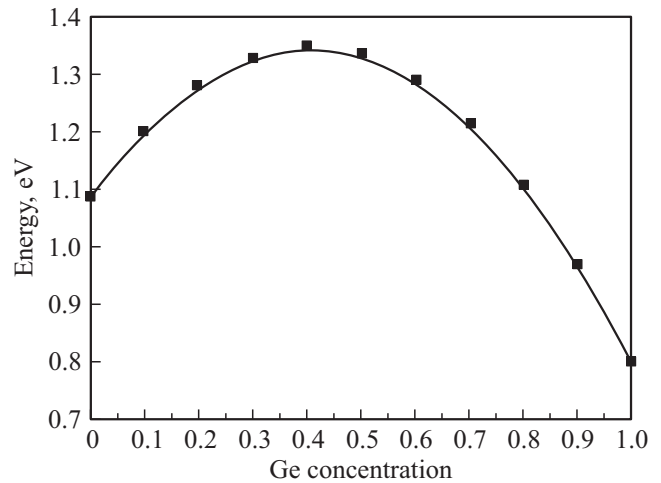


Рис. 1. Зависимость ширины прямой запрещенной зоны тройного соединения SiGeSn, параметр решетки которого равен параметру решетки Ge.

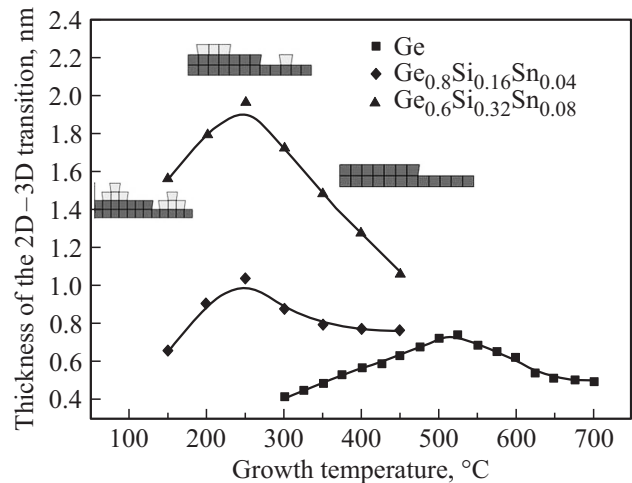


Рис. 2. Температурная зависимость критической толщины 2D–3D перехода при эпитаксии Si_{4y}Sn_yGe_{1-5y} на Si(100).

начала трехмерного роста. С помощью ДБЭ в процессе эпитаксиального роста была определена критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту для структур Si_{4y}Sn_yGe_{1-5y}/Si(100), которая зависит от температуры роста.

Температурная зависимость критической толщины 2D–3D перехода при концентрации германия 60 и 80% имеет немонотонный характер с максимумом. Качественно такое поведение можно объяснить сменой механизмов двумерного роста. На рис. 2 схематично представлены варианты механизмов двумерного роста, также для сравнения приведена температурная зависимость критической толщины 2D–3D перехода для роста чистого германия на поверхности Si(100) [17]. При низких температурах адатомы из-за малой подвижности не могут достигнуть края 2D островков, которые растут дальше, заполняя следующий слой на

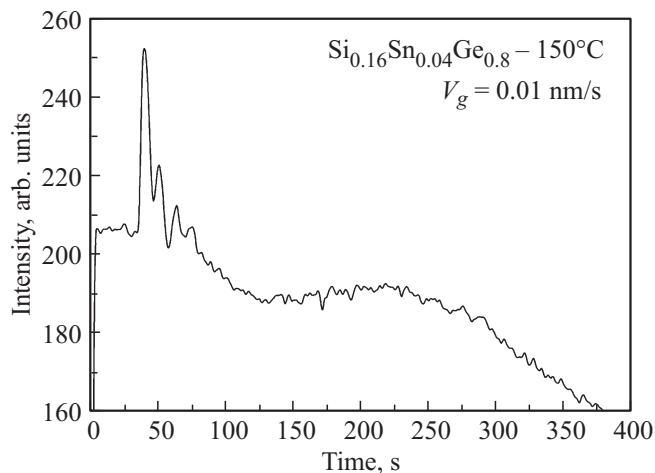


Рис. 3. Изменение интенсивности зеркального рефлекса картины ДБЭ во время роста структуры $\text{Si}_{0.16}\text{Sn}_{0.04}\text{Ge}_{0.8}$ при температуре 150°C .

поверхности островка. Далее многоуровневые островки трансформируются в трехмерные островки, вызывая высокую поверхностную шероховатость. При увеличении температуры роста плотность многоуровневых островков (и как следствие шероховатость поверхности) уменьшается, за счет чего увеличивается критическая толщина 2D–3D перехода. На рис. 3 приведено изменение профиля интенсивности дифракционной картины в азимуте $[110]$ вдоль направления зеркального рефлекса в процессе роста слоя $\text{Si}_{0.16}\text{Sn}_{0.04}\text{Ge}_{0.8}$ при температуре 150°C . Здесь наблюдались осцилляции интенсивности зеркального рефлекса. Наличие осцилляций подтверждает, что эпитаксиальный рост протекает по двумерно-островковому механизму.

При увеличении температуры роста происходит уменьшение критической толщины 2D–3D перехода в результате уменьшения степени релаксации пленки. Происходит переход на механизм роста за счет движения атомных ступеней, что подтверждается отсутствием осцилляций зеркального рефлекса в процессе роста.

Переход между механизмами роста для тройных соединений $\text{Si}_4\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-5y}$ происходит при меньшей температуре по сравнению с процессом роста Ge на Si(100). При увеличении концентрации олова в тройном соединении увеличивается критическая толщина 2D–3D перехода. Уменьшение температуры перехода между механизмами роста и увеличение критической толщины 2D–3D перехода связаны с присутствием олова в тройном соединении, действующего в качестве сурфактанта, который ускоряет поверхностную диффузию адатомов германия и кремния и сегрегирует на поверхность растущей пленки [18].

Процессу роста тройного твердого раствора $\text{Si}_4\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-5y}$ качественно соответствует процесс гетероэпитаксиального роста пленок Ge на Si(100). Из характера изменений дифракционной картины можно

говорить о том, что морфология поверхностных слоев тройного раствора $\text{Si}_4\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-5y}$ и Ge качественно совпадают. Наблюдались известные морфологические состояния: смачивающий слой и 3D островки на нем. На поверхности смачивающего слоя в обоих случаях присутствуют сверхструктуры (2×1) и $(2 \times N)$. Период N менялся в зависимости от состава тройного раствора и толщины эпитаксиальной пленки. В процессе осаждения твердого раствора $\text{Si}_4\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-5y}$ период N менялся от 14 до 6, при этом исчезала сверхструктура (2×1) , что не наблюдалось в процессе роста Ge на Si(100), по-видимому, это связано с накоплением олова на поверхности. При дальнейшем увеличении

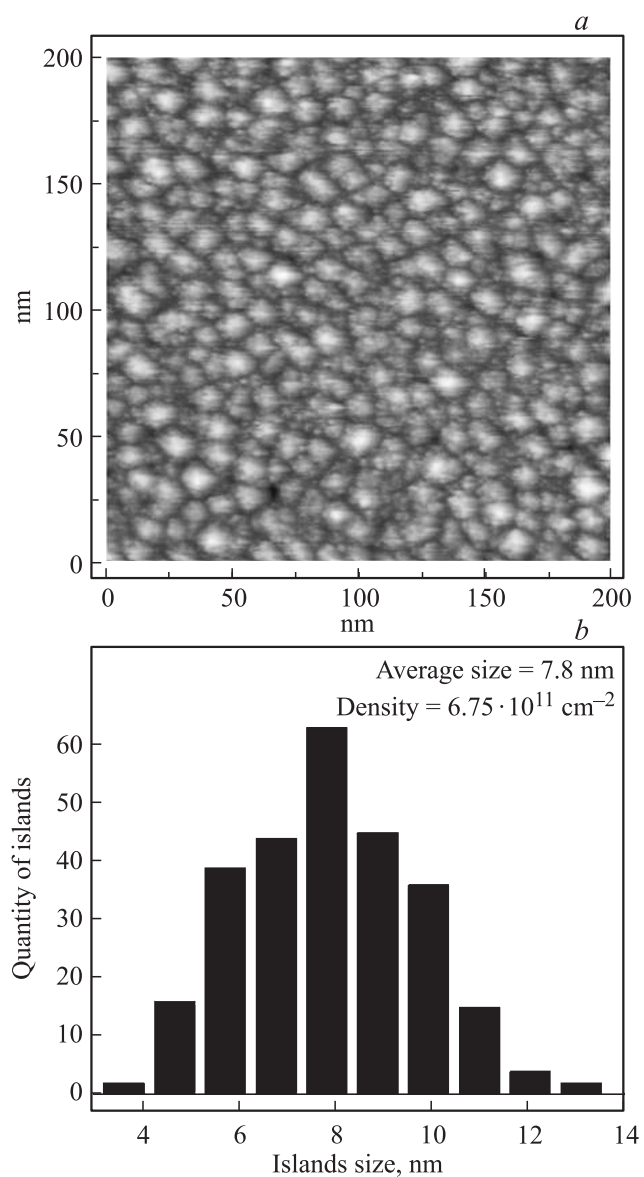


Рис. 4. *a* — СТМ изображение пленки $\text{Si}_{0.32}\text{Sn}_{0.08}\text{Ge}_{0.6}$ толщиной 2.4 нм, выращенной при температуре 250°C . *b* — распределение числа островков в зависимости от размера основания островка для структуры $\text{Si}_{0.32}\text{Sn}_{0.08}\text{Ge}_{0.6}$, выращенной при температуре 250°C .

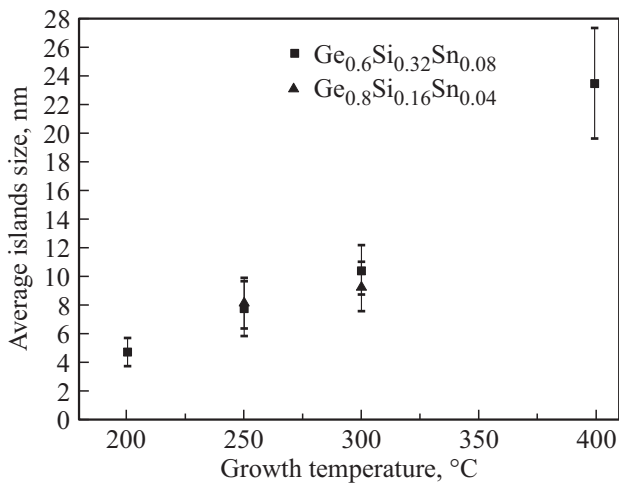


Рис. 5. Распределение размеров островков $\text{Si}_{4y}\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-5y}$ от температуры роста.

толщины эпитаксиальной пленки на поверхности смачивающего слоя образуется сверхструктура (5×1) . Подобная реконструкция наблюдалась в работах [19,20] для системы $\text{Sn}/\text{Si}(100)$. При понижении температуры роста от 350 до 200°C происходит вырождение сверхструктуры (5×1) и появление сверхструктур (2×1) и $(2 \times N)$. Такое поведение поверхностной структуры, возможно, говорит об уменьшении влияния сегрегации олова с уменьшением температуры роста.

Методами СТМ и АСМ были получены изображения поверхности тройных соединений $\text{Si}_{4y}\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-5y}$ и проведен анализ этих изображений в области трехмерного роста. На поверхности наблюдаются SiGeSn -островки. Были получены зависимости среднего размера и плотности островков при различных температурах роста и для различных составов тройного раствора $\text{Si}_{4y}\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-5y}$. На рис. 4 представлены СТМ изображение пленки $\text{Si}_{0.32}\text{Sn}_{0.08}\text{Ge}_{0.6}$, выращенной при температуре 250°C, и распределение числа островков в зависимости от размера основания островка.

Для определения влияния состава и температуры роста на свойства массива SiGeSn -наноостровков была построена зависимость размеров островков от температуры роста и состава тройного раствора $\text{Si}_{4y}\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-5y}$, которая представлена на рис. 5. Путем анализа изображений АСМ и СТМ показано, что с увеличением температуры роста размер основания островка увеличивается, а плотность соответственно уменьшается. Увеличение размеров островков связано с тем, что при увеличении температуры роста увеличивается диффузия атомов по поверхности и встраивание их в островки. Надо отметить, что размеры островков, выращенных при температурах 250 и 300°C, практически одинаковые, хотя концентрация германия в тройном растворе отличается на 20%.

Из данных СТМ было получено отношение высоты островков к поперечному размеру в зависимо-

сти от поперечного размера для твердых растворов $\text{Si}_{4y}\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-5y}$, выращенных при температуре 250°C. Такое отношение, но для германиевых квантовых точек, широко описано в литературе [21]. Для пре-пирамид и hut-кластеров соотношение размеров приблизительно равно 0.05–0.15. GeSiSn -островки, выращенные при температуре 250°C, имеют схожее отношение размеров (0.06–0.14).

4. Заключение

В работе установлено, что процесс роста тонких пленок $\text{Ge}_{1-5y}\text{Si}_{4y}\text{Sn}_y$ на $\text{Si}(100)$ происходит по механизму Странского–Крастанова. Выявлены особенности роста слоев $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, параметр решетки которых равен параметру решетки элементарного германия. В отличие от пленок Ge , GeSn , при эпитаксиальном росте тройного соединения $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ на $\text{Si}(100)$ наблюдается затухание сверхструктуры (2×1) и дальнейшее ее исчезновение, а также изменение периодичности N в сверхструктуре $(2 \times N)$ от 14 до 6 и образование сверхструктуры (5×1) .

Методом анализа изменений интенсивности рефлексов картин ДБЭ в процессе роста твердых растворов $\text{Ge}_{1-5y}\text{Si}_{4y}\text{Sn}_y$ на $\text{Si}(100)$ получена температурная зависимость критической толщины 2D–3D перехода в диапазоне температур роста 150–450°C. Зависимость критической толщины 2D–3D перехода при концентрации германия 60 и 80% имеет немонотонный характер и подобна зависимости критической толщины 2D–3D перехода при росте чистого Ge на $\text{Si}(100)$, а также обусловлена изменением механизма роста (от двумерно-островкового механизма роста к механизму роста движением атомных ступеней). Смена механизмов роста подтверждается наличием и отсутствием осциллиций зеркального рефлекса во время роста тройного соединения $\text{Si}_{0.16}\text{Sn}_{0.04}\text{Ge}_{0.8}$ при температурах 150 и 350°C соответственно. Наблюдаемое смещение точки экстремума в низкотемпературную область объясняется влиянием олова, как сурфактанта, ускоряющего поверхностную диффузию.

С помощью методик СТМ и АСМ получена зависимость среднего размера наноостровков в области трехмерного роста от состава тройного раствора и температуры роста. С увеличением температуры роста от 200 до 400°C увеличивается средний размер наноостровков от 4.7 до 23.6 нм. Отношение высоты к латеральному размеру наноостровков $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.16}\text{Sn}_{0.04}$ и $\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.32}\text{Sn}_{0.08}$, синтезированных при температурах подложки 250°C, лежит в диапазоне 0.06–0.14, что соответствует распределению по размерам для hut-кластеров Ge при эпитаксии его на поверхности $\text{Si}(100)$.

Работа поддержана грантом РФФИ № 14-29-07153.

Список литературы

- [1] R.A. Soref, J. Kouvetakis, J. Tolle, J. Menendez V. D'Costa. *J. Mater. Res.*, **22**, 3281 (2007).
- [2] V.R. D'Costa, Y.Y. Fang, J. Tolle, J. Kouvetakis, J. Menendez. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 107 403 (2009).
- [3] R.A. Soref. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 913 (1996).
- [4] G. Sun, H.H. Cheng, J. Menendez, J.B. Khurgin, R.A. Soref. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 251 105 (2007).
- [5] G. Sun, R.A. Soref, H.H. Cheng. *Opt. Express*, **19**, 19 957 (2010).
- [6] R.T. Beeler, D.J. Smith, J. Kouvetakis, J. Menendez. *IEEE J. Photovolt.*, **2**, 434 (2012).
- [7] Y.Y. Fang, J. Xie, J. Tolle, R. Roucka, V.R. D'Costa, A.V.G. Chizmeshya, J. Menendez, J. Kouvetakis. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16 095 (2008).
- [8] J. Werner, M. Oehme, M. Schmid, M. Kaschel, A. Schirmer, E. Kasper, J. Schulze. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 061 108 (2011).
- [9] J. Kouvetakis, J. Menendez, A.V.G. Chizmeshya. *Ann. Rev. Mater. Res.*, **36**, 497 (2006).
- [10] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonc, M. Luysberg, S. Chiussi, J.M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, D. Grutzmacher. *Nature Photonics*, **9**, 88 (2015).
- [11] O. Gurdal, P. Desjardins, J.R.A. Carlsson, N. Taylor, H.H. Radamson, J.-E. Sundgren, J.E. Greene. *J. Appl. Phys.*, **83**, 162 (1998).
- [12] M. Oehme, K. Kostecki, M. Schmid, F. Oliveira, E. Kasper, J. Schulze. *Thin Sol. Films*, **557**, 169 (2014).
- [13] V.I. Mashanov, V.V. Ulyanov, V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, I.-S. Yu, H.H. Cheng. *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 85 (2011).
- [14] A.I. Nikiforov, V.A. Cherepanov, O.P. Pchelyakov. *Mater. Sci. Eng. B*, **89**, 180 (2002).
- [15] P. Aella, C. Cook, J. Tolle, S. Zollner, A.V.G. Chizmeshya, J. Kouvetakis. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 888 (2004).
- [16] V.R. D'Costa, C.S. Cook, J. Menendez, J. Tolle, J. Kouvetakis, S. Zollner. *Sol. St. Commun.*, **138**, 309 (2006).
- [17] A.I. Nikiforov, V.V. Ulyanov, V.A. Timofeev, O.P. Pchelyakov. *Microelectronics J.*, **40**, 782 (2009).
- [18] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky. *Central Eur. J. Phys.*, **6**, 634 (2008).
- [19] K. Ueda, K. Kinoshita, M. Mannami. *Sur. Sci.*, **145**, 261 (1984).
- [20] M. Pedio, A. Cricenti. *Sur. Sci.*, **374**, 251 (1997).
- [21] A. Vailionis, B. Cho, G. Glass, P. Desjardins, D.G. Cahill, J.E. Greene. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3672 (2000).

Редактор А.Н. Смирнов

The initial growth stages of Si–Ge–Sn ternary alloys grown on Si(100) by low temperature MBE method

A.R. Tuktamyshev, V.I. Mashanov, V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, S.A. Teys

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Dependence of the critical thickness of the transition from two-dimensional to three-dimensional growth of $\text{Ge}_{1-5x}\text{Si}_{4x}\text{Sn}_x$ films grown on Si(100) by molecular beam epitaxy in temperature range 150–450°C has been experimentally determined. This dependence is nonmonotonic, similar to the critical thickness of the transition from two-dimensional to three-dimensional growth during the deposition of pure Ge on Si(100) and is caused by a change in the mechanism of the two-dimensional growth. Dependencies of average size of islands, the islands density and the ratio of the island height to their lateral size has been obtained by atomic force and scanning tunneling microscopy. With the increase in the growth temperature from 200 to 400°C the average size of nanoislands increases from 4.7 to 23.6 nm.