

О возможностях подавления формирования *dome*-кластеров при молекулярно-пучковой эпитаксии Ge на Si (100)

© А.А. Тонких^{+,*}†, Г.Э. Цырлин^{+,*}, В.Г. Дубровский*, В.М. Устинов*, Р. Werner[‡]

⁺ Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 198103 Санкт-Петербург, Россия

^{*} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

[‡] Max-Planck-Institute for Microstructure Physics, D-06120 Halle / Saale Germany, Weinberg 2

(Получена 11 февраля 2004 г. Принята к печати 16 февраля 2004 г.)

Методами атомно-силовой микроскопии и дифракции быстрых электронов на отражение проведено исследование морфологических особенностей массива островков Ge нанометрового диапазона, сформированных на поверхности Si (100) при молекулярно-пучковой эпитаксии. Показано, что присутствие сурьмы на поверхности подложки во время осаждения Ge значительно повышает плотность конечного массива островков, а также подавляет образование *dome*-кластеров при температурах 550–600°C. Полученные результаты предложено интерпретировать в рамках кинетической модели формирования упругонапряженных островков в гетероэпитаксиальных системах, рассогласованных по параметру решетки.

1. Введение

В настоящее время кремний является базовым материалом в индустрии полупроводниковых приборов. Планарная технология интегральных микросхем на его основе достигла значительных высот и постоянно совершенствуется. Однако до последнего времени на основе кремния не удается создать эффективного светоизлучающего прибора. Значительные усилия в данном направлении предпринимаются сегодня многими группами с применением различных подходов [1–6]. Одним из наиболее перспективных, на наш взгляд, является подход, в основе которого лежит концепция использования гетероструктур Si/Ge. За последние 20 лет данной тематике посвящено большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ. В ряде теоретических работ [7,8] была предсказана возможность реализации прямого оптического перехода в данной системе при малых размерах германиевых кластеров, внедренных в матрицу кремния. Реализовать подобные условия в эксперименте позволяют эпитаксиальные технологии, в частности молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ). При осаждении Ge на поверхность монокристаллического кремния в условиях сверхвысокого вакуума на начальных стадиях осаждения происходит формирование нанометровых островков. После зарастивания кремнием подобные островки способны локализовать носители заряда (дырки) в квантовых ямах, образованных вследствие разрыва зон на гетерограницах Si/Ge/Si. Из-за того что гетеропереход Si/Ge является гетеропереходом II рода, электроны могут быть локализованы в кремнии на гетерогранице [9]. Ранее было установлено, что при осаждении Ge на поверхность Si (100) могут быть сформированы островки двух типов, так называемые *hut*-кластеры с гранями {105} и *dome*-кластеры —

многогранные островки с гранями {113}. При этом германиевые островки имеют форму *hut*-кластеров при температурах подложки менее 600°C, *dome*-кластеры формируются при температурах выше 550°C [10]. В диапазоне температур 550–600°C наблюдаются обе фазы: *hut*-кластеры и *dome*-кластеры. Классификация форм Ge-островков достаточно подробно описана в обзоре [11].

Постановка задачи о получении светоизлучающих приборов на основе гетероструктур Si/Ge требует, помимо решения основного вопроса о реализации прямого оптического перехода, получения эпитаксиальных слоев высокого кристаллографического совершенства, а именно необходимо избежать формирования дислокаций несоответствия и достичь возможно более низкого уровня фонового легирования. Выращивание эпитаксиальных слоев при высоких температурах подложки (> 550°C) позволяет снизить уровень фонового легирования до приемлемого. Однако осаждение Ge при высоких температурах подложки приводит к формированию островков *dome*-типа, размеры которых велики, и локализация носителей в таких островках в значительной мере ослаблена. Кроме того, при зарастивании кремнием *dome*-островки могут становиться источниками образования дислокаций несоответствия [12]. Отметим также, что в диапазоне температур 550–600°C велик разброс по размерам среди Ge-островков *hut*-фазы, а также всего массива Ge-островков за счет сосуществования *hut*- и *dome*-фаз [11].

В данной работе предлагаются подходы, позволяющие избежать формирования *dome*-кластеров при осаждении Ge на поверхность Si (100) при температурах подложки 550–600°C. Кроме того, реализованные подходы приводят к увеличению однородности по размерам массива островков Ge, а также, в ряде случаев, к их пространственному упорядочению.

† E-mail: alex234@newmail.ru

2. Эксперимент

Ростовые эксперименты проводились на установке МПЭ Riber Siva-45. Источниками атомарных потоков Si и Ge были электронно-лучевые испарители. Контроль потоков осуществлялся двумя квадрупольными масс-спектрометрами, настроенными на массы 28 и 74 соответственно. Предростовая химическая подготовка поверхности кремния выполнялась RCA-методом [13]. Удаление защитного окисного слоя происходило непосредственно в ростовой камере и предшествовало осаждению буферного слоя кремния толщиной 100 нм. Слой Ge с эквивалентной толщиной 0.85 нм осаждался на буферный слой кремния. Было выращено несколько образцов при температурах подложки от 500 до 600°C, причем в ряде исследуемых образцов осаждение германия сопровождалось экспозицией поверхности подложки в потоке Sb, в других образцах на поверхность Si осаждался только Ge. Наблюдения за картинами дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) свидетельствовали об образовании островков Ge во всех образцах. После окончания ростовых экспериментов образцы как можно более быстро охлаждались до комнатной температуры и извлекались из вакуумной камеры. Далее они исследовались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в бесконтактном режиме на атмосферном микроскопе производства Digital Instruments Inc. (USA).

3. Результаты и их обсуждение

Непосредственные наблюдения за изменением картин ДБЭО во время роста в гетероэпитаксиальных системах, рассогласованных по параметру решетки, позволяют получить количественную информацию о моменте перехода от двумерного к трехмерному механизму роста [14,15]. В работе [14] был проведен детальный анализ динамики изменений картин ДБЭО для системы Ge/Si в широком диапазоне температур. Применяя метод, аналогичный использованному в [14], к системам Ge/Si и (Ge + Sb)/Si, мы измерили критические толщины германиевого смачивающего слоя на кремнии в присутствии сурьмы. На рис. 1,а представлена типичная картина ДБЭО в направлении [011] от поверхности Si(100) для момента времени, соответствующего напылению слоя Ge с эффективной толщиной 0.7 нм. Температура подложки составляла 550°C. Яркие точечные рефлексы в данном случае свидетельствуют об образовании на поверхности подложки трехмерных островков. Для получения точной информации о моменте перехода от двумерного к трехмерному росту были проведены наблюдения за динамикой интенсивности рефлексов (01) [14] по сечению А–А1, отмеченному на рис. 1,а. На рис. 1,б изображено распределение интенсивности по сечению А–А1 дифракционной картины в различные моменты времени. В соответствии с предварительными калибровками скорости роста Ge, проводившимися с

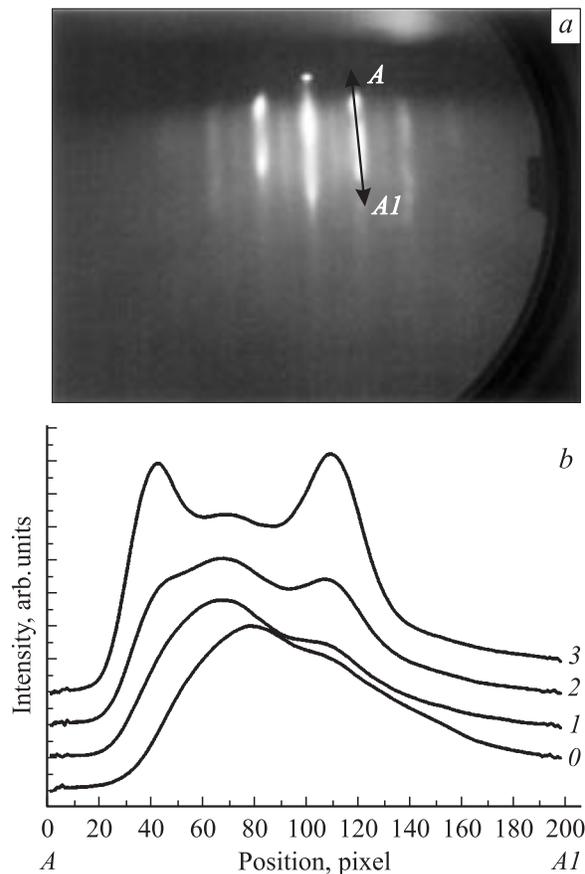


Рис. 1. ДБЭО-изображение поверхности Si, покрытой 0.7 нм Ge (а) и распределение интенсивности на картине ДБЭО (б) в различные моменты времени по сечению А–А1 (см. а) для эффективных толщин Ge 0 (0), 0.66 (1), 0.68 (2), 0.70 нм (3).

помощью просвечивающей электронной микроскопии на толстых (~200 нм) слоях Ge, было установлено, что моменту времени t_1 (кривая 1 на рис. 1,б) соответствует эффективная толщина слоя Ge 0.66 нм, t_2 (кривая 2) — 0.68 нм, t_3 (кривая 3) — 0.70 нм. Заметим, что между моментами времени t_1 и t_3 происходит трансформация спектра интенсивности дифракционной картины по сечению А–А1, что соответствует формированию островков Ge на поверхности смачивающего слоя Ge. Таким образом, была определена критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту с точностью ± 0.02 нм, т.е. 0.14 монослоя (МС), для Ge/Si при температуре подложки 550°C и скорости роста Ge 0.02 нм/с. Аналогичный подход был применен для измерения критической толщины в системе (Ge + Sb)/Si для двух скоростей роста Ge. При скорости роста 0.02 нм/с переход наблюдался при эффективной толщине Ge 0.60 нм, а при скорости 0.002 нм/с — при 0.51 нм. Таким образом, установлено, что в присутствии Sb образование островков Ge происходит раньше при прочих равных условиях. Следует отметить, что для ориентации Si(111) при определенных условиях роста и экспозиции поверхности в потоке Sb не наблюдалось

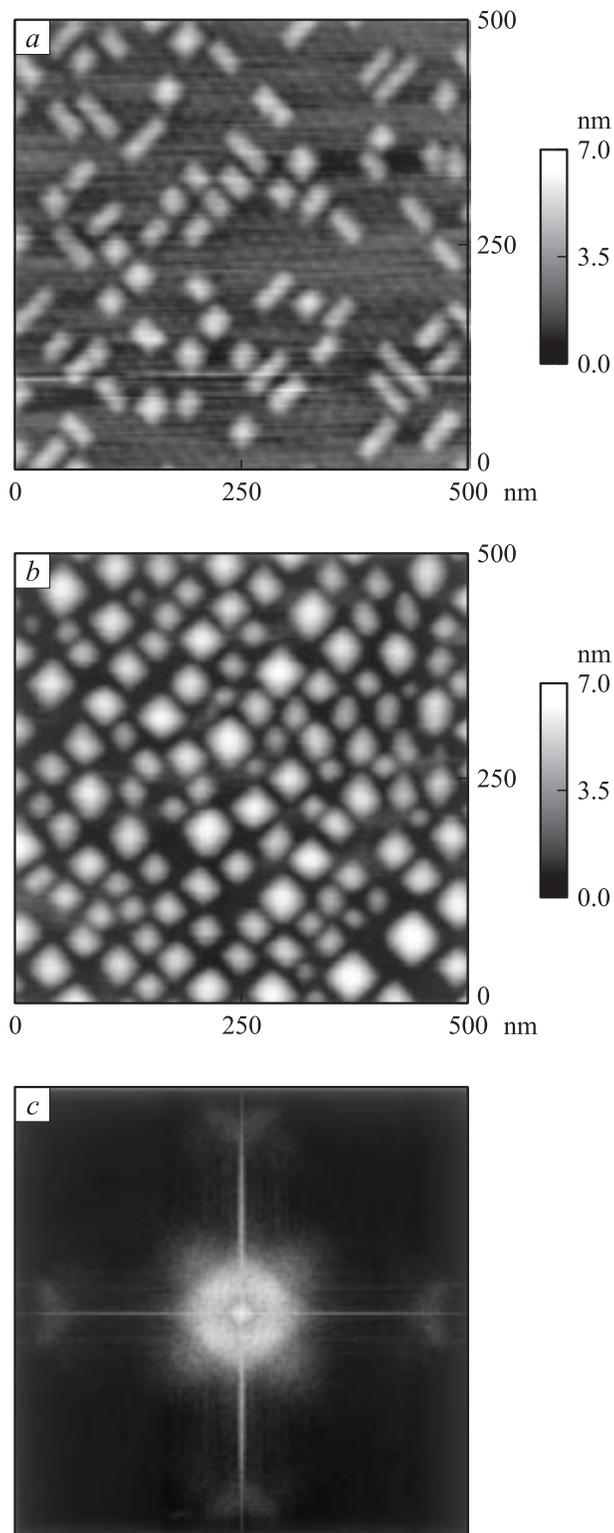


Рис. 2. АСМ-изображения 0.85 нм Ge на поверхности Si. *a*: Ge осаждался при температуре подложки 550°C со скоростью 0.02 нм/с. *b*: Ge осаждался вместе с Sb при температуре подложки 550°C со скоростью 0.02 нм/с. *c* — фурье-образ АСМ-изображения *b*.

образования островков Ge на поверхности, а релаксация напряжений осуществлялась за счет образования дислокаций [16,17].

На рис. 2, *a* представлено АСМ-изображение поверхности Si(100) с островками Ge. Германий осаждался на подложку Si со скоростью 0.02 нм/с при температуре 550°C. Островки имеют основание прямоугольной и квадратной формы. Средняя высота островков составляет 1.8 нм. Это — типичные *hut*-кластеры [11]. На рис. 2, *b* приводится АСМ-изображение поверхности Si, покрытой островками Ge, которые также были сформированы при температуре подложки 550°C и скорости осаждения 0.02 нм/с, однако во время осаждения германия поверхность подложки подвергалась экспозиции в потоке сурьмы. Температура источника Sb была 450°C, что соответствовало эффективной скорости осаждения 0.2 МС/с (1 МС содержит $6.8 \cdot 10^{14}$ см⁻² атомов [18]). Предварительное наблюдение за картинками ДБЭО при непосредственном осаждении Sb в течение длительного времени на поверхность Si(100), нагретую до 550°C, показало отсутствие каких-либо изменений формы и положения рефлексов ДБЭО, что свидетельствовало о десорбции атомов/молекул Sb. Тем не менее в работах [18,19] было показано, что сурьма все же присутствует на поверхности кремния. Установлено [18], что коэффициент прилипания Sb к поверхности кремния в диапазоне температур 550–600°C равен единице при толщинах покрытия < 0.7 МС. При увеличении толщины покрытия коэффициент прилипания стремительно убывает, достигая нуля при толщине 1 МС [18,19].

Сравнивая рис. 2, *a* и 2, *b*, заметим, что морфология массива островков Ge существенно различна. Во-первых, в присутствии Sb с поверхности полностью пропадает *hut*-фаза островков Ge. Во-вторых, средние размеры островков увеличиваются и составляют 40 нм — сторона основания пирамиды и 3 нм — высота пирамиды. Грани пирамид, таким образом, имеют индексы {106}. Нельзя считать подобные островки *dome*-фазой, поскольку в результате наблюдений за картинками ДБЭО нами не была отмечена мультифасеточная структура граней. Кроме того, на рис. 2, *c* представлен фурье-образ АСМ-изображения (рис. 2, *b*) поверхности Si с островками Ge, осажденными вместе с Sb. Рис. 2, *c* свидетельствует об упорядочении объектов квадратной формы (в нашем случае островков Ge) в реальном пространстве по кристаллографическим направлениям <010>.

На рис. 3, *a* дано АСМ-изображение поверхности Si(100) с Ge, осажденным при 550°C и скорости 0.002 нм/с. Из рисунка видно, что на поверхности сосуществуют *hut*- и *dome*-фазы. Наблюдаемое распределение по форме и размерам характерно для данного диапазона температур [11]. Ситуация кардинально меняется, когда к системе Ge/Si добавляется Sb. На рис. 3, *b* изображена поверхность Si, на которую Ge осаждался одновременно с Sb. В данном случае островки имеют размеры 24.0 нм — сторона основания пирамиды и 2.6 нм — высота пирамиды. Плотность

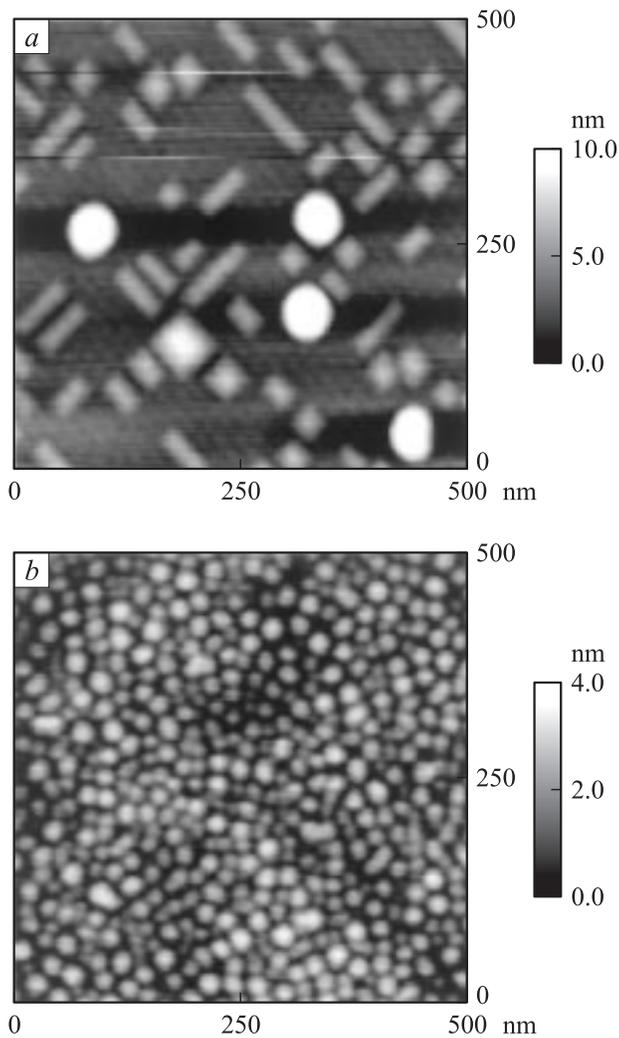


Рис. 3. АСМ-изображения 0.85 нм Ge на поверхности Si. *a*: Ge осаждался при температуре подложки 550°C со скоростью 0.002 нм/с. *b*: Ge осаждался вместе с Sb при температуре подложки 550°C со скоростью 0.002 нм/с.

массива островков высока и равна $1.4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Важно отметить, что в случае присутствия Sb на поверхности Si размеры островков относительно невелики, а форма всех островков массива пирамидальная.

На рис. 4, *a* приведено АСМ-изображение поверхности Si (100) с Ge, осажденным при 600°C и скорости 0.02 нм/с. Заметим, что в этом случае на поверхности присутствует только *dome*-фаза, плотность массива островков меньше по сравнению с образцом, выращенным в тех же условиях, но при 550°C. На рис. 4, *b* изображена поверхность структуры, отличие которой от предыдущей заключалось в присутствии Sb на поверхности подложки во время осаждения Ge. Отметим, что в последнем случае *dome*-фаза не наблюдается. Разброс по размерам среди островков достаточно велик, причем латеральные размеры островков не превышают 40.0 нм, а высота не превышает 2.5 нм.

Заметим, что во всех случаях, когда осаждение Ge сопровождалось экспозицией поверхности подложки в Sb, плотность массива островков Ge была выше, чем в соответствующих образцах, выращенных без Sb, не менее чем на 60%. Как показывают полученные в работе экспериментальные результаты, увеличение скорости осаждения Ge и осаждение Sb одновременно с Ge позволяют подавить образование *dome*-кластеров на поверхности Si, а также сформировать плотный и однородный по размерам ансамбль кластеров. При осаждении чистого Ge формируются *hut*-кластеры с гранями {105}. При добавлении примеси Sb грани кластеров ориентированы по направлениям {106}. В обоих случаях характерный латеральный размер кластеров по крайней мере в 2 раза меньше характерного размера *dome*-кластеров, образующихся при тех же значениях эффективной толщины и температуры поверхности для низких значений скорости осаждения Ge в отсутствие Sb.

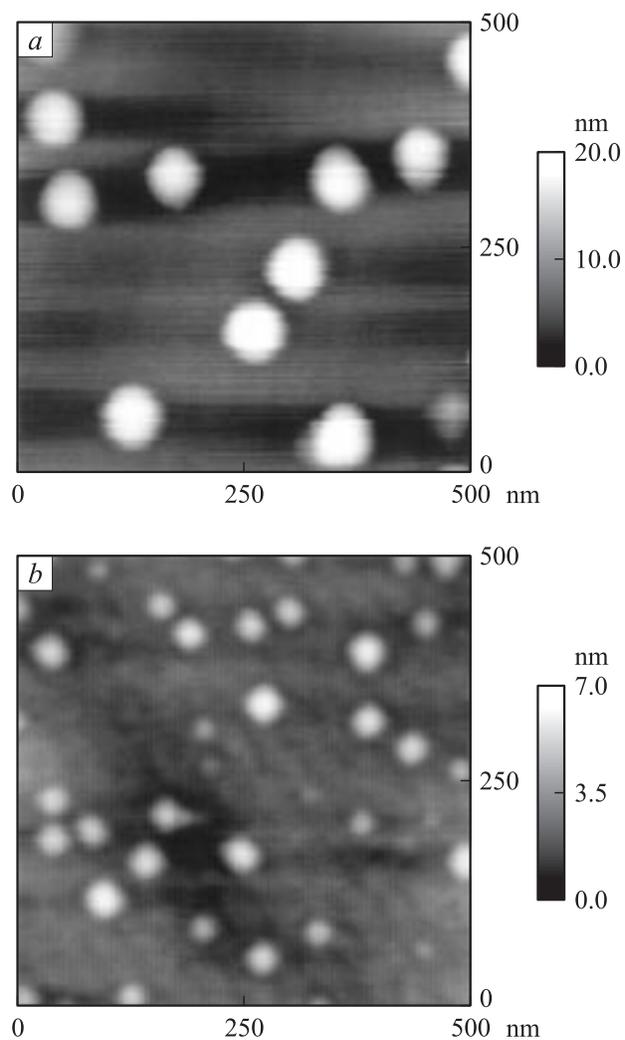


Рис. 4. АСМ-изображения 0.85 нм Ge на поверхности Si. *a*: Ge осаждался при температуре подложки 600°C со скоростью 0.02 нм/с. *b*: Ge осаждался вместе с Sb при температуре подложки 600°C со скоростью 0.002 нм/с.

Представленные результаты могут быть интерпретированы с позиций кинетической модели формирования упругонапряженных островков в гетероэпитаксиальных системах, рассогласованных по параметру решетки, развитой в работах [20–22]. Кинетическая модель предсказывает увеличение поверхностной плотности островков и уменьшение их размеров с увеличением скорости осаждения материала при постоянной температуре поверхности и эффективной толщине осажденного слоя. В рассматриваемой системе повышение скорости роста приводит к увеличению центров флуктуационного зарождения кластеров, при этом характерные размеры, до которых кластеры успевают вырасти до момента выключения источника Ge, остаются достаточно малыми и появления *dome*-кластеров не происходит. Примесь Sb приводит к изменению как энергетических, так и кинетических свойств системы [23]. Во-первых, уменьшается диффузионная длина атомов на поверхности, что приводит к уменьшению скорости роста кластеров по сравнению с осаждением чистого Ge. Во-вторых, уменьшается активационный барьер нуклеации кластеров, что при прочих равных условиях ведет к увеличению их числа, уменьшению среднего размера и снижению критической толщины образования островков, что и наблюдалось в эксперименте. Детальный анализ зависимости разброса по размерам и степени упорядоченности ансамбля наноструктур от скорости роста Ge и концентрации Sb будет опубликован в отдельном сообщении.

4. Заключение

Таким образом, из анализа представленных результатов можно сделать следующие выводы. Система островков Ge(Sb) на поверхности Si является новой фазой для гетероэпитаксиальной системы Ge/Si, важными свойствами которой являются: упорядочение формы островков (на поверхности Si присутствуют лишь пирамидальные островки с квадратным основанием, отсутствует мультифасетирование граней) и значительное увеличение поверхностной плотности. В отдельных случаях наблюдается упорядочение островков по кристаллографическим направлениям $\langle 010 \rangle$, формирующее двумерную решетку на поверхности смачивающего слоя Ge. Предложенные методы формирования массива островков единой формы могут служить основой при создании оптоэлектронных приборов, а также многоострижных катодов на основе кремния.

Авторы выражают благодарность В.Э. Птицыну за полезные обсуждения полученных результатов. Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке научными программами Министерства промышленности, науки и технологии, а также Российского фонда фундаментальных исследований. Г.Э. Цырлин выражает признательность Alexander von Humboldt Stiftung.

Список литературы

- [1] В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, Б.А. Андреев, З.Ф. Красильник, Б.Я. Бэр, Ю.Н. Дроздов, А.Н. Яблонский. ФТП, **36** (6), 662 (2002).
- [2] M. Stoffel, U. Denker, O.G. Schmidt. Appl. Phys. Lett., **82** (19), 3236 (2003).
- [3] V.G. Talalaev, G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, N.D. Zakharov, P. Werner. Phys. Status Solidi A, **198** (1), R4 (2003).
- [4] L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. Appl. Phys. Lett., **81** (22), 4248 (2002).
- [5] K.K. Linder, J. Phillips, O. Qasimeh, X.F. Liu, S. Krishna, P. Bhattacharya, J.C. Jiang. Appl. Phys. Lett., **74** (10), 1355 (1999).
- [6] G. Dehlinger, L. Diehl, U. Gennser, H. Sigg, J. Faist, K. Ensslin, D. Grutzmacher. Science, **290**, 2277 (2000).
- [7] T. Takagahara, K. Takeda. Phys. Rev. B, **46**, 15 578 (1992).
- [8] S.Y. Ren. Sol. St. Commun., **102**, 479 (1997).
- [9] А.В. Двуреченский, А.И. Якимов. ФТП, **35** (9), 1143 (2001).
- [10] Н.В. Востоков, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, М.В. Шалеев, А.Н. Яблонский. ФТП, **46** (1), 63 (2004).
- [11] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. ФТП, **34** (11), 1281 (2000).
- [12] C.J. Huang, Y.H. Zuo, D.Z. Li, B.W. Cheng, L.P. Luo, J.Z. Yu, Q.M. Wang. Appl. Phys. Lett., **78** (24), 3881 (2001).
- [13] Г.Э. Цырлин, П. Вернер, У. Гёзеле, Б.В. Воловик, В.М. Устинов, Н.Н. Леденцов. Письма ЖТФ, **27** (1), 31 (2001).
- [14] V. Cimalla, K. Zekentes. Appl. Phys. Lett., **77** (10), 1452 (2000).
- [15] Г.Э. Цырлин, Н.П. Корнеева, В.Н. Семидов, Н.К. Поляков, В.Н. Петров, Н.Н. Леденцов. ФТП, **31** (10), 1230 (1997).
- [16] D. Reinking, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, K.R. Hofmann. Appl. Phys. Lett., **71**, 924 (1997).
- [17] A. Janzen, I. Dumkow, M. Horn-von Hoegen. Appl. Phys. Lett., **79**, 2387 (2001).
- [18] S.A. Barnett, H.F. Winters, J.E. Green. Surf. Sci., **165**, 303 (1986).
- [19] Ki-S. Kim, Y. Takakuwa, T. Abukawa, S. Kono. J. Cryst. Growth, **186**, 95 (1998).
- [20] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. Phys. Rev. B, **68**, 075409 (2003).
- [21] A.A. Tonkikh, V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, V.A. Egorov, V.M. Ustinov, P. Werner. Phys. Status Solidi. B, **236** (1), R1 (2003).
- [22] В.Г. Дубровский, Ю.Г. Мусихин, Г.Э. Цырлин, В.А. Егоров, Н.К. Поляков, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, Н.В. Крыжановская, Н.А. Берг, В.М. Устинов. ФТП, **38**, 342 (2004).
- [23] C.S. Peng, Q. Huang, W.Q. Cheng, J.M. Zhou, Y.H. Zhang, T.T. Sheng, C.H. Tung. Appl. Phys. Lett., **72** (20), 2541 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Suppression of *dome*-clusters during molecular beam epitaxy in a Si/Ge system

A.A. Tonkikh^{+,*}, G.E. Cirlin^{+,*}, V.G. Dubrovskii^{*},
V.M. Ustinov^{*}, P. Werner[≠]

⁺ Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
198103 St. Petersburg, Russia

^{*} Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

[≠] Max-Planck-Institute for Microstructure Physics,
D-06120 Halle/Saale Germany, Weinberg 2

Abstract Morphological properties of Ge nanoscale islands formed on a Si(100) surface during molecular beam epitaxy are studied with reflection high-energy electron diffraction and atomic-force microscopy methods. It is shown that co-deposition of Sb and Ge significantly increases the surface density of the islands and suppresses the formation of *dome*-clusters at the substrate temperatures 550–600°C. The results are discussed within the framework of kinetic model of the islands formation in heteroepitaxial systems having a lattice mismatch.