

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭПИТАКСИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР

УДК 621.31 : 535.215

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР Ge/Si И Ge/Ge_xSi_{1-x}/Si МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ*

А. И. Никифоров, В. А. Тимофеев, С. А. Тийс, О. П. Пчеляков

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: Vyacheslav.t@isp.nsc.ru*

Методами дифракции быстрых электронов и сканирующей электронной микроскопии построена кинетическая диаграмма роста Ge на Si. Определены энергии активации морфологических переходов от двумерного к трёхмерному росту и от hut-кластеров к островкам dome-типа. Кривая, соответствующая 2D–3D-переходу, имеет два участка, подчиняющиеся закону Аррениуса и относящиеся к различным механизмам двумерного роста: двумерно-островковому в области температур 300–525 °С с энергией активации –0,11 эВ и движению ступеней в диапазоне 525–700 °С с энергией активации 0,15 эВ. Наблюдались также переходы от hut-островков к dome-островкам. Кривая, построенная для перехода hut–dome, аппроксимируется двумя экспонентами, которые подчиняются закону Аррениуса. В области температур 350–550 °С энергия активации перехода hut–dome равна 0,11 эВ, а в диапазоне 550–700 °С энергия активации 0,24 эВ. Максимальная плотность островков при росте Ge на слое Ge_xSi_{1-x} достигает $4 \cdot 10^{11}$ см⁻². Увеличение состава приводит к повышению плотности островков Ge вследствие уменьшения длины миграции адатомов Ge по поверхности Ge_xSi_{1-x} в сравнении с ростом Ge на Si. Периодичность N , проявляющаяся в сверхструктуре ($2 \times N$), при реконструкции понижается с 14 до 8 с увеличением содержания Ge в слое Ge_xSi_{1-x}. Рост толщины или температуры приводит к уменьшению периодичности и свидетельствует в пользу сегрегации Ge, при этом происходит релаксация напряжений, которая снижает коэффициент диффузии Ge.

Ключевые слова: молекулярно-лучевая эпитаксия, кремний, германий, твёрдый раствор, плёнки, квантовые точки, реконструкция, дифракция быстрых электронов, энергия активации, hut-островки, dome-островки.

Введение. Структуры Ge/Si и Ge/Ge_xSi_{1-x}/Si представляют интерес как с точки зрения удобной модельной системы для исследования влияния упругих деформаций, возникающих из-за несоответствия параметров решёток Ge и Si, на гетероэпитаксию, так и с точки зрения создания приборов опто- и наноэлектроники [1]. Для получения наногетероструктур с необходимыми параметрами требуется изучение начальных стадий роста слоёв Ge и Ge_xSi_{1-x} и их детальный анализ во всём диапазоне составов и толщин, удовлетворяющих двумерному псевдоморфному росту для Ge_xSi_{1-x}. В литературе широко представлены исследования по росту чистого Ge на Si [2], однако при этом не описаны движущие силы тех или иных изменений морфологии, которые управляют процессами на поверхности при разных температурах осаждения. В работах [3, 4] предприняты попытки изучения начальных стадий формирования тонких плёнок Ge_xSi_{1-x} для $x < 0,2$, а в [5] представлены данные по реконструкции поверхности при осаждении чистого Ge на Si. Вопросы роста слоёв Ge_xSi_{1-x} ($x > 0,2$) и реконструкции сверхструктуры остаются открытыми. Рост тонких плёнок определяется конкуренцией между кинетикой роста и

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-02-00427, № 12-02-31051, № 12-02-01128).

термодинамикой системы тонкая плёнка/подложка. При высокой скорости роста (низкой температуре) система далека от равновесия и всё зависит от кинетики, тогда как при низкой скорости (высокой температуре) плёнки близки к равновесию. Квазиравновесное состояние характеризуется образованием реконструкции ($2 \times N$) на поверхности $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в дополнение к реконструкции (2×1), которая характерна для чистой поверхности $\text{Si}(001)$ [6]. Сверхструктура ($2 \times N$) появляется за счёт образования упорядоченного массива димерных вакансионных линий, перпендикулярных димерным рядам, и связана с эффектом сегрегации Ge. Вследствие сегрегации Ge появление реконструкции ($2 \times N$) ослабляет деформацию сжатия, возникающую из-за несоответствия параметров решёток Si и Ge [7]. В процессе осаждения слоя твёрдого раствора изменение числа N отражает различное количество поверхностной концентрации Ge.

Цель данной работы — анализ поверхностной диффузии, явления сегрегации Ge, релаксации напряжений и получение наногетероструктур, сочетающих квантовые точки и квантовые ямы, с высокой плотностью квантовых точек Ge. Представлены важные результаты по морфологии и структуре поверхности в гетероструктурах Ge/Si, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, Ge/ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$.

Эксперименты и обсуждение результатов. Методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ), являющимся основным методом контроля *in situ* при молекулярно-лучевой эпитаксии, а также методами сканирующей туннельной (СТМ) и атомно-силовой микроскопии проведён анализ изменения морфологии поверхности слоёв Ge, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Рассчитаны коэффициенты диффузии Ge по поверхности Si и Ge по поверхности $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на подложке Si(100), а также установлена связь между энергией активации E_a поверхностной диффузии и деформацией плёнки. На рис. 1 продемонстрирована кинетическая диаграмма роста Ge на Si в диапазоне температур 300–700 °С. Кривая, соответствующая 2D–3D-переходу, имеет два участка, подчиняющиеся закону Аррениуса и относящиеся к различным механизмам двумерного роста: двумерно-островковому в области температур 300–525 °С с энергией активации –0,11 эВ и движению ступеней в диапазоне 525–700 °С с энергией активации 0,15 эВ. Исходя из рис. 1 энергия активации 2D–3D-перехода находится из уравнения Аррениуса по отношению $\Delta \ln(d_{\text{кр}})$ к $\Delta(1/T)$ в температурном диапазоне одного из двух механизмов двумерного роста. Наблюдались также переходы от hut-островков к dome-островкам. Кривая, построенная для перехода hut–dome, аппроксимируется двумя экспонентами. В области температур 350–550 °С энергия активации

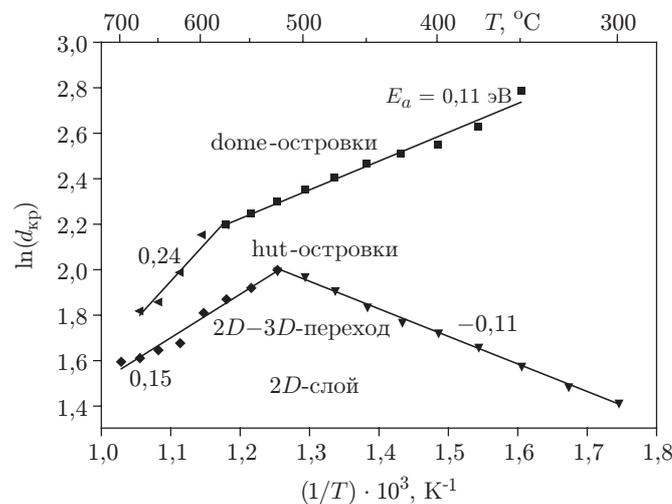


Рис. 1. Кинетическая диаграмма роста Ge на Si(100) в зависимости от температуры подложки

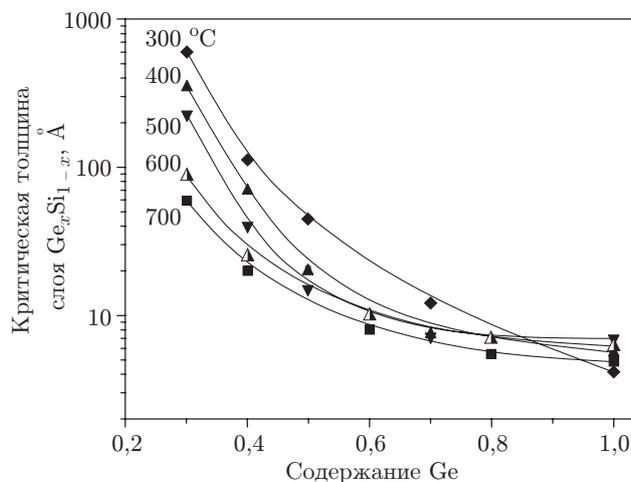


Рис. 2. Зависимость толщины смачивающего слоя твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от состава и температуры подложки

перехода hut–dome равна 0,11 эВ, а в диапазоне 550–700 °C энергия активации составляет 0,24 эВ. Появление островков dome-типа полностью определяется кинетической диаграммой роста Ge на Si (см. рис. 1). Таким образом, диаграмма описывает бимодальное распределение островков по форме и размеру: hut-кластеры и dome-кластеры соответственно. При создании приборных структур Ge/Si из соображений отсутствия бимодального распределения островков с hut- и dome-кластерами целесообразно выбирать температуру роста 400–500 °C.

На основе данных ДБЭ строилась кинетическая диаграмма, описывающая $2D$ – $3D$ -переход плёнок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в диапазоне температур 300–700 °C (рис. 2). Значения, лежащие ниже $2D$ – $3D$ -перехода, выявляют область толщин, при которых образуются бездефектные двумерные слои. Полученные данные о толщине бездислокационных двумерных слоёв и более эффективные параметры массива квантовых точек актуальны при синтезе многослойных периодических структур Ge/Si для приборов нано- и оптоэлектроники [8].

Рост псевдоморфных тонких плёнок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ идёт по различным механизмам в зависимости от температуры. На основе работы [9], в которой обсуждается зависимость поверхностной диффузии от поверхностных напряжений, построены зависимости отношения коэффициентов диффузии Ge и Si от температуры и состава (рис. 3). При низких температурах подложки вблизи 300 °C центром зарождения двумерных островков выступает Si, тогда как адатомы Ge из-за значительно большей подвижности уже присоединяются к Si. Поверхность плёнки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ вследствие разницы в подвижности Ge и Si получается шероховатой. На краях двумерных островков происходит релаксация упругих напряжений, возникающих из-за несоответствия параметров решёток Ge и Si. В этом случае толщина бездислокационной псевдоморфной плёнки достигает 600 Å при 300 °C и содержании Ge 30 % ($x = 0,3$). С увеличением температуры вплоть до 700 °C подвижность адатомов Ge и Si становится примерно одинаковой, что сказывается на механизме роста плёнки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Рост идёт за счёт движения ступеней без участия двумерных островков, а релаксация напряжений происходит только на краях ступеней, и это существенно снижает её суммарную величину. Толщина двумерной плёнки достигает 60 Å при 700 °C и содержании Ge 30 % ($x = 0,3$), что в 10 раз меньше толщины слоя $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$ при 300 °C. Предложенная модель роста тонких плёнок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в диапазоне температур 300–700 °C подтверждается ДБЭ- и СТМ-исследованиями. Среднеквадратичная шероховатость меняется от 6 до 1,4 Å при температурах 300 и 700 °C (рис. 4).

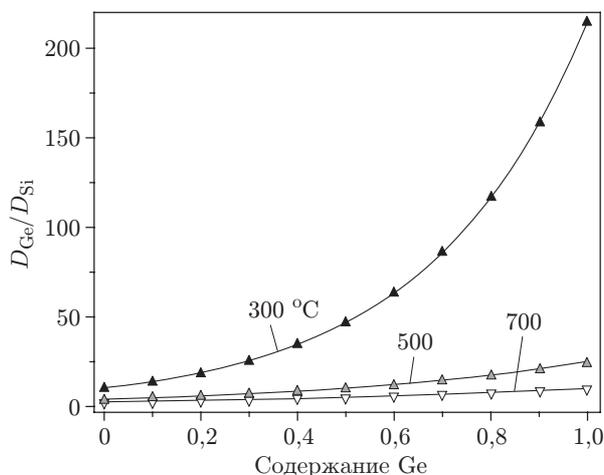


Рис. 3. Зависимости отношения коэффициентов диффузии Ge и Si от температуры и состава $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$

Данные о диапазоне толщин, соответствующих двумерному псевдоморфному росту, позволяют исследовать структуру и морфологию плёнок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на начальных стадиях роста во всём диапазоне допустимых значений толщины, состава и температуры. На картинах дифракции при росте плёнок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, как и при росте чистого Ge, наблюдается реконструкция $(2 \times N)$ с периодичностью N , которая меняется в зависимости от состава и толщины плёнки. С помощью регистрации картины ДБЭ и последующей обработки данных исследован тип сверхструктуры $(2 \times N)$ в диапазоне составов от 20 до 100 % (x изменяется от 0,2 до 1). Горизонтальный профиль интенсивности картины ДБЭ, представленный на рис. 5, позволяет рассчитать фактор N в реконструкции $(2 \times N)$. Чис-

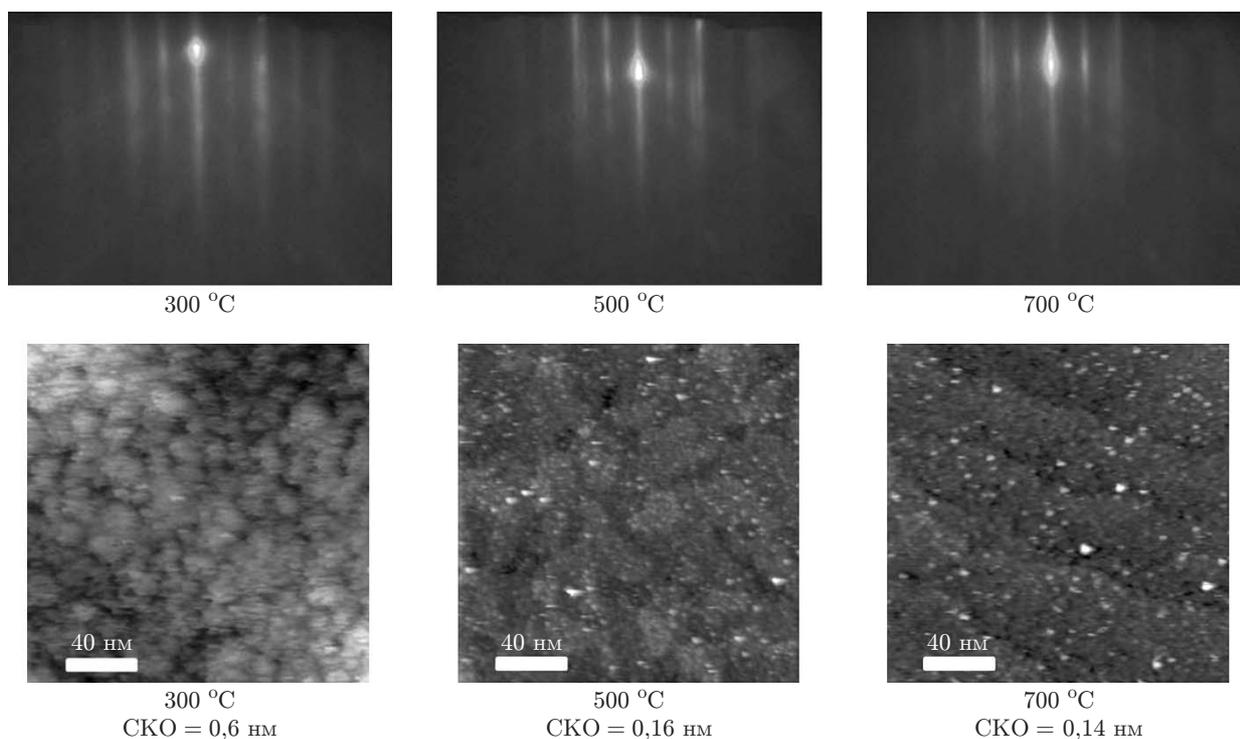


Рис. 4. Изменение морфологии поверхности $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$ при одной и той же толщине ($d = 5$ нм), но разной температуре роста (ДБЭ- и СТМ-анализ)

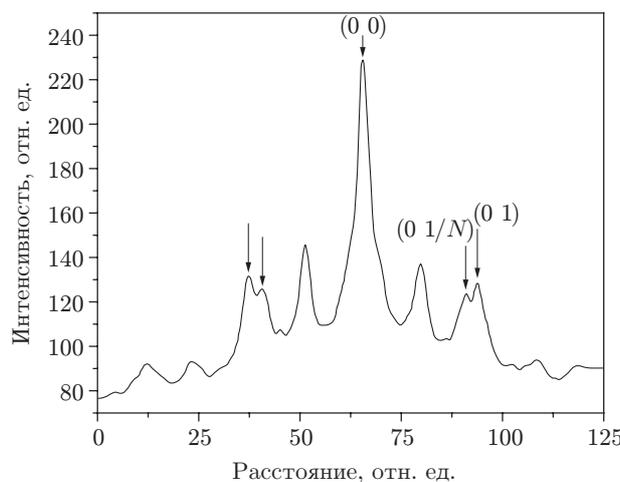


Рис. 5. Профиль интенсивности картины ДБЭ со сверхструктурой $(2 \times N)$ при росте $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Изменение периодичности представлено в зависимости от состава: $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$ — $(2 \times 1) + (2 \times 14)$; $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$ — $(2 \times 1) + (2 \times 12)$; $\text{Ge}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$ — $(2 \times 1) + (2 \times 10)$; Ge — $(2 \times 1) + (2 \times 8)$

ло N достигает минимального значения около 8 для чистой плёнки Ge, в то время как для плёнок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ число N возрастает до 14 с уменьшением содержания Ge. Кроме того, периодичность зависит не только от состава плёнки, но и толщины. С увеличением толщины плёнки происходит снижение N до 8, как для чистого Ge. Это обстоятельство указывает на эффект сегрегации Ge.

Сегрегация Ge, возникающая в процессе напыления плёнки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, влияет на периодичность димерных вакансионных линий на поверхности, т. е. происходит изменение N . Для того чтобы показать влияние Ge на изменение сверхструктуры, проведён эксперимент с использованием двух образцов. На первый образец наносилась плёнка $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$ толщиной 100 Å, при этом фиксировался фактор N в сверхструктуре $(2 \times N)$, он равнялся 10. Дальнейшее увеличение толщины до 200 Å приводило к изменению фактора до 8. Второй образец на начальном этапе формировался аналогично первому, затем на слой $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$ толщиной 100 Å осаждался чистый Ge. При толщине Ge всего 0,5 монослоёв фактор менялся до 8. Это обстоятельство свидетельствует в пользу сегрегации Ge, его накопление на поверхности приводит к уменьшению периодичности, что способствует увеличению степени релаксации напряжений и переходу к фактору 8, характерному для чистой плёнки Ge на Si. Уменьшение деформации сжатия плёнки начинает влиять на поверхностную диффузию, понижая её коэффициент.

Сверхструктура определяется ещё и температурой роста плёнок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. На рис. 6 показана кинетическая диаграмма, описывающая изменение периодичности от температуры. Точки на графике для одного и того же состава задают значение периодичности N , которое фиксируется по картине ДБЭ при появлении реконструкции $(2 \times N)$, причём число N при фиксированной температуре может пробегать все целые значения от 14 до 8. Однако, как показал эксперимент, первоначальное значение N понижается с ростом температуры. К примеру, при температуре 400 °C периодичность $N = 14$ для слоя $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$ толщиной 10 нм. Увеличение температуры до 500 °C приводит к уменьшению N до 10 при толщине слоя твёрдого раствора 5 нм. В диапазоне температур 400–700 °C периодичность пробегает значения от 14 до 8 для плёнки $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$. С учётом эффекта сегрегации Ge повышение температуры приводит к быстрому изменению его концентрации и число N , которое при этом фиксируется по картине ДБЭ и измеряется, уменьшается вплоть до пе-

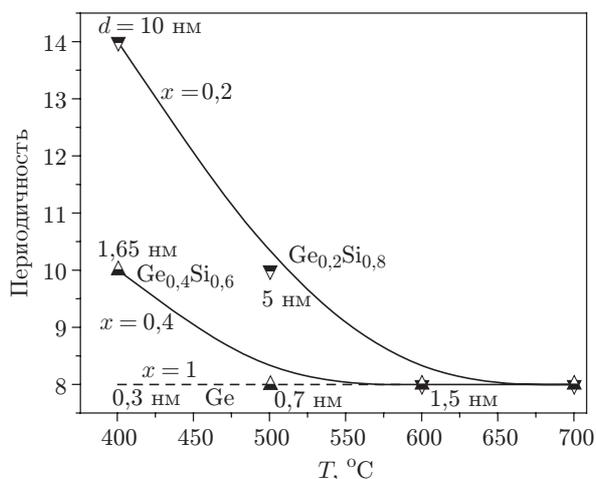


Рис. 6. Диаграмма изменения периодичности N в сверхструктуре $(2 \times N)$ в процессе роста слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на Si при различном содержании Ge в слое твёрдого раствора в диапазоне температур 400–700 °C

риодичности $N = 8$, характерной для чистого Ge. Уменьшение периодичности и толщины плёнки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ подтверждает эффект сегрегации Ge.

Полученные данные о структуре и морфологии плёнок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ позволяют анализировать как поверхностную диффузию, так и релаксацию упругих напряжений, накапливаемых в процессе роста. Вследствие явления сегрегации Ge происходит ослабление деформации и уменьшение длины миграции адатомов Ge. Поверхностными процессами, упомянутыми выше, можно управлять путём варьирования ростовых параметров. Так, например, одновременное увеличение содержания Ge и температуры приводит к быстрой релаксации напряжений и переходу к трёхмерному росту с образованием островков hut- и dome-типа. С учётом проведённых исследований роста псевдоморфных тонких плёнок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ были выбраны толщины слоёв твёрдого раствора для получения гетероструктур $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с массивом островков Ge. При росте структур с наноструктурами Ge преимущественной для наших исследований является температура подложки 500 °C, потому как именно она наиболее оптимальна для получения островков, выступающих в роли квантовых точек. При этом островки Ge, растущие на поверхности двумерного сплошного слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, получают пирамидальными в форме hut-кластеров. Методом СТМ проведён анализ изменения морфологии поверхности для системы $\text{Ge}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с разным процентным содержанием Ge в слое твёрдого раствора. На поверхности наблюдаются только островки в виде hut-кластеров, форма, плотность и размеры которых характерны для островков Ge на поверхности Si(100). Это свидетельствует о том, что механизм их формирования аналогичен, а наличие напряжённого слоя твёрдого раствора оказывает основное влияние на критические толщины морфологических переходов. Однородность по размерам островков Ge составила порядка 20 %. Для определения влияния состава твёрдого раствора на свойства массива нанокластеров Ge были построены зависимости плотности и размеров островков от содержания Ge от 20 до 100 % (рис. 7). Анализ распределения островков методом СТМ показал, что с повышением содержания Ge в твёрдом растворе плотность островков Ge увеличивается, а размер основания уменьшается. Такое поведение указывает на диффузионный характер зависимостей, связанный с уменьшением коэффициента поверхностной диффузии Ge с ростом его процентного содержания в твёрдом растворе. Эффект сегрегации Ge, который продемонстрирован в экспериментах, влияет на изменение реконструкции, в свою очередь, возникающая при этом сверхструктура воздействует

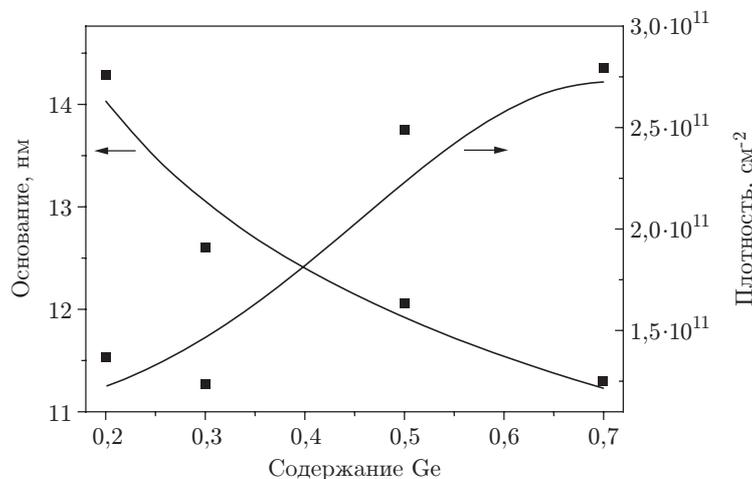


Рис. 7. Зависимости плотности и размеров островков для системы Ge/Ge_xSi_{1-x}/Si от содержания Ge в слое твёрдого раствора Ge_xSi_{1-x} при T = 500 °C

на диффузионные процессы. Понижение периодичности соответствует снижению напряжений и таким образом уменьшению коэффициента диффузии, что следует из экспоненциальной зависимости отношения подвижностей Ge и Si от поверхностных деформаций на основе данных из [9]. Изменения параметров массива островков германия не влияют существенным образом на свойства массива по сравнению с ростом на чистой поверхности кремния. Массив Ge в форме hut-кластеров на твёрдом растворе различного состава имеет плотность и размеры вполне достаточные для наблюдения квантово-размерных эффектов.

Заключение. Таким образом, полученные в предлагаемой работе значения энергии активации позволяют определить оптимальную температуру (400–500 °C) формирования массива островков Ge в форме hut-кластеров, выступающих в роли квантовых точек. С учётом этих данных максимальная плотность островков при росте Ge на слое Ge_xSi_{1-x} достигает $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Показано, что при росте Ge_xSi_{1-x} периодичность N , проявляемая в сверхструктуре ($2 \times N$), понижается от 14 до 8 с увеличением содержания Ge либо температуры осаждения, либо толщины слоя твёрдого раствора, указывая на эффект сегрегации Ge. Вследствие сегрегации происходит ослабление деформации и уменьшение длины миграции адатомов Ge.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Якимов А. И.** Гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками Ge для фотоприёмников среднего ИК-диапазона // Автометрия. 2013. **49**, № 5. С. 57–67.
2. **Simon L., Louis P., Pirri C. et al.** Substrate manipulation by insertion of a thin and strained 2D layer: effect on Ge/Si growth // Journ. Crystal Growth. 2003. **256**, N 1–2. P. 1–6.
3. **Butz R., Kampers S.** $2 \times n$ surface of SiGe layers deposited on Si(100) // Appl. Phys. Lett. 1992. **61**, N 11. P. 1307–1309.
4. **Jernigan G., Thompson P.** Scanning tunneling microscopy of SiGe alloy surfaces grown on Si(100) by molecular beam epitaxy // Surf. Sci. 2002. **516**, N 1–2. P. 207–215.
5. **Liu F., Wu F., Lagally M. G.** Effect of strain on structure and morphology of ultrathin Ge films on Si(001) // Chem. Rev. 1997. **97**, N 4. P. 1045–1062.

6. **Migas D. B., Raiteri P., Miglio L.** Evolution of the Ge/Si(001) wetting layer during Si overgrowth and crossover between thermodynamic and kinetic behavior // Phys. Rev. B. 2004. **69**, N 23. 235318.
7. **Guo L. W., Huang Q., Li Y. K. et al.** Critical Ge concentration for $2 \times n$ reconstruction appearing on GeSi covered Si(100) // Elsevier. 1998. **406**, N 1. P. 592–596.
8. **Paul D. J.** Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits // Semicond. Sci. Technol. 2004. **19**, N 10. R75.
9. **Huang L., Liu F., Lu G.-H., Gong X. G.** Surface mobility difference between Si and Ge and its effect on growth of SiGe alloy films and islands // Phys. Rev. Lett. 2006. **96**, N 1. 016103.

Поступила в редакцию 2 июля 2013 г.
