

Пороговый характер формирования наноразмерных островков в системе Ge/Si (100) в присутствии сурьмы

© Г.Э. Цырлин[¶], В.Г. Дубровский*, А.А. Тонких, Н.В. Сибирев, В.М. Устинов*, Р. Werner[†]

Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190103 Санкт-Петербург, Россия

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

[†] Max-Planck Institut für Mikrostrukturphysik, Weinberg 2,
D-06120 Halle, Germany

(Получена 14 сентября 2004 г. Принята к печати 29 сентября 2004 г.)

Методом атомно-силовой микроскопии проведено исследование поведения массива островков Ge, сформированных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности Si (100), в зависимости от потока сурьмы к поверхности. Показано, что при увеличении потока Sb до определенного уровня происходит увеличение поверхностной плотности островков, а по достижении его подавление нуклеации островков. При этом на поверхности наблюдаются мезоскопические кластеры Ge малой высоты. Качественное объяснение данного эффекта дается в рамках кинетической модели формирования островков в гетероэпитаксиальных системах, рассогласованных по параметру решетки.

1. Введение

Физическим свойствам и методам формирования наноразмерных включений Ge в матрице Si в настоящее время посвящено большое количество публикаций. Интерес исследователей к данной тематике во многом обусловлен возможностью применения подобных объектов в качестве активных элементов светоизлучающих/приемных устройств на основе кремния. Для приборных приложений необходимо получать плотный массив наноразмерных островков Ge на поверхности Si, что позволяют, например, эпитаксиальные технологии и, в частности, молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ). В результате осаждения нескольких монослоев Ge на поверхность монокристаллической подложки кремния методом МПЭ происходит формирование массива упруго напряженных островков нанометрового диапазона по механизму Странски–Крастанова. К недостатку данного метода (в общем случае) следует отнести достаточно большую дисперсию островков по форме и размерам. Например, в диапазоне температур 550–600°C возможно формирование двух фаз островков — мультифасетированные островки *dome*-типа и пирамидальные островки *hut*-типа [1]. Ранее нами в работе [2] было показано, что при выращивании островков Ge на подложке кремния в диапазоне температур 550–600°C возможно уменьшить дисперсию островков по размерам за счет подачи на поверхность растущей пленки одновременно потока молекул Sb₄ и атомов Ge.

В данной работе изложены результаты экспериментов по выращиванию островков Ge при различных величинах потока Sb₄ на поверхность подложки. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения кинетической теории формирования островков в системах, рассогласованных по параметру решетки.

2. Экспериментальные результаты

Экспериментальное исследование влияния поверхностной концентрации Sb на свойства массива островков Ge на поверхности Si (100) проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на образцах, полученных в результате ростовых экспериментов на установке молекулярно-пучковой эпитаксии.

Серия исследуемых образцов была выращена на эпитаксиальной установке Riber SIVA-45. В каждом образце на поверхности Si (100) выращивался буферный слой кремния толщиной 100 нм. Далее при температуре подложки 550°C на буферный слой кремния осаждался слой Ge с эффективной толщиной 0.8 нм, причем во всех образцах осаждение Ge сопровождалось экспозицией поверхности в потоке сурьмы. Скорость роста Ge составляла 0.016 нм/с. Изменение потока Sb₄ достигалось путем изменения температуры эффузионного источника сурьмы в пределах 450–550°C. В процессе осаждения Ge состояние поверхности контролировалось с помощью системы дифракции быстрых электронов на отражение. В первых четырех образцах (см. таблицу) в процессе формирования островков Ge дифракционная картина изменялась с линейчатой на точечную, свидетельствуя о трансформации упруго напряженного слоя Ge в систему островки–смачивающий слой. Для образца 5, выращенного при наибольшей температуре источника сурьмы, картина дифракции оставалась в основном линейчатой с утолщениями линий на основных рефлексах. После завершения ростового процесса образцы охлаждались до комнатной температуры, извлекались на атмосферу и исследовались в бесконтактном режиме на атомно-силовом микроскопе производства Digital Instruments, Inc (USA). Для АСМ-измерений использовались зонды NSC15/NoAl производства MicroMasch.

[¶] E-mail: cirilin@beam.ioffe.ru

Результаты АСМ-измерений

№ образца	Температура источника Sb, °C	Многогранные островки (domes)			Пирамидальные островки (pyramids)		
		основание, нм	высота, нм	плотность, см ⁻²	основание, нм	высота, нм	плотность, 10 ¹⁰ см ⁻²
1	450	64.0	9.3	2.4 · 10 ⁹	39.3	3.38	1.1
2	475				38.5	2.90	1.8
3	500				35.1	2.99	3.4
4	525				29.6	1.15	6.7
5	550	—	—	—	—	—	—

В таблицу сведены основные параметры ростовых экспериментов, а также результаты АСМ-измерений исследуемых образцов.

На рис. 1, *a* представлено АСМ-изображение образца 1. Из рисунка видно, что на поверхности образца присутствуют пирамидальные островки, а также островки *dome*-типа, которые не наблюдаются в остальных образцах исследуемой серии. Это обстоятельство свидетельствует о том, что влияние Sb на формирование островков Ge при данной температуре источника Sb невелико, а островки распределены по форме и размерам бимодально, как и в случае осаждения чистого Ge на поверхность Si(100) [1]. Сравнивая данный результат с результатами, опубликованными в [2], отметим, что при осаждении чистого Ge на поверхность Si при данной температуре подложки формирование *dome*-островков сопровождается образованием *hut*-островков с прямоугольным и квадратным основаниями, в то время как присутствие Sb на поверхности, даже в небольшом количестве, приводит к исчезновению *hut*-островков с прямоугольным основанием. На рис. 1, *b* приводится АСМ-изображение участка поверхности образца 4. В данном случае островки более однородно распределены по размерам, их плотность существенно выше, а размеры меньше, чем в образце 1. При дальнейшем увеличении температуры источника Sb до 550°C (образец 5) структура меняется качественно. Из рис. 1, *c* следует, что для образца 5 наблюдается мезоскопическая шероховатость поверхности с характерной высотой менее 1 нм, что находится в соответствии с картинами дифракции, наблюдаемыми *in situ*. Таким образом, при определенном пороговом значении потока сурьмы происходит срыв нуклеации островков на поверхности. Экспериментальные зависимости поверхностной плотности и среднего латерального размера островков в зависимости от температуры источника сурьмы приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, формирование островков в системе Ge/Si(100) в присутствии сурьмы имеет пороговый характер, т.е. вначале при увеличении концентрации Sb плотность ансамбля островков увеличивается, а по достижении некоторого порогового значения стремится к нулю. При наибольшем потоке сурьмы (в рамках данной работы) наблюдается подавление формирования островков и пе-

реход к квазидвумерному росту. Данный эффект обычно связывается с уменьшением поверхностной энергии системы (surfactant-mediated growth) [3]. Для выявления природы наблюдаемого эффекта нами было проведено дополнительное теоретическое исследование процессов роста Ge/Si с участием Sb.

3. Теоретическая модель и обсуждение результатов

Как было показано в работах [4–7], процесс формирования квантовых точек в гетероэпитаксиальных системах по механизму Странски–Крастанова на кинетическом этапе может быть описан в рамках классической теории нуклеации [8]. На основе модели для свободной энергии формирования островка, предложенной в [5], было получено следующее выражение для критической толщины перехода от двумерного роста к трехмерному:

$$h_c = h_{eq} \left[1 + \left(\frac{2}{5} \frac{T_e}{T \ln Q} \right)^{1/2} \right]. \quad (1)$$

Здесь h_{eq} — равновесная толщина смачивающего слоя, определяемая балансом упругих и смачивающих сил [9] и не зависящая от кинетики роста, T — температура подложки при росте слоя с квантовыми точками (предполагаемая постоянной), T_e — квазиравновесный параметр с размерностью температуры, определяемый энергетикой поверхности, формой островка и рассогласованием решеток, Q — безразмерный кинетический параметр, зависящий от условий эпитаксиального роста. Как показано в [5–7], физический смысл параметра Q — отношение характерных времен осаждения вещества на поверхность и роста когерентных островков из атомов смачивающего слоя. Как следствие, зависимость Q от температуры T и скорости осаждения материала V имеет вид

$$Q \propto \frac{1}{V} \exp \left(-\frac{E_D}{k_B T} \right), \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана. Активационный барьер E_D определяет интенсивность диффузии атомов, которая вызвана упругими напряжениями [4], из смачивающего слоя в островки.

Приведем основные результаты теоретического исследования кинетики формирования закритических квантовых точек (при эффективной толщине осаждаемого слоя H_0 , заметно превосходящей h_c), полученные в [5–7]. Нуклеация островков происходит в промежуток времени от $t_c - \Delta t$ до $t_c + \Delta t$, где $t_c = h_c/V$ — время выращивания слоя критической толщины при данных услови-

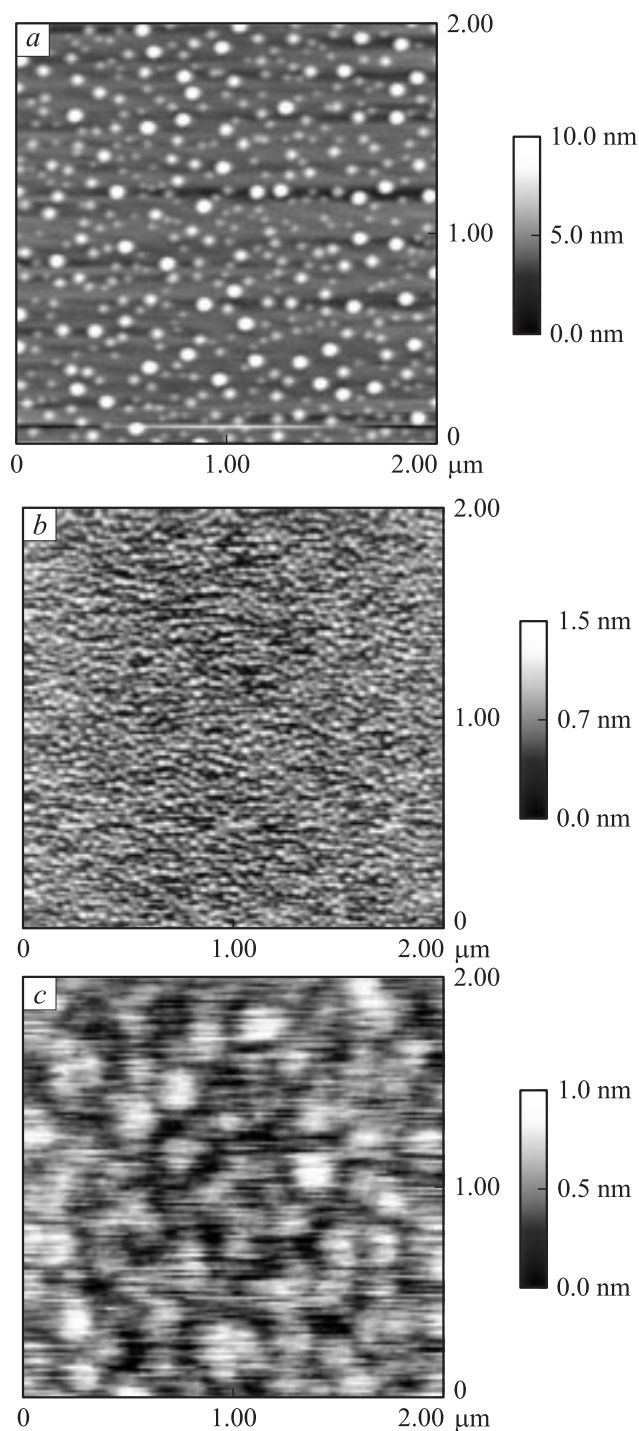


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности образцов: 1 (а), 4 (б), 5 (с). Размер области сканирования для всех образцов 2×2 мкм.

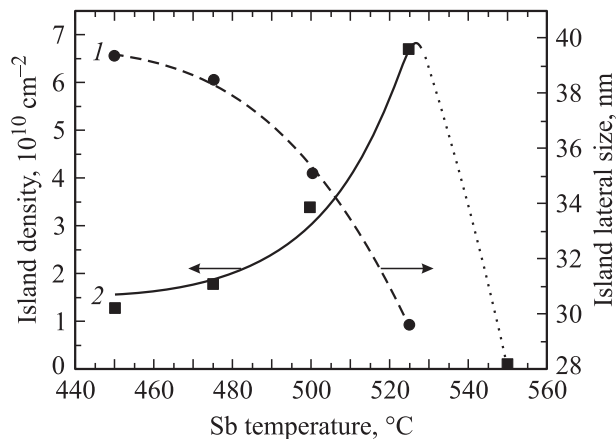


Рис. 2. Экспериментальные зависимости среднего латерального размера (1) и плотности (2) островков для образцов 1–5.

ях гетероэпитаксиального роста. По окончании стадии нуклеации (при $t > t_c + \Delta t$) поверхностная плотность островков N выходит на постоянное значение

$$N = N_0 \frac{T}{T_e} \left(\frac{\ln Q}{Q} \right)^{3/2}. \quad (3)$$

Здесь N_0 — известная константа, не зависящая от условий роста. После окончания стадии нуклеации начинается более длительная стадия релаксации островков по размерам. Средний латеральный размер островков L возрастает до своего квазистационарного значения L_R при $t \approx t_c + 3t_R$, где t_R — характерное время релаксации по размерам островков. Квазистационарный средний размер островков зависит от их поверхностной плотности, а также от эффективной толщины осаждения:

$$L_R = C_0 \left(\frac{H_0 - h_{eq}}{N} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Здесь C_0 — безразмерная величина, определяемая формой островков, которая на кинетической стадии предполагается независимой от условий роста.

В отсутствие экспозиции структуры в потоке сурьмы (например, при немедленном охлаждении поверхности или низкотемпературном заравнивании структуры после остановки роста слоя с квантовыми точками) экспериментально наблюдаемое значение среднего размера может быть существенно меньше L_R . Зависимость среднего размера от времени имеет вид $L = L_R f[(t - t_c)/t_R]$, где $f(x)$ — определенная в [7] возрастающая функция x , причем $f(0) = 0$ и $f(3) \approx 1$. В отсутствие экспозиции после напыления H_0 монослоев материала размер $L(t_0)$ в момент остановки роста $t_0 = H_0/V$ есть

$$L(t_0) = L_R f \left(\frac{H_0 - h_c}{V t_R} \right). \quad (5)$$

Анализ результатов [5–7] позволяет заключить, что зависимости характерных продолжительностей стадий

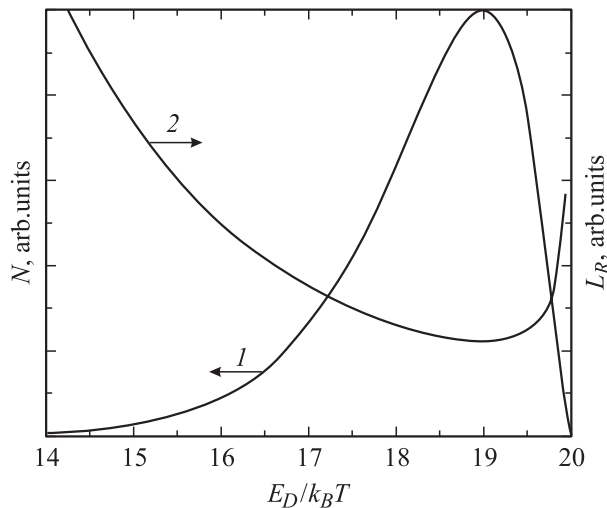


Рис. 3. Зависимость поверхностной плотности островков N (1) и квазистационарного латерального размера L_R (2) от величины $E_D/k_B T$, увеличивающегося при увеличении потока Sb.

нуклеации и релаксации по размерам от Q имеют вид

$$\Delta t \propto \frac{1}{(\ln Q)^{3/2}}, \quad t_R \propto \frac{1}{(\ln Q)^{5/6}}. \quad (6)$$

Дальнейшая эволюция системы требует длительной экспозиции структуры и происходит уже на временах, существенно превосходящих $t_c + 3t_R$.

Условием применимости классической теории нуклеации является малость термодинамических флуктуаций в докритической области: $\exp(F) \gg 1$, где F — активационный барьер нуклеации в тепловых единицах [10]. Для нашей модели именно это условие позволяет получить связь между минимальным активационным барьером нуклеации островков при максимальной толщине смачивающего слоя $h = h_c$ и кинетическим параметром Q в виде [5]

$$F(h_c) = (5/2) \ln Q. \quad (7)$$

Следствием (7) для специального вида свободной энергии образования когерентного островка и является формула (1) для критической толщины. Очевидно, условие применимости теории нуклеации заведомо выполняется в случае $Q \gg 1$, который подробно проанализирован в работах [5–7].

Однако, как следует из (2), значение кинетического параметра Q экспоненциально уменьшается при уменьшении температуры поверхности T и увеличении активационного барьера диффузии атомов из смачивающего слоя в островок E_D . Физической причиной этого является замедление диффузионных процессов на поверхности либо за счет понижения температуры, либо за счет использования примесей, ограничивающих диффузионное движение. Как показано, например, в [2], такой примесью для системы Ge/Si является Sb. В рамках

упрощенной модели будем считать, что увеличение температуры источника и концентрации Sb на поверхности существенно увеличивает эффективный активационный барьер E_D диффузии атомов Ge из смачивающего слоя в островок (входящий в Q в формуле (3) для N) и менее сильно сказывается на поверхностной энергии системы (входящей в T_e в той же формуле). Рассматривая N и L_R как функции Q при постоянных T , T_e и H_0 , убеждаемся, что в соответствии с формулами (3) и (4) плотность островков всегда имеет максимум, а их квазистационарный размер имеет минимум при $Q = e$. Что касается размера в момент остановки роста $L(t_0)$, то при уменьшении Q в соответствии с формулой (5) он будет все более уменьшаться по сравнению с L_R в силу двух причин — увеличения критической толщины h_c (формула (1)) и увеличения времени релаксации по размерам t_R (формула (6)). Таким образом, при уменьшении Q до порогового значения $Q \sim e$ происходит эффект срыва нуклеации в гетероэпитаксиальной системе. Величина активационного барьера нуклеации, согласно (7), мала. Следовательно, термодинамических препятствий к формированию островков нет. Однако в выражении для скорости нуклеации и поверхностной плотности островков начинает резко сказываться предэкспоненциальный кинетический множитель [8], пропорциональный скорости диффузии. Островки просто не могут сформироваться, поскольку при практически полном подавлении диффузии отсутствует механизм переноса материала из смачивающего слоя в островок, а вероятность поступления атомов непосредственно из молекулярного пучка мала. Теоретическая зависимость поверхностной плотности островков N и их латерального размера по окончании стадии релаксации L_R от активационного барьера диффузии в тепловых единицах $E_D/k_B T$ приведена на рис. 3.

В применении изложенной модели к интерпретации изложенных экспериментальных результатов по зависимости плотности и среднего размера квантовых точек в системе Ge/Si (100) от потока Sb следует отметить достаточно хорошее качественное согласие экспериментальных результатов (рис. 2) с выводами теоретической модели (рис. 3). Оба рисунка говорят о пороговом характере формирования островков в зависимости от концентрации Sb. Однако здесь не следует ожидать строгого количественного соответствия по следующим причинам. Во-первых, не ясна количественная связь между температурой источника и поверхностной концентрацией адсорбированных атомов Sb, а также между концентрацией Sb и значением активационного барьера для диффузии атомов Ge. Во-вторых, увеличение концентрации Sb увеличивает поверхностную энергию боковых граней островка и, следовательно, также изменяет величину активационного барьера нуклеации. Наконец, сама теория нуклеации при невысоких значениях параметра $Q \sim e$ находится на границе области применимости и поэтому справедлива лишь качественно.

4. Заключение

Результаты, полученные в настоящей работе, однозначно указывают на немонокотное пороговое поведение структурных характеристик квантовых точек в гетероэпитаксиальной системе Ge/Si (100) при увеличении концентрации сурьмы на поверхности. Качественное объяснение этого эффекта заключается в следующем. Вначале при увеличении потока Sb происходит заметное увеличение поверхностной плотности островков Ge и уменьшение их латерального размера. Это полностью соответствует изложенному в [10] и теоретически описанному в [5–7] механизму. Присутствие Sb тормозит диффузионное поступление атомов в растущие островки, поэтому их размер уменьшается. Активационный барьер нуклеации островков также уменьшается, следовательно, интенсивность их зарождения и поверхностная плотность увеличиваются. Однако дальнейшее подавление диффузии приводит к срыву нуклеации островков в системе, и их плотность по достижении некоторого максимального значения резко падает. Существенно возрастает время, необходимое для нуклеации и роста островков, поэтому их латеральный размер не может дорасти до своего квазиравновесного значения. Как было показано, пороговый эффект срыва нуклеации может быть качественно объяснен с позиций кинетической модели формирования когерентных островков в гетероэпитаксиальной системе [5–7]. Однако количественные исследования требуют дальнейшего развития теории и проведения более детальных экспериментов.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке научной программы РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“.

Г.Э. Цырлин выражает признательность Alexander von Humboldt Stiftung. А.А. Тонких благодарит Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Список литературы

- [1] 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).
- [2] А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, В.М. Устинов, P. Werner. *ФТП*, **38** (10), 1239 (2004).
- [3] I. Berbezier, A. Ronda, A. Portavoce, N. Motta. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4833 (2003).
- [4] A.V. Osipov, F. Schmitt, S.A. Kukushkin, P. Hess. *Appl. Surf. Sci.*, **188**, 156 (2002).
- [5] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B*, **68**, 075409 (2003).
- [6] 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** (3), 342 (2004).
- [7] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, Yu.G. Musikhin, Yu.B. Samsonenko, A.A. Tonkikh, N.K. Polyakov, V.A. Egorov, A.F. Tsatsul'nikov, N.A. Krizhanovskaya, V.M. Ustinov, P. Werner. *J. Cryst. Growth*, **267** (1-2), 47 (2004).

- [8] D. Kashchiev. *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Butterworth Heinemann, Oxford, 2000).
- [9] P. Müller, R. Kern. *Appl. Surf. Sci.*, **102**, 6 (1996).
- [10] F.M. Kuni. Preprint No 84-178. E (Kiev, ИТР, 1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Threshold behavior of the formation of nanometer islands in the Ge/Si (100) system in presence of antimonide

G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii*, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, V.M. Ustinov*, P. Werner†

Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
190103 St. Petersburg, Russia

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

† Max-Planck Institut für Mikrostrukturphysik,
Weinberg 2, D-06120 Halle, Germany

Abstract The atomic force microscopy study of the arrays of Ge islands grown on the Si(100) surface at different values of the Sb flux onto the surface is performed. It is shown that the surface density of islands increases at increasing the Sb flux up to a certain critical value, while at higher values of the Sb flux the nucleation of islands is suppressed. Beyond a critical Sb flux value only mesoscopic Ge clusters of small height are observed on the surface. A qualitative explanation of the surface morphology threshold behavior within the frame of a kinetic model of the coherent island formation in mismatched heteroepitaxial systems is given.