

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭПИТАКСИЯ ПЛЕНОК $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ НА Si (111): ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© В.А.Марков, О.П.Пчеляков

Институт физики полупроводников Сибирского отделения  
Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия  
(Поступила в Редакцию 20 февраля 1996 г.  
В окончательной редакции 23 мая 1996 г.)

Начальные стадии эпитаксии пленок твердого раствора  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  на поверхности Si(111) экспериментально исследованы в интервале температур подложки 400–900°С и состава пленок  $x = 0.3\text{--}1.0$  путем анализа осцилляций интенсивности зеркального рефлекса при дифракции быстрых электронов. Во время роста пленок наблюдалось исчезновение осцилляций и падение интенсивности, связанное с достижением критической толщины пленки в момент перехода от двумерно-слоевого роста к трехмерному по механизму Странского–Крастанова. Определена зависимость критической толщины пленок разного состава от температуры и найдены условия прекращения осцилляций. Показана роль поверхностной диффузии в процессе релаксации механических напряжений в пленке, приводящем к самоорганизации квазиупорядоченной системы трехмерных островков.

Гетероэпитаксиальная система  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  вызывает в настоящее время повышенный интерес не только в связи с тем, что является наиболее изученной системой, удобной для исследования физических явлений при эпитаксии. В последние годы появилось большое число ярких примеров приборной реализации многослойных структур на основе германия, кремния и их твердых растворов. В первую очередь это сверхрешетки с квантовыми ямами и гетеропереходы с внутренним фотоэффектом для ИК-фотоприемников, гетероструктуры с двумерным газом носителей заряда для малощумящих сверхвысокочастотных транзисторов, структуры со связанными квантовыми ямами и квантовыми точками для биполярных транзисторов и резонансно-туннельных диодов. Наблюдение таких явлений, как прямые переходы зона–зона в напряженных сверхрешетках и люминесценция структур с пористым кремнием, делает эти материалы применимыми также и в светоизлучающих приборах. Все это объясняет рост числа работ, посвященных экспериментальному изучению механизмов роста тонких пленок в системе германий–кремний и, в частности, исследованию процесса релаксации механических напряжений в слоях разного состава [1–9]. Результаты этих работ подтверждают возможность реализации механизма Странского–Крастанова при переходе от ступенчато-слоевого

роста к островковому. Найдена возможность использования этого явления, сопровождающегося самоорганизацией квазиупорядоченной островковой пленки, для прямого получения систем с квантовыми точками без применения литографии [1,2]. Авторами этих работ при исследовании туннельного тока через островки германия, помещенные между двумя барьерами из кремния, наблюдались совместно кулоновская блокада транспорта дырок и их резонансное туннелирование через дискретные уровни энергии в квантовых точках.

Для управляемого выращивания структур с квантовыми точками необходимы теоретические оценки и точные экспериментальные данные зависимости критической толщины псевдоморфной пленки  $h_c$  и размера островков, на которые она распадается при релаксации механических напряжений, от температуры роста и состава пленки. Этой проблеме были посвящены отдельные работы, однако неизученной оставалась система с ориентацией подложки (111) и отсутствовали экспериментальные данные о температурной зависимости  $h_c$ , хотя результаты работы [9] позволяли ожидать ее существование. В работе [8] было исследовано формирование трехмерных (3D) островков Ge на поверхности Si(100) путем анализа периодических изменений интенсивности зеркального рефлекса при дифракции быстрых электронов (ДБЭ-осцилляции). Известно, что эти осцилляции связаны с циклическим заполнением кристаллических слоев пленки атомами при двумерно-слоевом механизме роста [7]. Поэтому прекращение ДБЭ-осцилляций во время роста пленок германия на Si(100) при температуре в интервале 350–600°C, которое происходит при  $h_c$  около 1 nm, было связано авторами работы [8] с переходом к трехмерному росту. Температурной зависимости  $h_c$  в этой работе обнаружено не было. В связи с этим целью настоящей работы явилось детальное изучение начальных стадий роста гетероэпитаксиальных пленок  $Ge_xSi_{1-x}$  на поверхности кремния с ориентацией (111) в широком интервале температур роста при разном составе.

## 1. Методика исследований

Эксперименты проводились в установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), подробно описанной в [10]. После предварительной химической обработки подложки Si(111) с разориентацией около 0.3° и размером 30 × 6 × 35 mm помещались в ростовую камеру, где проводилась их очистка при температуре 1300°C. Нагрев образцов осуществлялся прямым пропусканием через образец постоянного тока. В зависимости от соотношения направления тока и направления разориентации образца после прогрева при высоких температурах (более 1100°C) в соответствии с [11] формировались поверхности двух типов: тип 1 — поверхность с регулярной системой эквидистантно расположенных моноатомных ступеней высотой  $a/\sqrt{3}$ , образование которой контролировалось по появлению на картине ДБЭ расщепления зеркального рефлекса [12]; тип 2 — поверхность, на которой моноатомные ступени собраны в большие эшелонные ступени высотой в несколько сотен монослоев, разделенные широкими (до 10–20 μm) почти сингулярными террасами с ориентацией (111) [11]. Такие эшелонные ступени хорошо видны в оптический микроскоп.

Контроль процесса роста слоев твердого раствора германий-кремний проводился путем регистрации и анализа ДБЭ-осцилляций (энергия электронов  $E = 40 \text{ keV}$ , угол падения  $f = 0.4^\circ$ ).

## 2. Результаты

Исследовано поведение интенсивности зеркального рефлекса  $I(t)$  в зависимости от времени роста пленок  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  с составом  $x$  от 0.3 до 1.0 на поверхности Si(111) при температурах подложки  $T_s$  от 400 до 900°C. В случае если рост проводился на ступенчатой поверхности (тип 1), ДБЭ-осцилляции наблюдались только до температуры 550°C. При более высокой температуре осцилляции прекращаются из-за превышения длиной диффузии адатомов ширины террас между ступенями ( $\sim 60 \text{ nm}$ ) и переходом от двумерно-слоевого роста к ступенчато-слоевому [7]. Поэтому основная часть экспериментов проводилась на эшелонированной поверхности (тип 2). Это позволило нам наблюдать ДБЭ-осцилляции при эпитаксии пленок твердых растворов  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  до температуры 900°C. На рис. 1, а приведены зависимости  $I(t)$  во время роста чистого Ge ( $x = 1.0$ ) на эшелонированной поверхности. Число периодов осцилляций на этих кривых изменяется от трех до одного при увеличении температуры от 400 до 800°C. Период осцилляций соответствует времени роста одного монослоя (МС) толщиной  $a\sqrt{3}$  (где  $a$  — параметр решетки). Прекращение осцилляций сопровождается резким снижением интенсивности зеркального рефлекса (срыв осцилляций). При температурах подложки 400–550°C в момент срыва появляется характерная картина объемной дифракции, что свидетельствует об образовании трехмерных островков германия. Расстояние между рефлексами объемной дифракции на  $4.0 \pm 0.5\%$  меньше по

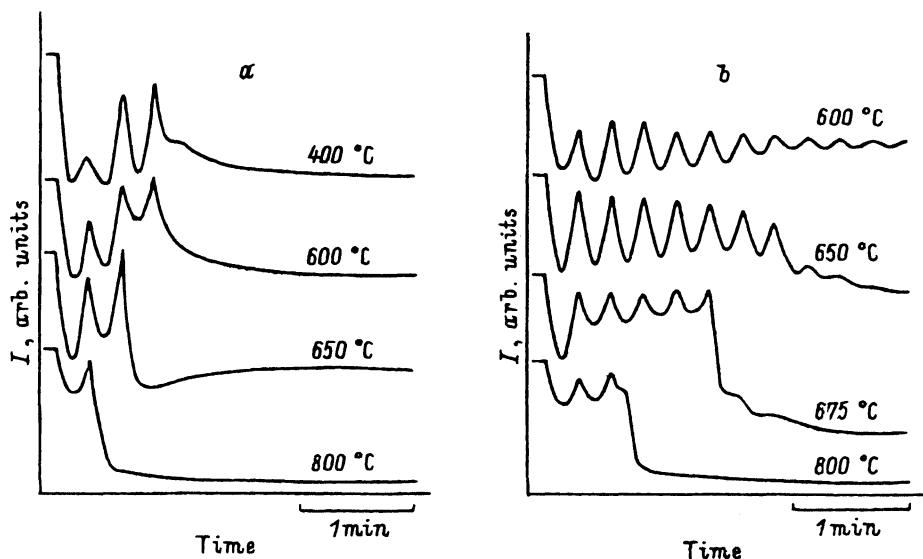


Рис. 1. Зависимости изменений интенсивности зеркального рефлекса на картине ДБЭ от времени роста пленок Ge (а) и твердого раствора  $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  (b) на эшелонированной поверхности Si(111).

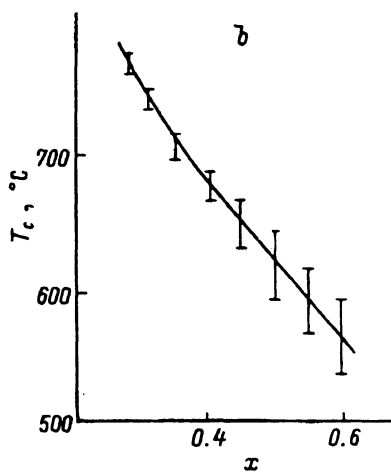
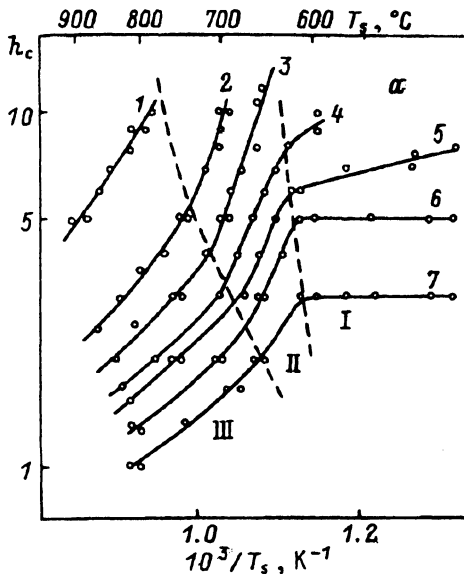


Рис. 2. а) Температурные зависимости критической толщины в монослоях  $a/\sqrt{3}$ , определенной по срыву ДБЭ-осцилляций в процессе эпитаксии  $Ge_xSi_{1-x}$  на Si(111), при различных значениях  $x$  ( $x$ : 1 — 0.3, 2 — 0.4, 3 — 0.5, 4 — 0.6, 5 — 0.7, 6 — 0.8, 7 — 1). б) Зависимость критической температуры, ниже которой не наблюдается срыв ДБЭ-осцилляций, от состава пленки твердого раствора  $Ge_xSi_{1-x}/Si(111)$ .

сравнению с расстоянием между рефлексами от исходной поверхности Si(111). При температурах выше  $550^\circ C$  объемная дифракция в момент срыва осцилляций не наблюдалась.

Толщина пленки твердого раствора  $Ge_xSi_{1-x}$ , при которой происходит срыв осцилляций, увеличивается с уменьшением концентрации германия  $x$  (рис. 1, б,  $650-800^\circ C$ ). Во время роста слоев с составом  $x \leq 0.6$  срыв осцилляций наблюдается при температуре подложки выше критической величины  $T_c$ , равной  $650^\circ C$  (рис. 1, б). При более низких температурах происходит постепенное затухание ДБЭ-осцилляций.

По описанным выше результатам измерений были построены температурные зависимости толщины, соответствующей срыву осцилляций, для различных составов пленки твердого раствора (рис. 2, а), а также зависимость критической температуры, ниже которой не наблюдается срыв осцилляций, от состава пленки (рис. 2, б). Момент срыва осцилляций соответствует переходу от двумерно-слоевого роста к трехмерному в соответствии с механизмом Странского-Крастанова. Этот переход сопровождается образованием 3D-островков. Полученные методом просвечивающей электронной микроскопии изображения островков Ge, образующихся сразу после срыва осцилляций, приведены на рис. 3. Важно отметить, что на рис. 3, б, при малом увеличении кроме 3D-островков германия треугольной формы на гладких участках поверхности, видны также эшелоны ступеней с примыкающими к ним островками вытянутой формы. На снимке рис. 3, б из-за предельно низкого увеличения видны также изгибные контуры, имеющие дифракционную природу.

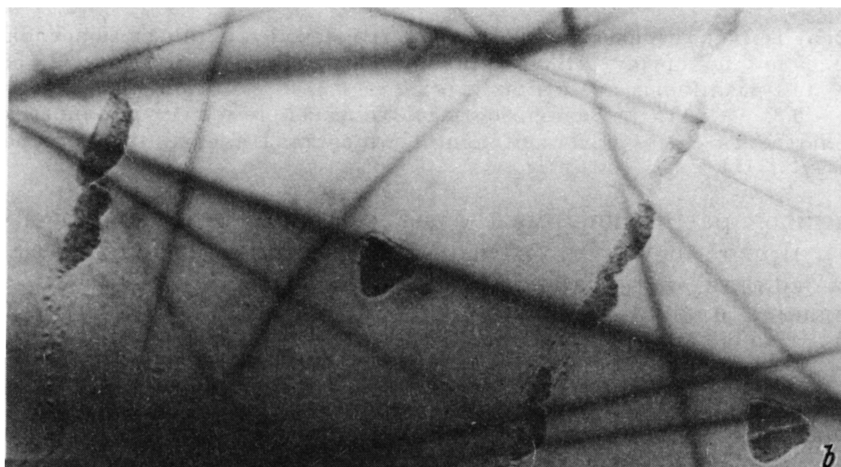
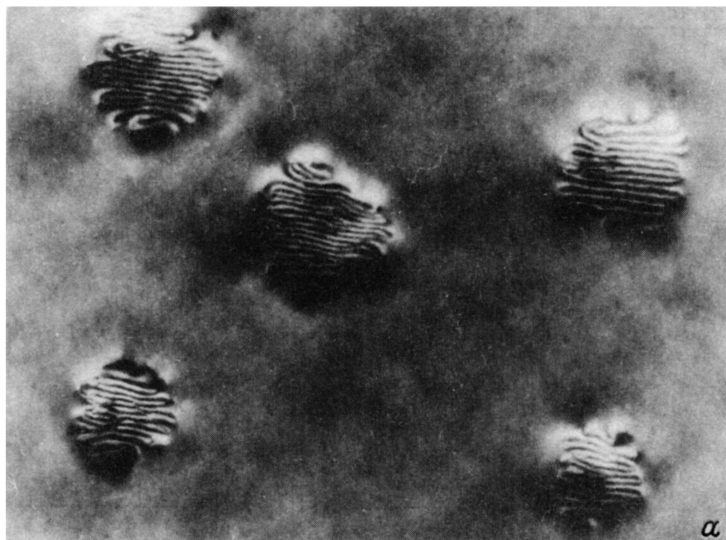


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения пленок Ge на Si(111) толщиной 3 монослоя, выращенных при 500°C (увеличение  $1.3 \cdot 10^5$ ) (a) и толщиной 2 монослоя (b) выращенных при 650°C (увеличение  $1.3 \cdot 10^4$ ).

В области  $x > 0.7$  и  $T_s = 400-500^\circ\text{C}$  образование 3D-островков подтверждается тем, что одновременно со срывом осцилляций на дифракционной картине появляются рефлексы объемной дифракции, расстояние между которыми на  $4.0 \pm 0.5\%$  (для  $x = 1$ ) меньше по сравнению с расстоянием между рефлексами от исходной поверхности Si(111). Последнее свидетельствует о практически полной релаксации механических напряжений в 3D-островках германия. В области  $x < 0.7$  и  $T_s > 550^\circ\text{C}$  рефлексы объемной дифракции не появляются. Это, вероятно, связано с тем, что размеры островков при этих температурах слишком велики (больше 100 nm) для того, чтобы реализовалась дифракция электронов «на просвет» (рис. 3), а доля поверхности, занятая островками, мала для заметной дифракции «на отражение». Элек-

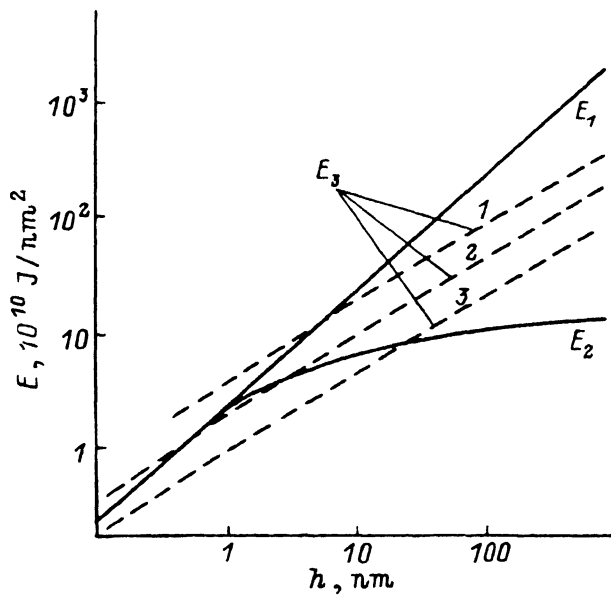


Рис. 4. Расчет зависимости энергии пленки Ge на Si(111) от ее толщины (согласно [9,14]).

$E_1$  — энергия гладкой упругонапряженной (псевдоморфной) пленки,  $E_2$  — энергия гладкой пленки, в которой упругие напряжения сняты путем введения дислокаций несоответствия;  $E_3$  — энергия пленки, состоящей из цилиндрических 3D-островков с дислокациями несоответствия на границе раздела с подложкой, находящихся на расстоянии  $2\lambda$  друг от друга.  $\lambda$  (nm): 1 — 10, 2 — 30, 3 — 100.

тронный пучок, проходящий через такой островок, практически полностью поглощается, так как характерная длина поглощения электронов с энергией 40 keV в Ge, согласно [13], составляет не более 90 nm.

Таким образом, можно считать, что определенная нами предельная толщина пленки, при которой еще наблюдаются осцилляции, является критической толщиной  $h_c$ , на которой происходит релаксация упругих напряжений путем введения дислокаций несоответствия и формирования 3D-островков.

### 3. Обсуждение результатов

Для объяснения температурной зависимости критической толщины мы воспользовались результатами работы [9]. В этой работе было теоретически показано, что морфологическая перестройка гладкой псевдоморфной пленки, приводящая к самоорганизации квазиупорядоченной системы островков (рис. 4), становится энергетически выгодной, если объем каждого 3D-островка превышает критическую величину  $V_L$ . Таким образом, в момент достижения пленкой критической толщины  $h_c$  ее объем на площади радиусом, равным длине миграции адатомов  $\lambda$ , в которой происходит сбор материала в островок, равен  $V_L$

$$\pi \lambda^2 h_c = V_L. \quad (1)$$

Учитывая, что  $V_L$  не зависит от температуры [13], и принимая во внимание соотношение Аррениуса для длины миграции адатомов  $\lambda$  от температуры

$$\lambda^2 \sim \exp(-E_{sd}/kT_s), \quad (2)$$

где  $E_{sd}$  — энергия активации поверхностной диффузии, легко получить зависимость  $h_c$  от температуры

$$h_c \sim \exp(E_{sd}/kT_s). \quad (3)$$

Из рис. 2,а видно, что зависимость  $h_c$  от  $T_s$  более сложная, чем предсказывает формула (3), и на кривых можно выделить три области с разным наклоном. Основные отклонения зависимости  $h_c(T_s)$  от (3) можно качественно объяснить, исходя из энергетического баланса гетеросистемы и учитывая увеличение  $\lambda$  с ростом температуры. На рис. 4 приведены результаты численного расчета энергии пленки Ge/Si(111) с помощью теории, развитой в [9,14]. Видно, что при  $\lambda < 30$  нм энергия гладкой пленки с дислокациями несоответствия меньше энергии островковой пленки, и, наоборот, при  $\lambda > 30$  нм энергетически выгоднее существование островков. Это означает, что при  $\lambda < 30$  нм момент релаксации определяется введением дислокаций в сплошную пленку, с последующим формированием 3D-островков, и поэтому не зависит от  $\lambda$ . Этот случай реализуется в области I (рис. 2,а), где критическая толщина  $h_c$  не зависит от температуры. При более высоких температурах с увеличением диффузионной длины ( $\lambda > 30$  нм) реализуется описанный выше механизм образования 3D-островков. Однако в областях II и III зависимости  $\lg(h_c)$  от  $1/T_s$  имеют разный наклон (рис. 2,а). В области III величина  $\lambda$  приближается к половине расстояния  $L$  между эшелонами ступеней. Это подтверждается данным микроскопии (рис. 3). При достаточно высоких температурах эшелоны могут быть предпочтительным местом образования островков и в этом случае расстояние между островками в направлении разориентации поверхности будет определяться интервалом  $L$  между эшелонами, а вдоль эшелонов — длиной миграции адатомов. В этом случае необходимо изменить формулы (1) и (3), так как в одном направлении диффузия адатомов ограничена величиной  $L$ ,

$$\pi \lambda L h_c = V_L, \quad (4)$$

$$h_c \sim \exp(E_{sd}/2kT_s). \quad (5)$$

Эти уравнения показывают, что при высоких температурах происходит уменьшение наклона зависимостей  $\lg(h_c)$  от  $(1/T_s)$  приблизительно в 2 раза, что и наблюдалось экспериментально. На рис. 5 приведена зависимость  $E_{sd}(x)$ , полученная из наклона в области II и удвоенного наклона в области III. Для  $x = 1$  полученная энергия активации совпадает в пределах ошибки ее определения с энергией активации поверхностной диффузии (0.76 eV) полученной в работе [13] по температурной зависимости плотности трехмерных островков Ge. При минимальном содержании германия  $x = 0.3$ , которое было использовано в наших экспериментах, энергия активации близка к величине 1.36 eV, которая была оценена ранее по температурной зависимости ширины зоны вдоль ступеней, свободной от двумерных зародышей при гомоэпитаксии Si/Si(111), выявленной методом отражательной электронной микроскопии [15]. Интересной особенностью полученных результатов является снижение энергии активации при  $x = 0.4-0.7$  в области III по сравнению с областью II (штриховые

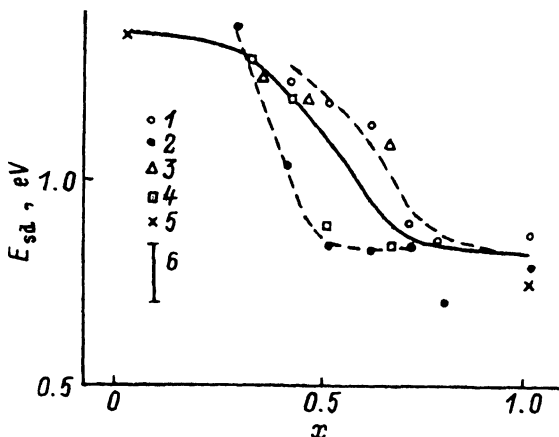


Рис. 5. Оценка энергии активации поверхностной диффузии, полученная из зависимостей  $h_c(T_s)$  (рис. 3,а) в области II по формуле (3) (1) и в области III по формуле (5) (2) и из зависимости  $T_c(x)$  (рис. 3,б) согласно [9] (3) и [16] (4). 5 — литературные данные для  $x = 1$  [9] и 0 [15], (6) — характерная экспериментальная ошибка.

линии на рис. 5). Это, по-видимому, свидетельствует об увеличении роли диффузии адатомов Ge при высоких температурах. Энергия активации процесса самоорганизации островковой квазиупорядоченной системы была нами оценена также из зависимости  $T_c(x)$  (рис. 2,б), разграничивающей области двумерно-слоевого роста пленок и роста по механизму Странского-Крастанова. Для оценки были использованы критерии сохранения двумерно-слоевого механизма роста пленок, теоретически сформулированные в работах [9,16]. Результаты приведены на рис. 5. Видно, что в обоих случаях полученная нами энергия активации процесса самоорганизации квазиупорядоченной системы трехмерных островков в пределах ошибки совпадает с энергией активации поверхностной диффузии.

Таким образом, в настоящей работе получена зависимость критической толщины пленок твердого раствора германий-кремний от температуры роста во время эпитаксии на поверхности Si(111). Показана роль поверхностной диффузии адатомов в образовании 3D-островков при релаксации гетероэпитаксиальных напряжений. Проведена оценка энергии активации процесса смены механизмов роста, приводящего к самоорганизации квазиупорядоченной системы из трехмерных островков. Совпадение полученных оценок с литературными данными по энергии активации поверхностной диффузии подтверждает предложенное в работе объяснение температурной зависимости критической толщины для смены механизмов роста лимитирующей ролью поверхностной диффузии. Хотя основные результаты получены при исследовании эпитаксии на эшелонированной поверхности, они в значительной степени могут быть распространены и на поверхность с регулярной системой ступеней.

Авторы выражают свою благодарность А.К. Гутаковскому и С.М. Пивтусу за проведение электронно-микроскопических исследований, а также Л.В. Соколову и Е.М. Труханову за полезные дискуссии.



Работа была выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95-02-05307), Межотраслевой научно-технической программы «Физика твердотельных наноструктур» (проект № 2-011) и Государственной научно-технической программы «Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники» (проект № 129.57.2).

#### Список литературы

- [1] A.I. Yakimov, V.A. Markov, A.V. Dvurechenskii, O.P. Pchelyakov. *Phil. Mag.* **B65**, 4, 701 (1992).
- [2] A.I. Yakimov, V.A. Markov, A.V. Dvurechenskii, O.P. Pchelyakov. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 2573 (1994).
- [3] R. People, J.C. Bean. *Appl. Phys. Lett.* **47**, 3, 322 (1985).
- [4] J.C. Bean, L.C. Feldman, A. Fiory, S. Nakahara, K. Robinson. *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 2, 436 (1984).
- [5] Y. Kohama, Y. Fukuda, M. Seki. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 5, 380 (1988).
- [6] D.C. Houghton, C.J. Gibbins, C.G. Tuppen, M.H. Lyons, M.G. Halliwell. *Thin Solid Films* **183**, 171 (1989).
- [7] B.A. Joyce, J.H. Neave, J. Zhang, D.D. Vvedensky, S. Clarke, K.J. Hugill, T. Shitara, A.K. Myers-Beaghton. *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 1147 (1990).
- [8] K. Miki, K. Sakamoto, T. Sakamoto. *Mat. Res. Soc. Proc.* **148**, 323 (1989).
- [9] S.M. Pintus, S.I. Stenin, A.I. Toropov, E.M. Trukhanov, V.Yu. Karasev. *Thin Solid Films* **151**, 2, 275 (1987).
- [10] A.В. Архипенко, Ю.А. Блюмкина, М.А. Ламин, О.П. Пчеляков, Л.В. Соколов, С.И. Стенин, Н.И. Козлов, А.А. Крошков, А.В. Ржанов. *Поверхность. Физика, химия, механика*, 5, 93 (1985).
- [11] A.V. Latyshev, A.L. Aseev, A.B. Krasilnikov, S.I. Stenin. *Surf. Sci.* **213**, 157 (1989).
- [12] P.R. Pukite, J.M. van Hove, P.I. Cohen. *Appl. Phys. Lett.* **44**, 456 (1984).
- [13] П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, П. Пешли, М. Уэлан. *Электронная микроскопия тонких кристаллов*. Мир. М. (1968). 389 с.
- [14] J.M. Matthews, D.C. Jackson, A. Chambers. *Thin Solid Films* **26**, 129 (1975).
- [15] A.V. Latyshev, A.L. Aseev, A.B. Krasilnikov, S.I. Stenin. *Phys. Stat. Sol. (a)* **113**, 421 (1989).
- [16] S.Stoyanov. *Surf. Sci.* **199**, 226 (1988).