

Формирование nanoостровков и нанопроволок Ge на сингулярных и вицинальных поверхностях Si (111) до образования смачивающего слоя

© С.А. Тийс, А.Б. Талочкин, К.Н. Романюк, Б.З. Ольшанецкий

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: teys@isp.nsc.ru

Методом сканирующей туннельной микроскопии исследовался рост nanoостровков и нанопроволок Ge на сингулярных и вицинальных поверхностях Si (111). Возможность реализации островкового или многослойного механизма роста на этапе формирования смачивающего слоя Ge на Si (111) при потоках Ge около 10^{-3} BL/min и температурах эпитаксии 350–500°C позволил получить массивы островков высотой в 3 BL с плотностью 10^9 – 10^{12} cm⁻². На вицинальных поверхностях Si (111) наблюдался рост нанопроволок Ge постоянной высоты с шириной, зависящей от величины покрытия Ge. Коэффициенты поверхностной диффузии адатомов Ge на поверхности Ge со структурой (5 × 5) в несколько раз больше коэффициентов диффузии на поверхности со структурой (7 × 7). В спектрах комбинационного рассеяния света на оптических фонах от поверхности с островками высотой в 3 BL наблюдалась серия линий, связанных с квантованием фононного спектра в направлении роста [111].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 01-02-16844-а и 03-02-16506-а), Министерством промышленности, науки и технологий (госконтракт № 40.012.1.1.1153).

Фоточувствительные и светоизлучающие свойства структур с островками Ge на Si (100) успешно исследуются на протяжении нескольких лет [1–4]. Рост Ge на Si проходит по механизму Странского–Крастанова, при котором происходит формирование напряженного смачивающего слоя Ge с последующим переходом к трехмерному росту островков Ge. По данным сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) на начальных стадиях гомоэпитаксии Si на Si (111) [5] и при образовании смачивающего слоя Ge на Si (111) наблюдается островковый рост пленки Ge [6–9]. Островки нанометровых размеров растут в высоту, формируя второй и третий слой, что послужило появлению понятия многослойного роста [7,10].

Цель настоящей работы — исследование с помощью СТМ процессов роста на сингулярных и вицинальных поверхностях Si (111) на стадиях формирования смачивающего слоя и начала трехмерного роста островков Ge при малых скоростях роста.

1. Методика эксперимента

Эксперименты проводились на образцах кремния *n*- и *p*-типа размером $12 \times 3 \times 0.4$ mm с сопротивлением 5–10 Ω · cm. Получение атомарно-чистой поверхности, эпитаксия Ge и СТМ исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума в установке производства RIBER-OMICRON. Условия эксперимента детально описаны в [9]. Рост Ge осуществлялся в диапазоне температур 350–500°C со скоростями осаждения 10^{-2} – 10^{-3} BL/min. (1 BL = a_0 — бислой, или двойной слой атомов Ge = $1.44 \cdot 10^{15}$ at/cm²). СТМ изображения поверхности записывались при комнатной температуре. В качестве зондов СТМ использовались вольфрам-

вые иглы, полученные электролитическим травлением в растворе щелочи. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) на оптических фонах получали при облучении структур Ag лазером с длиной волны $\lambda = 488$ nm и регистрировали с помощью спектрометра ДФС-52. Чтобы избежать окисления ростовой поверхности, выращенные структуры быстро перегружали в атмосфере азота из ростовой камеры в криостат с жидким азотом.

2. Экспериментальные результаты

На начальных стадиях гетероэпитаксии атомы Ge накапливаются в половинках ячеек поверхностной структуры (7 × 7) в виде кластеров [6,9,11]. По мере поступления Ge на поверхность начинается коалесценция кластеров и образование островков треугольной формы [6,9,12]. При температуре эпитаксии Ge 380°C со скоростью $4 \cdot 10^{-3}$ BL/min плотность кластеров увеличивается и в максимуме превышает плотность более крупных трехмерных зародышей примерно в 10 раз (рис. 1). Далее с увеличением покрытия Ge до 0.5 BL кластеры на поверхности полностью распадаются, уступая место островкам, плотность которых $2 \cdot 10^{10}$ at/cm² остается неизменной до 0.8–1.0 BL. При таких малых скоростях роста большинство островков на террасах Si (111) достигает высоты 3 BL. Последующий рост островков происходит только в плоскости подложки до образования сплошного смачивающего слоя. Ограничение размера островков высотой 3 BL — одна из особенностей процесса самоорганизации nanoостровков в системе Ge/Si (111). Причина ограничения пока не установлена, но с большой вероятностью ее можно связать с особенностью механизмов диффузии и встраивания адатомов на перестроенной поверхности

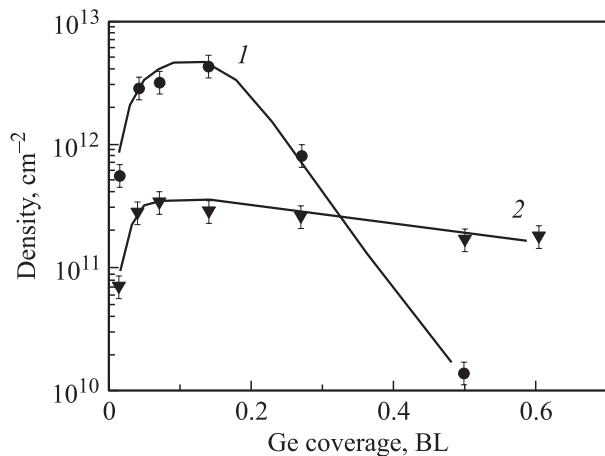


Рис. 1. Зависимость плотности кластеров (1) и островков (2) Ge на поверхности Si(111) от покрытия. Температура роста 380°C, скорость роста $4 \cdot 10^{-3}$ BL/min.

алмазоподобной кристаллической решетки, поскольку подобный рост при малых потоках наблюдается и при гомоэпитаксии Si на Si(111) [12].

Линейная зависимость логарифма плотности островков от температуры эпитаксии свидетельствует о кинетическом ограничении процессов зарождения островков. Таким образом, непосредственно на поверхности Si(111) можно формировать массивы трехслойных островков Ge с плотностью $10^9 - 10^{12}$ cm⁻² до образования сплошного смачивающего слоя.

Рост островков в высоту осуществляется за счет „заброски“ атомов Ge с нижней террасы на верхнюю, поскольку на вершину островка попадает слишком мало Ge, чтобы обеспечить формирование второго и третьего слоев. Эффект заброски — еще одна особенность самоорганизации Ge на поверхности Si(111). Третья особенность — наличие поверхностной структуры 7×7 на подложке и на поверхности растущих островков. Латеральные размеры островков кратны размеру ячейки 7×7 . Края островков совпадают с границами ячеек 7×7 . Структура поверхности играет важную роль в процессе поверхностного массопереноса. При покрытии ~ 0.5 BL около 70% поверхности островков занимала поверхностная структура 7×7 и только 30% приходилось на структуру 5×5 . Однако, когда островки сливались в сплошной слой при покрытии около 3 BL (а при повышенных температурах роста раньше), на 100% поверхности наблюдалась поверхностная структура 5×5 . Следовательно, структура 7×7 на вершинах островков перестроилась в структуру 5×5 . Переход к новой поверхностной структуре приводил к значительному увеличению поверхностной диффузии адсорбированных атомов Ge, что качественно видно на рис. 2, где показаны СТМ изображения двух разных поверхностей после эпитаксии Ge при температуре 350°C. На рис. 2, *a* изображена поверхность после напыления Ge непосред-

ственно на чистую поверхность Si(111) со структурой 7×7 . На рис. 2, *b* изображена поверхность после эпитаксии Ge на подложку Si(111) с предварительно нанесенным при температуре 550°C сплошным слоем Ge со структурой 5×5 . Видно, что плотность островков на террасах отличается \sim в 40 раз. На наш взгляд, резкое увеличение длины миграции по изменившейся поверхностной структуре приводит к качественному изменению островкового роста. Плотность зародышей новых островков на смачивающем слое со структурой 5×5 значительно уменьшается, несмотря на многочисленные дефекты поверхности.

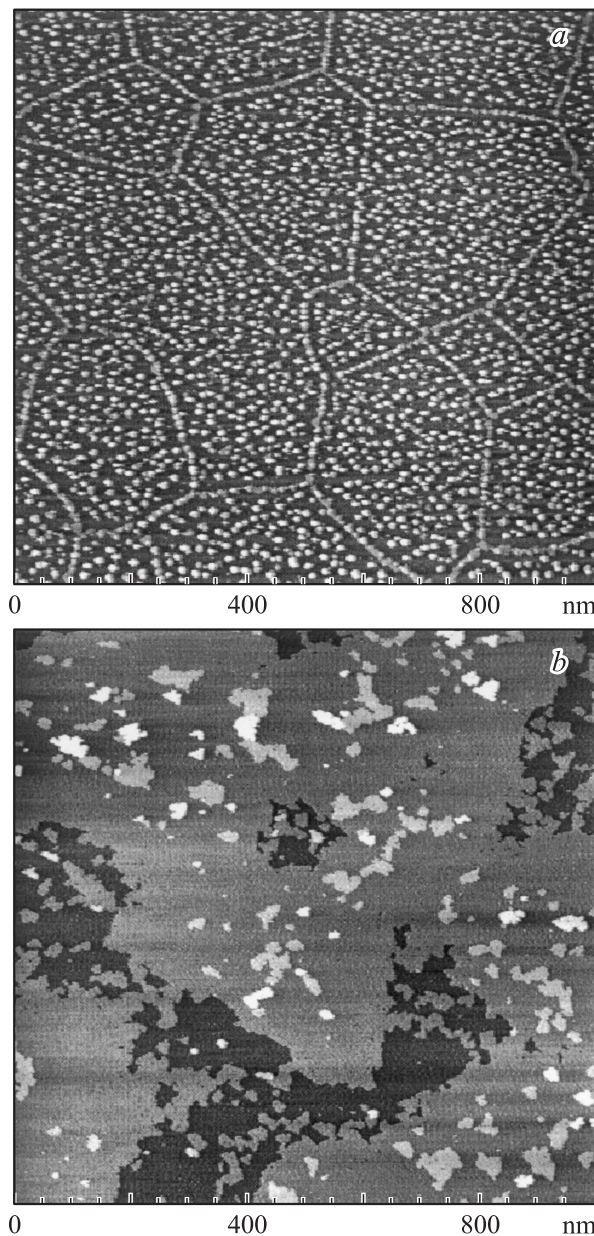


Рис. 2. СТМ изображения поверхности после напыления 0.3 BL Ge при температуре 350°C и потоке $4 \cdot 10^{-3}$ BL/min; *a* — исходная поверхность Si(111) — 7×7 ; *b* — исходная поверхность Si(111) — 7×7 со слоем Ge(111) — 5×5 .

На вицинальных поверхностях Si(111), отклоненных от плоскости (111) на несколько градусов, формируется система ступеней высотой в одно межплоскостное расстояние — $1d_{111}$. При отклонении в противоположных направлениях $[1\bar{1}2]$ и $[\bar{1}12]$ на краях ступеней находятся атомы с одной оборванной связью (ступени первого типа) и атомы с двумя оборванными связями (ступени второго типа) соответственно. Плавное понижение температуры в области фазового перехода на поверхности со ступенями второго типа сопровождается формированием ступеней высотой 3 BL — $3d_{111}$ (кроме ступеней $1d_{111}$). Доля ступеней $3d_{111}$ на поверхности увеличивается с увеличением угла отклонения от плоскости (111) [13].

При взаимодействии Ge со ступенями первого типа исходно ровный край ступени приобретает пилообразную форму, т.е. ступень первого типа постепенно заменялась ступенями второго типа. Встраивание адатомов Ge в край ступени приводило к образованию вдоль ступени „зоны обеднения“ — зоны, свободной от островков. На ступенях первого типа со стороны верхней террасы зона обеднения больше, чем на нижней террасе, что позволяет сделать вывод о меньшем энергетическом барьере на встраивание Ge в ступень со стороны верхней террасы. При эпитаксии Ge на поверхности со ступенями второго типа края исходных ступеней оставались ровными, а со стороны верхней террасы образовывалась цепочка слившихся островков. С помощью специально разработанной программы для анализа СТМ изображений нами определялись области обеднения от островков около ступеней и ширина образовавшихся вдоль ступени полосок Ge. Оказалось, что область обеднения со стороны нижней террасы для ступеней второго типа всегда превышала область обеднения со стороны верхней террасы. Кроме того, количество атомов Ge, встроившихся в край ступени со стороны нижней террасы, было меньше, чем в слое на верхней террасе. Эти данные позволили сделать вывод о заброске атомов Ge с нижней террасы на верхнюю на ступенях второго типа.

Таким образом, становится понятным и процесс формирования островков идеальной треугольной формы. Благодаря заброске Ge через ступени второго типа на верхние слои встраивание Ge в ступени первого типа происходит как с верхней, так и с нижней террасы. Ускоренный рост и исчезновение ступеней первого типа в островках при непрерывной заброске Ge во второй слой способствует росту островков в высоту.

Если проводить рост Ge на ступенях второго типа при повышенных температурах, когда уменьшается количество дефектов на поверхности и длина миграции атомов Ge становится сравнима с шириной террас, можно получать полоски Ge высотой 1 BL. На рис. 3 показано СТМ изображение в туннельном токе ступени Si с полоской Ge высотой 1 BL. Образование полоски Ge шириной в две ячейки (7×7) также свидетельствует о влиянии поверхностной структуры на процессы самоорганизации. Здесь же видно преимущество Ge проволоки

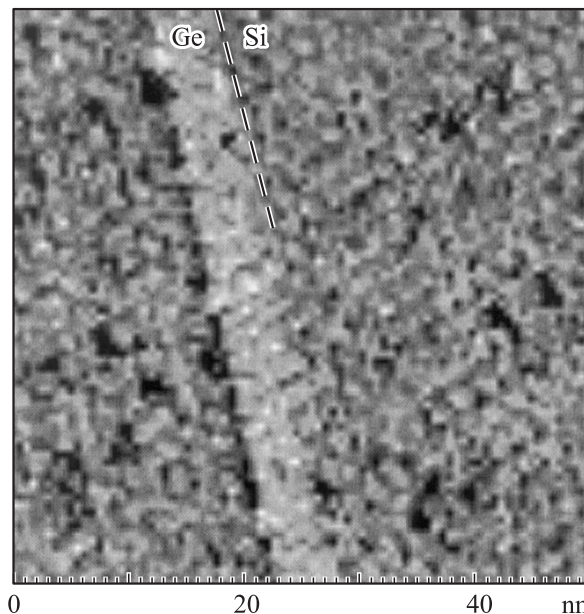


Рис. 3. СТМ изображение полоски Ge высотой 1 BL и шириной в две ячейки 7×7 в туннельном токе при фиксированном напряжении и расстоянии до поверхности.

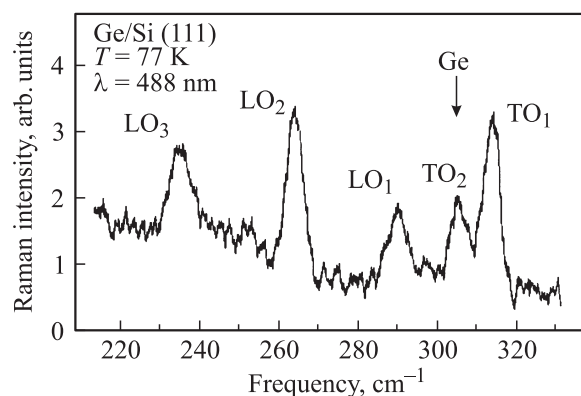


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния света на оптических фононах наностроек Ge на поверхности Si(111), полученный при температуре 77 K.

над островками, как более совершенных нанобъектов с постоянными размерами ширины и высоты. Не менее интересен рост Ge вдоль ступеней высотой $3d_{111}$, где высота формируемой полоски Ge ограничена 3 BL, как и на островках, а ширина зависит от величины покрытия и кратна размеру ячейки поверхностной структуры (7×7).

От поверхности Si(111) с островками Ge высотой 3 BL и плотностью около $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ получены спектры КРС на оптических фононах [14] с серией фононных линий (рис. 4). Вертикальной стрелкой на рис. 4 отмечено положение трехкратно вырожденного объемного фонона Ge при $T = 77 \text{ K}$ (305 cm^{-1}). В нашем случае вырождение снималось за счет механических напряжений в системе Ge/Si(111). Островки Ge

деформированы — сжаты в плоскости роста ($xу$) и соответственно растянуты в направлении роста z . Поскольку латеральные размеры островков существенно больше высоты, можно пренебречь влиянием боковых граней и считать деформацию в плоскости (111) однородной. Обозначим компоненты тензора деформации в плоскости роста (111), как $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon$. Компонента ε_{zz} находится из граничного условия $\sigma_{zz} = 0$, где σ_{zz} — компонента тензора напряжений. Преобразовав тензор деформации в систему (100) и применив закон Гука, можно найти компоненты тензора напряжений в этой системе. После обратного преобразования и использования граничного условия можно найти значение деформации в направлении [111]

$$\begin{aligned}\varepsilon_{zz} &= -2\varepsilon_{xx}(C_{11} + 2C_{12} - C_{44})/(C_{11} + 2C_{12} + 2C_{44}) \\ &= -0.92\varepsilon,\end{aligned}$$

где C_{11} , C_{12} и C_{44} — компоненты тензора упругой податливости Ge. Компоненты тензора напряжений в плоскости роста равны

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_{xx} = \sigma_{yy} \\ &= 3C_{44}\varepsilon(C_{11} + 2C_{12})/(C_{11} + 2C_{12} + 2C_{44}).\end{aligned}$$

Данные напряжения расщепляют состояние оптического фонона с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$ на синглетное (LO) и дублетное (TO). Выражения для зависимости частот этих фононов от двусосного напряжения в плоскости, перпендикулярной (111), получены в [15]

$$\Omega_L = \omega_0 + \Delta\Omega_h - (1/3)\Delta\Omega, \quad (1)$$

$$\Omega_T = \omega_0 + \Delta\Omega_h + (2/3)\Delta\Omega, \quad (2)$$

где ω_0 — частота оптических фононов Ge; $\Delta\Omega_h = 2\sigma(S_{11} + 2S_{12})(p + 2q)/6\omega_0$ — гидростатическая компонента частотного сдвига; $\Delta\Omega = \Omega_T - \Omega_L = \sigma S_{44}r/2\omega_0$ — величина LO–TO расщепления; S_{11} , S_{12} и S_{44} — компоненты тензора упругости; p , q и r — ангармонические постоянные Ge, экспериментально определенные в [16]: $p = -1.47\omega_0^2$, $q = -1.93\omega_0^2$, $r = -1.08\omega_0^2$. После подстановки значений всех параметров в выражения (1) и (2) они принимают вид

$$\Delta\Omega_T = \Omega_T - \omega_0 = -1.306\varepsilon\omega_0,$$

$$\Delta\Omega_L = \Omega_L - \omega_0 = -0.322\varepsilon\omega_0.$$

Величина деформации ε использовалась в качестве подгоночного параметра.

Высота островков Ge ограничена $h = 3\text{BL} = 3a_0$, что приводит к существенной модификации фононного спектра. Спектр фононов с волновыми векторами \mathbf{k} вдоль направления (111) квантуется в соответствии с условием образования стоячей волны: $\mathbf{k}_n = (\pi/h)n$, где n — целое число. Следовательно, в зоне Бриллюэна существуют только по три колебательных моды TO и LO фононов

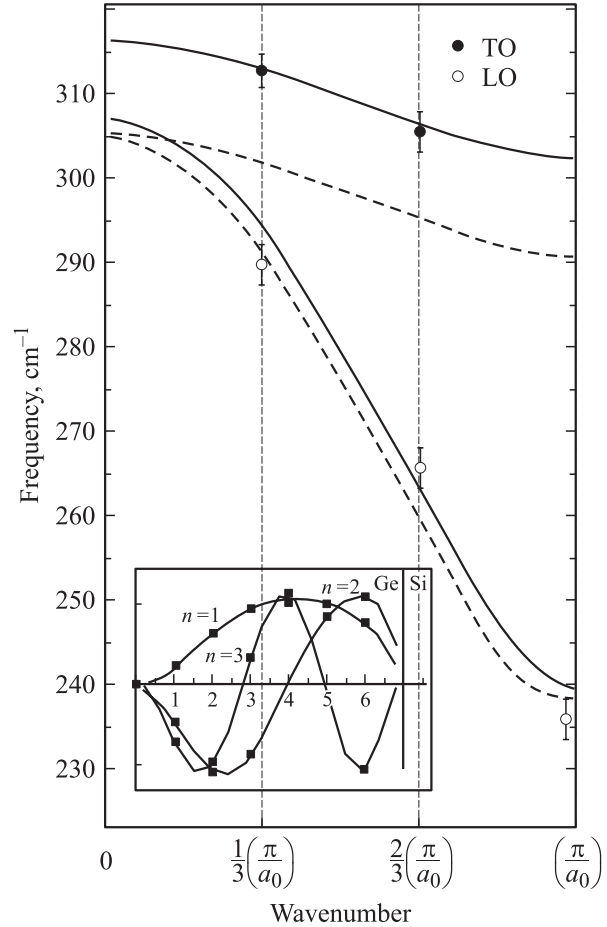


Рис. 5. Дисперсионные зависимости оптических фононов Ge в направлении [111], штриховые линии — рассчитанные в [17]; сплошные линии — дисперсия фононов с учетом деформации Ge; кружками обозначены значения частот оптических фононов, измеренные в квантовых точках Ge. На вставке показаны зависимости амплитуд колебаний атомов, рассчитанные в модели одномерной цепочки.

($n = 1, 2, 3$). На вставке рис. 5 показаны амплитуды колебаний атомов (N) для трех продольных оптических мод ($n = 1, 2, 3$), рассчитанные в модели одномерной цепочки, состоящей из шести атомов. Считалось, что амплитуда колебаний равна нулю при $N = 7$ (т.е. на границе с Si), а первый атом имеет оборванную связь (свободная поверхность).

На рис. 5 приведена дисперсия фононов Ge в первой зоне Бриллюэна для направления [111]. Кружками обозначены экспериментальные значения фононных частот, соответствующие волновым векторам \mathbf{k}_n при $n = 1, 2, 3$. Штриховыми линиями показаны дисперсионные зависимости оптических фононов объемного Ge для направления (111), которые были рассчитаны в [17]. Сплошными линиями показаны смещенные в соответствии с выражениями (1) и (2) рассчитанные дисперсионные зависимости, полученные в [17]. Это смещение для TO и LO фононов составляет $\Delta\Omega_T$ и $\Delta\Omega_L$ соответственно, а величина деформации ε определялась

из наилучшего совпадения с экспериментальными значениями частот. В результате определенная таким образом величина деформации составляет $\varepsilon = -0.029 \pm 0.003$, что несколько отличается от величины -0.04 , которая должна соответствовать псевдоморфному росту Ge на Si и наблюдалась в квантовых точках Ge, полученных на Si (100) [18].

В заключение отметим, что образование смачивающего слоя в системе Ge/Si (111) при скоростях осаждения Ge около 10^{-3} BL/min происходит по механизму островкового или многослойного роста. Эпитаксия Ge при малых скоростях роста позволяет формировать массивы островков Ge высотой 3 BL непосредственно на поверхности кремния до образования сплошного смачивающего слоя плотностью $10^9 - 10^{12}$ cm $^{-2}$ в диапазоне температур 350–500°C. На процесс самоорганизации наностроек Ge на Si (111) существенное влияние оказывают следующие факторы: эффект заброски атомов Ge с нижней террасы на верхнюю на ступенях второго типа; ограничение высоты наностроек Ge тремя бислоями; упорядочивающее действие поверхностной структуры (7 × 7). Увеличение поверхностной диффузии Ge при формировании поверхностной структуры (5 × 5) на поверхности смачивающего слоя меняет характер островкового роста Ge при покрытиях более 3 BL. Вдоль ступеней второго типа возможно формирование ровных полосок Ge с шириной, кратной размеру ячейки (7 × 7) и высотой 1 или 3 BL. В спектрах КРС на оптических фонах от поверхности с наностройками Ge наблюдалась серия линий, связанная с квантованием фононного спектра вдоль направления роста [111]. Определена величина деформации наностроек Ge.

Список литературы

- [1] V.A. Markov, H.H. Cheng, ChiH-ta Chia, A.I. Nikiforov, V.A. Cherepanov, O.P. Pchelyakov, K.S. Zhuravlev, A.B. Talochkin, E. McGlynn, M.O. Henry. *Thin Solid Films* **369**, 79 (2000).
- [2] O.P. Pchelyakov, Yu.B. Bolkhovityanov, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforov, A.I. Yakimov, B. Voigtlander. *Thin Solid Films* **367**, 75 (2000).
- [3] 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).
- [4] K. Brunner. *Rep. Prog. Phys.* **65**, 27 (2002).
- [5] U. Koehler, J.E. Demuth, R.J. Hamers. *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2860 (1989).
- [6] U. Koehler, O. Jusko, G. Pietsch, B. Muller, M. Henzler. *Surf. Sci.* **248**, 321 (1991).
- [7] B. Voigtlander, A. Zinner. *Surf. Sci.* **351**, L233 (1996).
- [8] N. Motta, A. Sgarlata, R. Calarco, Q. Nguyen, J. Castro Cal, F. Patella, Balzarotti, M. De Crescenzi. *Surf. Sci.* **406**, 254 (1998).
- [9] S.A. Teys, B.Z. Olshanetsky. *Phys. Low-Dim. Struct.* *1/2*, 37 (2002).
- [10] J. Tersoff, van der Gon A.W. Denier, R.M. Tromp. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2, 266 (1994).

- [11] Y.P. Zhang, L. Yan, S.S. Xie, S.J. Pang, H.-J. Gao. *Surf. Sci.* **498**, L60 (2002).
- [12] B. Voigtlander. *Surf. Sci. Reports* **43**, 127 (2001).
- [13] J. Wei, X. S. Wang, J.L. Goldberg et al. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3885 (1992).
- [14] A.B. Talochkin, S.A. Teys. *JETP Lett.* **75**, 6, 264 (2002).
- [15] И.И. Новак, В.В. Баптизмандский, Л.В. Жога. *Оптика и спектроскопия* **43**, 252 (1977).
- [16] F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollak, M. Cardona. *Phys. Rev. B* **5**, 580 (1972).
- [17] W. Weber. *Phys. Rev. B* **15**, 4789 (1977).
- [18] А.Б. Талочкин, В.А. Марков, А.И. Никифоров, С.А. Тийс. *Письма в ЖЭТФ* **70**, 279 (1999).