

# Наноструктуры Ge/GeSn с высоким содержанием олова, выращенные на подложках (001) GaAs и Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© Ю.Г. Садофьев<sup>+‡¶</sup>, В.П. Мартовицкий<sup>+</sup>, А.В. Клековкин<sup>+</sup>,  
В.В. Сарайкин<sup>\*</sup>, И.С. Васильевский<sup>‡</sup>

<sup>+</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина,  
124460 Москва, Зеленоград, Россия

<sup>‡</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
115409 Москва, Россия

(Получена 22 апреля 2015 г. Принята к печати 12 мая 2015 г.)

Упругонапряженные метастабильные слои GeSn с мольной долей олова до 0.185 выращены на пластинах (001) Si и GaAs, покрытых буферным слоем германия. Использован набор пластин с величиной угла отклонения от точной ориентации, изменяющейся в пределах 0–10°. Установлено, что кристаллическая решетка GeSn испытывает, в дополнение к тетрагональной, моноклинную деформацию с углом моноклинизации  $\beta$  до 88°. Разориентация поверхности подложки приводит к повышению эффективности встраивания адатомов олова в кристаллическую решетку GeSn. При постростовом отжиге структур процесс фазового распада твердого раствора начинается задолго до завершения пластической релаксации упругих гетероэпитаксиальных напряжений. Олово, освобожденное в результате фазового распада GeSn, преимущественно стремится к выходу на поверхность структуры. Обнаружены проявления хрупко-пластического механизма релаксации напряжений, приводящего к появлению микротрещин в приповерхностной области исследуемых структур.

## 1. Введение

Твердые растворы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  перспективны в качестве материала с прямой структурой запрещенной зоны на основе элементарных полупроводников с кристаллической решеткой алмаза. В последние годы проведен ряд исследований, результатом которых стало наблюдение прямых в пространстве импульсов оптических переходов в спектрах фотолюминесценции вплоть до комнатной температуры [1,2]. В [3] показана возможность получения лазерной генерации в слоях  $\text{Ge}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}$ , выращенных на кремниевой пластине с буферным слоем германия. Когерентное излучение было получено при оптической накачке с плотностью мощности на уровне 400 кВт/см<sup>2</sup>, при температурах до 90 К. При всей значимости данного результата для фундаментальной науки перспективность его для практического применения пока не ясна.

Серое олово ( $\alpha$ -Sn) является полуметаллом, с перекрытием зоны проводимости и валентной зоны, оцениваемым величиной 0.4 эВ. Простая интерполяция зонных структур германия и серого олова предсказывает, что ненапряженный твердый раствор  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  должен иметь прямую структуру запрещенной зоны в интервале мольной доли олова  $x \approx (0.2-0.65)$ . В указанном интервале составов твердого раствора ширина запрещенной зоны  $E_G$  должна изменяться от 0.55 до 0 эВ [4]. Расчеты показывают [5,6], что напряжения двуосного растяжения, в том числе гетероэпитаксиальные, также приводят к уменьшению ширины запрещенной зоны, причем влияние напряжений на ширину прямой запрещенной зоны

значительно сильнее. Переход от непрямозонного материала к прямозонному может наблюдаться при сравнительно малой мольной доле олова, равной  $x = 0.02$ . Имеющиеся экспериментальные данные дают величину  $x \approx 0.09$  для реализации указанного перехода [7,8].

Однако термодинамически равновесный предел растворимости  $\alpha$ -Sn в германии не превышает  $x = 0.005$ . Атом олова обладает большим радиусом (0.158 нм) по сравнению с атомом германия (0.139 нм). Это в совокупности с низким значением поверхностной свободной энергии Sn обуславливает склонность к сегрегации олова при эпитаксиальном выращивании твердых растворов системы GeSn. Значительное несоответствие периодов кристаллических решеток  $\alpha$ -Sn и германия, кремния (14.7, 19.7% соответственно) приводит к проблеме дефектообразования при гетероэпитаксии GeSn на этих пластинах.

Из сказанного выше следует, что твердые растворы GeSn с мольной долей олова, представляющей практический интерес, могут быть получены только в далеких от термодинамического равновесия условиях. Они с неизбежностью будут метастабильными, с тенденцией к фазовому распаду при внешних воздействиях. В дополнение к этому при гетероэпитаксии слоев GeSn на инородных подложках возникают встроенные механические напряжения. Они модифицируют зонную структуру материала и могут влиять на протекание процессов пластической релаксации и фазового распада GeSn.

Целью данной работы являлось получение упругонапряженных эпитаксиальных слоев GeSn с высокой мольной долей олова на германиевых буферах и исследование их устойчивости к термическим воздействиям.

¶ E-mail: sadofyev@hotmail.com

## 2. Эксперимент

Гетероструктуры Ge/GeSn, исследуемые в данной работе, выращены на пластинах кремния и арсенида галлия с отклонением от точной ориентации (001) на угол до  $10^\circ$ . Размеры элементарных ячеек арсенида галлия и германия различаются всего на 0.1%. Это приводит к резкому снижению плотности прорастающих дислокаций в буферных слоях германия на арсениде галлия по отношению к эпитаксии германия на кремнии. Различие размеров элементарных ячеек в последнем случае равно 4.3%. Высокая концентрация протяженных структурных дефектов в германиевом буфере, способных проникать в активный слой GeSn, может влиять на протекание процессов поверхностной сегрегации олова, пластической релаксации и фазового распада твердого раствора. Сопоставление свойств слоев, выращенных на различных подложках, может быть использовано для выявления особенностей этих процессов.

Отклонение подложки от точной ориентации приводит к уменьшению линейных размеров террас, ориентированных параллельно соответствующим низкоиндексным граням кристалла, в данном случае граням (001). Это облегчает условия для встраивания адатомов олова и германия в ступени высотой в один монослой, разделяющие террасы на поверхности растущего слоя и являющиеся стоками для адатомов. Это особенно важно для низкотемпературных условий роста, при которых характерная длина миграции адатомов невелика. Поверхностная сегрегация в процессе эпитаксиального роста также может зависеть от эффективности встраивания адатомов олова в кристаллическую решетку GeSn.

### 2.1. Выращивание экспериментальных образцов

Для получения метастабильных слоев GeSn нами был использован метод молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Детальное описание оборудования, особенностей технологии выращивания и свойств структур Si/Ge/GeSn приведено в [9]. Буферные слои германия на арсениде галлия выращивали после очистки поверхности подложки от естественных оксидов прогревом в камере роста установки МПЭ. Температура эпитаксии была близка к  $500^\circ\text{C}$ . Специфические особенности эпитаксии германия на арсениде галлия описаны в [10]. Скорость роста германия, испаряемого соответствующим электронно-лучевым испарителем, поддерживали на уровне 10 нм/мин. Склонность GeSn к фазовому распаду и поверхностной сегрегации олова при МПЭ вынуждает использовать низкие температуры роста ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ).

Независимо от типа используемых подложек основной массив выращенных образцов включал буферный слой германия толщиной 0.5–0.7 мкм, слой твердого раствора GeSn номинальной толщиной 20 нм и покровный слой германия толщиной 10 нм. При выращивании слоев

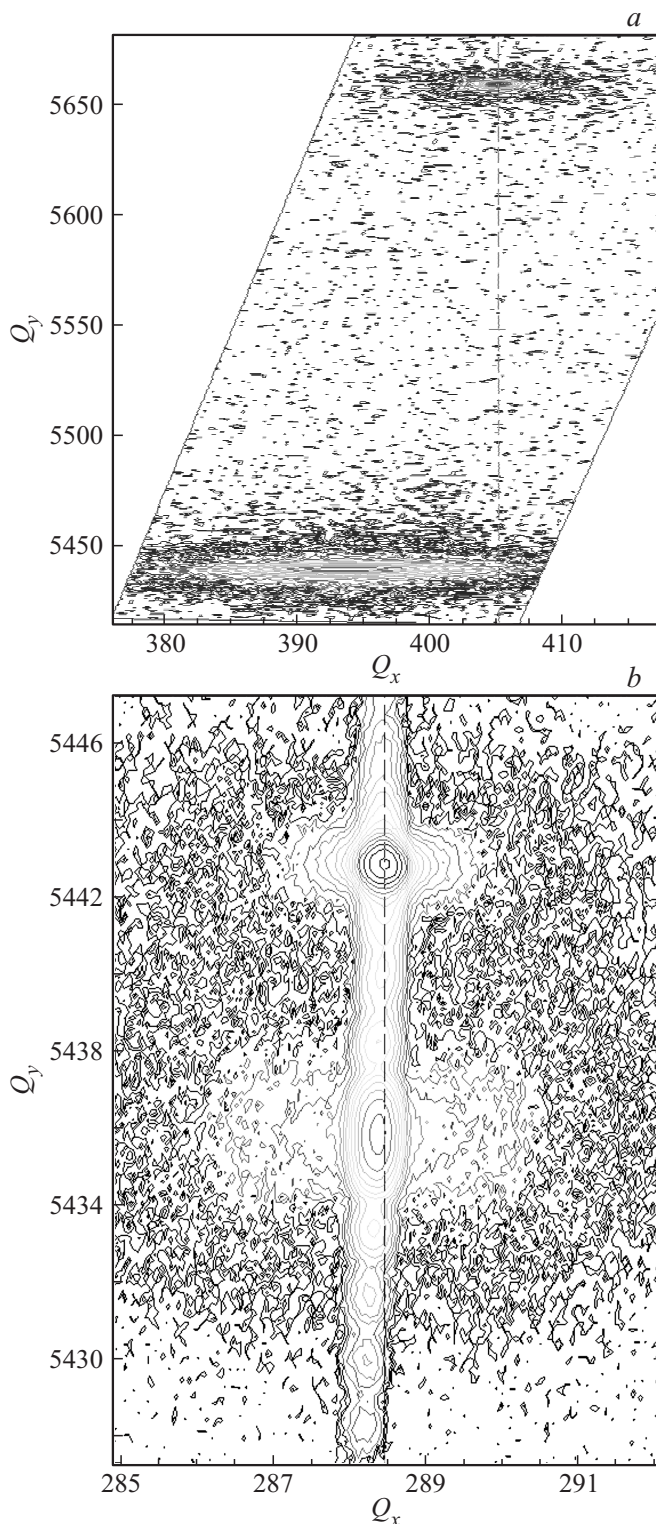
GeSn с мольной долей олова  $x > 0.15$  по достижении некоторой толщины наблюдалось ухудшение качества картин дифракции быстрых электронов, наблюдаемых *in situ*. Поэтому один из образцов (S060) был выращен с уменьшенной толщиной GeSn,  $\sim 5.5$  нм. Скорость роста при выращивании GeSn поддерживали на уровне  $\sim 3$  нм/мин. Мольную долю олова варьировали за счет изменения температуры молекулярного источника олова в пределах  $980$ – $1030^\circ\text{C}$ . Основные параметры выращенных структур приведены в таблице.

### 2.2. Методы исследования образцов

Особенности эпитаксии на различных этапах ростового процесса изучали с помощью дифракции быстрых электронов (RHEED). Структурные исследования выращенных образцов проводили методом рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре Panalytical X'Pert Pro MRD Extended. Кривые качания и фрагменты двумерных областей обратного пространства ( $Q_y$ – $Q_x$ ) с буферным слоем германия записывали с 4-кристалльным монохроматором Ge (220) с расходимостью  $12''$  в комбинации с рентгеновским зеркалом, повышающим интенсивность монохроматизированного излучения в  $\sim 20$  раз. Кроме того, для анализа свойств образцов применяли масс-спектрометрию вторичных ионов (SIMS) на установке IMS-4f фирмы CAMECA, атомно-силовую микроскопию (AFM) с использованием прибора Solver P47H фирмы NT-MDT, оптическую микроскопию (Olympus BX-61), а также оже-спектроскопию с помощью встраиваемого спектрометра 09ИОС-3. Для изучения специфики протекания процессов пластической релаксации и фазового распада GeSn проводили термообработку образцов в установке быстрого термического отжига (RTA Modular) в газовой среде особо чистого азота.

### 2.3. Свойства выращенных структур

Буферные слои германия, выращенные на пластинах арсенида галлия и кремния, заметно различались по уровню дефектности кристаллической структуры. При зарождении эпитаксиальных слоев германия на арсениде галлия в картинах RHEED не наблюдался характерный для эпитаксии на кремнии переход от двумерного к трехмерному росту по модели Странски–Крастанова. На рис. 1, *a, b* приведены фрагменты двумерных областей вблизи рефлекса (004) подложки и буферного слоя Ge, выращенного на (001) Si (*a*) и (001) GaAs (*b*). Величина  $Q_y$  связана с величиной брегговского угла дифракции  $\theta_B$  соотношением [11]:  $Q_y = \sin \theta_B \cdot \cos(\theta_B - \omega)$ , где  $\omega$  — угол падения рентгеновского пучка на образец. Из-за большой разницы в параметрах решетки подложки кремния и буферного слоя германия на рис. 1, *a* величина  $\Delta(Q_y) = 220$  е.о.р. (единиц обратной решетки, reciprocal lattice units — r.l.u.), умноженных на  $10^4$ . Величина  $Q_x$  вычисляется как  $Q_x = -\sin \theta_B \cdot \sin(\theta_B - \omega)$ . Она пропорциональна величине отклонения угла падения  $\omega$



**Рис. 1.** Фрагменты двумерных областей вблизи рефлекса (004) буферного слоя Ge на подложках (001) Si (a) и GaAs (b). Интенсивные пики подложек из-за меньшего значения параметров решеток расположены в верхней части. Следствием релаксации является появление разницы в значениях  $Q_x$  для подложки и слоя, а также уширение по оси  $Q_x$  пика слоя. Разница коэффициентов термического расширения кремния и германия приводит к упругому двусосному растяжению слоя германия, что на рефлексе (004) лишь слегка приближает среднее положение пика германия по оси  $Q_y$  к пику подложки.

от величины брэгговского угла  $\theta_B$ . Подложка на рис. 1, a разориентирована на  $4.09^\circ$  от (001). Для центра пика кремния  $Q_x = 405.2$  е.о.р., т.е.  $\sim 100$  е.о.р. на каждый градус отклонения от (001). Центр пика Ge сдвинут относительно центра пика Si на  $\Delta(Q_x) = -11.6$  е.о.р. из-за повышенной концентрации дислокаций несоответствия вдоль на разориентации подложки. Кроме того, повышенная концентрация дислокаций в буферном слое Ge приводит к тому, что его пик уширен по оси  $Q_x$  на величину  $\Delta(Q_x) = \pm 10$  е.о.р., что соответствует разориентации в градусах  $\Delta\omega \approx \pm 0.1^\circ$ .

Поскольку германий имеет очень близкое относительно арсенида галлия значение параметра решетки, то величина  $Q_y$  между их пиками составляет всего 7 е.о.р. (рис. 1, b). Поэтому пик германия имеет такую же ширину по оси  $Q_x$ , как и пик подложки, хотя и сдвинут на  $\Delta(Q_x) = -0.1$  е.о.р. из-за небольшой пластической релаксации. Показателем значительно лучшего структурного качества буферного слоя германия на подложке GaAs по сравнению с таким же слоем на подложке Si является присутствие на рис. 1, a спутников, по угловому расстоянию между которыми можно определить толщину буферного слоя Ge. В данном случае она равна 466 нм.

На рис. 2 приведены кривые качания XRD вблизи рефлекса (004) для трех структур Ge/GeSn/Ge. Все образцы выращены на пластинах арсенида галлия, отклоненных от точной ориентации (001) на угол  $10^\circ$  к (111)A. Температуру источника олова поддерживали равной 980, 1000 и  $1020^\circ\text{C}$  для структур S051, S052 и S053 соответственно. Толщина слоев GeSn близка к 20 нм. Узкий пик с максимальной интенсивностью соответствует арсениду галлия. Пик от германия слегка смещен к меньшим углам дифракции. В области малых углов виден пик от самого слоя GeSn и спутники. Из углового положения соответствующих экстремумов экспериментальных кривых с использованием программы Panalytical Epitaxy определяли толщину слоя GeSn и мольную долю олова в предположении полностью упругой аккомодации напряжений несоответствия.

Эпитаксиальные слои GeSn всех трех рассматриваемых образцов упруго напряжены. Их латеральный параметр решетки  $a_{\parallel}$  в точности соответствует определенному для буферного слоя германия. Параметр кристаллической решетки GeSn в направлении роста слоев,  $a_{\perp}$ , увеличен по отношению к германию. По мере возрастания мольной доли олова происходит увеличение диффузного фона вблизи пика слоя GeSn. Для образца S053 (температура источника олова  $1020^\circ\text{C}$ ) спутников на кривых качания (004) не наблюдается, что указывает на размытие интерфейсов вследствие значительного диффузионного перераспределения олова между GeSn и соседними слоями германия. Мольные доли олова в структурах S051, S052 и S053 равны 0.122, 0.152 и 0.165 соответственно.

Отсутствие пластической релаксации в образце S051 было подтверждено нами при записи асимметричных

Основные параметры эпитаксиальных структур Ge/Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>, выращенных методом МПЭ

Образец	Подложка	T <sub>Sn</sub> , °C	d <sub>GeSn</sub> , нм (XRD)	x (XRD)	I <sub>Sn</sub> /I <sub>Ge</sub>	rms, нм (AFM)
S051	GaAs (001), 10° к (111)A	980	18.5	0.122		0.22
S052	GaAs (001), 10° к (111)A	1000	19.1	0.152	0.12	0.29
S053	GaAs (001), 10° к (111)A	1020	20.8	0.165		0.37
S055	Si (001), 4° к (011)	980	17.8	0.095	0.39	0.33
S056	Si (001), ±0.5°	980	18.8	0.097		0.32
S057	Si (001), ±0.5°	1000	18	0.128	2.3	0.37
S058	GaAs (001), 3° к (111)A	1000	20.6	0.139	0.17	0.48
S059	GaAs (001), 1.8° к (011)A	1000	18.3	0.132	0.23	0.35
S060	GaAs (001), 1.8° к (011)A	1030	5.5	0.185	0.32	0.55
S061	Si (001), 4° к (011)	1000	16	0.153	2.6	0.88

Примечание. T<sub>Sn</sub> — температура молекулярного источника олова, d<sub>GeSn</sub> — толщина слоя GeSn, I<sub>Sn</sub>/I<sub>Ge</sub> — отношение интенсивностей оже-пиков MNN олова и германия, rms — среднеквадратичная шероховатость поверхности структур.

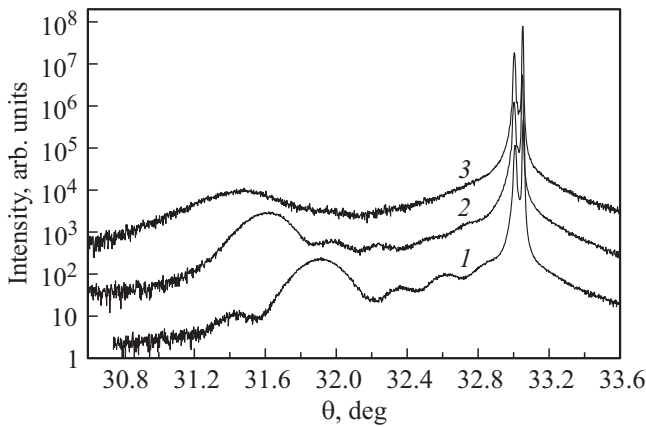


Рис. 2. Кривые качания (004) образцов S051 (1), S052 (2) и S053 (3), выращенных на подложках GaAs, отклоненных от (001) на 10° к (111)A. Толщины слоев GeSn близки к 20 нм, мольная доля олова x увеличивается с номером образца и равна 0.122, 0.152, 0.165 соответственно.

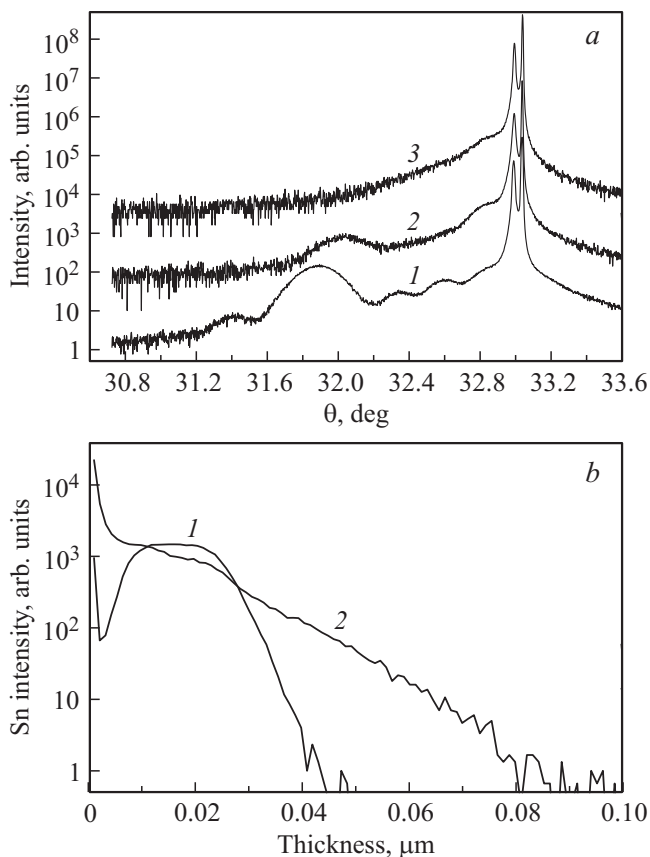
рефлексов (444) и (4̄4̄4), образующих с ростовой поверхностью углы φ<sub>(444)</sub> = 44.54°, φ<sub>(4̄4̄4)</sub> = 64.54°, которые меньше угла дифракции для GaAs (θ<sub>B</sub> = 70.73°). Упругонапряженная решетка слоя, выросшего на отклоненной от низкоиндексной грани (001) поверхности подложки, помимо тетрагональной деформации, претерпевает также и моноклинную деформацию [12]. Подложка отклонена от (001) на угол 10° к (111)A, т.е. в азимутальном направлении располагается точно между осями [100] и [010]. Для того чтобы не менять кристаллографическую установку осей эпитаксиального слоя, моноклинная деформация разложена нами на два равных угла α = β = 89.488°, a<sub>⊥</sub> = 5.8356 Å, a<sub>||</sub> = 5.6527 Å. В образце S052 наблюдаются еще большие параметры упругой деформации решетки слоя Ge<sub>0.848</sub>Sn<sub>0.152</sub> толщиной 20 нм: α = β = 89.365°, a<sub>⊥</sub> = 5.8815 Å, a<sub>||</sub> = 5.6611 Å; параметр релаксированной решетки a<sub>relax</sub> = 5.7854 Å. Степень упругой де-

формации решетки (Δa) образца S052, рассчитываемая по формуле Δa = 100% · (a<sub>relax</sub> - a<sub>||</sub>)/a<sub>relax</sub> составляет 2.15%, т.е. беспрецедентно высока для указанной выше толщины слоя GeSn.

На рис. 3 представлено влияние быстрого термического отжига на исследуемые образцы. На рис. 3, a приведены кривые качания (004) образца S051 до (кривая 1) и после отжига в течение 2 мин при 350°C (кривая 2), 500°C (кривая 3). Видно, что отжиг приводит сначала к уменьшению концентрации олова в эпитаксиальном слое и исчезновению сателлитов, а при более высокой температуре к полному исчезновению пика слоя. В образце S052 с большей концентрацией олова пик олова на кривой качания (004) исчезает уже после отжига при 350°C.

На рис. 3, b приведены профили распределения олова в образце S052 с мольной долей олова x = 0.152 до (1) и после быстрого термического отжига (2) в течение 2 мин при температуре 400°C. Данные профили получены с помощью SIMS при использовании первичных ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> с энергией 8 кэВ. Из результатов, представленных на рис. 3, b, видно (кривая 1), что в исходном образце наблюдается отчетливое плато с постоянной концентрацией олова, соответствующее толщине эпитаксиального слоя GeSn. Всплеск концентрации олова вблизи поверхности образца можно связать как с наличием сегрегации, так и с типичными для метода SIMS артефактами, обусловленными изменением состава матрицы в приповерхностной области образцов из-за образования естественных оксидов при контакте с воздухом. Отжиг образца приводит к сильному изменению профиля распределения олова в образце (кривая 2). Наблюдается как размытие профиля в сторону буферного слоя германия, так и доминирующий эффект накопления олова вблизи поверхности образца в слое толщиной 3–5 нм. Это позволяет заключить, что при отжиге пересыщенного твердого раствора GeSn происходит его фазовый распад, с последующей преимущественной диффузией олова к поверхности образца.





**Рис. 3.** Влияние отжига на образцы наноструктур Ge/GeSn. *a* — кривые качания (004) образца S051 с мольной долей олова  $x = 0.122$  до (1) и после отжига при температурах 400 (2) и 500°C (3); *b* — профили распределения олова в образце S052 с мольной долей олова  $x = 0.152$  до (1) и после отжига в течение 2 мин при температуре 400°C (2). Профили получены методом SIMS.

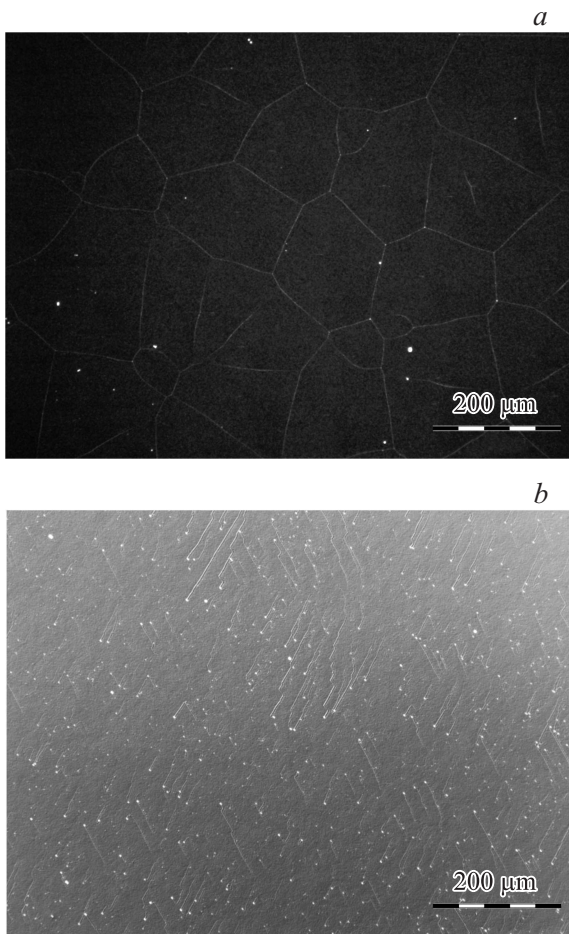
Для проверки наличия олова на поверхности покровного слоя германия до отжига образцов был проведен элементный анализ методом оже-спектроскопии с использованием анализатора типа „цилиндрическое зеркало“. Предел обнаружения посторонних химических элементов в приповерхностной области твердого тела толщиной  $\sim 1.5$  нм находится на уровне 0.1% моноатомного слоя. Олово на поверхности покровного слоя германия было обнаружено во всех выращенных образцах. Однако количество его, определяемое по отношению интенсивностей линий MNN олова (437 эВ) и германия (51 эВ),  $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Ge}}$ , изменялось от образца к образцу. Из данных, приведенных в таблице, следует, что это отношение для структур, выращенных на кремнии, при прочих равных условиях на порядок величины выше по сравнению со структурами, выращенными на пластинах арсенида галлия. Это свидетельствует о влиянии протяженных дефектов, концентрация которых при эпитаксии на кремнии высока, на эффективность восходящей диффузии олова в процессе эпитаксиального выращивания структур. Кратковременный отжиг образцов с высокой

мольной долей олова в установке МПЭ приводит к исчезновению рефлексов в картине RHEED. Из этого можно заключить, что олово на поверхности находится в аморфном состоянии.

Для структур Ge/GeSn/Ge/GaAs наблюдаются признаки повышения эффективности встраивания олова при увеличении угла отклонения от точной ориентации подложки. Рассмотрим образцы S052, S058 и S059, выращенные на пластинах GaAs, отклоненных на 10, 3 и 1.8° соответственно от точной ориентации (001). Температура источника олова при выращивании всех указанных структур была одинакова и равнялась 1000°C. Мольная доля олова в этих образцах уменьшается от 0.152 до 0.132, а отношение амплитуд оже-пиков олова и германия  $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Ge}}$  увеличивается от 0.12 до 0.23 по мере увеличения номера образца. Оба этих эффекта указывают на подавление поверхностной сегрегации при увеличении угла отклонения поверхности подложки от низкоиндексной грани (001). При используемой нами температуре эпитаксии GeSn, близкой к 150°C, процессом реиспарения адатомов с поверхности структуры можно пренебречь из-за экстремально малой плотности насыщенных паров олова и германия в этих условиях. Та часть адатомов олова, которая не оттесняется за счет сегрегации к поверхности структуры, неизбежно должна встроиться в выращиваемый слой GeSn, повышая таким образом мольную долю олова в твердом растворе при номинально одинаковых условиях роста структур.

В образцах, выращенных на кремниевых пластинах, влияние разориентации не столь существенно, поскольку диффузия олова вдоль прорастающих дислокаций вносит преобладающий вклад. В частности (см. таблицу), при температуре источника олова 1000°C отношение амплитуд оже-пиков олова и германия для образцов S057 и S061, выращенных на пластинах кремния с разориентацией  $\pm 0.5$  и 4°, примерно одинаково (2.3 и 2.6 соответственно). Небольшая разница этих величин может быть обусловлена случайным разбросом режимов роста и/или измерения оже-спектров. Отметим также, что при визуальном контроле относительно толстых ( $\sim 0.5$  мкм) слоев GeSn с мольной долей олова на уровне 0.1, выращенных на кремнии, вид поверхности структур подобен звездному небу из-за локальных выделений олова в местах скопления протяженных структурных дефектов. В структурах с тонкими слоями GeSn этого не наблюдается из-за ограниченной емкости резервуара олова.

На рис. 4, *a, b* приведены изображения структур S051 и S052 после отжига, зарегистрированные с помощью оптической микроскопии в режиме фазового интерференционного контраста. На них видны микротрещины, концентрация которых возрастает как с ростом мольной доли олова в слое, так и с ростом температуры отжига. Ранее в [13] подобный эффект был обнаружен для структур Si/GeSi и был объяснен реализацией хрупкопластического механизма релаксации гетероэпитаксиальных напряжений. Наличие микротрещин проявляется



**Рис. 4.** Оптические изображения микротрещин в приповерхностной области образцов Ge/GeSn/Ge/GaAs с различной мольной долей олова  $x$  в результате отжига в течение 2 мин при различных температурах  $T_{\text{ан}}$ :  $a$  — S052,  $x = 0.152$ ,  $T_{\text{ан}} = 350^\circ\text{C}$ ;  $b$  — S051,  $x = 0.122$ ,  $T_{\text{ан}} = 500^\circ\text{C}$ .

и в рентгеновских дифрактограммах, приводя к раздвоению пика подложки и уширению пика буферного слоя Ge от определенных участков площади структуры. Появление таких микротрещин связывается нами с локальным возрастанием концентрации точечных дефектов и концентрации олова при смене ламинарного процесса встраивания атомов в решетку слоя на лавинообразный. Объединение вакансий в микропетли при отжиге способствует образованию в упругосжатой решетке слоя микротрещин, которые более характерны для упругорастянутых эпитаксиальных слоев [14]. Важно отметить также, что при примерно одних и тех же толщинах и концентрации олова в эпитаксиальных слоях, выращенных на подложках GaAs с различными углами отклонения от плоскости (001), наименьшая концентрация микротрещин наблюдается в образцах с разориентацией подложек  $10^\circ$ . Это подтверждает ранее установленный факт улучшения структурного качества сильно напряженных слоев с ростом угла разориентации [15,16].

В [9] нами было показано, что отжиг относительно толстых ( $\sim 0.5$  мкм) слоев GeSn приводит к радикальному огрублению микрорельефа поверхности. По данным AFM, среднеквадратичная шероховатость поверхности (rms) могла достигать несколько десятков нм. Для образцов, изучаемых в данной работе, значение rms после выращивания находится в пределах  $0.2$ – $0.4$  нм. В результате отжига образцов, выращенных на пластинах арсенида галлия, существенного огрубления рельефа не наблюдается, и величина rms даже при максимальной из использованных температур отжига ( $500^\circ\text{C}$ ) не превышает  $1$  нм. В структурах AFM наблюдаются отдельные островки высотой до нескольких нанометров, обусловленные выходом олова на поверхность по скоплениям прорастающих дислокаций. Относительно слабое влияние отжига на огрубление микрорельефа поверхности структур обусловлено сравнительно небольшим количеством олова, способного переместиться на поверхность, в слоях GeSn малой толщины (до  $20$  нм), изучаемых в данной работе.

### 3. Заключение

В настоящей работе при низких температурах были выращены эпитаксиальные слои GeSn толщиной  $\sim 20$  нм на подложках (001) Si и GaAs с различными углами отклонения от плоскости (001), покрытых буферным слоем германия. Несмотря на метастабильный характер слоев твердых растворов GeSn, они выдерживают огромную упругую деформацию решетки, величиной  $> 2\%$ , без признаков пластической релаксации при толщине слоев до  $20$  нм. В твердых растворах, выращенных на пластинах арсенида галлия, основным структурным дефектом становятся комплексы точечных дефектов, а не дислокации. Мольная доля олова в образцах с нерелаксированными слоями GeSn, полученных в данной работе, достигает величины  $x = 0.185$ . Для образцов, выращенных на пластинах арсенида галлия, характерна повышенная устойчивость к фазовому распаду GeSn из-за меньшей концентрации прорастающих дислокаций по сравнению со структурами на подложках (001) Si/Ge. Фазовый распад метастабильных слоев GeSn начинается до завершения пластической релаксации гетероэпитаксиальных напряжений, механизмом которой является хрупко-пластическая релаксация. Температура отжига, при которой происходит фазовый распад, уменьшается с ростом мольной доли олова в твердом растворе GeSn.

### Список литературы

- [1] R. Ragan, H.A. Atwater. Appl. Phys. Lett., **77**, 3418 (2000).
- [2] G. Grzybowski, R.T. Beeler, L. Jiang, D.J. Smith, J. Kouvetakis, J. Menendez. Appl. Phys. Lett., **101**, 072 105 (2012).
- [3] S. Wirthst, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonik, M. Luysberg, S. Chiussi, J.M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, D. Grützmacher. Nature Photonics, **9**, 88 (2015).

- [4] S. Ogus, W. Paul, T.F. Deutsch, B.-Y. Tsaur, D.V. Murphy. Appl. Phys. Lett., **43**, 848 (1983).
- [5] R.A. Sofer, L. Friedman. Superlat. Microstruct., **14**, 189 (1993).
- [6] O. Gurdal, P. Desjardins, J.R.A. Carlsson, N. Taylor, H.H. Radamson, J.-E. Sundgren, J.E. Greene. J. Appl. Phys., **83**, 162 (1998).
- [7] G. He, H.A. Atwater. Phys. Rev. Lett., **79**, 1937 (1997).
- [8] J. Mathews, R.T. Beeler, J. Tolle, C. Xu, R. Roucka, J. Kouvetakis, J. Menéndez. Appl. Phys. Lett., **97**, 221 912 (2010).
- [9] Ю.Г. Садофьев, В.П. Мартовицкий, М.А. Базалевский, А.В. Клековкин, Д.В. Аверьянов, И.С. Васильевский. ФТП, **49**, 129 (2015).
- [10] Ю.Г. Садофьев. Письма ЖТФ, **19**, 5 (1993).
- [11] N. Herres, F. Fuchs, J. Schmitz, K.M. Pavlov, J. Wagner, J.D. Ralston, P. Koidl, C. Gadaleta, G. Scamarcio. Phys. Rev. B, **53**, 15 688 (1996).
- [12] В.П. Мартовицкий, В.И. Козловский, П.И. Кузнецов, Д.А. Санников. ЖЭТФ, **132**, 1379 (2007).
- [13] В.П. Мартовицкий, В.С. Кривобок. ЖЭТФ, **140**, 330 (2011).
- [14] J.E. Ayers. *Heteroepitaxy of semiconductors* (Taylor & Francis Group, LLC, 2007).
- [15] S.N.G. Chu, A.T. Macrander, K.E. Strege, W.D. Johnston. J. Appl. Phys., **57**, 249 (1985).
- [16] S. Orsila, A. Tukiainen, P. Uusimaa, J. Dekker, T. Leinonen, M. Pessa. J. Cryst. Growth, **227–228**, 249 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

## Sn-enriched Ge/GeSn nanostructures grown by MBE on (001) GaAs and Si wafers

Yu.G. Sadofyev<sup>+‡</sup>, V.M. Martovitsky<sup>+</sup>,  
A.V. Klekovkin<sup>+</sup>, V.V. Saraykin<sup>\*</sup>, I.S. Vasil'evskii<sup>‡</sup>

<sup>+</sup> Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

<sup>\*</sup> Lukin Research Institute of Physical Problems,  
124460 Zelenograd, Moscow Russia

<sup>‡</sup> National Research Nuclear University MEPhI,  
115409 Moscow, Russia

**Abstract** Elastically strained metastable GeSn layers, having a Sn molar fraction up to 0.15, were grown on (001) Si and GaAs wafers coated with a Ge buffer. A set of wafers with miscut angle in the range 0–10° has been used. A monocline deformation of strained GeSn alloy lattice has been found in addition to tetragonal one. The miscut of the wafers results in rise of Sn adatoms incorporation efficiency in GeSn lattice. Phase separation of the GeSn alloy during post-growth annealing takes place along with a plastic relaxation of GeSn. The separation starts well before the plastic relaxation process completing. The Sn from decomposed GeSn alloy predominantly tends to be accumulated as an amorphous layer on the surface of the sample. A manifestation of fragile–plastic relaxation after thermal treatment of GeSn layers has been observed. Micro-cracks appear at subsurface of the sample as a result of the fragile–plastic relaxation.