

PACS numbers: 62.25.+g, 68.37.Ps, 68.55.Ln, 68.65.-k, 72.15.Rn, 81.16.-c

Вплив інтердифузії на компонентний склад та релаксацію механічних напружень в самоіндукованих SiGe-наноострівцях

М. Я. Валах, О. Й. Гудименко, В. М. Джаган, В. П. Кладько,
З. Ф. Красильник*, П. М. Литвин, В. Ф. Мачулін, О. В. Новіков*,
В. О. Юхимчук

*Институт фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45,
03028 Київ, Україна*

**Институт фізики мікроструктур РАН,
ГСП-105,
603950 Нижній Новгород, Росія*

Проведено комплексне дослідження самоіндукованих SiGe-наноострівців на кремнієвій підкладці, які були сформовані при різних температурах молекулярно-променевої епітаксії. В результаті досліджень з допомогою атомно-силової мікроскопії встановлено залежності щільності, об'єму та форми наноострівців від температури епітаксії. Використовуючи спектроскопію комбінаційно розсіяного світла та високороздільної рентгенівської дифрактометрії, визначено усереднені величини пружних деформацій та компонентного складу острівців в залежності від температури їх росту. Показано, що при збільшенні температури епітаксії значно зростає дифузія Si в острівці і, як наслідок, розширюється область стабільності пірамідальних острівців з різними об'ємами.

Выполнено комплексное исследование самоиндуцированных SiGe-наностроек на кремниевой подложке, сформированных при различных температурах молекулярно-лучевой эпитаксии. В результате АСМ-исследований установлены зависимости плотности, объема и формы наностроек от температуры эпитаксии. С использованием спектроскопии КРС и ВРРД определены усредненные величины упругих деформаций и компонентного состава островков в зависимости от температуры их роста. Показано, что с увеличением температуры эпитаксии значительно возрастает диффузия Si в островки и, как следствие, расширяется область стабильности пирамидальных островков с различными объемами.

A comprehensive study of self-induced SiGe nanoislands on Si substrate formed at different substrate temperatures is performed. As a result of AFM investigations, the dependences of the island density, volume, and

shape on the growth temperature are revealed. Using the Raman spectroscopy and HRXRD, average values of strains and composition of the islands are determined depending on the growth temperature. As shown, Si diffusion into the islands increases with the substrate temperature resulting in broadening of a stability region of the pyramid-like islands having different volumes.

Ключові слова: комбінаційне розсіювання світла, атомно-силова мікроскопія, ВРРД, SiGe-наноострівці, дифузія, механічні напруження.

(Отримано 16 грудня 2003 р.)

1. ВСТУП

Перехід до наноструктур з лінійними розмірами, меншими від 100 нм, означає подолання фундаментального фізичного бар'єра, за яким стають актуальними квантово-розмірні ефекти і всі властивості твердого тіла різко змінюються. В зв'язку з цим наноструктури мають важливу перевагу над мікроструктурами, яка пов'язана з тим, що, змінюючи геометричні розміри та конфігурацію нанооб'єктів, можна керувати властивостями системи. Виникає можливість конструювання важливих параметрів структури і перш за все — енергетичного спектра носіїв заряду та фононів.

Інтенсивне дослідження розмірних ефектів в надтонких напівпровідникових гетероструктурах сприяло появі нових класів напівпровідникових приладів — резонансних тунельних діодів і транзисторів, лазерів на квантових ямах та ін. [1]. Більшість цих структур було реалізовано на основі напівпровідників A^3B^5 , оскільки для них добре відома зонна структура, визначені ефективні маси носіїв заряду, вони реалізують перший тип гетероструктур та мають прямі оптичні переходи. Однак електроніка, особливо мікропроцесорна, базується на кремнієвій технології. Зростання швидкодії мікросхем, збільшення інтеграції елементів на одиницю площі, реалізація на основі Si випромінювачів світла вимагають впровадження нових функціональних принципів і технологій в кремнієву електроніку, оскільки оптична літографія вже не може забезпечити потрібний рівень мініатюризації, а електронна та скануюча зондова літографії є низькопродуктивними.

Одним з таких перспективних напрямків впровадження нових підходів в кремнієву електроніку є використання самоіндукованого росту Ge-наноострівців на Si-підкладці згідно з механізмом Странського-Крастанова. Фізична суть його полягає в зменшенні пружної енергії системи при переході від двовимірного епітаксійного росту до тривимірного. Виявлено, що розподіл самоіндукованих Ge-острівців за розмірами по поверхні зразка, як правило, має бімодальний характер. Це обумовлено тим, що наноострів-

вці можуть набувати двох різних форм: піраміди (pyramid) та куполу (dome) [2]. Боковими гранями пірамід є площини типу {105}, в той час як для куполів — {113}, {102}. Існування двох різних форм нанострівців може бути пояснено двома моделями. Перша припускає, що кожній окремій формі напружених острівців відповідає мінімум конфігураційної питомої енергії і між цими потенційними ямами, розділеними бар'єром, може відбуватися активований перехід [2]. Ідея другої моделі полягає в тому, що має місце зміна хімічного потенціалу острівців, при зміні їх рівноважної форми з піраміди на купол [3]. Це відбувається при певному критичному об'ємі зростаючого острівця, коли енергія куполу стає меншою від енергії піраміди такого ж об'єму.

В загальному випадку розташування нанострівців по поверхні зразка та їх розміри носять статистичний характер і мають значний розкид. Без створення впорядкованих і однорідних за розміром нанострівців неможливо реалізувати в повній мірі всі переваги атомноподібної енергетичної структури квантоворозмірних острівців. Одним із способів покращення однорідності розмірів та розміщення нанострівців є вироцування їх таким чином, щоб вони мали однакову форму. Цього можна досягти, варіюючи параметри молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ): температуру, номінальну товщину епітаксiального шару, швидкість осадження атомів. Серед інших способів покращення однорідності розмірів острівців можна виділити наступні: використання кремнієвих підкладок з відхиленням на деякий кут від (100) та застосування методу синхронного зародження острівців [4].

Об'єктом наших досліджень були гетеросистеми Ge/Si (001) із нанострівцями, отримані при різних технологічних режимах. Незважаючи на значну кількість публікацій, механізми формування нанострівців в системі Ge/Si залишаються до кінця не з'ясованими, починаючи із встановлення критичної товщини змочуючого шару та закінчуючи динамікою росту. Для дослідження фізичних механізмів формування нанострівців, характеру деформаційних полів та процесів дифузії кремнію із підкладки в змочуючий шар та нанострівці нами було застосовано методи високороздільної рентгенівської дифрактометрії (ВРРД), комбінаційного розсіяння світла (КРС) та атомно-силової мікроскопії (АСМ). Таке поєднання методів дало можливість отримати параметри структур, сформованих при різних температурах, такі, як пружні деформації, компонентний склад, щільність нанострівців, розподіл їх за розмірами та формою.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Структури було отримано методом МПЕ на підкладці Si (001) з вищеним спочатку на ній буферним кремнієвим шаром товщиною

200 нм. Номінальна товщина Ge варіювалася від 4 до 11 моношарів (МШ). Для всіх зразків, що аналізуються в даній роботі, германієві шари були однакової товщини (9 МШ), а епітаксію здійснювали при різних температурах (600, 700, 750°C). Швидкість атомарного потоку була однаковою для всіх зразків і складала 0,007 нм/с.

Спектри КРС реєстрували за кімнатної температури на дифракційному спектрометрі ДФС-24. Для збудження спектрів використовували випромінювання Ag^+ -лазера з довжиною хвилі 487,9 нм. Сигнал реєстрували охолодженим ФЕП в режимі лічби фотонів. Геометрія експерименту — «на відбивання». Для більш точного визначення положення смуг КРС використовували плазмові лінії Ag^+ -лазера.

ВРРД-вимірювання кривих дифракційного відбиття (КДВ) для рефлексів 400 та 113 здійснювали на двокристальному спектрометрі (монохроматор GaAs(100)); сканували поблизу точного положення кута Брегга в діапазоні близько 5° як в $\omega/2\theta$, так і ω -режимах. Для аналізу експериментальних даних використовувалась так звана методика χ^2 , що дає можливість знаходити як середні значення параметрів, так і їх похибки [5].

Морфологію поверхні структур з наноострівцями досліджували на ACM NanoScope IIIa фірми Digital Instruments в режимі періодичного контакту (Tapping Mode). Перед початком і після вимірювань тестували зонди для контролю форми вістря. Вимірювання виконували зондами, радіус перерізу яких на відстані 10 нм від вістря не перевищував 6 нм і які мали високий ступінь симетрії. Це дало можливість знехтувати ефектом згортки форми зонду і досліджуваної поверхні при аналізі форми і об'ємів наноострівців.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведено АСМ-зображення SiGe-наноострівців, що сформувалися при трьох різних температурах та однаковій номінальній товщині германієвого шару (9 МШ). Аналіз АСМ-зображень показав, що найбільша щільність ($1,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) острівців спостерігається при температурі 600°C. У цьому випадку лише $\sim 11\%$ острівців мають форму піраміди. При температурі росту 700°C щільність острівців значно зменшується ($2,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$), і, незважаючи на те, що об'єми як пірамід, так і куполів зростають, відносна кількість пірамід збільшується (37%). Ця тенденція ще більше проявляється при температурі росту 750°C (щільність острівців зменшується до $1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, а відносна кількість пірамід зростає до 58%).

На рис. 2 наведено КРС-спектри $Si_{1-x}Ge_x$ острівців, отриманих за різних температур. Крім дуже інтенсивної смуги від кремнієвої підкладки у спектрах проявилися смуги, що відповідають відомим характеристичним коливанням Ge-Ge-, Ge-Si- та Si-Si-

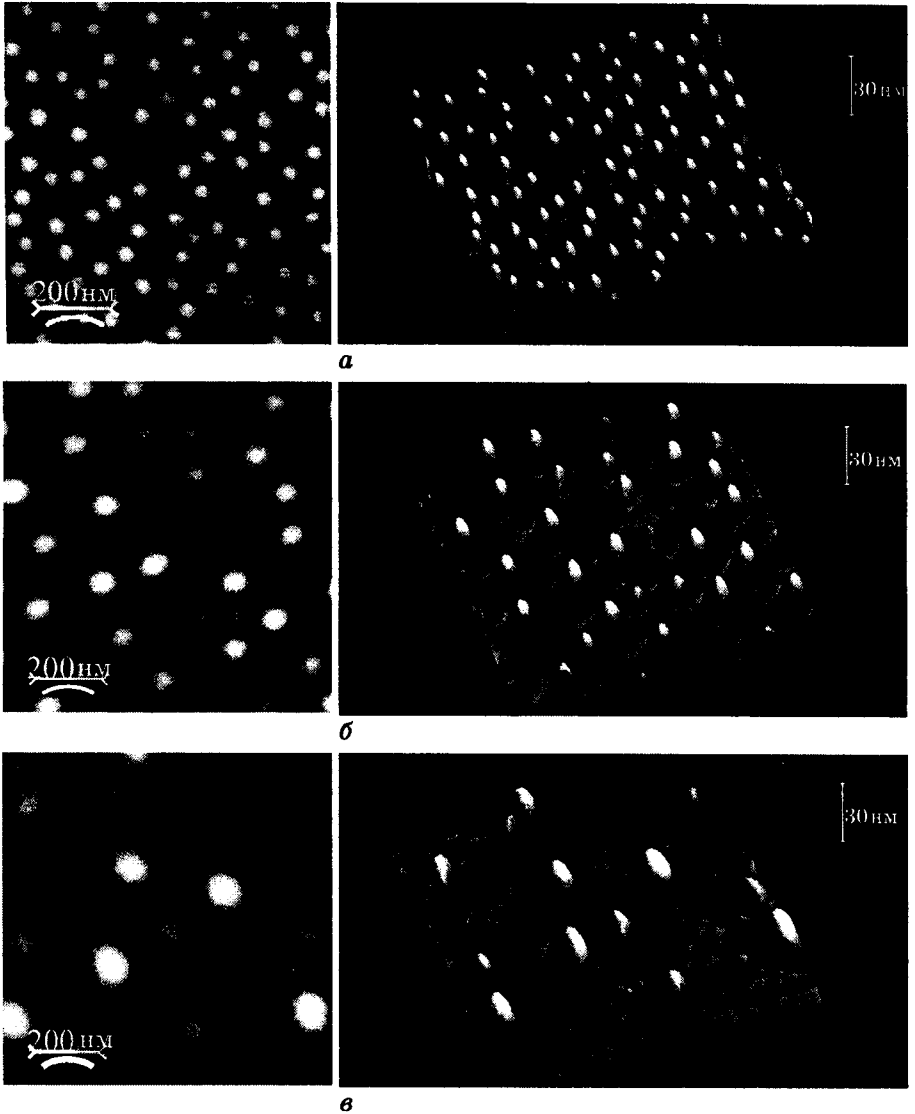


Рис. 1. АСМ-зображення (вигляд зверху та в просторі) самоорганізованих nanoострівців ($d_{Ge} = 9$ нм), вирощених при температурах: *a* — 600°C; *б* — 700°C, *в* — 750°C.

зв'язків у твердому розчині $Si_{1-x}Ge_x$ [6].

Необхідно зазначити, що з метою більш точного визначення частотного положення та інтенсивності смуг при їх аналізі для всіх зразків від експериментальних спектрів віднімали спектр кремнієвої підкладки, як це показано нами в роботі [7]. Частоти

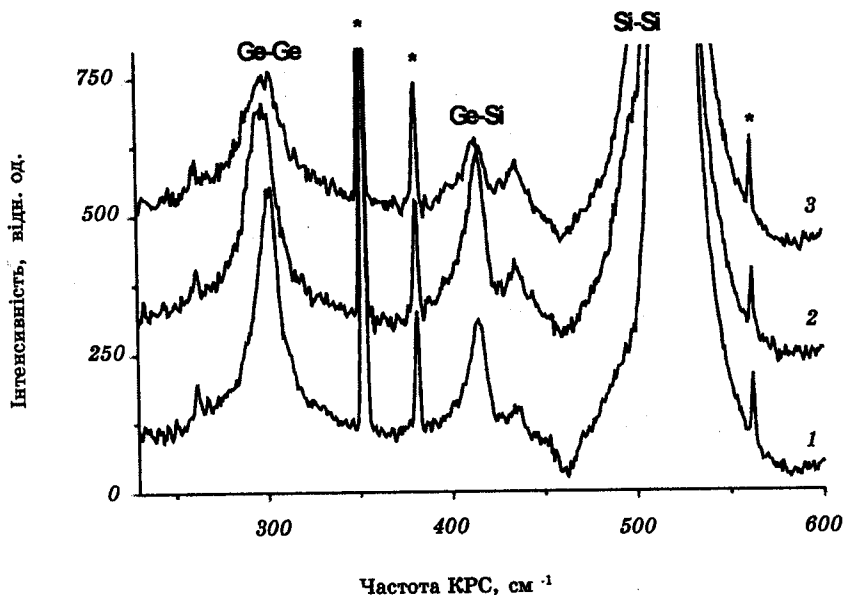


Рис. 2. Спектри КРС-зразків з наноострівцями, які були сформовані при осадженні 9 МШ германію при температурах: 1 — 600°C; 2 — 700°C; 3 — 750°C.

смуґ залежать від компонентного складу x твердого розчину та величини пружних деформацій ϵ , спричинених невідповідністю сталих ґраток Ge та Si [8, 9]:

$$\omega_{\text{SiSi}} = 520,5 - 62x - 815\epsilon, \quad (1)$$

$$\omega_{\text{GeSi}} = 387 + 81x - 78x^2 - 575\epsilon, \quad (2)$$

$$\omega_{\text{GeGe}} = 282,5 + 16x - 385\epsilon. \quad (3)$$

Розв'язуючи будь-яку пару рівнянь, можна визначити величини x та ϵ . Отримані результати наведено в таблиці. Природно, що вони відповідають усередненим параметрам наноострівців для кожного зразка, оскільки існує розподіл острівців за формою та об'ємом. Однак, як показано нами [7] для серії зразків з різною номінальною товщиною Ge, але вирощених за однакової температури, значення x дуже близькі. У той же час зі збільшенням температури епітаксії вміст кремнію в острівцях значно зростає за рахунок збільшення коефіцієнта дифузії атомів Si із підкладки. Оскільки інтенсивна дифузія стимулюється значними неоднорідними напруженнями навколо основ острівців, то цей процес стає дуже важливим, у першу чергу, у процесі зародження та росту

Температура вирощування, °С	Наявність захисного Si-шару	Пружна деформація ϵ_{\perp} , %	Пружна деформація ϵ_{\parallel} , %	Пружна деформація з КРС ϵ_{\parallel} , %	Вміст Ge в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -острівцях з КРС
600	–	2,01	1,4	1,3±0,3	0,73±0,04
700	–	2,6	0,95	0,9±0,1	0,63±0,01
750	–	2,62	0,69	0,8±0,2	0,43±0,02
750	+		1,27		

пірамід. У результаті збільшення вмісту кремнію у цих острівцях, їх пружна, а також повна енергії зменшуються і вони залишаються стабільними до значно більших критичних об'ємів. При досягненні критичного об'єму в подальшому пірамідальні острівці трансформуються в куполоподібні за рахунок виникнення біля основи бокових граней, які мають більший кут (25°) з підкладкою, ніж бокові грані пірамід ($11,3^\circ$). Ріст куполоподібних острівців після їх трансформації з пірамідальних відбувається, в основному, за рахунок збільшення їх висоти, що забезпечує більшу релаксацію (на рис. 3 переходи 1, 2). Можлива і зворотня зміна форми острівців. Цей процес можна стимулювати поступовим збільшенням температури в процесі росту або додатковим відпадом зразка вже після закінчення епітаксії або покриттям вирощених острівців кремнієвим шаром, як це показано в роботі [10]. Таким переходам на рис. 3 відповідає стрілка 3.

Додаткове підтвердження наших даних про величини пружних деформацій було одержано з використанням ВРРД. Остання дозволяє окрім латеральної пружної деформації ϵ_{\parallel} визначати також і ϵ_{\perp} .

Відомо, що різниця міжплощинних відстаней залежить від конкретної деформації і орієнтації кристалографічних площин $\Delta d = d_f - d_s$, де f та s — характеристики плівки та підкладки відповідно. Величини механічних напружень як перпендикулярних ϵ_{\perp} , так і паралельних ϵ_{\parallel} площині дифракції, визначаються відносною зміною міжатомних відстаней в кристалі та плівці

$$\Delta d/d_s = \epsilon_{\perp} \cos^2 \psi + \epsilon_{\parallel} \sin^2 \psi, \quad (4)$$

де ψ — кут між кристалографічними площинами та поверхнею кристала. Дифракційний пік від області зі зміненим відносно підкладки параметром ґратки буде зміщеним від піка підкладки на кут $\Delta \vartheta_0$

$$-\Delta \vartheta_0 = k_1 \langle \epsilon_{\perp} \rangle + k_2 \langle \epsilon_{\parallel} \rangle,$$

де

$$k_1 = \cos^2 \psi \operatorname{tg} \vartheta_B \pm \sin \psi \cos \psi, \quad k_2 = \sin^2 \psi \operatorname{tg} \vartheta_B \pm \sin \psi \cos \psi. \quad (5)$$

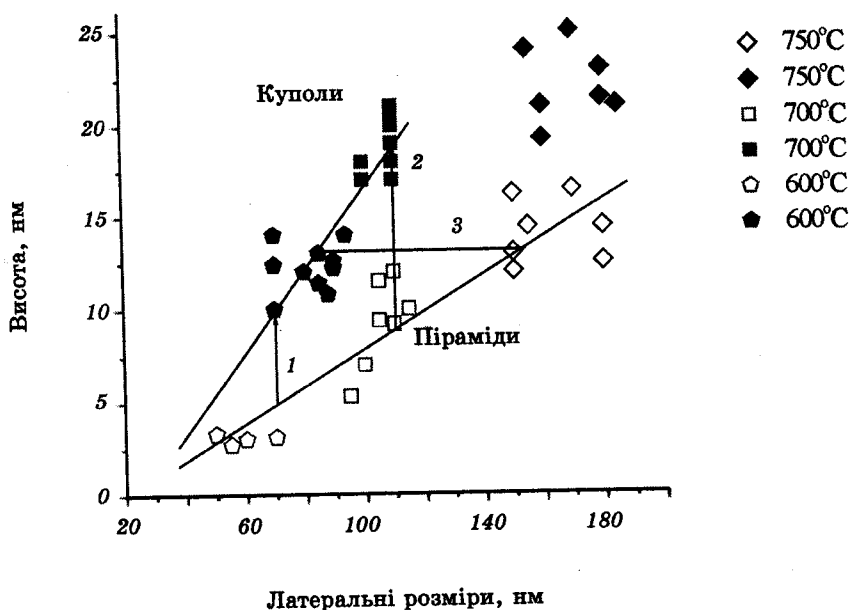


Рис. 3. Залежності висоти острівців від їх латеральних розмірів для куполів та пірамід. Стрілками показано можливі переходи від пірамід до куполів при рості наноострівців (1, 2) та зворотні переходи при відпалах (3).

Дужки означають усереднення по товщині плівки, ϑ_B — бреггівський кут, знак + чи — залежить від геометрії зйомки кривих дифракційного відбиття в несиметричному випадку дифракції. Теоретичні спектри КДВ розраховували з використанням напівкінематичної теорії розсіяння рентгенівських променів, детально викладеної в [11, 12].

Картина деформацій навколо наноострівців є досить неоднорідною, в зв'язку з цим моделювання одношарової структури з наноострівцями є досить складним процесом, який до даного моменту не вирішено навіть теоретично. Тому для визначення деформаційних характеристик структур використано підхід, який базується на вимірюванні як симетричних, так і різкоасиметричних КДВ. Результати вимірювань ВРРД наведено на рис. 4. Спектри КДВ для рефлексів 400 дають інформацію про рівень деформації в наноострівцях перпендикулярно до площини підкладки, яку легко визначити з наведених вище формул (4), (5). З вимірювання КДВ асиметричних рефлексів 113 було визначено значення деформацій в площині інтерфейсу. Всі отримані значення для різних зразків наведено в таблиці.

Необхідно зазначити, що на спектрах КДВ структур з наноострівцями, вирощених при 600°C, спостерігається область деформації стиснення (пік з боку додатніх кутів відносно положення підклад-

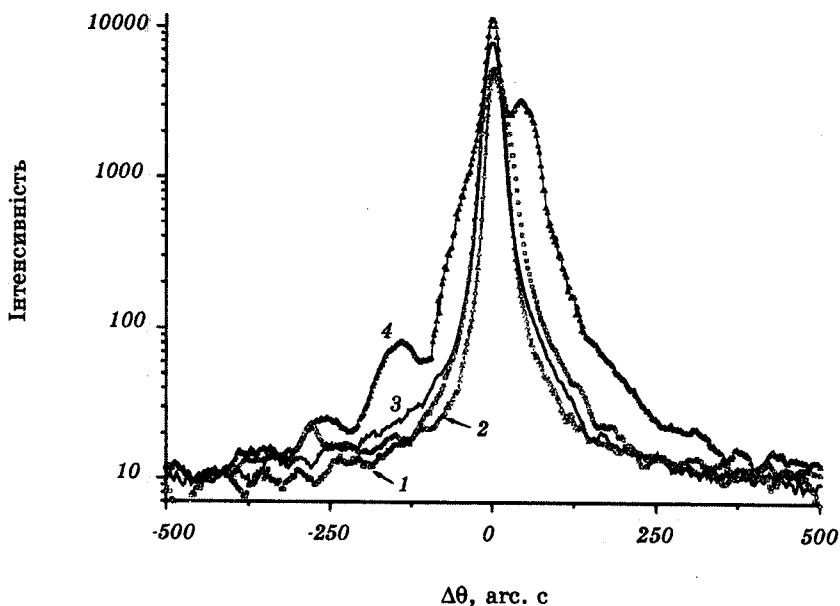


Рис. 4. Експериментальні спектри КДВ для структур з нанострівцями, сформованими при осадженні 9 МШ германію при температурах: 1 — 600°C; 2 — 700°C; 3 — 750°C; 4 — 750°C (з захисним кремнієвим шаром).

ки). Подібний результат отримано авторами роботи [13], які вважають, що причина появи в спектрах цього піка — наявність навколо острівців ділянок як розтягування, так і стискування.

В зразках із захисним кремнієвим шаром завдяки осциляційній структурі спектрів відбиття (рис. 4, крива 4) вдалося отримати інформацію про товщини цих шарів. Це виявилось можливим завдяки використанню асиметричної зйомки для рефлексу 113. Необхідно зазначити, що релаксація механічних напружень в острівцях з захисним кремнієвим шаром менша в порівнянні з тією, що має місце в острівцях, сформованих за таких же умов, але без покриття кремнієм (таблиця). Наявність кремнію навколо острівців не дає можливості їм відрелаксувати в тій самій мірі.

Аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що всі нанострівці перебувають в стиснутому стані $(\Delta a/a_{\perp})/(\Delta a/a_{\parallel}) > 1$ і при зростанні температури епітаксії величини пружної деформації стиснення зменшуються. Отримані величини пружних деформацій добре корелюють з даними, отриманими методом спектроскопії КРС.

Додаткове підтвердження отриманих результатів КРС та ВРРД про значний вплив дифузії Si на компонентний склад та механічні напруження в острівцях дає детальний розгляд ділянок навколо

них на АСМ-зображенні (рис. 1). Оскільки інтенсивна дифузія стимулюється значними напруженнями навколо основ острівців, на АСМ-зображеннях спостерігаються канавки, глибина яких більша за тонкий змочуючий шар германію. При охолодженні вирощених структур в області основи наноострівців виникають залишкові напруження, спричинені різницею коефіцієнтів термічного розширення острівців і кремнієвого буферного шару [1]. В результаті цього виникає градієнт деформації, що сприяє додатковій дифузії кремнію в острівці. Особливо глибокі канавки навколо острівців виникають при температурах епітаксії 700 та 750°C (рис. 1, б, в).

Крім цього, дифузію кремнію можна оцінити, порівнявши номінальний об'єм осадженого Ge та об'єм наноострівців. Якщо прийняти до уваги, що товщина змочуючого Ge-шару для досліджуваних структур складає ~ 3 МШ (1 МШ = 0,14 нм) [1], то загальний об'єм наноострівців повинен складати приблизно 65% від номінальної кількості осадженого Ge.

Аналіз АСМ-даних показав, що при 600°C реально він складає біля 85%, що свідчить про наявність в острівцях 31% кремнію. Цей результат якісно корелює з наведеним в таблиці значенням вмісту Si в наноострівцях (27%), визначеним за допомогою КРС. Відповідні оцінки об'єму наноострівців, сформованих при 750°C, дали значення 104%, що відповідає вмісту кремнію в наноострівцях ($\approx 60\%$), що знов-таки непогано корелює з даними КРС (57%).

4. ВИСНОВКИ

З використанням АСМ-мікроскопії виявлено залежності щільності, об'єму та форми SiGe-наноострівців від температури кремнієвої підкладки в процесі МПЕ. За допомогою КРС- та ВРРД-вимірювань визначено величини пружних деформацій та компонентний склад SiGe-наноострівців, отриманих при різних температурах епітаксії. Показано, що склад острівців є змішаним за рахунок дифузії атомів Si з кремнієвої підкладки і цей процес значно посилюється зі збільшенням температури росту, і, як наслідок, значно розширюється область стабільності пірамід з різними об'ємами.

Робота частково підтримана INTAS проектом № 0-444.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Bruner, *Rep. Prog. Phys.*, **65**: 27 (2002).
2. V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kop'ev, and D. Bimberg, *Phys. Rev. Lett.*, **75**: 2968 (1995).
3. F. M. Ross, J. Tersoff, and R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.*, **80**: 984 (1998).
4. V. A. Markov, O. P. Pchelyakov, L. V. Sokolov et al., *Surf. Sci.*, **250**: 229

(1991).

5. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Р. М. Имамов и др., *Кристаллография*, **42**, № 3: 514 (1997).
6. M. A. Renucci, J. B. Renucci, and M. Cardona, *Proc. of II Intern. Conf. 'Light Scattering in Solids'* (Flammarion: 1971), p. 326.
7. Z. F. Krasil'nik, P. M. Lytvyn, D. N. Lobanov et al., *Nanotechnology*, **13**: 81 (2002).
8. J. Groenen, R. Carles, S. Christiansen et al., *Appl. Phys. Lett.*, **71**: 3856 (1997).
9. М. Я. Валах, В. Н. Джаган, П. М. Литвин и др., *ФТТ*, **46**, № 1: 88 (2004).
10. A. Rastelli, M. Kummer, and H. von Kanel, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, No. 25: 256101 (2001).
11. I. Tarfer and K. Ploog, *Phys. Rev. B*, **40**, No. 14: 9802 (1989).
12. Ф. Ф. Сизов, Ю. М. Козырев, В. П. Кладько и др., *ФТП*, **31**, № 8: 922 (1997).
13. Z. M. Jiang, X. M. Jiang, W. R. Jiang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **76**, No. 23: 3397 (2000).