

# Исследование процесса распада упругонапряженной пленки германия на поверхности кремния

© И.В. Закурдаев<sup>¶</sup>, М.В. Байзер, С.Ю. Садофьев, М.М. Рзаев\*

Рязанская государственная радиотехническая академия,  
390005 Рязань, Россия

\* Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
117924 Москва, Россия

(Получена 29 ноября 1999 г. Принята к печати 1 декабря 1999 г.)

Представлены результаты исследования начальной стадии процесса самоорганизации поверхности в гетероэпитаксиальной системе Ge/Si(001) от момента образования эшелонов ступеней до зарождения трехмерных неровностей. Выполнен расчет силы, вызывающей направленный дрейф адатомов германия, и, исходя из кинетических особенностей направленного массопереноса, сделана оценка минимально достижимых размеров островков.

## 1. Введение

В последние годы возрос интерес к процессам распада упругонапряженной пленки германия на поверхности кремния в связи с проблемой создания полупроводниковых структур с квантовыми точками из традиционных для микроэлектроники материалов. При этом стоит задача формирования совершенных по структуре островков предельно малых размеров ( $\leq 10$  нм). Данная проблема успешно решается для гетероструктур на основе соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, в частности, образование массивов квантовых точек в системе InAs/GaAs(001) [1,2]. Однако в системе Ge/Si(001) пока не удается получить ансамбли нанокластеров с хорошей однородностью по размерам, либо размеры образующихся островков значительно превышают необходимые для формирования квантовых точек [3].

При расчете конечного размера островка в основном рассматриваются энергетические характеристики процесса: минимизация свободной энергии пленки за счет образования островков, имеющих форму, близкую к равновесной, а изменение формы островков в основном связывается с анизотропией упругих сил в напряженной кристаллической пленке [4]. Однако в процессах самоорганизации важное значение могут иметь процессы направленного массопереноса [5]. В этом случае при расчете размера островка необходимо знать величину движущей силы, вызывающей массоперенос, и степень выраженности анизотропии поверхностной диффузии. Расчет силы наиболее корректно проводить из наблюдений образования эшелонов ступеней, так как теоретически этот процесс для разных случаев рассмотрен наиболее полно [5–7].

В [6] рассчитана сила, действующая на ступени поверхности и приводящая к образованию периодической структуры ("естественной шероховатости") за счет понижения поверхностной энергии кристалла. Как правило, у большинства металлов и полупроводников образование "естественной шероховатости" наблюдается только на

поверхностях, близких по ориентации к плотноупакованным. Авторами [6] получено выражение:

$$F_1 = \alpha_1 \cdot L^{-2}, \quad (1)$$

где

$$\alpha_1 = \frac{4(1 - \sigma^2)}{\pi \cdot E} \gamma^2 \cdot a^2,$$

$\sigma$  — коэффициент Пуассона,  $E$  — модуль Юнга,  $\gamma$  — поверхностная энергия,  $a$  — межатомное расстояние,  $L$  — среднее расстояние между ступенями в равновесном состоянии.

В [7] приведена сила, действующая на ступени на поверхности упругонапряженной пленки:

$$F_2 = \alpha_2 \ln L, \quad (2)$$

где

$$\alpha_2 = \frac{\varepsilon^2 \cdot h^2}{M},$$

$\varepsilon$  — объемное напряжение,  $h$  — высота ступени,  $M$  — модуль упругости.

Авторы [7] рассматривают образование эшелонов ступеней на поверхности упругонапряженной пленки при одновременном действии сил (1) и (2) и показывают, что интенсивное развитие ступеней (2D-образований) возможно при значениях параметра  $L_{av}/L_0 \geq 1$ , где  $L_{av}$  — среднее расстояние между ступенями подложки (задается ориентацией) и  $L_0 = (\alpha_1/\alpha_2)^{1/2}$ .

Цель настоящей работы — экспериментальная проверка выводов работы [7], расчет силы  $F_2$  и, исходя из кинетических особенностей направленного массопереноса, оценка минимально достижимых размеров островков в системе пленка германия на поверхности кремния.

Среди характерных особенностей рассматриваемой системы можно выделить очень быстрый переход от стадии псевдоморфного двумерного к трехмерному росту при превышении пленкой критической толщины, обычно равной 5–6 монослоям (ML). С учетом последнего обстоятельства были проведены исследования образования ступенеподобных неровностей при минимально

<sup>¶</sup> E-mail: nich@rricnit.ryazan.su

низких температурах ( $T_s = 200^\circ\text{C}$ ), позволяющих продлить время формирования островковой структуры. Исследование структурных изменений поверхности пленок проводилось с использованием дифракции быстрых электронов (ДБЭ), а также воздушных вариантов сканирующей туннельной (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

## 2. Эксперимент и результаты

В соответствии с поставленными задачами были выполнены исследования структурных изменений поверхности в гетероэпитаксиальной системе Ge/Si(001) в зависимости от эффективной толщины напыленного слоя германия ( $d_{\text{eff}}$ ).

Экспериментальные образцы были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке "Катунь" на подложках КЭФ-4.5 (001), отклоненных на  $0.5^\circ$  к направлению [011]. После стандартной операции очистки поверхности подложки от слоя естественных окислов выращивали 200 нм буферного слоя кремния при температуре  $800^\circ\text{C}$ . Вслед за этим подложку охлаждали до заданного значения температуры и наносили пленку германия толщиной 6,4, 10, 15 и 20 ML при скорости осаждения  $0.22 \text{ \AA}/\text{с}$ .

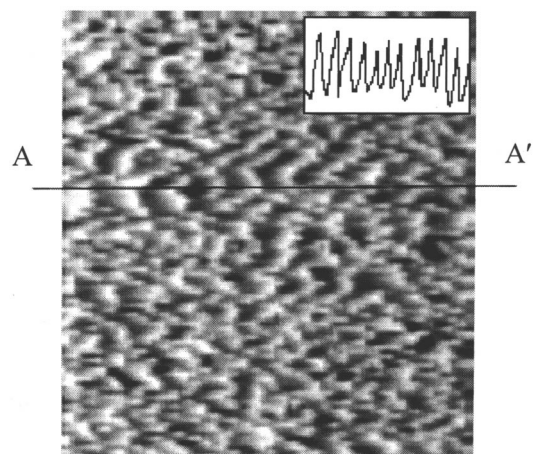
СТМ и АСМ наблюдения проводились на туннельном микроскопе "Скан-8" и сканирующем зондовом микроскопе Solver P4-SPM-MDT соответственно.

Наблюдения картин дифракции быстрых электронов показали, что при температуре эпитаксии  $T_s = 200^\circ\text{C}$  двумерный рост пленки германия сохраняется вплоть до толщины 15 ML и только на пленках толщиной 20 ML появились признаки формирования трехмерных образований. Тип реконструкции поверхности германия был  $(2 \times 1)$ . Отличие картин буферного слоя кремния и поверхности германия состояло в заметном уширении и ослаблении интенсивности рефлексов, что говорит о развитии мелкоструктурной шероховатости на поверхности последнего.

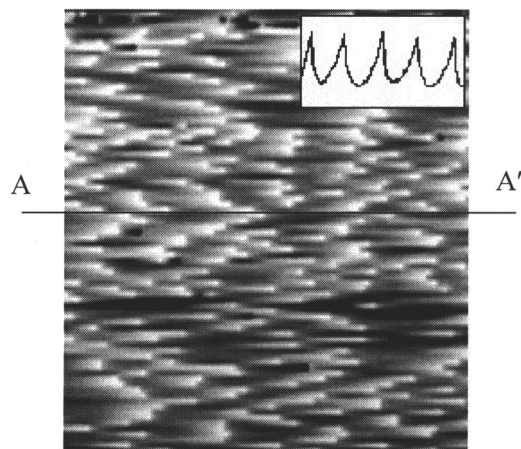
### 2.1. СТМ наблюдения

В качестве острого зонда использовалась золотая проволока диаметром 0,28 мм, заостренная методом механического среза. Несмотря на традиционные трудности, связанные с СТМ наблюдением поверхности полупроводников в атмосферных условиях, удалось получить большое количество устойчивых СТМ изображений с хорошей воспроизводимостью. Попытки наблюдения морфологии кремниевой подложки без предварительной обработки (удаления слоя естественных окислов и пассивации поверхности) не увенчались успехом. Площадь сканирования составляла от  $300 \times 300 \text{ \AA}$  до  $1 \times 1 \text{ мкм}$ .

На рис. 1, 2 приведены СТМ изображения топографии поверхности и профилограммы сечений пленок герма-



**Рис. 1.** СТМ изображение топографии поверхности и профилограмма сечения AA'. Температура эпитаксии  $200^\circ\text{C}$ , эффективная толщина пленки германия 5 ML. Площадь сканирования  $740 \times 740 \text{ \AA}$ .



**Рис. 2.** СТМ изображение топографии поверхности и профилограмма сечения AA'. Температура эпитаксии  $200^\circ\text{C}$ , эффективная толщина пленки германия 15 ML. Площадь сканирования  $740 \times 740 \text{ \AA}$ .

ния толщиной 5 и 15 ML соответственно, напыленных на кремниевую подложку при температуре эпитаксии  $T_s = 200^\circ\text{C}$ . Аналогичное изображение получено для пленки с  $d_{\text{eff}} = 10 \text{ ML}$ . На всех структурах хорошо просматриваются ступенеподобные образования, которые, как правило, наблюдаются на поверхности кристаллов при внешнем воздействии (например, электротермодиффузии атомов [5,8]). Период ступеней изменяется от 65 до  $140 \text{ \AA}$  при увеличении эффективной толщины пленки германия от 5 до 15 ML.

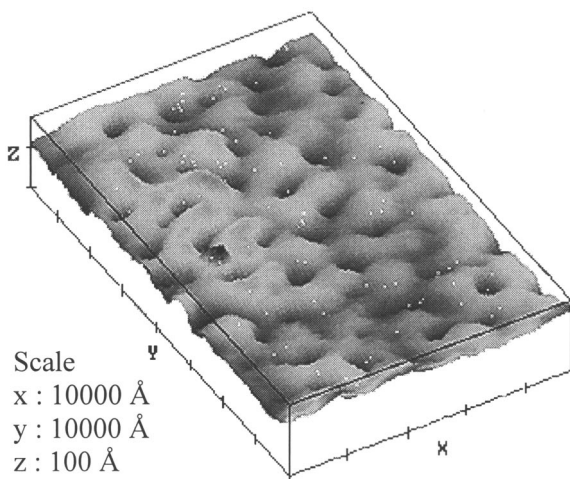
Толщина пленок пропорциональна времени напыления. Построенная по трем точкам зависимость периода ступеней от времени формирования дает соотношение  $d \propto t$ .

Исследование характерных размеров на пленках толщиной 10 ML от начальной стадии образования ступеней при  $T_s = 200^\circ\text{C}$  до роста островков при  $T_s = 350, 500$  и  $650^\circ\text{C}$  показало их экспоненциальную зависимость от температуры предположительно по закону  $d \sim D_s^{1/2}$ , где  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии. При фиксированных времени формирования и эффективной толщине пленки германия активный процесс формирования островковой структуры наблюдается при температурах эпитаксии, превышающих  $350^\circ\text{C}$ , причем размеры, форма и плотность островков существенно зависят от используемой температуры эпитаксии и возможных режимов постростового отжига [9].

## 2.2. АСМ наблюдения

АСМ наблюдения проводились в контактной моде кантилевером с кремниевым зондом, имеющим радиус острия менее 10 нм. Характерные площади сканирования — от  $1 \times 1$  мкм до  $7 \times 7$  мкм.

При исследовании поверхности пленок с эффективными толщинами 5 и 10 ML ( $T_s = 200^\circ\text{C}$ ) наличие структурных неровностей отмечено не было. На пленках с  $d_{\text{eff}} = 15$  ML были обнаружены волнообразные протяженные неровности (рис. 3), свидетельствующие о начале процесса формирования локализованных островков. По-видимому, ступенчатая структура, показанная на рис. 2, покрывает волнообразные неровности, представленные на рис. 3. С другой стороны, наблюдаемая структура может быть названа "ямочной" за наличие характерных углублений диаметром около 450 нм и глубиной 40 Å. Подобные "ямки", но уже существенно меньших размеров (десятки ангстрем в диаметре), были отмечены и при СТМ наблюдениях.



**Рис. 3.** АСМ 3D-изображение топографии поверхности. Температура эпитаксии  $200^\circ\text{C}$ , эффективная толщина пленки германия 15 ML. Площадь сканирования  $5 \times 7$  мкм.

## 3. Обсуждение

Наблюдение начальной стадии развития неровностей на поверхности кремния, покрытого упругонапряженной пленкой германия, позволило установить:

1) на начальном этапе самоорганизации (кластеризации) пленки германия при низкой температуре  $T_s < 350^\circ\text{C}$  наблюдается развитие ступенеподобной структуры с характерными размерами  $h \leq 2$  нм и  $d \approx (6.5-14)$  нм;

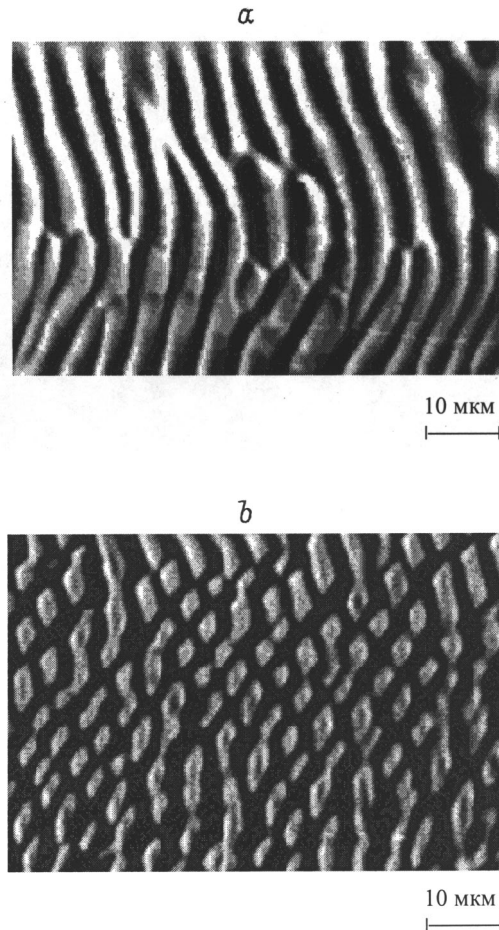
2) средняя скорость роста ступеней составляет  $v \sim 10^{-8}$  см/с и более чем в  $10^2$  раз превышает скорость развития естественной шероховатости при той же относительной температуре ( $T \sim 0.2T_m$ ) [10];

3) период следования ступеней зависит от толщины пленки и соответственно времени формирования пленки как  $d \sim h$ ,  $d \sim t$ .

По соотношениям (1) и (2) оценим величины  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . При расчете  $\alpha_1$  взяты следующие значения:  $\sigma = 0.3$ ,  $E = 7 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $\gamma = 10^3$  дин/см [11] и  $a = 2.5 \cdot 10^{-8}$  см; получено  $\alpha_1 = 10^{-21}$  дин · см<sup>2</sup>. Во втором случае, приняв  $h = 1$  нм,  $\varepsilon = 10^9$  дин/см<sup>2</sup> [12] и  $M = 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup> [11], получаем  $\alpha_2 = 10^{-8}$  дин. Теперь можно оценить основной параметр теории [6]:  $L_0 = (\alpha_1/\alpha_2)^{1/2} = 3 \cdot 10^{-7}$  см. Среднее расстояние между ступенями вицинальной грани (001)Ge  $L_{av} = 1.5 \cdot 10^{-6}$  см. Таким образом, получаем  $L_{av}/L_0 > 1$ , что соответствует условию активного развития эшелон ступеней [7].

Основным моментом проведенных оценок и их соответствия экспериментальным результатам является возможность рассчитать силу, вызывающую направленный дрейф адатомов германия. Знание этой силы позволяет оценить минимально достижимые размеры островков в рассматриваемой системе.

Прежде всего отметим, что наиболее точно силу, действующую на адатом при направленном массопереносе, вызывающем образование ступеней, можно получить из опытов по электропереносу. В случае переходных металлов  $F = 10^{-12}$  дин [8], у полупроводников, например кремния,  $F = 5 \cdot 10^{-11}$  дин [13]. Одновременное наблюдение развития естественной шероховатости и образования структуры под действием электрических сил позволило установить, что сила, вызванная градиентом химического потенциала, приводящая к развитию естественной шероховатости, сравнима с силой электропереноса [10], т.е. в случае полупроводников ее можно оценить как  $F \approx 10^{-11}$  дин. Процесс самоорганизации упругонапряженных пленок протекает значительно активнее, чем в рассмотренных случаях. Учитывая, что при  $T = \text{const}$  скорость массопереноса пропорциональна действующей силе, то в рассматриваемом случае образование ступеней со скоростью  $v \sim 10^{-8}$  см/с при  $T = 200^\circ\text{C}$  возможно при  $F > 10^{-9}$  дин. Расчет по соотношению (2) дает  $F_2 = \alpha_2 \ln L = 2 \cdot 10^{-8}$  дин для  $L = 20$  (размер периода ступеней по отношению к межатомному расстоянию).



**Рис. 4.** Оптическое изображение топографии поверхности вицинальной грани (112)Мо после отжига постоянным током  $j = 5 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$  в поле градиента температуры  $\nabla T = 2000 \text{ град/см}$  в течение 150 ч при  $T = 2100 \text{ К}$ : *a* — действие сил, вызывающих электроперенос и термоперенос атомов, совпадает; *b* — противоположно.

Исходя из общих соотношений термодинамически необратимых процессов в работах [5,8] получены одинаковые соотношения для оценки периода самоорганизующихся неровностей:

$$d = 2\pi \left[ \frac{D_s \cdot \gamma \cdot \omega}{\left(\frac{\partial D_s}{\partial \theta}\right) F} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\partial D_s / \partial \theta$  — параметр, учитывающий изменение коэффициента поверхностной диффузии на искривленной поверхности ( $\theta = \partial z / \partial x$  — угол отклонения поверхностной неровности от средней плоскости  $z = 0$ );  $\omega$  — объем атома.

При выводе формулы (3) показано [5,10], что развитие самоорганизующихся неровностей возможно, если направление градиента коэффициента поверхностной диффузии противоположно вектору внешней силы, т.е. величина  $(\partial D_s / \partial \theta) F$  имеет отрицательное значение. В про-

тивоположном случае действие внешней силы и силы, вызванной лапласовским давлением, складываются, что приводит к нивелированию (разглаживанию) поверхности. Развитие на поверхности пленки германия на начальной стадии образования островков ступенчатой структуры приводит к усилению структурной анизотропии (диффузия атомов преобладает вдоль фронта ступеней, т.е. по направлению [110]). Именно с этим фактором можно связать наблюдаемое авторами [14] образование протяженных  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  волнообразных островков на поверхности Si(100). Подтверждение определяющей роли анизотропии коэффициента поверхностной диффузии в процессах самоорганизации мы видим и в опытах развития структуры на поверхности чистого кристалла (например, молибдена) при одновременном воздействии двух сил, вызывающих электроперенос и термоперенос атомов. На рис. 4 показаны виды структур на поверхности вицинальной грани Mo(112), отклоненной на  $3^\circ$  к направлению  $[1\bar{1}0]$  в зависимости от направления действия сил. При противоположном действии сил в зоне, где следовало ожидать равнодействия сил, наблюдается распад ступеней на отдельные островки (рис. 4, *b*). Подобное возможно, на наш взгляд, когда заметно проявление структурной анизотропии, обеспечивающей движение атомов под большими углами к направлению действия сил [5]. Во всяком случае здесь нет оснований включать в рассмотрение упругие силы, и наблюдаемое изменение поверхностной структуры связано только с особенностями анизотропии поверхностной диффузии в поле внешних сил.

Вернемся к соотношению (3) и оценим величину  $d$  минимально достижимого размера островков германия с учетом диффузионной кинетики. Беря минимальное значение  $D_s / (\partial D_s / \partial \theta) \approx 1$ ,  $\omega = 10^{-23} \text{ см}^3$  и силу  $F = 10^{-8} \text{ дин}$ , получаем  $d \approx 60 \text{ нм}$ , что соответствует экспериментально наблюдаемым результатам [9,14,15]. Из формулы (3) видно, что уменьшение размера островка возможно за счет увеличения силы  $F$  или подбора кристаллографической ориентации подложки (уменьшение коэффициента поверхностной диффузии атомов при увеличении ее анизотропии). Качественно влияние обоих факторов наблюдали авторы [14].

Следует отметить, что полученная в настоящей работе зависимость размера островка от величины силы и соответственно степени рассогласования решеток:  $d \sim F^{-1/2} \sim \varepsilon^{-1}$ , хорошо согласуется с аналогичной зависимостью, полученной в [16]. Авторами [16] показано, что в системе InAs/GaAs изменение давления потока мышьяка заметно влияет на режим роста островков: увеличение давления, т.е. увеличение коэффициента поверхностной диффузии за счет роста концентрации адатомов мышьяка приводит к увеличению размеров островков, что следует и из формулы (3).

## 4. Заключение

Проведенные СТМ, АСМ и ДБЭ исследования процесса распада упругонапряженной пленки германия на поверхности кремния в гетероэпитаксиальной системе Ge/Si(001) позволили в первом приближении оценить силу, вызывающую направленный дрейф адатомов германия, и, исходя из кинетических особенностей направленного массопереноса, сделать оценку минимально достижимых размеров островков. Полученное минимальное значение составляет 60 нм. Возможность дальнейшего уменьшения размеров островков связана с увеличением силы, действующей на адатом, или, с учетом определяющей роли анизотропии коэффициента поверхностной диффузии в процессах самоорганизации поверхности, подбора кристаллографической ориентации подложки.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 99-02-17795) и Минобразования РФ в рамках гранта по направлению "Электроника и радиотехника".

## Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32** (1), 3 (1998).
- [2] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32** (4), 385 (1998).
- [3] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, Б. Фойхтлендер. *Матер. совещ. "Нанопотоника"* (Нижний Новгород, 1999) с. 15.
- [4] J. Tersoff, R.M. Tromp. Phys. Rev. Lett., **70**, 2782 (1993).
- [5] Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский. *Диффузионные процессы на поверхности кристалла* (М., Энергоатомиздат, 1984).
- [6] В.И. Марченко, А.Я. Паршин. ЖЭТФ, **79** (1), 257 (1980).
- [7] J. Tersoff, Y.H. Phang, Zhenyu Zhang, M.G. Lagally. Phys. Rev. Lett., **75**, 2730 (1995).
- [8] И.В. Закурдаев. Изв. АН СССР. Сер. физ., **40**, № 8, 1554 (1976).
- [9] Ю.Г. Садофьев, К.В. Малахов, М.М. Рзаев, М.В. Байзер, С.Ю. Садофьев, П.А. Трубенко. *Матер. совещ. "Нанопотоника"* (Нижний Новгород, 1999) с. 90.
- [10] И.В. Закурдаев, Г.Н. Шуппе. *Процессы массопереноса и изменения структуры поверхности кристаллов* (М., ЦНИИ "Электроника", 1983) ч. 2, вып. 11 (965), с. 64.
- [11] *Справочник химика* (М., Госхимиздат, 1963) т. 1, с. 1071.
- [12] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Наука, 1978).
- [13] H. Tokumoto, K. Miki, Y. Morita, T. Sato, M. Iwatsuki, M. Suzuki, T. Fukuda. Ultramicroscopy, **42-44**, 816 (1992).
- [14] C. Teichert, Y.H. Phang, L.J. Peticolas, J.C. Bean, M.G. Lagally. *Surface Diffusion: Atomistic and Collective Processes*, NATO-ASI Series (Plenum Press, N.-Y., 1997) p. 297.
- [15] О.П. Пчеляков, А.В. Двуреченский, В.А. Марков, А.И. Никифоров, А.И. Якимов. *Матер. Всерос. совещ. "Наноструктуры на основе кремния и германия"* (Нижний Новгород, 1998) с. 7.
- [16] V.A. Schukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kor'ev, D. Bimberg. Phys. Rev. Lett., **75** (16), 2968 (1995).

Редактор В.В. Чалдышев

## Investigation of the desintegration process in germanium elastically stressed films on a silicon surface

I.V. Zakurdaev, M.V. Baizer, S.Yu. Sadofyev, M.M. Rzaev\*

State Radioengineering Academy,  
390005 Ryazan, Russia

\* P.N. Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
117924 Moscow, Russia

**Abstract** The results of the initial stage investigation of the surface self-organizing process in Ge/Si(001) heteroepitaxial system from the moment of the step set formation to the inception of three-dimensional roughnesses are submitted. The calculation of the force causing the directional drift of germanium adatoms is carried out. Proceeding from kinetic features of directional mass transfer, the estimation of the minimally achievable island sizes is made.