

УДК 538.911

ФАЗОВЫЕ СВЕРХСТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА Ge на Si(111)

© 2011 г. С. А. Тийс, Е. М. Труханов, А. С. Ильин, А. В. Колесников

Учреждение Российской академии наук Институт физики полупроводников СО РАН

E-mail: teys@isp.nsc.ru

С помощью сканирующей туннельной микроскопии на поверхности островков Ge на Si(111) экспериментально обнаружены поверхностные фазовые переходы $7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5$ у двумерных, а также $c2 \times 8 \rightarrow 7 \times 7$ и $7 \times 7 \rightarrow c2 \times 8$ у трехмерных островков. Первые два перехода обусловлены увеличением уровня напряжений несоответствия, а последний — их уменьшением при пластической релаксации.

ВВЕДЕНИЕ

Практически все свойства кристалла зависят от его структурного состояния и наличия дефектов. В гетеросистемах, содержащих эпитаксиальную пленку и подложку, как правило, возникают напряжения несоответствия, величина которых определяется несовпадением атомных параметров сопрягаемых кристаллических решеток f . Они снимаются при введении дислокаций несоответствия (ДН), распределенных в границе раздела (ГР). ДН можно отнести к категории важнейших (равновесных) дефектов, так как они приводят гетеросистему в структурное состояние, соответствующее минимуму накопленной упругой энергии. Впервые ДН были предсказаны Франком и Ван дер Мерве [1] в результате теоретического анализа, из которого следовало, что на начальной стадии эпитаксиального роста энергия гетеросистемы ниже, если пленка находится в псевдоморфном состоянии, когда она полностью упруго деформирована и ДН отсутствуют. Изучение псевдоморфного состояния пленки принципиально важно для управления структурным качеством кристаллической гетеросистемы. В настоящей работе оно представлено на примере используемой в полупроводниковой технологической практике гетеросистемы Ge/Si с ГР (111). С помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) нами установлено, что изменение напряженного состояния эпитаксиальной пленки Ge(111) сопровождается протеканием трех фазовых переходов на ее поверхности, из которых первые два обусловлены изменением упругого деформационного состояния пленки, а последний — пластической релаксацией напряжений несоответствия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рост проводили на сверхвысоковакуумной СТМ установке фирмы OMICRON при температурах подложки 300–550°C. В силу специфики кристаллической решетки алмазоподобных полупроводни-

ков, эпитаксиальный рост Ge на Si(111) осуществляется биатомными слоями (БС), толщина одного слоя Ge составляет $h_{\text{БС}} = 0.33$ нм. Рост проводили в квазиравновесных условиях, что обеспечивалось низкой скоростью осаждения Ge: 10^{-3} – 10^{-2} БС/мин. Эта скорость на несколько порядков меньше величины, используемой в технологии молекулярно-лучевой эпитаксии германия. В результате оказалось, что возможно зарегистрировать целый ряд структурно-деформационных состояний псевдоморфной пленки, последовательно сменяющих одно другое.

Укажем, что изображения СТМ поверхности записывались при комнатной температуре. Для всех изображений светлые участки на рисунках соответствуют выступающим частям рельефа поверхности, а темная расцветка — углублениям. При анализе и обработке изображений СТМ использовано свободное распространяемое программное обеспечение WSxM 4.0 [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Установлено, что когда эффективная толщина осажденного слоя германия $h_{\text{эф}} \ll h_{\text{БС}}$, происходит формирование нанокластеров Ge в половинах элементарных ячеек поверхностной структуры Si(111)- 7×7 и зарождение двумерных (2D) треугольных островков. В начальный момент на поверхности островков присутствует фаза Ge(111)- 7×7 . При разрастании 2D-островков нанокластеры Ge исчезают (атомы кластеров переходят на островки).

Чем медленнее протекает рост пленки, тем ближе высота островков к величине $3h_{\text{БС}}$. В центральной части “трехбислойного” островка уровень нормальных напряжений несоответствия σ_{xx} и σ_{yy} максимален, и при увеличении латерального размера островка эти компоненты тензора также увеличиваются, приближаясь к значению $\sigma_o = f[2G(1 + \nu)/(1 - \nu)]$. Здесь G — модуль сдвига, а ν — коэффициент Пуассона. Оси x и y параллельны границе раздела, а ось z перпендикулярна. Остальные компоненты тензора

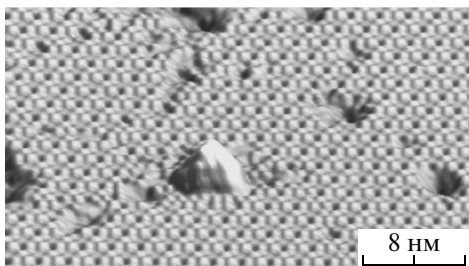


Рис. 1. Изображение СТМ островершинного зародыша 3D-островка Ge на смачивающем слое; на поверхности СС виден узор сверхструктурной фазы 5 × 5.

напряжений в центральной части островка равны нулю. Величина модуля упругости смачивающего слоя $G_{СС}$ неоднородна по глубине и ниже, чем для объемного кристалла, поэтому $\sigma_o < 6.8 \cdot 10^9$ Н/м². Последняя величина получена как результат вычисления σ_o при значениях $G = 5.64 \cdot 10^{10}$ Н/м² и $\nu = 0.200$ [3], которые соответствуют объемному кристаллу Ge, величина $f=0.04$.

На стадии срастания 2D-островков германия в сплошной смачивающий слой происходит фазовый переход $7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5$, обусловленный возрастанием уровня напряжений несоответствия и дополнительным приближением величин компонент тензора σ_{xx} и σ_{yy} к значению σ_o . При переходе более плотной поверхностной структуры 7×7 в менее плотную структуру 5×5 снимается часть напряжений в пленке Ge и высвобождается около 4.1% адатомов. Только для этой стадии, причем при росте псевдоморфной пленки в квазиравновесных условиях, справедливо, что фактическая толщина осажденного слоя германия равна эффективной: $h_{эф} = 3h_{БС} = h_{СС}$.

Зарождение новых островершинных 3D-островков Ge (рис. 1) на поверхности смачивающего слоя происходит предположительно в местах наименьшей деформации кристаллической решетки Ge. При латеральном разрастании 3D-островка на его вершине образуется площадка (111) (рис. 2а), на поверхности которой при комнатной температуре наблюдаются структуры 2×2 , $c2 \times 8$ и $2 \times \sqrt{3}$ (соответственно верхняя, средняя и нижняя правая части рис. 2б). Эти структуры характерны для ненапряженной поверхности Ge(111). Поскольку ячейки фаз 2×2 и $2 \times \sqrt{3}$ являются фрагментами фазы $c2 \times 8$, в дальнейшем эту группу родственных германиевых структур будем обозначать $2 \times [8; 2; \sqrt{3}]$. Элементарные ячейки этих фаз показаны на рис. 2б.

Необходимо заметить, что для чистой поверхности (111) ненапряженного монокристалла Ge характерен обратимый поверхностный фазовый переход типа порядок—беспорядок. По данным дифракции медленных электронов [4], дробные рефлексы сверхструктуры Ge(111)- $c2 \times 8$ выше температуры

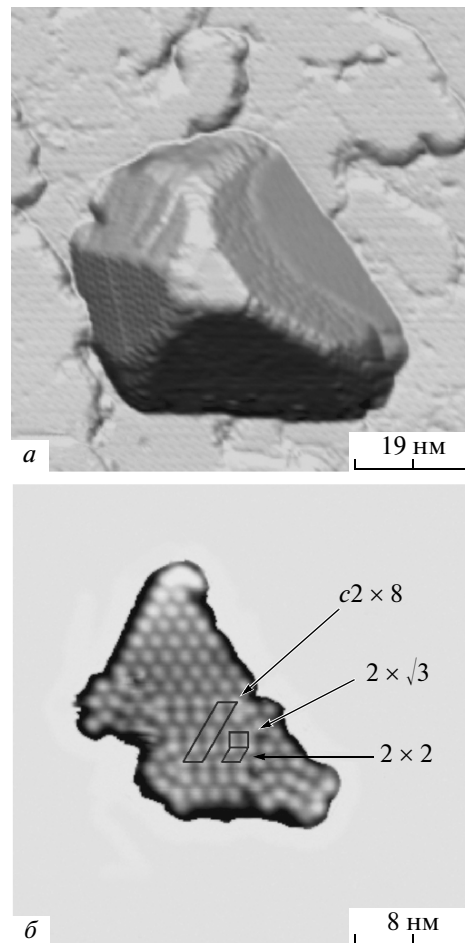


Рис. 2. Трехмерное изображение СТМ островка (а) и двумерное изображение его плоской вершины (б); показана ячейка фазы $c2 \times 8$, а также ячейки фаз 2×2 и $2 \times \sqrt{3}$ внутри домена $c2 \times 8$.

300°С скачкообразно размываются и сливаются, что свидетельствует о нарушении дальнего порядка на нагретой поверхности. По-видимому, ячейки поверхностной структуры Ge(111)- $c2 \times 8$ выше температуры 300°С разрушаются или становятся меньше длины когерентности электронов (10–100 нм). Возможно, что в наших исследованиях структуры $2 \times [8; 2; \sqrt{3}]$ формировались в процессе охлаждения, а при температуре эпитаксии 400°С они отсутствовали.

При дальнейшем латеральном разрастании островков, когда размер верхней площадки превышает ~30 нм, регистрируется фазовый переход $2 \times [8; 2; \sqrt{3}] \rightarrow 7 \times 7$ (рис. 3а). Он обусловлен увеличением уровня напряжений несоответствия σ_{xx} и σ_{yy} , аналогично происходящему при разрастании 2D-островков. При смене поверхностной фазы имеет место частичная релаксация этих напряжений за счет формирования менее плотной поверхностной структуры 7×7 . Структура 7×7 содержит на 8.1%

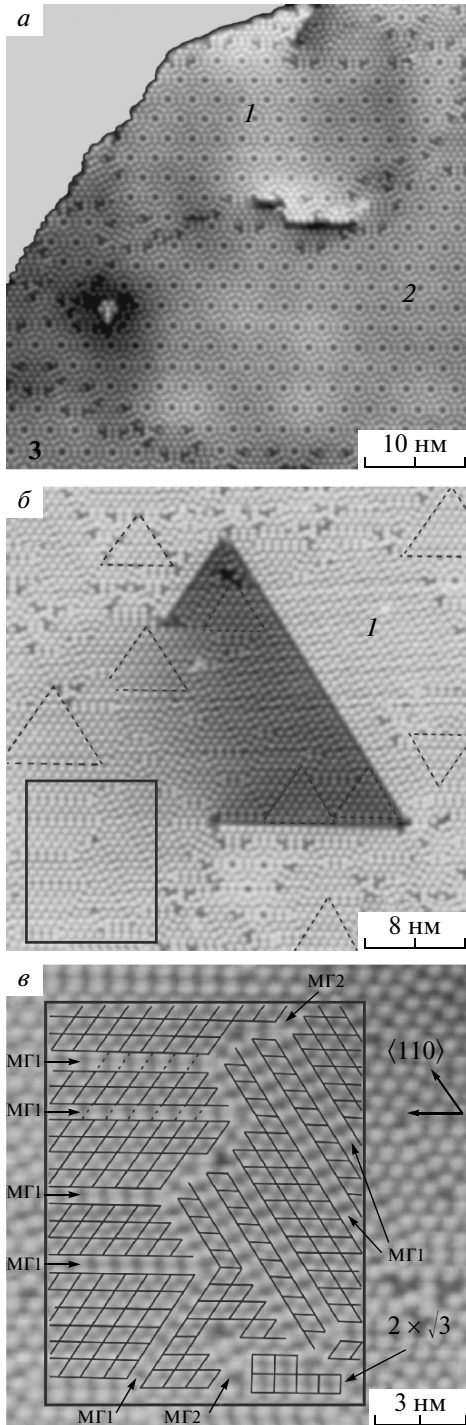


Рис. 3. Изображения СТМ фрагментов верхних (111) площадок 3D-островков Ge; *a* – верхняя площадка островка высотой ~7 нм (цифрами 1, 2, 3 обозначены домены структуры 7×7); *б* – верхняя площадка островка высотой ~46 нм, пунктирными линиями выделены треугольные домены структуры 2×2 , цифрой 1 обозначен самый крупный домен структуры $c2 \times 8$; *в* – изображение внутри прямоугольной рамки (рис. 3б), которое содержит домены структуры 2×2 , фрагмент структуры $2 \times \sqrt{3}$ и междоменные границы типов МГ1 и МГ2.

меньше атомов, чем структуры $2 \times [8; 2; \sqrt{3}]$, за счет образования глубоких угловых вакансий в элементарных ячейках 7×7 . Поверхностная структура Ge(111)- 7×7 , также может формироваться в процессе охлаждения островка, однако нельзя исключить вероятность ее образования непосредственно при температуре роста 400°C . В пользу существования германиевой структуры 7×7 при температуре эпитаксии может указывать факт образования сравнительно крупных доменов 7×7 (рис. 3а). На широких междоменных границах (МГ) доменов 7×7 , как правило, наблюдаются участки со структурой 2×2 , которые, вероятнее всего, образуются в процессе охлаждения.

В нижней части рис. 3а на изображении структуры 7×7 наблюдаются светлые куполообразные участки размером около 10 нм, демонстрирующие локальные увеличения высоты островка на ~0.1 нм. По данным [5, 6], их природа обусловлена присутствием в границе раздела (111) сетки дислокаций несоответствия, которые создают деформационное поле, приводящее к упругому смещению поверхностных атомов. Средний период волнообразных искажений на рис. 3а составляет около 13 нм, что должно соответствовать такому же расстоянию между дислокациями в ГР. Следовательно, в островке (рис. 3а) имеет место частичная релаксация напряжений несоответствия $\rho \sim 50\%$. В предельном случае при релаксации напряжений ρ на уровне 100% период расположения дислокаций P должен составлять от 5 до 10 нм, в зависимости от природы ДН. При $\rho = 100\%$, если высота островка $H > P$, верхние слои островка свободны от напряжений [7]. Это – важный фактор, обуславливающий природу представленного на рис. 3б фазового перехода $7 \times 7 \rightarrow 2 \times [8; 2; \sqrt{3}]$, который мы связываем с уменьшением напряжений в приповерхностном слое островка с ростом H и введением в границу раздела максимального количества ДН.

Переход $7 \times 7 \rightarrow 2 \times [8; 2; \sqrt{3}]$ нами установлен впервые. Как и в случае (рис. 2), структуры $2 \times [8; 2; \sqrt{3}]$, по-видимому, формировались в процессе быстрого охлаждения (заковки), что повлияло на их размеры. На изображении СТМ (рис. 3б) самым крупным фрагментом является участок фазы $c2 \times 8$ размером около 100 нм^2 (обозначен L), он типичен для фрагментов фазы $c2 \times 8$, поверхности (111) монокристалла Ge. Из доменов, содержащих более 10 видимых адатомов, можно указать участки фазы 2×2 , имеющие форму равносторонних треугольников (показаны пунктирными линиями). Отдельные домены линейных структур 2×2 и $2 \times \sqrt{3}$ выстраиваются вдоль трех возможных направлений типа [110].

Необходимо отметить, что идеально упорядоченную структуру Ge(111)- $c2 \times 8$ можно воспроизвести

только одним типом элементарных ячеек 2×2 или $2 \times \sqrt{3}$ и МГ между ними. Это возможно, поскольку одни и те же поверхностные адатомы можно отнести как к элементарным ячейкам фазы 2×2 , так и к $2 \times \sqrt{3}$ (рис. 2б). Однако домены структуры $2 \times \sqrt{3}$ шириной более одной элементарной ячейки встречаются намного реже больших доменов структуры 2×2 (пунктирные треугольники на рисунке 3б). Можно предположить, что одиночные домены структуры $2 \times \sqrt{3}$ являются неравновесными дефектами поверхности, в то время как ячейка 2×2 — основным структурным элементом поверхностной фазы $c2 \times 8$. На рис. 3в приведен пример построения реального фрагмента поверхности доменами структуры 2×2 . В этом случае можно видеть два типа МГ. Через МГ1 обозначены прямолинейные участки шириной $a\sqrt{3}$, где a — вектор трансляции неперестроенной объемной кристаллической решетки в направлении $[110]$. Такие границы возникают при сдвиге соседних доменов 2×2 относительно друг друга на один вектор трансляции a вдоль общего направления $[110]$. В левой верхней части рис. 3в пунктиром показано несовпадение периода трансляции элементарных ячеек 2×2 в соседних доменах. Второй тип МГ2 образуется при примыкании линейных доменов 2×2 , ориентированных вдоль различных направлений $[110]$. На рис. 3в присутствуют домены 2×2 преимущественно вдоль двух направлений $[110]$. Линии МГ2 неровные, имеют переменную ширину. Плотность адатомов у них ниже, чем в случае МГ1. В нижнем правом углу рисунка 3в можно видеть два ряда прямоугольных элементарных ячеек структуры $2 \times \sqrt{3}$, которые не должны появляться на идеальной структуре $c2 \times 8$, и могут считаться неравновесными дефектами структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены три сверхструктурных фазовых перехода на поверхности эпитаксиальной пленки Ge на Si(111). На стадии срастания псевдоморфных

2D-островков Ge(111) в сплошной смачивающий слой максимальной высоты три бислоя происходит первый сверхструктурный фазовый переход $7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5$, обусловленный увеличением напряжений несоответствия.

После зарождения на смачивающем слое островочных 3D-островков германия у последних формируются плоские вершины с ориентацией (111). На площадках (111) при комнатной температуре наблюдаются структуры $c2 \times 8$, 2×2 и $2 \times \sqrt{3}$, характерные для ненапряженной поверхности Ge(111). При латеральном разрастании островков происходит второй фазовый переход: эти структуры трансформируются в менее плотную фазу 7×7 , которая обеспечивает частичное снятие напряжения несоответствия в приповерхностном слое плоской вершины.

После пластической релаксации напряжений в 3D-островках германия за счет введения дислокаций несоответствия в границу раздела и увеличения высоты островков происходит третий фазовый переход от структуры 7×7 к структурам ненапряженного германия $c2 \times 8$, 2×2 и $2 \times \sqrt{3}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта СО РАН №1 и грантов РФФИ № 10-02-00902-а и 08-02-01101-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank F.C., Van der Merwe J.H. // Proc. Roy. Soc., Ser. A. 1949. V. 98. № 1053. P. 216.
2. Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J.M. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2007. V. 78. 013705.
3. Хурт Дж., Ломе И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972.
4. Ольшанецкий Б.З., Макрушин Н.И., Волокитин А.И. // Физика тв. тела. 1972. Т. 14. С. 3175.
5. Horn-von Hoegen M., Al-Falou A., Pietsch H. et al. // Surf. Sci. 1993. V. 298. P. 29.
6. Filimonov S.N., Cherepanov V., Paul N. et al. // Surf. Sci. 2005. V. 599. P. 76.
7. Trukhanov E.M., Fritzier K.B., Lyubas G.A. et al. // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 123/124. P. 664.