Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 11, с. 740 – 745

Формирование кластеров Ge на поверхности Si(111)–Bi–$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

К. Н. Романюк[+*], *А. А. Шкляев*[+*], *Б. З. Ольшанецкий*[+1)], *А. В. Латышев*[+*]

[+]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 28 апреля 2011 г.

Методом сканирующей туннельной микроскопии продемонстрирована возможность формирования плотного массива однородных по размеру кластеров Ge на поверхности Si(111) в присутствии сурфактанта Bi. Показано, что осаждение германия при комнатной температуре приводит к образованию кластеров двух типов. Кластеры из 2–4 атомов имеют высоту в один монослой и подвижны на слое висмута. Второй тип, бислойные кластеры из 8–10 атомов, после отжига при 400–500 °C переходят в эпитаксиальные островки. Рассмотрены модели вероятных атомных структур бислойных кластеров с учетом их расположения относительно тримеров Bi. Обнаружено, что вероятность замещения атомов Ge атомами Si при образовании кластеров не превышает 20%.

Кластеры, возникающие на начальной стадии роста и состоящие из нескольких атомов, привлекают повышенное внимание [1–6], так как лежат в основе формирования наноструктур. Влияние поверхностной сверхструктуры на их образование может приводить к возникновению кластеров фиксированного размера, ограниченного размером поверхностной ячейки [3, 7–9]. Определение состава кластеров является трудноразрешимой задачей. Обычно считается, что кластеры состоят из атомов адсорбата, несмотря на то что большая доля атомов находится по периметру кластера и в значительной степени подвержена перемешиванию с атомами подложки. Недавно было показано, что присутствие сурфактанта Bi подавляет перемешивание при росте германия на кремнии и дает возможность определять состав эпитаксиальных структур Ge/Si [10–15].

Висмут на кремнии образует пассивирующий слой, поверхностная диффузия осажденных атомов германия по которому существенно облегчается. Нами обнаружено, что в результате диффузии при комнатной температуре происходит образование кластеров двух типов. Кластеры первого типа состоят из 2–4 атомов германия и имеют высоту в один монослой. Они сохраняют диффузионную подвижность. Кластеры второго типа имеют высоту в один бислой (БС) и состоят из 8–10 атомов. При образовании бислойных кластеров возможны акты перемешивания атомов германия и кремния. Для оценки состава кластеров мы использовали метод, основанный на измерении видимой разности высот между поверхностными атомами германия и кремния в присутствии висмута [10].

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке, оснащенной сканирующим туннельным микроскопом (СТМ) производства фирмы “Omicron” и эффузионными ячейками с контролем температуры для осаждения германия и висмута. В качестве образцов использовался кремний с ориентацией поверхности (111), легированный фосфором или бором с концентрацией 10^{15} см$^{-3}$. Чистую поверхность Si(111) получали отжигом образца при 1250 °C. Пассивирующее покрытие создавалось потоком висмута при температуре образца 550–700 °C и характеризовалось появлением сверхструктуры Si(111)–Bi–$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [16]. После охлаждения образца до комнатной температуры проводилось осаждение германия со скоростью 0.03–0.05 МС/мин ($1\,\text{МС}_{\text{Ge}} = 7.8 \times 10^{14}$ ат/см^2, 1 БС = 2 МС). Поскольку при комнатной температуре десорбция висмута на поверхности Si(111) практически нулевая, осаждение Ge проводилось при выключенном источнике висмута.

Один монослой сурфактанта Bi насыщает все оборванные связи атомов поверхности Si(111) и создает барьер для образования химических связей атомов адсорбата с подложкой. В модели эпитаксии в присутствии сурфактанта [15] считается, что адатомы адсорбата (Ge) диффундируют по слою сурфактанта, пассивирующему поверхность, до тех пор пока не проникнут под него и не образуют зародыш островка или не встроятся в атомную ступень. Оставшиеся адатомы Ge не могут быть зафиксированы на СТМ-изображениях даже при комнатной температуре ввиду их высокой подвижности по поверхности слоя сурфактанта. С понижением температуры осаждения можно ожидать, что часть адатомов Ge будет формировать атомные структуры на слое висмута, которые можно будет видеть с помощью СТМ.

1) e-mail: olshan@isp.nsc.ru

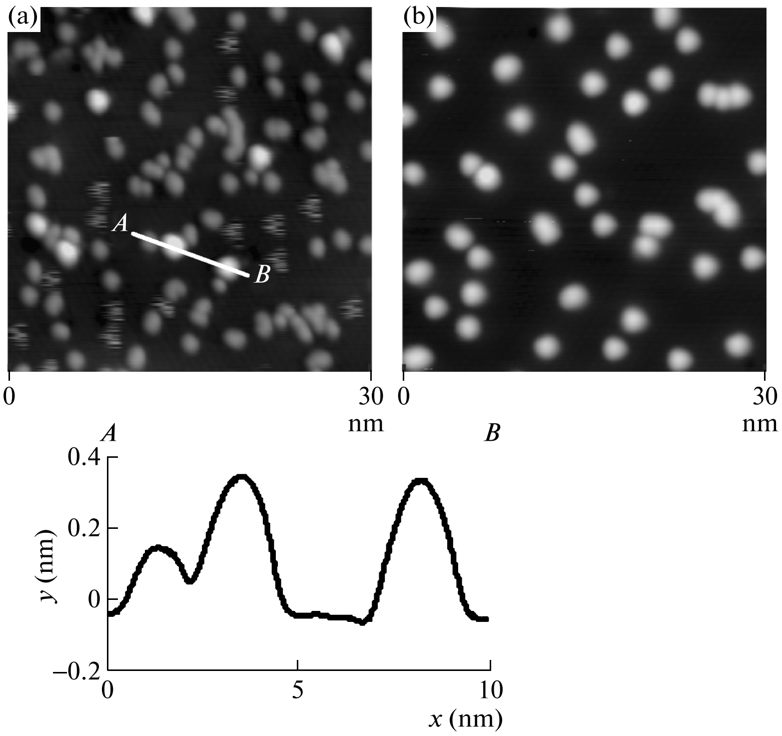

Рис. 1. (a) Монослойные и бислойные кластеры германия до и после отжигов; покрытие 0.032 БС; поток 0.032 БС/мин. (b) Бислойные кластеры германия после 10 мин отжига при 320 °C; плотность кластеров $5\cdot10^{12}$ см$^{-2}$. Профиль (c) проведен через монослойный и бислойные кластеры, полученные после осаждения Ge на поверхность Si(111)–Bi–$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ при комнатной температуре

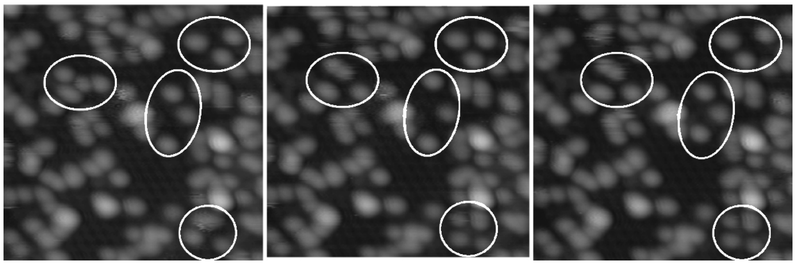

Рис. 2. СТМ-изображения монослойных кластеров, снятые при комнатной температуре с интервалом в 10 мин. Кластеры с переменным расположением отмечены овалами. Размер изображений 15×15 нм

Оказалось, что осаждение Ge субмонослойной толщины на поверхность Si(111)–Bi–$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ при комнатной температуре (25 °C) приводит к образованию кластеров двух типов (рис. 1). Кластеры первого типа (монослойные) имеют высоту 0.2 нм (высота приблизительно одного монослоя), а кластеры второго типа (бислойные) – 0.4 нм (рис. 1c), что соответствует высоте одного бислоя Ge на Si(111). При этом монослойные кластеры являются подвижными при комнатной температуре.

Из серии СТМ-изображений (рис. 2), снятых с интервалом 10 мин при комнатной температуре образца, можно оценить параметры диффузии монослойных кластеров. Энергия активации диффузии E_d кластера была определена из выражения для диффузии $a^2\nu\exp(-E_d/kT)=r^2/t$, где a – период структуры $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (0.6 нм); ν – частота колебаний атомов (10^{12} с$^{-1}$); r – перемещение кластера за время $t=10$ мин (1 нм; оценено по изображениям на рис. 2). Для этих данных находим, что E_d имеет величину не более 0.9 эВ. Поскольку для разрыва связей атома висмута в тримере структуры $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ требуется значительно большая энергия, 6 эВ [17], можно предположить, что монослойные кластеры не нарушают структуры тримеров и диффундируют по слою висмута.

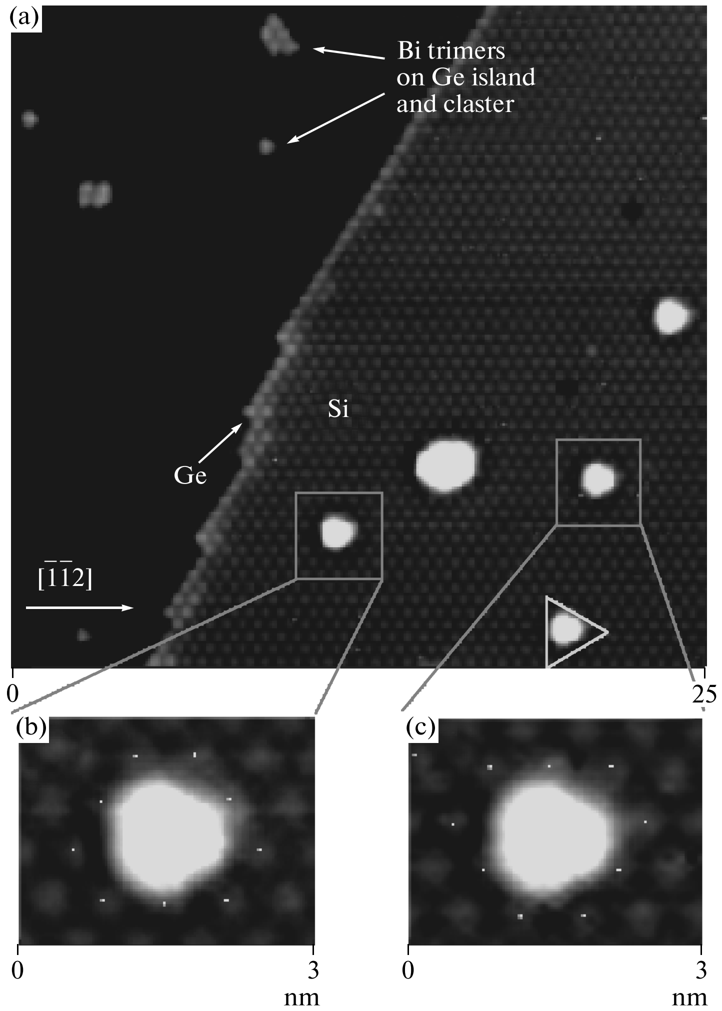

Рис. 3. Двумерные островки и кластеры на террасе Si(111)–Bi–$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ после отжига при 430 °C в течение 20 мин. На нижней террасе слева контрастной выглядит верхняя часть кластеров и островков, соответствующая тримерам висмута. На верхней террасе справа контрастными выглядят основания кластеров и островков. На СТМ-изображениях кластеры различаются окружением тримеров структуры Si(111)–Bi–$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Два разных типа бислойных кластеров увеличены на рис. (b) и (c). Тримеры, окружающие кластер на рис. (b) и (c), отмечены белыми точками

Повышение температуры способствует преодолению барьера пассивации поверхности висмутом и должно приводить к уменьшению числа кластеров на слое висмута. Действительно, после отжига число монослойных кластеров уменьшается. При этом из их материала формируются бислойные кластеры. После 10 мин отжига при 320 °C на поверхности можно наблюдать только бислойные кластеры (рис. 1b). При отжиге выше 400 °C из материала бислойных кластеров формируются двумерные эпитаксиальные островки на террасах атомных ступеней и полоски из атомов Ge вдоль края ступеней. На СТМ-изображении, показанном на рис. 3a, видны одновременно двумерные островки и бислойные кластеры. Контраст СТМ-изображений на рис. 3a был подобран так, чтобы на нижней террасе слева на вершине островков были хорошо видны тримеры Bi. Можно обнаружить островки, на вершине которых размещено 2, 3 и более тримера Bi. Бислойные кластеры на СТМ-изображениях отличаются от островков тем, что на их вершине виден только один тример Bi. Контраст СТМ-изображений на рис. 3b и c позволяет увидеть окружение кластера тримерами, образующими структуру $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ на подложке Si(111).

Размер монослойных и бислойных кластеров был определен исходя из величин покрытия поверхности германием (0.032 БС) и данных о концентрации кластеров до и после отжига. Было выяснено, что бислойные и монослойные кластеры содержат 9 ± 1 и 3 ± 1 атомов соответственно. На рис. 4a изобра-

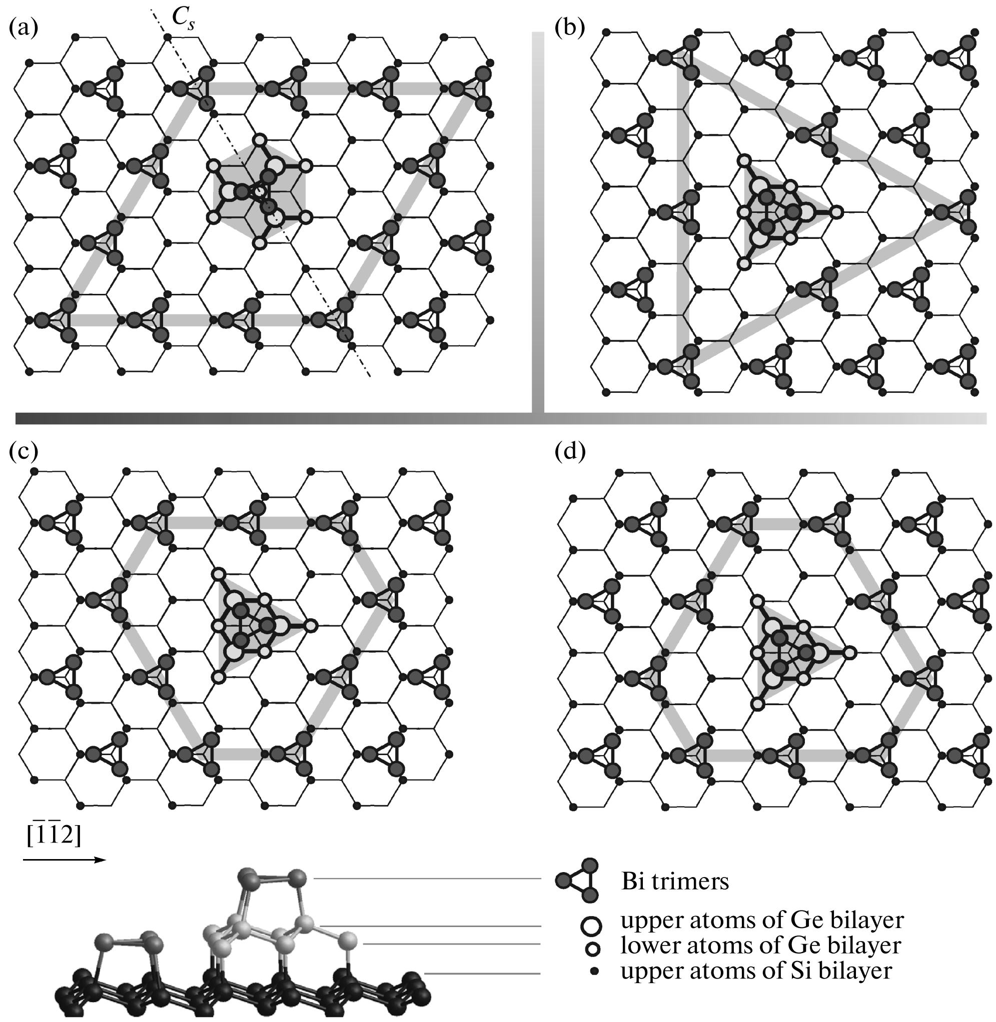

Рис. 4. Возможные структуры кластеров, состоящих (a) из 10 и (b), (c), (d) из 9 атомов германия. Структуры на рис. (c) и (d) соответствуют СТМ-изображениям кластеров на рис. 3b и c соответственно. Варианты пассивации висмутом краев кластеров в модели не рассматривались

жена структура кластера из 10 атомов Ge и одного тримера Bi на вершине. В центре на вершине кластера в положении T_4 расположен тример Bi. Такое расположение тримеров является характерным для структуры Si(111)–Bi–$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ [17–19]. На подложке вокруг кластера тримеры расположены в форме ромба (рис. 4a) со стороной, равной четырем ячейкам $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (2.4 нм). Такая структура обладает зеркальной симметрией [20] и в соответствии с общей треугольной симметрией подложки должна иметь три ориентации. Однако детальное исследование окружения бислойных кластеров, сформированных при отжиге при 430 °C, на изображениях СТМ позволило выявить только две разновидности, показанные на рис. 3b и c. Форма кластеров близка к треугольной, причем они всегда ориентированы так, как показано треугольником в нижней части рис. 3a. Окружение из тримеров вокруг кластеров образует треугольник с усеченными углами (рис. 3b и c).

Видимые различия бислойных кластеров на СТМ-изображениях (рис. 3b и c) обусловлены их различными окружениями тримерами Bi. Эти окружения являются зеркально-симметричными. При этом кластер вместе с окружающими тримерами обнаруживает только поворотную C_3-симметрию и не обладает зеркальными симметриями. На основании этих данных была рассмотрена модель, в которой тример в центре кластера находится в положении H_3. Для этого случая вероятные структуры кластера показаны на рис. 4b, c и d. Они отличаются расположением доменов поверхностной структуры Si(111)–Bi–$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ на подложке относительно центра кластера. Из де-

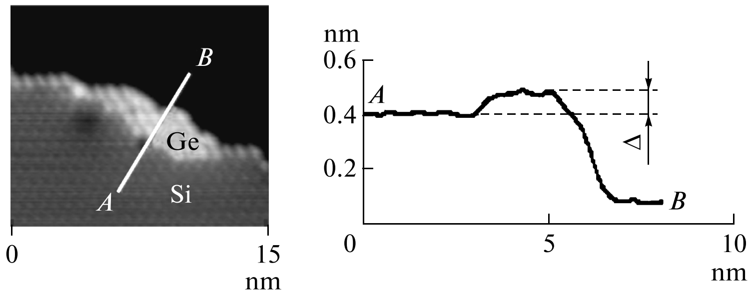

Рис. 5. Высота контраста атомов Ge у края ступени Si после 1-минутного отжига при 400 °C составляет $\Delta = 0.8$ A

тального сопоставления моделей структур и СТМ-изображений (рис. 3b и с) получено, что условиям симметрии формы кластера и его окружения тримерами удовлетворяют структуры, представленные на рис. 4с и d.

Особенность структур, изображенных на рис. 4с и d, состоит в том, что они покрывают наименьшие площади и имеют минимальное число оборванных связей. Так, на площади, занимаемой структурами, изображенными на рис. 4а и b, размещается четыре тримера структуры $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, в то время как на месте структур, изображенных на рис. 4с и d, помещается только три тримера структуры $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. Из профиля с рис. 1а следует, что размер кластера составляет не более 2 нм. Это находится в пределах размера площади, занимаемой кластером на рис. 4с и d.

Обычно предполагается, что кластеры состоят из атомов адсорбата, несмотря на то что атомы по периметру кластера подвержены перемешиванию с атомами подложки. Для оценки вероятности перемешивания атомов Ge и Si использовался тот факт, что в присутствии висмута участки поверхности, покрытые Ge, видны на СТМ-изображениях на 0.1 нм выше, чем участки, покрытые Si [10]. При этом видимая разность высот участка с составом SiGe по отношению к участку из Si пропорциональна концентрации Ge в составе участка SiGe. Полученная в эксперименте разность высот ~ 0.08 нм между участком нанополоски вдоль ступени (или эпитаксиальным островком) и поверхностью Si (рис. 5) показывает, что количество германия в нанополоске (или островке) $\sim 80\%$. Поскольку нанополоски и островки сформировались при отжиге посредством диффузионного массопереноса материала кластеров, полученная оценка свидетельствует о том, что кластеры имеют не меньшее процентное содержание германия. Его количество может быть и больше, если учесть, что перемешивание атомов Ge и Si могло происходить не только во время образования бислойных кластеров, но и при отжиге в процессе образования нанополосок и островков. Из этого следует, что кластеры преимущественно состоят из атомов адсорбата. Интересно отметить, что поскольку атомы Ge сильнее связаны с атомами Si, чем с атомами Ge [21–25], их перемешивание в кластерах GeSi, полученных из потока Ge и Si, с атомами Si подложки должно происходить в еще меньшей степени.

Таким образом, установлено, что осаждение Ge на поверхности Si(111)–Bi–$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ при комнатной температуре приводит к образованию кластеров двух типов (монослойных и бислойных) с концентрацией $\sim 1\cdot 10^{13}$ см$^{-2}$. Монослойные кластеры из 2–4 атомов подвижны и, вероятно, располагаются поверх слоя висмута. После отжига при 300 °C Они переходят в бислойные кластеры из 8–10 атомов, которые далее трансформируются в двумерные эпитаксиальные островки при 400–500 °C. Проведен анализ возможных конфигураций расположения бислойных кластеров относительно тримеров Bi на подложке Si(111) и получены вероятные атомные модели структур. Методом СТМ установлено, что содержание Ge в бислойных кластерах составляет не менее 80%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 10-02-00199-а и # 11-07-00475-а) и Федерального агентства по науке и инновациям (# ГК 506 П).

1. Y. P. Zhang, L. Yan, S. S. Xie et al., Surf. Sci. **497**, L60 (2002).
2. Z. A. Ansari, T. Arai, and M. Tomitori, Surf. Sci. **574**, L17 (2005).
3. H. Asaoka, V. Cherepanov, and B. Voigtlander, Surf. Sci. **588**, 19 (2005)
4. T. Sekiguchi, Sh. Yoshida, Y. Shiren et al., Journal of Appl. Phys. **101**, 081702 (2007).
5. А. А. Шкляев, М. Ичикава, УФН **178**, 139 (2008).
6. L. V. Arapkina and V. A. Yuryev, Pis'ma v ZhETF **91**, 301 (2010).

7. F.-Ch. Chuang, B. Lui, C.-Zh. Wang et al., Surf. Sci. **598**, L339 (2005).
8. S. A. Teys, A. B. Talochkin, and B. Z. Olshanetsky, J. Crystal Growth **311**, 3898 (2009).
9. С. А. Тийс, Е. М. Труханов, А. С. Ильин и др., Письма в ЖЭТФ **92**, 429 (2010).
10. N. Paul, S. Filimonov, V. Cherepanov et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 166104 (2007).
11. B. Voigtlander, A. Zinner, T. Weber, and H. P. Bonzel, Phys. Rev. B **51**, 7583 (1995).
12. M. Kawamura, N. Paul, V. Cherepanov, and B. Voigtlander, Phys. Rev. Lett. **91**, 096102 (2003).
13. Y.-J. Ko, K. J. Chang, and J.-Y. Yi, Phys. Rev. B **60**, 1777 (1999).
14. K. Schroeder, A. Antons, R. Berger, and S. Blugel, Phys. Rev. Lett. **88**, 046101 (2002).
15. D. Kandel and E. Kaxiras, Phys. Rev. Lett. **75**, 2742 (1995); D. Kandel and E. Kaxiras, Sol. St. Phys. **54**, 219 (2000).
16. K. Romanyuk, J. Mysliveček, V. Cherepanov et al., Phys. Rev. B **75**, 241309(R) (2007).
17. C. Cheng and K. Kunc, Phys. Rev. B **56**, 10283 (1997).
18. K. J. Wan, T. Guo, W. K. Ford, and J. C. Hermanson, Phys. Rev. B **44**, 3471 (1991).
19. R. Shioda, A. Kawazu, A. A. Baski et al., Phys. Rev. B **48**, 4895 (1993).
20. K. Romanyuk, V. Cherepanov, and B. Voigtlander, Phys. Rev. Lett. **99**, 126103 (2007).
21. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Seven edition, 1996).
22. P. C. Kelires and J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **63**, 1164 (1989).
23. J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B **44**, 1663 (1991).
24. G. B. Stringfellow and P. E. Greene, J. Electrochem. Soc. **117**, 1075 (1970).
25. G. B. Stringfellow, J. Phys. Chem. Solids **34**, 1749 (1973).