

# Спектроскопия комбинационного рассеяния света и электроотражение самоорганизованных SiGe-наноструктур, сформированных при различных температурах

© М.Я. Валах, Р.Ю. Голиней, В.Н. Джаган, З.Ф. Красильник\*, О.С. Литвин, Д.Н. Лобанов\*, А.Г. Милехин\*\*, А.И. Никифоров\*\*, А.В. Новиков\*, О.П. Пчеляков\*\*, В.А. Юхимчук

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

\* Институт физики микроструктур Российской академии наук,  
603600 Нижний Новгород, Россия

\*\* Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: yukhum@isp.kiev.ua

С помощью спектроскопии КРС и электроотражения исследованы SiGe-наноструктуры в кремниевой матрице, выращенные в интервале температур от 300 до 600°C. Для островков, сформированных при относительно низких температурах (300–500°C), зарегистрирован дублетный характер фоновых полос. Показано, что зависящие от температуры роста структур изменения компонентного состава, размеров и формы наноструктур и связанные с этим величины упругих напряжений существенно изменяют энергии электронных межзонных оптических переходов в островках. Как следствие изменяются резонансные условия процесса КРС. Установлено, что процесс интердиффузии из кремниевой подложки и покровного слоя, определяющий смешанный SiGe-состав наноструктур, оказывается актуальным даже при низких (300–400°C) температурах выращивания наноструктур.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS NANO N 01-444.

Для полупроводниковых структур с размерами в несколько нанометров характерны проявления квантово-размерных эффектов. Варьируя геометрические размеры и конфигурацию нанобъектов, можно управлять свойствами кристаллической структуры и прежде всего энергетическими спектрами носителей заряда и фононов. Одним из методов формирования наноструктур является самоорганизованный рост наноструктур согласно механизму Странского–Крастанова [1]. Среди полупроводниковых наноструктур особое внимание привлекают массивы Ge- и SiGe-квантовых точек (КТ) [2], что обусловлено их использованием в оптоэлектронике ближнего ИК-диапазона и совместимостью с кремниевой технологией. Для производства приборов с высокой степенью совершенства необходимо знать оптические и электронные свойства КТ, которые зависят от таких параметров, как размер, форма, плотность, однородность распределения, величина механических напряжений, компонентный состав. На все эти характеристики КТ в процессе их формирования существенно влияет интердиффузия, что является актуальным не только для Si/Ge-систем, но и для КТ на основе полупроводников  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^VI$ .

Как было показано ранее [3], величины механических напряжений и компонентного состава КТ можно определять с помощью комбинационного рассеяния света (КРС). В большинстве работ КРС использовалось для диагностики SiGe-КТ, сформированных при высоких температурах (600–750°C) [2,4,5]. В данной работе исследовались SiGe-КТ, которые были получены при более низких температурах (300–600°C).

## 1. Методика эксперимента

Структуры, исследованные в данной работе, были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке Si (001) с предварительно выращенным буферным Si-слоем. На буфер осаждалось 8 ML германия, после чего сформированные островки покрывались слоем Si толщиной 50 nm. Температура подложки при эпитаксии для разных образцов варьировалась в интервале от 300 до 600°C. Спектры КРС измерялись при комнатной температуре на спектрометре ДФС-24. Для возбуждения использовалось излучение  $Ar^+$ -лазера с различными длинами волн. Спектры электроотражения измерялись при комнатной температуре стандартным электролитическим методом в области от 1.8 до 3.7 eV. Модулирующее напряжение составляло 1 V, что отвечает слабополювому режиму, при котором можно использовать формулы Аспнеса для расчета энергии прямых переходов [6].

## 2. Результаты и обсуждение

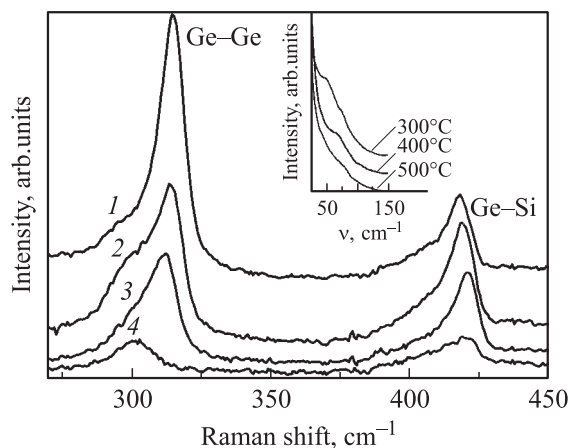
На рис. 1 представлены спектры КРС SiGe-наноструктур, сформированных в интервале температур от 300 до 600°C. Они имеют ряд особенностей, отличающих их от спектров исследованных нами ранее островков, сформированных при более высоких температурах (650–750°C) [5]. Во-первых, это дублетный характер полос, соответствующих Ge-Ge- и Si-Ge-колебаниям. Во-вторых, резонансное усиление интенсивности рассеяния. В-третьих, в низкочастотной области проявляется

Экспериментальные значения частот Ge–Ge- и Si–Ge-полос в спектрах КРС, компонентного состава  $x$ , упругой деформации  $\epsilon$  и энергий прямых переходов  $E_0(\text{Si–Ge})$ ,  $E_1(\text{Si–Ge})$ ,  $E'_0(\text{Si–Ge})$

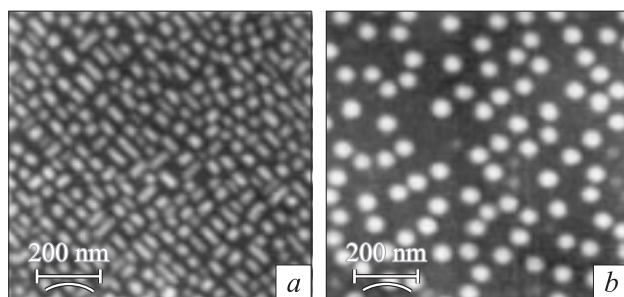
$T, ^\circ\text{C}$	$\nu_{\text{GeGe}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{SiGe}}, \text{cm}^{-1}$	$x_{\text{Ge}}$	$\epsilon_{\parallel}$	$E_0(\text{Si–Ge}), \text{eV}$	$E_1(\text{Si–Ge}), \text{eV}$	$E'_0(\text{Si–Ge}), \text{eV}$
300	315.0	418.6	0.98	–0.041	1.97	2.46	3.07
400	314.3	419.0	0.96	0.039	2.11	2.42	3.10
500	311.9	420.4	0.87	0.035	2.16	2.34	3.14
600	300.5	419.9	0.56	0.021	–	–	–

полоса (вставка, на рис. 1), обусловленная взаимодействием акустических фононов с локализованными в островках электронными состояниями [7].

Частотное положение высокоэнергетической компоненты Ge–Ge-дублета для островков, сформированных при температуре  $300^\circ\text{C}$ , составляет  $315 \text{ cm}^{-1}$ . Для практически чисто германиевого островка столь высокая частота свидетельствует о значительной упругой деформации сжатия, определяемой 4% расхождением постоянных решеток островка и кремниевой подложки. При увеличении температуры роста островков до  $400^\circ\text{C}$  (и тем более до  $500^\circ\text{C}$ ) высокочастотная компонента



**Рис. 1.** Спектры КРС SiGe-наноструктур, сформированных при различных температурах.  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600. На вставке — низкочастотная область спектров КРС. Для возбуждения спектров использовалось излучение  $\text{Ar}^+$ -лазера с  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ .



**Рис. 2.** АСМ-изображения SiGe-наноструктур, сформированных при различных температурах.  $T, ^\circ\text{C}$ : а — 500, б — 600.

Ge–Ge-дублета в спектре КРС смещается в низкочастотную сторону (см. таблицу). Этот сдвиг может быть обусловлен уменьшением напряжений в островках и увеличением в них содержания Si. Это изменение напряжений может определяться двумя факторами: уменьшением рассогласования постоянных решеток  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -островка и Si-подложки и/или релаксацией за счет увеличения отношения высоты островка к его латеральным размерам ( $h/L$ ). Как показали наши АСМ-исследования (АСМ — атомно-силовая микроскопия), непокрытые кремнием наноструктуры, сформированные при осаждении Ge толщиной 8 ML при температурах  $450\text{--}580^\circ\text{C}$ , имеют форму hut-кластеров (рис. 2, а). При более низких температурах эпитаксии ( $300\text{--}450^\circ\text{C}$ ) с помощью сканирующей туннельной микроскопии было обнаружено, что островки также имеют форму hut-кластеров [8,9]. С ростом температуры эпитаксии отношение  $h/L$  для островков значительно не изменяется, а для покрытых кремнием островков релаксация препятствует еще и покровный слой Si. В связи с этим можно сделать вывод, что более вероятным фактором, влияющим на уменьшение упругих напряжений в островках, является увеличение в них содержания Si в результате интердиффузии. Этот вывод дополнительно подтверждают результаты измерения электроотражения.

Известно [10], что для ненапряженного твердого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  с уменьшением  $x$  величины энергии прямых переходов  $E_0(\text{Si–Ge})$  и  $E_1(\text{Si–Ge})$  возрастают, причем  $E_0(x)$  изменяется более значительно. Энергия перехода  $E'_0(\text{Si–Ge})$  очень слабо зависит от  $x$  [10]. Как видно из экспериментальных данных, для наших образцов энергия прямого перехода  $E_0(\text{Si–Ge})$  монотонно возрастает по мере увеличения температуры роста, несмотря на уменьшение напряжений в островках (см. таблицу), что свидетельствует об увеличении содержания Si в островках. О заметной интердиффузии в подобных островках при столь низких температурах свидетельствуют также результаты исследования фотолюминесценции [9].

Мы оценили компонентный состав островков, сформировавшихся в интервале температур  $300\text{--}500^\circ\text{C}$ , исходя из предположения, что уменьшение напряжений в островках обусловлено диффузией в них Si. Частотное положение полосы в спектре КРС, соответствующей Ge–Ge-колебаниям, зависит от  $x$  согласно формуле [11]

$$\omega_{\text{GeGe}} = 280.8 + 19.37x. \quad (1)$$

Если учесть, что  $\omega_{\text{GeGe}}$  зависит и от упругой деформации [12], получим

$$\omega_{\text{GeGe}} = 280.8 + 19.37x - 400\varepsilon(x), \quad (2)$$

где  $\varepsilon(x) = (a_{\text{SiGe}}(x) - a_{\text{Si}})/a_{\text{Si}}$ ,  $a_{\text{SiGe}}$  и  $a_{\text{Si}}$  — постоянные решетки островков и подложки соответственно. Полученные результаты (см. таблицу) свидетельствуют о том, что даже при низких температурах эпитаксии (300–500°C) имеет место интердиффузия Si в островки.

АСМ-исследования непокрытых кремнием островков, сформированных при температуре 600°C, показали, что они имеют форму пирамид и куполов (рис. 2, б). Релаксация напряжений в них происходит как за счет увеличения содержания Si, так и в результате увеличения отношения  $h/L$ . Поэтому для определения величин компонентного состава  $x$  и упругих деформаций  $\varepsilon$  в островках были использованы две зависимости:  $\omega_{\text{GeGe}}(x, \varepsilon)$  и  $\omega_{\text{SiGe}}(x, \varepsilon)$ . В связи с тем, что при температуре роста 600° плотность островков на порядок меньше, чем при 500°C (рис. 2), а содержание Si в островках значительно больше, вкладом в рассеяние интерфейса SiGe-островок/Si-покровный слой можно пренебречь. Частотное положение Si-Ge-полосы в области  $0.25 \leq x \leq 0.9$  для твердых растворов хорошо описывается формулой

$$\omega_{\text{SiGe}} = 387 + 81(1 - x) - 78(1 - x)^2 - 575\varepsilon. \quad (3)$$

Решая систему уравнений (2) и (3), мы получили  $x = 0.56$  и  $\varepsilon = -0.021$ . При таких значениях  $x$  и  $\varepsilon$  величина прямого перехода  $E_1(\text{Si-Ge})$  для островков значительно больше энергии возбуждающего излучения (2.41 eV) и условия измерений КРС выходят из резонанса. Как следствие интенсивность полосы Ge-Ge в спектре КРС уменьшается почти на порядок по сравнению с интенсивностью соответствующей полосы в спектрах островков, сформированных при 300°C.

За проявление дублетного характера Ge-Ge- и Si-Ge-полос может отвечать несколько факторов: во-первых, рассеяние от островков, имеющих разную форму; во-вторых,  $TO$ - $LO$ -расщепление при  $\mathbf{k} = 0$  за счет внутренних напряжений в островках; и наконец, изменение частоты фонона  $\omega(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} \neq 0$  за счет размерных эффектов.

Расхождение величин упругих напряжений в различных по форме островках даже при одинаковом компонентном составе действительно может приводить к различию частотного положения полос в спектрах КРС. Однако для образцов с наноструктурами, полученных при относительно высоких температурах (600–750°C), даже при очевидном присутствии двух форм наноструктур дублетный характер полос КРС спектрально не разрешался [5]. По этой причине определялись усредненные по всему ансамблю значения компонентного состава и напряжений наноструктур. В то же время для структур, выращенных при более низких температурах (300–500°C), проявляется дублетный характер Ge-Ge- и Si-Ge-полос в спектре КРС. При этих температурах

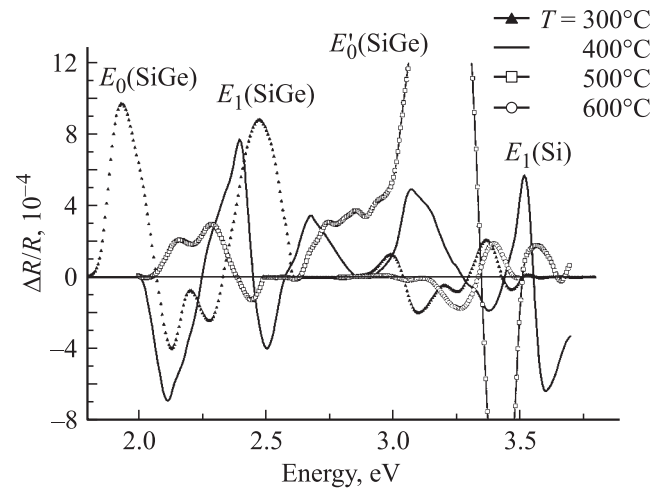


Рис. 3. Спектры электроотражения SiGe-наноструктур, сформированных при различных температурах.

при осаждении Ge с номинальной толщиной не более 8 ML формируются только hut-кластеры, в основании которых лежит прямоугольник с разными сторонами. Для таких островков отношения высоты к латеральным размерам в разных направлениях различаются, что приводит к асимметричному распределению напряжений в островках и может проявиться в спектрах КРС в виде дублета. Однако расхождение частотных положений компонент дублета Ge-Ge-полосы столь значительно (7–10  $\text{cm}^{-1}$ ), что упругая деформация в различных направлениях должна была бы отличаться в 2 раза, что мало вероятно.

Другой причиной проявления в спектрах КРС дублетов может быть нарушение правил отбора для рассеяния света и проявление как  $LO$ -, так и  $TO$ -мод за счет расщепления оптического фонона  $F_{2g}$  при  $\mathbf{k} = 0$  под действием внутренних напряжений в островках. Однако проведенные нами поляризационные измерения спектров КРС показали, что при варьировании векторов поляризации возбуждающего и рассеянного излучения интенсивности обеих компонент Ge-Ge-колебаний изменяются пропорционально. Этот факт противоречит также и предположению, что дублетный характер полос — проявление  $LO$ - $TO$ -расщепления для волнового вектора  $\mathbf{k} \neq 0$ .

И наконец, причиной проявления низкочастотного плеча в Ge-Ge-полосе может быть влияние размерного эффекта на частоту фонона за счет участия в процессе рассеяния волновых векторов, отличных от  $\mathbf{k} = 0$ . Как было показано в работе [13], для структур с размерами в одну-две постоянных решетки различие по высоте всего в один-два монослоя приводит к значительному изменению частоты фононных колебаний вследствие изменения величины волнового вектора фонона, принимающего участие в процессе КРС. В модели линейной цепочки [13] теоретическая оценка влияния уменьшения высоты структуры на 4 ML дает расхождение частотного

положения полос  $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$ , что согласуется с нашими экспериментальными результатами. Кроме того, данное предположение позволяет объяснить наблюдаемое нами в эксперименте смещение Ge–Ge-полосы в низкочастотную сторону при возрастании энергии возбуждающего лазерного излучения.

Исследование спектров электроотражения позволило нам определить энергии электронных переходов в изученных образцах. В спектрах электроотражения для nanoостровков, выращенных при температуре  $300^\circ\text{C}$ , в области энергий до  $3.0 \text{ eV}$  проявляются два прямых перехода  $E_0$  и  $E_1$  [10,14] с энергиями  $1.97$  и  $2.46 \text{ eV}$  соответственно (рис. 3). С увеличением температуры формирования островков энергия перехода  $E_0$  незначительно возрастает, что связано с доминирующим влиянием увеличения содержания Si в nanoостровках (см. таблицу). В то же время, несмотря на увеличение доли Si в nanoостровках, энергия перехода  $E_1$  уменьшается. Такое изменение энергии перехода  $E_1$  обусловлено конкурирующим влиянием напряжений и компонентного состава. Для островков, сформированных при температурах  $400$  и  $500^\circ\text{C}$ , эффект уменьшения напряжений, обуславливающий низкочастотный сдвиг, преобладает над высокоэнергетическим сдвигом, связанным с уменьшением  $x$ . Интенсивность спектров электроотражения для островков, сформировавшихся при температуре  $600^\circ\text{C}$ , была очень малой, что не позволило достоверно оценить энергии переходов, поэтому их значения в таблице не приведены.

Как отмечалось выше, наблюдаемые изменения энергии прямого перехода  $E_1(\text{Si-Ge})$  находят свое отражение в спектрах КРС. Действительно, большая интенсивность полос, соответствующих Ge–Ge- и Si–Ge-колебаниям в островках, сформированных при температурах  $300$ – $500^\circ\text{C}$ , обусловлена резонансным усилением интенсивности рассеяния за счет использования для возбуждения спектров КРС излучения с энергией  $2.41 \text{ eV}$ , близкой к энергии прямого перехода  $E_1(\text{Si-Ge})$ .

## Список литературы

- [1] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev, D. Bimberg. Phys. Rev. Lett. **75**, 2968 (1995).
- [2] K. Bruner. Rep. Prog. Phys. **65**, 27 (2002).
- [3] J.C. Tsang, P.M. Mooney, F. Dasol, J.O. Chu. J. Appl. Phys. **75**, 8096 (1994).
- [4] J.L. Liu, J. Wan, Z.M. Jiang, A. Khitun, K.L. Wang, D.P. Yu. J. Appl. Phys. **92**, 6804 (2002).
- [5] Z.F. Krasil'nik, P.M. Lytvyn, D.N. Lobanov, N. Mestres, A.V. Novikov, J. Pascual, M.Ya. Valakh, V.A. Yukhymchu. Nanotechnology **13**, 81 (2002).
- [6] D.E. Aspnes. Surf. Sci. **37**, 418 (1973).
- [7] A.G. Milekhin, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S. Schulze, D.R.T. Zahn. Nanotechnology **13**, 55 (2002).
- [8] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. ФТП **34**, 1281 (2000).
- [9] M.W. Dashiell, U. Denker, C. Muller, G. Costantini, C. Manzano, K. Kern, O.G. Schmidt. Appl. Phys. Lett. **80**, 1279 (2002).
- [10] J.S. Kline, F.H. Pollak, M. Cardona. Helv. Phys. Acta **41**, 968 (1968).
- [11] H.K. Shin, D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau. Solid State Commun. **114**, 505 (2000).
- [12] P.H. Tan, K. Brunner, D. Bougeard, G. Abstreiter. Phys. Rev. B **68**, 125 302 (2003).
- [13] M.A. Araújo Silva, E. Riberio, P.A. Schulz, F. Cerdeira, J.C. Bean. Phys. Rev. B **53**, 15 871 (1996).
- [14] T.P. Pearsall, F.H. Pollak, J.C. Bean, R. Hull. Phys. Rev. B **33**, 6821 (1986).