

03,10

Теоретическое исследование структуры и колебательных спектров сверхрешеток Si/SiO₂

© М.Б. Смирнов¹, Д.В. Панькин¹, Е.М. Рогинский², А.В. Савин²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: m.smirnov@spbu.ru

Поступила в Редакцию 9 июля 2022 г.

В окончательной редакции 9 июля 2022 г.

Принята к публикации 11 июля 2022 г.

Методом компьютерного моделирования с применением неэмпирических квантово-механических расчетов изучена структура, фоновые состояния и колебательные спектры бинарных сверхрешеток Si/SiO₂, слои которых состоят из кристаллического кремния и β -кristобалита. Найдены устойчивые структуры сверхрешеток со сверхтонкими интерфейсами, состоящими всего из одного слоя атомов Si²⁺. Рассчитаны их ИК и КР-спектры, в которых выделены характеристические линии, по которым можно установить наличие интерфейсов данного типа.

Ключевые слова: оксид-полупроводниковые гетероструктуры, сверхрешетки, компьютерное моделирование, метод функционала плотности, колебательные спектры.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53323.430

1. Введение

Ключевым элементом МОП-транзисторов, наиболее широко используемых элементов современной электроники, является интерфейс оксид-полупроводник. В кремниевой электронике в качестве оксида преимущественно используют SiO₂. Требование миниатюризации ставит перед технологами задачу получения ультратонких оксидных слоев, что делает актуальной проблему понимания законов, управляющих формированием интерфейсов на атомном уровне. Понимание связи структурных свойств невозможно без проведения теоретических исследований, основанных на высокоточных расчетах электронной структуры. Сегодня наиболее надежные методы моделирования электронной структуры конденсированных сред основаны на расчетах в рамках теории функционала плотности. Применение таких расчетов к изучению строения и свойств гетероструктур с интерфейсами Si/SiO₂ имеет длинную историю (см. [1] и приведенные там ссылки). В большинстве таких исследований для моделирования плоского интерфейса Si/SiO₂ использовались сверхрешетки (СР) — периодические слоистые гетероструктуры. Такой прием позволял использовать методы, развитые для 3D периодических структур, в моделировании 2D интерфейсов. Если первоначально СР использовались как удобные модельные системы для моделирования плоских гетеропереходов Si/SiO₂, то впоследствии, когда такие системы были синтезированы и началось их экспериментальное изучение, было установлено, что они обладают уникальными электронными, диэлектрическими и оптиче-

скими свойствами, что определяет из перспективность для создания новых оптоэлектронных устройств [2]. С тех пор было опубликовано множество статей по результатам экспериментальных и теоретических исследований свойств СР Si/SiO₂ (см. [3–5] и приведенные там ссылки).

Отметим, что все предшествующие теоретические исследования были посвящены изучению пространственного и электронного строения СР Si/SiO₂. Вопрос о природе колебательных состояний этих систем теоретиками не рассматривался. Вместе с тем, накопленная к сегодняшнему дню экспериментальная информация о колебательных (прежде всего, рамановских) спектрах этих систем указывает на существование фундаментальных корреляций между структурными, колебательными и электронными характеристиками этих объектов. Рамановская спектроскопия доказала свою эффективность как весьма информативный и чувствительный метод неразрушающего анализа структуры полупроводниковых нитридных сверхрешеток. В ряде работ было показано, что с помощью анализа рамановских спектров можно с высокой точностью оценить толщины слоев, качество интерфейсов и натяжения в материалах слоев. В применении к СР Si/SiO₂ использование рамановской спектроскопии [6–11] позволило получить ценную информацию о структуре слоев и о влиянии температуры отжига на процессы кристаллизации, оценить размеры кристаллитов, о наличии и величине напряжений. В наиболее прецизионном исследовании [12] с использованием информации о частотном положении спектральных линий, соответствующих пространственно-ограниченным

акустическим фононам, удалось оценить толщины слоев в выращенных СР. Однако детального, основанного на строгих квантово-механических расчетах, теоретического анализа полученных спектров до сих пор никто не проводил. В настоящей статье представлены результаты теоретического исследования колебательных спектров одного из возможных типов СР Si/SiO₂, что можно рассматривать как первый шаг в направлении комплексного изучения связи структура-спектр для этих важных в практическом плане гетероструктур.

Структура и свойства интерфейса Si/SiO₂ были предметом многих теоретических исследований, основанных на компьютерном моделировании с использованием методов функционала плотности [13–31]. Ключевой проблемой такого рода исследований был выбор подходящей структурной модели интерфейсного слоя. В реальных образцах оксидный слой как правило находится в аморфном состоянии. Поскольку для теоретического анализа моделирование аморфного состояния вызывает определенные трудности, в расчетах были использованы различные полиморфные модификации кристаллического кремнезема, такие как кристобалит [13–14, 16–19, 24, 26–28], кварц [17, 19, 21, 25, 30] или тридимит [15, 17, 19, 20]. Учитывая, что в большинстве работ использовался кристобалит, мы решили начать с модели, основанной именно на этой структуре.

2. Методика расчета

В расчетах электронной структуры мы использовали один из вариантов теории функционала плотности — обобщенное градиентное приближение (GGA) с функционалом PBEsol [32], реализованное в программном комплексе ABINIT [33–35]. Основные электронные состояния атомов описывались с помощью сохраняющего норму псевдопотенциала [36]. Причем $3s3p$ состояния атомов Si и $2s2p$ состояния атомов O рассматривались как валентные. Базис плоских волн строился с энергией отсечки $E_c = 45$ Ha. Набор k -точек в зоне Бриллюэна задавался по схеме Монкхорста–Пака [37] с плотностью $6 \times 6 \times 2$. Критерий самосогласованности в решении электронной задачи был задан 10^{-8} Ha. Параметры решетки оптимизировались до остаточных напряжений 0.01 GPa, а позиции атомов — до остаточных сил 10^{-5} Ha/Bohr. Частоты и формы центрозонных колебаний, а также ИК и КР-интенсивности вычислялись с использованием теории возмущений [38, 39].

3. Результаты и их обсуждение

При выборе пространственной модели СР Si/SiO₂ чаще всего используют интерфейсы, образованные поверхностями (001) кристаллов кремния и β -кристобалита (см. рис. 1, *a* и *b*). Такой подход обусловлен тем обстоятельством, что эти две кристаллические структуры имеют одинаковую симметрию, и в них атомы Si

занимают идентичные позиции. Различие между ними лишь в том, что в оксиде между двумя соседними атомами Si расположен атом O. Если ориентации двух решеток совпадают, то интерфейсная область получается предельно тонкой, состоящей всего из одного слоя атомов Si, образующих две связи Si–Si в кремневом слое и две связи Si–O в оксидном слое. Однако, в отношении устойчивости такого интерфейса были большие сомнения в виду того, что размеры ячеек двух структур сильно различаются: ячейка β -кристобалита на 35% больше ячейки кремния. Поэтому, в работе [13] было предложено при построении интерфейса совмещать поверхности двух решеток, поворачивая одну из них на 45°. При такой ориентации линейные размеры двух решеток становятся близкими, но у половины интерфейсных атомов Si оказываются обрезанными две из четырех связей. Различные механизмы релаксации этого структурного дефекта обсуждались в целом ряде работ [13, 14, 16, 24, 26]. Общий вывод сводится к тому, что при таком способе сращивания структур интерфейс становится размытым, то есть включает несколько слоев атомов кремния в различной степени окисления.

Напомним, что основной задачей моделирования является поиск структуры с минимально размытым интерфейсом. Поэтому мы решили вернуться к исходной модели и начать поиск устойчивой гетероструктуры, исходя из СР с резким интерфейсом, то есть из структуры, возникающей из сращивания решеток кремния и кристобалита без поворота на 45°. Учитывая, что без структурной перестройки такая структура заведомо неустойчива, мы решили исследовать все возможные варианты ее структурной релаксации. Ввиду трудоемкости вычислительного процесса мы решили начать со сравнительно короткопериодной СР, слою которой содержат ячейки кристаллов Si и β -кристобалита, удвоенные в направлении роста гетероструктуры. Такая структура, состоящая из 4 монослоев Si, чередующихся с 4 монослоями SiO₂, может быть обозначена как Si₄/(SiO₂)₄. Она имеет симметрию, соответствующую точечной группе D_{2d} и пространственной группе $P\bar{4}m2$ (#115). Исходный размер ячейки гетероструктуры в плоскости интерфейса $a = 4.547$ Å мы определили как среднее между размерами ячеек Si (3.84 Å) и β -кристобалита (5.25 Å). Размер ячейки и позиции атомов в перпендикулярном направлении (то есть толщины слоев и расстояния между монослоями) мы положили равными их значениям в ненапряженных объемных кристаллах. Суммарно, постоянная ячейки составила $c = 12.86$ Å. Проведя оптимизацию геометрии с сохранением симметрии, мы получили структуру с ячейкой растянутой в плоскости интерфейса ($a = 4.908$ Å) и сжатой вдоль оси СР ($c = 12.021$ Å) (см. рис. 1, *a*).

Расчет фононного спектра структуры #115 показал наличие четырех мод с мнимыми частотами: двух невырожденных мод симметрии A_2 и B_1 с частотами $172i$ cm⁻¹ и $86i$ cm⁻¹ и двух мод симметрии E с частотами $147i$ cm⁻¹ и $122i$ cm⁻¹. Анализ собственных

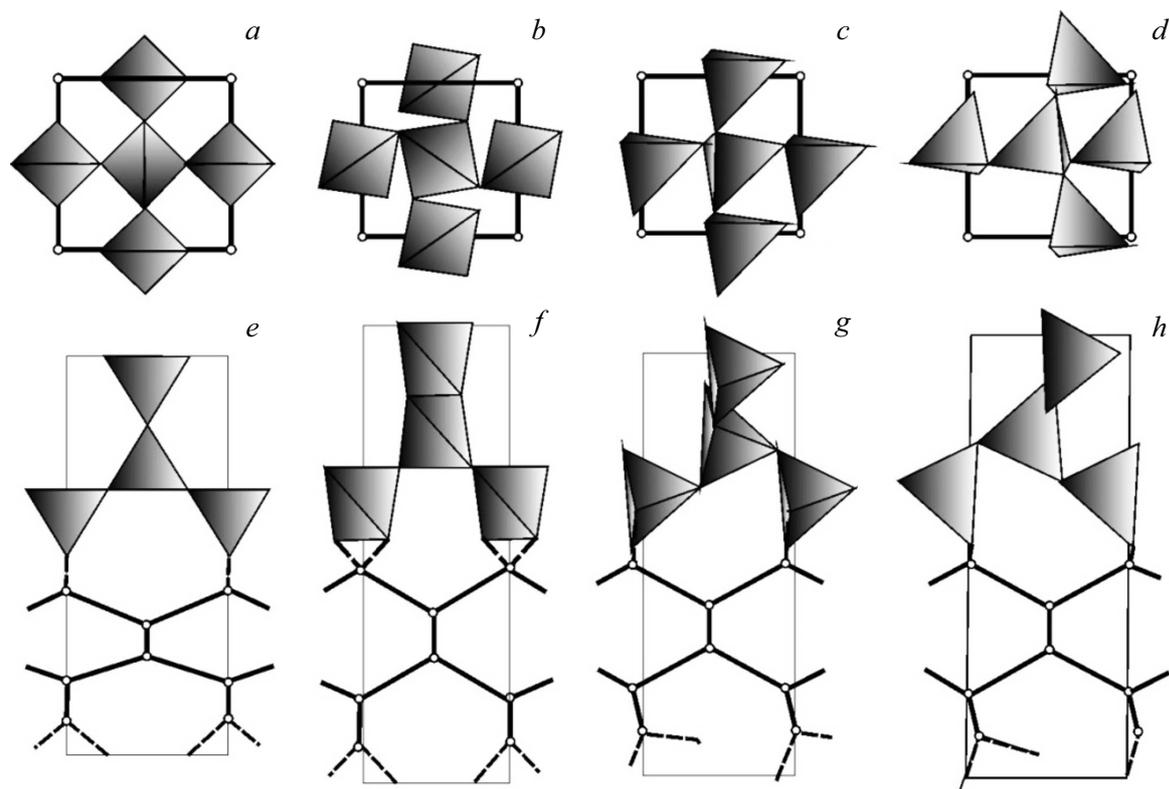


Рис. 1. Структуры CP с симметрией пространственных групп #115 (*a, e*), #81 (*b, f*), #5 (*c, g*) и #1 (*d, h*) в проекциях *xy* (*a–d*) и *xz* (*e–h*).

векторов этих мод показал, что все они локализованы в слое оксида и состоят преимущественно из вращений тетраэдров SiO₄. В динамике решетки такие моды называют модами жестких полиэдров (Rigid Unit Modes-RUM). В структуре объемного β -кristобалита есть множество различных RUM. Все они неустойчивы. Детальный анализ различных структур, возникающих из β -кristобалита при релаксации по различным RUM представлен в работе [40].

В поисках устойчивой конфигурации мы исказили структуру #115 по собственному вектору каждой из неустойчивых мод и провели оптимизацию геометрии. Оптимизировав структуру, искаженную по моде A_2 , мы получили новую структуру с симметрией, соответствующей пространственной группе $P\bar{4}$ (#81), которая оказалась устойчивой. Оптимизировав структуру, искаженную по модам типа E , получили новую структуру с пространственной группой Pm , а оптимизация структуры, искаженной по моде типа B_1 , привела нас к новой структуре с пространственной группой $C222$. Обе эти структуры оказались по-прежнему неустойчивыми. Пришлось повторять процедуру релаксации — исказить их по собственным векторам неустойчивых мод и оптимизировать геометрию в установке с более низкой симметрией. На втором этапе нам удалось найти две новые низко-симметричные структуры $C2$ (#5) и $P1$ (#1), в фоновых спектрах которых отсутствуют

моды с мнимыми частотами. Все найденные устойчивые структуры показаны на рис. 1.

Моде A_2 с частотой $172i \text{ cm}^{-1}$ состоит из вращений тетраэдров SiO₄ вокруг осей, параллельных оси c . Аналогичное искажение в кристалле β -кristобалита переводит его в модификацию, которую называют $\tilde{\beta}$ -кristобалит [41] с пространственной группой симметрией $I\bar{4}2d$ (#122). Поэтому мы можем рассматривать CP $P\bar{4}$ (#81) как сэндвич, в котором кремневые слои имеют структуру кристаллического кремния, ориентированного с осью (001) в направлении роста CP, а оксидные слои имеют структуру $\tilde{\beta}$ -кristобалита с главной осью в направлении роста CP (см. рис. 1, *b*).

Остальные неустойчивые моды состоят из вращений тетраэдров SiO₄ вокруг осей перпендикулярных оси c . Характер этих вращений наиболее отчетливо виден на рисунках в верхнем ряду рис. 1. Можно видеть, что в CP #5 (см. рис. 1, *c*) в структуре оксидного слоя тетраэдры повернуты так же, как в CP #81, но ось поворота соответствует направлению $(\bar{1}10)$. Исследуя свойства оксида с такой структурой, опять же надо апеллировать к $\tilde{\beta}$ -кristобалиту.

В CP #1 (см. рис. 1, *d*) в структуре оксидного слоя часть тетраэдров повернута вокруг осей, направленных по $(\bar{1}10)$, а часть вокруг перпендикулярных осей (110). Аналогичное RUM-искажение β -кristобалита приводит

Таблица 1. Структурные параметры CP Si₄/(SiO₂)₄ (#81)

Параметры CP	$a(4.2024 \text{ \AA})$	$b(4.2024 \text{ \AA})$	$c(13.2936 \text{ \AA})$
Координаты атомов	x	y	z
Si1	0.	0.	0.6920
Si2	0.	0.5	0.8504
Si3	0.5	0.5	0.
Si6	0.	0.5	0.4047
Si7	0.5	0.5	0.5
O1	0.1643	0.7479	0.7731
O3	0.2505	0.3249	0.9251

к структуре $P2_1nb$ (#33) [40]. Такая модификация кристаллита в объемных образцах никем не наблюдалась.

Понижение энергии, полученное в трех возможных сценариях релаксации, различается незначительно: для структур #2, #1 и #81 оно составляет -2.179 , -2.344 и -2.247 eV/cell. Наименьшая энергия соответствует самой низко-симметричной структуре $P1$. Возможно, именно такой тип CP окажется наиболее подходящим объектом для моделирования гетероструктур с аморфным оксидным слоем. Энергия CP #81, наиболее симметричной из устойчивых структур, выше всего на ~ 6 meV/atom, что сравнимо с тепловой энергией при комнатной температуре. Учитывая незначительную разницу в энергиях, мы решили начать исследование с детального анализа наиболее симметричной из найденных устойчивых структур. Именно CP #81 и рассматривается в остальной части настоящей статьи.

В рассматриваемой CP кремневый слой содержит 4 монослоя атомов Si, а оксидный слой содержит 4 слоя атомов Si, чередующихся слоями атомов O. Кремневый слой представляет собой ячейку кристалла Si удвоенную в направлении (001). Оксидный слой представляет собой ячейку β -кристаллита, также удвоенную в направлении (001). Параметры оптимизированной структуры CP #81 приведены в табл. 1.

Полученные значения параметров ячейки позволяют оценить величины деформаций в материалах CP, возникающие при ее образовании. Для этого необходимо знать размеры ячеек в ненапряженных кристаллах. Наши расчеты для постоянной ячейки кристалла Si дали оценку $a(\text{Si}) = 5.43 \text{ \AA}$, что совпадает с экспериментальными данными [41]. После оптимизации структуры β -кристаллита мы получили параметры ячейки $a(\text{SiO}_2) = 4.928 \text{ \AA}$ и $c(\text{SiO}_2) = 7.269 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с результатами предшествующих расчетов (5.031 и 7.247 \AA [43]) и экспериментальными данными (5.042 и 7.131 \AA [44])

Согласно табл. 1, размер ячейки CP в плоскости интерфейса равен $a(\text{SL}) = 4.2024 \text{ \AA}$. В объемном ненапряженном кристалле Si эта величина соответствует 3.84 \AA . Таким образом, мы приходим к выводу, что в рассматриваемой CP в плоскости интерфейса слои Si

растянуты на 9.4%. Положение интерфейсов по оси c определяется плоскостями, проходящими через атомы Si1, относительные z -координаты которых равны 0.308 и 0.692. Следовательно, толщина кремневого слоя составляет $c(\text{Si}) = (0.692 - 0.308) \times 13.2936 = 5.1047 \text{ \AA}$. Сравняя эту величину с постоянной ячейки кристалла кремния, приходим к выводу, что в рассматриваемой CP в направлении роста гетероструктуры слои Si сжаты на 6%.

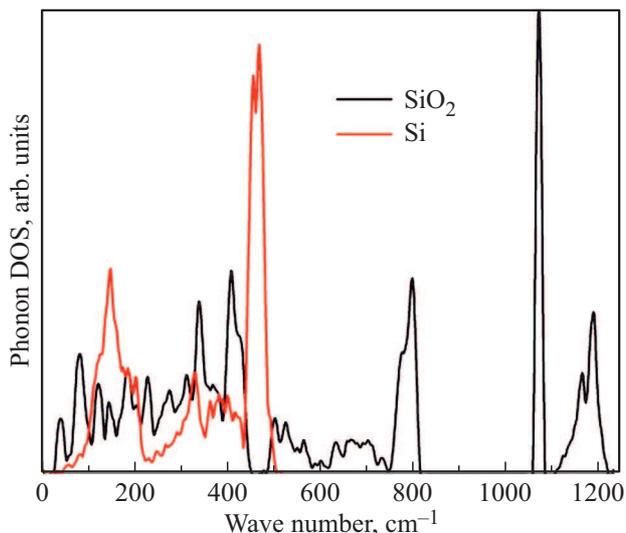
Сравняя значения параметра a в CP и в ненапряженном β -кристаллите, заключаем, что в плоскости интерфейса оксидный слой сжат на 17%. Толщину оксидного слоя в CP равна $c(\text{SiO}_2) = c(\text{SL}) - c(\text{Si}) = 8.1889 \text{ \AA}$. Сравняя эту величину с параметром c ненапряженного β -кристаллита, приходим к выводу, что в оптимизированной геометрии CP в направлении роста гетероструктуры оксидные слои растянуты на 13%. В целом, объем материала в оксидных слоях уменьшен на 22%. Отметим, что столь сильное сжатие оксидной структуры в плоскости интерфейса отражается в значительно уменьшенном по сравнению с ненапряженным материалом значении углов $\text{Si-O1-Si} = 126^\circ$ и $\text{Si-O2-Si} = 130^\circ$ против 145° в ненапряженном кристалле β -кристаллита.

Приступая к численному моделированию колебательных спектров CP, прежде всего, мы провели расчет фоновых состояний в кристаллах, образующих слои гетероструктуры — в кристаллах кремния и β -кристаллита. Для данного исследования сверхрешеток Si₄/(SiO₂)₄, слои которой содержат по две ячейки каждого кристалла, особый интерес представляют фоновые состояния, как в центре, так и на краю ЗБ в направлениях роста CP: для кремния — это направление Γ -X, а для β -кристаллита — направление Γ -M. Результаты приведены в табл. 2. Рассчитанные распределения плотности фоновых состояний показаны на рис. 2.

Сравнение полученных нами результатов с результатами предшествующих работ и с экспериментальными данными позволяет оценить адекватность примененной схемы расчета. Рассчитанные нами значения фоновых частот для кристалла кремния хорошо согласуются с результатом предыдущих расчетов [45] и экспериментом [46]: в нашем расчете значения частот оказались в среднем всего на 4% ниже экспериментальных значений. Для β -кристаллита экспериментальные данные по фоновым частотам отсутствуют, но есть расчет [40]. Сравняя с ним наши результаты, мы обнаружили, что наши оценки частот валентных колебаний на 50–80 см^{-1} выше. Можно сравнить качество двух расчетов по значениям частот в триплете B_1-E , возникающем из КР-активной T_g -моды кубического β -кристаллита при тетрагональном искажении. Согласно данным рамановского эксперимента [46], частота этой моды равна 777 см^{-1} . В нашем расчете частоты в триплете B_1-E равны 778–792 см^{-1} , а в работе [40] они составляют 737–748 см^{-1} . Из этого можно заключить, что наши результаты лучше согласуются с экспериментом. Можно

Таблица 2. Рассчитанные частоты (в см⁻¹) фоновых мод CP Si₄/(SiO₂)₄ в сопоставлении с фонами составляющих кристаллов

Группа	Отнесение	Si ₄ /(SiO ₂) ₄			SiO ₂		Si	
		A	B	E	Г	M	Г	X
1	$\nu_{as}(\text{Si-O})$	1157 1028	1114 1029	999 957	1147 A ₂ 1126 E 1116 B ₂	1177 M ₅ 1071 M ₃₄		
2	$\nu_s(\text{Si-O})$	696	791 608	811 720	792 E 778 B ₁	798 M ₁₂ 595 M _s		
3	$\delta(\text{SiO}_2) + \nu(\text{Si-Si})$	547 464 423 393	458 449 427 417	453 398 387	440 E 417 B ₂ 409 B ₁ 352 A ₂	376 M _s	502 T _{1g}	444 X ₄ 396 X ₁
4	Моды решетки	349 180	318 202	323 256 193 123 96 58	316 A ₁ 89 E	335 M ₃₄ 317 M ₁₂ 279 M ₅ 28 M ₃₄		141 X ₃

**Рис. 2.** Плотность фоновых состояний в кристаллах кремния и β-SiO₂

предположить, что заниженные в расчете [40] оценки фоновых частот есть следствие переоценки параметров решетки.

Нами был проведен расчет спектра центрозонных фононов в CP Si₄/(SiO₂)₄. Вычисленные частоты показаны в табл. 2 в сопоставлении с частотами составляющих материалов.

Приступая к анализу фоновых состояний в CP, прежде всего, рассмотрим возможность существования колебаний, локализованных в отдельных слоях. Основным условием смешивания колебаний является близость частот. Из данных, представленных в табл. 2 и на

рис. 2, можно видеть, что в оксиде кремния фононы распределены по трем частотным интервалам: частоты валентных $\nu(\text{Si-O})$ колебаний лежат в интервале 1060–1200 см⁻¹, в интервале 400–800 см⁻¹ находятся частоты деформационных колебаний $\delta(\text{SiO}_4)$, в интервал ниже 400 см⁻¹ попадают так называемые решеточные моды. На рис. 2 можно видеть, что фоновые частоты в кристалле Si примерно равномерно распределены в интервале 0–520 см⁻¹. Исходя из этих фактов, можно сделать два вывода:

1. Моды выше 600 см⁻¹ должны быть локализованы в слоях SiO₂. При таких частотах атомы кремниевого слоя практически неподвижны.

2. Интенсивное смешивание колебаний возможно при частотах ниже 520 см⁻¹. При частотах выше 400 см⁻¹ в смешанных модах могут участвовать фононы, принадлежащие оптической зоне кристалла кремния, а при более низких частотах возможно существование делокализованных акустических фононов.

Соответственно частотам мы разбили фоновые моды CP на 4 группы. В группу высокочастотных мод (950–1200 см⁻¹) входят моды, включающие осцилляции атомов O вдоль мостиков Si–O–Si. Вторую группу (550–800 см⁻¹) образуют моды, включающие осцилляции атомов O поперек мостиков Si–O–Si. В третью группу (350–500 см⁻¹) входят как валентные колебания атомов в решетке Si, так и деформационные колебания (изменения углов O–Si–O) в оксидном материале. Низкочастотную группу (ниже 350 см⁻¹) образуют моды, представляющие собой комбинации колебаний, принадлежащих акустическим ветвям обоих материалов, так называемым решеточным модам. Четко отделены от остальных только первая и вторая группа. Граница между третьей и четвертой группами проведена условно.

Таблица 3. Корреляция НП в группах симметрии CP и составляющих структур

Система	Si	Si ₄ /(SiO ₂) ₄	SiO ₂
Пр. группа	<i>Fd3m</i>	<i>P4</i>	<i>I42d</i>
НП	X_1	$9A$	$A_1 + 2A_2$ $4M_5$
	T_{2g}, T_{1u}	$11B$	$2B_1 + 3B_2$
	$X_3 + X_4$	$14E$	$5E + 2M_{12} + 3M_{34}$

При сопоставлении фононных частот в CP и в объемных ненапряженных кристаллах, следует учитывать влияние напряжений, возникающих в материалах слоев при росте гетероструктуры. Приведенный выше анализ деформаций показал, что материал в кремниевых слоях сжат в направлении оси CP и растянут в плоскости интерфейса. Влияния анизотропных деформаций на фононные частоты описывают с помощью эмпирических соотношений. Для кремния такие соотношения исследовались в ряде работ [48,49]. Было установлено, что связь между деформацией сжатия-растяжения ϵ_{xx} и вызванным ею сдвигом частоты $\Delta\omega$ в широких пределах удовлетворяет линейному закону $\Delta\omega = X\epsilon_{xx}$. Были оценены коэффициенты такой связи для раман-активной моды в кристалле Si: $C = -733 \text{ cm}^{-1}$ для двуслойной деформации растяжения в плоскости интерфейса и $C = -337 \text{ cm}^{-1}$ для одноосной деформации растяжения в направлении перпендикулярном интерфейсу [48]. В слоях изучаемой нами CP слои Si растянуты в плоскости интерфейса на 9.4% и сжаты на 6% в направлении оси CP. Используя приведенные выше значения эмпирических параметров, мы можем оценить величину частотного сдвига фононов, локализованных в слоях Si, как

$$\Delta\omega = -0.094 \cdot 733 + 0.06 \cdot 337 = -49 \text{ cm}^{-1}. \quad (1)$$

Понижение частоты колебаний атомов кремниевого слоя согласуется с тем, что в CP материал кремниевого слоя растянут. Соответственно, учитывая, что материал оксидного слоя в CP сжат, можно предположить, что частоты колебаний атомов этого слоя должны повышаться. Однако, результаты расчета, представленные в табл. 2, такое предположение не подтверждают. Можно видеть, что частотные интервалы фононов первой и второй групп в CP и в β -кristобалите практически совпадают. А в отношении фононов третьей и четвертой групп, имеющих смешанный характер, затруднительно отделить эффект напряжений от эффекта делокализации. Сложный, немонотонный характер зависимости фононных частот от напряжений в кристобалите есть следствие структурной лабильности, связанной с наличием большого числа RUM [50]. В частности, как видно из сравнения рис. 1, *a* и *b*, сжатие оксидного материала

в CP сопровождается увеличением размеров тетраэдров SiO₄.

Анализ корреляций фононных состояний в CP и составляющих кристаллов был проведен с использованием теории групп симметрии. Разложение по неприводимым представлениям (НП) фононов в Γ - и X -точках кубического кристалла кремния (точечная группа O_h) имеет вид

$$6\Gamma = T_{2g} + T_{1u}(x, y, z) \quad 6X = X_1 + X_3 + X_4. \quad (2)$$

Аналогичное разложение фононов в Γ - и M -точках кристалла β -кristобалита (точечная группа D_{2d}) имеет вид

$$18\Gamma = A_{1+2}A_2 + 2B_1 + 3B_2(z) + 5E(x, y)$$

$$18M = 2M_{12} + 3M_{34} + 4M_5. \quad (3)$$

Фононы в Γ -точке CP Si₄/(SiO₂)₄ (точечная группа S_4) распределяются по трем НП:

$$48\Gamma = 9A + 11B(z) + 14E(x, y). \quad (4)$$

Напомним, что в формулах (2–4) НП типа E , X_i и M_i являются дважды вырожденными, а НП типа T — трижды вырожденными. Группа симметрии CP является подгруппой групп симметрии составляющих кристаллов кремния и β -кristобалита. В результате теоретико-группового анализа в совокупности с анализом форм колебаний была получена корреляция неприводимых представлений фононов в Γ -точке CP и фононов из различных точек ЗБ составляющих кристаллов. Результат представлен в табл. 3.

Из полученной схемы следует, что центрозонные A_1 и A_2 фононы оксида попадают в одно A представление CP, а центрозонные B_1 и B_2 фононы оксида попадают в одно B представление CP. Центрозонные E фононы и краезонные M_{12} и M_{34} моды оксида попадают в E представление CP, а краезонные M_5 фононы оксида, расщепляясь, дают вклад в A и B представления CP. Компоненты центрозонных T_{2g} и T_{1u} фононов кремния, расщепляясь, попадают в B и E представления CP, а компоненты краезонного X_1 фонона, расщепляясь, попадают в A и B представления CP, в то время как краезонные X_3 и X_4 фононы, не расщепляясь, попадают в E представление CP.

Учтя схему корреляции НП, мы можем более детально обсудить соответствие между фононами CP и составляющих кристаллов. В табл. 3 для всех фононов указаны соответствующие НП. Наш расчет подтверждает соответствие фононов, отнесенных в табл. 3 к первой группе. Действительно, в этой группе четырем невырожденным и двум дважды вырожденным модам составляющих кристаллов соответствует такое же количество мод CP в строгом соответствии с табл. 2. Ко второй группе фононов CP в табл. 3 отнесены две вырожденные моды (811 и 720 cm^{-1}), которым соответствуют M_{12} -мода (798 cm^{-1}) и E -мода (792 cm^{-1})

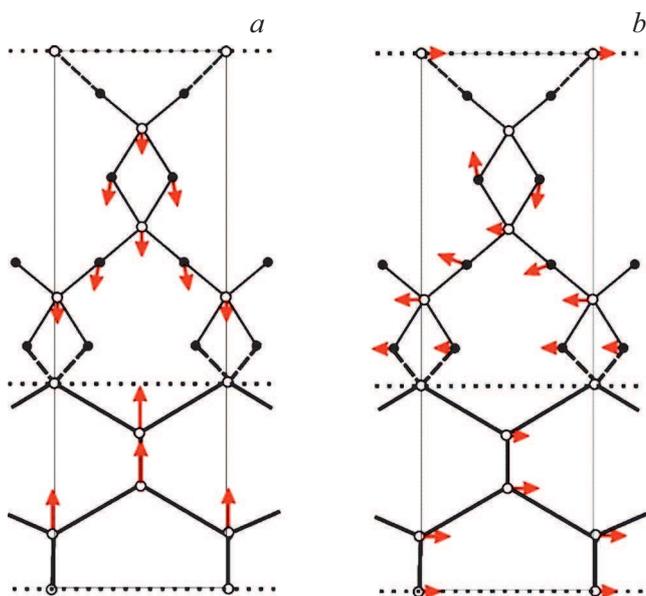


Рис. 3. Формы колебаний в модах, включающих антифазные трансляции соседних слоев: А-мода 202 cm^{-1} (a) и E-мода 96 cm^{-1} (b). Интерфейсные плоскости показаны пунктирными линиями.

SiO₂. А 3 невырожденным модам СР можно сопоставить 3 моды SiO₂: $M_5 + B_1 \rightarrow 2B$, $M_5 \rightarrow A$.

В третьей и четвертой группах 9 вырожденным модам СР соответствуют 8 вырожденных мод, а 12 невырожденным модам — 11 невырожденных мод родительских кристаллов. Таким образом, в спектре СР появляются дополнительные моды с ненулевыми частотами. Они связаны с антифазными трансляционными осцилляциями атомов соседних слоев. Поиск таких мод среди рассчитанных фононных состояний СР позволил выделить две моды, формы которых в наибольшей степени соответствуют условию антифазности осцилляций интерфейсных атомов. Они показаны на рис. 3.

Поскольку в кристаллическом кремнии нет мод, активных в ИК-спектре, есть основания полагать, что в ИК-спектр СР основной вклад дают моды, локализованные в слоях оксида. На рис. 4 показаны ИК-спектры чистого оксида ($\tilde{\beta}$ -кристоболита) и СР.

Согласно распределению (3) в ИК-спектре $\tilde{\beta}$ -кристоболита активны 6 фононных мод ($2B_2 + 4E$). В рассчитанном спектре (см. рис. 5, b) можно различить три группы линий. Высоочастотные линии ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) связаны с ν_{as} колебаниями атомов О вдоль мостиков Si—O—Si. Низкочастотные линии (в районе $400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$) связаны с ν_s колебаниями атомов О поперек мостиков Si—O—Si. В кубическом β -кристоболите соответствующие колебания образуют две трижды вырожденные T_{1u} моды с частотами 1143 и 420 cm^{-1} соответственно [41]. В тетрагональном $\tilde{\beta}$ -кристоболите каждый из триплетов расщепляется на дублет из невырожденной B_2 -моды и дважды вырожденной E-моды. Ве-

личина частотного расщепления в этих дублетах является мерой искажения кубической структуры в тетрагональной фазе. Еще две E-моды с частотами 89 и 792 cm^{-1} в спектре $\tilde{\beta}$ -кристоболита происходят из T_{2u} и T_{1g} мод кубического β -кристоболита и становятся ИК-активными вследствие тетрагонального искажения. Интенсивность первой из них практически нулевая, а вторая дает заметный пик около 800 cm^{-1} , по интенсивности которого также можно оценить степень тетрагонального искажения.

Формально, в ИК-спектре СР активны 23 моды ($10B + 13E$), десять из которых происходят из центрозонных мод, а остальные 13 из краезонных мод кристалла $\tilde{\beta}$ -кристоболита. В действительности в рассчитанном спектре (рис. 4, a) различимы 10 линий, которые можно разбить на те же три группы линий. Заметим, что в каждой группе мы находим значительно больше линий, чем в спектре $\tilde{\beta}$ -кристоболита. С одной стороны это есть следствие расширения ячейки, а с другой стороны изменением правил отбора, связанным с понижением симметрии. Можно отметить и заметно возросшее расщепление, что является следствием упругих деформаций, возникающих в оксиде при формировании гетероструктуры.

Проявление в ИК-спектре СР линий 720 и 811 можно использовать для спектроскопической идентификации данного типа интерфейса. Согласно табл. 3 эти линии связаны с E-модами, одна из которых происходит из центрозонной E-моды (792 cm^{-1}), а вторая из краезонного фона M_{12} (798 cm^{-1}) $\tilde{\beta}$ -кристоболита. В спектре СР эти моды смешиваются, что приводит к столь сильному частотному расщеплению. Смешанный характер этих мод позволяет предположить, что их расположение в спектре будет заметно меняться при изменении толщины оксидного слоя.

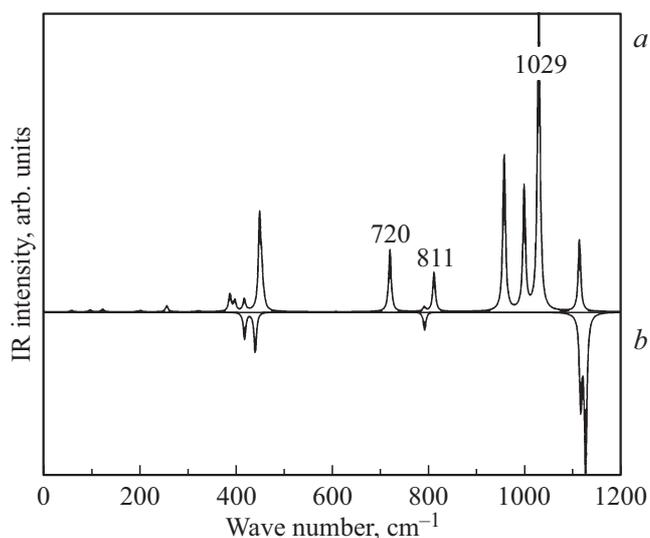


Рис. 4. Рассчитанные ИК-спектры СР Si₄/(SiO₂)₄ (a) и β -кристоболита (b).

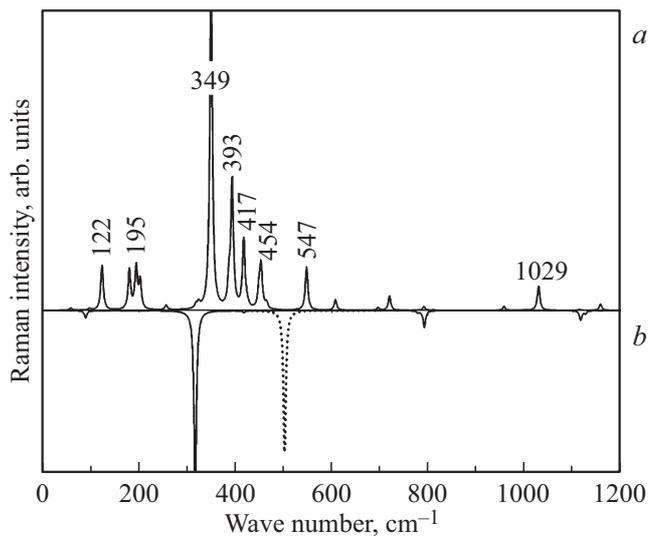


Рис. 5. Рассчитанные КР-спектры CP $\text{Si}_4/(\text{SiO}_2)_4$ (a), β -квartzита (сплошная линия) и кремния (пунктирная линия) (b).

Интерпретация КР-спектра сложнее, поскольку КР-активные моды есть в обоих материалах. В кристалле Si есть одна такая мода в НП T_{1g} . Она трижды вырождена и в ненапряженном кристалле в расчете имеет частоту 502 cm^{-1} . В β -квartzите есть 13 КР-активных мод (активны все моды, кроме двух симметрии A_2). В итоге, в спектре CP мы можем ожидать присутствие 16 линий, происходящих от центральных мод составляющих кристаллов. Кроме того, из-за сложения фоновых ветвей и нарушения правил отбора в КР-спектре CP могут стать активными и моды, связанные с краевыми фононами составляющих кристаллов. В принципе, все 45 мод разрешены в КР-спектре в CP $\text{Si}_4/(\text{SiO}_2)_4$.

Согласно оценке (1), упругие деформации кремниевого слоя должны понижать верхнюю границу частотного интервала примерно на 50 cm^{-1} , т.е. до $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$. В рамановском спектре CP (см. рис. 5, a) доминирует группа линий около от 350 до 450 cm^{-1} . В этой области перекрываются 3 ветви кремния и 3 ветви оксида. Наиболее интенсивны две A-моды, дающие пики 349 и 393. Есть основание предполагать смешанный характер мод в этой области. Анализ форм колебаний подтвердил это и показал, что наибольший вклад в первую моду дает X_1 фонon кремниевого слоя, а во вторую моду — деформационное колебание оксидного слоя типа ν_2 . Рамановский пик 454 на правой границе этой группы линий содержит вклады A-моды (458 cm^{-1}) и E-моды (453 cm^{-1}), которые возникают в результате расщепления T_{1g} -моды в материале кремниевого слоя.

В модах с частотами выше 460 cm^{-1} вклад колебаний кремниевого слоя пренебрежимо мал. Так, например, пик 547 связан с A-модой, происходящей из деформационного колебания в слое оксида, а пик 1029 связан с B-фононом, включающем $\nu_{as}(\text{Si}-\text{O})$ колебания,

локализованные в Si–O–Si мостиках в окрестности интерфейсного слоя.

Для спектроскопической характеристики CP наибольший интерес представляют A-мода 547 cm^{-1} , дающая заметный пик в области, в которой отсутствуют линии из спектров составляющих кристаллов. Эта мода (см. рис. 6, a), связана с краевым фоном (M_5 -модой) оксида и представляет собой антифазное расширение/сжатие соседних слоев по оси CP. Частота этой моды должна сильно зависеть от толщин слоев, что можно использовать для спектроскопической характеристики структуры CP.

Другой спектроскопической меткой наличия данного типа интерфейса может служить пик 1029, связанный с $\nu_{as}(\text{Si}-\text{O})$ колебаниями, локализованными в Si–O–Si мостиках в окрестности интерфейсного слоя (см. рис. 6, b). Кроме того, эта мода дает сильную линию в ИК-спектре (см. рис. 4).

Мы попытались сравнить рассчитанный КР-спектр CP с единственным доступным из литературы экспериментальным спектром из работы [11]. В целом можно говорить о согласии между ними. В экспериментальном КР-спектре доминирует широкая полоса от 300 до 550 cm^{-1} , которой в расчете соответствует набор интенсивных пиков от 349 до 547 cm^{-1} . В эксперименте наблюдали менее интенсивные пики при 620 и 800 cm^{-1} , которым в расчете можно сопоставить B-моды с частотами 608 и 791 cm^{-1} . Наблюдаемую в эксперименте полосу 950 – 1000 cm^{-1} можно отнести к четырем модам из первой группы (см. табл. 2). И наконец, два высокочастотных пика, наблюдаемых при 1090 и 1200 cm^{-1} , в расчете соответствуют A и B модам с частотами 1114

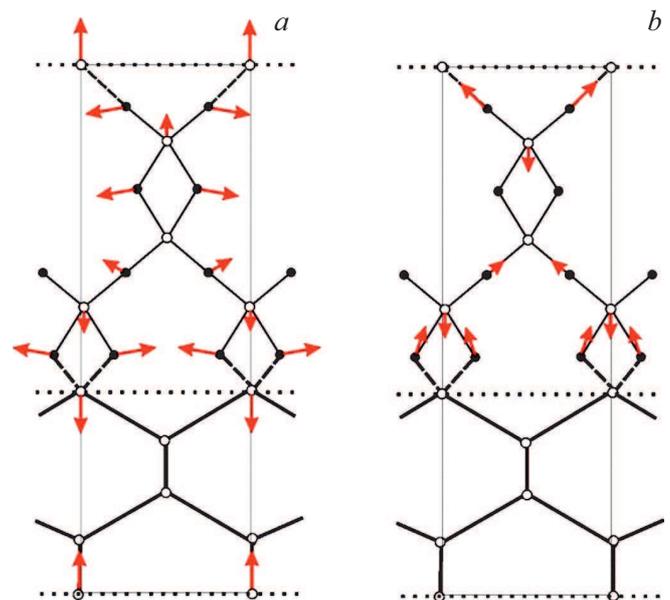


Рис. 6. Формы колебаний в A-модe 547 cm^{-1} (a) и B-модe 1029 cm^{-1} (b). Интерфейсные плоскости показаны пунктирными линиями.

и 1157 cm^{-1} . Заметим, что количественное расхождение между частотами наблюдаемых пиков и рассчитанных мод можно отнести к размерному эффекту: экспериментальный спектр снимали на образце с толстым (60 nm) слоем оксида на кремниевой подложке, а в модельной структуре, использованной в расчете, толщины оксидного и кремниевого слоев меньше 1 nm. Для более обоснованного сравнения с таким экспериментом необходимо изучить зависимость рассчитанного спектра от толщин слоев.

4. Заключение

Исследованы неустойчивости, возникающие при сращивании кристаллов кремния и β -кристалобалита через поверхности (001). Показано, что такой способ соединения двух материалов обеспечивает максимально тонкий интерфейс в один монослой кремниевой решетки. Показано, что вследствие высокой лабильности кристаллической решетки β -кристалобалита она может релаксировать в новую структуру, сохранив устойчивость резкого интерфейса. Исследованы типы структурных неустойчивостей, возникающих в CP кремний/кристалобалит из-за рассогласования размеров двух решеток. Определены все неустойчивые фонные моды и по каждой из них проведена релаксация структуры вплоть до обнаружения устойчивой искаженной конфигурации. Найдены три устойчивые структуры. Показано, что во всех релаксированных структурах кремниевый слой сохраняет слегка деформированную идеальную кристаллическую структуру, а структура оксидного слоя, помимо однородных деформаций, испытывает значительную внутреннюю перестройку. Структурная гибкость решетки кристалобалита обеспечивается наличием большого числа RUM. В работе показано, что во всех релаксированных CP, структуру оксидного слоя можно рассматривать как решетку β -кристалобалита, искаженную по одной из RUM.

Сравнение энергий найденных искаженных структур позволило выделить одну наиболее ассиметричную с самой низкой энергией и вторую с чуть более высокой энергией, но с симметрией, сохраняющей ось четвертого порядка. Установлено, что симметрия такой CP соответствует пространственной группе $P\bar{4}$. В остальной части работы представлены результаты моделирования фонных состояний и колебательных спектров CP Si₄/(SiO₂)₄ с симметрией группы $P\bar{4}$. Показано, что в этой структуре строение оксидного слоя похоже на полиморфную модификацию, называемую β -кристалобалитом. Анализ рассчитанных собственных векторов CP показал, что высокочастотные моды (выше 500 cm^{-1}) полностью локализованы в оксидном слое. Атомы кремниевого слоя участвуют в колебаниях с более низкими частотами и имеют наибольшие амплитуды в модах с частотами в интервале $350\text{--}450\text{ cm}^{-1}$. Интерфейсные атомы Si (связанные с двумя атомами O и двумя атомами кремниевого слоя) имеют наибольшие амплитуды в колебаниях с частотами

в интервале $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. Изучен вопрос о влиянии однородных деформаций на фононы, локализованные в кремниевом слое. Оценка частотного сдвига, полученная нами с применением имеющихся в литературе деформационных потенциалов, соответствует понижению частоты на $\sim 50\text{ cm}^{-1}$, что подтверждается результатами наших неэмпирических расчетов. Проведен анализ рассчитанных ИК и КР-спектров CP с целью выявления спектральных особенностей, которые можно использовать для спектроскопической идентификации подобных структур. В ИК-спектре CP обнаружена линия около 720 cm^{-1} , которая происходит из неполярной B_1 -моды объемного оксида и становится ИК-активной в структуре CP. Эта линия удобна для наблюдений, поскольку рядом с ней нет других ИК-линий ни в спектре оксида, ни в спектре кремния. По ее интенсивности и частоте можно оценивать величину тетрагонального искажения. В КР-спектре выделено две линии, наиболее интересные для спектроскопической характеристики CP. А-мода с частотой 547 cm^{-1} дает заметный пик в области, в которой отсутствуют линии из спектров составляющих кристаллов. Эта мода представляет собой антифазное расширение/сжатие соседних слоев по оси CP. Ее частота и интенсивность должны сильно зависеть от толщин слоев CP. Другой спектроскопической меткой наличия данного типа интерфейса может служить КР-пик на частоте 1029 cm^{-1} , связанный с B-модой, состоящей из валентных колебаний, локализованных в Si–O–Si мостиках в непосредственной окрестности интерфейсного слоя. Сравнение результатов нашего расчета с имеющимися в наличии экспериментальными данными по КР-спектрам [10] позволяет сделать вывод об их хорошем согласии.

Основной результат настоящей работы состоит в том, что впервые с применением неэмпирических расчетных методов компьютерного моделирования найдена устойчивая структура CP Si/SiO₂ с резким интерфейсом. Изучены ее фонные состояния, ИК и КР-спектры, в которых обнаружены характеристические линии, по которым можно установить наличие в исследуемых образцах интерфейсов данного типа.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-20021) с использованием ресурсов Вычислительного центра Санкт-Петербургского государственного университета и Вычислительного центра ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.T. Pantelides. Mater. Sci. Forum **527-529**, 935 (2006).

- [2] Z.H. Lu, D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau. *Nature* **378**, 258 (1995).
- [3] N. Liu, J. Sun, S. Pan, Z. Chen, W. Shi, R. Wang, X. Wang. *Opt. Commun.* **176**, 239 (2000).
- [4] T. Zheng, Z. Li. *Superlat. Microstruct.* **37**, 227 (2005).
- [5] S. Yamada, M. Konagai, S. Miyajima. *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 04ES06 (2016).
- [6] L. Khriachtchev, M. Räsänen, S. Novikov, O. Kilpelä, J. Sinkkonen. *J. Appl. Phys.* **86**, 5601 (1999).
- [7] M. Benyoucef, M. Kuball, J.M. Sun, G.Z. Zhong, X.W. Fan. *J. Appl. Phys.* **89**, 7903 (2001).
- [8] B. Jin, X. Wang, J. Chen, X. Cheng, Z. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 051921 (2005).
- [9] S. Novikov, J. Sinkkonen, L. Khriachtchev, M. Räsänen, A. Sitnikova. *Proc. SPIE* **6195**, 619512 (2006).
- [10] S. Huang, H. Xiao, S. Shou. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4547 (2009).
- [11] P. Borowicz, M. Latek, W. Rzedkiewicz, A. Łaszcz, A. Czerwinski, J. Ratajczak. *Adv. Nature Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 045003 (2012).
- [12] S. Yamada, M. Konagai, S. Miyajima. *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 04ES06 (2016).
- [13] F. Herman, R.V. Kasowski. *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 395 (1981).
- [14] M. Hane, Y. Miyamoto, A. Oshiyama. *Phys. Rev. B* **41**, 12637 (1990).
- [15] A. Pasquarello, M.S. Hybertsen, R. Car. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 625 (1996).
- [16] N. Tit, M.W.C. Dharma-wardana. *Solid State Commun.* **106**, 3, 121 (1998).
- [17] R. Buczko, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 943 (2000).
- [18] E. Degoli, S. Ossicini. *Surf. Sci.* **470**, 32 (2000).
- [19] T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda, K. Terakura. *Phys. Rev. B* **63**, 115314 (2001).
- [20] P. Carrier, L.J. Lewis, M.W.C. Dharma-wardana. *Phys. Rev. B* **65**, 165339 (2002).
- [21] M. Watarai, J. Nakamura, A. Natori. *Phys. Rev. B* **69**, 035312 (2004).
- [22] F. Giustino, A. Bongiorno, A. Pasquarello. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S2065 (2005).
- [23] Y. Yamashita, S. Yamamoto, K. Mukai, J. Yoshinobu, Y. Harada, T. Tokushima, T. Takeuchi, Y. Takata, S. Shin, K. Akagi, S. Tsuneyuki. *Phys. Rev. B* **73**, 045336 (2006).
- [24] K. Seino, J.-M. Wagner, F. Bechstedt. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 253109 (2007).
- [25] S. Markov, P.V. Sushko, S. Roy, C. Fiegna, E. Sangiorgi, A.L. Shluger, A. Asenov. *Phys. Status Solidi A* **205**, 1290 (2008).
- [26] M. Ribeiro, L.R.C. Fonseca. *Phys. Rev. B* **79**, 241312R (2009).
- [27] K. Seino, F. Bechstedt. *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 014024 (2011).
- [28] S. Markov, C. Yam, G. Chen, B. Aradi, G. Penazzi, T. Frauenheim. In: *Int. Conf. on Simulation of Semiconductor Processes and Devices* (2014), P. 65–68.
- [29] F. Zheng, H.H. Pham, L-W. Wang. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 32617 (2017).
- [30] P. Li, Y. Song, X. Zuo. *Phys. Status Solidi RRL* **13**, 3, 1800547 (2018).
- [31] M. Jech, A.-M. El-Sayed, S. Tyaginov, A.L. Shluger, T. Grasser. *Phys. Rev. B* **100**, 195302 (2019).
- [32] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [33] X. Gonze, J.M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. *Comput. Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).
- [34] X. Gonze, G.M. Rignanese, M. Verstraete, J.M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, P. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allan. *Z. Krist.* **220**, 558 (2005).
- [35] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger. *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2582 (2009).
- [36] D.R. Hamann. *Phys. Rev. B* **88**, 085117 (2013).
- [37] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [38] X. Gonze, C. Lee. *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997).
- [39] X. Gonze, J.P. Vigneron. *Phys. Rev. B* **39**, 13120 (1989).
- [40] M. Smirnov, P. Saint-Gregoire. In: *Perovskites and other Framework Structure Crystalline Materials. Collaborating Academics* (2021) P. 355–372.
- [41] S. Coh, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **78**, 054117 (2008).
- [42] E. Jette, F. Foote. *J. Chem. Phys.* **3**, 605 (1935).
- [43] T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, J.G. Angyan. *J. Phys.: Cond. Matter.* **11**, 3833 (1999).
- [44] A.F. Wright, A.J. Leadbetter. *Phil. Mag.* **31**, 1391 (1975).
- [45] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [46] G. Nilsson, G. Nelin. *Phys. Rev. B* **6**, 3777 (1972).
- [47] J.B. Bates. *J. Chem. Phys.* **57**, 4042 (1972).
- [48] S. Nakashima, T. Mitani, M. Ninomiya, K. Matsumoto. *J. Appl. Phys.* **99**, 053512 (2006).
- [49] C.-Y. Peng, C.-F. Huang, Y.-C. Fu, Y.-H. Yang, C.-Y. Lai, S.-T. Chang, C.W. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 031106 (2014).
- [50] D.C. Palmer, R.J. Hemley, Ch.T. Prewitt. *Phys. Chem. Minerals* **21**, 481 (1994).

Редактор Ю.Э. Кутаев