

# Роль взаимодиффузии и пространственного ограничения в формировании спектров резонансного комбинационного рассеяния света в гетероструктурах Ge/Si(100) с массивами квантовых точек

© И.В. Кучеренко, В.С. Виноградов, Н.Н. Мельник, Л.В. Арапкина\*, В.А. Чапнин\*, К.В. Чиж\*, В.А. Юрьев\*

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

\* Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

E-mail: kucheren@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2007 г.  
В окончательной редакции 22 февраля 2008 г.)

Использован метод комбинационного рассеяния света для изучения фононных мод самоорганизующихся квантовых точек Ge/Si, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии в установке, интегрированной с камерой сканирующего туннельного микроскопа в единую высоковакуумную систему. Обнаружено, что колебательные моды Ge–Ge и Si–Ge значительно усиливаются при возбуждении экситона между валентной зоной  $\Lambda_3$  и зоной проводимости  $\Lambda_1$  (переходы  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$ ), что позволяет наблюдать спектр комбинационного рассеяния от чрезвычайно малых объемов Ge, даже от одного слоя квантовых точек с толщиной слоя Ge, равной  $\approx 10 \text{ \AA}$ . Усиление этих мод указывает на сильное электрон-фононное взаимодействие колебательных мод и экситонов  $E_1, E_1 + \Delta_1$  в квантовой точке Ge. Обнаружено, что частота моды Ge–Ge уменьшается на  $10 \text{ cm}^{-1}$  при уменьшении толщины слоя Ge от 10 до  $6 \text{ \AA}$  в результате влияния эффекта пространственного ограничения. Определена оптимальная толщина слоя Ge, при которой дисперсия квантовых точек по размерам минимальна.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-02-00899-а), программы Президиума РАН „Квантовые наноструктуры“ (проект № 5.4), а также при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 02.513.11.3130).

PACS: 78.30.Fs, 78.67.Hc, 81.07.Ta

## 1. Введение

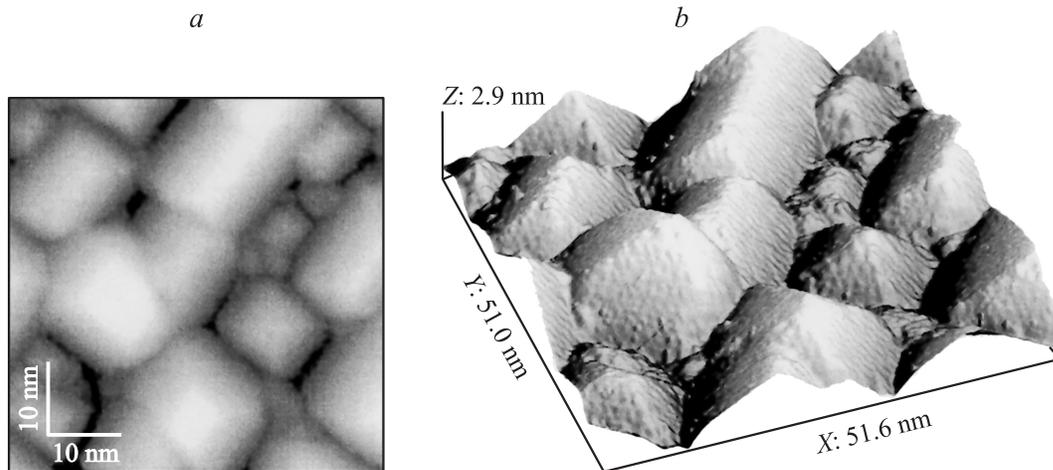
В последнее время полупроводниковые наноструктуры с квантовыми точками (КТ) вызывают значительный интерес. Их исследование весьма важно для понимания физики низкоразмерных структур. Совместимость структур Ge/Si, выращенных на кремниевой подложке, с хорошо развитой кремниевой технологией делает их привлекательными для изготовления оптоэлектронных и микроэлектронных приборов. Изготовление приборов с хорошими параметрами требует знаний оптических и электрических свойств таких структур. Уменьшение размеров КТ приводит к изменению их электронной зонной структуры и вследствие этого к значительному увеличению эффективности оптических переходов [1]. Так, в [2] показано, что интенсивность фотолюминесценции из КТ значительно выше, чем из квантовой ямы. В настоящее время изучается влияние на оптические свойства КТ таких параметров, как напряжение, размер и состав. Комбинационное рассеяние света (КРС) является хорошим методом для изучения структурных свойств таких нанобъектов. Положение и ширина пиков в спектрах КРС позволяют судить о возникающих в слоях напряжениях, взаимной диффузии компонент и однородности в распределении КТ по размерам. В работах [3,4] сообщается о колебательных модах Ge–Ge, Ge–Si, Si–Si в объемных сплавах  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ . Частоты этих

мод в наноструктурах Ge/Si с КТ исследуются в [5–7]. Самоорганизующиеся КТ Ge образуются в результате латеральных напряжений сжатия, возникающих из-за несоответствия постоянных решетки кремниевой подложки и слоев Ge. Рассогласование параметров решеток составляет 3.8%. Сдвиг пика мод Ge–Ge и Ge–Si в сторону больших частот позволяет судить о степени напряженности слоев.

Цель настоящей работы состояла в исследовании методом КРС частоты и ширины линий колебательных мод Ge–Ge и Ge–Si в зависимости от размеров КТ. Особый интерес представляло исследование влияния смачивающего слоя Ge и покрывающего слоя Si (спейсер) на спектры КРС. В наших образцах толщина слоя Ge варьировалась от 6 до  $18 \text{ \AA}$ .

## 2. Образцы

Структуры, содержащие КТ Ge, были выращены в установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) Riber EVA32, интегрированной с камерой сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) GPI-300 в единую сверхвысоковакуумную (СВВ) систему. В процессе экспериментов на данной установке образцы не покидают условий сверхвысокого вакуума (т.е. их поверхность не подвергается загрязнению или окислению) и могут



**Рис. 1.** Двумерное (*a*) и трехмерное (*b*) СТМ-изображения массива hut-кластеров Ge на поверхности Si(001). Эффективная толщина нанесенного слоя Ge  $h_{Ge} = 10 \text{ \AA}$ ; напряжение, приложенное к образцу,  $U_t = +2.1 \text{ V}$ , туннельный ток  $I_t = 0.1 \text{ nA}$ .

необходимое число раз перемещаться в камеру СТМ для исследования и обратно в камеру МЛЭ для дальнейшей обработки и выращивания новых эпитаксиальных слоев. Благодаря тому что в процессе экспериментов образцы не загрязняются и не окисляются, они могут быть исследованы с атомарным разрешением на любой стадии выращивания эпитаксиальной гетероструктуры.

В настоящей работе для роста структур использовались пластины кремния *p*-типа проводимости с ориентацией (100), выращенные методом Чохральского и легированные бором до удельного сопротивления  $12 \Omega \cdot \text{cm}$  (КДБ-12).

Процесс изготовления образцов, предназначенных для исследования методом КРС, заключался в следующем. После отмывки и химической обработки исходные пластины подвергались предварительной термообработке при температуре  $590^\circ\text{C}$  в течение 6 h в камере предварительного отжига в условиях высокого вакуума (давление  $\sim 5 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$ ). Пленка естественного окисла удалялась в камере МЛЭ, предварительно откачанной до давления  $\sim 10^{-11} \text{ Torr}$ . Для снятия окисла пластины отжигались при температуре  $800^\circ\text{C}$  с одновременным облучением рабочей поверхности пластины слабым потоком атомов Si. Скорость нанесения атомов Si в процессе раскисления поверхности не превышала  $0.01 \text{ nm/s}$ . После удаления окисла на поверхности пластин выращивался буферный слой нелегированного Si толщиной  $\sim 100 \text{ nm}$  (температура роста  $550^\circ\text{C}$ ), на котором при температуре  $350^\circ\text{C}$  выращивались КТ Ge. При выращивании слоев с КТ эффективная толщина нанесенного слоя Ge, определенная по показаниям кварцевого толщиномера, в разных образцах составляла 4, 6, 7, 8, 9, 10, 14 и  $18 \text{ \AA}$ . Обычно выращивались структуры из пяти слоев, содержащих КТ Ge. Слои с КТ разделялись слоями нелегированного Si толщиной  $50 \text{ nm}$ , выращенными при  $530^\circ\text{C}$ . Последним выращивался слой нелегированного Si тол-

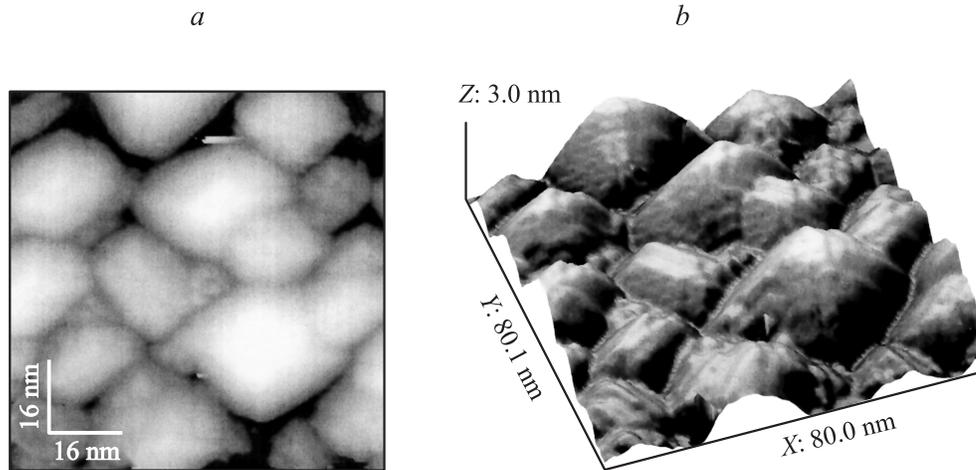
щиной  $\sim 100 \text{ nm}$ , закрывающий структуру с КТ (температура роста  $550^\circ\text{C}$ ). Скорости нанесения атомов Si и Ge составляли  $\sim 0.03$  и  $\sim 0.015 \text{ nm/s}$  соответственно. Были выращены также образцы, содержащие один слой КТ Ge, покрытый или не покрытый слоем нелегированного Si. Давление в камере МЛЭ во время удаления окисла и роста структур поднималось до  $5 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$ .

Специально изготовленные образцы были исследованы методом СТМ. Для исследования на сканирующем туннельном микроскопе из исходных кремниевых пластин вырезались квадраты со стороной  $8 \text{ mm}$ . После отмывки и химической обработки они подвергались предварительной термообработке в тех же условиях, что и образцы, предназначенные для КРС. Атомарно чистая поверхность Si(001) изготавливалась методом кратковременного (2.5 min) отжига в температурном интервале от  $900$  до  $940^\circ\text{C}$  в камере СВВ МЛЭ. Затем при той же температуре, что и в случае образцов, предназначенных для КРС, на очищенную поверхность наносился слой Ge. Эффективная толщина слоя Ge в разных образцах составляла 6, 8, 10 и  $14 \text{ \AA}$ . Давление в камере СТМ не превышало  $1 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$ .

При получении СТМ-изображений напряжение смещения  $U_t$  прикладывалось к исследуемому образцу. Зонд СТМ находился при нулевом смещении. Сканирование производилось в режиме постоянного туннельного тока  $I_t$ .

### 3. Результаты СТМ-исследований

Установлено, что при указанной температуре роста на поверхности Si(001) образуются КТ Ge, представляющие собой hut-кластеры. Преобладающей формой нанокластеров Ge являются кластеры с прямоугольным основанием. На рис. 1 показаны СТМ-изображения массива hut-кластеров, образовавшегося на поверхности



**Рис. 2.** Двумерное (а) и трехмерное (b) СТМ-изображения массива hut-кластеров Ge на поверхности Si(001). Эффективная толщина нанесенного слоя Ge  $h_{Ge} = 14 \text{ \AA}$ ; напряжение, приложенное к образцу,  $U_t = +2.0 \text{ V}$ , туннельный ток  $I_t = 0.12 \text{ nA}$ .

Si(001) при эффективной толщине нанесенного слоя Ge  $h_{Ge} = 10 \text{ \AA}$ . Изображение получено при туннельном токе  $I_t = 0.1 \text{ nA}$  и разности потенциалов между иглой СТМ и образцом  $U_t = +2.1 \text{ V}$ . Рис. 2 представляет СТМ-изображения массива hut-кластеров, сформированного на поверхности Si(001) при  $h_{Ge} = 14 \text{ \AA}$  ( $U_t = +2.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.12 \text{ nA}$ ). Концентрация и размеры (высоты и ширины оснований) КТ Ge, образующихся при разных значениях  $h_{Ge}$ , представлены в таблице. Размеры нанокластеров Ge увеличиваются с увеличением толщины слоя Ge и достигают некоторого предельного размера по высоте ( $h = 1\text{--}1.5 \text{ nm}$ ) и по ширине основания ( $l = 10\text{--}15 \text{ nm}$ ) при эффективной толщине слоя Ge  $h_{Ge} \sim 10 \text{ \AA}$ . При  $h_{Ge} > 10 \text{ \AA}$  на свободной поверхности смачивающего слоя Ge начинается образование новых hut-кластеров Ge значительно меньшего размера, расположенных между большими hut-кластерами. При  $h_{Ge} = 14 \text{ \AA}$  кластеры малых размеров заполняют практически всю поверхность образца между кластерами больших размеров, при этом поверхностная плотность последних снижается почти в 3 раза по сравнению с плотностью кластеров при  $h_{Ge} = 10 \text{ \AA}$ .

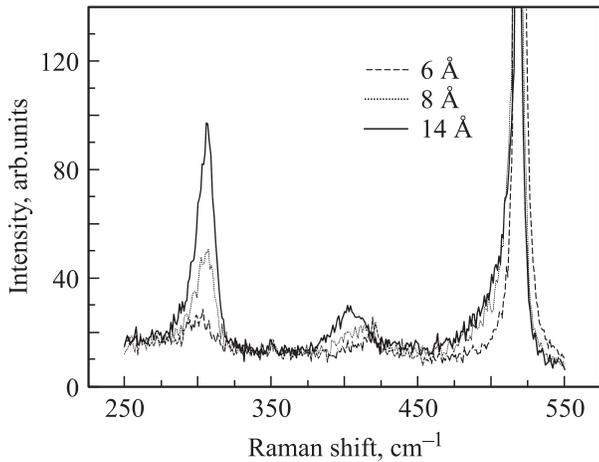
Заметим, что СТМ-исследования нанокластеров Ge на поверхности Si(001) проводились нами ранее.

Размеры и концентрация нанокластеров Ge:  $h_{Ge}$  — эффективная толщина нанесенного слоя Ge;  $l$  — ширина основания кластеров Ge;  $h$  — высота кластеров Ge

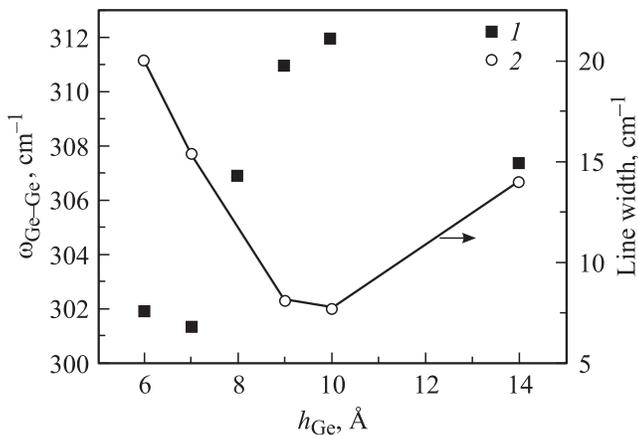
$h_{Ge}, \text{ \AA}$	Размеры кластеров Ge, nm		Концентрация, $10^{11} \text{ cm}^{-2}$
	$l$	$h$	
6	7–8	0.6–1.0	$\sim 3.5$
8	6–15	0.6–1.5	$\sim 6$
10	10–15	1.0–1.5	$\sim 5$
14	10–15	1.0–1.5	$\sim 2$

#### 4. Результаты измерений КРС и их обсуждение

Спектры КРС регистрировались на спектрометре U-1000 в геометрии обратного рассеяния при возбуждении Ar<sup>2+</sup>-лазером с длинами волн  $\lambda = 488$  и  $514.5 \text{ nm}$ , а также He–Cd-лазером с  $\lambda = 441.6 \text{ nm}$ . Спектральное разрешение составляло  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Измерения проводились при  $T = 293 \text{ K}$ . Известно, что в наноструктурах Ge/Si с КТ доминируют три основных пика: резкий пик при частоте  $520 \text{ cm}^{-1}$ , пик в окрестности  $300 \text{ cm}^{-1}$  и полоса в окрестности  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Эти пики относятся к колебаниям соседних пар: Si–Si, Ge–Ge и Ge–Si. Пик при  $\omega = 520 \text{ cm}^{-1}$  имеет ту же частоту, что и пик оптического фонона объемного Si, но ширина пика в наноструктурах Ge/Si заметно больше. Вклад в спектры КРС в области частот  $520 \text{ cm}^{-1}$  может вносить рассеяние от разделяющих слоев Si ( $50 \text{ nm}$ ), буферного слоя Si и твердого раствора GeSi в объеме КТ. Вклад в спектры КРС в области колебаний Ge–Ge и Ge–Si могут вносить решеточные колебания в объеме КТ, в смачивающем слое и интерфейсном слое на границе между КТ и спейсером. Спектры КРС в области частот  $225\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$  в структурах Ge/Si с КТ различной высоты представлены на рис. 3. Зависимость частоты моды Ge–Ge от толщины слоя Ge ( $h_{Ge}$ ) приведена на рис. 4. Известно, что частота активной в КРС моды в центре зоны Бриллюэна в объемном Ge составляет  $301\text{--}302 \text{ cm}^{-1}$ . Сдвиг моды Ge–Ge в сторону больших частот в наноструктурах с КТ вызван упругими напряжениями сжатия в слоях Ge в плоскости (001) [6,7,8,9]. В тонкой пленке Ge, сжатой латерально так, что параметр ее решетки совпадает с параметром решетки подложки Si, частота моды Ge–Ge достигает величины  $319 \text{ cm}^{-1}$  [10]. В наноструктурах Ge/Si с КТ наблюдаются значительно меньшие частоты:  $\approx 312\text{--}314 \text{ cm}^{-1}$  [10]. В наших образцах максималь-



**Рис. 3.** Спектры КРС в образцах Ge/Si с КТ Ge при эффективных толщинах нанесенного слоя  $h_{Ge} = 6, 8$  и  $14 \text{ \AA}$ .

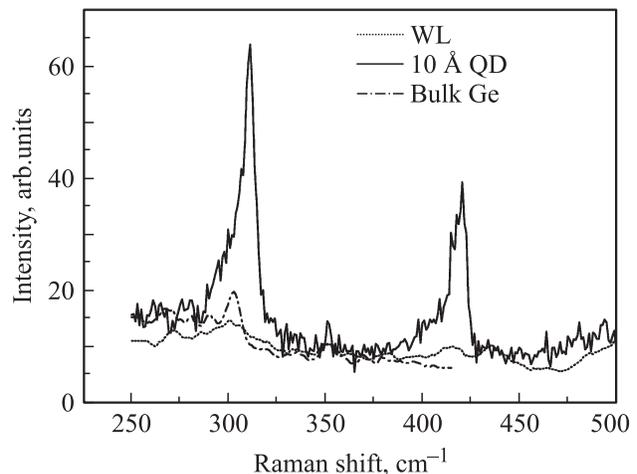


**Рис. 4.** Зависимость частоты (1) и ширины линий (2) моды Ge-Ge от эффективной толщины нанесенного слоя Ge  $h_{Ge}$ .

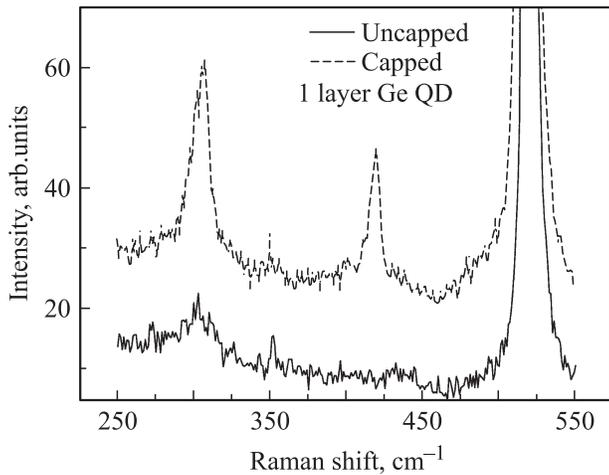
ная частота моды Ge-Ge равна  $312 \text{ cm}^{-1}$ . Это может быть вызвано следующими причинами: в наноструктурах Ge/Si с КТ напряжение уменьшается вследствие образования из пленки островков; КТ содержит некоторое количество Si, и, наконец, проявляются эффекты размерного ограничения. Все три причины могут существовать одновременно. Из рис. 4 видно, что частота  $\omega_{Ge-Ge}$  монотонно уменьшается при уменьшении  $h_{Ge}$  в диапазоне толщин  $6-10 \text{ \AA}$ . Мы полагаем, что это уменьшение, как показано далее, связано с эффектом пространственного ограничения. Образец с  $h_{Ge} = 14 \text{ \AA}$  не укладывается в эту зависимость. В нем частота моды Ge-Ge меньше, чем можно было ожидать из экстраполяции кривой  $\omega_{Ge-Ge} = f(h_{Ge})$ . Как показывают исследования на СТМ, в этом образце наряду с большими КТ образовались КТ значительно меньшего размера. Как видно из таблицы, концентрация КТ уменьшилась в этом образце в 2 раза по сравнению с другими образцами. Так как амплитуда резонансного рамановского рассеяния значительно боль-

ше нерезонансного, основной вклад в спектр КРС вносят те КТ, в которых выполняются резонансные условия. Вероятно, в этом образце вклад в резонансное рассеяние вносят КТ меньших размеров, имеющие меньшую частоту моды Ge-Ge. Электронные переходы  $E_1$  в малых КТ лучше соответствуют резонансным условиям, поэтому в спектре КРС видна их фононная мода. Ширина линии мод Ge-Ge и Ge-Si определяется распределением КТ по размерам, а также взаимодействием моды Ge-Ge с акустическим фоном кремния  $2TA(X)$ , когда частота моды Ge-Ge приближается к  $\omega = 300 \text{ cm}^{-1}$ . Ширины линий моды Ge-Ge представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, минимальная ширина линий наблюдается в образцах с  $h_{Ge} = 9$  и  $10 \text{ \AA}$ . Как показано далее, КРС в этих образцах наиболее близко к резонансному. Резкое увеличение ширины линии моды Ge-Ge в образце с  $h_{Ge} = 6 \text{ \AA}$  до  $\omega = 20 \text{ cm}^{-1}$ , частота которой составляет  $302 \text{ cm}^{-1}$ , объясняется, по-видимому, взаимодействием этой моды с  $2TA(X)$ -фоном Si, имеющим частоту  $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$ . Частота моды Ge-Si не зависит от толщины слоя Ge в пределах  $6-10 \text{ \AA}$  и равна  $419-421 \text{ cm}^{-1}$ .

Для того чтобы определить влияние смачивающего слоя Ge на спектр КРС, проведены следующие эксперименты. Была выращена структура, аналогичная исследуемой, состоящая из пяти слоев Ge с толщиной  $4 \text{ \AA}$  каждый, разделенных слоями Si толщиной  $50 \text{ nm}$ . Каждый слой Ge не содержит никаких островков и является в какой-то степени аналогом смачивающего слоя в наших структурах, толщина которого по оценкам составляет  $3 \text{ MC}$ . На рис. 5 представлены спектры КРС двух типов структур Ge/Si: одна структура содержит КТ с  $h_{Ge} = 10 \text{ \AA}$ , а другая — смачивающие слои. Из рисунка видно, что мода Ge-Si слабо проявляется в спектре структуры со смачивающими слоями. Интенсивность линии Ge-Ge очень мала, частота ее соответствует  $302 \text{ cm}^{-1}$ . Если учесть, что в структуре с КТ при плотности  $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  большая часть поверхности занята КТ, а смачивающий слой толщиной  $3 \text{ MC}$  расположен



**Рис. 5.** Спектры КРС в структурах Ge/Si с КТ ( $h_{Ge} = 10 \text{ \AA}$ ), смачивающими слоями (WL) и в объемном Ge.



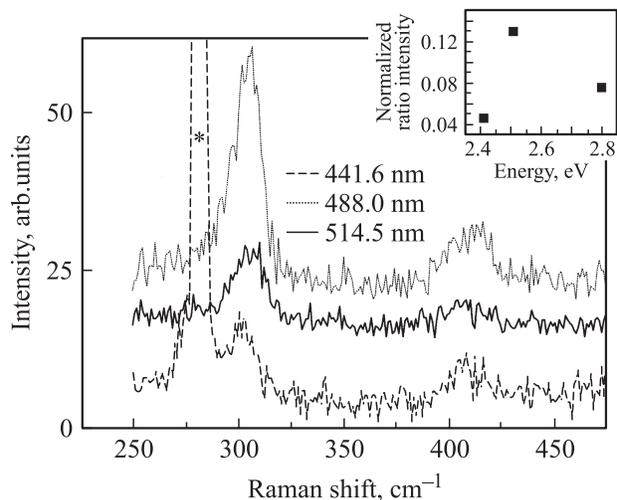
**Рис. 6.** Спектры КРС в структурах Ge/Si с одним слоем КТ Ge ( $h_{Ge} = 10 \text{ \AA}$ ) не покрытых (uncapped) и покрытых (capped) слоем Si.

между КТ, то влияние этого слоя на спектр КРС будет мало. Это позволяет сделать вывод о том, что вкладом смачивающего слоя в колебательный спектр структуры Ge/Si с КТ можно пренебречь.

Представляло интерес также исследовать влияние спейсера Si на спектр КРС. Мы измеряли спектры КРС в структуре с одним слоем КТ германия толщиной  $10 \text{ \AA}$ , не покрытой слоем Si (uncapped) (рис. 6). Из рисунка видно, что в спектре проявляется только слабая мода с частотой  $302 \text{ cm}^{-1}$ . Вероятно, эта линия связана с акустическим фоном Si 2TA(X). Линия, соответствующая моде Ge-Si, не видна, что свидетельствует об отсутствии диффузии Si из подложки при температуре роста  $350^\circ\text{C}$ . На этом же рисунке представлен спектр аналогичной структуры, но в ней слой КТ Ge покрыт слоем Si (capped). При нанесении слоя Si толщиной  $50 \text{ nm}$  на слой КТ германия картина существенно меняется. Появляются интенсивные линии при частотах  $308$  и  $421 \text{ cm}^{-1}$ . Ширины этих линий не превышают  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Из этого эксперимента следует, что слой КТ Ge, покрытый слоем Si (capped), напряжен, о чем свидетельствует сдвиг моды Ge-Ge ( $308 \text{ cm}^{-1}$ ) на  $6 \text{ cm}^{-1}$  по отношению к объемной ( $301\text{--}302 \text{ cm}^{-1}$ ). Моде с частотой  $421 \text{ cm}^{-1}$  соответствует моде Ge-Si в напряженном слое твердого раствора  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ . Частота моды Ge-Si в объемном сплаве  $\text{Ge}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  равна  $406 \text{ cm}^{-1}$  [3]. Сдвиг частоты этой моды в структуре с КТ на  $15 \text{ cm}^{-1}$  связан с напряжениями в слоях КТ. Таким образом, Si, покрывающий слой КТ германия, создает напряжения в слое КТ, а также диффундирует в объем КТ, в результате чего образуется твердый раствор  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ . Повышенная диффузия через поверхность между слоем КТ и покрывающим слоем Si объясняется большой ее неоднородностью как в направлении роста, так и в продольном направлении. Микрон неоднородности (КТ) создают большие градиенты состава и упругих напряжений, обуславливающие диф-

фузию. Кроме того, эта поверхность из-за ее неровности имеет площадь большую, чем площадь поверхности, граничащей с подложкой. Концентрация Si в объеме КТ в этом образце, оцененная по отношению интенсивностей пиков мод Ge-Ge и Ge-Si, равна 38%. Методика расчета описана далее. Увеличение интенсивности мод Ge-Ge и Ge-Si в структуре „capped“ по сравнению с „uncapped“ объясняется увеличением энергии щели  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  в сплаве  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  в КТ германия. В объемных сплавах  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  энергетическая щель в точке  $E_1$  изменяется от  $2.2 \text{ eV}$  ( $x = 1$ ) до  $2.77 \text{ eV}$  ( $x = 0.50$ ) [11,12]. В нашем образце с  $x = 0.62$  энергия перехода  $E_1 \approx 2.6 \text{ eV}$ . Мы полагаем, что при возбуждении  $\text{Ar}^+$ -лазером с длиной волны  $488 \text{ nm}$  ( $E = 2.54 \text{ eV}$ ) в исследуемых структурах реализуются резонансные условия взаимодействия  $E_1$ -экситона в КТ с модами Ge-Ge и Ge-Si, что приводит к существенному увеличению амплитуды рассеяния и уменьшению ширины линий указанных мод. На рис. 5 для сравнения приведен спектр КРС в объемном образце Ge. Очевидно значительное усиление амплитуды резонансного КРС в структуре Ge/Si с КТ по сравнению с объемным Ge. Аналогичные результаты получены в [13].

Мы также исследовали спектры КРС при различных энергиях возбуждения: при возбуждении  $\text{Ar}^+$ -лазером с длинами волн  $488$  и  $514.5 \text{ nm}$ , а также He-Cd-лазером с  $\lambda = 441.6 \text{ nm}$ . На рис. 7 приведены эти спектры для структуры с  $h_{Ge} = 8 \text{ \AA}$ . Видно, что интенсивность линии, соответствующей моде Ge-Ge, максимальна при длине волны возбуждающего лазера  $488 \text{ nm}$ . Интенсивность моды Ge-Ge была нормализована на интенсивность моды Si-Si. Результаты представлены на вставке к рис. 7. Резонансный характер КРС в структурах Ge/Si с КТ Ge



**Рис. 7.** КРС-спектры структуры Ge/Si с эффективной толщиной нанесенного слоя Ge  $h_{Ge} = 8 \text{ \AA}$  при возбуждении  $\text{Ar}$ -лазером с  $\lambda = 488$  и  $514.5 \text{ nm}$  и He-Cd-лазером с  $\lambda = 441.6 \text{ nm}$ . Звездочкой отмечена разрядная линия лазера He-Cd ( $282 \text{ cm}^{-1}$ ). На вставке — интенсивность моды Ge-Ge, нормированная на интенсивность моды Si-Si, в зависимости от энергии возбуждающего лазера.

был ранее исследован в [7] при возбуждении лазером с перестраиваемой частотой в интервале 2–2.7 eV. Было показано, что максимальная интенсивность моды Ge–Ge соответствует энергии 2.43 eV. Наши экспериментальные результаты согласуются с данными этой работы. Отличие состоит в том, что в нашем случае максимальная интенсивность моды Ge–Ge соответствует  $E = 2.5$  eV. Возможно, это связано с тем, что размеры КТ в наших структурах примерно в 1.5 раза меньше.

Следует обратить внимание на частотный сдвиг этой моды. Так,  $\omega_{\text{Ge-Ge}} = 308.6 \text{ cm}^{-1}$  при  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ,  $307.5 \text{ cm}^{-1}$  при  $\lambda = 488 \text{ nm}$  и  $302.9 \text{ cm}^{-1}$  при  $\lambda = 441.6 \text{ nm}$ . Видно, что с увеличением энергии возбуждающего лазера частота моды Ge–Ge уменьшается. Наши данные коррелируют с результатами, представленными в [14]. В работе [14] показано, что в интервале энергий возбуждения 2–2.7 eV заметное уменьшение  $\omega_{\text{Ge-Ge}}$  начинается при  $E > 2.5$  eV. Мы объясняем это явление, основываясь на зависимости  $\omega_{\text{Ge-Ge}}$  от толщины слоя Ge (рис. 4) и на результатах исследований на СТМ (рис. 1 и 2), которые показывают, что в слоях Ge имеется дисперсия КТ по размерам. При  $E = 2.8$  eV ( $\lambda = 441.6 \text{ nm}$ ) малые КТ, имеющие меньшую фоновую частоту, вносят резонансный вклад в спектры КРС. Мода Si–Si в объеме КТ налагается на очень интенсивный пик КРС от слоев спейсера, буферного слоя и подложки. Тем не менее ее проявление можно заметить по увеличению интенсивности рассеяния низкоэнергетического крыла линии (рис. 6) по сравнению, например, с рассеянием от подложки Si.

Можно оценить концентрацию Ge в КТ, сравнивая интегральные интенсивности линий Ge–Ge и Ge–Si и используя формулу  $I_{\text{Ge-Ge}}/I_{\text{Ge-Si}} = Bx/2(1-x)$  [4], где  $x$  — концентрация Ge. В объемных сплавах GeSi коэффициент  $B = 1$  [4], в ненапряженных эпитаксиальных слоях  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  коэффициент  $B = 3.2$  [8,10]. По данным [6], в структуре Ge/Si с КТ Ge коэффициент  $B \approx 2$ .

Основываясь на результатах [6], при расчете концентрации Ge мы также полагали  $B = 2$ . На рис. 8 показана зависимость концентрации Ge в КТ ( $x$ ) от толщины нанесенного слоя Ge, рассчитанная для  $B = 2$ . Наиболее точно концентрация Ge определена в образцах с  $h_{\text{Ge}} = 9$  и  $10 \text{ \AA}$ , в которых ширина линий мод Ge–Ge и Ge–Si минимальна. Приведенные значения концентрации Ge являются усредненными по объему КТ, поскольку Ge, как показано в [15], неравномерно распределен по объему КТ. Из рис. 8 видно, что концентрация Si остается неизменной в пределах ошибки измерений в интервале толщин слоя Ge 6–10  $\text{\AA}$  и составляет  $34 \pm 2\%$ . Однако из рис. 4 следует, что частота моды Ge–Ge монотонно уменьшается от 312 до  $301 \text{ cm}^{-1}$  в этом интервале толщин. Мы рассмотрели три причины, которые могли бы вызвать уменьшение частоты моды Ge–Ge при уменьшении толщины слоя Ge: увеличение концентрации Si в КТ, уменьшение напряжений и влияние пространственного ограничения. Как показывает расчет напряжений в КТ Ge, деформация не зависит от размеров КТ

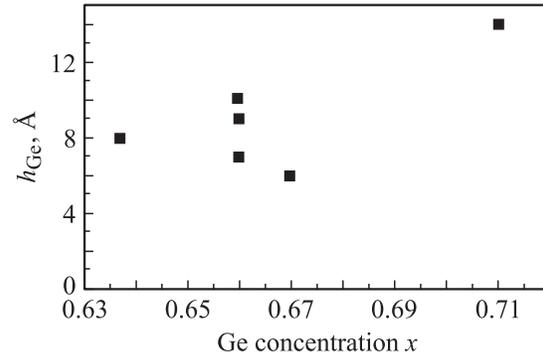


Рис. 8. Зависимость концентрации Ge в КТ ( $x$ ) от эффективной толщины нанесенного слоя Ge ( $h_{\text{Ge}}$ ).

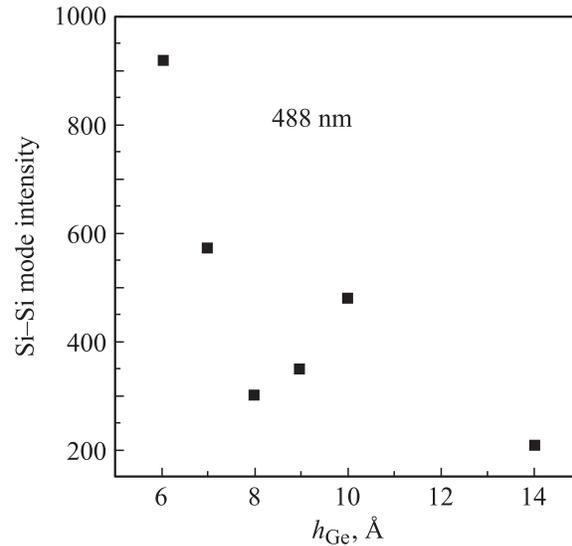


Рис. 9. Зависимость интенсивности моды Si–Si от эффективной толщины нанесенного слоя Ge при возбуждении Ar-лазером с  $\lambda = 488 \text{ nm}$ .

при сохранении их формы [16]. Следовательно, первые две причины нужно исключить. Остается связать это уменьшение с влиянием пространственного ограничения (confinement effect) на частоту фоновой моды в результате отрицательной дисперсии LO-моды Ge. Этот эффект начинает заметно проявляться при  $h_{\text{Ge}} \leq 10 \text{ \AA}$ . Чтобы подтвердить наши соображения, мы произвели оценку эффекта ограничения, аппроксимировав дисперсионную кривую LO-фононов Ge в интервале волновых векторов  $q/q_{\text{max}} = 0-1/2$  направления [100] [17] выражением вида

$$\omega = \omega_0[1 - \alpha(q/q_{\text{max}})^2],$$

где  $q_{\text{max}} = \pi/a_{\text{Ge}}$ ,  $a_{\text{Ge}}$  — постоянная решетки Ge. Получили величину  $\alpha = 8/15$ . Используя наши данные  $\omega_0 = 312 \text{ cm}^{-1}$  и величину сдвига частоты  $\Delta\omega = -10 \text{ cm}^{-1}$ , получим  $q/q_{\text{max}} = 0.245$ . Полагая  $q = \pi/d$ , где  $d$  — размер области ограничения, получим

$d = 23 \text{ \AA}$ . Эта величина близка к стороне куба  $\approx 24.3 \text{ \AA}$  с объемом, равным объему пирамиды с  $h = 6 \text{ \AA}$ ,  $l_1 = 60 \text{ \AA}$ ,  $l_2 = 120 \text{ \AA}$ .

Эффект конфинмента проявляется также в асимметричной форме линий мод Ge–Ge и Ge–Si (рис. 5 и 6): протяженный хвост со стороны низких частот и резкий порог со стороны высоких.

Мы проанализировали зависимость интенсивности моды Si–Si от толщины слоев Ge при возбуждении  $\text{Ar}^+$ -лазером с  $\lambda = 488 \text{ nm}$  (рис. 9). Из рисунка видно, что интенсивность линии при  $h_{\text{Ge}} = 10 \text{ \AA}$  в 2 раза больше, чем при  $h_{\text{Ge}} = 14 \text{ \AA}$ . Это связано, вероятно, с уменьшением поглощения возбуждающего света в слоях Ge при уменьшении толщины слоя Ge. Согласно оценкам [13], коэффициент поглощения в КТ Ge при энергии  $E = 2.54 \text{ eV}$  составляет  $\approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ; в объемном Ge коэффициент поглощения равен  $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Однако при дальнейшем уменьшении толщины слоя Ge (участок  $10\text{--}8 \text{ \AA}$ ) интенсивность моды Si–Si заметно уменьшается. Это немонотонное поведение интенсивности моды Si–Si при уменьшении  $h_{\text{Ge}}$  можно объяснить влиянием размерного ограничения на энергию экситонного перехода  $E_1$ , которая растет при уменьшении размера КТ германия. При уменьшении  $h_{\text{Ge}}$  связанное с ним поглощение должно монотонно уменьшаться. Однако при уменьшении  $h_{\text{Ge}}$  до значения  $8 \text{ \AA}$ , по-видимому, происходит переход энергии  $E_1$  через резонанс с энергией возбуждения, вследствие чего увеличивается поглощение на слоях Ge и, следовательно, уменьшается интенсивность рассеяния на моде Si–Si. При дальнейшем уменьшении толщины слоев Ge ( $h_{\text{Ge}} = 7$  и  $6 \text{ \AA}$ ) интенсивность рассеяния моды Si–Si резко возрастает, что свидетельствует об уменьшении поглощения в слоях Ge.

## 5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе проанализирована роль различных факторов в формировании спектров КРС структур Ge/Si с КТ германия: взаимодиффузии, упругих напряжений и пространственного ограничения. Показано, что Si диффундирует в КТ Ge не из покрываемого, а из покрывающего слоя Si через грани и ребра КТ, где упругие деформации и градиенты состава максимальны.

Обнаружено, что при уменьшении размеров КТ в диапазоне  $10\text{--}6 \text{ \AA}$  частота моды Ge–Ge уменьшается на  $10 \text{ cm}^{-1}$  в результате влияния эффекта пространственного ограничения на фононы. Показано, что спектр КРС для мод Ge–Ge и Ge–Si имеет резонансный характер в образцах с  $h_{\text{Ge}} = 10$  и  $9 \text{ \AA}$  при концентрации Si в КТ, равной  $\approx 35\%$ . Обнаружена немонотонная зависимость интенсивности моды Si–Si от толщины слоя Ge при возбуждении  $\text{Ar}^+$ -лазером с энергией  $2.54 \text{ eV}$ : интенсивность линии минимальна в тех образцах, в которых наблюдается резонансное рассеяние колебательных мод

Ge–Ge и Ge–Si, и максимальна в образцах с минимальной толщиной слоя Ge ( $7$  и  $6 \text{ \AA}$ ), что объясняется влиянием эффекта размерного квантования на электронный спектр  $E_1$ -экситона.

Для подготовки к публикации СТМ-изображений использовано бесплатное математическое обеспечение для зондовой микроскопии WSxM [18].

## Список литературы

- [1] T. Tokagahara, R. Takeda. Phys. Rev. B **46**, 15 578 (1992).
- [2] C.S. Peng, Q. Huang, W.Q. Cheng, J.M. Zhou. Phys. Rev. B **57**, 8805 (1998).
- [3] W.J. Brya. Solid State Commun. **12**, 253 (1973).
- [4] M.A. Renucci, J.B. Renucci, M. Cardona. In: Proc. of the 2nd Int. Conf. on light scattering in solids / Ed. M. Balkanski. Flammarion, Paris (1971). P. 326.
- [5] A.V. Kolobov, K. Morita, K.M. Itoh, E.E. Haller. Appl. Phys. Lett. **81**, 3855 (2002).
- [6] В.А. Володин, А.И. Якимов, А.В. Двуреченский, М.Д. Ефремов, А.И. Никифоров, Е.И. Гацкевич, Г.Д. Ивлев, Г.Ю. Михалев. ФТП **40**, 207 (2006).
- [7] S.H. Kwook, P.J. Yu, C.H. Tung, Y.H. Zhang, M.F. Li, C.S. Peng, J.M. Zhou. Phys. Rev. B **59**, 4980 (1999).
- [8] P.M. Mooney, F.H. Dacol, J.C. Tsang, J.O. Chu. Appl. Phys. Lett. **62**, 2069 (1993).
- [9] J.C. Tsang, S.S. Iyer, P. Purite, M. Copel. Phys. Rev. B **39**, 13 545 (1989).
- [10] P.H. Tan, K. Brunner, D. Bougearad, G. Abstreiter. Phys. Rev. B **68**, 125 302 (2003).
- [11] M.A. Renucci, J.B. Renucci, R. Zeyher, M. Cardona. Phys. Rev. B **10**, 4309 (1974).
- [12] U. Schmid, N.E. Christensen, M. Cardona. Phys. Rev. B **41**, 5919 (1990).
- [13] A.B. Talochkin, S.A. Teys, S.P. Suprun. Phys. Rev. B **72**, 115 416 (2005).
- [14] A.G. Milekhin, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S. Schulze, D.R.T. Zahn. Nanotechnology **13**, 55 (2002).
- [15] U. Denker, M. Stoffel, O.G. Schmidt. Phys. Rev. Lett. **90**, 196 102 (2003).
- [16] А.В. Ненашев, А.В. Двуреченский. ЖЭТФ **118**, 570 (2000).
- [17] B.N. Brockhouse, P.K. Ieyngar. Phys. Rev. **111**, 747 (1958).
- [18] Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro. Rev. Sci. Instrum. **78**, 013 705 (2007).