

Резонансное комбинационное рассеяние света в наноструктурах Ge, сформированных на подложке Si(111), покрытой ультратонким слоем SiO₂

© В.А. Володин[†], М.Д. Ефремов, А.И. Никифоров, Д.А. Орехов*, О.П. Пчеляков, В.В. Ульянов

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

* Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 18 ноября 2002 г. Принята к печати 31 января 2003 г.)

Наноструктуры германия, сформированные на поверхности Si с ориентацией (111), покрытой ультратонким слоем окисла, были исследованы с применением методики спектроскопии комбинационного рассеяния света. Для анализа экспериментальных данных проведены численные расчеты спектров для реальных островков, содержащих несколько сотен атомов германия. Обсуждены эффекты резонансного усиления интенсивности комбинационного рассеяния света в системе (наноструктура германия)–окисел–кремний и влияния латеральных размеров наноструктур на частоты локализованных в них фононов.

Интерес к исследованию кластеров узкозонных полупроводников в матрице широкозонного полупроводника обусловлен возможностью создания (используя явление самоорганизации) массивов квантовых точек, обладающих квазиатомарным электронным спектром [1]. Интерес исследователей в этой области стимулируется новыми электронными и, прежде всего, оптоэлектронными свойствами этих объектов. В последнее время ведутся поиски возможности использования наноструктур на основе наиболее широко распространенных материалов электроники — Ge и Si — для создания новых оптоэлектронных устройств. В связи с этим широко исследуется механизм формирования островков германия в кремнии Странского–Крастанова (работа [1] и ссылки в ней), а также сравнительно новые подходы, такие как формирование кластеров Ge при субмонослойном покрытии [2], управление зародышеобразованием островков путем введения различных примесей [1], рост германия на ультратонком окисле кремния [3–5]. Экспрессный и неразрушающий метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР, в англоязычной литературе — *Raman scattering*) является информативной методикой для исследования полупроводниковых нанобъектов. Подобно электронному спектру, фоннный спектр определяется как структурой нанобъектов, так и свойствами материала окружения [6].

Набор из 4 экспериментальных образцов был изготовлен с применением молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке Si с ориентацией (111). Сначала выращивался буферный слой Si при температуре 700°C толщиной 40 нм. В ростовой камере, при температуре 420°C, происходил рост окисла кремния с контролируемой толщиной (0.3 нм). Затем, при той же температуре, производился рост Ge со средней толщиной 2, 4, 6 и 8 бислоев (BL) — образцы 1, 2, 3 и 4 соответственно. Один бислой Ge содержит $1.56 \cdot 10^{15}$ атомов/см², а его

толщина составляет 3.27 Å. Формируемые островки Ge сверху закрывались слоем Si с толщиной 4 нм, температура роста — 420°C. Поверхность Si снова окислялась и на окисленную поверхность снова осаждался Ge. Для всех образцов было выращено 5 периодов подобной структуры, сверху образцы были закрыты защитным слоем кремния. Полученные образцы исследовались с применением спектроскопии КР. Спектры регистрировались при комнатной температуре на автоматизированной установке на базе спектрометра ДФС-52 (ЛОМО, Санкт-Петербург), с использованием линии Ar-лазера 514.5 нм (2.41 эВ). Была использована геометрия квазиобратного рассеяния, падающий и рассеянный свет были поляризованы в кристаллографической плоскости (111). Для анализа данных КР по структурным свойствам наноструктур Ge были проведены численные расчеты (в приближении Борна–фон-Кармана) собственных частот и собственных векторов колебаний в гетероструктурах Ge/Si, а также расчеты на основе полученных данных спектров КР по модели аддитивной поляризуемости связи Волькенштейна [7]. Расчеты проводились как для плоских гетероструктур (одномерная модель), так и для наноструктур Ge, окруженных Si (трехмерная модель).

На рис. 1 приведены спектры КР образцов 1–4 в области частот колебаний как связей Ge–Ge (~ 300 см⁻¹), так и связей Ge–Si (~ 400 см⁻¹). Для сравнения приведен спектр подложки Si(111), зарегистрированный в тех же условиях. В данном спектре видны особенности в районе 300 см⁻¹, связанные с двухфононным рассеянием на поперечных акустических (ТА) фононах в Si. В литературе отмечались трудности, связанные с анализом спектров КР квантовых точек Ge в Si из-за наличия данного пика от подложки [3,8]. В работе [8] сделан вывод, что использование фотонов с энергией 2.4 эВ наиболее предпочтительно для наблюдения пиков КР от Ge на фоне двухфононного рассеяния от подложки Si. Из экспериментальных спектров видно, что сигнал КР даже для образца 1 с наименьшим содержанием Ge

[†] E-mail: volodin@isp.nsc.ru

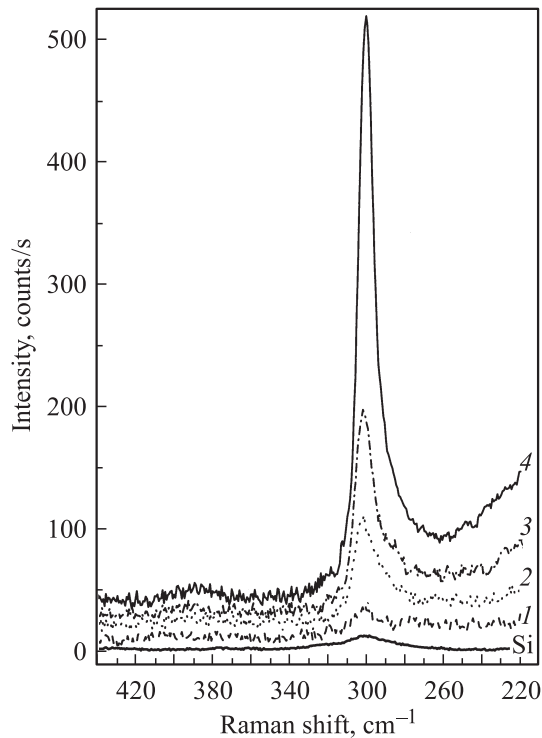


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света образцов с наноструктурами Ge (1–4) и подложки Si (жирная сплошная кривая). Номера кривых соответствуют номерам образцов с количеством слоев Ge: 1 — 2, 2 — 4, 3 — 6, 4 — 8.

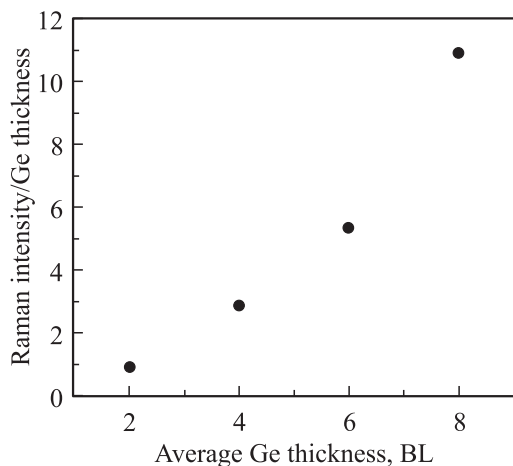


Рис. 2. Нормированная на количество Ge интенсивность комбинационного рассеяния света на колебаниях связей Ge–Ge в зависимости от средней толщины германия.

существенно превышает сигнал от подложки. Тем не менее для анализа интенсивности и положения экспериментальных пиков из них вычитался сигнал от подложки. Самый интенсивный пик в спектрах соответствует КР на локализованной моде 1-го порядка, низкоэнергетическое крыло обусловлено рассеянием на модах более высоких порядков. Из рис. 1 видно, что положение пика КР

от связей Ge–Ge практически не зависит от средней толщины Ge в образцах и составляет $301.5\text{--}302\text{ см}^{-1}$ для образцов 1–3 и 301 см^{-1} для образца 4. Для всех образцов практически не проявляются пики, связанные с КР на колебаниях связей Ge–Si. Интенсивность пиков КР от связей Ge–Ge значительно и непропорционально увеличивается с ростом средней толщины германия.

Нормированная на количество Ge интенсивность пика КР в зависимости от средней толщины Ge приведена на рис. 2. На оси ординат отложена интенсивность КР, нормированная на содержание германия в образцах. Видно, что нормированная интенсивность изменяется более чем на порядок в образце с 8 слоями Ge по сравнению с образцом с 2 слоями Ge. Такой рост может быть обусловлен только проявлением эффектов резонансного КР. Действительно, в спектрах фотолюминесценции наноструктур Ge, выращенных на тонких слоях оксида кремния, проявляется пик с максимумом в районе 2.4 эВ, связанный, по-видимому, с наличием электронных состояний на гетерогранице Ge–(ультратонкий GeO₂)–Si [3]. Сечение КР вычисляется суммированием по всем возможным промежуточным (виртуальным) состояниям. Рождение или поглощение фонона виртуальной электронно-дырочной парой происходит в силу электрон-фононного взаимодействия между ними [9], и дифференциальное сечение рассеяния определяется следующим выражением:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{\omega_2}{c}\right)^4 \frac{\omega_2}{\omega_1} V^2 \times \sum_{i,f} P(E_i) \delta\left(\frac{E_i - E_f}{\hbar} - \omega\right) |\hat{e}_\mu^2 \langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle \hat{e}_\nu^1|^2,$$

где ω_1 и ω_2 — частоты падающего и рассеянного света соответственно, $\omega = (\omega_1 - \omega_2)$ — частота рассеиваемого возбуждения, V — объем рассеяния, E_i, E_f — начальная и конечная энергия кристалла, $P(E_i)$ — вероятность нахождения кристалла в соответствующем начальном состоянии по числам заполнения фонона, $\mathbf{e}^1, \mathbf{e}^2$ — единичные векторы поляризации для падающих и рассеянных фотонов. Вероятность перехода $|\langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle|$ суммируется по всем возможным виртуальным состояниям, вклад резонансной (первый член) и нерезонансной (второй член) компонент равен [9]

$$\left(\frac{e^2}{m^2\omega_2^2 V}\right) \left\{ \sum_b \left[\frac{\langle f | p_\mu(k_2) | b \rangle \langle b | p_\nu(-k_1) | i \rangle}{E_b - E_i - \hbar\omega_1} + \frac{\langle f | p_\nu(-k_1) | b \rangle \langle b | p_\mu(k_2) | i \rangle}{E_b - E_i + \hbar\omega_2} \right] \right\},$$

где E_b — энергия промежуточного (виртуального) состояния кристалла, k_1 и k_2 — волновые вектора поглощаемого и испускаемого фотонов. Если разложить матричные элементы в числителе резонансного члена до 1-го порядка по смещению ионов в теории возмущений,

то, для вероятности резонансного рассеяния, получим выражение ([10], с. 145)

$$I_{\text{res}} \propto \left\{ \sum_{b,i} M_{b0} \times M_{i0} \left[\frac{\langle n_0 + 1 | R_{\xi} | n_0 \rangle \langle b | H_{ev} | i \rangle}{(E_b - E_i - \hbar\omega_1)(E_b - E_i - \hbar\omega_2)} \right] \right\},$$

где H_{ev} — гамильтониан электрон-фононного взаимодействия, n_0 — число заполнения для фонона, R_{ξ} — обобщенные смещения атомов (волновая функция фонона), M_{b0} и M_{i0} — матричные элементы кристалла для дипольных переходов. Если энергия поглощаемого (ω_1) либо испускаемого (ω_2) фотона совпадает с энергией реального электронного перехода, то возникает соответственно „входной“ либо „выходной“ резонанс.

Следует отметить, что в работе [11] на подобных структурах наблюдался сигнал фотолюминесценции (ФЛ) в зеленой области спектра. Вид спектра сильно зависел от длины волны возбуждающего света. На наших структурах также наблюдался пик ФЛ в области 2.4 эВ при возбуждении азотным лазером (3.68 эВ). В объемном Ge из прямых переходов к данному участку спектра ближе всего переход $L_1-L'_3$ (2.1 эВ, [12], с. 38) между легкими и тяжелыми дырками в точке L зоны Бриллюэна. Из-за квантово-размерного эффекта энергия данного перехода может возрасти. В работе [11] излучательные переходы в зеленой области спектрального диапазона приписывались переходам между локализованными дырочными состояниями в квантовых точках Ge и электронными состояниями в тонком окисле кремния. Предположения о наличии реального, и по всей вероятности прямого, перехода в районе 2.4 эВ косвенно подтверждаются также данными, приведенными на рис. 3, где представлена интенсивность сигнала КР от оптических фононов в Si для образцов 4, 1 и для подложки Si. Видно некоторое уменьшение сигнала для образца 1 (2 бислоя Ge) и пятикратное уменьшение для образца 4 (8 бислоев Ge). Данный эффект может быть обусловлен сильным поглощением как падающих фотонов с энергией 2.41 эВ, так и неупруго рассеянных фотонов на LO- и TO-фононах Si с энергией 2.34 эВ в последнем образце. По-видимому, в последнем случае свет практически не доходит до подложки, а почти полностью поглощается в гетероструктуре, толщина которой составляет всего 32 нм. В монокристаллическом Si, в силу непрямого характера перехода, длина поглощения света с энергией 2.4 эВ составляет приблизительно 700 нм [12], и сильное поглощение в образце 4 может быть связано с наличием прямых переходов в зеленой области спектра. Следует отметить, что в объемном Ge длина поглощения на той же длине волны составляет 17 нм [12], а интегральное содержание Ge в образце 4 достигает 12 нм, так что количественный анализ вклада в интегральное поглощение света центров, возникающих на гетерогранице Ge-окисел [3], затруднен. Из рис. 3 видно также смещение в сторону меньших частот пика КР от Si в образце 4, вызванное наличием механических напряжений растяжения. Рассчитанные по смещению

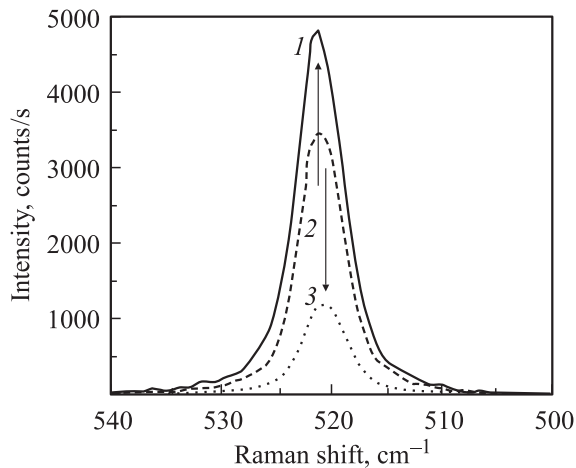


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света образцов 1 (кривая 2) и 4 (кривая 3) с наноструктурами Ge и подложки Si (кривая 1) в области колебаний связей Si–Si. Количество бислоев Ge: 2 — 2, 3 — 8.

средние механические напряжения в слоях кремния составляют 1 кбар ($\sim 1.0 \cdot 10^5$ кг/с²м), локальные же напряжения могут быть значительно больше.

Как уже отмечалось выше, для анализа структуры формируемых наноструктур Ge из экспериментальных спектров КР было проведено численное моделирование спектров. Константы жесткости связей для германия в модели Борна–фон-Кармана были определены из аппроксимации вычисляемой дисперсии фононов в объемном материале к экспериментальным данным, полученным из данных по рассеянию медленных нейтронов [13]. Так как дисперсии фононов для Ge и Si очень похожи, для построения гетероструктур Ge/Si использовался метод массозамещения. Некоторые аспекты расчетов приведены в работах [14,15]. Отношение производных поляризуемости связей для Ge и Si было определено из нормированных на рассеивающий объем соотношений интенсивностей КР для объемных Ge и Si. Рассчитанные спектры приведены на рис. 4. Для плоской гетероструктуры с толщиной Ge в 2 бислоя рассчитанная частота основной локализованной моды оптических колебаний составляет 289 см^{-1} , а в эксперименте наблюдается пик с положением 302 см^{-1} . Известно, что механические напряжения сжатия могут приводить к увеличению частоты колебаний связей Ge–Ge. Для локализованных продольных оптических (LO) фононов сдвиг при существующих в системе рассогласований постоянных решетки в 4.2% может достигать 17 см^{-1} [16,17]. Для поперечных оптических (ТО) фононов, согласно оценкам, он будет составлять 12 см^{-1} . Однако если бы наблюдаемый в эксперименте пик был обусловлен рассеянием на TO-фононах в напряженном слое Ge толщиной в 2 бислоя, то в спектре должны проявляться также пики, соответствующие рассеянию на колебаниях связей Si–Ge. В этом случае половина

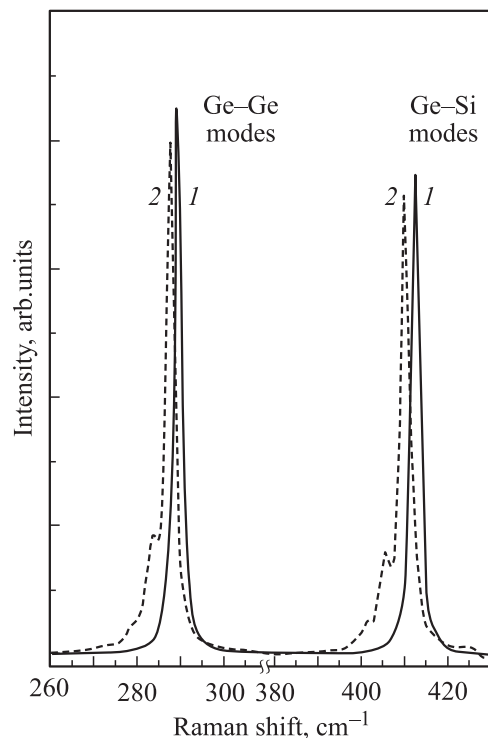


Рис. 4. Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния света плоского слоя (1) и наноструктуры Ge (2) с 2 бислоями Ge.

атомов германия связана с кремнием, и, как и показали расчеты, интенсивности пиков Ge–Ge и Ge–Si должны быть равны. В эксперименте пики КР на колебаниях Ge–Si практически не наблюдаются, значит, доля граничных атомов Ge мала, т.е. Ge формирует наноструктуры с резкой гетерограницей без переходного слоя из твердого раствора, и взаимное растворение Si и Ge в этих структурах пренебрежимо мало. Следует также отметить, что в случае резонансного КР правила отбора по симметрии могут измениться, что также может сказаться на соотношении интенсивностей пиков КР на колебаниях связей Ge–Ge и Ge–Si. По литературным данным, полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии [3], размеры этих островков составляют до 2.5 нм в высоту и 5–7 нм в диаметре [3–5,11]. Для такой толщины эффекты сдвига частот фононов, локализованных в Ge, малы, и их частота близка к частоте фононов в объемном материале. Тогда можно предположить, что средние механические напряжения в островках значительно релаксированы, а локальные механические напряжения проявляются в наличии высокочастотного плеча (310–315 см⁻¹) в экспериментальных пиках (рис. 1).

Чтобы определить влияние ограничения островков по латеральным размерам были проведены расчеты фононных спектров и спектров КР окруженных кремнием островков Ge в рамках трехмерной модели. Присутствие

на одной из границ островков ультратонкого слоя окисла (примерно 3 Å) не учитывалось. Расчеты проводились для островков треугольной формы, что отражает симметрию поверхности (111). На рис. 4 представлен рассчитанный спектр островка высотой в 2 бислоя и с латеральным размером 3.2 нм (размер элементарной ячейки в этом случае составлял 1200 атомов Ge и Si). Видно, что локализация в латеральном направлении для такого размера привела к сдвигу в низкочастотную область основной локализованной моды на 1.6 см⁻¹. При больших латеральных размерах островка данный эффект будет еще меньше. Можно предположить, что латеральные размеры реальных наноструктур Ge, по крайней мере больше 3 нм, что соответствует известным литературным данным [3–5].

Таким образом, из анализа спектров КР можно предположить, что уже при покрытии в 2 бислоя Ge образует на окисленной поверхности Si(111) наноструктуры без смачивающего слоя. Средние упругие напряжения в островках значительно релаксированы. Обнаружено резонансное усиление интенсивности КР в системе ⟨Ge наноструктура⟩–окисел–Si, что, по-видимому, связано с наличием в ней электронных состояний с энергией прямого оптического перехода около 2.4 эВ. Предположительно, это переход между локализованными состояниями дырок в германиевых островках и электронными состояниями на границе Ge–окисел.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 00-02-18012) и Комиссии РАН по работе с молодежью (грант № 60 6-го конкурса–экспертизы молодежных проектов).

Авторы признательны В.А. Сачкову за интерес к работе и ценные замечания. Один из авторов (В.А. Володин) благодарен Ученому совету ИФП СО РАН за поддержку данных исследований, выразившуюся в присуждении ему стипендии ИФП СО РАН для молодых ученых.

Список литературы

- [1] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский и др. ФТП, **34**, 1281 (2000).
- [2] N.D. Zakharov, G.E. Cirlin, P. Werner et al. Proc. 9th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology (St. Petersburg, Russia, 2001) p. 21.
- [3] A.V. Kolobov, A.A. Shklyayev, H. Oyanagy et al. Appl. Phys. Lett., **78**, 2563 (2001).
- [4] A.A. Shklyayev, M. Shibata, M. Ichikawa. Phys. Rev. B, **62**, 1540 (2000).
- [5] A.A. Shklyayev, M. Shibata, M. Ichikawa. J. Appl. Phys., **88**, 1397 (2000).
- [6] *Light Scattering in Solids V Superlattices and Other Microstructures*, ed. by M. Cardona, G. Güntherodt (Berlin, Springer Verlag, 1989).
- [7] М. Волькенштейн. ДАН СССР, **32**, 185 (1941).
- [8] A.V. Kolobov. J. Appl. Phys., **87**, 2926 (2000).
- [9] *Рассеяние света в твердых телах: проблемы прикладной физики* (М., Мир, 1979). [Пер. с англ.: *Light Scattering in Solids*, ed. by M. Cardona (Berlin, Springer Verlag, 1975)].

- [10] *Рассеяние света в твердых телах*: выпуск II (М., Мир, 1982). [Пер. с англ.: *Light Scattering in Solids II. Basic Concepts and Instrumentation*, ed. by M. Cardona, G. Günterodt (Berlin, Springer Verlag, 1982)].
- [11] A.A. Shklyuev, M. Ichikawa. Surf. Sci. (2002) to be published.
- [12] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [13] G. Nelin, G. Nilsson. Phys. Rev. B, **5**, 3151 (1972).
- [14] М.Д. Ефремов, В.А. Володин, В.А. Сачков и др. Письма ЖЭТФ, **70**, 73 (1999).
- [15] В.А. Сачков, В.В. Болотов, В.А. Володин, М.Д. Ефремов. *Фононы в структурах на основе GaAs и AlAs: численное моделирование и эксперимент*. Препринт ИМСЭ СО РАН 2000-01.
- [16] F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollak, M. Cardona. Phys. Rev. B, **5**, 580 (1972).
- [17] А.Г. Милехин, А.И. Никифоров, О.П. Пчеляков и др. Письма ЖЭТФ, **73**, 521 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

Resonance Raman scattering in Ge nanoislands grown on an Si(111) substrate with ultrathin SiO₂ coating

*V.A. Volodin, M.D. Efremov, A.I. Nikiforov,
D.A. Orekhov*, O.P. Pchelyakov, V.V. Ulyanov*

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia
* Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Ge nanoislands grown on Si(111) substrate with ultrathin SiO₂ layer were studied using Raman spectroscopy. Comparative analysis of the experimental Raman spectra and the calculated ones was carried out in 3D model for the Ge nanoislands containing up to several hundreds atoms. The influence of resonance effects and those of lateral island size on Raman scattering of system Ge-nanoislands/oxide/silicon were discussed.