

## Резонансное комбинационное рассеяние света напряженными и релаксированными Ge-квантовыми точками

© А.Г. Милехин, А.И. Никифоров, М.Ю. Ладанов, О.П. Пчеляков, Ш. Шульце\*, Д.Р.Т. Цан\*

Институт физики полупроводников Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

\* Технический университет,

Д-09107 Кемниц, Германия

E-mail: milekhin@thermo.isp.nsc.ru

Представлены результаты исследований фундаментальных колебаний в структурах Ge/Si с напряженными и релаксированными квантовыми точками Ge, выполненных с помощью резонансного комбинационного рассеяния света. Самоорганизованные напряженные квантовые точки Ge/Si выращены в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si, ориентированных в направлении (001). Выращивание ультратонкого слоя оксида кремния до нанесения слоя Ge позволяло формировать релаксированные квантовые точки Ge.

Резонансное комбинационное рассеяние света, селективное по размеру квантовых точек, позволило однозначно идентифицировать линию вблизи  $300\text{ см}^{-1}$ , обусловленную оптическими фононами, локализованными в релаксированных квантовых точках Ge. Изучено влияние эффектов локализации и механических напряжений на колебательный спектр структур с квантовыми точками Ge.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17746) и ИНТАС (грант N 01-0444).

Трехмерная локализация носителей заряда в квантовых точках (КТ) и, как следствие, атомно-подобный электронный спектр таких структур определяют их электронные и оптические свойства, существенно отличающиеся от объемных. Выполнено множество экспериментов, выявивших интересные свойства таких объектов, позволяющие применять их для создания устройств микроэлектроники, оптоэлектроники с улучшенными характеристиками. Наноструктуры Ge/Si и Ge/SiO<sub>2</sub> вызывают особый интерес в связи с их потенциальным приборным применением и вследствие их возможной интеграции в современную кремниевую технологию. Существует ряд методов создания структур с КТ, однако наибольший прогресс был достигнут при реализации самоорганизованного роста наноструктур в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Этот подход базируется на ростовом режиме Странского–Крастанова, при котором нанесение материала с параметром решетки, существенно отличающимся от параметра решетки на подложке, приводит к формированию массива напряженных островков нанометрового размера. Недавно самоорганизованный рост был использован для формирования релаксированных КТ. Обнаружено, что для системы Ge/Si нанесение промежуточного слоя оксида кремния нанометровой толщины перед эпитаксией слоя Ge приводит к образованию релаксированных КТ Ge размером менее 7 nm [1]. Недавно было показано, что спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), являясь неразрушающим, экспрессным методом, позволяет получить информацию о структурных параметрах КТ (дисперсии размеров и состава КТ, встроенных механических напряжениях).

В настоящей работе представлены результаты исследования колебательного спектра самоорганизованных

структур, содержащих напряженные и релаксированные КТ Ge, методом резонансного КРС.

Структуры с КТ Ge были выращены методом МЛЭ слоев Ge и Si на подложках Si, ориентированных в направлении (001), структуры Ge/Si с напряженными КТ Ge — в ростовом режиме Странского–Крастанова. Температура роста слоя Si составляла 800 и 500°C до и после осаждения Ge соответственно. Слои КТ Ge выращивались при температуре 300°C. Контроль толщины и структуры полученных пленок осуществлялся по картине дифракции быстрых электронов на отражение. Исследованные образцы состояли из десяти пар слоев Ge и Si с номинальной толщиной  $d_{\text{Ge}} = 1.4\text{ nm}$  и  $d_{\text{Si}} = 37\text{ nm}$ . Как было показано ранее [2], перемещение атомов Si и Ge для таких толщин слоев незначительное.

Структуры со релаксированными КТ Ge были выращены при температуре подложки 600°C на слое оксида кремния, предварительно сформированном на подложке Si непосредственно в ростовой камере при 500°C и давлении кислорода  $2 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$ . Были получены два образца с номинальной толщиной слоя Ge 1 и 2 nm. Для предотвращения окисления КТ на поверхности образца наносился слой аморфного кремния толщиной 10 nm.

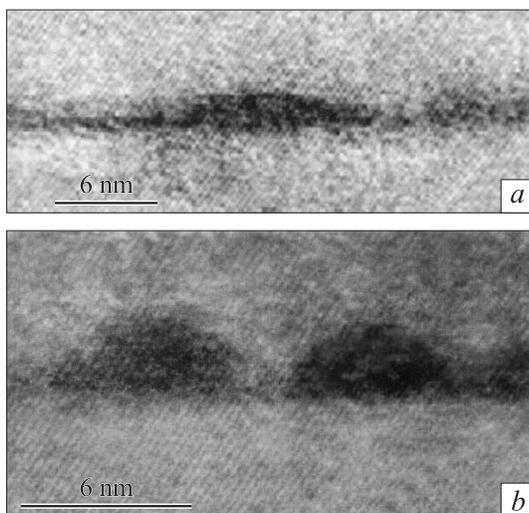
Эксперименты по КРС были выполнены в геометриях рассеяния  $z(x, x)\bar{z}$  и  $z(x, y)\bar{z}$ , где  $x$ ,  $y$ ,  $z$  направлены вдоль кристаллографических осей [100], [010], [001]. В качестве источников возбуждения использовались лазеры  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Kr}^+$  и He–Ne, имеющие линии генерации в диапазоне 676.4–457.9 nm (1.83–2.71 eV). Рассеянный свет регистрировался в геометрии обратного рассеяния с помощью тройного монохроматора Dilor 800-XY, снабженного CCD-камерой для многоканального детектирования. Спектральное разрешение составляло  $1.5\text{ см}^{-1}$ .

## Результаты и обсуждение

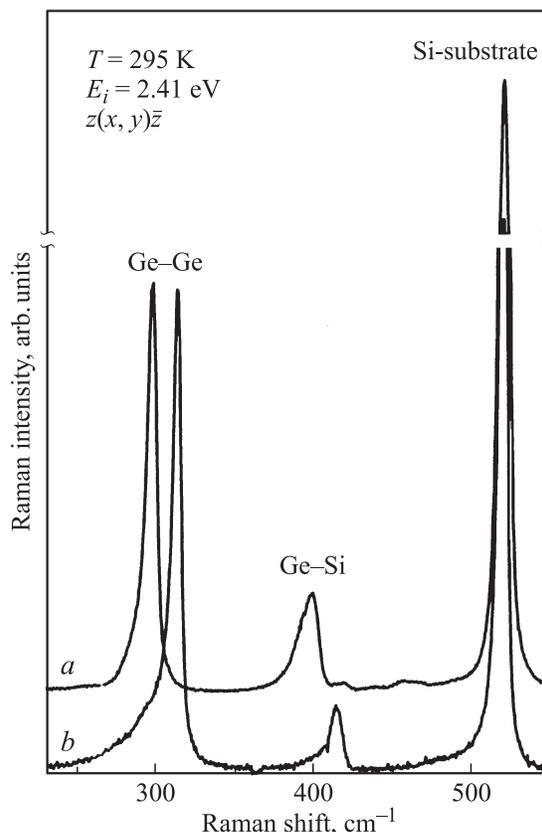
Структурные параметры КТ Ge были получены с помощью экспериментов по просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения поперечного среза. На рис. 1 приведены изображения образцов с атомарным разрешением, содержащих напряженные и расслабированные КТ. Согласно данным электронной микроскопии, КТ Ge/Si являются типичными „hut“-кластерами, размер основания и высота которых составляют соответственно 15 и 1.5–2 nm. Плотность КТ соответствует  $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , а однородность — 20%. КТ Ge, выращенные на поверхности оксида кремния, имеют форму, близкую к полусфере с размером основания 4–6 nm и высотой 3–4 nm. Плотность КТ составляет величину порядка  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . На основании экспериментов по электронной микроскопии установлено, что помимо КТ Ge формируются островки Ge больших размеров (100–200 nm) плотностью  $7.3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ .

Спектры расслабированных и напряженных КТ Ge показаны на рис. 2. Интенсивный пик, наблюдаемый на частоте  $297 \text{ cm}^{-1}$  в спектре структур со расслабированными КТ, соответствует КРС оптическими фононами, локализованными в КТ. В спектре КРС структур Ge/Si наблюдается линия КРС на частоте  $315 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей частоте LO-фонона в псевдоморфных КТ Ge [3]. Особенности вблизи  $400$  и  $520 \text{ cm}^{-1}$  обусловлены соответственно колебательными модами Ge–Si и фононами Si вследствие рассеяния света подложкой.

Как уже обсуждалось ранее в литературе [4], в спектрах КРС монокристаллического кремния, ориентированного в направлении (001), наблюдается максимум вблизи  $300 \text{ cm}^{-1}$  вследствие КРС второго порядка поперечными акустическими фононами X и/или  $\Sigma$  точек зоны Бриллюэна, что может привести к ошибочной интерпре-



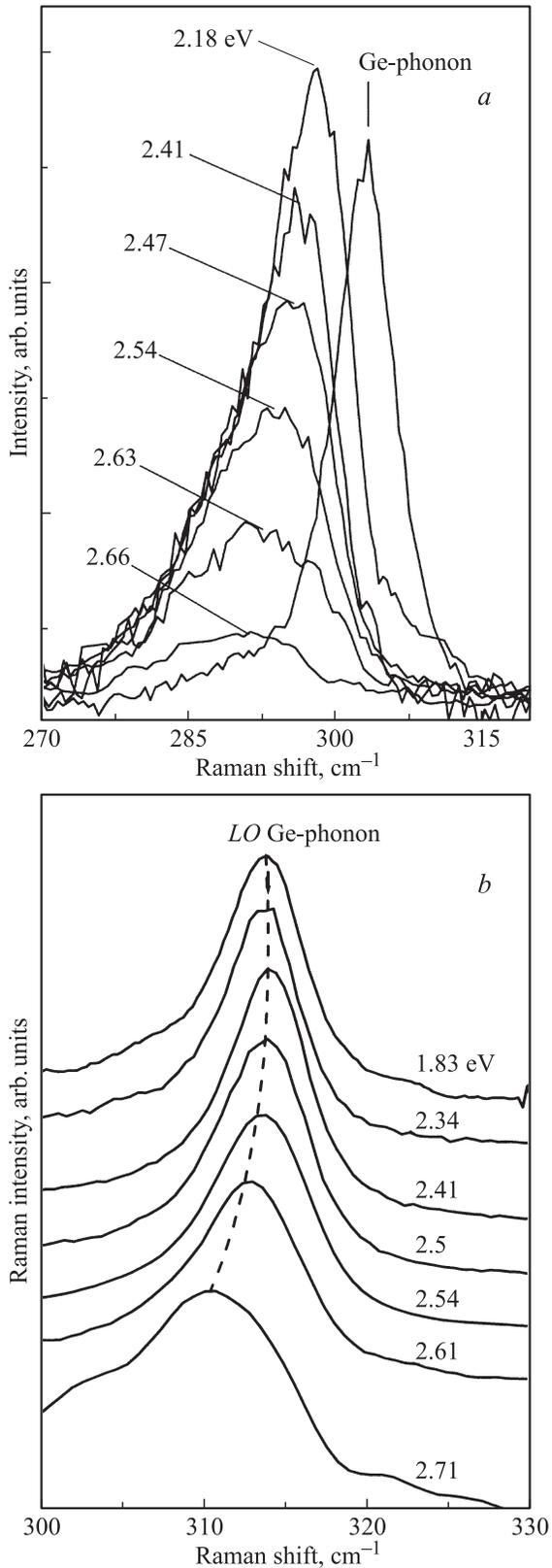
**Рис. 1.** Изображения поперечного среза, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. *a* — слой напряженных КТ Ge/Si, *b* — слой расслабированных КТ Ge.



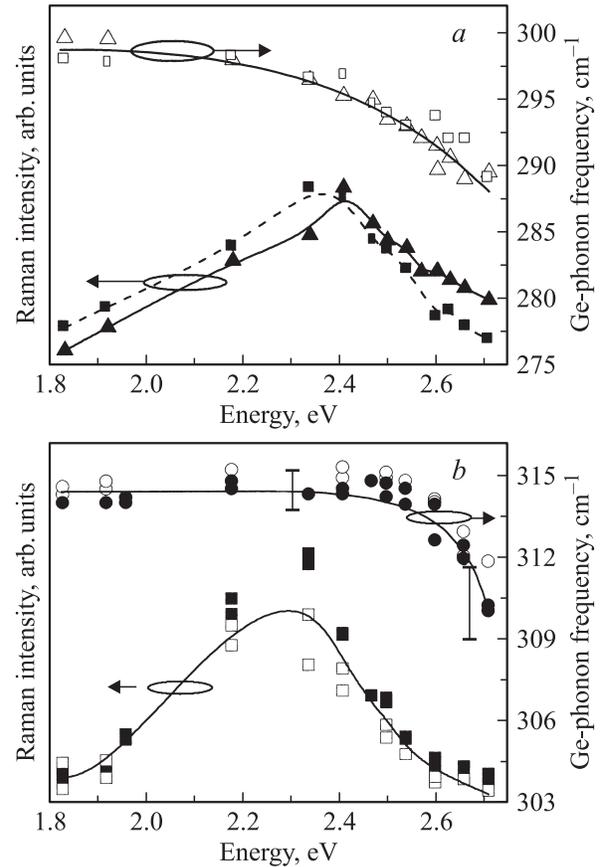
**Рис. 2.** Спектры КРС структур с КТ Ge, выращенных на тонком слое оксида кремния (*a*) и на слое Si (*b*).

тации спектров КРС наноструктур Ge/Si, содержащих расслабированные КТ Ge. С другой стороны, необходимо различать влияние механических напряжений в структурах с напряженными КТ Ge и эффекта локализации фононов на частоту линии КРС фононами Ge. Локализация фононов вызывает низкочастотный сдвиг положения линии оптического фонона Ge относительно его объемного значения, в то время как механические напряжения в КТ приводят к высокочастотному сдвигу. Одним из возможных путей разделения вкладов в КРС КТ Ge и подложкой Si, определения механических напряжений в КТ и роли эффекта локализации является анализ спектров резонансного КРС.

На рис. 3 представлены спектры КРС, измеренные при различной энергии возбуждения в геометрии рассеяния  $z(x, y)\bar{z}$ . Из рисунка видно, что положение линии Ge-фонона КТ сдвигается в область низких частот при увеличении энергии возбуждения лазера, а сама линия уширяется. Такой сдвиг не может быть объяснен изменением напряженного состояния в КТ различного размера, поскольку величина механических напряжений не зависит от размера КТ [5]. Вклад механических напряжений может быть полностью исключен в экспериментах по КРС в резонансных условиях структур со расслабированными КТ.



**Рис. 3.** Спектры КРС релаксированных (а) и напряженных (б) структур с КТ Ge (номинальная толщина слоя Ge 1 nm), измеренные в геометрии рассеяния  $z(x, y)\bar{z}$  при различной энергии возбуждения. Частотное положение линии оптических фононов объемного Ge показано вертикальной линией.



**Рис. 4.** Зависимости интенсивности КРС и частоты оптических фононов Ge от энергии возбуждения для структур с КТ Ge с номинальной толщиной слоя Ge 1 nm (квадраты) и 2 nm (треугольники), выращенных на тонком слое оксида кремния, в геометрии рассеяния  $z(x, y)\bar{z}$  (а) и для структур Ge/Si в геометрии  $z(x, y)\bar{z}$  (светлые символы) и  $z(x, x)\bar{z}$  (темные символы) (б).

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности КРС и частоты  $LO$ -фонона в КТ Ge от энергии возбуждения, полученные на основе данных рис. 3. Зависимости интенсивности и частотного положения линии КРС от энергии возбуждения позволяют сделать однозначный вывод о природе пика КРС. Частотное положение линии оптических фононов ( $315 \text{ cm}^{-1}$ ), локализованных в „hut“-кластерах в нерезонансных условиях (1.83 eV), соответствует псевдоморфному состоянию Ge, в то время как частота оптических фононов в релаксированных КТ Ge ( $300 \text{ cm}^{-1}$ ) совпадает с частотой оптических фононов в объемном Ge. Положение линии оптических фононов, локализованных в КТ Ge, сдвигается в область низких частот при увеличении энергии возбуждения от 2.5 до 2.7 eV. Этот сдвиг составляет 4–5 и  $10 \text{ cm}^{-1}$  для структур с напряженными и релаксированными КТ Ge соответственно и указывает на наличие распределения КТ по размерам.

Зависимость интенсивности КРС от энергии возбуждения обнаруживает максимум вблизи 2.2–2.4 eV. Боль-

шое уширение резонансного пика (0.4 eV) может быть объяснено вкладом нескольких резонансов. Максимум интенсивности для релаксированных КТ при 2.35 eV (при номинальной толщине Ge 1 nm) соответствует  $E_0$  резонансу в КТ Ge. Энергия  $E_0$  резонанса в объемном германии составляет 0.9 eV, в то время как в КТ Ge она достигает значения 2.5 eV вследствие эффекта локализации [6]. При большей номинальной толщине слоя Ge (2 nm) положение максимума сдвигается в область высоких энергий (2.42 eV), что указывает на формирование КТ Ge меньшего размера. Особенность, наблюдаемая при 2.2 eV, по всей видимости, обусловлена переходом  $E_1$  в релаксированных КТ.

В напряженных КТ Ge максимум зависимости близок к резонансу при 2.34 eV, наблюдаемому в [7], и обусловлен переходом  $E_1$ . Вследствие двуосного напряжения сжатия энергия перехода  $E_1$  увеличивается на 0.16 eV по сравнению с его объемным значением (2.23 eV). Вклады в резонансный профиль КРС могут вносить также резонансы  $E_0$  в смачивающем слое Ge (2.0–2.2 eV) и в КТ Ge (2.4–2.6 eV), что приводит к уширению особенности.

Интенсивность КРС для КТ малого размера, в которых электронные состояния имеют большую энергию, возрастает при достижении энергией возбуждения лазера значения резонанса  $E_0$ . Поскольку КТ распределены по размерам, в нерезонансных условиях наиболее вероятно, что именно точки большого размера, для которых эффект локализации пренебрежимо мал, вносят наибольший вклад в процесс КРС. При увеличении энергии возбуждения (выше 2.3 eV) точки малого размера оказываются вовлеченными в процесс КРС. В этих точках оказывается существенным и эффект локализации оптических фононов, который проявляется в уменьшении частоты оптических фононов, наблюдаемых в спектрах КРС. Для релаксированных КТ этот сдвиг превышает соответствующее значение, характерное для структур с напряженными КТ, что свидетельствует о меньшем размере релаксированных КТ.

Используя значения частот оптических фононов, можно определить средний размер КТ Ge, участвующих в процессе КРС. Как показано в работе [6], оптические фононы Ge упруго отражаются на гетерогранице Ge/Si граней и основания пирамидальной КТ, образуя резонатор. Известное дисперсионное соотношение для оптических фононов Ge позволяет получить волновой вектор локализованных в таком резонаторе фононов  $q = (0.25 \pm 0.05)/a$ . Для первой оптической моды, локализованной в КТ Ge, выполняется соотношение  $2h \cos \alpha = \pi/q$ , где  $h$  и  $\alpha$  — соответственно высота КТ и угол между основанием и гранью пирамиды. Высота КТ, определенная из этого соотношения, составляет  $0.9 \pm 0.2$  nm. Таким образом, КТ Ge, принимающая участие в КРС при 2.71 eV, имеет высоту 0.7 nm и размер основания 9 nm.

Средний размер релаксированных КТ Ge, участвующих в процессе КРС, оценивался в предположении, что КТ имеют сферическую форму. Использована феноменологическая модель [8], позволяющая рассчитать спектр КРС сферическими КТ разного размера в области оптических фононов. Из сравнения частотного положения и полуширины линии КРС оптическими фононами в рассчитанных и экспериментальных спектрах определен средний размер КТ. Средний размер КТ, вносящих преимущественный вклад в спектры КРС, записанные при энергии возбуждения 2.18, 2.41, 2.47, 2.54, 2.63 и 2.66 eV, составляет 7.5, 5.4, 3, 2.2 и 2 nm соответственно.

Таким образом, методом МЛЭ выращены структуры с напряженными и релаксированными КТ Ge. Форма и размер КТ определены с помощью экспериментов по высокоразрешающей электронной микроскопии и спектроскопии КРС. Резонансное КРС (избирательное по размеру КТ) позволяет однозначно идентифицировать линии КРС, обусловленные оптическими фононами Ge, и изучить влияние эффекта локализации и механических напряжений на колебательный спектр структур с КТ.

## Список литературы

- [1] A.A. Shklyaev, M. Shibata, M. Ichikawa. Phys. Rev. B **62**, 1340 (2000).
- [2] A.G. Milekhin, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S. Schulze, D.R.T. Zahn. Eur. Phys. J. B **16**, 355 (2002).
- [3] A. Milekhin, S. Schulze, D.R.T. Zahn, N. Stepina, A. Yakimov, A. Nikiforov. Appl. Surf. Sci. **175–176**, 629 (2001).
- [4] A.V. Kolobov. J. Appl. Phys. **87**, 2926 (2000).
- [5] A.V. Nenashev, A.V. Dvurechensky. JETP **91**, 497 (2000).
- [6] A.B. Talochkin, V.A. Markov, A.I. Nikiforov, S.A. Teys. JETP Lett. **70**, 288 (1999).
- [7] C.H. Kwok, P.Y. Yu, C.H. Tung, Y.H. Zhang, M.F. Li, C.S. Peng, J.M. Zhou. Phys. Rev. B **59**, 4980 (1999).
- [8] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. Solid State Commun. **58**, 739 (1986).