

## Релаксация механических напряжений в массиве квантовых точек Ge, полученных в Si

А. Б. Талочкин<sup>1)</sup>, В. А. Марков, В. И. Машанов

Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 16 июля 2007 г.

Исследовано комбинационное рассеяние света (КРС) на оптических фонах в Si/Ge/Si структурах с квантовыми точками (QD) Ge, выращенными с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии в области низких температур 200–300 °С. Получено псевдоморфное состояние массива QD Ge к Si матрице с идеально резкой границей раздела. В спектрах КРС обнаружены особенности, связанные с неупругой релаксацией механических напряжений. Выделены два механизма релаксации напряжений. Показано, что в результате неоднородного характера релаксации спектр электронных состояний массива значительно отличается от набора дискретных уровней отдельной QD.

PACS: 73.21.La

Полупроводниковые квантовые точки (QD) привлекают большое внимание как искусственный объект с атомно-подобным спектром электронных состояний [1]. Одним из способов получения двумерного массива QD является самосогласованный рост в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [2]. Механические напряжения играют ключевую роль для систем с рассогласованием решеток (Si–Ge, GaAs–InAs и др.), определяя не только механизм самоорганизации островков, но и положение уровней энергии QD. Так, разрыв потолков валентных зон Si и Ge  $E_v = 0.84$  эВ для псевдоморфного состояния Ge к Si и уменьшается на 0.3 эВ в случае полной релаксации напряжений [3, 4]. Величина напряжений обычно определяется по положению линии оптического фона, наблюдаемой в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС). В многочисленных экспериментах за последние 10 лет исследовались в основном спектры Ge QD, полученные в Si при достаточно высокой температуре роста  $T_s = 400–600$  °С [5]. Для этого диапазона температур взаимная диффузия компонентов и, как следствие, перемешивание Ge–Si границы раздела оказываются существенными [6]. В результате образуется твердый раствор Ge:Si, фоновые линии которого имеют полуширину, значительно (на порядок и более) превышающую полуширину фоновой линии объемного Ge. Это уширение маскирует распределение напряжений в массиве QD и не позволяет изучать особенности и механизмы релаксации напряжений.

В данной работе нами исследованы спектры КРС Si/Ge/Si (100) структур с QD Ge, полученных с по-

мощью МЛЭ. При получении QD температура роста варьировалась в диапазоне  $T_s = 300–200$  °С, а эффективная толщина слоя Ge изменялась от 4 ml до 15 ml (ml – моноатомный слой, 1ml эквивалентен 1.4 Å). Варьирование этих параметров роста позволило получить массив QD Ge в псевдоморфном состоянии к Si с идеально-резкой границей раздела Ge/Si, а также наблюдать релаксацию напряжений в массиве QD, которая, как оказалось, имеет неоднородный характер и приводит к появлению распределения QD по величине остаточных механических напряжений.

Si/Ge/Si структуры выращивались в МЛЭ установке на подложках Si (100). После предварительной стандартной химической обработки подложки помещались в ростовую камеру, где проводилась их очистка при температуре 800 °С в слабом потоке Si в течение 15 мин. Затем выращивался буферный слой Si толщиной 1000 Å. Осаждение Ge проводилось при температуре подложки в диапазоне 300–200 °С со скоростью 5 Å/мин. В процессе роста Ge наблюдалось до 4 осцилляций интенсивности зеркального рефлекса быстрых электронов, в момент перехода к трехмерному росту они исчезали. Полученный слой Ge закрывался слоем Si толщиной 20 Å при той же температуре. Далее структура закрывалась защитным слоем Si толщиной 200 Å при  $T_s = 450$  °С.

Размеры островков Ge измерялись с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) (Riber-Omicron) на структурах, не покрытых последним слоем Si. Измерения показали, что размер островков Ge в плоскости роста составляет  $\sim 100$  Å, а высота – 10 Å.

Спектры КРС полученных структур измерялись с помощью спектрометра ДФС-52, оснащенного сис-

<sup>1)</sup>e-mail: tal@thermo.isp.nsc.ru

темой счета фотонов. Спектры возбуждались светом с длиной волны  $\lambda = 488$  нм в геометрии почти обратного рассеяния. Для подавления температурного уширения фоновых линий, а также для уменьшения интенсивности спектра второго порядка Si подложки в районе  $300 \text{ см}^{-1}$  форма фоновой линии Ge анализировалась при  $T = 77 \text{ К}$  в поляризационной геометрии  $z(x, x)z$ , где  $z$ -(100),  $x$ -(110). Резонансные зависимости рассеяния на оптических фононах QD Ge измерялись при  $T = 300 \text{ К}$  в диапазоне энергий возбуждающего света 2.0–2.7 эВ с использованием лазера на красителе (Spectra Physics 375) с накачкой  $\text{Ar}^+$ -лазером выходной мощностью 10 Вт.

На рис.1 показаны спектры КРС Si/Ge/Si структур, полученных при различных условиях роста.

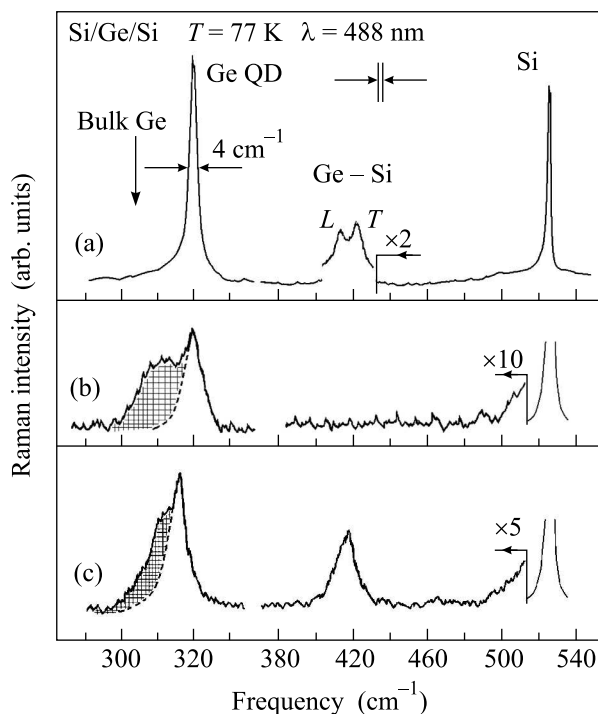


Рис.1. Спектры КРС Si/Ge/Si структур, полученных при разных условиях роста QD Ge

Массив QD Ge образца (а) был получен при температуре  $T_s = 250^\circ\text{C}$ , эффективная толщина слоя Ge  $d$  составляла 8 нм. Для образца (b)  $T_s = 250^\circ\text{C}$  и  $d = 12$  нм. Для образца (c)  $T_s = 300^\circ\text{C}$  и  $d = 8$  нм. Эти спектры были измерены с использованием длины волны возбуждающего света  $\lambda = 488$  нм при  $T = 77 \text{ К}$ . В спектрах наблюдаются линия LO фона Ge ( $304\text{--}320 \text{ см}^{-1}$ ), пик Ge-Si колебаний границы раздела ( $420 \text{ см}^{-1}$ ), а также фоновая линия Si подложки ( $525 \text{ см}^{-1}$ ).

Обсудим подробно спектр (а). Фоновая линия Ge сдвинута на  $16 \text{ см}^{-1}$  относительно объемного положения, отмеченного на рис.1 стрелкой. Используя модель двуслойной деформации слоя Ge [9], можно найти, что этот сдвиг вызван псевдоморфным состоянием островков Ge к Si матрице и соответствует двуслойной деформации Ge в плоскости роста  $\epsilon = -0.04$ , которая определяется несоответствием постоянных решетки Ge и Si [7]. Полуширина фоновой линии Ge составляет  $4 \text{ см}^{-1}$ , что значительно меньше значений, наблюдавшихся ранее [10–13], в свою очередь полуширина фоновой линии объемного Ge составляет  $1.5 \text{ см}^{-1}$ . Это уширение, по всей вероятности, является однородным и обусловлено уменьшением времени жизни фона в QD из-за взаимодействия с границами раздела и структурными несовершенствами кристалла. Линия колебаний границы раздела Ge-Si (рис.2а,  $420 \text{ см}^{-1}$ ) обнаруживает дублетную струк-

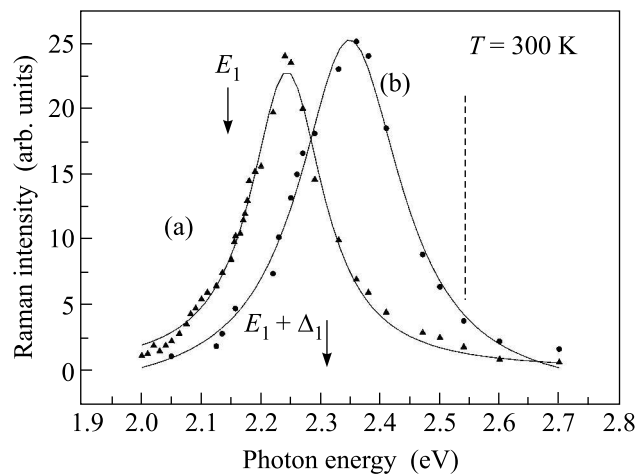


Рис.2. Резонансные зависимости КРС на оптических фононах объемного Ge (а) и Si/Ge/Si структуры (b), спектр которой показан на рис.1а. Символами обозначены экспериментальные точки, сплошными линиями дана наилучшая аппроксимация экспериментальных зависимостей лоренцевскими контурами

туру, которую мы связываем с отдельным проявлением продольных ( $L$ ) и поперечных ( $T$ ) колебаний. Теоретические расчеты показали, что для идеально резкой границы Ge-Si различие частот этих колебаний составляет  $8 \text{ см}^{-1}$ , а при наличии перемешивания хотя бы в двух монослоях на границе различие в частотах этих колебаний исчезает [14]. Величина расщепления  $L$ - $T$ , близкая к этому значению, наблюдается в нашем случае ( $9 \text{ см}^{-1}$ ). В результате, положение фоновой линии Ge и форма Ge-Si линии свидетельствуют о псевдоморфном состоянии остров-

ков Ge с идеально резкой (бездефектной) границей раздела с Si матрицей.

Заметим, что интенсивность наблюдаемого фононного пика Ge в QD (рис.1а) имеет аномально высокое значение, в 5 раз превышающее интенсивность пика объемного Ge, измеренного в тех же условиях ( $\lambda = 488$  нм). Это обусловлено двумя причинами. Первая связана с отсутствием неоднородного уширения фононной линии в массиве QD, то есть большинство QD находятся в одинаковом напряженном состоянии и, следовательно, имеют близкие частоты оптического фонона. Отсюда, все QD массива дают одинаковый вклад в наблюдаемую фононную линию. Вторая причина связана с резонансными явлениями, которые рассмотрим несколько позже.

При отклонении параметров роста QD от оптимальных, отмеченных выше, псевдоморфное состояние Ge может нарушаться из-за релаксации напряжений. Например, напряжения релаксируют в результате образования дислокаций несоответствия на границе раздела, когда эффективная толщина слоя Ge превышает критическое значение, которое составляет  $\sim 10$  нм для  $T_s = 250$  °C [4]. На рис.1b показан спектр структуры с  $d = 12$  нм. Видно, что интенсивность фононной линии Ge резко падает (в 20 раз) по сравнению с псевдоморфным случаем (рис.1а), а также меняется ее форма. Интенсивность Ge-Si моды становится соизмеримой с уровнем шума, и эта линия уже не наблюдается в спектре. Наблюдаемый контур фононной линии Ge можно разложить на две части. Первая часть, выделенная на рис.1b штриховой линией, относится к островкам Ge, оставшимся в псевдоморфном состоянии. Вторая часть, заштрихованная на рис.1b, соответствует частично релаксированным островкам Ge. Форма этой полосы отражает распределение частоты фонона в этой части массива островков Ge. С учетом линейной зависимости частоты фонона от напряжения можно заключить, что наблюдаемая широкая фононная линия связана с распределением величины остаточного напряжения. Можно видеть, что наблюдаемый сдвиг частоты фонона относительно объемного значения соответствует изменению величины деформации от максимального значения ( $-0.04$ ) до минимального, то есть релаксация напряжений существенно неоднородна. В результате, для релаксированной части островков Ge разрыв валентных зон Ge QD и Si изменяется от 0.84 до 0.54 эВ, создавая непрерывный спектр дырочных состояний.

Второй механизм релаксации напряжений, связанный со взаимной диффузией компонентов и перемешиванием их на границе Ge/Si, проявляется при

увеличении температуры роста. На рис.1с показан спектр, измеренный от Si/Ge/Si структуры с  $d = 8$  нм, полученной при  $T_s = 300$  °C. Основной фононный пик симметричной формы, отмеченный штриховой линией, выделен из наблюдаемой фононной линии Ge путем отражения ее высокочастотной части относительно максимума линии. Этот сдвиг связан с образованием тонкого слоя твердого раствора Ge:Si на границе [7]. В свою очередь, Ge-Si фононная линия становится близкой по виду соответствующей моде твердого раствора [7, 15], а дублетная структура исчезает согласно предсказаниям теории [14]. Неоднородно релаксированные островки Ge проявляются в спектре как и в предыдущем случае (заштрихованная часть спектра). Видно, что эта часть массива характеризуется широким распределением по величине остаточного напряжения так же, как и в предыдущем случае (рис.1а).

Наблюдаемую неоднородность можно объяснить с учетом статистической природы релаксации напряжений в процессе роста. Образование дислокаций и перемешивание компонентов происходит в результате температурных флуктуаций, которые восполняют недостаток энергии для преодоления некоторого энергетического барьера. Случайный характер этих флуктуаций может вызывать значительное отклонение различных параметров системы от их средних значений. Например, для полной релаксации напряжений в островке Ge достаточного малого размера (200 Å) требуется образование  $N \approx 4$  дислокаций на границе раздела. Считая, что флуктуирующая величина  $N$  описывается нормальным распределением (распределение Пуассона), можно найти, что отклонение ее от среднего значения составляет  $\sqrt{N}$ . Эта величина сравнима со средним значением, что указывает на широкое распределение по величине остаточного напряжения, то есть на неоднородность релаксации напряжений. В случае диффузионного перемешивания флуктуирующим параметром является средний состав тонкого слоя твердого раствора, образующегося на границе раздела островка Ge.

Рассмотрим резонансные явления, которые оказываются существенными для возбуждающего света видимого диапазона и определяют интенсивности наблюдаемых фононных линий. На рис.2 приведены зависимости интенсивности рассеяния на оптических фононах объемного Ge (а) и структуры Si/Ge/Si с QD Ge (b), спектр которой показан на рис.1а, от энергии возбуждающего света. Экспериментальные точки обозначены символами. Сплошными линиями показана наилучшая аппроксимация экспериментальных зависимостей с помощью лоренцевских кон-

туров. Положения  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  переходов в объеме Ge показаны вертикальными стрелками. Энергия света с длиной волны  $\lambda = 488$  нм отмечена штриховой линией. Оба контура, (а) и (б), смещаются в область больших энергий на 45 мэВ при понижении температуры до 77 К. Из рис.2 видно, что резонансная кривая псевдоморфных QD Ge смещена в высокочастотную область на 0.12 эВ относительно объемной зависимости. Этот сдвиг связан с изменением энергий  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  переходов от напряжения [10]. Островки Ge с меньшим значением напряжения имеют промежуточное положение резонансного контура между кривыми а и б на рис.2. Поэтому псевдоморфные островки Ge дают существенно больший вклад в наблюдаемую фоновую линию, измеренную с  $\lambda = 488$  нм, чем срелаксированные островки. Интенсивность КРС пропорциональна рассеиваемому объему, то есть количеству островков в нашем случае. Чтобы оценить относительное количество островков Ge обоих типов из наблюдаемых спектров (рис.1б,с), интенсивность срелаксированной части спектров следует умножить на резонансный коэффициент, изменяющийся от 5 до 1 в зависимости от частотного сдвига. Можно видеть, что количество неоднородно срелаксированных островков превышает число псевдоморфных и они будут определять интегральные свойства массива QD Ge.

Механические напряжения существенно влияют на положение электронных состояний QD Ge. На рис.3 показана энергетическая схема положения по-

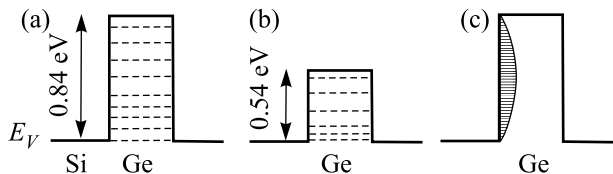


Рис.3. Схема дырочных уровней энергии массива QD Ge для случаев: (а) – псевдоморфные QD Ge к Si матрице, (б) – ненапряженные QD Ge и (с) – неоднородно срелаксированные QD Ge

толка валентной зоны QD Ge относительно положения зоны Si  $E_V$  для случаев: (а) – псевдоморфное состояние QD Ge, (б) – ненапряженные QD Ge и (с) – неоднородно срелаксированный массив QD Ge. Для первых двух случаев разрывы валентных зон Ge и Si составляют 0.84 и 0.54 эВ соответственно. Дырочные уровни пространственного квантования в образованных потенциальных ямах показаны штриховыми линиями. В случае (с) дискретные дырочные уровни

размываются в непрерывный спектр по всей высоте барьера (0.84 эВ) с низкой плотностью состояний. Это условно показано на рис.3с заштрихованной областью. Видно, что неоднородная релаксация механических напряжений значительно изменяет спектр состояний массива QD Ge по сравнению с набором уровней отдельной QD.

Мы показали, что спектр КРС однозначно характеризует напряжения в массиве QD Ge. В результате неоднородного характера релаксации напряжений интегральный спектр электронных состояний значительно отличается от набора дискретных уровней, присущих отдельной QD. Кроме того, низкотемпературная МЛЭ позволяет получить массив QD Ge в псевдоморфном к Si состоянии, в котором релаксация напряжений отсутствует.

Авторы благодарны С.А. Тийсу за проведение СТМ измерений. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 07-02-00299).

1. M. Grundman, O. Stier, and D. Bimberg, Phys. Rev. B **52**, 11969 (1995).
2. Y-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, and M. G. Legally, Phys. Rev. Lett. **65**, 1020 (1990).
3. C. G. Van de Walle and M. R. Martin, Phys. Rev. B **34**, 5621 (1986).
4. K. Brunner, Rep. Prog. Phys. **65**, 27 (2002).
5. J-M. Baribeau, X. Wu, N.L. Rowell, and D.J. Lockwood, J. Phys.: Condens. Matter. **18**, R139 (2006).
6. G. Capellini, M. De Seta, and F. Evangelisti, Appl. Phys. Lett. **78**, 303 (2001).
7. P. H. Tan, K. Brunner, D. Bougeard, and G. Abstreiter, Phys. Rev. B **68**, 125302 (2003).
8. F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, and M. Cardona, Phys. Rev. B **5**, 580 (1972).
9. Z. F. Sui, I. P. Herman, and J. Bevk, Appl. Phys. Lett. **58**, 2352 (1991).
10. S. H. Kwok, P. Y. Yu, C. H. Tung et al., Phys. Rev. B **59**, 4980 (1999).
11. J. L. Liu, G. Lin, Y. S. Tang et al., Appl. Phys. Lett. **76**, 586 (2000).
12. B. V. Kamenev, H. Grebel, L. Tsybeskov et al., Appl. Phys. Lett. **83**, 5035 (2003).
13. A. V. Baranov, A. V. Fedorov, T. S. Perova et al., Phys. Rev. B **73**, 075322 (2006).
14. S. de Gironcoli, E. Molinary, R. Shorer, and G. Abstreiter, Phys. Rev. B **48**, 8959 (1993).
15. P. M. Mooney, F. H. Dacol, J. C. Tsang, and J. O. Chu, Appl. Phys. Lett. **62**, 2069 (1993).