

Проявление локализации фононов в наноструктурах Ge в спектрах комбинационного рассеяния света

Д. А. Орехов, В. А. Володин¹⁾, М. Д. Ефремов, А. И. Никифоров, В. В. Ульянов, О. П. Пчеляков

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 21 февраля 2005 г.

Многослойные структуры с наноструктурами германия, сформированные на поверхности кремния с ориентацией (111) при субмонослойном осаждении методом молекулярно-лучевой эпитаксии, были исследованы с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Для интерпретации экспериментальных спектров КРС проведены численные расчеты спектров для наноструктур, содержащих от нескольких атомов германия до нескольких сотен атомов. Расчеты демонстрируют существенное влияние размеров наноструктур в плоскости (при размерах менее 2–3 нм) на частоты локализованных в них фононов. Экспериментальные данные КРС подтверждают наличие квантово-размерного эффекта.

PACS: 63.22.+m, 78.30.-j, 81.15.Hi

К настоящему времени хорошо изучен и широко применяется для формирования квантовых точек (КТ) германия в кремнии механизм Странского–Крастанова (работа [1] и ссылки в ней). В последнее время развиваются также подходы для формирования КТ германия без образования смачивающего слоя – рост германия на ультратонком окисле кремния [2, 3], или формирование кластеров Ge при субмонослойном покрытии [4, 5]. Из прямых данных сканирующей туннельной микроскопии известно, что на начальном этапе осаждения германий образует на поверхности кремния (111) с поверхностной структурой (7 × 7) наноструктуры треугольной формы с толщиной от 1 до 3 бислоев (в зависимости от скорости осаждения) [6]. Подобно электронному спектру, фононный спектр КТ должен представлять собой набор дискретных мод при размерном квантовании. Поэтому экспрессный и неразрушающий метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС, в англоязычной литературе – Raman scattering) является информативной методикой для исследования свойств полупроводниковых нанобъектов [7–9].

Экспериментальный образец был изготовлен с применением молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложке Si с ориентацией (111). На стандартно очищенной подложке при температуре 700 °С выращивался буферный слой кремния толщиной 50 нм. По данным дифракции быстрых электронов, поверхность кремния была реконструирована по типу (7 × 7). Затем, при температуре 400 °С, проводился рост Ge с эффективной толщиной 0.3 бислоя (BL). Один бислой германия содержит $1.44 \cdot 10^{15}$ атомов/см².

Формируемые островки Ge сверху закрывались слоем кремния толщиной 4 нм, температура роста также 400 °С. Таким образом выращивалось 20 периодов подобной структуры. Скорость осаждения составляла 1.5 BL/мин как для германия, так и для кремния. Полученные образцы исследовались с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). 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 свет был поляризован вдоль кристаллографического направления $\langle 01\bar{1} \rangle$, поляризация рассеянного света не анализировалась.

На рис.1 приведены спектры КРС образца с наноструктурами германия и подложки кремния (111) в области частот колебаний как Ge–Ge-связей, так и Ge–Si-связей. В обоих спектрах видны особенности в районе ~ 305 см⁻¹, связанные с двухфононным рассеянием на поперечных акустических (ТА) фононах в кремнии [10]. Из спектров видно, что в образце с наноструктурами германия присутствует пик КРС с максимумом ~ 280 – 290 см⁻¹, который отсутствует в спектре подложки. На вставке к рисунку приведен спектр КРС от наноструктур германия (с вычетом сигнала от подложки). На спектре видны также пики от рассеяния на колебаниях Ge–Si-связей (~ 420 см⁻¹).

Для анализа экспериментальных спектров КРС было проведено численное моделирование. В приближении циклических граничных условий были рассчитаны собственные частоты и собственные векторы колебаний в гетероструктурах Ge/Si в модели Бор-

¹⁾e-mail: volodin@isp.nsc.ru

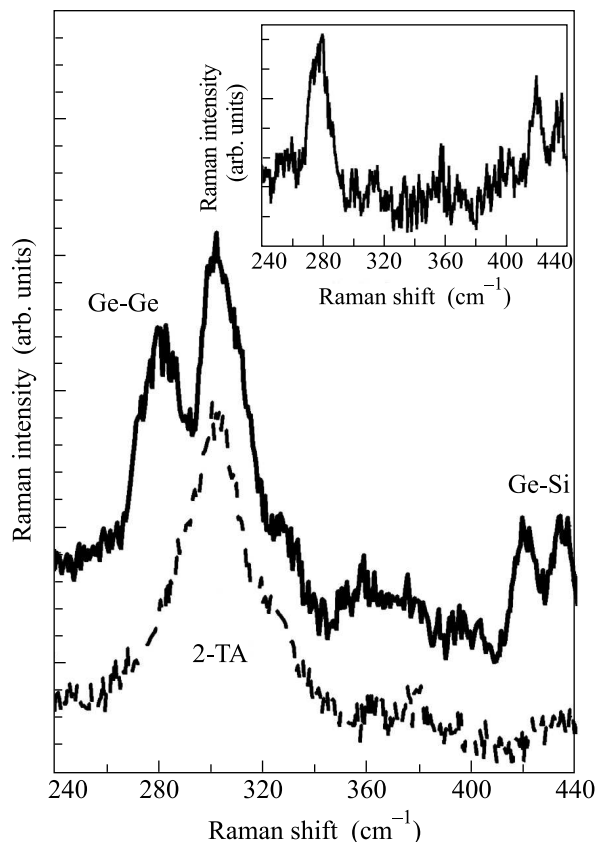


Рис.1. Спектры КРС образца с наноструктурами германия (сплошная линия) и подложки кремния (111) (штриховая линия). На вставке сверху – вклад от наноструктур (сигнал от подложки вычтен)

на, затем из полученных данных были рассчитаны спектры КРС в модели аддитивной поляризуемости связи Волькенштейна [7, 9, 11]. Константы жесткости связей для германия в модели Борна были определены из аппроксимации вычисляемой дисперсии фононов в объемном материале к экспериментальным данным, полученным из данных по рассеянию медленных нейтронов [12]. Так как дисперсии фононов для германия и кремния очень похожи, для построения гетероструктур Ge/Si использовался метод массозамещения. Отношение производных поляризуемости связей для германия и кремния было определено из нормированных на рассеивающий объем соотношений интенсивностей КРС для германия и кремния. Более подробно детали расчетов приведены в работах [3, 13].

Рассчитанные спектры приведены на рис.2 и 3. Расчеты проводились для островков треугольной формы, которая задается симметрией поверхности (111), реконструированной по типу (7×7) . Кристаллическое строение самых маленьких островков для толщины 1 и 2 BL приведено на вставках к рисункам,

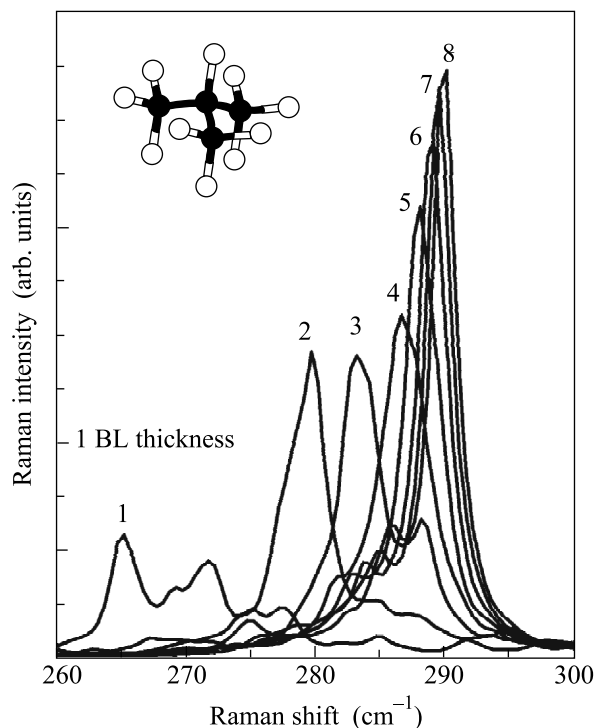


Рис.2. Рассчитанные спектры КРС наноструктур германия высотой в 1 бислой. Цифры у кривых – размер наноструктур в плоскости в единичных элементарных ячейках (смотри пояснение в тексте). На вставке – конфигурация островка, соответствующего спектру 1. Атомы Ge зачернены

атомы германия выделены темным. В нашей работе за единичную элементарную ячейку мы принимали кластер германия из четырех атомов, схематично показанный темным цветом на вставке рис.2.

Для объемного германия положение пика КРС на оптических фононах 302 см^{-1} . Известно, что эффекты локализации в плоском слое приводят к уменьшению частот оптических фононов. Из рис.2 и 3 ясно видно влияние эффекта латеральной локализации на частоты оптических колебаний. При уменьшении латеральных размеров наноструктур частоты локализованных оптических фононов уменьшаются. Сравнительный анализ экспериментальных и рассчитанных спектров может дать информацию о латеральных размерах наноструктур германия.

Известно, что механические напряжения сжатия могут приводить к увеличению частоты колебаний Ge-Ge-связей, при рассогласовании постоянных решетки примерно в 4% сдвиг для поперечных оптических (ТО) мод может достигать 10 см^{-1} . В расчетных спектрах КРС влияние механических напряжений не учитывалось, а учет механических напряжений привел бы к сдвигу пиков (на 10 см^{-1}) в об-

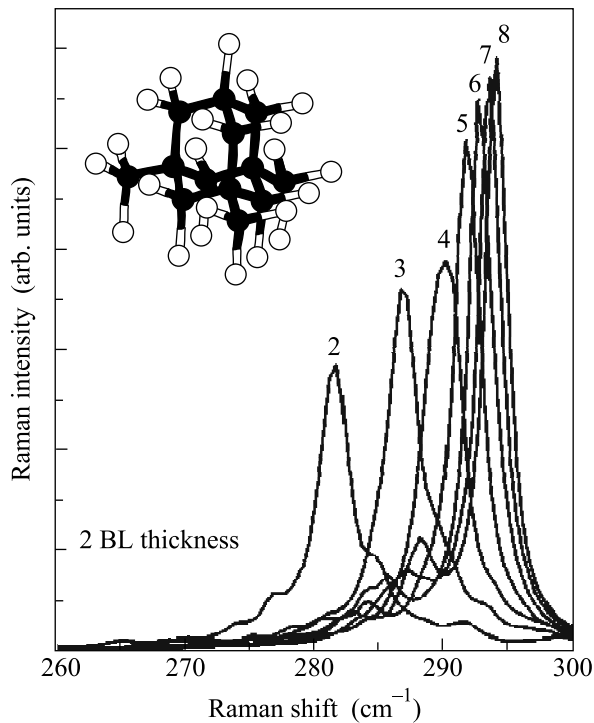


Рис.3. Рассчитанные спектры КРС наностроек германия высотой в 2 бислоя. Цифры у кривых – размер наностроек в плоскости в единичных элементарных ячейках. На вставке – конфигурация островка, соответствующего спектру 2. Атомы Ge зачернены

ласть больших частот. Если бы наностройки германия толщиной 1 и 2 BL имели в плоскости размеры в 7–8 единичных элементарных ячеек (примерно около 3 нм), в эксперименте наблюдались бы пики с положением 300–305 см^{-1} . К сожалению, в экспериментальных спектрах этот частотный диапазон соответствует двухфононному пику от подложки, поэтому не может быть четко разрешен. Но при вычитании из спектра сигнала от подложки (вставка к рис.1) на этих частотах практически нет сигнала. Таким образом, можно предположить следующее: 1) либо механические напряжения в наностройках полностью релаксированы, 2) либо практически все они имеют латеральные размеры от 1 до 3 единичных элементарных ячеек. Известно, что релаксация механических напряжений начинается при осаждении германия с толщиной примерно от 4 BL и более, поэтому наиболее вероятно второе предположение.

Результаты, полученные из анализа данных КРС, качественно соответствуют прямым данным, полученным с применением сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). В работе [14] приведена зависимость количества атомов германия, содержащихся в первом, втором и третьем бислоях, от скорости

осаждения (в пределах от 10^{-3} до 10^{-2} BL/мин). Если аппроксимировать зависимости, полученные в этой работе на область скоростей осаждения, на два порядка больших, получится, что германий образует наностройки толщиной только в 1 и 2 BL. По-видимому, при таких относительно больших скоростях осаждения наностройки толщиной в 3 BL не успевают формироваться. В работе [14] приведена также зависимость плотности наностроек германия от скорости осаждения (в пределах от 10^{-3} до 10^{-2} BL/мин при температуре осаждения 400 °C и покрытии 0.3–0.5 BL). Если аппроксимировать эту зависимость на используемую нами скорость осаждения 1.5 BL/мин, плотность наностроек составит более 10^{13} см^{-2} . 0.3 BL германия содержит примерно $4 \cdot 10^{14}$ атомов/ см^2 , и простые оценки показывают, что один наностройок содержит в среднем несколько десятков атомов. Самые маленькие кластеры германия, использовавшиеся в расчетах (показаны на рис.2 и 3) содержат 4 и 13 атомов германия, соответственно. В широкий экспериментальный пик (рис.1), по-видимому, вносят вклад наностройки, содержащие от нескольких до сотни атомов германия, что совпадает с оценкой. И действительно, из анализа прямых данных СТМ (для скоростей осаждения примерно на два порядка меньших) можно предположить, что при обычных скоростях МЛЭ размеры наностроек Ge не превышают половины ячейки поверхностной структуры (7×7) [6, 14]. Для примера приведем изображение СТМ наностроек германия, полученных при осаждении 0.4 BL Ge при 350 °C

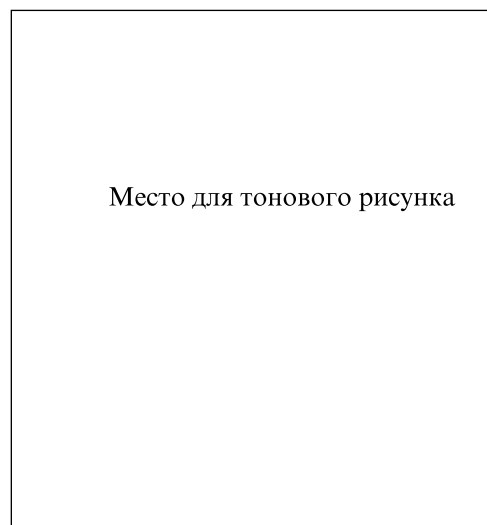


Рис.4. Изображение СТМ поверхности Si(111) с кластерами Ge в полуячейках поверхностной структуры (7×7) после осаждения 0.4 BL Ge при температуре 350 °C со скоростью $6 \cdot 10^{-3}$ BL/min

(рис.4). Наряду с довольно крупными треугольными островками, видно множество кластеров с размерами 2–3 нм.

Анализ собственных векторов колебаний показывает, что активны в КРС в основном ТО-подобные моды, хотя, в случае малых nanoостровков, поперечные и продольные моды уже довольно сильно перемешаны. Продольные оптические моды практически не локализируются в малых кластерах германия вследствие смешивания с продольными акустическими модами в кремнии, имеющими те же частоты. Так как мы использовали циклические граничные условия, фононы рассчитывались не для отдельного nanoостровка, а для периодического массива nanoостровков. При этом эффекты взаимного влияния соседних nanoостровков на частоты фононов были пренебрежимо малы при расстоянии между ними уже 2–3 постоянных решетки и более.

Таким образом, из анализа спектров КРС можно предположить, что при покрытии в 0.3 BL при температуре 400 °С и скорости осаждения 1.5 BL/мин германий образует на поверхности кремния (111), реконструированной по типу (7 × 7), nanoостровки с размерами в плоскости менее 3 нм. Экспериментально наблюдалось смещение частоты оптических мод в nanoостровках Ge, которое можно объяснить эффектом локализации фононов в островках.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 03-02-16506) и Президентского гранта поддержки ведущих научных школ (проект # НШ 533.2003.2). Авторы признательны С. А. Тийсу за представленное СТМ-изображение, полезные консультации, касающиеся анализа данных СТМ, и за плодотворные дискуссии.

1. О. П. Пчеляков, Ю. Б. Болховитянов, А. В. Двуреченский и др., *Физика и техника полупроводников* **34**, 1281 (2000).
2. A. A. Shklyaeв, M. Shibata, and M. Ichikawa, *Phys. Rev.* **B62**, 1540 (2000).
3. В. А. Володин, М. Д. Ефремов, А. И. Никифоров и др., *Физика и техника полупроводников* **37**, 1220 (2003).
4. N. D. Zakharov, G. E. Cirlin, P. Werner et al., *Proc. of 9th Intern. Symposium Nanostructures: Physics and Technology*, St. Petersburg, Russia, 2001, p. 21.
5. V. A. Volodin, D. A. Orehov, M. D. Efremov et al., *10th Intern. Symposium Nanostructures: Physics and Technology*, St. Petersburg, Russia, 2002, p. 179.
6. S. A. Teys and B. Z. Olshanetsky, *Phys. Low Dim. Struct.* **1/2**, 37 (2002).
7. *Light Scattering in Solids V Superlattices and Other Microstructures*, Eds. M. Cardona and G. Güntherodt, Berlin: Springer-Verlag, 1989. p.
8. М. Д. Ефремов, В. А. Володин, В. А. Сачков и др., *Письма в ЖЭТФ* **70**, 73 (1999).
9. M. D. Efremov, V. A. Volodin, V. V. Preobrazhenskii et al., *Trends in Nanotechnology Research*, New York, Nova Science Publishers Inc., 2004.
10. P. A. Temple and C. E. Hathaway, *Phys. Rev.* **B7**, 3685 (1973).
11. М. Волькенштейн, *ДАН СССР* **32**, 185 (1941).
12. G. Nelin and G. Nilsson, *Phys. Rev.* **B5**, 3151 (1972).
13. В. А. Сачков, В. В. Болотов, В. А. Володин, М. Д. Ефремов, *Препринт ИМСЭ СО РАН* 2000-01.
14. S. A. Teys, K. N. Romanyuk, A. B. Talochkin et al., *STM and related Techniques: 12th Intern. Conf.*, 2003, p. 775.