

Определение из данных спектроскопии комбинационного рассеяния света состава и деформаций в наноструктурах на основе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с учетом вклада гетерограницы

© В.А. Володин[¶], М.Д. Ефремов, А.И. Якимов, Г.Ю. Михалёв, А.И. Никифоров, А.В. Двуреченский

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

(Получена 30 октября 2006 г. Принята к печати 28 ноября 2006 г.)

Существенно уточнена методика определения состава и механических деформаций в квантовых точках $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с применением метода спектроскопии комбинационного рассеяния света. Параметр состава x определяется из анализа интенсивности пиков комбинационного рассеяния света на колебаниях связей Ge–Ge и Ge–Si, с учетом наличия связей Ge–Si на гетерогранице. Механические напряжения в квантовых точках определяются из анализа положения пиков комбинационного рассеяния света, с учетом полученных данных о составе квантовых точек.

PACS: 63.22.+m, 78.30.-j, 78.67.Hc

1. Введение

Интерес к получению и исследованию квантовых точек (КТ) $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ обусловлен как фундаментальным научным интересом к самоорганизующимся объектам, обладающим новыми электронными, фоновыми и оптоэлектронными свойствами, так и с перспективами их приборного применения. Наиболее перспективным представляется их использование в неохлаждаемых фотоприемниках инфракрасного (ИК) диапазона [1]. Ежегодно в мире публикуются сотни работ, посвященных исследованию КТ GeSi. В обзорах [2,3] дан анализ развития подходов к созданию КТ GeSi с нужными параметрами — от первых работ по наблюдению островков германия до работ, развивающих различные концепции их инженерии. Так как электронный спектр КТ определяется их структурой, крайне важно развивать методики ее контроля.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является экспрессной, информативной и неразрушающей методикой [4]. Основная проблема заключается в том, что методика не прямая, и решение обратной задачи — восстановление структуры по спектру КРС — не всегда однозначно. Так, положение пиков КРС от оптических колебаний связей Ge–Ge, Ge–Si и Si–Si зависит и от состава КТ GeSi, и от механических деформаций в них, а в случае малых размеров — еще и от размеров КТ. Существуют методы однозначного определения механических деформаций из анализа положения всех трех вышеперечисленных пиков [5]. Однако зачастую пик от рассеяния на оптических колебаниях связей Si–Si в КТ слаб и не различим в спектрах КРС. Для того чтобы расширить набор данных и однозначно определить и состав, и механические деформации, применяют КРС не только в геометрии обратного рассеяния, но и в геометрии, когда волновые вектора падающего и рассеянного света лежат в плоскости роста КТ [2,5–7].

Для этого надо применять технику КРС с приставкой-микроскопом, так как необходимо сфокусировать свет на торце образца. Метод позволяет разрешить в различных геометриях рассеяния различные типы колебаний и по их расщеплению определить механические деформации. Но, к сожалению, этот метод также зачастую неприменим в силу слабости полезного сигнала (например, от одного слоя КТ) на большом фоне при записи спектра от торца образца. С другой стороны, развиты методики определения состава твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ из анализа интенсивностей пиков КРС в зависимости от колебаний различных типов связей [8–11].

Таким образом, цель работы заключается в уточнении моделей для определения параметра состава x и остаточных механических деформаций в КТ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ из зависимости не только положения пиков КРС, но и их интенсивности от данных параметров.

2. Методики эксперимента

Экспериментальные образцы были изготовлены с применением молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с использованием твердотельных источников на подложке Si с ориентацией (001). После стандартной процедуры химической очистки подложка загружалась в ростовую камеру МЛЭ. Следующим этапом было выращивание буферного слоя кремния, затем осуществлялся рост КТ GeSi (температура роста 500°C), которые покрывались разделительным слоем кремния при пониженной ($300\text{--}400^\circ\text{C}$) температуре. Скорость осаждения германия варьировалась от 0.02 до 2 монослоев в секунду. Выращивалось 5 слоев КТ, которые затем покрывались буферным слоем кремния толщиной 20 нм. Более подробно об условиях роста можно узнать в работе [12].

Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре с помощью автоматизированной установки на базе спектрометра ДФС-52, с использованием линии Ar-лазера 514.5 нм (2.41 эВ). Была использована гео-

[¶] E-mail: volodin@isp.nsc.ru

метрия квазиобратного рассеяния. Падающий свет был поляризован вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$, рассеянный свет регистрировался в поляризации $\langle 010 \rangle$. Выбор такой геометрии обусловлен тем, что она является разрешенной для рассеяния на LO (продольных оптических) фононах в германии и кремнии и запрещенной для двухфононного рассеяния на ТА (поперечных акустических) фононах от подложки кремния. Это позволило избавиться от сложностей в интерпретации спектров КРС, рассмотренных в работе [13].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры КРС образцов, содержащих 5 слоев КТ германия. Спектры приведены в области частот оптических колебаний связей Ge–Ge, Ge–Si. Видны пики КРС на колебаниях связей Ge–Ge (около 300 см^{-1}). Механические деформации сжатия приводят к сдвигу частот фононов в сторону больших частот, а эффекты локализации фононов (вследствие малых размеров КТ, а также вследствие перемешивания Ge и Si и образования твердого раствора) — в сторону меньших частот. В спектрах также видны пики от рассеяния на колебаниях связей Ge–Si ($\sim 420 \text{ см}^{-1}$).

Ранее [11] была уточнена модель определения состава твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ по отношению интегральных интенсивностей пиков КРС на связях Ge–Ge ($I_{\text{Ge-Ge}}$) и Ge–Si ($I_{\text{Ge-Si}}$):

$$x = \frac{2I_{\text{Ge-Ge}}/I_{\text{Ge-Si}}}{B + 2I_{\text{Ge-Ge}}/I_{\text{Ge-Si}}}. \quad (1)$$

Параметр B был уточнен и для наших экспериментальных условий (параметр состава КТ x лежит в пределах от 0.6 до 0.9, для возбуждения КРС используется линия 514.5 нм) лежит в пределах от 1.9 до 2.0.

Для определения параметра x в КТ наша модель должна быть уточнена, так как даже в КТ из чистого германия связи Ge–Si присутствуют на границе и могут вносить вклад в КРС. Заметим, что на некотором этапе роста КТ имеют форму пирамид с малым отношением высоты к латеральному размеру (приблизительно 1 к 10). Поэтому их приближенно можно считать плоскими слоями, лежащими на смачивающем слое. Таким образом, систему КТ + (смачивающий слой) можно приближенно заменить просто слоем с некоторой эффективной толщиной $N = M + n$, где M — толщина смачивающего слоя, n — некоторая эффективная толщина пирамидки. Величина n рассчитывается как $n = V/S$, где V — объем пирамидки, S — средняя площадь поверхности, приходящаяся на одну квантовую точку ($S = 1/n_{\text{qd}}$, где n_{qd} — поверхностная плотность квантовых точек).

Теперь рассмотрим вычисление отношения количества связей $I_{\text{Ge-Ge}}/I_{\text{Ge-Si}}$ для слоя твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с толщиной слоя N . Вероятность того, что на границе между верхним (нижним) монослоем, относящимся к слою твердого раствора, и матрицей Si

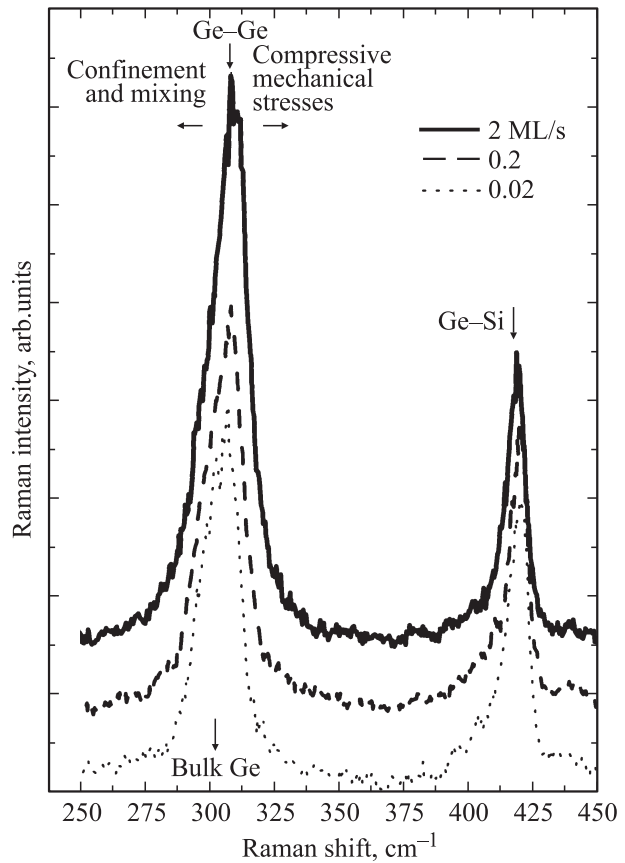


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света для образцов, содержащих КТ Ge–Si, полученные при различных скоростях осаждения Ge (в ML/s — монослоях в с).

встретится пара (от одного атома к верхнему слою отходят две связи и две — к нижнему) связей Ge–Si, равна x . Вероятность того, что между двумя монослоями раствора встретится связь Ge–Si, равна $2x(1-x)$, а вероятность возникновения связи Ge–Ge составляет x^2 . Полное число связей Ge–Si равно

$$N_{\text{Ge-Si}} = 2x + 2x(1-x)(N-1),$$

а полное число связей Ge–Ge равно

$$N_{\text{Ge-Ge}} = x^2(N-1).$$

Тогда соотношение интенсивностей пиков КРС на различных колебаниях равно:

$$\frac{I_{\text{Ge-Ge}}}{I_{\text{Ge-Si}}} = B \frac{N_{\text{Ge-Ge}}}{N_{\text{Ge-Si}}} = B \frac{x(N-1)}{2[1 + (1-x)(N-1)]}. \quad (2)$$

Заметим, что для случая $N \rightarrow \infty$ формула (2) стремится к соответствующей формуле для твердого раствора [11]. Однако для высоты КТ в 5–9 монослоев поправка весьма существенна (см. рис. 2).

Определить эффективную высоту КТ можно из данных сканирующей туннельной микроскопии. Если известно точное количество осажденного германия m в

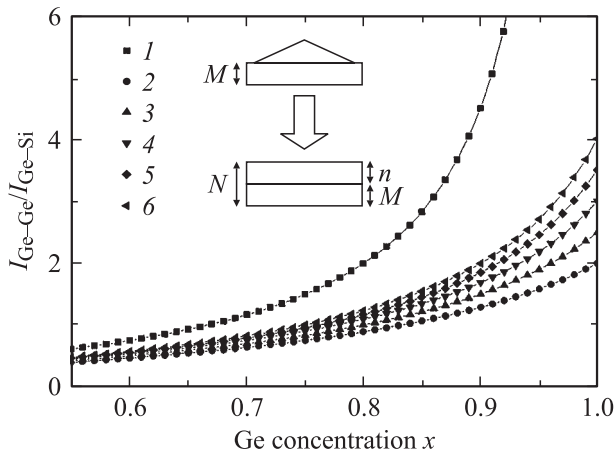


Рис. 2. Рассчитанное отношение интенсивности пиков комбинационного рассеяния света на различных типах колебаний в зависимости от состава квантовых точек $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$: 1 — для твердого раствора без учета границы; высота квантовых точек N , число монослоев: 2 — 5, 3 — 6, 4 — 7, 5 — 8, 6 — 9.

монослоях, то можно использовать подход, изложенный в работе [12]. Тогда

$$\frac{I_{\text{Ge-Ge}}}{I_{\text{Ge-Si}}} = B \frac{N_{\text{Ge-Ge}}}{N_{\text{Ge-Si}}} = B \frac{x(m-x)}{2[x + (1-x)(m-x)]}. \quad (3)$$

Зная m и экспериментально определив соотношение интенсивностей КРС на различных типах колебаний, можно найти состав КТ. Заметим, что в нашем случае $N = m/x$.

Интересным представляется вопрос — насколько точна модель, в которой КТ рассматриваются в виде плоских слоев. Для того чтобы убедиться в точности этой модели, мы, используя компьютерное моделирование, насчитали количество различных связей в КТ, имеющих форму пирамидок с отношением высоты к основанию 1 к 10. Отношение количества связей Ge—Ge к Ge—Si для различных моделей совпадало с точностью до погрешности определения данной величины из эксперимента. Значит, данные различных моделей хорошо согласуются, что говорит о корректности вышеописанной модели приближения КТ плоским слоем.

Интересным также представляется вопрос — влияют ли латеральные размеры КТ (при изменении их в разумных пределах) на количество связей Ge—Ge и Ge—Si. Иными словами, можно ли из данных КРС оценить и плотность КТ, и их латеральные размеры? Расчеты показали, что одни и те же отношения интегральных интенсивностей в пиках КРС могут получаться для массивов с разными размерами и плотностью квантовых точек, имеющих одинаковую долю Ge в составе (рис. 3). Эффективная толщина слоя, соответствующего массиву КТ с латеральным размером 6 нм и плотностью $1.42 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, равна эффективной толщине слоя, соответствующего массиву КТ с латеральным размером 18 нм и плотностью $5.26 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Соответствующие

эти зависимости отношения $N_{\text{Ge-Ge}}/N_{\text{Ge-Si}}$ от доли Ge показаны на рис. 3. Как видно, кривые неразличимы (в рамках погрешности вычислений), и, следовательно, отношения интегральных интенсивностей КРС будут одинаковы для обоих образцов при одинаковой концентрации Ge в них (каждая из кривых усреднялась по 10 реализациям распределения атомов Ge в квантовой точке; в качестве погрешности взято среднеквадратичное отклонение). Это обусловлено тем, что пирамидки довольно плоские. Скажем, в КТ со сферической формой вклад поверхности рос бы с уменьшением радиуса.

Как уже отмечалось, на положение пиков КРС от КТ Ge—Si влияет не только их состав и деформации, но и их размеры. Для того чтобы оценить вклад конечной высоты КТ в положение пика КРС на связях Ge—Ge, были сделаны расчеты фононного спектра КТ. Подробнее о модели расчетов можно узнать из работ [14,15]. КТ были аппроксимированы плоскими слоями чистого германия. Следует обратить внимание, что, вследствие перемешивания оптических фононов германия с акустическими фононами окружающего кремния, локализация фононов в данном случае не является „жесткой“ [14]. Результаты представлены на рис. 4. Видно, что при высоте КТ больше 9 монослоев вклад эффекта локализации оптических фононов не превышает 1 см^{-1} . Так как латеральные размеры КТ существенно больше их высоты, их влиянием также можно пренебречь [14,15]. Таким образом, для расчета положения пика КРС на связях Ge—Ge можно воспользоваться результатами, полученными для ненапряженных твердых растворов [11]:

$$\omega_{\text{Ge-Ge}} = 300.3 - 32(1-x) + 12(1-x)^2. \quad (4)$$

Механические деформации сжатия ε приводят к увеличению частоты колебаний, тогда

$$\omega_{\text{Ge-Ge}} = 300.3 - 32(1-x) + 12(1-x)^2 - \varepsilon \Sigma_{\text{Ge}}^{\text{stress}}. \quad (5)$$

Знак минус при коэффициенте $\Sigma_{\text{Ge}}^{\text{stress}}$ означает, что при деформациях сжатия (значение ε отрицательно) частоты

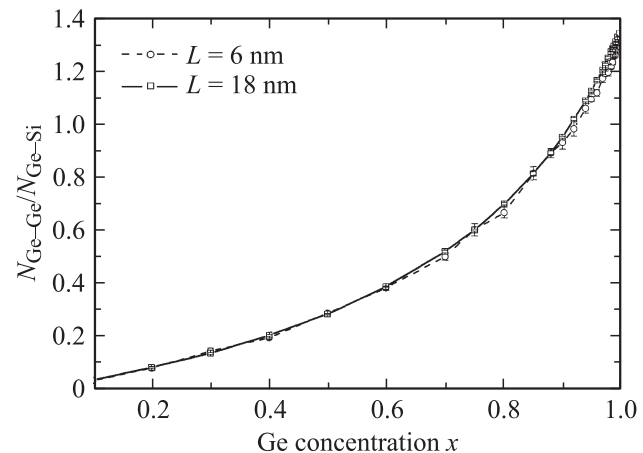


Рис. 3. Сравнение количества связей Ge—Ge и Ge—Si в квантовых точках в форме пирамидок с различными латеральными размерами в зависимости от состава квантовых точек $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

колебаний растут. Из зависимости параметра Грюнайзера от состава [11,16] коэффициент с хорошей точностью можно аппроксимировать линейной функцией от состава x :

$$\Sigma_{\text{Ge}}^{\text{stress}} = 450 - 30x. \quad (6)$$

Таким образом, определив содержание германия x из анализа интегральных интенсивностей пиков КРС, можно из формул (5) и (6) определить компоненту тензора деформации $\varepsilon = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$, а затем найти ее отношение к максимально возможной в данной системе деформации и определить степень релаксации деформаций. Согласно закону Вегарда, постоянная решетки в твердых растворах линейно изменяется при изменении состава. Таким образом, несоответствие постоянных решетки твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ и Si можно записать как $f = 0.042x$, так как несоответствие постоянных решетки Ge и Si составляет 4.2%. Для образцов, толщина которых много меньше их планарных размеров, тензоры деформаций и напряжений можно считать аксиально-симметричными, т. е. $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon$ (ось z направлена перпендикулярно подложке). Из-за того что поверхность гетероструктуры свободна, $\sigma_{zz} = 0$. Тензор деформаций ε_{ij} связан с тензором механических напряжений посредством тензора упругости 4-го ранга, который в кристалле с симметрией типа алмаза имеет 3 независимых компоненты. Оценка максимального значения структурной деформации сжатия, возникающей в пленке за счет несоответствия решеток, дает значение $\varepsilon_{\text{max}} = -0.042x$. Знак „минус“ означает, что в направлениях x и y пленка сжата. Компонента тензора деформаций ε_{zz} будет при

Структурные параметры квантовых точек, определенные из данных комбинационного рассеяния света

Скорость роста Ge, число монослоев в секунду	Параметр состава x	Релаксация механических напряжений
0.02	0.75	0.08
0.2	0.83	0.14
2	0.88	0.05

этом положительна. В частично релаксированных КТ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ наблюдавшиеся деформации сжатия ε_{exp} меньше максимально возможного значения $0.042x$ и степень релаксации определяется как $r = 1 - \varepsilon_{\text{exp}}/\varepsilon_{\text{max}}$. Таким образом, если $r = 1$, то КТ полностью релаксирована, а если $r = 0$, то КТ псевдоморфна.

Приведем таблицу структурных параметров, полученных по вышеизложенным методикам для наших экспериментальных образцов. Видно, что чем больше скорость роста, тем меньше перемешиваются германий и кремний в КТ. Это очевидный результат, так как времена для поверхностной диффузии при увеличении скорости осаждения уменьшаются. Видно также, что деформации в КТ практически не релаксированы. Параметр релаксации ведет себя немонотонно. Стоит отметить, что и дисперсия латеральных размеров в этой серии образцов ведет себя также немонотонно и максимальна для образца со скоростью роста германия 0.2 монослоя в секунду [12].

Таким образом, из данных КРС можно определять состав и механические напряжения в КТ Ge–Si. Влияние конечной высоты КТ из чистого германия на положение пика необходимо учитывать, если их высота менее 9 монослоев. Если КТ состоят из твердого раствора Ge–Si, то влияние размера на частоты локализованных оптических фононов еще меньше. Латеральные размеры КТ в виде пирамидок извлечь из данных КРС не представляется возможным. Путь дальнейшего уточнения модели — это расчет фононного спектра и спектра КРС (в модели аддитивной поляризуемости связей Волькенштейна) реальных КТ (содержащих до 10 000 атомов) и сравнение их с экспериментальными спектрами. Наиболее интересным представляется анализ вклада связей Ge–Si на границах в спектры КРС, зарегистрированные в различных геометриях. Известно, что связи Ge–Si в плоской границе имеют выделенное направление, что должно сказаться на поляризационных зависимостях спектров КРС.

4. Заключение

Уточнена модель для определения состава и механических напряжений в квантовых точках $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ из данных комбинационного рассеяния света с учетом влияния гетерограниц. Обнаружено, что при увеличении

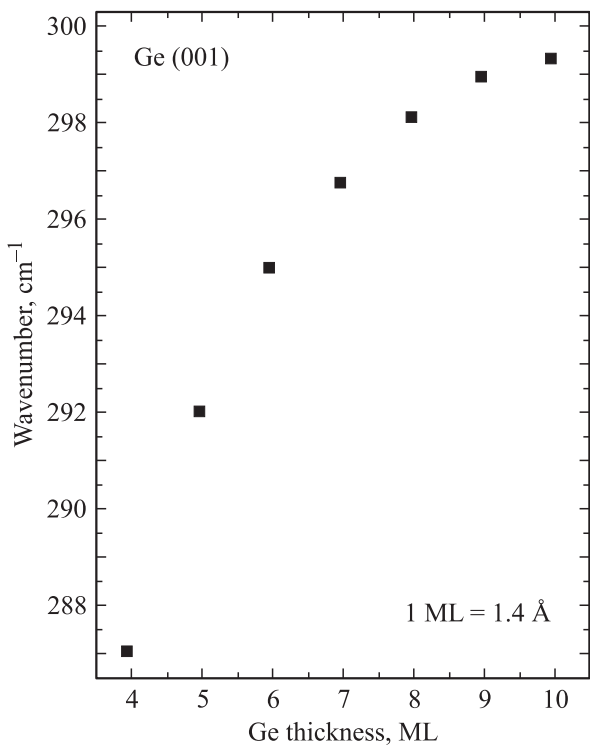


Рис. 4. Рассчитанные частоты оптических фононов, локализованных в слоях германия различной толщины.

скорости осаждения германия параметр x , характеризующий состав твердого раствора, растет. Сделаны расчеты влияния высоты квантовых точек на частоты локализованных в них оптических фононов, согласно которым эффектами локализации можно пренебречь при высоте квантовых точек от 9 монослоев и более. Обнаружено также, что деформации в квантовых точках, выращенных при довольно низких температурах, практически не релаксированы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-02-81001). Авторы признательны В.А. Сачкову за помощь в расчетах фононных частот.

Список литературы

- [1] А.И. Якимов, А.В. Двуреченский, В.В. Кириенко, Н.П. Степина, А.И. Никифоров, С.В. Чайковский, В.А. Володин, М.Д. Ефремов, М.С. Сексенбаев, Т.С. Шамирзаев, К.С. Журавлев. ФТП, **38**, 1265 (2004).
- [2] J.-M. Baribeau, X. Wu, N.L. Rowell, D.J. Lockwood. J. Phys.: Condens. Matter, **18**, R139 (2006).
- [3] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский. ФТП, **34**, 1281 (2000).
- [4] *Light Scattering in Solids. V Superlattices and Other Microstructures*, ed. by M. Cardona, G. Güntherodt (Berlin, Springer Verlag, 1989) p. 351.
- [5] H.K. Shin, D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau. Sol. St. Commun., **114**, 505 (2000).
- [6] P.H. Tan, K. Brunner, D. Bougeard, G. Abstreiter. Phys. Rev. B, **68**, 125302-(1-6) (2003).
- [7] A.G. Milekhin, A.I. Nikiforov, M.Yu. Ladanov, O.P. Pchelyakov, D.N. Lobanov, A.V. Novikov, Z.F. Krasil'nik, S. Schulze, D.R.T. Zahn. Physica E, **21**, 464 (2004).
- [8] D.W. Feldman, M. Ashkin, James H. Parker, Jr. Phys. Rev. Lett., **17**, 1209 (1966).
- [9] P.M. Mooney, F. Dacol, J.C. Tsang, J.O. Chu. Appl. Phys. Lett., **62**, 2069 (1993).
- [10] J.C. Tsang, P.M. Mooney, F. Dacol, J.O. Chu. J. Appl. Phys., **75**, 8098 (1994).
- [11] В.А. Володин, М.Д. Ефремов, А.С. Дерябин, Л.В. Соколов. ФТП, **40**, 1349 (2006).
- [12] A.I. Yakimov, A.I. Nikiforov, A.V. Dvurechenskii, V.V. Ulyanov, V.A. Volodin, R. Groetzschel. Nanotechnology, **17**, 4743 (2006).
- [13] A.V. Kolobov. J. Appl. Phys., **87**, 2926 (2000).
- [14] В.А. Володин, М.Д. Ефремов, А.И. Никифоров, Д.А. Орехов, О.П. Пчеляков, В.В. Ульянов. ФТП, **37**, 1220 (2003).
- [15] Д.А. Орехов, В.А. Володин, М.Д. Ефремов, А.И. Никифоров, В.В. Ульянов, О.П. Пчеляков. Письма ЖЭТФ, **81**, 415 (2005).
- [16] Z. Sui, H.H. Burke, I.P. Herman. Phys. Rev. B, **48**, 2162 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

Definition of composition and mechanical strain in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ nanostructures from Raman data with taking into account influence of interface

V.A. Volodin, M.D. Efremov, A.I. Yakimov,
G.Yu. Mikhailov, A.I. Nikiforov, A.V. Dvurechenskii

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

Abstract The approach for control of composition and strain in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ quantum dots using Raman spectroscopy technique was essentially refined. The parameter x is obtained from analysis of Raman intensities from scattering on Ge–Ge and Ge–Si bonds, with taking into account presence of Ge–Si bonds on the interface. The strain in quantum dots is obtained from analysis of Raman peak positions, with the use of obtained composition parameter x in the quantum dots.