

УДК 534-18;535.375.54

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК Ge И Ge/GeO₂ ИНТЕРФЕЙСОВ С ПОМОЩЬЮ РАМАН-БРИЛЛЮЭНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

© 2015 г. L. Yaacoub¹, S. Schamm-Chardon¹, Н. Н. Овсюк², A. Zwick¹, J. Groenen¹

E-mail: ovsyuk@igm.nsc.ru

Высокочастотные акустические фононы, участвующие в раман-бриллюэновском рассеянии используются для зондирования естественного слоя окисла на поверхности пленки Ge в гетероструктурах GeO₂/Ge/In_xGa_{1-x}As. Из-за термальной нестабильности GeO₂ на поверхности Ge образуется газ GeO, молекулы которого испаряются через пористый слой GeO₂. В результате этого интерфейс Ge/GeO₂ обедняется германием и появляется субстехиометрический слой GeO_x. Использование фотоэластической модели позволило нам обнаружить между пленкой и окислом этот переходной слой толщиной 0.5 нм. Тем самым мы продемонстрировали чувствительность акустических фононов к субнанометровым масштабам.

DOI: 10.7868/S0367676515110277

К германию проявляется растущий интерес в качестве альтернативы кремнию для применения в электронике в силу высокой подвижности носителей, более низких рабочих напряжений и более низких температур обработки. Для того чтобы извлечь выгоду из этих интересных свойств в устройствах в полной мере, необходимо контролировать качество интерфейсов Ge/GeO₂ [1]. Теоретические и экспериментальные исследования, направленные на достижение детального понимания электронных и структурных свойств интерфейсов Ge/GeO₂, описаны в литературе [2–5]. С помощью инфракрасной фурье-спектроскопии было показано, что при окислении на воздухе сначала образуются субстехиометрические пленки GeO_x, которые затем переходят в GeO₂ [2]. Локальная структура вокруг атомов Ge и электростатическая неоднородность в Ge/GeO₂ обычно исследуются с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) [3]. Дальнейший анализ атомной структуры интерфейсов Ge/GeO₂ достигается путем сравнения изгибов валентной зоны, полученных из измеренных с помощью РФС сдвигов и расчетов последних с использованием гибридной плотности функционалов [4, 5]. Однако вопрос о фактической зонной структуре интерфейсов Ge/GeO₂ остается пока открытым [5].

В этой работе мы ставим целью показать, что раман-бриллюэновское (РБ) рассеяние на акустических фононах можно использовать для зон-

дирования сверхтонких слоев окисла германия в гетероструктурах GeO₂/Ge/In_xGa_{1-x}As. Поскольку слой окисла толщиной в несколько нм не дает существенного вклада в РБ-рассеяние, мы исследуем его влияние на комбинационное рассеяние (КР), сгенерированное в тонкой пленке Ge, на которой этот слой находится. Акустические фононы, проходящие через все эти слои, включая подложку InGaAs, оказываются чувствительными к среде, окружающей пленку Ge и, таким образом, позволяют нам исследовать влияние этой среды на РБ-рассеяние в пленке Ge. Чтобы исследовать структуру на нанометровом масштабе, требуются высокочастотные акустические фононы. Предыдущие исследования РБ-рассеяния на квантовых точках и тонких пленках показали, что чем больше локализованных электронных состояний участвуют в РБ-рассеянии, тем более высокочастотные акустические фононы дают вклад в спектры [6–8]. Мы выбрали для генерирования РБ-рассеяния оптимальную толщину пленки Ge, равную 25 нм. Затем было выполнено численное моделирование экспериментальных данных.

Мы исследуем здесь естественный окисел, который образуется на поверхности Ge. Ge осаждается на слой In_{0.12}Ga_{0.88}As, который является частью InGaAs/GaAs (001)-псевдоподложки, изначально предназначенной для инженерии под давлением. Введение двухосного растяжения в слое Ge представляется как интересный путь повышения подвижности носителей и регулировки запрещенной зоны. Слой In_{0.12}Ga_{0.88}As выращивали толщиной до 1 мкм в целях обеспечения полной упругой релаксации на его поверхности и псевдоморфного последующего роста напряжен-

¹ CEMES-CNRS and Universite de Toulouse, France.

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук Новосибирск.

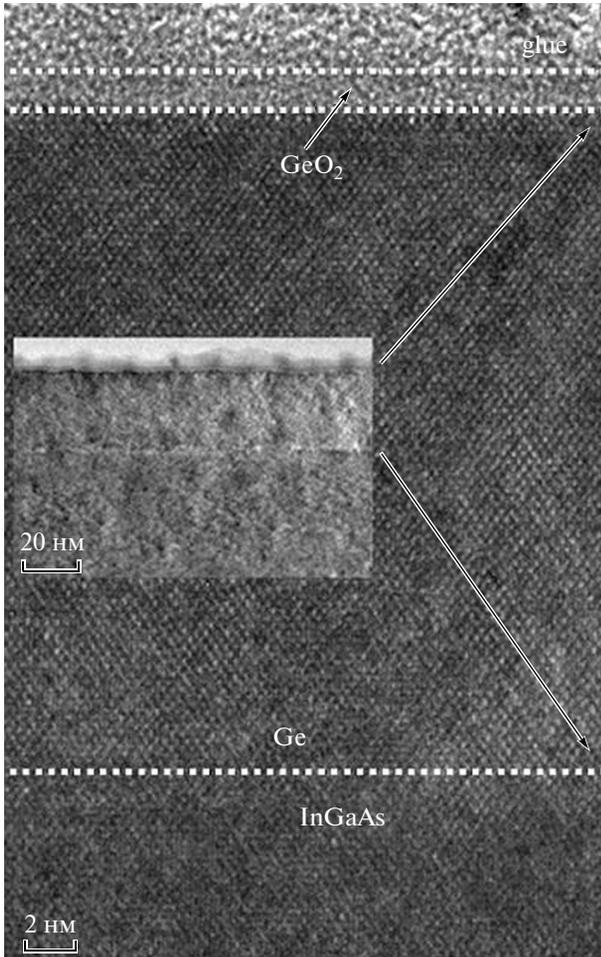


Рис. 1. Изображение гетеросистемы $\text{GeO}_2/\text{Ge}/\text{InGaAs}$ $\langle 110 \rangle$, полученное с помощью высокоразрешающей просвечивающей ЭМ. На поверхности окисла виден слой клея, используемый при подготовке образца к ЭМ.

ных пленок Ge. Подробности о росте можно найти в работе [9].

Толщина Ge-пленки e была получена с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Визуализация была выполнена с помощью полевого эмиссионного электронного микроскопа (FEI Tecnai F20), работающего при 200 кВ, оборудованного корректором сферической аберрации, предназначенным для непосредственного наблюдения атомных структур на границах с существенно сниженной контрастностью делокализации в изображениях. Из анализа изображений мы получили, что $e = 25.5 \pm 0.5$ нм (рис. 1). На рисунке на поверхности Ge также виден аморфный слой окисла GeO_2 , который темнее, чем клей. Однако верхнюю границу окисла из-за размытия трудно определить с субнанометровой точностью.

Раман-бриллюэновское рассеяние возбуждалось при комнатной температуре с использовани-

ем линии $\lambda = 568.2$ нм Kr-ионного лазера. Рассеянный свет исследовался с помощью микрорамановского спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 оснащенного ПЗС-камерой. В отличие от обычных микроизмерений КР падающий возбуждающий лазерный луч и собранный рассеянный свет не имели никакого общего пути; лазер фокусировался объективом, размещенным вне оси по отношению к собирающему объективу. Это приводит к тому, что отраженный луч не попадает в спектрометр и не дает рэлеевского рассеяния. Мы имеем дело с внутренним квазиобратным рассеянием из-за высокого показателя преломления Ge ($n = 5.34$).

Рассчитанные РБ спектры, представленные здесь, были смоделированы по общей постановке фотоэластической модели, представленной в работе [7]. Эта модель включает пространственную модуляцию упругих, фотоупругих и оптических свойств. Рассчитывается рассеяние продольной акустической моды поляризованной вдоль оси роста z . Все рассчитанные спектры были свернуты с гауссианом (с полной шириной на половине высоты равной 0.8 см^{-1}) для того, чтобы учесть экспериментальное разрешение. Численные значения скоростей звука, плотностей и показателей преломления, использованных в расчетах, были взяты из работы [10] для Ge, GaAs и InGaAs и из работы [11] для GeO_2 .

Из наших предыдущих исследований на монослоях Si мы знаем, что РБ-рассеяние является результатом совместного взаимодействия акустического, оптического и фотоэластического резонаторов [7, 8]. Интересно, что Ge и $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ имеют почти полное акустическое соответствие; их акустические импедансы (произведение плотности на скорость звука) различаются лишь на 1%, поэтому отсутствие акустического резонатора, благодаря интерфейсу между Ge и $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ значительно облегчает анализ экспериментальных данных. Оптические показатели Ge и $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ достаточно близки, что делает вклад оптического резонаторного эффекта в РБ-рассеяние также слабым. При длине волны $\lambda_i = 568.2$ нм Ge-пленка селективно возбуждается в резонанс с E_1 переходом в Ge, обеспечивая сильный фотоэластический отклик. В противоположность этому фотоэластический отклик в ультратонком и прозрачном слое окисла GeO_2 незначителен. В отличие от Ge эта длина волны возбуждающего света не является резонансной для подложки InGaAs, и поэтому вклад РБ-рассеяния от InGaAs относительно слабый. Кроме того, в соответствии с большой толщиной в 1 мкм вкладом РБ-рассеяния от InGaAs является объемный бриллюэновский пик, который локализован ниже 5 см^{-1} . В

эксперименте мы не рассматриваем этот спектральный диапазон. Таким образом, мы ориентируемся в основном на РБ-рассеяние, происходящее в пленке Ge. Следовательно, в расчетах мы предполагаем, что фотоэластический эффект возникает только в пленке Ge, поэтому мы считаем, что фотоэластический профиль $p(z)$ имеет постоянное значение в пленке Ge и нулевое значение вне пленки [7].

Сначала рассмотрим простой пример, когда гетероструктура Ge/InGaAs/GaAs не покрыта окислом. Соответствующий ей спектр РБ-рассеяния приведен в нижней части рис. 2. На нем наблюдаются сильный пик ниже 10 см⁻¹ и ряд регулярно расположенных пиков с быстро уменьшающимися интенсивностями в зависимости от энергии. Эти пики, как мы упоминали выше, не связаны с акустическими резонансами в пленке Ge потому, что граница раздела Ge/In_{0.12}Ga_{0.88}As не образует акустического резонатора. Поскольку оптические резонаторные эффекты также слабы, мы будем рассматривать упрощенную версию фотоупругой модели (см. ур. (2) в работе [7]). Рассматривая простую стоячую акустическую волну, в результате полного отражения от поверхности образца, эффективность рассеяния, как функция волнового вектора \vec{q} будет пропорциональна:

$$I(q) \propto \left\{ \text{sinc}^2 \left[(\Delta k - q) \frac{e}{2} \right] + \text{sinc}^2 \left[(\Delta k + q) \frac{e}{2} \right] - 2 \cos(qe) \text{sinc} \left[(\Delta k - q) \frac{e}{2} \right] \text{sinc} \left[(\Delta k + q) \frac{e}{2} \right] \right\}, \quad (1)$$

где Δk является изменением волнового вектора фотона. Кардинальный синус $\text{sinc}(Q) = \sin(Q)/Q$ связан с фурье-преобразованием прямоугольно-подобного фотоэластического профиля $p(z)$ [7]. Зависимость от толщины Ge-пленки e является результатом фотоэластического профиля $p(z)$. Стоксовский РБ-спектр доминирует в первом слагаемом в (1) (связанный с кардинальным синусом, он сосредоточивается при $+\Delta k$). Это дает быстро убывающие пики с псевдопериодичностью $2\pi/e$ волнового вектора [7]. Уравнение (1) и полный расчет (нижний спектр на рис. 2) дают одинаковые положения пиков.

С этого момента мы считаем, что пленка Ge ведет себя как источник РБ-рассеяния, что позволяет нам исследовать характеристики окисного слоя расположенного на ее поверхности и не имеющего собственного РБ-рассеяния. Чтобы описать роль, которую играют резонаторы в новой конфигурации, требуется фотоэластическая модель в общей постановке [7]. На рис. 2 показан ряд спектров, рассчитанных с толщинами e_{ox} окисла GeO₂ в диапазоне от 0.5 до 4 нм с шагом 0.5 нм. До-

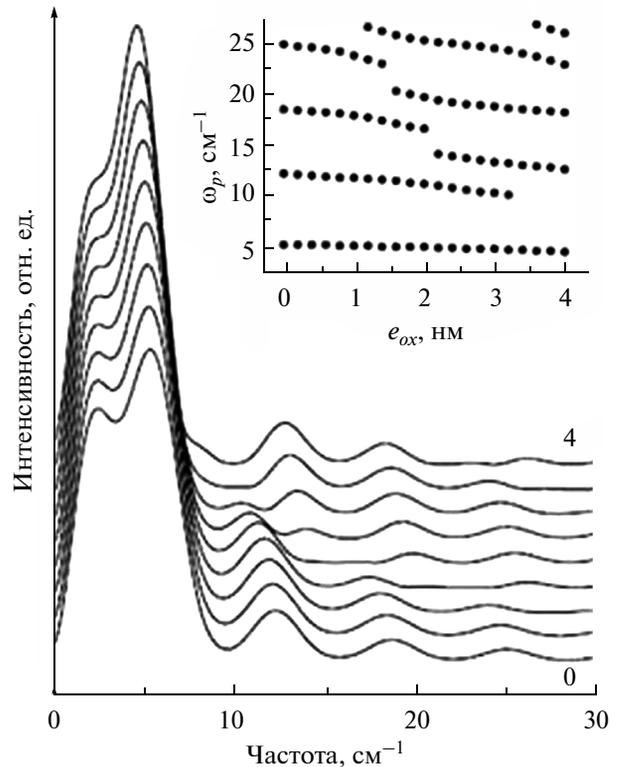


Рис. 2. РБ-спектры рассчитанные для пленки Ge толщиной 25.5 нм, покрытой слоями окисла e_{ox} с толщинами от 0 (нижний) до 4 нм (верхний) с шагом 0.5 нм. На вставке положения максимумов пиков ω_p от толщины e_{ox} .

бавление окисла на поверхности пленки Ge значительно изменяет РБ-спектры. При постепенном увеличении e_{ox} некоторые пики исчезают, некоторые появляются.

Вставка на рис. 2 показывает, что при увеличении e_{ox} положения пиков уменьшаются по энергии. Рисунки 2 свидетельствуют о том, что РБ-рассеяние имеет высокую чувствительность к наличию окисла и к его толщине. Зависимость от e_{ox} обусловлена в основном акустическими и фотоэластическими эффектами. С появлением окисла граничные условия для акустических областей смещений изменяются, свободная поверхность теперь соответствует верхней поверхности окисла. Следовательно, по отношению к пленке Ge, и таким образом, к фотоэластическому профилю $p(z)$ акустические поля смещений постепенно меняют фазу при увеличении e_{ox} . Условия, которые дают максимумы в РБ-рассеянии поэтому изменяются: пики наблюдаются при других волновых числах. Аналогичные эффекты, наблюдающиеся при воздействии окисного слоя на РБ-рассеяние были замечены ранее для слоев ультратонких сверхрешеток и квантовых точек [12, 13].

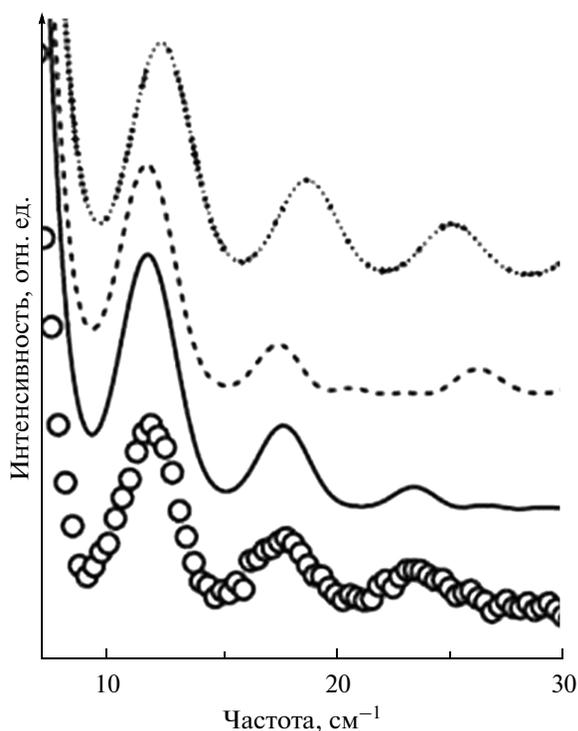


Рис. 3. Экспериментальный РБ-спектр (кружки) и рассчитанные спектры для пленки Ge толщиной 25.5 нм: без окисла (пунктирная линия), с окислом толщиной 1.5 нм (штриховая линия), и с переходным слоем толщиной 0.5 нм и окислом толщиной 1.0 нм (сплошная линия).

Экспериментальный спектр приведен на рис. 3. В пределах диапазона 10–30 см^{-1} , он отображает три четко определенных вершины. Рассчитанный спектр отображаемый пунктирной линией соответствует пленке Ge толщиной 25.5 нм без окисла на поверхности. Три расчетных пика оказываются расположенными при более высоких частотах, чем экспериментальные. Согласно рис. 2, добавление тонкого поверхностного слоя окисла существенно изменяют РБ-спектр. При исследовании диапазона толщин e_{ox} наилучшее согласие с экспериментом было получено для $e_{ox} = 1.5$ нм (штриховая линия на рис. 3), когда совпали первые два пика, но выше 20 см^{-1} расчет оказался неудовлетворительным. На месте третьего экспериментального пика расчет дал почти плоскую линию.

Акустические волны с короткими длинами λ_{ac} очень чувствительны к изменениям на небольших масштабах длины. При 23 см^{-1} , т.е. в максимуме третьего экспериментального пика, акустические фононы в Ge имеют длину звуковой волны $\lambda_{ac} = 7$ нм. Поскольку λ_{ac} соответствует изменению фазы на 2π , изменение толщины окисла на 0.5 нм приводит к заметному изменению фазы на 0.143π , т.е. на 0.45 радиан. Это говорит о том, что такие вы-

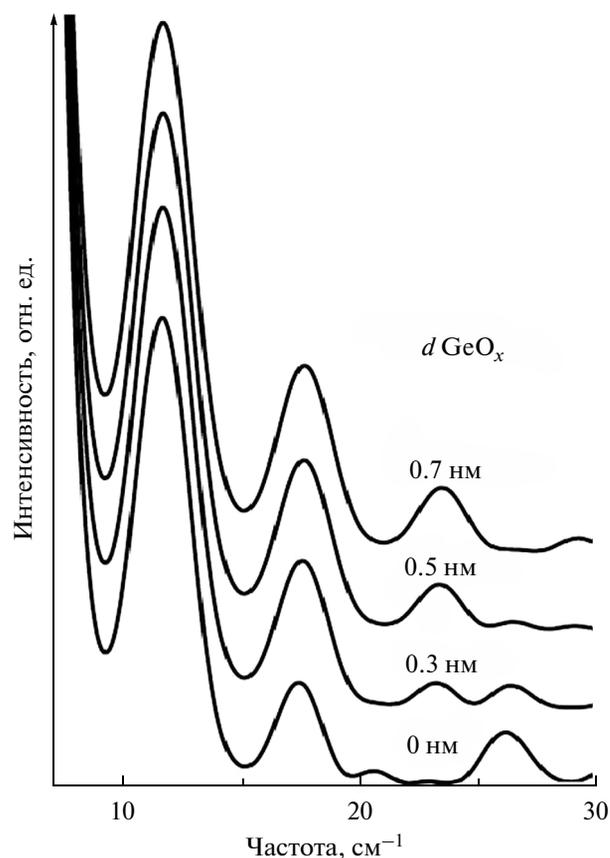


Рис. 4. Зависимость РБ-спектров от толщины переходного слоя. Снизу вверх: слой окисла GeO_2 толщиной 1.5 нм без переходного слоя; слой окисла 1.2 нм с переходным слоем равным 0.3 нм; слой окисла 1.0 нм с переходным слоем равным 0.5 нм; слой окисла 0.8 нм с переходным слоем равным 0.7 нм.

сокочастотные акустические волны могут обнаруживать изменения на нанометровой и даже на субнанометровой шкале.

Это побудило нас исследовать дальнейшие детали, выходящие за рамки структурного анализа предоставленного ВРЭМ. Известно, что при расчете смещения зон на границе Ge/ GeO_2 вводится интерфейсный субстехиометрический межфазный слой (МС) [4]. Этот слой возникает потому, что на границе Ge/ GeO_2 образуется газ GeO, молекулы которого испаряются через пористый слой GeO_2 . В результате этого интерфейс обедняется германием и появляется субстехиометрическая область GeO_x . Мы рассчитали РБ-спектры для пленки Ge толщиной 25.5 нм, покрытой слоями окисла e_{ox} с разными толщинами переходных слоев, чтобы общая толщина была все время равна 1.5 нм (рис. 4). Мы обнаружили, что хорошее согласие между моделированием и экспериментом может быть достигнуто введением ультратонкого МС толщиной 0.5 нм, между окислом GeO_2 и пленкой Ge. Этот спектр показан сплошной ли-

нией на рис. 3. Для простоты мы считали его свойства средними между Ge и GeO₂, т.е., плотность $\rho(\text{МС}) = 0.5[\rho(\text{Ge}) + \rho(\text{GeO}_2)]$. При введении МС положения двух первых пиков почти не изменились, но существенные изменения произошли при более высоких частотах. В частности, почти плоская линия превратилась в третий пик, который совпал с экспериментальным при 23 см⁻¹.

Согласно моделированию РБ-рассеяния, экспериментальный спектр получился от следующей структуры: на подложке из InGaAs находится пленка Ge толщиной 25.5 нм, затем МС толщиной 0.5 нм и наконец окисный слой GeO₂ толщиной 1 нм. Сумма толщины МС и окисного слоя равна 1.5 нм. Это согласуется с аморфным слоем, показанным на рис. 1. Интересно отметить, что смещение зон на границе Ge/GeO₂ было рассчитано с использованием гибридных функционалов плотности, используя интерфейсный субокисный слой толщиной 0.6 нм [4]. Толщина этого переходного слоя согласуется с толщиной нашего МС, что было подтверждено нами экспериментально.

В заключение было исследовано РБ-рассеяние, генерированное в тонкой пленке Ge, чтобы зондировать слой окисла GeO₂ и интерфейс Ge/GeO₂. Поскольку акустические фононы, участвующие в рассеянии, чувствительны к тому, что находится на поверхности пленки Ge, мы смогли определить не только толщину естественного окисла, но и наличие переходного слоя на границе Ge/GeO₂. Это имеет важное значение как для характеристики окисного слоя GeO₂ и интерфейса Ge/GeO₂, так и в качестве дополнительной информации о локальной структуре, полученной с помощью РФС. Продемонстрирована чувствительность в субнанометровом диапазоне. Высокочастотные акустические фононы особенно чувствительны к фактической природе интерфейсов. Что касается акустики, то изменение акустического импеданса при пересечении интерфейса в конечном счете определяет степень отражения акустиче-

ских волн. Проведенное исследование демонстрирует, что материалы, имеющие слабую интенсивность РБ-рассеяния, тем не менее могут быть исследованы при условии, что в качестве внутреннего зонда используются пленки с толщиной в нанометровом диапазоне, в которых генерируется РБ-рассеяние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Houssa M., Satta A., Simoen E., Jaeger B.D., Meuris M., Caymax M., Heyns M. // Germanium-based technologies Oxford: Elsevier, 2007)
2. Park K., Lee Y., Lee J., Lim S. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 4828.
3. Prabhakaran K., Ogino T. // Surf. Sci. 1995. V. 325. P. 263.
4. Broqvist P., Binder J.F., Pasquarello A. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 141911; 2011. V. 98. P. 129901.
5. Binder J.F., Broqvist P., Komsa H.P., Pasquarello A. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 245305.
6. Mlayah A., Groenen J. // Light scattering in Solids IX / Ed. Cardona M., Merlin R. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
7. Groenen J., Poinssotte F., Zwick A., Sotomayor-Torres C. M., Prunnila M., Ahopelto J. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. 045420.
8. Lou N., Groenen J., Benassayag G., Zwick A. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 141908.
9. Bolkhovityanov Yu.B., Vasilenko A.P., Gutakovskii A.K., Deryabin A.S., Putyato M.A., Sokolov L.V. // Phys. Solid State. 2011. V. 53. P. 2005.
10. Levinshtein M., Rumyantsev S., Shur M. // Handbook Series on Semiconductor Parameters. Singapore: World Sci., 1996. V. 1.
11. Antoniou A., Morisson J.A. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 1873.
12. Lockwood D.J., Dharma-wardana M.W.C., Aers G.C., Baribeau J.-M. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. P. 2040.
13. Cazayous M., Groenen J., Huntzinger J.R., Bachelier G., Zwick A., Mlayah A., Bedel-Pereira E., Negri F., Carrere H., Bertru N., Paranthoen C., Dehaese O. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 125323.