Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 6, с. 371 – 374

Колебательные и светоизлучающие свойства гетероструктур $Si/Si_{(1-x)}Sn_x$

В. А. Володин[+*1)], *В. А. Тимофеев*[+], *А. И. Никифоров*[+], *М. Штоффель*[×2)], *Э. Риннерт*[×2)], *М. Вернья*[×2)]

[+]*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[×]*Université de Lorraine, Institut Jean Lamour Unités Mixtes de Recherche Centre national de la recherche scientifique 7198, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France*

Поступила в редакцию 20 декабря 2018 г.
После переработки 9 января 2019 г.
Принята к публикации 9 января 2019 г.

Многослойные гетероструктуры $Si/Si_{(1-x)}Sn_x$, выращенные молекулярно-лучевой эпитаксией на подложках Si (001), исследованы с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции. В спектрах комбинационного рассеяния света обнаружены пики, соответствующие колебаниям связей Si-Sn, а также Sn-Sn, последнее позволяет предположить, что в гетероструктурах присутствуют нанокристаллы олова. При низких температурах в гетероструктурах наблюдались две полосы фотолюминесценции – 0.75 эВ (1650 нм) и 0.65 эВ (1900 нм), первую можно связать с оптическими переходами в квантовых ямах в гетероструктуре второго рода $Si/Si_{(1-x)}Sn_x$, а вторую – с экситонами, локализованными в нанокристаллах олова.

DOI: 10.1134/S0370274X19060055

Интерес к твердым растворам SiGeSn связан с тем, что, управляя составом, можно управлять их зонной структурой [1], и есть предположения, что в таких твердых растворах можно достичь прямозонной структуры [2]. При этом более исследованы свойства пленок и гетероструктур на основе твердых растворов GeSn [1, 3–6], SiGeSn [7], а свойства гетероструктур на основе твердых растворов SiSn практически не исследованы. Данная работа – одна из первых попыток заполнить этот пробел, с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света, которая является эффективным инструментом исследования твердых растворов [8, 9], а также спектроскопии фотолюминесценции, которая используется для анализа энергии оптических переходов в твердых растворах [10, 11].

Гетероструктуры $Si/Si_{(1-x)}Sn_x$ были выращены на подложке Si (001) в условиях сверхвысокого вакуума 10^{-7}–10^{-8} Па на установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) "Катунь С". Сначала осуществлялся рост буферного слоя кремния толщиной 150 нм при температуре 700 °C. Затем происходил рост гетероструктур. В образце 1 состав слоев твердого раствора был $Si_{0.75}Sn_{0.25}$, его толщина 2 нм, температура осаждения 200 °C, слои твердого раствора разделялись слоями кремния толщиной 10 нм, температура осаждения 500 °C, всего было осаждено 10 пар слоев. Отличие образца 2 состояло в том, что состав слоев твердого раствора в нем был $Si_{0.9}Sn_{0.1}$, температура осаждения 150 °C, а температура осаждения слоев кремния была 450 °C.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались при комнатной температуре при возбуждении аргоновым лазером 514.5 нм (2.41 эВ). Мощность излучения, доходящего до образца составляла 1 мВт, что не вызывало заметного нагрева образцов. Использовалось оборудование научно-образовательного комплекса "Наносистемы и современные материалы" Новосибирского государственного университета – спектрометр T64000 Horiba Jobin Yvon. Оптические свойства гетероструктур были исследованы с помощью спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ). Лазерный диод (длина волны излучения 488 нм – 2.54 эВ) использовался для возбуждения ФЛ. Для исследования температурной зависимости ФЛ использовался гелиевый криостат с точностью установки температуры ±1 К. Спектры ФЛ измеряли с использованием монохроматора, снабженного решеткой 600 линий/мм, и охлаждаемым жидким азотом мультиканальным детектором на основе матрицы InGaAs-диодов.

1)e-mail: volodin@isp.nsc.ru
2)M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat.

Длинноволновый край порога чувствительности составлял 2100 нм, корректировки спектров на чувствительность детектора не проводилось.

На рисунке 1 показаны спектры КРС обеих гетероструктур. Поляризационная геометрия рассеяния в этом случае была $Z(XY)$-Z. Здесь и далее оси в скобках соответствуют направлению поляризации вектора напряженности электрического поля падающей и рассеянной электромагнитных волн, а оси вне скобок показывают направление волнового вектора падающей и рассеянной электромагнитных волн. Эти обозначения называются обозначениями Порто [12, 13]. Оси X, Y, и Z параллельны кристаллографическим направлениям (100), (010) и (001), соответственно. В этой геометрии разрешено рассеяние от длинноволновых продольных оптических (*longitudinal optical* – LO) фононов от подложки кремния, а также двухфононное рассеяние от кремния. Поэтому, из спектров гетероструктур был вычтен спектр от подложки кремния, зарегистрированный в абсолютно одинаковых условиях. Такой подход позволяет избавиться от ошибок в интерпретации и исследовать даже слабые сигналы от полупрозрачных пленок [14].

В спектрах обеих гетероструктур видны пики с положением 480–500 см^{-1} характерные для локальных колебаний связей кремний–кремний в твердых растворах кремния. Пики с положением 379 см^{-1} определенно относятся к колебаниям связей олово–кремний. Атомная масса олова в 4.25 раза больше атомной массы кремния. Таким образом, приведенная масса пары кремний–олово в 1.62 раза больше атомной массы кремния. Частота локальных колебаний обратно пропорциональна корню из приведенной массы. То есть частота локальных колебаний связей Sn-Si в 1.27 раза меньше частоты локальных колебаний связей Si-Si, и должна составлять приблизительно 380 см^{-1}, что очень хорошо соответствует экспериментальным данным. Небольшие особенности с частотами выше и ниже частоты локальных колебаний связей Sn-Si (на рис. 1 помечены стрелками), предположительно, могут быть связаны с интерфейсными колебаниями на гетерограницах, а также с интерфейсными колебаниями на границе нанокристаллов олова. То, что в гетероструктурах присутствуют включения, сильно обогащенные оловом (нанокристаллы олова), свидетельствует о наличии пика с положением 206 см^{-1} в обеих гетероструктурах. Естественно, в гетероструктуре 1, содержащей больше олова, интенсивность данного пика значительно выше. Пики от связей Sn-Sn наблюдались ранее в твердых растворах GeSn [15, 16]. Однако, в работе [15]

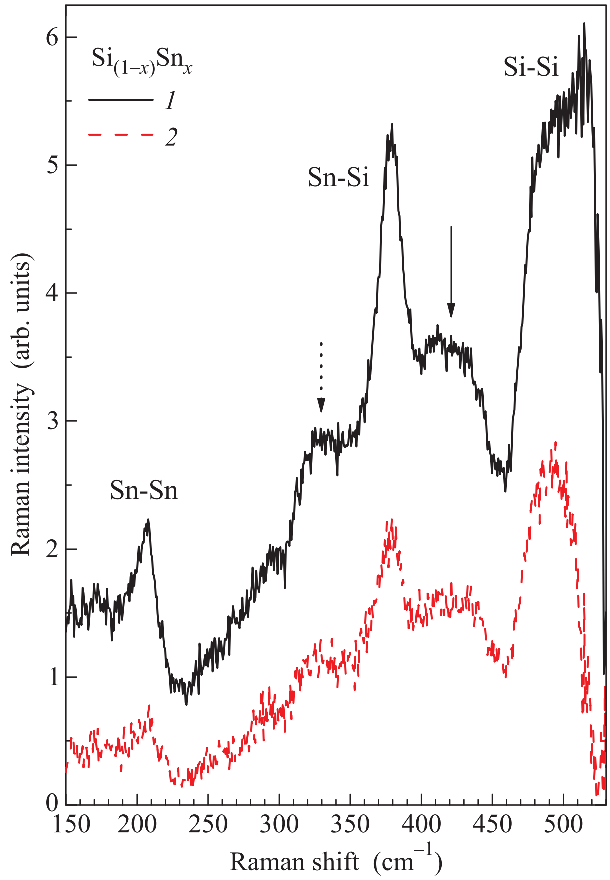

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры комбинационного рассеяния света гетероструктур $Si/Si_{0.75}Sn_{0.25}$ (кривая *1*) и $Si/Si_{0.9}Sn_{0.1}$ (кривая *2*)

этот пик практически совпадает с шумами, а в работе [16] его положение чуть меньше 200 см^{-1}. Возможно, это связано с влиянием механических напряжений, а также с тем, что включения олова представляют собой не кластеры чистого олова, а кластеры твердого раствора (с преобладанием олова). В твердых растворах частоты локальных колебаний зависят от состава [8, 9, 17].

На рисунке 2 приведены спектры ФЛ обеих гетероструктур, зарегистрированные при температуре 7 К. Видно, что в ФЛ можно выделить две полосы. Первая с максимумом 1600–1700 нм (0.75 эВ) может быть обусловлена излучательной рекомбинацией электронов и дырок в гетероструктурах. Известно, что $Si/Si_{(1-x)}Sn_x$ являются гетероструктурами второго рода [2]. Электроны локализованы в слоях Si, а дырки в слоях $Si_{(1-x)}Sn_x$. На вставке к рис. 2 схематически показаны оптические переходы, соответствующие пику ФЛ 0.75 эВ. Параметры зонной структуры для $Si/Si_{0.75}Sn_{0.25}$ взяты из работы [2]. Значение разрыва зон (в эВ) для гетероперехо-

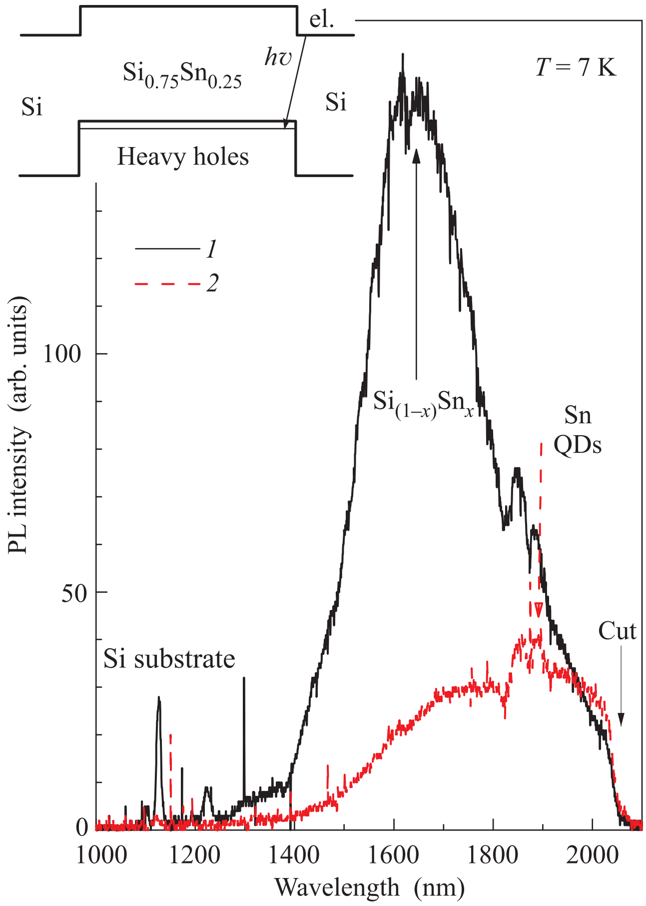

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры фотолюминесценции гетероструктур $Si/Si_{0.75}Sn_{0.25}$ (кривая *1*) и $Si/Si_{0.9}Sn_{0.1}$ (кривая *2*) при низкой температуре. На вставке – схема оптических переходов, соответствующих пику, обозначенному стрелкой вверх

да $Si/Si_{(1-x)}Sn_x$ можно оценить как $1.23 \cdot x$. Значит, яма для дырок в $Si_{0.75}Sn_{0.25}$ составляет 0.31 эВ. Итак, энергия оптических переходов между электронами в слое кремния и дырками, локализованными в твердом растворе $Si_{0.75}Sn_{0.25}$, будет составлять значение $\sim$0.8 эВ. Отметим, что в гетероструктуре 2 (с меньшим содержанием олова) эта полоса гораздо менее интенсивна и не смещена в область меньших длин волн (за счет меньшего значения разрыва зон). Объяснение этого явления является предметом дальнейших исследований. Длинноволновая полоса ФЛ (1900 нм–0.65 эВ), возможно, связана с оптическими переходами в квантовых точках – нанокристаллах олова, присутствующих в гетероструктурах. Такие богатые оловом нановключения наблюдались и в тройных твердых растворах SiGeSn [18]. Вследствие квантоворазмерного эффекта, энергия оптических переходов в нанокристаллах олова может варьироваться от 0.27 до 2.5 эВ [19, 20].

Температурная зависимость спектров ФЛ для гетероструктуры 1 представлена на рис. 3. Отметим,

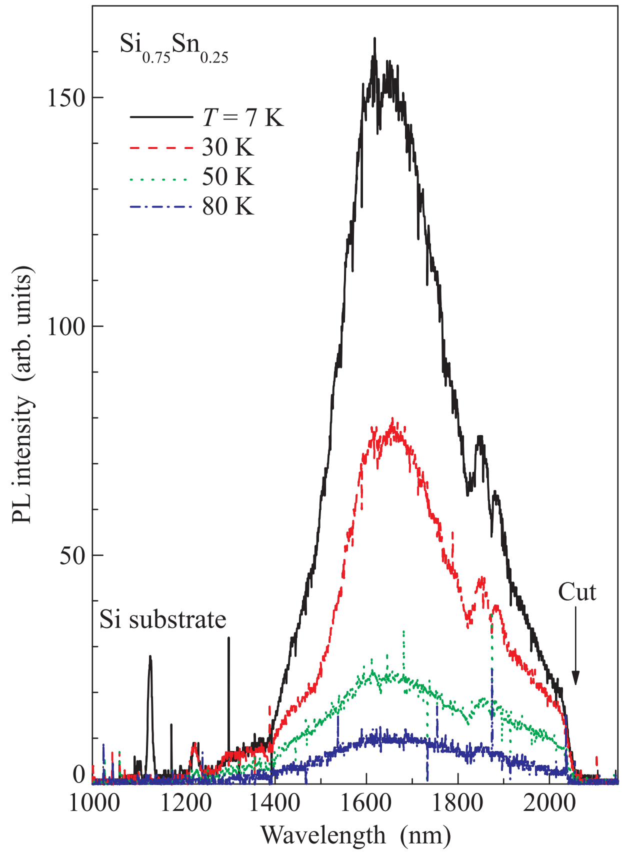

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость фотолюминесценции гетероструктуры $Si/Si_{0.75}Sn_{0.25}$

что интенсивности обеих полос приблизительно пропорционально падают с ростом температуры, хотя сигнал наблюдается вплоть до температуры 100 K. Видно, что в спектрах есть и более длинноволновый вклад, но он "обрезан" вследствие длинноволнового края чувствительности детектора.

В заключение отметим, что впервые экспериментально обнаружены пики КРС, соответствующие колебаниям связей Sn-Si и Sn-Sn в гетероструктурах на основе твердых растворов $Si_{(1-x)}Sn_x$. Обнаруженные при низких температурах в гетероструктурах полосы фотолюминесценции можно связать с оптическими переходами в квантовых ямах в гетероструктуре второго рода $Si/Si_{(1-x)}Sn_x$, а также с экситонами, локализованными в нано-включениях олова.

Авторы благодарны В. И. Машанову за помощь при росте образцов. Работа выполнена: в части роста образцов при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты # 16-32-60005 – мол_а_дк, 18-42-540018 р_а, 16-29-03292 офи_м; в части исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции по государственному заданию – Программа фундаментальных исследований Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук # 0306-2016-0015.

В. А. Володин благодарен администрации Университета Лотарингии за возможность визита и за поддержку.

---

1. S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonic, M. Luysberg, S. Chiussi, J. M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, and D. Grützmacher, Nature Photon. **9**, 88 (2015).
2. P. Moontragoon, Z. Ikonić, and P. Harrison, Semicond. Sci. Technol. **22**, 742 (2007).
3. A. A. Tonkikh, C. Eisenschmidt, V. G. Talalaev, N. D. Zakharov, J. Schilling, G. Schmidt, and P. Werner, Appl. Phys. Lett. **103**, 032106 (2013).
4. J. D. Sau and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **75**, 045208 (2007).
5. A. B. Talochkin and V. I. Mashanov, Appl. Phys. Lett. **105**, 263101 (2014).
6. A. B. Talochkin, V. A. Timofeev, A. K. Gutakovskii, and V. I. Mashanov, J. Crystal Growth **478**, 205 (2017).
7. V. A. Timofeev, A. I. Nikiforov, A. R. Tuktamyshev, V. I. Mashanov, I. D. Loshkarev, A. A. Bloshkin, and A. K. Gutakovskii, Nanotechnology **29**, 154002 (2018).
8. M. I. Alonso and K. Winer, Phys. Rev. B **39**, 10056 (1989).
9. В. А. Володин, М. Д. Ефремов, А. И. Якимов, Г. Ю. Михалев, А. И. Никифоров, А. В. Двуреченский, ФТП **41**, 950 (2007).
10. B. Wakefield, M. A. G. Halliwell, T. Kerr, D. A. Andrews, G. J. Davies, and D. R. Wood, Appl. Phys. Lett. **44**, 341 (1984).
11. V. A. Volodin, M. P. Sinyukov, V. A. Sachkov, M. Stoffel, H. Rinnert, and M. Vergnat, Europhysics Letters **105**, 16003 (2014).
12. *Light scattering in Solids V. Superlattices and other microstructures*, ed. by M. Cardona and G. Guntherodt, Springer Verlag, Berlin (1989), 335 p.
13. В. А. Володин, В. А. Тимофеев, А. Р. Туктамышев, А. И. Никифоров, Письма в ЖЭТФ **105**, 305 (2017).
14. В. А. Володин, В. А. Гриценко, and A. Chin, Письма в ЖТФ **44**, 37 (2018).
15. V. R. D'Costa, J. Tolle, C. D. Poweleit, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, Phys. Rev. B **76**, 035211 (2007).
16. J.-H. Fournier-Lupien, S. Mukherjee, S. Wirths, E. Pippel, N. Hayazawa, G. Mussler, J. M. Hartmann, P. Desjardins, D. Buca, and O. Moutanabbir, Appl. Phys. Lett. **103**, 263103 (2013).
17. В. А. Володин, М. Д. Ефремов, А. С. Дерябин, Л. В. Соколов, ФТП **40**, 1349 (2006).
18. A. A. Tonkikh, N. D. Zakharov, V. G. Talalaev, C. Eisenschmidt, J. Schilling, and P. Werner, J. Crystal Growth **425**, 172 (2015).
19. A. Karim, G. V. Hansson, W.-X. Ni, P. O. Holtz, M. Larsson, and H. A. Atwater, Opt. Mater. **27**, 836 (2005).
20. P. Moontragoon, N. Vukmirović, Z. Ikonić, and P. Harrison, J. Appl. Phys. **103**, 103712 (2008).