

Комбинационное рассеяние света лазерно-модифицированными структурами с квантовыми точками Ge/Si

© А.Г. Милехин, В.В. Варавин, А.И. Никифоров, О.П. Пчеляков, Д.Е. Маев*, N. Vogel**, D.R.T. Zahn**

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

* Московский физико-технический институт,
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

** Институт физики, Технический университет г.Кемниц,
Д-09107 Кемниц, Германия

E-mail: milekhin@thermo.isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2006 г.)

Структуры с самоорганизованными квантовыми точками Ge/Si, выращенные при помощи молекулярно-лучевой эпитаксии, подвергались импульсному воздействию пикосекундным лазером. Изменения в колебательном спектре наноструктур, обусловленные внешним воздействием, изучены методом комбинационного рассеяния света. Анализ спектров комбинационного рассеяния света, измеренных вдоль обработанной области с микронным разрешением, указывает на перемешивание атомов Ge и Si и изменение встроенных механических напряжений в квантовых точках.

PACS: 78.30.Am, 78.67.Hc

1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) широко используется для изучения колебательного спектра полупроводниковых структур. Недавно было показано, что КРС может успешно применяться и для изучения фононного спектра полупроводниковых квантовых точек (КТ) [1–14], среди которых КТ на основе материалов Ge и Si занимают особое место вследствие их совместимости с кремниевой технологией.

К настоящему времени с помощью КРС исследованы структуры с КТ Ge/Si с различными структурными параметрами, такими как размеры КТ, толщины промежуточных кремниевых слоев, степенью перемешивания атомов в КТ и встроенные механические напряжения [5–14]. Было показано, что эти параметры могут меняться при варьировании технологических условий процесса молекулярно-лучевой эпитаксии (температуры подложки, плотности потока Ge и Si и т. д.). Структурные параметры КТ могут изменяться и при приложении внешних воздействий на уже выращенные структуры (например, при высокотемпературном отжиге). Так, например, согласно данным, полученным при помощи спектроскопии КРС [14], высокотемпературный отжиг структур с КТ Ge/Si приводит к релаксации встроенных механических напряжений и перемешиванию атомов Ge и Si. В работе [15] приводились результаты изучения колебательных свойств структур с КТ Ge/Si, модифицированных под действием лазерного излучения, на основе анализа спектра КРС. Было показано, что воздействие наносекундным импульсным лазером с длиной волны 694 nm вызывает изменение размеров КТ, а также приводит к частичной релаксации механических напряжений в КТ и перемешиванию атомов Ge и Si. Очевидно, что лазерный отжиг из-за неоднородного распределения плотности мощности в лазерном пятне вызывает структурные изменения в образце, неоднородные по площади

воздействия. Вместе с тем КРС в стандартных условиях позволяет тестировать лишь усредненный по площади ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) фоновый отклик системы.

В настоящей работе приводятся результаты изучения спектров КРС самоорганизованных КТ Ge/Si, подвергнутых воздействию пикосекундного лазерного излучения, с микронным пространственным разрешением.

2. Образцы были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии в ростовой моде Странского–Красанова на кремниевых подложках, ориентированных в направлении (001), покрытых буферным слоем Si толщиной 300 nm. Температура роста кремния составляла 800 и 500°C до и после нанесения германия соответственно. КТ Ge выращивались при температуре 300°C. Структура включала десять периодов, состоящих из слоев Ge и Si номинальной толщиной 1.4 и 30 nm соответственно.

Для определения структурных параметров КТ использовалась высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ) поперечного среза на пропускание. Изображение поперечного среза структур с КТ было получено при использовании электронного микроскопа CM20 FEG Philips.

Структуры Ge/Si подвергались действию лазерных импульсов длительностью 100 ps с длиной волны 1064 nm и плотностью мощности потока излучения 1555 и 6000 J/m². Применялся лазер Nd:YAG AML-2 (Lumonics Deutschland GmbH). Число импульсов изменялось от 1 до 3. Лазерное пятно при отжиге имело диаметр около 0.8 mm.

Спектры КРС измерялись при комнатной температуре с помощью микроскопа, позволяющего сфокусировать лазерное пятно до размера порядка 1 μm. В качестве источника возбуждения использовался Ar⁺-лазер с длиной волны 514.5 nm и мощностью 10 mW, что

позволило избежать разогрева образца. Спектры КРС измерялись вдоль линии длиной $40\ \mu\text{m}$ с шагом сканирования $2.5\text{--}5\ \mu\text{m}$ от границы до центра зоны воздействия, где происходят изменения в спектре КРС. Рассеянный свет анализировался в геометрии обратного рассеяния с помощью тройного монохроматора Dilor XY 800 с использованием CCD-камеры для многоканального детектирования. Использовалась геометрия рассеяния $z(x, y)\bar{z}$, где x, y, z параллельны кристаллографическим осям $[100]$, $[010]$ и $[001]$ соответственно. Разрешение по всему спектральному диапазону составляло $2\ \text{cm}^{-1}$.

3. По данным ВРЭМ КТ Ge имеют пирамидальную форму со средним размером основания $15\ \text{nm}$ и высотой $1.5\text{--}2\ \text{nm}$ [16]. Плотность КТ определена как $3 \cdot 10^{11}\ \text{cm}^{-2}$. Дисперсия точек по размерам составила 20%.

Частоты оптических фононов в КТ Ge зависят по крайней мере от двух параметров: величины механических напряжений в КТ и степени перемешивания атомов КТ и матрицы. Эффект локализации оптических фононов в исследуемых структурах при данных экспериментальных условиях приводит к незначительному низкочастотному сдвигу порядка $1\text{--}2\ \text{cm}^{-1}$ [17] и не учитывается при дальнейшем рассмотрении. Вследствие двуслоного напряжения в КТ (сжатие в плоскости слоев и растяжение вдоль оси роста структуры) линия оптического фонона Ge расщепляется на две моды, продольную (LO) и поперечную (TO), частоты которых сдвигаются в область больших энергий. Перемешивания атомов Ge и Si в КТ, наоборот, приводит к уменьшению частот фононов Ge. При конкурирующем влиянии этих двух эффектов частоты LO - и TO -фононов в напряженных КТ твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ могут быть определены как [17]

$$\omega_{LO}(\varepsilon) = \left(q_{lo} - \frac{C_{12}}{C_{11}} p_{lo} \right) \frac{\varepsilon_{xx}}{\omega(x)} + \omega_0(x), \quad (1)$$

$$\omega_{TO}(\varepsilon) = \left[p + q \left(1 - 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \frac{\varepsilon_{xx}}{2\omega(x)} + \omega_0(x). \quad (2)$$

Здесь $\omega_0(x)$ — частота LO -фонона объемного твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$; p и q — деформационные потенциалы фононов; C_{ij} — константы упругости материала КТ, представленные в первом приближении линейной комбинацией констант для Si и Ge [17]; ε_{xx} — компонента тензора механических напряжений в плоскости слоев.

На рис. 1 представлены спектры КРС образца до приложенного внешнего воздействия, измеренные в различных геометриях рассеяния. Из этого рисунка видно, что в геометриях обратного рассеяния $z(x, x)\bar{z}$ и $z(y, x)\bar{z}$ в спектрах проявляются пики на частотах 315 и $416\ \text{cm}^{-1}$, соответствующие LO -модам Ge–Ge и Ge–Si, в то время как в геометрии рассеяния $y'(zx')y'$ наблюдаются особенности на частотах 306 и $409\ \text{cm}^{-1}$, обусловленные TO -колебаниями Ge–Ge и Ge–Si соответственно. Кроме того, во всех спектрах КРС наблюдается линия оптических колебаний Si–Si в подложке и слоях Si на

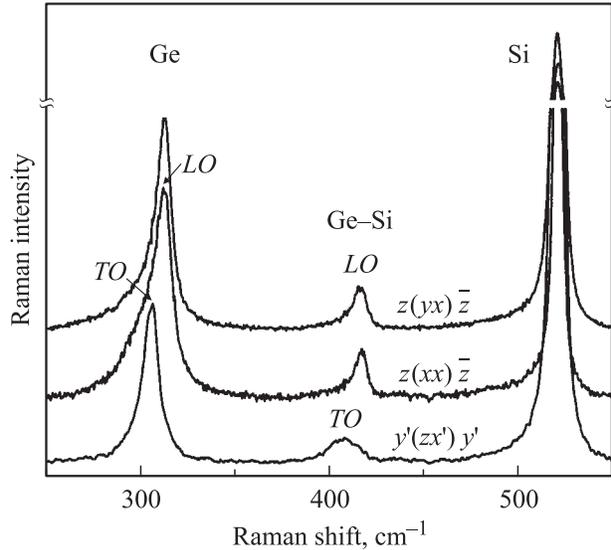


Рис. 1. Спектры КРС структур с квантовыми точками Ge/Si, измеренные в различных геометриях рассеяния. Стрелками показаны линии КРС, соответствующие TO - и LO -колебаниям Ge–Ge и Ge–Si.

частоте $520.5\ \text{cm}^{-1}$. Наблюдение линий КРС в области LO -колебаний Ge–Ge и Ge–Si в геометрии рассеяния $z(x, x)\bar{z}$, „запрещенных“ в сверхрешетках Ge/Si, выращенных в направлении (001) , свидетельствует о нарушении правил отбора для КРС в структурах с КТ Ge/Si [6].

Частоты линий LO - и TO -фононов колебаний Ge–Ge (315 и $306\ \text{cm}^{-1}$ соответственно) превышают частоту оптических фононов в объемном Ge ($300\ \text{cm}^{-1}$ при $T = 300\ \text{K}$), что объясняется наличием напряжения сжатия в слоях Ge. Из формул (1) и (2) следует, что компонента тензора механических напряжений составляет величину $\varepsilon_{xx} = 0.034$ и содержание Ge в КТ близко к 85%. Асимметричная форма пиков КРС связана с распределением КТ Ge по размерам [5,6,18,19]. Кроме того, вклад в асимметрию пика может вносить рассеяние второго порядка на TA -фононах в X и/или Σ точках зоны Бриллюэна [14].

4. В результате воздействия на образец единичным лазерным импульсом с плотностью энергии $6000\ \text{J/m}^2$ в спектрах КРС наблюдаются значительные изменения. На рис. 2 показаны характерные спектры КРС, измеренные вдоль направления $[110]$ от границы области воздействия к ее центру с шагом $5\ \mu\text{m}$. При перемещении от края к центру области воздействия линия колебаний Ge–Ge (рис. 2, а) сдвигается в область низких энергий (с 312 до $302\ \text{cm}^{-1}$), а ее интенсивность уменьшается, в то время как частота моды Ge–Si (рис. 2, б) возрастает (с 415 до $420\ \text{cm}^{-1}$) при уменьшении ее интенсивности. Частота моды Si–Si (рис. 2, с) не изменяется, а ее интенсивность возрастает. Изменение частот мод Ge–Ge и Ge–Si свидетельствует об уменьшении содержания Ge в КТ (с ~ 85 до $\sim 50\%$) и величины напряжения сжатия

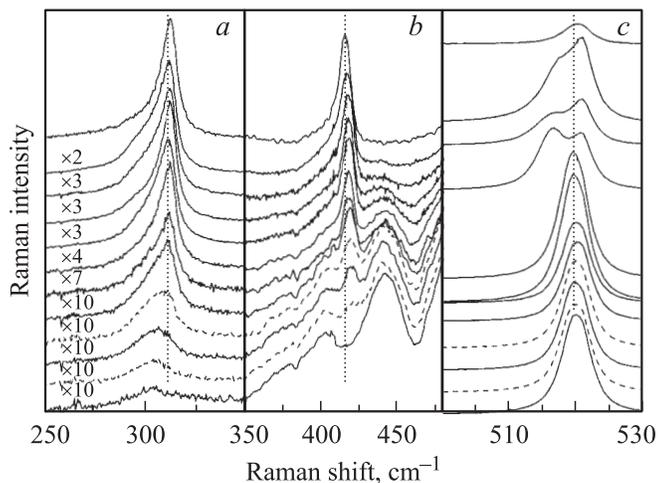


Рис. 2. Спектры микро-КРС лазерно-модифицированной структуры, измеренные в области частот колебаний Ge–Ge (a), Ge–Si (b) и Si–Si (c) вдоль направления [110] от границы области воздействия к ее центру (спектры упорядочены сверху вниз) с шагом $5\mu\text{m}$ (сплошные линии). В области резкого изменения колебательных свойств образца спектры КРС представлены с шагом $2.5\mu\text{m}$ дополнительно (штриховые линии). Коэффициенты, приведенные на части a, относятся также к части b. Для удобства восприятия спектры сдвинуты вдоль вертикальной оси.

в КТ (компонента тензора напряжения в плоскости слоев ϵ_{xx} возрастает с -0.034 до -0.02). При дальнейшем движении к центру обработанной области спектры КРС не изменяются, что свидетельствует о стабилизации и однородности структурных параметров в этой области.

Кроме того, в спектрах КРС, представленных на рис. 2, появляются новые колебательные моды в спектральном диапазоне колебаний Ge–Si (440 cm^{-1}) и Si–Si (516.4 cm^{-1}). Линия при 440 cm^{-1} интерпретирована как соответствующая локальным колебаниям Si–Si в кремнии в присутствии атомов Ge [20]. Заметим, что эта линия на частоте 516.4 cm^{-1} появляется только в достаточно узкой области (около $15\mu\text{m}$). Ее частотное положение не зависит ни от мощности лазера, ни от числа лазерных импульсов, используемых при отжиге, ни от расположения лазерного пятна. В спектрах КРС, измеренных в этой области, не наблюдается сдвига линии Ge–Ge, в то время как частота фона Ge–Si (415 cm^{-1}) сдвигается в высокочастотную область на 3 cm^{-1} . В то же время интенсивность мод Ge–Ge и Ge–Si (415 cm^{-1}) уменьшается. Это означает, что КТ остаются практически полностью напряженными, тогда как в приграничной с КТ области происходит перемешивание атомов Ge и Si. Появление линии Si–Si при 516.4 cm^{-1} связано с формированием обогащенного кремнием твердого раствора GeSi, образующегося под действием пикосекундного лазера. Высокая интенсивность наблюдаемого пика Si–Si указывает на то, что эта мода происходит, скорее, из области GeSi, обогащенной

кремнием, вблизи КТ Ge, а не из КТ Ge/Si, обогащенных германием. Незначительная ширина пика (около 5 cm^{-1}) указывает на то, что флуктуация концентрации Ge в данной области достаточно мала. Согласно полученным ранее данным [9,20], содержание Ge в твердом растворе GeSi определено как 10%. Колебательные моды при 400 и 440 cm^{-1} предположительно также происходят из этой обогащенной кремнием области GeSi.

Интересным обстоятельством является увеличение примерно в 5 раз интенсивности пика Si (520.5 cm^{-1}) от слоев Si и кремниевой подложки, наблюдаемого в спектрах КРС, измеренных в обработанной области, относительно соответствующего значения в спектрах, полученных вне этой области (рис. 2, c). Возможное объяснение данного факта может быть следующим. Вследствие резонансного поглощения в Ge при 2.3 eV [21] интенсивность пика Si уменьшается. Этот резонанс ослабевает при достижении обработанной области, где структурные параметры КТ модифицированы. Это приводит к увеличению рассеяния на фонах в Si и соответственно к росту интенсивности КРС от Si.

Важно отметить, что поведение спектров КРС, частоты наблюдаемых линий не зависят ни от плотности энергии импульсного лазерного излучения, ни от числа импульсов. Это означает, что при изменении условий лазерного отжига структурные свойства образцов с КТ, подвергнутых отжигу, меняются незначительно.

5. Таким образом, изучено КРС сверхрешетками с самоорганизованными КТ Ge, подвергнутыми воздействию пикосекундного лазера. Продемонстрированы возможности спектроскопии КРС для изучения неоднородных КТ. Обнаруженные изменения частот колебательных мод в структурах во время мониторинга с микронным разрешением подтверждают наличие релаксации механических напряжений в КТ Ge и перемешивание атомов Ge и Si.

Список литературы

- [1] C. Miesner, O. Röthig, K. Brunner, G. Abstreiter. Appl. Phys. Lett. **76**, 1027 (2000).
- [2] B.R. Bennett, B.V. Shanabrook, R. Magno. Appl. Phys. Lett. **68**, 958 (1996).
- [3] J. Groenen, A. Mlayah, R. Carles, A. Ponchet, A. Le Corre, S. Salaun. Appl. Phys. Lett. **69**, 943 (1996).
- [4] G. Armelles, T. Utzmeier, P.A. Postigo, F. Briones, J.C. Ferrer, P. Peiro, A. Cornet. J. Appl. Phys. **81**, 6339 (1997).
- [5] A. Milekhin, D. Tenne, D.R.T. Zahn. In: Quantum dots and nanowires / Eds S. Bandyopadhyay, H.S. Nalwa. American Scientific Publ., CA (2003). P. 375.
- [6] A. Milekhin, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S. Schulze, D.R.T. Zahn. Physica E **13/2-4**, 982 (2002).
- [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 **21/2-4**, 464 (2004).
- [8] М.Я. Валах, Р.Ю. Голиней, В.Н. Джаган, З.Ф. Красильник, О.С. Литвин, Д.Н. Лобанов, А.Г. Милехин, А.И. Никифоров, А.В. Новиков, О.П. Пчеляков, В.А. Юхимчук. ФТТ **47**, 54 (2005).

- [9] J.I. Liu, G. Jin, Y.S. Tang, K.L. Wang, D.P. Yu. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 586 (2000).
- [10] M. Cazayous, J. Groenen, A. Zwick, A. Mlayah, R. Carles, J.L. Bischoff, D. Dentel. *Phys. Rev. B* **66**, 195 320 (2002).
- [11] J. Groenen, R. Carles, S. Christiansen, M. Albrecht, W. Dorsch, H.P. Strunk, H. Wawra, G. Wagner. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3856 (1997).
- [12] А.Б. Талочкин, В.А. Марков, С.П. Супрун, А.И. Никифоров. *Письма в ЖЭТФ* **64**, 203 (1996).
- [13] H.K. Shin, D.J. Loockwood, J.-M. Baribeau. *Solid State Commun.* **114**, 505 (2000).
- [14] P.H. Tan, K. Brunner, D. Bougeard, G. Abstreiter. *Phys. Rev. B* **68**, 125 302 (2003).
- [15] В.А. Володин, Е.И. Гацкевич, А.В. Двуреченский, М.Д. Ефремов, Г.Д. Ивлев, А.И. Никифоров, Д.А. Орехов, А.И. Якимов. *ФТП* **37**, 1352 (2003).
- [16] A. Milekhin, S. Schulze, D.R.T. Zahn, N. Stepina, A. Yakimov, A. Nikiforov. *Appl. Phys. Sci.* **175–176**, 629 (2001).
- [17] Jian Zi, Kaiming Zhang, Xide Xie. *Progr. Surf. Sci.* **54/1**, 69 (1997).
- [18] A.G. Milekhin, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S. Schulze, D.R.T. Zahn. *Nanotechnology* **13**, 55 (2002).
- [19] А.Г. Милехин, А.И. Никифоров, М.Ю. Ладанов, О.П. Пчеляков, Ш. Шульце, Д.Р.Т. Цан. *ФТТ* **46**, 94 (2004).
- [20] M.I. Alonso, K. Winer. *Phys. Rev. B* **39**, 10 056 (1989).
- [21] R.F. Potter. *Handbook of optical constants of solids* / Ed. E.D. Palik. Academic, N.Y. (1985). P. 465.