

Модификация квантовых точек в наноструктурах Ge/Si импульсным лазерным облучением

© В.А. Володин[¶], А.И. Якимов, А.В. Двуреченский, М.Д. Ефремов, А.И. Никифоров,
Е.И. Гацкевич*, Г.Д. Ивлёв*, Г.Ю. Михалёв⁺

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

* Институт электроники Национальной академии наук Белоруссии,
220090 Минск, Белоруссия

⁺ Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 6 мая 2005 г. Принята к печати 20 мая 2005 г.)

Цель исследования заключалась в разработке метода модификации структуры квантовых точек в наноструктурах Ge/Si с применением импульсного лазерного излучения. Изменение структуры квантовых точек $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ анализировалось по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света. Методом спектроскопии комплексной проводимости исследован энергетический спектр дырок в гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ до и после импульсного лазерного воздействия. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что лазерная обработка позволяет уменьшить слоевую плотность квантовых точек, изменить их состав и увеличить средний размер. Наиболее важным результатом является обнаруженный эффект увеличения однородности параметров квантовых точек в результате наносекундного лазерного воздействия. Так, обработка образца со средним латеральным размером квантовых точек 8 нм (6 монослоев Ge) десятью лазерными импульсами приводит к двукратному уменьшению дисперсии энергетических уровней дырок в массиве квантовых точек.

PACS: 63.22.+m, 66.10.Cb, 81.15.Ni

1. Введение

В настоящее время контролируемое управление размерами нанокластеров Ge в кремнии и их дисперсией по размерам непосредственно в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии достигается различными способами. Используется варьирование температуры и скорости роста, изменение механических напряжений на гетерогранице путем создания буферных слоев, введение примесей и стрессоров в качестве центров зарождения островков Ge, стимуляция трехмерного роста ионными пучками, окисление ультратонкого слоя кремния перед осаждением германия [1]. Однако проблема однородности распределения нанокластеров по размерам в ансамбле по-прежнему является актуальной. Дисперсия размеров неизбежно приводит к разбросу энергетических уровней носителей заряда в массиве квантовых точек (КТ), в результате чего дискретный электронный спектр, необходимый для приборных применений наноструктур с КТ, может трансформироваться в квазинепрерывный с потерей основных преимуществ, обеспечиваемых размерным квантованием в нуль-мерных электронных системах. Основная физическая идея данного исследования заключалась в следующем. Импульсное лазерное воздействие с достаточно большой плотностью энергии должно стимулировать плавление кластеров германия. При достаточно малой длительности лазерных импульсов малые кластеры Ge будут растворяться в кремнии и исчезать, а крупные оставаться. В результате плотность германиевых островков может снизиться,

размеры их увеличатся и при этом должна существенно улучшиться однородность ансамбля квантовых точек по физическим параметрам.

2. Эксперимент

2.1. Приготовление образцов

Образцы формировались молекулярно-лучевой эпитаксией на подложках p^+ -Si с ориентацией (001) и удельным сопротивлением 0.005 Ом·см, легированных бором до концентрации $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Вначале проводилось осаждение буферного слоя кремния p -типа толщиной 400 нм. Концентрация дырок в буферном слое составляла $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Затем при температуре 300°C проводился рост Ge с числом монослоев (МС) $d = 6, 8$ и 10. Для сравнительного анализа выращивался также образец, не содержащий германия. Нанокластеры Ge закрывались слоем кремния p -типа толщиной 300 нм. Исследование структуры образцов методом высоко-разрешающей электронной микроскопии показали, что средние размеры основания КТ в плоскости роста составляют 8 нм для $d = 6$ МС, 10 нм для $d = 8$ МС и 15 нм для $d = 10$ МС. Отношение высоты к длине основания составляет примерно 1 : 10. Слоевая плотность КТ $\sim (3-4) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

2.2. Импульсные лазерные обработки

Оптическая схема рубинового лазера ($\lambda = 694 \text{ нм}$) обеспечивала высокую однородность облучения образцов. Неравномерность распределения энергии в пятне

[¶] E-mail: volodin@isp.nsc.ru

диаметром 4.5 мм не превышала $\pm 5\%$. Плотность энергии W моноимпульсного облучения была близка к 1 Дж/см^2 и соответствовала порогу плавления приповерхностной области ($\sim 5 \text{ нм}$) монокристалла Si, длительность лазерного импульса составляла 80 нс. Применялись обработки одним и десятью импульсами излучения. Рассчитанные данные распределения температуры по глубине при таких обработках приведены в работе [2].

2.3. Методика исследования

Изменение структуры нанокластеров $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ анализировалось на основе данных спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались при $T = 300 \text{ К}$ на автоматизированной установке на базе спектрометра ДФС-52 (ЛЮМО, Санкт-Петербург) при возбуждении КРС Ar-лазером ($\lambda = 514.5 \text{ нм}$). Использовалась геометрия квазиобратного рассеяния, с ориентацией вектора поляризации падающего излучения вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$; рассеянный свет регистрировался в поляризации $\langle 010 \rangle$. Такая геометрия является разрешенной для рассеяния на LO (продольных оптических) фононах в германии и кремнии и запрещенной для двухфононного рассеяния на TA (поперечных акустических) фононах от подложки кремния. Это позволяет избавиться от сложностей в интерпретации спектров КРС, рассмотренных в работе [3].

Энергетический спектр дырок в КТ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ и его изменение под действием лазерного излучения исследовались методом спектроскопии комплексной проводимости (адмиттанса), основные принципы которой изложены, например, в работе [4]. Эксперименты проводились с диодами Шоттки, сформированными напылением на поверхность образцов пленки Ti. Площадь титанового контакта составляла $4.4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$. Измерения комплексной проводимости проводились с помощью моста Fluke PM6306 RCL в диапазоне частот $10\text{--}700 \text{ кГц}$ и температур $100\text{--}300 \text{ К}$. Амплитуда переменной составляющей приложенного напряжения составляла 25 мВ.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Временное и пространственное распределение температуры при импульсных лазерных обработках

В условиях эксперимента с монокристаллом Si рост коэффициента отражения, связанный с плавлением поверхности, начинается при плотности энергии облучения 0.95 Дж/см^2 и выше [5] (рис. 1). Определенные в эксперименте методом оптического зондирования *in situ* пороги лазерно-индуцированного плавления поверхности монокристалла Si и образцов, содержащих нанокластеры Ge, практически не различаются. Из-за малой толщины слоев Ge, глубина проникновения излучения определяется только коэффициентом поглощения излучения в монокристаллической матрице Si.

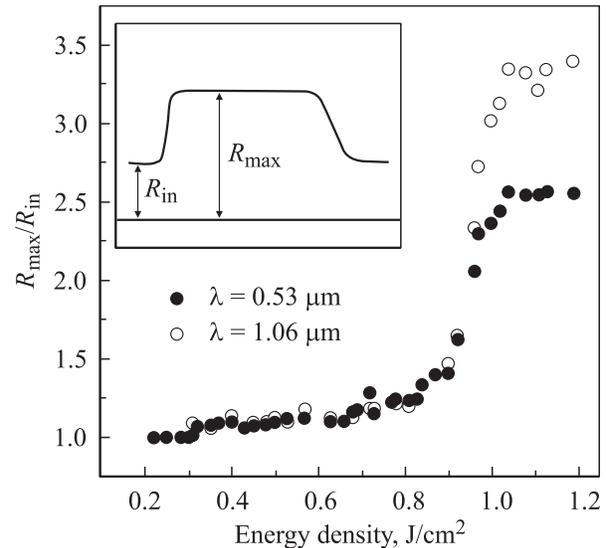


Рис. 1. Отношение максимума коэффициента отражения зондирующего излучения R_{\max} ($\lambda = 0.53$ и 1.06 мкм) к начальной величине коэффициента отражения R_{in} в зависимости от плотности энергии облучения. Зондирующие пучки p -поляризации, сфокусированные в пятно $\sim 1 \text{ мм}$, направлялись в центр облучаемой зоны диаметром 4.5 мм под углом 45° .

В эксперименте с наноструктурами Ge/Si методом оптической пирометрии [6] на эффективной длине волны 0.53 мкм контролировалась достигаемая температура поверхности монокристалла. Форма и длительность импульса теплового излучения контролировались осциллографом. При первичном моноимпульсном облучении поверхности образцов длительность импульсов излучения (в зеленой области спектра) составляет 100 нс. При повторном и последующем многократном облучении (до 10-кратного) длительность импульса составляет приблизительно 50 нс. Максимум интенсивности теплового излучения уменьшается примерно в 1.5 раза при повторном облучении и далее остается неизменным с отклонением $\pm 10\%$ от среднего значения.

При определении температуры калибровка измерительной системы при неизменной геометрии визирования поверхности объекта производилось по температуре поверхности расплава кремния, образующегося при энергии облучения 2.4 Дж/см^2 [7]. Эффективная пиковая температура поверхности образцов при повторном и дальнейшем облучении практически не зависит от числа монослоев Ge в матрице Si и составляет около $1650\text{--}1680 \text{ К}$ с достаточно высокой воспроизводимостью от импульса к импульсу. Она приближается к равновесной температуре плавления Si (1685 К). В соответствии с результатами численного моделирования динамики лазерного нагрева на глубинах 0.15 и 0.3 мкм максимальная достигаемая температура составляет 1630 и 1515 К соответственно [2]. При этом за времена порядка 50 нс температура уменьшается на $200\text{--}300 \text{ К}$ [2].

3.2. Исследование структурных свойств квантовых точек Ge_xSi_{1-x} с использованием спектроскопии КРС

На спектрах КРС исходных образцов и образцов, модифицированных излучением лазера (рис. 2–4), присутствует пик, соответствующий рассеянию на оптических колебаниях атомов Ge–Ge с положением от 300 до 312 cm^{-1} в зависимости от эффективной толщины германия. В объемном германии (в отсутствие механических напряжений) положение пика рассеяния на LO и TO (поперечных оптических) фононах составляет 302 cm^{-1} . Вследствие локализации оптических фононов уменьшение размеров КТ Ge должно смещать пик в сторону меньших частот, тогда как механические напряжения сжатия в сторону больших. Во всех пиках присутствует низкочастотное „крыло“. Это обусловлено вкладом в рассеяние локализованных мод более высокого порядка, имеющих меньшие частоты вследствие дисперсии оптических фононов. Возможно, это также обусловлено некоторой флуктуацией толщины германиевых слоев.

Элементный состав КТ Ge_xSi_{1-x} (параметр x) можно определить из соотношения интегральных интенсивностей КРС на колебаниях связей Ge–Ge и Ge–Si по следующей формуле [8]:

$$\frac{I_{GeGe}}{I_{SiGe}} \approx B \frac{x}{2(1-x)}. \quad (1)$$

Параметр B , по литературным данным, изменяется от 1 до 3.2 [9]. Он вычислялся путем подгонки рассчитанных

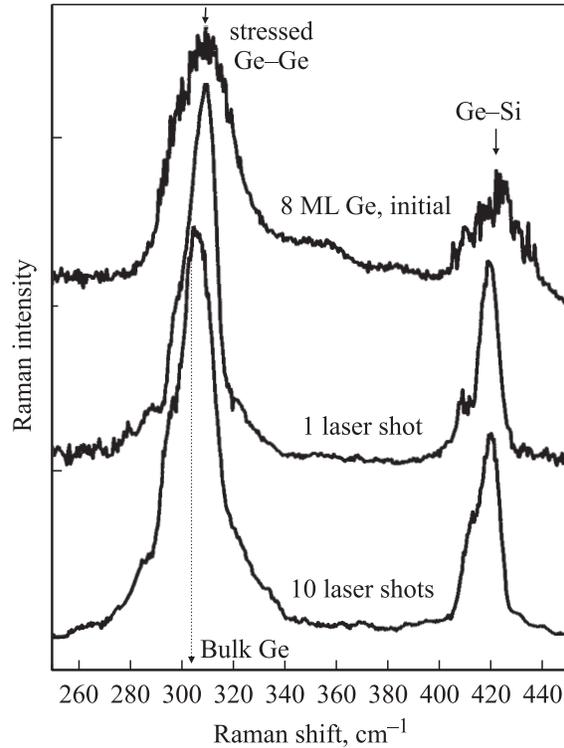


Рис. 3. Спектры КРС образца с 8 монослоями Ge до и после лазерного облучения.

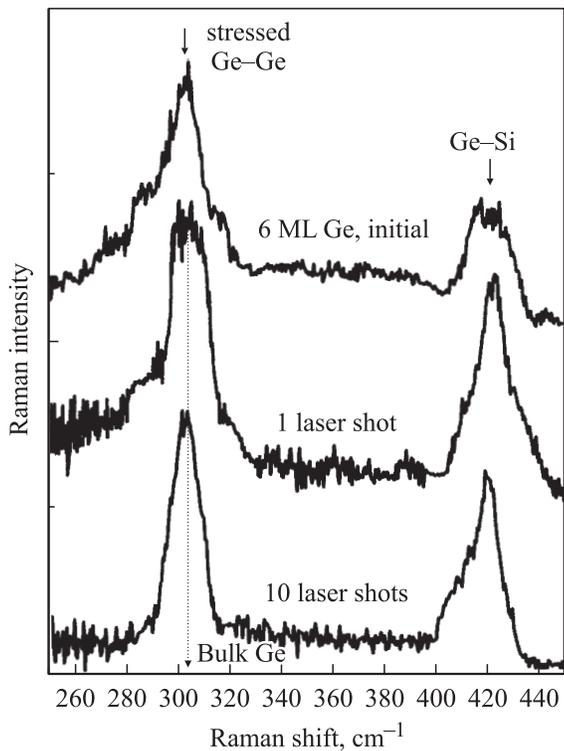


Рис. 2. Спектры КРС образца с 6 монослоями Ge до и после лазерного облучения.

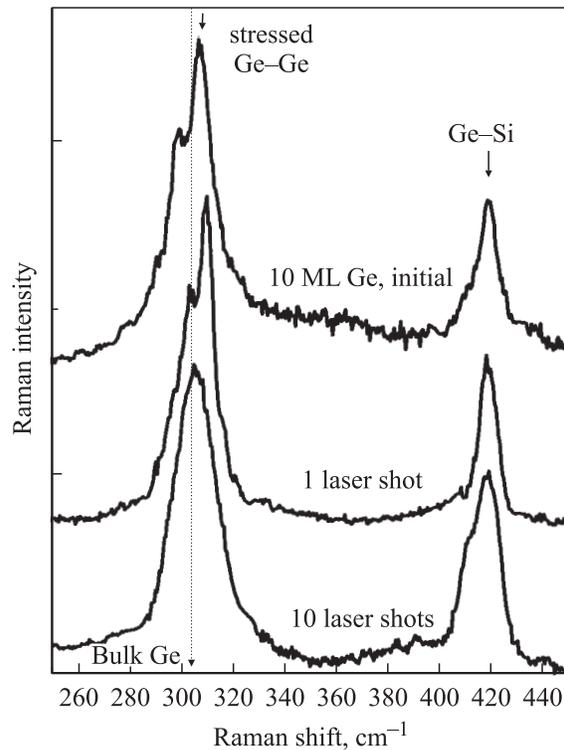


Рис. 4. Спектры КРС образца с 10 монослоями Ge до и после лазерного облучения.

Таблица 1. Содержание Ge в нанокластерах Ge_xSi_{1-x}

Число монослоев Ge	Обработка образцов лазерным излучением	Параметр x состава Ge_xSi_{1-x}
10	Исходный образец	0.77
	1 импульс	0.70
	10 импульсов	0.61
8	Исходный образец	0.75
	1 импульс	0.73
	10 импульсов	0.69
6	Исходный образец	0.70
	1 импульс	0.54
	10 импульсов	0.52

Таблица 2. Параметры пиков КРС на колебаниях связей Ge–Ge в квантовых точках Ge

Число монослоев Ge	Обработка образцов лазерным излучением	Положение максимума, cm^{-1}	Ширина пика, cm^{-1}
10	Исходный образец	308	21
	1 импульс	310	17
	10 импульсов	305.5	21
8	Исходный образец	308.5	28
	1 импульс	309	15
	10 импульсов	306	22
6	Исходный образец	303	23
	1 импульс	303	21
	10 импульсов	302.5	16

спектров КРС к экспериментальным спектрам твердых растворов Ge–Si с известным составом. По нашим данным, при содержании германия от $x = 0.6$ до 0.7 параметр $B \approx 2.2$.

Из полученных данных следует (табл. 1), что действие лазерного излучения приводит к увеличению содержания кремния в нанокластерах, т.е. к уменьшению параметра x . Особенно отчетливо это наблюдается для образца с $d = 6$ МС.

Можно также определить средние упругие напряжения в островках Ge.

Частота оптических фононов в центре зоны Бриллюэна для объемного германия равна 302 см^{-1} , тогда частоты колебаний связи Si–Si, Ge–Si и Ge–Ge аппроксимируются зависимостями

$$\begin{aligned}\omega_{SiSi} &= 520.5 - 62x - 815\varepsilon, \\ \omega_{GeSi} &= 400.5 + 14.2x - 575\varepsilon, \\ \omega_{GeGe} &= 302 - 18(1-x) - 385\varepsilon.\end{aligned}\quad (2)$$

В литературе приводятся эмпирические зависимости этих частот от состава x и от упругих напряжений ε (в %) в плоскости роста (100) [8–10]. Смещение

берется для германия и при напряжениях сжатия оно имеет отрицательный знак. Механические напряжения сжатия увеличивают частоту оптического фонона в германии, а квантово-размерный эффект уменьшает ее. В псевдоморфных пленках германия (рассогласование параметров решетки с Si 4.2%) смещение пика оставляет приблизительно 17 см^{-1} . По результатам наших расчетов, квантово-размерный эффект смещает пик КРС на 4 см^{-1} при толщине германия 1.4 нм (10 МС). В табл. 2 приведены параметры пиков КРС, полученные в результате подгонки экспериментальных спектров кривыми Лоренца, по которым можно оценить упругие напряжения в нанокластерах Ge.

Положение максимума пика определяется составом, средними упругими деформациями и размером КТ Ge_xSi_{1-x} . В свою очередь ширина пика связана с разбросом элементного состава нанокластеров, дисперсией размеров и неоднородностью механических напряжений. Видно, что лазерное облучение приводит к уменьшению ширины пиков. Это может быть следствием уменьшения дисперсии размеров островков, а также связанного с этим увеличения степени однородности их состава и релаксацией механических напряжений в них.

Согласно закону Vegarda, постоянная решетки в твердых растворах линейно зависит от их состава. Так как разница в постоянных решетки Ge и Si составляет 4.2%, максимальная величина упругих напряжений для твердого раствора Ge_xSi_{1-x} имеет величину $\varepsilon_{\max} = -0.042x$. По формулам (2) можно найти среднюю величину деформаций в плоскости роста (100) $\varepsilon = \varepsilon_{\text{exp}}$ и оценить степень релаксации механических напряжений (табл. 3).

Следует отметить, что в табл. 3 приведены средние значения механических напряжений. В исходных образцах пик КРС на связях Ge–Ge гораздо шире из-за неоднородности механических напряжений и есть области КТ с напряжениями выше средних. Лазерные обработки приводят к более однородному распределению напряжений, пик КРС становится уже и несколько смещается в область больших волновых чисел. Без учета эффекта локализации фононов и эффекта уменьшения вклада в КРС от малых островков германия и смачивающего слоя германия получается, что, как правило, лазерная обработка приводит к увеличению относительных механических напряжений (табл. 3). Особенно наглядно это проявилось для образца с 6 МС Ge. Абсолютная величина деформаций ε и упругая энергия в целом уменьшаются.

Представляется важным сравнить действие импульсного лазерного отжига с результатом быстрых термических обработок. Время быстрого термического воздействия (нагрев импульсом тока) на образцы с КТ Ge_xSi_{1-x} (средняя толщина Ge 10 МС) в работе [11] составляло около 1 с, максимальная температура достигала 1050°C . С ростом температуры импульсных нагревов интенсивность пика Ge–Si увеличивалась. Это означает, что такая обработка привела к взаимной диффузии германия и кремния. Важным является то, что в отличие от наносекундного лазерного воздействия термический отжиг не

Таблица 3. Параметры механических напряжений в нанокластерах Ge_xSi_{1-x}

Число монослоев Ge	Обработка образцов лазерным излучением	Максимальная величина упругих напряжений ϵ_{max}	Величина упругих напряжений ϵ_{exp} , полученная из данных КРС	Степень релаксации механических напряжений (% от максимальных для напряжений данного состава x)
10	Исходный образец	-0.032	-0.029	9
	1 импульс	-0.031	-0.0305	~ 0
	10 импульсов	-0.026	-0.025	4
8	Исходный образец	-0.0315	-0.0305	3
	1 импульс	-0.031	-0.0307	~ 0
	10 импульсов	-0.029	-0.0275	5
6	Исходный образец	-0.029	-0.023	20
	1 импульс	-0.023	-0.0225	~ 0
	10 импульсов	-0.022	-0.0215	~ 0

привел к сужению пика Ge-Ge т.е. не уменьшил степень беспорядка в ансамбле нанокластеров Ge. Если сравнить результаты импульсных лазерных воздействий на КТ Ge_xSi_{1-x} , в случае глубины залегания точек 0.15 [2] и 0.3 мкм, видны кардинальные отличия. В первом случае воздействие 10 импульсов полностью „растворило“ КТ. По-видимому, разница в максимальной температуре нагрева для первого и второго случаев более чем на 100 К является существенной. В данной работе удалось определить довольно узкое „окно“ по силе лазерного воздействия, при котором имеет место модификации КТ Ge, но не происходит их полного растворения в окружающей матрице Si.

3.3. Энергетический спектр дырок в квантовых точках Ge

Рассмотрим результаты, полученные при измерении комплексной проводимости образца, содержащего 6 МС Ge. Моделирование с учетом вклада кулоновского

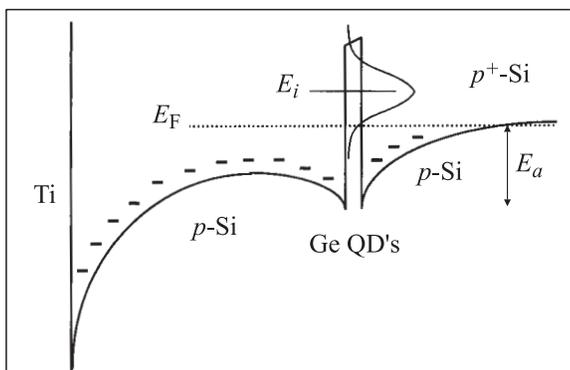


Рис. 5. Энергетическая схема валентной зоны несмещенного кремниевого диода Шоттки с встроенным в базу слоем нанокластеров Ge_xSi_{1-x} . Тонкой горизонтальной линией E_i показан уровень дырки в квантовой точке, уширенный за счет дисперсии размеров нанокластеров.

взаимодействия дырок в КТ показывает, что в этом образце существует, по-видимому, только одно связанное состояние дырки в квантовых точках. Это обстоятельство в значительной степени упрощает интерпретацию экспериментальных данных. Кроме того, данные КРС свидетельствуют о том, что имеется в этом образце лазерное воздействие приводит к наиболее существенным изменениям элементного состава квантовых точек и увеличению однородности параметров системы.

По аналогии с глубокими уровнями в полупроводниках, принцип спектроскопии адмиттанса структур с квантовыми точками основан на измерении комплексной проводимости системы, возникающей при перезарядке КТ вследствие эмиссии носителей заряда из КТ в разрешенные зоны и их захвате на локализованные состояния в КТ. Рассмотрим эту ситуацию на примере диода Шоттки Ti/p-Si/p+-Si с введенным в базовую область p-Si слоем квантовых точек Ge (рис. 5). При изменении обратного смещения U_b энергетические уровни дырок в КТ Ge смещаются относительно уровня Ферми E_F в слое p+-Si, что приводит к изменению фактора заполнения точек дырками. Переменная составляющая приложенного к диоду напряжения в течение первого полупериода стимулирует эмиссию дырок с уровней, находящихся вблизи E_F , в валентную зону Si, а в течение второго полупериода — захват дырок на связанные состояния в КТ.

В эксперименте измеряется зависимость проводимости G от температуры при фиксированной величине обратного смещения U_b и частоты зондирующего переменного напряжения f . Динамическая проводимость, связанная с перезарядкой квантовых точек, должна иметь максимальное значение при температуре T_m , удовлетворяющей условию [12]

$$e_p(T_m) = \omega/2, \tag{3}$$

где e_p — темп термической эмиссии дырок из связанных состояний в квантовых точках в валентную зону Si,

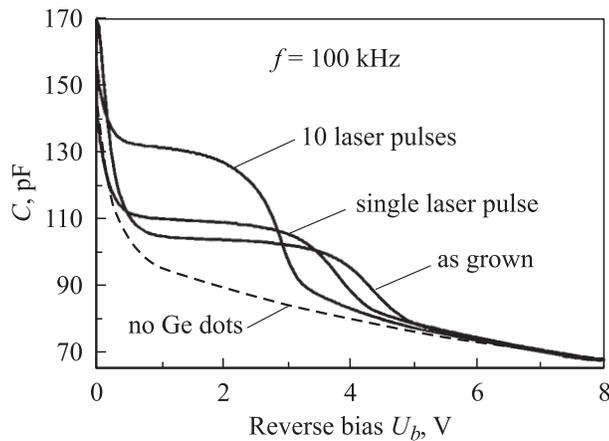


Рис. 6. Зависимости емкости от обратного смещения в образцах (6 МС Ge), подвергнутых лазерному воздействию. Штриховой линией показана вольт-фарадная характеристика образца, не содержащего Ge. Измерения проводились при $T \approx 300$ К на частоте 100 кГц.

$\omega = 2\pi f$. Согласно принципу детального равновесия, темп термической эмиссии дается выражением

$$e_p(T) = \frac{1}{g_t} \frac{16\pi m^* k^2}{h^3} \sigma_p T^2 \exp(-E_a/kT), \quad (4)$$

где g_t — фактор вырождения, σ_p — эффективное сечение захвата дырок в КТ, E_a — энергия активации эмиссии, совпадающая с глубиной залегания энергетического уровня дырки в КТ при условии, что сечение захвата не зависит от температуры. В области температур $T < T_m$, когда $e_p(T) \ll \omega$, дырки заморожены на уровнях в КТ, поэтому проводимость мала. При высоких температурах ($T \gg T_m$) соответствующие дырочные уровни опустошены и не принимают участие в проводимости, поэтому величина G снова должна стремиться к нулю. Определив в эксперименте T_m при различных частотах ω , мы можем найти температурную зависимость скорости термоэмиссии $e_p(T_m)$, а затем, согласно (4), определить энергию активации E_a .

На рис. 6 представлены вольт-фарадные ($C-V$) характеристики образцов с толщиной осажденного слоя Ge в 6 монослоев. Измерения проводились при комнатной температуре на частоте $f = 100$ кГц. При такой частоте и комнатной температуре емкость диодов не зависит от частоты, что позволяет анализировать $C-V$ -характеристики в рамках квазистатического подхода [13]. Зависимость емкости от обратного смещения для образца, не содержащего Ge (штриховая линия на рис. 6), не обладает никакими особенностями и имеет вид обычной $C-V$ -характеристики для контакта Шоттки с полупроводником p -типа. В образцах с КТ на вольт-фарадных зависимостях имеются характерные ступени, связанные с включением дополнительной емкости, которая обусловлена изменением заряда в слое квантовых точек [14].

При нулевом смещении КТ аккумулируют дырки и заряжены положительно. При $U_b > 4$ В для исходного

образца, при $U_b > 3.5$ В для образца, обработанного одним импульсом лазера, и при $U_b > 2.5$ В для случая воздействия 10 лазерными импульсами КТ освобождаются от дырок и становятся нейтральными. При дальнейшем повышении U_b емкости образцов с КТ и без них совпадают. Воспользовавшись соотношением $\Delta Q \approx C \Delta U_b$, где ΔQ — изменение заряда в слое КТ при изменении смещения на величину ΔU_b , можно оценить изменение величины фактора заполнения КТ $\nu \approx \Delta Q / en_{QD}$ при варьировании обратного смещения. Здесь e — заряд электрона, C — емкость структуры на единицу площади, n_{QD} — плотность КТ. Для $n_{QD} = 4 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$, $C = 20$ нФ/см 2 , $\Delta U_b = 4$ В для исходного (*as grown*) образца получаем $\nu \approx 1.2$. Это означает, что пологий участок на вольт-фарадной характеристике отвечает изменению концентрации дырок только в основном состоянии КТ.

Из рис. 6 видно, что в образцах, подвергнутых лазерному воздействию, уменьшается длина ступени на $C-V$ -характеристике. Это обстоятельство может быть связано либо с уменьшением плотности нанокластеров, либо с уменьшением энергии локализованных в них дырок. Забегая вперед, отметим, что измерения температурных зависимостей проводимости свидетельствуют о заглублении уровня дырок вследствие лазерного облучения образцов. Поэтому модификацию вольт-фарадных характеристик следует отнести к уменьшению плотности островков Ge, стимулированному лазерным нагревом, который, по-видимому, приводит к растворению островков самых малых размеров и „выживанию“ крупных нанокластеров Ge.

Температурные зависимости проводимости образцов, нормированной на частоту, были получены при $U_b = 2$ В и $f = 150$ кГц (рис. 7). Как и в случае $C-V$ -характеристик, проводимость образца без КТ не имеет никаких особенностей. Для диодов Шоттки с квантовыми точками на зависимостях $G(T)$ появляются максимумы, свидетельствующие о перезарядке глубоких уровней в

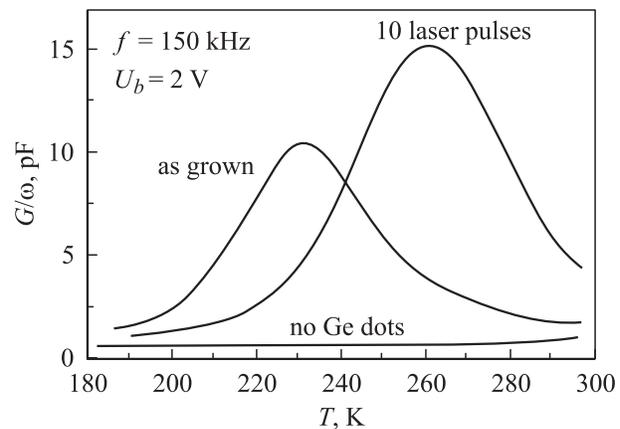


Рис. 7. Зависимости активной части адмиттанса G от температуры для образцов без Ge и с 6 МС Ge (*as grown*) до и после облучения 10 импульсами лазера. $U_b = 2$ В, $f = 150$ кГц.

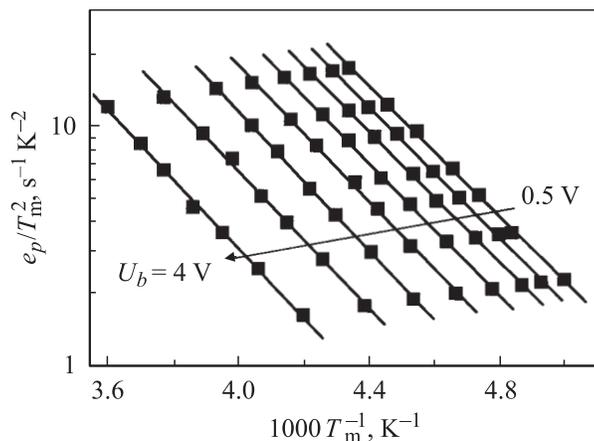


Рис. 8. Температурные зависимости скорости эмиссии дырок в валентную зону Si, нормированной на квадрат температуры e_p/T_m^2 , для исходного образца с $d = 6$ нм, построенные в координатах Аррениуса для различных значений напряжения обратного смещения U_b от 0.5 до 4 В с шагом 0.5 В.

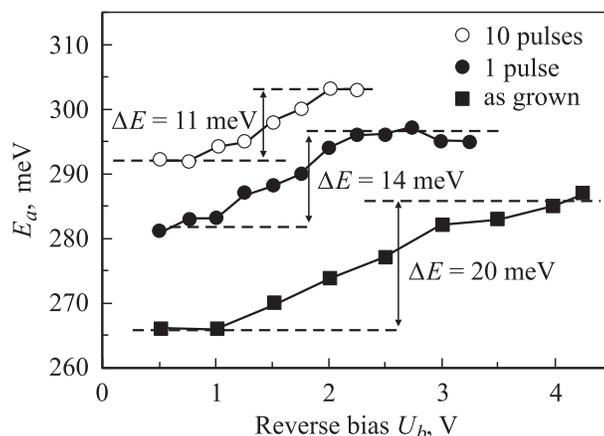


Рис. 9. Зависимости энергии активации темпа эмиссии дырок из квантовых точек в валентную зону кремния от обратного смещения для образца с $d = 6$ нм до и после импульсного лазерного воздействия.

КТ. Были также измерены зависимости проводимости от температуры, частоты зондирующего напряжения и обратного смещения для образца с $d = 6$ нм. В образце, не содержащем КТ, проводимость монотонно спадала при уменьшении температуры. На температурных зависимостях проводимости образцов с КТ наблюдался максимум, который смещается в сторону больших температур при увеличении f и U_b . Качественно объяснить поведение $G(T)$ можно следующим образом.

При фиксированном смещении U_b происходит перезарядка уровня дырки в КТ, совпадающего с уровнем Ферми в подложке p^+ -Si. Темп эмиссии дырок с данного уровня уменьшается при понижении температуры, поэтому с уменьшением частоты зондирующего напряжения условие максимума проводимости (3) достигается при меньших температурах. При увеличении обратного смещения в процессах проводимости начинают при-

нимать участие дырки, локализованные на все более глубоких уровнях в КТ, для которых условие (3) при фиксированной частоте выполняется при больших температурах. По этой причине с ростом U_b максимум проводимости сдвигается в сторону больших температур. При $U_b > 4$ В квантовые точки Ge полностью опустошаются и максимум $G(T)$, связанный с перезарядкой КТ, исчезает. При таких же напряжениях наблюдается окончание ступеньки на $C-V$ -характеристике этого же образца (рис. 6).

На рис. 8 показаны типичные зависимости $e_p/T_m^2 = f(T_m^{-1})$, где T_m — температура, при которой проводимость достигает максимума, для исходного образца с $d = 6$ нм. Из угла наклона аппроксимирующих прямых линий были найдены энергии активации темпа эмиссии дырок E_a , величины которых до и после лазерных обработок представлены на рис. 9 при различных напряжениях. Расчеты энергетического спектра дырок в нанокластерах чистого Ge в Si(001), выполненные в работе [15] на основе метода сильной связи, показывают, что в нанокластерах с латеральными размерами 8 нм энергия дырки в основном состоянии, отсчитанная от потолка валентной зоны Si, имеет величину ~ 280 мэВ. Близкие значения получаются и в наших экспериментах для энергии активации скорости эмиссии дырок E_a (рис. 9). Это означает, что измеренные с помощью спектроскопии адмиттанса величины E_a представляют собой энергии дырок в основном состоянии в КТ, и температурной зависимостью сечения захвата в этих образцах можно пренебречь.

Из рис. 9 видно, что лазерные обработки приводят к заглублению уровня дырки по отношению к краю валентной зоны Si, что, очевидно, связано с увеличением среднего размера квантовых точек. Второе важное наблюдение, которое можно сделать на основе представленных данных заключается в увеличении энергии E_a с ростом обратного смещения в диапазоне напряжений ΔU_b , в котором существуют ступени емкости и пики на температурных зависимостях проводимости (рис. 6 и 7). Перезарядка только одного энергетического уровня в КТ (в нашем случае этот уровень отвечает основному s -состоянию дырки) с изменением напряжения обусловлена дисперсией энергии этого уровня в массиве КТ и формированием зоны локализованных в точках состояний (рис. 5), вызванной разбросом размеров нанокластеров, самоформирующихся в процессе гетероэпитаксии [16]. При варьировании приложенного напряжения химический потенциал смещается относительно энергетических уровней в этой зоне, поэтому диапазон изменения энергии ΔE на зависимостях $E_a(U_b)$ представляет собой оценку характерного разброса энергетических уровней, соответствующих основному состоянию дырки в разных квантовых точках. Из рис. 9 видно, что лазерная обработка образцов приводит к уменьшению величины ΔE (после 10 импульсов лазера ΔE уменьшается примерно в 2 раза), а значит, и к уменьшению дисперсии энергетических уровней, что находится в

согласии с выводами, сделанными на основе анализа данных КРС, свидетельствующими об увеличении степени однородности размеров Ge-нанокластеров вследствие лазерного воздействия.

4. Заключение

Методами спектроскопии КРС и спектроскопии комплексной проводимости исследованы элементный состав, механические напряжения и энергетический спектр носителей заряда в гетероструктурах Ge/Si с самоорганизующимися КТ до и после импульсного лазерного воздействия. Плотность энергии импульсного излучения рубинового лазера при длительности импульса 80 нс приближалась к порогу плавления приповерхностной области монокристалла Si. Порог плавления определялся методами *in situ* по динамике отражательной способности Si и пиковой температуре поверхности. Применялись обработки одним и десятью импульсами. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что импульсное лазерное воздействие приводит к уменьшению доли Ge в нанокластерах и частичной релаксации механических напряжений в системе. При этом уменьшается слоевая плотность нанокластеров Ge_xSi_{1-x} и увеличиваются их размеры. Наиболее важным результатом является обнаружение увеличения степени однородности параметров КТ в ансамбле после наносекундного лазерного облучения, чего не наблюдается после быстрого термического отжига в течение 1 с. Обработка образца со средним размером нанокластеров 8 нм (6 монослоев Ge) десятью лазерными импульсами приводит к уменьшению ширины пика КРС на колебаниях связей Ge–Ge в 1.5 раза и к двукратному уменьшению разброса энергетических уровней дырок в КТ Ge.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-16526) и Интеграционного проекта № 186 фундаментальных исследований Сибирского отделения Российской академии наук и Национальной академии наук Белоруссии.

Список литературы

- [1] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский. ФТП, **34**, 1281 (2000).
- [2] 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).
- [3] A.V. Kolobov. J. Appl. Phys., **87**, 2926 (2000).
- [4] А.И. Якимов, А.В. Двуреченский, А.И. Никифоров, Г.Ю. Михалев. Письма ЖЭТФ, **80**, 367 (2004).
- [5] G.D. Ivlev, E.I. Gatskevich, D.N. Sharaev. Proc. SPIE, **4157**, 78 (2001).
- [6] Г.Д. Ивлев. Письма ЖТФ, **22**, 86 (1996).
- [7] G.D. Ivlev, E.I. Gatskevich. Appl. Surf. Sci., **143**, 265 (1999).
- [8] J.C. Tsang, P.M. Mooney, F. Dacol, J.O. Chu. J. Appl. Phys., **75**, 8098 (1994).
- [9] P.H. Tan, K. Brunner, D. Bougeard, G. Abstreiter. Phys. Rev. B, **68**, 125302 (2003).
- [10] J. Groenen, R. Carles et al. Appl. Phys. Lett., **71**, 3856 (1997).
- [11] E.V. Spesivtsev, S.V. Rykhliitsky, V.A. Shvets, S.I. Chikichev, A.S. Mardezhov, N.I. Nazarov, V.A. Volodin. Thin Sol. Films, **455–456**, 700 (2004).
- [12] W.-H. Chang, W.Y. Chen, M.C. Cheng et al. Phys. Rev. B, **64**, 125315 (2001).
- [13] P.N. Brunkov, A.R. Kovsh, V.M. Ustinov et al. J. Electron. Mater., **28**, 486 (1999).
- [14] П.Н. Брунков, С.Г. Конников, В.М. Устинов. ФТП, **30**, 924 (1996).
- [15] A.V. Dvurechenskii, A.V. Nenashev, A.I. Yakimov. Nanotechnology, **13**, 75 (2002).
- [16] O. Engström, M. Malmkvist, Y. Fu, H.Ö. Olafsson, E.Ö. Sveinbjörnsson. Appl. Phys. Lett., **83**, 3578 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

Modification of quantum dots in Ge/Si nanostructures by pulsed laser irradiation

V.A. Volodin, A.I. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, M.D. Efremov, A.I. Nikiforov, E.I. Gatskevich*, G.D. Ivlev*, G.Yu. Mikhalyov⁺

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

* Institute of Electronics,
National Academy of Sciences of Belorussia,
220090 Minsk, Belorussia

⁺ Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The studies were aimed to development of approaches for modification of quantum dots (QDs) in Ge/Si nanostructures using pulse laser irradiation. Energy density of ruby laser was 1 J/cm^2 and corresponds to melting threshold of Si surface, duration of pulse was 80 ns. The melting threshold was determined *in situ* from data of reflection coefficient dynamics and from maximal temperature of Si surface. One pulse and ten pulses treatments were used. Modification of Ge_xSi_{1-x} QDs structure was analyzed using Raman spectroscopy data. Frequency-dependent admittance measurements were used to study energy spectrum of holes in Ge/Si heterostructures with Ge_xSi_{1-x} QDs (both initial and laser treated). The obtained experimental data show that the laser treatment allows to decrease area density of QDs, modify its composition, and increase its average size. Most essential result is effect of increasing of QD parameter homogeneity as result of the laser treatments. Ten pulses laser treatment of sample with lateral size of QDs 8 nm (6 monolayers of Ge) leads to twofold decrease of hole energy level dispersion in QD array.