

Рамановский E_1 , $E_1 + \Delta_1$ резонанс в ненапряженных квантовых точках германия

А. Б. Талочкин, С. П. Супрун, А. В. Ефанов, И. Г. Кожемяко, В. Н. Шумский

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 12 февраля 2001 г.

Исследовано рамановское рассеяние света на оптических фонах в ненапряженных квантовых точках Ge, полученных в GaAs/ZnSe/Ge/ZnSe структурах с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. Наблюдался сдвиг энергии E_1 , $E_1 + \Delta_1$ резонанса, связанный с квантованием спектра электронных и дырочных состояний в квантовых точках. Применение простейшей модели локализации с учетом спектра электронных состояний Ge позволило объяснить наблюдаемые особенности.

PACS: 72.15.Rn

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) получают с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в системах InAs/GaAs, Ge/Si и др. Механические напряжения в этих системах, связанные с рассогласованием постоянных решетки материалов пленки и подложки (InAs и GaAs, Ge и Si), приводят к срыву двумерного механизма роста и образованию самоорганизующихся трехмерных островков (КТ) [1, 2]. Квантовые точки, полученные в таком процессе, оказываются сильно напряженными. Деформация КТ InAs, полученных в GaAs, достигает 7% [2], а для КТ Ge в Si составляет 4% [1]. Столь высокие значения деформации приводят к сильным сдвигам спектра электронных состояний КТ, а также к значительному изменению других параметров [3]. Теоретические расчеты [3, 4], а также эксперимент [5] показали неоднородное распределение напряжений в КТ, что осложняет анализ спектра электронных состояний. В данной работе получены ненапряженные КТ Ge в структурах GaAs/ZnSe/Ge/ZnSe. Исследование резонансного комбинационного рассеяния света (КРС) на оптических фонах показало, что энергия E_1 , $E_1 + \Delta_1$ переходов изменяется в результате пространственного квантования спектра электронных состояний Ge и определяется размерами КТ.

Исследованные структуры были получены в установке МЛЭ с давлением остаточных газов $\sim 10^{-8}$ Па, оборудованной дифрактометром быстрых электронов (ДБЭ) для наблюдения структуры поверхности. В качестве подложек использовались пластины GaAs с ориентацией (110) и (001). Подложки проходили стандартную химическую обработку, после чего крепились на молибденовом носителе с использованием индий-галлиевой эвтектики. Источниками германия и селенида цинка служили термические испа-

рители, причем ZnSe выращивался из соединения [6]. В процессе термической очистки подложки GaAs в высоковакуумной камере при $T = 580^\circ\text{C}$ получалась атомарно-чистая поверхность, что контролировалось с помощью ДБЭ по наличию поверхностных сверхструктур. Рост эпитаксиального слоя ZnSe толщиной 100–500 Å проводился при $T = 230^\circ\text{C}$, что обеспечивало получение поверхности со сверхструктурой 2×1 , стабилизированной селеном. После этого осуществлялось осаждение слоя германия с эффективной толщиной от 10 до 70 Å при $T \approx 100^\circ\text{C}$. Далее Ge закрывался тонким слоем ZnSe ($\sim 20 - 40$ Å) при той же температуре. Затем температура подложки поднималась до 230°C и выращивался слой ZnSe толщиной ~ 500 Å.

GaAs, ZnSe и Ge имеют близкие значения постоянной решетки – рассогласование не превышает 0.2%. Механические напряжения в полученных структурах пренебрежимо малы. Механизм роста КТ Ge в данном случае существенно отличается от механизма Странского – Крастанова, который реализуется в напряженных системах. Атомы Ge слабо связаны с подложкой ZnSe, что обусловлено слабостью связей в соединениях Ge с ZnSe (GeSe, Ge₃Se₂) [6]. Под действием сил поверхностного натяжения двумерная растущая пленка распадается на массив трехмерных островков. Достижение необходимых условий роста связано с температурным подавлением поверхностной диффузии адатомов и миграции островков, а также с выбором оптимальной скорости притока Ge на подложку в процессе формирования островков. Рабочий диапазон температур составляет 70–130°C, скорость роста Ge ~ 0.4 Å/мин. Островки Ge, формирующиеся на начальных стадиях эпитаксии, имеют некоторый критический размер, связанный с усло-

виями роста, который при увеличении эффективной толщины покрытия существенно не меняется вплоть до смыкания островков в сплошной слой. Для КТ Ge, полученных на поверхности ZnSe с ориентацией (10) при $T = 100^\circ\text{C}$ размер в плоскости роста составляет $150\text{--}200\text{ \AA}$, а для поверхности (100) он оказывается вдвое меньше.

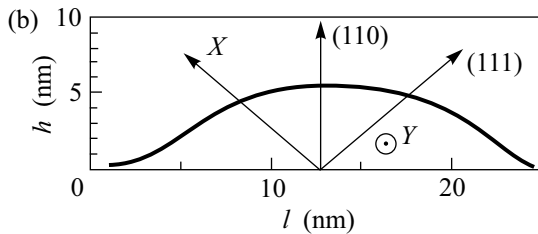


Рис.1. Полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа изображение поверхности ($1000 \times 1000\text{ \AA}$) образца с квантовыми точками Ge – (a); (b) – профиль, измеренный вдоль линии a , l – размер в плоскости роста

Размеры и форма КТ измерялись с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) фирмы RIBER-OMICRON на образцах, которые специально не покрывались слоем ZnSe. На рис.1а показано изображение поверхности ($1000 \times 1000\text{ \AA}$) образца с эффективной толщиной Ge 34 \AA , полученное с помощью СТМ при туннельном токе 0.2 нА . В нижней части рис.1б приведен профиль, измеренный вдоль линии a . Видно, что КТ имеют каплеобразную форму и огранка боковых поверхностей отсутствует. Характерный размер КТ в плоскости роста составляет 200 \AA , а высота – 50 \AA .

В полученных структурах GaAs/ZnSe/Ge/ZnSe исследовались спектры КРС на оптических фононах при температурах 300 и 77 К . Спектры возбуждались дискретными линиями Ar-лазера и регистрировались с помощью спектрометра ДФС-52. В спектрах КРС

наблюдались линии оптических фононов подложки GaAs ($294\text{ см}^{-1} - LO$ и $268\text{ см}^{-1} - TO$), матрицы ZnSe ($250\text{ см}^{-1} - LO$ и $226\text{ см}^{-1} - TO$) и фононная линия Ge ($300\text{ см}^{-1} - LO + TO$). Положение фононного пика Ge и интенсивности КРС, полученные в различных поляризационных геометриях, совпадают с объемными значениями, что показывает отсутствие механических напряжений и существенной разориентации относительно кристаллографических направлений, задаваемых подложкой. Значительная разница фононных частот Ge и ZnSe матрицы приводит к тому, что оптические фононы сильно локализованы в КТ. Это обстоятельство позволяет исследовать электронные состояния КТ, используя резонансное КРС на оптических фононах (рамановский резонанс).

Исследованы резонансные зависимости КРС на оптических фононах Ge в структурах GaAs/ZnSe/Ge/ZnSe с КТ в диапазоне энергий возбуждающего света $2.4\text{--}2.7\text{ эВ}$. Полученные зависимости при $T = 300\text{ К}$ для трех образцов приведены на рис.2. Экспериментальные точки a , b , c , полученные с линиями Ar-лазера, соединены прямыми линиями, причем интенсивность нормирована на рассеивающий объем. Образцы a и b выращены на поверхности с ориентацией (100) и имеют КТ Ge с размерами в плоскости роста $70 \div 100\text{ \AA}$ и высотой $23 \div 28\text{ \AA}$. Эти образцы различаются эффективной толщиной слоя Ge, которая для образца a составляет 34 \AA , а для b – 20 \AA . Образец c получен на поверхности с ориентацией (110) и размер КТ для него вдвое больше при эффективной толщине слоя Ge 34 \AA . Для сравнения на рис.2 приведена резонансная зависимость, полученная в области E_1 , $E_1 + \Delta_1$ переходов объемного Ge [7]. Амплитуда этой зависимости также нормирована на рассеивающий объем. Вертикальными стрелками на рис.2 показаны положения E_1 и $E_1 + \Delta_1$ переходов в Ge. Видно, что положение резонанса в КТ сдвинуто в область больших энергий относительно объемного, а его амплитуда для образца a в три раза больше. Отметим, что по мере увеличения толщины эффективного слоя Ge H растет плотность КТ, а при $H = 50 \div 70\text{ \AA}$ они смыкаются в сплошной слой. При этом интенсивность КРС в области $2.4\text{--}2.7\text{ эВ}$ резко падает, а форма резонансной зависимости повторяет объемную. Наблюдаемые особенности обусловлены квантованием спектра электронных и дырочных состояний КТ Ge, прямые оптические переходы между которыми дают вклад в E_1 , $E_1 + \Delta_1$ рамановский резонанс.

Рассмотрим природу резонанса в зонной структуре Ge, приведенной на рис.3. Вдоль направления

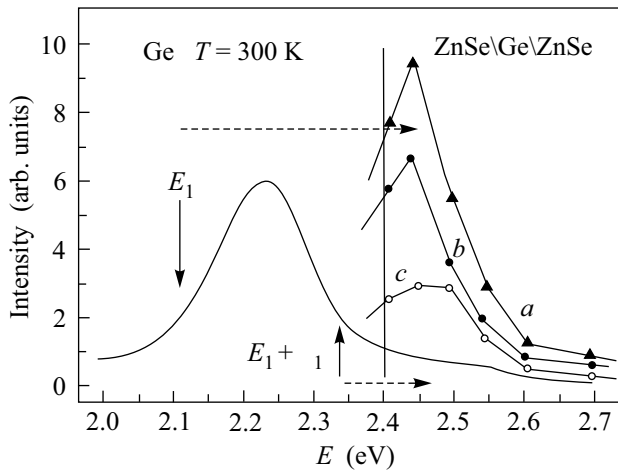


Рис.2. Резонансные зависимости КРС на оптических фонах Ge – *a*, *b*, *c*, полученные на образцах GaAs/ZnSe/Ge/ZnSe с КТ Ge в области энергий возбуждающего света 2.4–2.7 эВ. Образцы *a* и *b* выращены на подложках ориентации (100), а *c* – с ориентацией (110). Сплошной линией в левой части показана резонансная зависимость КРС на оптических фонах объемного Ge, полученная в [7]

k_z – (111) ветвь зоны проводимости (состояние Λ_1 и обе ветви валентной зоны (состояния $\Lambda_{4,5}$ и Λ_6) параллельны в большей части зоны Бриллюэна. В плоскости, перпендикулярной (111)–(k_x, k_y), приведенная эффективная масса переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$, показанных на рис.3 вертикальными стрелками, составляет $m = 0.045m_0 = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$ [8] (m_0 – масса свободного электрона, m_e, m_h – массы электронов и дырок). Данная структура спектра создает двумерную критическую точку в межзонной плотности состояний [9], которая проявляется в оптических спектрах. Так, КРС на оптических фонах испытывает усиление при энергии возбуждающего света в области $E_1, E_1 + \Delta_1$ переходов (рис.2). Основной вклад в наблюдаемый резонанс обусловлен трехзонными процессами, для которых дырочные состояния $\Lambda_{4,5}$ и Λ_6 смешиваются деформационным потенциалом оптического фона [7]. Двухзонные вклады, связанные с переходом электронов и дырок с испусканием фона внутри одной зоны, значительно меньше из-за малости внутризонного деформационного потенциала [7]. Контур резонансной зависимости описывается выражением $|\varepsilon_+ - \varepsilon_-|^2$, где $\varepsilon_+, \varepsilon_-$ – вклады в диэлектрическую проницаемость от $E_1, E_1 + \Delta_1$ переходов, и расположен между их энергиями (рис.2). Вклад в КРС от двухзонных процессов $\sim d\varepsilon/d\omega$ для каждого перехода [7], а резонансный контур состоит из двух пиков с энергиями E_1 и $E_1 + \Delta_1$.

Из рис.3 видно, что большая часть состояний Ge в направлении (111) расположено в области запрещенной зоны ZnSe. Положение краев зон ZnSe (E_v -валентной и E_c -проводимости) показаны на рис.3 горизонтальными линиями. Для этих состояний разница между их энергиями и соответствующим краем ZnSe образует локализирующий потенциальный барьер. В результате спектр электронных состояний в КТ Ge квантуется. Квантование движения носителей вдоль (111) не приводит к изменению энергии межзонных переходов, так как зоны электронов и дырок параллельны (рис.3). Квантование в перпендикулярной плоскости (k_x, k_y) приводит к росту энергии нижнего состояния для электронов и дырок. Энергии E_1 и $E_1 + \Delta_1$ переходов увеличиваются на сумму этих энергий. Межзонная плотность состояний, которая в объемном Ge является размытой функцией от энергии на величину Δ_1 и определяет форму резонанса (рис.2), трансформируется в δ -функцию для всех k_z . Из вида частотной зависимости $\varepsilon(\omega)$ для дискретного спектра [9] следует, что двухзонный член становится доминирующим и превосходит вклад трехзонных процессов в $\sim (\Delta_1/\Gamma)^4 \approx 10^4$ раз, где $\Gamma \sim 20$ мэВ – уширение перехода в объемном Ge. В результате E_1 и $E_1 + \Delta_1$ резонансы КРС должны проявляться в КТ Ge в виде отдельных пиков. Резонанс, наблюдаемый в образце *c* (рис.2), мы связываем с $E_1 + \Delta_1$ переходом в КТ; сдвиг его положения относительно объемного значения составляет 0.13 эВ и показан на рис.2 штриховой стрелкой. На рис.3 выделена область k -пространства, связанная с $E_1 + \Delta_1$ переходами в КТ. При уменьшении размеров КТ электронные (дырочные) состояния выходят в непрерывный спектр ZnSe, что приводит к резкому падению интенсивности КРС. Когда все состояния из области *A* (рис.3) окажутся в непрерывном спектре, $E_1 + \Delta_1$ резонанс не проявляется, и для КТ вдвое меньшего размера в исследуемом диапазоне энергий наблюдается уже E_1 резонанс (рис.2, образцы *a, b*). Его сдвиг составляет 0.34 эВ, что отмечено на рис.2 штриховой стрелкой. Интенсивность E_1 резонанса в три раза превосходит амплитуду $E_1 + \Delta_1$ в силу большего объема в k -пространстве (рис.3). Таким образом, модификация межзонной плотности состояний в результате квантования спектра приводит к смене механизма КРС на оптических фонах и к росту интенсивности в КТ по сравнению с объемным Ge.

Рассмотрим энергии электронных (дырочных) состояний в КТ Ge. На рис.1b показано сечение островка плоскостью, перпендикулярной основанию и содержащей (111)- z и x направления, а ось y – перпендикулярна плоскости рисунка. Влияние размеров

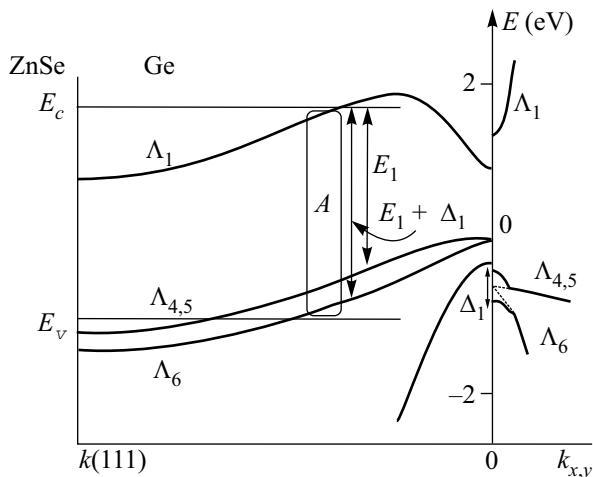


Рис.3. Зонный спектр объемного Ge, рассчитанный в [10] для направления (111). Стрелками показаны прямые оптические переходы, связанные с E_1 , $E_1 + \Delta_1$ резонансом. Справа от вертикальной оси приведена дисперсия электронной и дырочных зон в плоскости $k_{x,y}$, перпендикулярной (111) в области E_1 , $E_1 + \Delta_1$ переходов

КТ на движение вдоль z -((111) сводится к квантованию импульса k_z электронных (дырочных) состояний вдоль этого направления. Спектр будет состоять из набора дискретных уровней с $k_z = \pi n_1 / h\sqrt{2}$, где n_1 – целое число, h – высота островка, а $h\sqrt{2}$ – размер вдоль (111). Расстояние между уровнями можно оценить как $\Delta E_z = (dE/dk_z)\Delta k_z \approx 0.1$ эВ. Прямые переходы между состояниями электронов и дырок с одним и тем же $k_z(n_1)$ дают вклад в наблюдаемый резонанс, и квантование по (111) не изменяет его энергию. Квантование движения электронов и дырок в плоскости (x, y) описывается методом обходящих волновых функций, поскольку спектр квадратично зависит от k_x, k_y . Из рис.1b можно видеть, что размер сечения КТ плоскостью (x, y) слабо меняется в области вершины из-за каплеобразной формы островка. Будем аппроксимировать форму этого сечения прямоугольником с размерами $\sim h\sqrt{2}$ и $\sim d/2$, где d – размер основания КТ. Энергия двумерной частицы массы m в прямоугольной потенциальной яме бесконечной глубины определяется выражением

$$E = (\pi^2 \hbar^2 / 2m)(n_2^2 / 2h^2 + 4n_3^2 / d^2), \quad (1)$$

где n_2 и n_3 – целые числа. Для каждого состояния с определенным $k_z(n_1)$ появляется система уровней двумерного квантования. Сдвиг энергии основного состояния ($n_2 = n_3 = 1$) определяется как

$$\Delta E = (\pi^2 \hbar^2 / 2m)(1/2h^2 + 4/d^2). \quad (2)$$

Это выражение определяет сдвиг энергии E_1 , $E_1 + \Delta_1$ резонанса при $m = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$, что учитывает изменение энергии как электронных, так и дырочных состояний в результате пространственного квантования. Для КТ образца c (рис.2) $h \approx 50$ Å и вычисленное значение $\Delta E = 0.163$ эВ, что согласуется с наблюдаемым сдвигом энергии $E_1 + \Delta_1$ резонанса. Для образцов a и b средняя высота КТ составляет $h \approx 25$ Å. Сдвиг энергии, определяемый выражением (2), составляет $\Delta E = 0.66$ эВ, наблюдаемое же смещение энергии E_1 резонанса $\Delta E = 0.34$ эВ (рис.2, образец a). Это различие обусловлено особенностью дисперсии дырочных состояний Ge. В правой части рис.3 показана дисперсия дырочных подзон и зоны проводимости в плоскости $k_{x,y}$, перпендикулярной $k(111)$ в области E_1 , $E_1 + \Delta_1$ переходов. Точками показана дисперсия дырочных зон без учета спин-орбитального взаимодействия, рассчитанная с помощью $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -метода [10]. Учет этого взаимодействия в двумерной модели типа модели Кейна [11] приводит к снятию вырождения при $\mathbf{k} = 0$, а также к тому, что обе подзоны в области взаимодействия характеризуются эффективной массой $m_h = 2m_e$, где m_e – масса зоны проводимости (Δ_1) в направлении $k_{x,y}$. Из рис.3 видно, что на расстоянии $\Delta_1/2 = 0.115$ эВ от потолка верхней валентной зоны дисперсия переходит на пологий участок с большой эффективной массой. При этом масса E_1 перехода $m = (2/3)m_e$ увеличивается в 1.5 раза и смещение уровня в результате квантования будет определяться массой электрона m_e . С учетом этого выражение (2) дает $\Delta E = 0.47$ эВ. Таким образом, использование простейшей модели локализации с учетом особенностей объемного спектра электронных состояний Ge позволяет объяснить наблюдаемые смещения энергий E_1 и $E_1 + \Delta_1$ переходов в КТ Ge.

В данной работе исследовано КРС на оптических фонах в ненапряженных квантовых точках Ge в области E_1 , $E_1 + \Delta_1$ резонанса. Показано, что в результате модификации межзонной плотности состояний в КТ происходит изменение механизма рассеяния на фонах и увеличение амплитуды резонанса по сравнению с объемным Ge. Применение простейшей модели локализации с учетом особенностей спектра электронных состояний Ge позволило объяснить наблюдаемые сдвиги энергий E_1 и $E_1 + \Delta_1$ резонансов в КТ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 98-02-17938), Министерства науки в рамках программы “Поверхностные атомные структуры” и Межгосудар-

ственной российско-украинской программы “Нано-физика и нанoeлектроника”.

1. Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, and M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **65**, 1020 (1990).
2. H. Drexler, D. Leonard, W. Hansen et al., Phys. Rev. Lett. **73**, 2252 (1994).
3. M. Grundman, O. Stier, and D. Bimberg, Phys. Rev. **B52**, 11969 (1995).
4. А. В. Ненашев, А. В. Двуреченский, ЖЭТФ **118**, 570 (2000).
5. А. Б. Талочкин, В. А. Марков, А. И. Никифоров, С. А. Тийс, Письма в ЖЭТФ **70**, 279 (1999).
6. S. P. Suprun, I. G. Neizvestny, V. N. Sherstyakova, and V. N. Shumsky, J. Phys. Low-Dim. Struct. **1**, 67 (1995).
7. F. Cerdeira, W. Dreybrodt, and M. Cardona, Solid State Commun. **10**, 591 (1972).
8. K. L. Teo, S. H. Kwok, P. Y. Yu, and Soumyendu Guha, Phys. Rev. **B62**, 1584 (2000).
9. М. Кардона, Г. Гюнтеродт, *Рассеяние света в твердых телах*, ч.2, М.: Мир, 1984. (*Light Scattering in Solids*, II, Eds. M. Cardona and G. Gunterodt, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1982).
10. F. Pollak and M. Cardona, Phys. Rev. **142**, 530 (1966).
11. Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*, М.: Наука, 1972.