СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

На правах рукописи

МИЛЁХИН АЛЕКСАНДР ГЕРМАНОВИЧ

СПЕКТРОСКОПИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ

Специальность 01.04.10

(Физика полупроводников)

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант

доктор физико-математических наук, профессор А.В. Двуреченский

Новосибирск – 2007 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ:

- а₀ постоянная решетки
- с скорость света в вакууме
- δ глубина проникновения локализованной моды в соседний слой
- е заряд электрона
- *є* диэлектрическая постоянная
- $\varepsilon(\omega)$ диэлектрическая функция
- Е, ширина запрещенной зоны
- $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}$ и ε_{zz} компоненты тензора деформаций соответственно в направлении

[100], [010] и [001]

- $\varepsilon_{\scriptscriptstyle \infty}$ высокочастотная диэлектрическая постоянная
- L₀₁ матричный элемент кулоновского взаимодействия
- М- масса атома
- *m*^{*} эффективная масса
- *n* показатель преломления
- N трехмерная плотность электронов
- n_s двумерная плотность электронов
- *U* смещение атомов
- о скорость звука
- ρ плотность материала
- S_{ii} , S_{ii} силы осцилляторов поперечных и продольных локализованных мод
- $\omega_{\scriptscriptstyle LO}$ частота продольного оптического фонона
- ω_{TO} частота поперечного оптического фонона
- $\Omega_{\scriptscriptstyle pz}$ частота внутриподзонных плазменных колебаний
- Ω_{d1}- частота межподзонных плазменных колебаний
- *h* постоянная Планка

- **R** тензор комбинационного рассеяния света
- КРС- комбинационное рассеяние света
- ИК-инфракрасный
- АСМ- атомно-силовая микроскопия
- ВРЭМ- высокоразрещающая электронная микроскопия
- СТМ- сканирующая туннельная микроскопия
- ДБЭ- дифракция быстрых электронов
- МЛЭ- молекулярно-лучевая эпитаксия
- МНПВО- многократное нарушенное полное внутреннее отражение
- СР- сверхрешетка
- КТ- квантовая точка
- МС- монослой
- СС- смачивающий слой
- ПЗС- прибор с зарядовой связью
- CCD- (charge coupled device) матрица ПЗС
- LA- (longitudinal acoustic) продольный акустический
- LO- (longitudinal optical) продольный оптический
- TA- (transverse acoustic) поперечный акустический
- TO- (transverse optical) поперечный оптический
- IF- (interface) интерфейсный
- SO- (surface optical) поверхностный оптический
- 2D- (two dimensional) двумерный

СОДЕРЖАНИЕ

	стр
ВВЕДЕНИЕ	8
Глава 1. Фононы в слоистых полупроводниковых структурах:	
комбинационное рассеяние света и инфракрасная спектроскопия	33
1.1. Фононы в полупроводниковых сверхрешетках	34
1.1.1. Модель линейной цепочки атомов	36
1.1.2. Влияние переходного слоя на гетерограницах	42
1.1.3. Влияние механических напряжений	45
1.1.4. Модель упругого континуума:	
свертка акустических фононов	47
1.2. Макроскопическая модель диэлектрического континуума	51
1.2.1. Сверхрешетки 51	
1.2.2. Квантовые проволоки	58
1.2.3. Квантовые точки	59
1.3. Комбинационное рассеяние света на фононах в полупроводников	вых
структурах	70
1.3.1. Основные принципы комбинационного рассеяния света в	
кристаллах	70
1.3.2. Правила отбора для КРС	74
1.4. Инфракрасная спектроскопия слоистых полупроводниковых	
структур	79
1.4.1. Модель высокотемпературного бондинга	81
1.4.2. Свойства поверхностного оксида кремния	84
Выводы к Главе 1	86
Глава 2. Методика эксперимента	87
2.1. Принцип работы Фурье-спектрометра Bruker IFS-113V	87

2.2	2.2. Экспериментальное оборудование для изучения комбинационно		Г0
	рассеян	ния света	93
2.3	. Описан	ие исследуемых образцов	96
2.4	2.4. Методика проведения анализа экспериментальных ИК спектров		
	отраже	ния слоистых структур	101
2.5	. ИК спе	ктроскопия слоев нанометровой толщины	104
	Выво,	ды к Главе 2	111
E 2	.		
1 лава 3	. Фононь	и плазмон-фононные моды в двумерных	110
	многос	слойных периодических структурах	112
3.1	. Диэлек	трическая функция и спектр оптических фононов	
	сверхре	ешеток GaAs/AlAs	112
3.2	. Исслед	ование колебательного спектра сверхрешеток GaAs/AlAs	119
	3.2.1.	Длиннопериодные сверхрешетки	119
	3.2.2.	Короткопериодные сверхрешетки	122
	3.2.3.	Анизотропия оптических фононов планарных	
		сверхрешеток GaAs/AlAs	131
		3.2.3.1. Анизотропия поперечных оптических фононов	
		планарных сверхрешеток GaAs/AlAs: случай	
		наклонного падения света	132
		3.2.3.2. Анизотропия поперечных оптических фононов	
		планарных сверхрешеток GaAs/AlAs: применен	ие
		дифракционной решетки	135
3.3	. Локали	зация оптических фононов в сверхрешетках GaSb/AlSb	141
3.4	. Локали	зованные оптические фононы в сверхрешетках GaAs/AlA	.s,
	выраще	енных на поверхностях (311) А и (113)Б	151
3.5	. Плазмо	он-фононные моды в сверхрешетках	161
	3.5.1.	Макроскопическая модель диэлектрической функции:	
		плазмон-фононные моды	161

	3.5.2. Взаимодействие LO фононов с межподзонными плазмонами		
		в сверхрешетка GaAs/AlGaAs. Экспериментальные	
		результаты	170
	3.5.3.	Взаимодействие продольных оптических фононов с	
		внутриподзонными плазмонами в сверхрешетках	
		GaAs/AlAs. Экспериментальные результаты	173
	Вывод	ы к Главе 3	186
Глава 4.	Фононнь	ий спектр структур с самоорганизованными квантовыми	
	точками	I	187
4.1.	Оптичес	ские фононы	188
	4.1.1.	Квантовые точки Ge/SiO ₂	188

	4.1.2. Квантовые точки, сформированные по технологии		
		Лэнгмюра-Блоджетт	192
	4.1.3.	Влияние напряжений	201
		4.1.3.1. Квантовые точки GeSi/Si.	201
		4.1.3.2. Квантовые точки А ³ В ⁵ .	211
4.2.	Интер	офейсные фононы	215
	4.2.1. Интерфейсные фононы в структурах с квантовыми точками		
		$A^{3}B^{5}$	215
	4.2.2.	Интерфейсные фононы в структурах с КТ InGaAs/AlAs с	

	1.2.2.		
		асимметричными барьерами	221
4.3.	Резон	ансное КРС	229
	4.3.1.	Квантовые точки Ge/SiO ₂	229
	4.3.2.	Квантовые точки Ge/Si	233
	4.3.3.	Квантовые точки InAs/AlAs	242
4.4.	Акуст	тические фононы в структурах с квантовыми точками	244
	4.4.1.	Свертка акустических фононов в структурах с квантовым	И
		точками Ge/Si	245

4.4.2. Локализованные акустические фононы	249	
4.4.3. Свертка акустических фононов в структурах с квантов		
точками InGaAs/AlAs	252	
4.5. ИК спектроскопия структур с квантовыми точками	254	
Выводы к Главе 4	260	
Глава 5. Колебательные состояния в кремниевых сращенных пластинах		
5.1. Подготовка поверхности	262	
5.2. Определение свойств интерфейсного оксидного слоя	266	
5.3. Химические состояния на границе раздела:		
высокотемпературный бондинг	277	
5.4. Модель низкотемпературного бондинга	280	
Выводы к Главе 5	288	
Заключение	289	
Литература		

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия колебательных состояний традиционно изучает колебательный спектр кристаллов двумя основными методами: с помощью комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Создание мощных источников монохроматического излучения (лазеров), высокочувствительных матричных фотоприемных устройств и компьютерной техники определило переход спектроскопии КРС и ИК спектроскопии на качественно новый уровень и дало мощный импульс разработке ряда новых разновидностей методов спектроскопии колебательных состояний.

Было установлено, что процессы КР и ИК поглощения несут в себе ценную, взаимодополняющую информацию о структуре кристалла, его фононном спектре, механизмах электрон-фононного и фонон-фононного взаимодействия. Исключительно важным с точки зрения практических применений является возможность определения таких параметров, как концентрация и тип примесей, дефектов, свободных носителей, величина встроенных механических напряжений и др. Получение таких данных относится к числу важнейших задач физики твердого тела, и проведение подобных измерений в настоящее время стало фактически обязательным при исследовании новых полупроводниковых материалов и структур.

Совершенствование методов интерпретации колебательного спектра кристаллов и тонких пленок и феноменологических подходов к описанию процессов комбинационного рассеяния, поглощения и отражения на колебаниях кристаллической решетки существенно увеличило информативность методов спектроскопии колебательных состояний, что позволило установить взаимосвязь между оптическими, электронными, колебательными свойствами кристаллов характеристиками И

кристаллической структуры. Были разработаны методы расчета колебательного спектра из первых принципов для кристаллов с различной симметрией и кристаллических слоистых полупроводниковых систем.

Развитие формирования эпитаксиальных методов монокристаллических пленок нанометрового размера, таких как газофазная молекулярно-лучевая эпитаксия, эпитаксия ИЗ металлоорганических соединений и др., привело к созданию целого ряда новых объектов исследования физики твердого тела, систем пониженной размерности: квантовых ям, сверхрешеток, квантовых проволок, колец, точек позволило разработать целенаправленного формирования методы И параметров энергетических **30H** И энергетических уровней полупроводниковых наносистем.

Теоретические исследования показали, что пространственное ограничение на движение носителей заряда и кристаллической решетки при таких системах понижении размерности В кардинально меняет ИХ электронный И фононный спектр. Возникает целый ряд новых, квантоворазмерных эффектов, включая квантование электронного спектра, локализацию оптических и акустических фононов, свертку акустических фононов. Требуют детального изучения обнаруженные в этих системах колебания фононов связанные оптических межподзонных И И внутриподзонных плазмонов (плазмон-фононные колебания) и возникающие на границе раздела материалов интерфейсные фононы.

К моменту начала данной работы основные усилия теоретиков и экспериментаторов были направлены на изучение электронного спектра низкоразмерных систем, а систематические данные по изучению фононного спектра, в особенности для структур с квантовыми точками, фактически Поэтому отсутствовали. методов спектроскопии использование колебательных состояний В сочетании с современными методами интерпретации результатов представляется здесь весьма актуальным,

поскольку это позволяет получить значительный объем информации не только о квантовании решеточных колебаний, но и о природе их взаимодействия с электронными возбуждениями.

Получение информации о фононом спектре является исключительно важным и актуальным и с точки зрения практических применений низкоразмерных структур в микро- и оптоэлектронных устройствах, поскольку фононы влияют на скорость релаксации возбужденных электронов и на подвижность носителей заряда.

Необходимость разработки новой элементной базы ЛЛЯ микромеханики, опто-, нано- и микроэлектроники обеспечило развитие формирования многослойных структур на основе прямого технологии соединения (бондинга, от англ. «wafer bonding») монокристаллических материалов, таких как Si, Ge, материалы группы A3B5. Качество границы раздела сращенных структур является важным фактором, определяющим характеристики изготавливаемых на их основе устройств. Поэтому контроль состояния скрытых границ раздела, толщины и свойств переходного слоя нанометровых размеров на границе раздела сращенных структур неразрушающим бесконтактным методом исключительно важен с точки зрения как создания модели процесса бондинга, так и совершенствования ИК технологии. Здесь спектроскопия является ОДНИМ ИЗ основных неразрушающих методов исследования переходного слоя и колебательных состояний на границе раздела двух пластин.

Таким образом, недостаточность теоретической изученности фононного спектра низкоразмерных структур, необходимость экспериментального подтверждения уже существующих моделей и гипотез, а также исключительная практическая важность низкоразмерных систем определяют несомненную актуальность проводимых исследований.

Развитие методов спектроскопии колебательных состояний для изучения фононного и электронного спектра низкоразмерных

полупроводниковых систем и получение на их основе наиболее точных данных о кристаллической структуре, характере химических связей на границе раздела слоев, оптических, колебательных и электронных свойствах является необходимой частью исследований по созданию и изучению новых материалов и структур. Такие исследования проводятся в данной диссертационной работе.

<u>Цель работы</u> заключалась в установлении основных закономерностей образования и природы фононных мод, связанных электрон-фононных возбуждений и колебательных состояний в низкоразмерных полупроводниковых системах: слоев нанометровой толщины, сверхрешеток и квантовых точек, методами спектроскопии колебательных состояний.

Для достижения поставленной цели в настоящей работе решались следующие <u>основные задачи</u>, сгруппированные по блокам:

1. Сверхрешетки.

Исследование особенностей процессов комбинационного рассеяния света и ИК поглощения в различных поляризационных геометриях и выявление эффектов размерного квантования и анизотропии фононного спектра полупроводниковых сверхрешеток и структур с квантовыми проволоками, определение дисперсионных зависимостей оптических фононов в GaAs, AlAs, GaSb и AlSb, выяснения природы электрон-фононного взаимодействия в сверхрешетках.

2. Квантовые точки.

Исследование процессов ИК отражения и комбинационного рассеяния света в квантовых точках в различных геометриях рассеяния и условиях возбуждения, формирование системы классификации фононного спектра в полупроводниковых системах с квантовыми точками, изучение влияния размеров квантовых точек на резонансное комбинационное рассеяния света в массивах квантовых точек.

3. Слои нанометровой толщины.

Применение ИК спектроскопии для идентификации колебательных состояний и определения структурных и оптических параметров оксидного слоя на скрытой границе раздела сращенных кремниевых пластин, построение модели низкотемпературного бондинга.

Научная новизна работы.

Все результаты, сформулированные как научные положения, получены впервые, начиная от постановки задачи исследования до численных расчетов, сравнения с экспериментом и интерпретации полученных данных. Научная новизна работы состоит в следующем:

Сверхрешетки

- 1. В ИК спектрах отражения полупроводниковых короткопериодных сверхрешеток GaAs/AlAs и GaSb/AlSb обнаружены и идентифицированы моды оптических фононов, локализованных в слоях сверхрешеток, определены условия локализации фононов. Определена дисперсия оптических фононов в GaAs, AlAs, GaSb и AlSb, изучена анизотропия оптических фононов в сверхрешетках GaAs/AlAs и структурах с квантовыми проволоками.
- 2. В легированных сверхрешетках GaAs/AlAs обнаружены связанные плазмон-фононные моды, обусловленные взаимодействием межподзонных плазмонов и LO фононов, локализованных в слоях сверхрешеток. Установлено, что частота плазменных колебаний определяется заполнением минизон, образованных Г электронными состояниями.

Квантовые точки.

3. Независимо определены величины компонент тензора упругих деформаций и элементного состава в напряженных квантовых точках GeSi, выращенных в широком диапазоне температур. Показано, что при росте КТ Ge/Si окисление поверхности кремния перед эпитаксией слоя Ge приводит к полной релаксации механических напряжений в КТ.

- 4. Установлено, что резонансное комбинационное рассеяние света в структурах GeSi/Si с напряженными и релаксированными квантовыми точками GeSi является селективным по размеру и составу квантовых точек. Проанализировано влияние встроенных механических напряжений, эффекта локализации оптических фононов и элементного состава в структурах GeSi/Si на частоты оптических фононов, локализованных в квантовых точках.
- 5. Определены правила отбора для комбинационного рассеяния света на акустических и оптических фононах. Показано, что структуры обладают колебательными свойствами как двумерных, так и нульмерных объектов. Свернутые акустические фононы, наблюдаемые в спектрах КРС в низкочастотной области, характерны для планарных сверхрешеток, в то время, как низкочастотный сдвиг мод оптических фононов при увеличении энергии возбуждения лазера свидетельствует о локализации оптических фононов в квантовых точках малого размера, доминирующих в процессе рассеяния при резонансных условиях.
- 6. Обнаружены эффекты локализации оптических и свертки акустических фононов в многослойных системах In(Ga)As/Al(Ga)As с квантовыми точками, идентифицированы моды интерфейсных фононов на основе экспериментального изучения процессов комбинационного рассеяния света этих систем в различных поляризационных геометриях и условиях возбуждения и расчета частот фононов.
- 7. В ИК спектрах отражения многослойных систем InAs/AlAs с квантовыми точками InAs и AlAs обнаружены моды оптических фононов, локализованных в квантовых точках, которые хорошо описываются в рамках модели эффективной диэлектрической функции в приближении Бруггемана.

Слои нанометровой толщины.

8. На основе изучения эволюции химических поверхностных связей на границе раздела кремниевых пластин, сращенных при низкой температуре (20÷400°С) предложены модели процесса низкотемпературного бондинга после различной химической активации поверхности. Показано, что с ростом температуры бондинга (200÷1100°С) увеличение толщины слоя окисла кремния, скрытого на границе раздела кремниевых пластин сопровождается релаксацией механические напряжений в слое.

В результате выполнения работы сформулировано и обосновано новое научное направление – спектроскопия колебательных состояний низкоразмерных полупроводниковых систем.

Практическая значимость

- 1. Методы спектроскопии колебательных состояний являются неразрушающими бесконтактными определении И В структурных параметров низкоразмерных полупроводниковым систем: периода И механических напряжений в сверхрешетках GaSb/AlSb, преимущественной формы квантовых точек, их размера, состава и механических деформаций.
- Самостоятельную практическую ценность имеет определение частот оптических, акустических и интерфейсных фононов в системах с квантовыми точками, перспективных с точки зрения создания на их основе устройств оптоэлектроники. Эта информация важна для понимания электрон-фононного рассеяния в КТ, которое определяет процессы релаксации заряда.
- 3. Предложен и разработан метод экспрессного контроля состояния скрытых границ раздела кремниевых сращенных пластин, используемых для создания устройств микромеханики. Метод основан на использовании явления многократного нарушенного полного внутреннего отражения и может быть легко адаптирован для других структур, прозрачных в ИК диапазоне. Построена модель низкотемпературного бондинга.

На защиту выносятся следующие основные положения.

- 1. Понижение размерности полупроводниковых систем обуславливает возникновение мод оптических фононов, локализованных в слоях GaAs/AlAs GaSb/AlSb, И наблюдаемых методами сверхрешеткок спектроскопии колебательных состояний. Это позволяет изучить оптических фононов в сверхрешетках и анизотропию определить дисперсии оптических фононов объемных материалов, составляющих сверхрешетки.
- 2. В легированных сверхрешетках GaAs/AlAs существуют моды

внутриподзонных плазмон-фононных возбуждений, частоты которых определяются энергетической структурой и заполнением минизон, образованных Г электронными состояниями.

- 3. Конкурирующее влияние трех факторов: эффекта локализации оптических фононов, внутренних механических напряжений и элементного состава в квантовых точках определяет частоты оптических фононов, локализованных массивах квантовых точек GeSi/Si, Ge/SiO₂ и В InGaAs/AlGaAs.
- Асимметрия гетерограниц в структурах с квантовыми точками InAs приводит к существованию двух типов интерфейсных фононов: 1) от планарной гетерограницы смачивающий слой / матрица и 2) от корругированной гетерограницы квантовая точка / матрица.
- 5. Периодичность многослойных структур Ge/Si и InGaAs/AlAs с квантовыми точками приводит к эффекту свертки акустических фононов, частоты которых не зависят от внутренней структуры слоев. Резонансный характер комбинационного рассеяния света в структурах Ge/Si с единственным слоем квантовых точек обуславливает наблюдение локализованных акустических фононов в слоях кремния.

Научная обоснованность и достоверность полученных экспериментальных результатов, представленных в диссертационной работе, определяется использованием современной экспериментальной техники и воспроизведением обнаруженных эффектов в ряде зарубежных научных коллективов, чем свидетельствуют ссылки в статьях, обзорах и 0 монографиях на опубликованные автором работы по теме ланной диссертации. В частности

 Результаты анализа спектров КРС и ИК спектров отражения сверхрешеток и структур с КТ по изучению квантования их фононного спектра подтверждаются более поздними данными других авторов, выполнивших эксперименты в дополнение к описанным в диссертации и исследовавших подобные структуры в близких условиях.

- Результаты исследований плазмон-фононного взаимодействия в сверхрешетках подтверждаются результатами, полученными другими исследовательскими группами в экспериментах по изучению сверхрешеток и дельта-легированных структур.
- Результаты расчетов спектров ИК отражения многослойных структур с высокой точностью совпадают с экспериментальными данными (с точностью, превосходящей данные других авторов, использовавших альтернативные методы), а их интерпретация соответствуют выводам других авторов, исследовавших подобные структуры.
- 4. Данные по изучению структурных свойств многослойных структур методами спектроскопии колебательных состояний подтверждаются прямыми экспериментами (включая данные по электронной микроскопии, полученные как в рамках диссертационного исследования, так и другими авторами) и согласуются с существующими теоретическими представлениями.

<u>Апробация работы</u>. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

- 21, 23, 25÷28 Международные конференции по физике полупроводников, Пекин, Китай, 1992; Берлин, Германия, 1996; Осака, Япония, 2000;
 Эдинбург, Шотландия, 2002; Аризона, США, 2004; Вена, Австрия, 2006.
- 6, 8, 10, 11 Международные конференции по модулированным полупроводниковым структурам, Гармиш-Партенкирхен, Германия, 1993; Санта-Барбара, США, 1997; Линц, Австрия, 2001; Нара, Япония, 2003.
- 8, 10 Международные конференции по Фурье спектроскопии, Любек, Германия, 1991; Будапешт, Венгрия, 1995.
- 6 Международная конференция по сверхрешеткам, микроструктурам и микроприборам, Сиань, Китай, 1992.
- Российская конференция по микроэлектронике, Звенигород, 1994.

- 188 Симпозиум Электрохимического общества, Чикаго, США, 1995.
- Заседания американского исследовательского общества по материаловедению (MRS), Бостон, 1995; 2002.
- 7,8 Бразильские семинары по физике полупроводников, Рио де-Жанейро, 1995; Aguas de Lindoia, 1997.
- 15 Международная конференция отделения конденсированного состояния, Бавена-Стреза, Италия, 1996.
- 22 Международный симпозиум по полупроводниковым соединениям, Чеджу, Корея, 1995.
- 26 Международная конференция по физике и химии поверхности полупроводников, Сан-Диего, США, 1999.
- Весенние конференции Немецкого физического общества, 1998, 1999, 2000.
- 10 Международная конференция по твердотельным сенсорам и актюаторам, Трансдюсер-99, Сендай, Япония, 1999.
- 4 Коллоквиум по микромеханике и микроэлектронике, Кемниц, Германия, 1999.
- Коллоквиум «Адсорбция наночастицами: возможности и перспективы методов спектроскопии», Юлих, Германия, 1999.
- 10 Международная конференция по твердотельным пленкам и поверхностям, Принстон, США, 2000.
- 9, 11, 12 Международные симпозиумы «Наноструктуры: физика и технология», Санкт-Петербург, 2001; 2003; 2004.
- 6 Международная конференция по материаловедению и свойствам материалов для инфракрасной оптоэлектроники, Киев, Украина, 2002.
- Совещание по росту кристаллов, пленок и дефектам структуры кремния, Новосибирск, 2002.
- Всероссийская конференция «Нанофотоника», Нижний Новгород, 2003.
- 9 Международная конференция по формированию поверхности

полупроводников, Мадрид, Испания, 2003.

- 10 Азиатско-тихоакеанский семинар по материаловедению, Новосибирск, 2003.
- 6 Российская конференция по физике полупроводников, 2003.
- 3 Российская конференция "Кремний 2003", Москва, 2003.
- Международная конференция «Фононы -2004», Санкт-Петербург, 2004.
- 12 Международная конференция по узкозонным полупроводникам, Тулуза, Франция, 2005, приглашенный доклад.
- 4 Международная конференция по квантовым точкам, Шамони, Франция, 2006.

<u>Публикации</u>. По теме диссертации опубликованы 60 статей и глава в книге, а также публикации в трудах отечественных и международных конференций.

<u>Объем и структура работы</u>. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения с выводами и содержит 329 страниц текста, включая 79 иллюстраций, 5 таблиц и список цитируемой литературы из 331 наименований.

Диссертация построена следующим образом.

<u>Во введении</u> обоснована актуальность темы, определены объекты исследования, сформулирована цель работы, задачи, которые необходимо решить исходя из цели работы, приведены основные результаты, отмечена их новизна, научное и практическое значение, освещена апробация работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

<u>В первой главе</u> обсуждаются литературные данные по КРС и ИК спектроскопии низкоразмерных слоистых структур. В §1.1 приводятся известные литературные сведения о фононном спектре полупроводниковых сверхрешеток. Обсуждаются предложенные ранее относительно простые и наглядные модели линейной цепочки атомов и упругого континуума, позволяющие описать эффекты локализации оптических и свертки

акустических фононов слоях короткопериодных сверхрешеток. В Подчеркивается, что эффект локализации оптических фононов наблюдается в случае, если дисперсионные кривые фононов в материалах, составляющих СР, Волновой интервалах. расположены в разных частотных вектор локализованных фононов определяется соотношением $q_m = \frac{\pi m}{(d+\delta)}$, где *m*квантовый номер локализованной моды, d - толщина слоя, δ - параметр, проникновения характеризующий величину локализованной моды В прилегающие слои [1].

Наличие новой периодичности в СР приводит к свертке усредненной дисперсии акустических фононов [2]. Полученные в эксперименте частоты локализованных мод СР и соответствующие им волновые вектора могут быть использованы для определения дисперсии оптических фононов в материалах, составляющих СР. Приводятся известные экспериментальные результаты по локализации оптических свертке акустических фононов И В полупроводниковых CP GaAs/AlAs. Отмечается, что основные данные по изучению фононного спектра были получены методом КРС. Показано, что для сверхрешеток, состоящих из ультра-тонких слоев необходимо учитывать шероховатость гетерограниц, которая оказывает существенное влияние на частоты оптических фононов. Применительно к интерфейсным (IF) фононам в СР обсуждается предложенная ранее диэлектрическая модель оптических колебаний [1]. Установлено, что частоты интерфейсных фононов зависят от соотношения толщин слоев СР. Этот вывод подтверждается экспериментами по КРС в СР GaAs/AlAs.

Рассмотрено влияние встроенных механических деформаций в слоях СР на частоты оптических фононов. Показано, что деформации сжатия в плоскости слоев приводят увеличению частот оптических фононов, а деформации растяжения – к их уменьшению. Представлены литературные

данные по экспериментальному определению механических деформаций в ряде полупроводниковых гетеросистем.

В §1.2 обсуждаются существующие модели диэлектрического континуума для описания оптических и интерфейсных фононов в квантовых проволоках и КТ различной формы [3]. Приводятся аналитические выражения, описывающие спектр фононов в этих наноструктурах. Утверждается, что наиболее точно описать спектр фононов квантовых проволок и точек произвольной формы позволяют расчеты из первых принципов. Такие расчеты предсказывают расщепление поперечной оптической моды в квантовых проволоках поперечного сечения две компоненты на С различным Вместе направлением волнового вектора. с тем, отмечается, что экспериментальное подтверждение ЭТОГО расщепления В литературе отсутствует, что обусловлено, в том числе, и технологическими трудностями создания упорядоченных массивов квантовых проволок.

Показано, что в рамках модели диэлектрического континуума частоты интерфейсных фононов в сферических КТ определяются одним квантовым числом. Понижение симметрии в сфероидальных КТ приводит к появлению зависимости частот IF фононов от двух квантовых чисел [4]. Приведены результаты расчета частот интерфейсных фононов в структурах с КТ InAs/AlAs, выполненного нами согласно [4] для КТ InAs с отношением длин полуосей сфероида, расположенных в плоскости слоев и перпендикулярно ей, $R_p/R_e = 1/2$. Интерфейсные фононы с малыми квантовыми номерами должны давать преимущественный вклад в процесс КР. Показано, что частоты этих мод зависят от формы КТ.

В §1.3 обсуждаются основные принципы КРС и правила отбора для КРС в алмазо-подобных кристаллах и полупроводниковых СР, сформированных на их основе. Отмечается, что в спектрах КРС таких СР, записанных в обратном рассеянии от планарной поверхности, возможно наблюдение фононов симметрии B_2 и A_1 . К первым относятся нечетные локализованные LO фононы

в слоях СР, которые проявляются в геометрии рассеяния $z(x,y)\overline{z}$ (в обозначениях Порто, где x, y, z соответствуют главным кристаллографическим осям [100], [010] и [001]), ко вторым - четные оптические фононы, наблюдение которых возможно в геометрии $z(x,x)\overline{z}$ [5]. Дублеты свернутых акустических LA фононов представлены низко- и высокочастотной компонентами, соответствующими фононам симметрии A₁ и B₂. Поскольку свернутые акустические фононы являются бегущими волнами, то они в равной степени определяются симметричными и асимметричными компонентами и активны в геометрии рассеяния $z(x,x)\overline{z}$ [5]. Приводятся правила отбора для фононов при КРС от торцевых поверхностей СР. Отмечается, что в ИК спектрах СР активны лишь нечетные TO и LO фононы, поскольку обладают ненулевым дипольным моментом.

Отмечается, что в общем случае, правила отбора для периодических структур с КТ остаются неизученными.

§1.4 посвящен обобщению литературных данных ПО изучению высокотемпературного бондинга кремниевых пластин и свойств пленок оксида кремния на поверхности кремния методом ИК спектроскопии. Отмечается, что основные результаты по мониторингу состояния химических связей на скрытой границе раздела кремниевых пластин были получены методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Обсуждается модель высокотемпературного бондинга гидрофильных и гидрофобных кремниевых пластин, построенная на основе анализа частот и интенсивности поглощения группами OH, Si-OH, Si-H_x (x=1,2,3) и Si-O-Si в зависимости от температуры отжига. Отмечается, что, несмотря на то, что высокотемпературный бондинг (выше 1100°С) гидрофобных пластин обеспечивает большую энергию связи пластин, именно гидрофильные связанные пластины Si являются перспективными с точки зрения приборного применения, поскольку демонстрируют значительную энергию связи при меньших температурах отжига.

Представлены литературные данные по изучению свойств пленок оксида кремния на основе анализа ИК спектров пропускания, записанных в области оптических фононов. Обсуждаются физические причины зависимости частот ТО и LO фононов в SiO₂ в зависимости о толщины пленки и температурных воздействий. Показано, что уменьшение частот ТО и LO фононов при уменьшении толщины пленки оксида кремния может быть связано с нестехиометричностью состава пленки вблизи границы раздела SiO₂/Si. Рост частот фононов при отжиге сопровождается релаксацией напряжений. Вместе с тем, отмечается, что свойства оксидного слоя на скрытой границе раздела связанных пластин, которые, в силу его специфического расположения, могут существенно отличаться от характеристик поверхностного оксида, практически не изучались с помощью ИК спектроскопии.

Резюмируется, что существует разрыв между развитой теорией оптических и акустических колебаний в низкоразмерных полупроводниковых структурах и недостатком экспериментальных данных, в особенности для структур с КТ.

<u>В главе 2</u> приводится описание экспериментальных приборов и методов, используемых в современной экспериментальной практике для получения и обработки ИК спектров и спектров КР. Отмечен значительный прогресс, достигнутый в этой области в последние годы за счет применения современных систем регистрации и обработки спектров ИК и КР на основе современных высокоэффективных фотоприемных устройств, матричных систем регистрации и компьютерной обработки данных. Приведены описание, блок-схемы и основные характеристики использованных в работе КР спектрометров Dilor XY800, T64000 и ИК спектрометра Bruker IFS-113v (§2.1 и §2.2). В §2.3 описаны методы получения и структурные параметры образцов. Сверхрешетки GaAs/AlAs и GaSb/AlSb, исследуемые в данной работе, были выращены в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Структуры с КТ на основе материалов Ge/Si и A³B⁵ были сформированы в процессе МЛЭ в ростовом режиме по Странскому-Крастанову. Технология Лэнгмюр-Блоджетт использовалась для формирования КТ CdS, PbS и ZnS в органической матрице.

Обсуждается Е-Н метод расчета ИК спектров отражения многослойных структур (§2.4). Описываются преимущества предложенной экспрессной методики анализа состояния скрытых гетерограниц кремниевых сращенных пластин в сравнении с традиционным методом МНПВО (§2.5).

Глава 3 посвящена исследованию колебательного спектра полупроводниковых сверхрешеток на основе гетеросистем GaAs/AlAs и GaSb/AlSb. В таких системах акустические фононы обнаруживают эффект фононы свертки, а оптические оказываются локализованными В соответствующих сверхрешеток. Именно эффекту слоях локализации оптических фононов в сверхрешетках GaAs/AlAs, выращенных на подложках GaAs ориентации (001) и (113), и GaSb/AlSb на подложках (001)-GaAs, уделено основное внимание в данной главе.

В §3.1 обсуждается диэлектрическая функция (ДФ) сверхрешеток, состоящих из полярных материалов. Поскольку период сверхрешетки обычно на несколько порядков меньше длины волны ИК излучения, то СР эффективную среду, описываемую единой ДΦ, рассматривают как представляющей собой тензор. Простейшим способом для моделирования компонент тензора ДФ является использование модели "объемной пленки", в которой утверждается, что слои материалов, составляющих СР, сохраняют свои объемные свойства. В этом случае компоненты тензора могут быть выражены через ДФ объемных материалов. Однако, диэлектрическая функция СР с тонкими чередующимися слоями толщиной несколько моноатомных слоев не может быть представлена объемными параметрами, поскольку

возникает ряд новых эффектов, таких как квантование спектра оптических фононов и электронного спектра, эффекты перемешивания атомов на границах раздела чередующихся слоев. Поэтому компоненты тензора ДФ короткопериодных СР с учетом локализации оптических фононов можно представить набором гармонических осцилляторов. Обсуждается эффект анизотропии колебательного спектра. Отмечается, что лишь нечетные оптические моды, активные в ИК спектрах, обладают угловой дисперсией.

В §3.2 и §3.3 представлены результаты исследования колебательного спектра сверхрешеток GaAs/AlAs и GaSb/AlSb по ИК спектрам отражения. Сообщается об обнаружении в ИК спектрах мод нечетных поперечных и продольных оптических фононов, локализованных в слоях сверхрешеток. Четные локализованные оптические моды наблюдались дополнительно в спектрах КРС сверхрешеток GaSb/AlSb. Приведены ИК спектры отражения СР GaAs/AlAs и GaSb/AlSb с различной толщиной слоев, выращенных на (001)-GaAs. Частоты первых подложках локализованных мод И соответствующие им волновые вектора, определенные согласно соотношению (1), были использованы для определения дисперсии поперечных и продольных оптических фононов в GaAs, AlAs, GaSb и AlSb. Дисперсионные зависимости для оптических фононов AlAs, GaSb и AlSb, определенные в из ИК экспериментов и экспериментов по КРС, хорошо соответствуют данным микроскопического расчета [6] и экспериментальным данным других авторов [7, 8]. Особенно важным представляется определение дисперсии оптических фононов в AlAs, поскольку метод нейтронного рассеяния, традиционно используемый для определения дисперсии фононов, не применим для AlAs изза нестабильности кристалла при нормальных условиях. Отметим, что дисперсия ТО фононов в AlAs была получена впервые.

Расчеты, проведенные в рамках модели диэлектрического континуума, экспериментальные данные показывают, что оптические фононы И обнаруживают угловую дисперсию; частоты ИХ зависят ОТ угла

распространения фононов в сверхрешетке. В §3.2 сообщается об исследовании анизотропии оптических фононов в сверхрешетках с помощью измерения отражения. угловых зависимостей ИК Обсуждается предложенный оригинальный метод изучения анизотропии оптических фононов методом ИК спектроскопии с использованием дифракционных решеток, нанесенных на поверхность образца. Дифракционная решетка формировалась с помощью вакуумного напыления В сочетании co стандартной процедурой фотолитографии и ионного травления. В этом случае величина волнового вектора оптического колебания в СР вдоль поверхности образца определяется периодом дифракционной решетки d и углом падения φ : $q_x = \frac{\omega}{c} \sin \varphi + \frac{2\pi}{d} n$, где *n* - целое. Показано, что при уменьшении периода дифракционной решетки частоты фононов, наблюдаемых в ИК спектрах, стремятся к значениям интерфейсных фононов в СР.

В §3.4 сообщается об обнаружении и изучении эффекта локализации оптических фононов в слоях СР GaAs/AlAs, выращенных на поверхностях (311) А- и (311) В-GaAs, по ИК спектрам отражения. Установлено, что изменение частот колебательных мод в СР с различной толщиной обусловлено различной длиной локализации соответствующих колебательных МОД. Определена дисперсия оптических фононов GaAs и AlAs в CP (311) А- и (311) B-GaAs/AlAs в диапазоне значений волновых векторов $q = 0 \div 0.3$. В ИК спектрах структур, выращенных на поверхности (311) A-GaAs, обнаружено расщепление фундаментальной ТО моды GaAs на две с различным направлением вектора поляризации, что свидетельствует В пользу формирования квантовых нитей GaAs.

В §3.5 рассматривается макроскопическая модель диэлектрической функции легированных сверхрешеток, обсуждаются вклады двумерных, межподзонных и внутриподзонных плазмонов в компоненты тензора ДФ. Анализ нулей и полюсов компонент ДФ позволил получить зависимости

частот плазмон-фононных мод от частоты плазмонов и определить необходимые условия для экспериментального обнаружения в ИК спектрах плазмон-фононных мод. Приведена зависимость частот связанных мод LO фонона и внутриподзонного плазмона. Показано, что существует три продольные плазмон-фононные колебательные моды L_{z1} , L_{z2} и L_{z3} и две поперечные моды T_{z1} и T_{z2}. Частоты поперечных оптических мод также зависят от соотношения толщин слоев СР. Такие связанные плазмонфононные моды нам удалось впервые наблюдать в ИК спектрах отражения. Приведены ИК спектры отражения и энергетические спектры CP легированных (GaAs)₂₅/(AlAs)₂ ($n_{si}=4.10^{17}$ см⁻³), рассчитанные в рамках модели огибающей волновой функции. В ИК спектрах СР, измеренных в рполяризованном свете, наблюдается низкочастотная связанная плазмонфононная мода L^- и две высокочастотные плазмон-фононные моды L_1^+ и L_2^+ в слоях, соответственно, GaAs и AlAs. Частоты мод L_1^+ и L_2^+ сдвинуты в высокочастотную область относительно значений частот локализованных фононов в слоях GaAs и AlAs. Численный анализ сдвига плазмон-фононных мод позволил исследовать роль различных электронных состояний в формировании минизонной структуры СР. Было установлено, что частоты плазмон-фононных мод определяются заполнением нижней минизоны, образованной Г электронными состояниями. Изменение уровня легирования СР позволяет целенаправленно изменять заполнение минизоны. При полном заполнении минизоны (для CP (GaAs)₁₇/(AlAs)₂ при n_{Si} =5.6·10¹⁸ см⁻³) отсутствие свободных электронов, движущихся вдоль оси СР, обуславливает диэлектрические свойства легированных СР.

<u>В главе 4</u> представлены результаты исследования методами КРС и ИК спектроскопии колебательного спектра широкого круга структур с КТ, включая КТ In(Ga)As/Al(Ga)As, GeSi/Si, Ge/SiO₂, выращенных с помощью МЛЭ, и КТ CdS, PbS и ZnS, сформированных по технологии Люнгмюр-Блоджетт.

В §4.1 сообщается об обнаружении и изучении эффекта локализации оптических фононов в структурах с ненапряженными КТ PbS и CdS в органической матрице, и КТ Ge, выращенными на слое SiO₂ нанометровой толщины. Установлено, что отрицательная дисперсия оптических фононов большинства материалов приводит к низкочастотному сдвигу колебательных мод, локализованных в КТ. Однако, для PbS дисперсия LO фононов центра зоны Бриллюэна положительна, что вызывает наблюдаемый экспериментально высокочастотный сдвиг локализованных мод.

На основе анализа положения и интенсивности пиков КРС оптическими и акустическими фононами и их поляризационных зависимостей обсуждаются правила отбора для КРС структурами с КТ на основе GeSi/Si и A³B⁵. Установлено, что правила отбора для КРС, справедливые для СР, образованных материалами с кристаллической структурой типа цинковой обманки, выполняются и для структур с КТ на основе GeSi/Si и A³B⁵.

Показано, что в спектрах КРС СР с КТ Ge/Si в соответствующих разрешенных геометриях рассеяния наблюдаются моды TO, LO и свернутых LA фононов. Обсуждается влияние встроенных механических напряжений на частоты оптических фононов в КТ, выращенных на основе материалов GeSi/Si A³B⁵ (In(Ga)As/Al(Ga)As, InAs/GaAs, AlAs/InAs). Установлено, И ЧТО деформации сжатия (растяжения) в плоскости слоев структур приводят к (низкочастотному) колебательных высокочастотному сдвигу мод. локализованных в КТ. Показано, что величины механических деформаций и содержания Ge в КТ GeSi могут быть независимо определены на основе анализа частот ТО и LO фононов, локализованных в КТ, наблюдаемых в спектрах КРС. Показано, что учет эффекта локализации и напряжений в КТ позволяет адекватно описать спектры КРС оптическими фононами.

В §4.2 сообщается об обнаружении в спектрах КРС структур с КТ In(Ga)As/Al(Ga)As мод интерфейсных оптических фононов, локализованных вблизи гетерограниц как в материале КТ, так и матрицы. В спектрах КРС

структур InAs/AlAs с КТ InAs и AlAs наряду с модами ТО и LO фононов КТ и матрицы, наблюдаются моды интерфейсных фононов, локализованных вблизи гетерограниц в материалах КТ и матрицы. Показано, что частоты интерфейсных фононов хорошо описываются моделью диэлектрического континуума. Установлено, что в случае, если материал КТ или матрицы представляет собой твердый раствор, то спектр интерфейсных фононов распадается на две ветви. Так, в структурах InGaAs/AlAs и InAs/AlGaAs наблюдались соответственно InAs- и GaAs-подобные и AlAs- и GaAs-подобные IF фононы.

На основе анализа спектров КРС структур AlAs/InAs/GaAs С асимметричными барьерами было установлено, что в структурах InAs/AlAs существует 2 типа AlAs-подобных интерфейсных фононов: локализованных вблизи смачивающего слоя и вблизи КТ. Частоты этих фононов, как показывают расчеты, находятся в разных частотных интервалах: вблизи частот ТО и LO фононов и посередине между этими значениями, соответственно. Структура А, содержащая два типа гетерограниц InAs/AlAs, проявляет в спектрах КРС асимметричную особенность, расположенную между частотами ТО и LO фононов AlAs. В структурах Б и С последовательно исключен один из двух типов гетерограниц InAs/AlAs и, соответственно, один из интерфейсных фононов. Так в спектрах КРС структуры Б наблюдаются лишь AlAs-подобные интерфейсные фононы, локализованные вблизи смачивающего слоя, а в спектрах структуры Сфононы, локализованные вблизи КТ. Поскольку структура Б содержит гетерограницу InAs/AlAs, то в области оптических фононов GaAs, наблюдаются дополнительно GaAs-подобные интерфейсные фононы.

§4.3 посвящен экспериментальному изучению резонансного КР структур с КТ In(Ga)As/AlAs, GeSi/Si и Ge/SiO₂. Сообщается об обнаружении низкочастотного сдвига моды оптических фононов, локализованных в КТ Ge/SiO₂, при увеличении энергии возбуждения, что свидетельствует об

уменьшении размера КТ Ge, доминирующих в процессе КРС. Показано, что КРС является селективным по размеру КТ для всех исследованных структур с КТ In(Ga)As/AlAs, GeSi/Si и Ge/SiO₂. На основе модели пространственной локализации проведена оценка размеров КТ. Для системы КТ Ge/SiO₂ средний размер КТ, вносящих преимущественный вклад в спектры КРС, записанные при энергии возбуждения $2.18 \div 2.66$ эВ, составляет $7.5 \div 2$ нм. Установлено, что зависимость интенсивности пика КРС оптическими фононами в КТ Ge/SiO₂ имеет резонансный характер, а ее особенности соответствуют E_0 и E_1 электронным резонансам в КТ Ge.

В структурах GeSi/Si с напряженными КТ GeSi, выращенных в широком диапазоне температур (300÷600°С), процесс КРС является как по размеру, так и по составу КТ. Показано, селективным что оптических фононов, зависимость частоты локализованных В КT, немонотонно зависит от энергии возбуждения лазера, что объясняется конкурирующим влиянием встроенных механических напряжений В эффекта фононов квантовых точках, локализации оптических И перемешивания атомов Ge и Si в структурах с двумодовым распределением квантовых точек по размеру.

В §4.4 сообщается об обнаружении эффектов свертки акустических фононов в многослойных периодических структурах с КТ Ge/Si и In(Ga)As/Al(Ga)As и локализации акустических фононов в структурах Ge/Si с единственным слоем квантовых точек. Показано, что спектры KPC структур с КТ Ge/Si и In_xGa_{1-x}As/AlAs характеризуются наличием серии пиков, обусловленных свернутыми продольными акустическими фононами. Частоты свернутых LA фононов были рассчитаны по модели упругого континуума [2] для слоистых структур. Полученные при этом толщины слоев хорошо согласуются с данными ВРЭМ. Это позволило сделать вывод, что частоты акустических фононов периодических структур с КТ определяются средним

периодом, не зависят от внутренней структуры слоев и адекватно описываются в рамках модели упругого континуума [2].

Установлено, что в структурах Ge/Si с единственным слоем квантовых точек возможно возникновение стоячей акустической волны в слое Si вследствие интерференции акустических волн, переотраженных на границах раздела. В этом случае, квантовые точки обеспечивают резонансное усиление КРС локализованными акустическими фононами. Показано, что скорость распространения продольных акустических колебаний в Si, определенная по спектрам КР, согласуется с данными по рассеянию Мандельштама-Бриллюэна [9].

В §4.5 представлены данные по изучению многослойных периодических структур с КТ InAs и AlAs методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах отражения обнаружены особенности, обусловленные взаимодействием ИК излучения с колебательными модами в КТ AlAs и InAs и в матрице. Показано, что ИК спектры отражения структур с КТ не могут быть описаны в рамках модели многослойной структуры, свойства слоев которой описываются ДФ объемных материалов InAs и AlAs, но адекватно описываются моделью диэлектрической функции в приближении Бруггемана [10].

<u>Глава 5</u> посвящена исследованию методом ИК спектроскопии колебательных состояний на границе раздела двух пластин, полученных методом прямого соединения (бондинга). ИК спектры пропускания связанных пластин были изучены в области частот оптических фононов SiO₂. На основе сравнения экспериментальных и рассчитанных ИК спектров пропускания в области частот оптических фононов SiO₂ определена толщина оксидного слоя на границе раздела пластин. При увеличении температуры отжига толщина слоя увеличивается от 4.8 до 6.0 нм. Расчет ИК спектров связанных пластин выполнялся С использованием Е-Н метода для многослойных структур, описанного в Главе 2. Результаты, полученные с помощью ИК спектроскопии, подтверждаются данными высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Анализ частот оптических фононов в слое показал, что угол связи Si-O-Si в оксидном слое увеличивается с ростом температуры отжига с 137.7° для кремневых пластин после пребондинга до 143° для структур, отожженных при 1100°С, что свидетельствует о релаксации напряжений в слое.

На основе анализа спектров МНПВО установлен характер химических связей на границе раздела кремниевых пластин, полученных методом прямого сращивания в широком диапазоне температур (20÷1100°C) при различной химической обработке поверхности пластин перед бондингом.

Установлено, что в температурном диапазоне ниже 400°C, разложение молекул воды приводит к увеличению толщины скрытого интерфейсного слоя за счет окисления кристаллического кремния. Разложение молекул воды сопровождается в ИК спектрах резким уменьшением поглощения группами О-Н (при 3000÷3600 см⁻¹) и появление новой моды при 3685 см⁻¹, связанной с колебаниями группами Si-O-H в интерфейсном слое SiO₂. Кроме того, молекулы водорода диффундируют в интерфейсный оксидный слой кремния с образованием групп O₃-Si-H, ответственных за поглощение на 2270 см⁻¹. Узкая полоса поглощения при 2105 см⁻¹ обусловлена локальными колебаниями Si-H группы на ступенях или террасах несвязанных областей сращенных пластин. Дальнейшее увеличение температуры отжига вызывает образование силанольных групп, которые, в свою очередь, приводят к увеличению толщины оксидного слоя. Эти выводы находятся в согласии с моделью бондинга, предложенной в [11]. Рост оксида кремния на последнем этапе отжига (800÷1100°С) определяется диффузией кислорода из объемного кремния интерфейсную область. Предложены В модели процесса низкотемпературного бондинга после различной химической активации поверхности.

<u>В заключении</u> дано обобщение основных научных результатов, полученных при проведении данной работы, и представлены данные о личном вкладе соискателя в выполнении диссертационной работы. Фононы в слоистых полупроводниковых структурах: комбинационное рассеяние света и инфракрасная спектроскопия

Глава является обзорной и посвящена обсуждению колебательных многослойных свойств полупроводниковых наноструктур. В рамках различных моделей обсуждаются закономерности формирования спектра оптических, акустических и интерфейсных фононов в структурах пониженной размерности. На основе имеющихся в литературе данных рассматриваются эффекты локализации И анизотропии оптических фононов, свертки акустических фононов в сверхрешетках. Обсуждается влияние неидеальности гетерограниц и механических напряжений на спектр оптических фононов. Приводятся имеющиеся в литературе данные о спектре оптических и интерфейсных фононов в структурах с квантовыми проволоками и точками. Обсуждаются различные модели расчета спектра оптических и интерфейсных фононов, приводятся аналитические выражения для расчета частот фононов в цилиндрических квантовых проволоках и сферических КТ. Представлены результаты расчета частот интерфейсных фононов в рамках модели случая сфероидальных КТ InAs/AlAs. диэлектрической функции для Показано, что частоты интерфейсных фононов в значительной степени зависят от геометрии КТ. Отмечается, что экспериментальные результаты по изучению колебательного спектра сверхрешеток широко представлены в литературе и были получены преимущественно методом комбинационного рассеяния света. Вместе С тем. указывается на необходимость экспериментального изучения фононного спектра квантовых проволок и точек, поскольку такие данные фактически отсутствуют.

Описаны основные принципы КРС и правила отбора для КРС оптическими и акустическими фононами в кристаллах с алмазоподобной симметрией, а так же в сверхрешетках, состоящих из этих материалов.

Представлены основные литературные данные по применению ИК спектроскопии для изучения химического состояния скрытых слоев нанометровой толщины кремниевых пластин, полученных методом прямого сращивания. Представлена и обсуждается модель высокотемпературного бондинга гидрофильных и гидрофобных пластин кремния, построенная на основании данных ИК спектроскопии. Отмечается важность построения модели низкотемпературного бондинга.

1.1. Фононы в полупроводниковых сверхрешетках.

В этом параграфе рассматривается динамика кристаллической решетки многослойных периодических структур или сверхрешеток на основе полупроводников со структурой цинковой обманки, к которым принадлежат в частности GaAs, AlAs, InAs, GaSb, AlSb. Фононный спектр объемных кристаллов, содержащих 2 атома в элементарной ячейке, характеризуется наличием 6 ветвей – двух продольных (оптической и акустической) и четырех поперечных (двух оптических и двух акустических). Колебательный спектр сверхрешеток существенно отличается OT соответствующих спектров материалов, составляющих многослойную структуру. Существует несколько моделей, описывающих колебательный спектр сверхрешеток. Трехмерные микроскопические модели [12-15] предлагают уникальную возможность изучения колебательного спектра из первых принципов. На рис. 1.1 представлены результаты расчета дисперсии фононов для СР (GaAs)₅/(AlAs)₄ с учетом кулоновского взаимодействия в материалах, составляющих СР. Такие модели являются довольно сложными и требуют значительных компьютерных ресурсов. Второй подход-использовать относительно

Частота/





Волновой вектор

Рис. 1.1. Дисперсия фононов СР (GaAs)₅/(AlAs)₄, рассчитанная с помощью микроскопической модели [14].

простые и очень наглядные модели, которые позволяют адекватно описать основные закономерности колебательного спектра сверхрешеток. Некоторые из таких моделей, дающие качественное описание акустических, оптических и интерфейсных фононов представлены, например, в работах [1, 16]. Рассмотрим наиболее важные из таких моделей.

1.1.1. Модель линейной цепочки атомов

Модель линейной цепочки атомов является простейшей моделью, описывающей динамику кристаллической решетки периодических структур $A^{3}B^{5}$. Вместе С тем. она позволяет понять поведение фононов. распространяющихся в направлении роста СР (обычно это направление [001]) [17] и дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Модель линейной цепочки основана на том факте, что атомы одного определенного сорта расположены в плоскостях, перпендикулярных направлению [001], и эти плоскости движутся как единое целое (рис. 1.2). Это позволяет свести трехмерные расчеты к одномерной модели. На рис. 1.2 схематически представлена модель линейной цепочки. Здесь СР состоит из слоев материалов AB и BC. Принимая во внимание взаимодействие только между ближайшими атомами, уравнение движения внутри каждого слоя может быть записано как

$$M_{1} \frac{d^{2}U_{1}(m\varepsilon)}{dt^{2}} = -K \left\{ 2U_{1}(m\varepsilon) - U_{2}(m\varepsilon) - U_{2}[(m-1)\varepsilon] \right\},$$

$$M_{2} \frac{d^{2}U_{2}(m\varepsilon)}{dt^{2}} = -K \left\{ 2U_{2}(m\varepsilon) - U_{1}[(m+1)\varepsilon] - U_{1}[m\varepsilon] \right\},$$
(1.1)

где $U(m\varepsilon)$ смещение атома вдоль направления *z*, расположенного в точке $z=m\varepsilon$, ε - толщина монослоя ($\varepsilon=a/2$), *M*- масса соответствующего атома, *K*-константа жесткости. Решение этого уравнения приводит к дисперсионному соотношению в материале AB

$$\cos(\alpha\varepsilon) = \frac{(M_1\omega^2 - 2K)(M_2\omega^2 - 2K) - 2K^2}{2K^2},$$
(1.2)


Рис.1.2. а)- Фрагмент СР (AB)₃/(BC)₃, ориентированной в направлении [001]; б)- схематическое изображение модели линейной цепочки.

где α - волновой вектор фонона. Подобное выражение описывает фононный спектр в материале BC с волновым вектором β . Учитывая, что для материала AB $U_2 = U_1 \cdot \exp(i\alpha\varepsilon)$, а для BC- $U_2 = U_1 \cdot \exp(i\beta\varepsilon)$, уравнения (1.1) и (1.2) определяют отношение смещений соседних атомов

$$\gamma_{\pm} = \frac{U_2}{U_1} = \frac{K(1 + e^{\pm i\alpha\varepsilon})}{2K - M_2 \omega^2}$$

$$\delta_{\pm} = \frac{U_2'}{U_1'} = \frac{K'(1 + e^{\pm i\beta\varepsilon})}{(2K' - M_2')\omega^2}$$
(1.3)

(1.4)

В СР смещения определяются как

И

$$U'_{j}(z) = C_{j}e^{i\beta z} + D_{j}e^{-i\beta z}$$

 $U_j(z) = A_j e^{i\alpha z} + B_j e^{-i\alpha z}$

здесь *j*=1,2. На границах раздела смещения атомов и силы, действующие на них, должны сохраняться, что отражено в граничных условиях

$$U_{2}(0) = U'_{2}(0)$$

$$U_{2}(n\varepsilon) = U'_{2}(n\varepsilon)$$
(1.5)

И

$$K[U_{1}(\varepsilon) - U_{1}(0)] = K'[U_{1}'(0) - U_{1}'(0)]$$

$$K[U_{1}(n\varepsilon + \varepsilon) - U_{1}(n\varepsilon)] = K'[U_{1}'(n\varepsilon + \varepsilon) - U_{1}'(n\varepsilon)]$$
(1.6)

Периодичность в СР требует выполнения соотношения

$$U_i(z+d) = U_i(z)e^{iqd}$$
 (1.7)

где q – волновой вектор в СР, $d=d_1+d_2$, d_1 и d_2 толщины слоев АВ и ВС, соответственно.

Используя сделанные обозначения и соотношение (1.7), следующие уравнения

$$\gamma_{+}e^{-i\alpha\varepsilon}A_{1} + \gamma_{-}e^{i\alpha\varepsilon}B_{1} = \delta_{+}e^{-i\beta\varepsilon}C_{1} + \delta_{-}e^{i\beta\varepsilon}D_{1},$$

$$\gamma_{+}e^{-i\alpha(d_{1}+\varepsilon)}A_{1}e^{iqd} + \gamma_{-}e^{i\alpha(d_{1}+\varepsilon)}B_{1} = \delta_{+}e^{-i\beta(d_{2}-\varepsilon)}C_{1} + \delta_{-}e^{-i\beta(d_{2}-\varepsilon)}D_{1},$$

$$K\sin(\alpha\varepsilon)A_{1} + K'\sin(\beta\varepsilon)D_{1} = K\sin(\alpha\varepsilon)B_{1} + K'\sin(\beta\varepsilon)C_{1},$$

$$K\sin(\alpha\varepsilon)e^{-i\alpha d_{1}}A_{1}e^{iqd} + K'\sin(\beta\varepsilon)e^{-i\beta d_{2}}D_{1} = K\sin(\alpha\varepsilon)e^{i\alpha d_{1}}B_{1}e^{iqd} + K'\sin(\beta\varepsilon)e^{i\beta d_{2}}C_{1}.$$
(1.8)

позволяют получить дисперсионное соотношение:

$$\cos(qd) = \cos(\alpha d_1)\cos(\beta d_2) - \frac{1}{2} \left[F + \frac{1}{F} \right] \sin(\alpha d_1)\sin(\beta d_2), \tag{1.9}$$

где $F = \frac{(2K - M_2\omega^2)}{(2K' - M_2'\omega^2)} tg(\alpha \varepsilon) ctg(\beta \varepsilon).$

Модель линейной цепочки была успешно применена для расчета дисперсионных соотношения акустических и оптических фононов в СР GaAs/AlAs и InAs/GaAs [7,17]. На рис. 1.3 представлены дисперсии фононов для СР (GaAs)₁₀/(InAs)₂ и (InAs)₁₀/(GaAs)₂. Новая периодичность в СР обуславливает новую, меньшую «мини-зону» Бриллюэна с волновым вектором от $q_{min} = 0$ до $q_{max} = \frac{\pi}{d}$ в сравнении с зоной Бриллюэна объемных InAs и GaAs (с $q_{max} = \frac{\pi}{d}$). Дисперсионные кривые акустических фононов большинства материалов перекрываются, поэтому акустические фононы распространяются через всю СР. Наличие новой периодичности приводит к свертыванию фононных ветвей внутри новой зоны Бриллюэна и образованию щелей в дисперсии на границах зоны Бриллюэна (рис. 1.3).

Если дисперсии оптических фононов лежат в различных спектральных диапазонах, фононы оказываются локализованными внутри определенного слоя. В этом случае, оптические фононы одного материала не могут распространяться в слоях второго материала и быстро затухают на расстоянии одного-двух монослоев от границы раздела. Такие фононы не обнаруживают дисперсию в направлении, нормальном к слоям СР (рис. 1.3). Поэтому, локализованные оптические фононы могут быть представлены как стоячие волны, локализованные внутри каждого слоя. Квантованный волновой вектор локализованной моды, соответствующий целому числу полудлин волн, вмещающихся на толщине слоя d_1 , определяется соотношением:

$$\alpha = \frac{\pi m}{(d_1 + \delta)}$$
 или $\beta = \frac{\pi m}{(d_2 + \delta)},$
(1.10)

где m - квантовый номер локализованной моды и $\delta \approx 1 - глубина$



Рис. 1.3. Рассчитанные дисперсионные кривые для LA и LO фононов а)- GaAs и InAs, б)- для CP (GaAs)₁₀/(InAs)₂ - с) и CP (InAs)₁₀/(GaAs)₂- с) [7].

проникновения локализованной моды в соседний слой, выраженная в монослоях.

Для большинства материалов с кристаллической решеткой типа алмаза и цинковой обманки дисперсия оптических фононов отрицательна. Поэтому положение локализованных оптических фононов сдвинуто в область низких частот, относительно частот оптических фононов в центре зоны Бриллюэна. Экспериментально эффект пространственной локализации оптических фононов в полупроводниковых сверхрешетках подробно изучался методом КРС. В спектрах КРС сверхрешеток GaAs/AlGaAs [1,17-23,305], GaAs/InAs [7,8], Ge/Si [24,25], GaSb/AlSb [26-28] наблюдался наборов пиков, обусловленных LO фононами, локализованными в слоях CP. Ряд работ посвящен изучению правил отбора для КРС четными и нечетными локализованными фононами в СР [5,24,25]. Показано, что нечетные оптические фононы проявляются в скрещенной геометрии, а четные- в параллельной. Отмечается, что рассеяние ТО фононами запрещено в геометрии обратного рассеяния, а интенсивность рассеяния LO фононами в слоях AlAs мала. Спектроскопия КРС была успешно использована для определения дисперсии LO фононов в GaAs, AlAs, Ge и Si [1,25,29].

Как будет показано в Главе 3, при определенных условиях ИК спектроскопия позволяет изучать как TO, так и LO нечетные фононы в полупроводниковых сверхрешетках. Однако, к моменту начала данной работы (1990 г.) применение ИК спектроскопии ограничивалось в основном изучением фононных параметров объемных материалов, тонких пленок и периодических гетероструктур, содержащих относительно толстые слои, в которых эффект локализации оптических фононов не проявляется [30-32]. Были развиты методы определения частот оптических фононов и плазмонов в материалах A^3B^5 и твердых растворов на их основе, состава твердых растворов, толщины пленок и гетероструктур, концентрации и эффективной массы свободных носителей [31,33]. По спектрам ИК поглощения изучались

примесные состояния и межзонные и межподзонные электронные возбуждения в гетероструктурах [34-38].

Несмотря на то, что в ИК спектрах СР А³В⁵ активны как LO, так и TO фононы, к моменту начала данной работы о наблюдении локализованных фононов не сообщалось. Поэтому представлялось чрезвычайно важным исследование эффекта локализации оптических фононов методом ИК спектроскопии. Соответственно, без внимания оставались и вопросы взаимодействия локализованных оптических фононов и плазмонов в легированных сверхрешетках. Результаты таких исследований представлены в Главе 3.

1.1.2. Влияние переходного слоя на гетерограницах

В реальных СР граница раздела между двумя материалами, составляющими СР, не является резкой, а представляет собой переходный слой толщиной в несколько монослоев, в котором атомы двух материалов оказываются перемешаны. Очевидно, что перемешивание атомов оказывает влияние на колебательный спектр СР.

Следуя работе [39], можно рассчитать колебательный спектр СР с шероховатыми гетерограницами и учесть перемешивание в катионном слое. Принимая во внимание, что вероятность заполнения i-го катионного слоя атомами Ga (S=1) и Al (S=2) p_{si} , то смещение катионного атома в *b*-ом месте линейной цепочки можно записать как

$$U_{bi} = \sum_{s}^{2} p_{si} U_{si}$$
 (1.11)

Уравнение движения і-го катионного слоя записывается в виде:

$$\sum_{s^{2}} p_{si} m_{s} (\omega_{si}^{2} - \omega^{2}) U_{si} = \sum_{s}^{2} p_{si} [C_{s} (U_{a,i-1} + U_{a,i+1}) + E_{s1} (p_{1,i+2} U_{1,i+2} + p_{1,i-2} U_{1,i-2}) + E_{s2} (p_{2,i+2} U_{2,i+2} + p_{2,i-2} U_{2,i-2})]$$

$$(1.12)$$

42

Аналогично, уравнение движения для і-го анионного атома имеет вид

$$m_a(\omega_{ai}^2 - \omega^2)U_{ai} = \sum_{s}^{2} \left[C_s(p_{s,i+1}U_{s,i-1} + p_{s,i-1}U_{s,i-1}) + D_s(p_{s,i+1}U_{a,i+2} + p_{s,i-1}U_{a,i-2}) \right]$$
(1.13)

Здесь *m_a* и *m_s* - массы аниона и катионов, *C_s*, *D_s* и *E_{ss}* - силовые константы, которые определяют взаимодействие между анионами и катионами ближайшего соседнего слоя, между анионами, либо между катионами в следующей за ближайшей атомной плоскости. Величины

$$\omega_{si}^{2} = m_{s}^{-1} [2C_{s} + \sum_{s'}^{2} E_{ss'} (p_{s',i+2} + p_{s',i-2})]$$

$$M$$

$$(1.14)$$

$$\omega_{ai}^{2} = m_{a}^{-1} \sum_{s}^{2} (C_{s} + D_{s}) (p_{s',i-1} + p_{s',i+1})$$

являются частотами локальных мод, а *S* и *S*' соответствуют катионам разного сорта. Используя приведенные координаты $e_{ai} = U_{ai}\sqrt{m_a}$ и $e_{si} = U_{si}\sqrt{m_s p_{si}}$ и условия периодичности $U_{i+N} = U_i e^{iqd}$, решение уравнений (1.12) и (1.13) дает весь набор собственных частот СР и смещения атомов.

Рассмотренная модель позволяет провести идентификацию колебательных мод в короткоперидных структурах, для которых эффекты перемешивания играют существенную роль [40]. Параметры, используемые для расчета собственных частот СР GaAs/AlGaAs, приведены в [40].

Для иллюстрации влияния уширения гетерограниц на колебательный спектр СР введем, используя функцию ошибок, параметр уширения *W*, характеризующий толщину переходного слоя таким образом, чтобы вероятность заполнения катионного слоя описывалась выражением:

$$p_1(z) = \{1 + erf(z/W)\}/2$$
(1.15)

Как было показано в работе [39], увеличение толщины переходного слоя на гетерограницах СР приводит к заметному изменению частот локализованных мод. Так, на рис. 1.4 показано изменение частот



Рис. 1.4. Зависимость локализованных LO мод GaAs с квантовым номером 1÷9 для CP (GaAs)₁₇/(AlAs)₈ от параметра уширения *W*.

локализованных LO мод GaAs с квантовыми номерами 1÷9 для CP (GaAs)₁₇/(AlAs)₈ от параметра уширения *W*.

Описанная модель в сравнении с экспериментальными данными, полученными с помощью КРС, успешно применялась для определения количественной оценки шероховатости гетерограниц СР GaAs/AlAs [18,23,39].

1.1.3 Влияние механических напряжений

Параметры кристаллической решетки материалов, составляющих СР, обычно не совпадают. Так, например, для пары материалов GaSb и AlSb эта разница составляет 0.65 %, а для InAs и GaAs- ~7 %. Это несоответствие параметров решетки вызывает механические напряжения в слоях СР. Оптические фононы очень чувствительны к механическим напряжениям и испытывают частотный сдвиг вследствие напряжений, обусловленных несовпадением параметров кристаллической решетки.

В алмазоподобных полупроводниках оптические фононы центра зоны Бриллюэна являются трехкратно вырожденными вследствие кубической симметрии кристалла. Механические напряжения понижают симметрию кристалла и приводят к снятию вырождения. Частоты оптических фононов в кристаллах, имеющих симметрию алмаза и цинковой обманки, в присутствии напряжений определяются секулярным уравнением [41]:

$$\begin{vmatrix} p\varepsilon_{xx} + q(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2r\varepsilon_{xy} & 2r\varepsilon_{xz} \\ 2r\varepsilon_{xy} & p\varepsilon_{yy} + q(\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xx}) - \lambda & 2r\varepsilon_{yz} \\ 2r\varepsilon_{xz} & 2r\varepsilon_{yz} & p\varepsilon_{zz} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$
(1.16)

где $\lambda = \Omega^2 - \omega_0^2$ и $\Omega \approx \omega_0 + \lambda / 2\omega_0$ - частота оптического фонона центра зоны Бриллюэна в кристалле, подверженном механическому напряжению, ω_0 – частота того же фонона в отсутствие напряжений, *p*, *q*, *r* – фононные деформационные потенциалы, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ и ε_{zz} -компоненты тензора деформаций в направлении перпендикулярном и параллельном направлению [001]. Двуосное напряжение вызывает расщепление оптического фонона центра зоны Бриллюэна на дублет и синглет для мод с атомными смещениями вдоль и перпендикулярно плоскости (001), соответственно. Сдвиги частот оптических фононов, распространяющихся вдоль направления [001], в зависимости от механических напряжений могут быть получены из следующих выражений [41]:

$$p\varepsilon_{zz} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) = \omega^2 - \omega_0^2$$

$$\Delta\omega(LO) = \frac{1}{2\omega_0} [p\varepsilon_{zz} + 2q\varepsilon_{xx}]$$
(1.17)

для LO фононов и

$$p\varepsilon_{xx} + q(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = \omega^{2} - \omega_{0}^{2}$$

$$\Delta\omega(TO) = \frac{1}{2\omega_{0}} [p\varepsilon_{xx} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz})]$$
(1.18)

для ТО фононов.

Так, например, для псевдоморфных СР Ge/Si, выращенных на кремниевых подложках, ориентированных вдоль направления (001), сдвиги частот LO и TO фононов в слоях Ge равны [25]

$$\Delta \omega(LO) = 17 cm^{-1}$$

$$\Delta \omega(TO) = 12 cm^{-1}$$
(1.19)

Используя соотношения (1.17 и 1.18), были определены компоненты тезора механических деформаций для ряда СР: Ge/GeSi [42,43], GaSb/AlSb [26,27,44], InAs/InGaAs [7,45], InGaAs/InP [46] и т.д.

Задача определения встроенных механических деформаций и изучения их влияния на оптические и колебательные свойства является фактически обязательной при изучении новых материалов и структур. Для периодических структур с КТ на основе Ge/Si и материалов A³B⁵ решение этой задачи на основе анализа спектров KPC, записанных в различной геометрии рассеяния, представлено в Главе 4.

Дисперсионные ветви акустических фононов большинства материалов перекрываются в широком спектральном диапазоне, что приводит к фононов оси СР. распространению акустических вдоль Дисперсия является линейной в широком спектральном фононов акустических диапазоне, поэтому кристалл может рассматриваться как упругая среда. Распространение акустических колебаний в периодической слоистой среде было впервые рассмотрено С.М.Рытовым [2]. Следуя этой модели, уравнение движения упругих волн, распространяющихся в СР вдоль направления [001], записывается как

$$\rho_j \frac{\partial^2 U_j}{\partial^2 t} = K_j \frac{\partial^2 U_j}{\partial^2 z}, \qquad (1.20)$$

где ρ_j и K_j – плотность и константы упругости материала j^{th} . Задав граничные условия на границах раздела двух слоев с координатой z_i

$$U_1(z_i) = U_2(z_i) \tag{1.21}$$

И

$$K_1 \frac{\partial U_1}{\partial z} \Big|_{z_i} = K_2 \frac{\partial U_2}{\partial z} \Big|_{z_i}$$
(1.22)

и, используя теорему Блоха, получают следующее уравнение

$$\cos(qd) = \cos(\frac{\omega d_1}{\upsilon_1})\cos(\frac{\omega d_2}{\upsilon_2}) - \zeta \sin(\frac{\omega d_1}{\upsilon_1})\sin(\frac{\omega d_2}{\upsilon_2}), \qquad (1.23)$$

где $\varsigma = \frac{k^2 + 1}{2k}$, $k = \frac{\upsilon_1 \rho_1}{\upsilon_2 \rho_2}$; υ_1 и υ_2 – скорости звука в материалах 1 и 2, соответственно. Величина ς в уравнении (1.23), которая описывает акустическую модуляцию в СР, довольно мала (например, для GaAs, AlAs, Si и Ge $\varsigma \approx 10^{-2}$).

Поэтому, пренебрегая акустической модуляцией, уравнение (1.23) может быть записано как

$$\cos(qd) = \cos\left[\omega\left(\frac{d_1}{\upsilon_1} + \frac{d_2}{\upsilon_2}\right)\right],\tag{1.24}$$

которая дает зигзагообразную дисперсию акустических фононов в новой мини-зоне Бриллюэна:

$$\omega = d \left(\frac{\upsilon_1 \upsilon_2}{d_1 \upsilon_2 + d_2 \upsilon_1} \right) | q + 2\pi m / d |.$$
 (1.25)

При этом скорость звука в СР есть обратная величина от средней обратной скорости.

$$V_{cp} = \left(\left\langle \upsilon^{-1} \right\rangle\right) = \left[\frac{1}{d} \left(\frac{d_1}{\upsilon_1} + \frac{d_2}{\upsilon_2}\right)\right]^{-1}$$
(1.26)

Интерпретация этого выражения может быть следующая: при отсутствии отражении ($\zeta = 0$) на границах раздела слоев время прохождения через СР равно сумме времен прохождения через каждый слой. Соответственно, произведения обратных скоростей суммируются на толщины соответствующих слоев. В рамках приближения $\zeta = 0$ в центре и на границах зоны Бриллюэна (q=0 and $q=\pi/d$) эти акустические моды дважды вырождены. Принимая во внимание акустическую модуляцию, это вырождение снимается и появляются запрещенные минизоны на границе зоны Бриллюэна. Дисперсия акустических фононов совпадает с дисперсией, полученной в рамках модели линейной цепочки для фононов В низкочастотной области. Для высокочастотных фононов различие в частотах свернутых акустических фононов связано с нелинейностью дисперсии в этой области. Однако для большинства экспериментов по КРС приближение линейной дисперсии акустических фононов является оправданным.

Как было подтверждено в многочисленных экспериментах по КРС, модель упругого континуума адекватно описывает частоты экспериментально наблюдаемых линий и дублетов свернутых акустических фононов в СР InAs/GaAs [7], GaAs/AlGaAs [17,47-50,287,304], Ge/Si [1,25,51], GaSb/AlSb [44,27] и позволяет с высокой точностью определить средний период СР.

Так на рис. 1.5 приведен спектр КРС свернутыми LA фононами CP (GaAs)₁₅/(Al_{0.3}Ga_{0.7}As)₃ [17,47]. Дисперсия LA фононов, рассчитанная по модели Рытова, хорошо соответствует экспериментальным данным. При этом значение периода CP, определенное из анализа спектров КРС, согласуется с соответствующим значением, полученным методом рентгеновской дифракции.

В связи с появлением нового класса многослойных структурмногослойных систем, содержащих слои квантовых точек, стала очевидной проблема экспериментального изучения их акустического спектра. Требуются проверка уже имеющихся, либо построение новых моделей, описывающих распространение акустических фононов в таких структурах. Результаты такой работы по изучению акустического спектра структур с КТ на основе материалов A³B⁵ и Ge/Si представлены в Главе 4.



Рис. 1.5. Спектр комбинационного рассеяния свернутыми LA фононами CP (GaAs)₁₅/(Al_{0.3}Ga_{0.7}As)₃ [17,47]. На вставке показана дисперсия LA фононов, рассчитанная по модели Рытова, в сравнении с экспериментальными данными (точки). Стрелки указывают положение частот свернутых LA фононов, соответствующих периоду CP, определенному методом рентгеновской дифракции.

1.2. Макроскопическая модель диэлектрического континуума

1.2.1. Сверхрешетки

В полярных материалах оптические фононы сопровождаются макроскопическим электрическим полем (это поле вызывает расщепление на LO и TO частоты в центре зоны Бриллюэна). Наличие электрического поля позволяет рассматривать такие колебательные моды в приближении диэлектрического континуума при наложении электростатических граничных условий на каждой поверхности раздела [17,328]. Следуя этой модели, слои СР (обозначим как 1 и 2) описываются диэлектрической функцией вида

$$\varepsilon_{1,2}(\omega) = \varepsilon_{\infty 1,2} \left[\frac{\omega_{LO1,2}^2 - \omega^2}{\omega_{TO1,2}^2 - \omega^2} \right], \qquad (1.27)$$

где $\varepsilon_{\infty 1,2}$, $\omega_{LO1,2}$, $\omega_{TO1,2}$ - соответственно высокочастотная диэлектрическая функция и частоты LO и TO фононов в слоях 1 и 2. Для каждого слоя выполняется соотношение [52]

$$\nabla \times D = 0 \tag{1.28}$$

ИЛИ

$$\varepsilon_{0}\varepsilon_{1,2}(\omega)\nabla^{2}\Phi_{1,2}(x,z) = 0, \qquad (1.29)$$

где $\Phi_{1,2}(x,z)$ – электростатический потенциал. Можно показать, что существуют решения уравнений (1.28) и (1.29), полученные при $\varepsilon_{1,2}(\omega) = 0$ и $\varepsilon_{1,2}^{-1}(\omega) = 0$, которые приводят к уже рассмотренным локализованным LO и TO модам, соответственно. Если $\varepsilon_{1,2}(\omega) \neq 0$, то потенциал удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\nabla^2 \Phi_{12}(x, z) = 0 \tag{1.30}$$

Решение уравнения (1.30) может быть найдено в форме линейной комбинации

$$\Phi_{1}(z) = Ae^{ikx}e^{q_{x}z} + Be^{ikx}e^{-q_{x}z}$$

$$\Phi_{2}(z) = Ce^{ikx}e^{q_{x}z} + De^{ikx}e^{-q_{x}z}$$
(1.31)

для слоев 1 и 2, где q_x - волновой вектор вдоль границы раздела. Применение условия непрерывности тангенциальной компоненты E_x и нормальной D_z и условия периодичности

$$\Phi_{1,2}(z+d) = \Phi_{1,2}(z)e^{iq_x d} \tag{1.32}$$

приводит к дисперсионному соотношению для интерфейсных фононов в СР [53-55]:

$$\cos(kd) = \cosh(q_x d_1) \cosh(q_x d_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2(\omega)} + \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)} \right) \sinh(q_x d_1) \sinh(q_x d_2)$$
(1.33)

Анализ уравнения (1.33) показывает, что для каждого k и q_x существует четыре интерфейсные моды (по две в слоях GaAs и AlAs) с частотами, расположенными между значениями оптических фононов в слоях 1 и 2 $(\omega_{LO1,2} > \omega_{IF1,2} > \omega_{TO1,2})$. Каждая из этих мод создает симметричный, либо асимметричный потенциал относительно центра слоя [56]. На рис. 1.6. представлена дисперсия интерфейсных мод CP с $d_1 = d_2$ и $d_1 = d_2/3$, рассчитанная согласно (1.33). При $d_1 > d_2$ высокочастотные моды AlAs (GaAs) И низкочастотные моды GaAs (AlAs) являются симметричными (антисимметричными). При изменении соотношения толщин слоев $(d_1 < d_2)$ симметрия мод меняется на противоположную. Чем больше разница в толщине слоев, тем ближе находятся частоты мод при k = 0 и $k = \pi / d$. При $d_1 = d_2$ и k = 0 симметричные и антисимметричные моды совпадают. Рассмотрение симметрии этих мод важно, поскольку именно симметричные интерфейсные моды при k = 0 активны в спектрах КРС (рис. 1.6) [55].

Короткопериодные СР GaAs/AlAs представляют собой одноосный кристалл и характеризуются тензором диэлектрической функции

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_y & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{bmatrix}, \quad (1.34)$$

где $\varepsilon_x = \varepsilon_y$. Компоненты тензора диэлектрической функции короткопериодных



Рис. 1.6. Рассчитанные интерфейсные моды СР GaAs/AlAs с толщинами слоев $d_1 = d_2$ (области а) и с)) и $d_2 = 3 \cdot d_1$ (области б) и д)) согласно (1.33) [55]. Сплошные линии показывают интерфейсные моды при $k = \pi/d$, пунктирные-при k = 0. Плюсы и минусы соответствуют симметричному и антисимметричному потенциалу относительно плоскости, проведенной через центр слоя, соответственно. Экспериментальные спектры KPC CP GaAs/AlAs с толщинами $d_1 = d_2$, $d_1 = 3 \cdot d_2$ и $d_2 = 3 \cdot d_1$, записанные в геометрии $z(x,x)\overline{z}$, показаны на рис.(е).

СР с учетом локализации оптических фононов можно представить набором гармонических осцилляторов [57]:

где соответственно ω_{ii}, ω_{ii} - частоты поперечных и продольных локализованных колебательных мод, S_{ii}, S_{ii} - их силы осцилляторов, Γ_{ii} и Γ_{ii} - их параметры затухания, *m*-число локализованных мод в СР. Суммирование выполняется по всем нечетным модам для обоих слоев СР. Согласно работе [57], сила осцилляторов продольных и поперечных колебательных мод может быть выражена как:

где d_s - толщина соответствующего слоя СР, d - период СР, $\frac{1}{\varepsilon_{zz}^{00}} = \frac{d_1 / \varepsilon_1^{00} + d_2 / \varepsilon_2^{00}}{d}$

и $\varepsilon_{xx}^{00} = \frac{d_1 \varepsilon_1^{00} + d_2 \varepsilon_2^{00}}{d}$ - усредненные высокочастотные диэлектрические функции, ε_i^{00} -высокочастотные диэлектрические функции материалов, составляющих CP. Соотношение (1.36) справедливо только для нечетных локализованных мод, обладающих отличным от нуля дипольным моментом, для четных оптических мод S_{ii} и S_{li} равны нулю. Поэтому, например, в ИК спектрах возможно наблюдение лишь нечетных локализованных мод.

Рассмотрим поведение спектра оптических фононов в СР с изменением направления волнового вектора. Уравнение распространения в такой анизотропной среде для р-поляризованного излучения, вектор электрического поля которого перпендикулярен плоскости слоев СР, можно записать как [58]:

$$q_x^2 / \varepsilon_z + q_z^2 / \varepsilon_x = \omega^2 / c^2 \tag{1.37}$$

где q_x, q_z - волновые вектора, направленные соответственно вдоль плоскости слоев и вдоль оси СР, *с* - скорость света в вакууме. Исключая эффект

запаздывания, т. е. $c \to \infty$, уравнение (1.37) для фононов, распространяющихся в направлении, составляющем угол θ с осью *z*, принимает вид:

$$\varepsilon_z / \varepsilon_x = -tg^2 \theta \tag{1.38}$$

Поперечные фононы, имеющие вектор поляризации, направленный вдоль плоскости слоев СР, будем называть s - поляризованными, a TO фононы, вектор поляризации которых перпендикулярен плоскости слоев СР - pполяризованными. Очевидно, что в случае, когда вектор поляризации фононов направлен параллельно оси СР, фононы обладают угловой дисперсией. Таким образом, частоты продольных и p-поляризованных поперечных оптических фононов зависят от направления распространения.

Аналогично для s-поляризованного света уравнение распространения можно записать [58]:

$$(q_x^2 + q_z^2) / \varepsilon_{xx} = \omega^2 / c^2$$

H 1/ $\varepsilon_x = 0$ (1.39)

без учета эффекта запаздывания. Полюс ε_x наблюдается на частотах поперечных оптических колебаний, поэтому частоты s-поляризованных TO фононов не зависят от направления распространения. Выражения (1.38) и (1.39) описывают угловую дисперсию оптических мод в сверхрешетках GaAs/AlAs [59]. Диэлектрическая модель оптических колебательных мод позволяет получить и аналитические выражения для угловой дисперсии колебательных мод сверхрешеток GaAs/AlAs [60]. Пример расчета угловой дисперсии оптических мод для CP (GaAs)₅/(AlAs)₅, выполненный в рамках этой модели, приведен на рис. 1.7. Как следует из соотношения (1.39), sполяризованные фононы не обладают угловой дисперсией и, более того, не вносят вклад в диэлектрическую функцию вследствие нулевого дипольного момента этих мод. При нормальном падении света на образец частоты sполяризованных фононов совпадают с частотами р-поляризованных фононов.

В диапазоне $0 < \theta < \pi/2$ частоты нечетных мод сильно зависят от угла распространения фононов. Кроме того, поведение частот локализованных мод



Рис. 1.7. Рассчитанные частоты локализованных мод сверхрешетки СР (GaAs)₅/(AlAs)₅.

[39]. CP ОТ деталей диэлектрической функции В случае зависит (GaAs)₅/(AlAs)₅ с идеальными границами раздела частота LO₁ моды уменьшается с увеличением угла, приближаясь к значению LO₃ моды, а частоты TO₁ мод увеличиваются, стремясь к частотам LO мод. Когда частота LO₁ локализованной моды становится сравнимой с частотой LO₃ мод, эти моды взаимодействуют, что приводит к сложному виду угловой зависимости. В указанном диапазоне углов эти моды как для GaAs, так и для AlAs, имеют смешанный характер. Для р-поляризованных поперечных оптических мод сильная угловая зависимость наблюдается только для первой локализованной поскольку дипольный момент первой моды максимальный. С моды. дипольный момент увеличением номера моды моды уменьшается пропорционально квадрату ее номера, поэтому старшие колебательные моды не обладают заметной угловой зависимостью. При $\theta = 90^{\circ}$ локализованные моды имеют направление волнового вектора вдоль слоев СР и являются по существу интерфейсными фононами.

Расчеты колебательных частот оптических мод сверхрешеток GaAs/AlAs, выполненные макроскопической В рамках модели диэлектрической функции, хорошо соответствуют данным микроскопических расчетов [14,15,28], И экспериментальным данным [19,61-63], что макроскопической оправдывает применение модели для анализа экспериментальных данных.

Экспериментально дисперсия оптических фононов в СР GaAs/AlAs изучалась методом микро-КРС от торцевых поверхностей СР, шлифованных под различными углами [62]. В работе [61] рассмотрены правила отбора для КРС сверхрешетками в различных геометриях рассеяния: обратное рассеяние, рассеяние вперед и рассеяние под углом. Изучалось и КРС от СР GaAs/AlAs с ультратонкими слоями [28].

Для изучения дисперсии оптических фононов с помощью ИК спектроскопии необходимо обеспечить контролируемое изменение

57

компоненты волнового вектора, направленного вдоль слоев СР. Методом ИК спектроскопии обычно это возможно сделать в весьма ограниченном диапазоне вследствие большой величины коэффициента преломления для GaAs и AlAs (~ 3). Поэтому данные по изучению дисперсии СР GaAs/AlAs с помощью ИК спектроскопии к моменту начала данной работы в литературе отсутствовали. В Главе 3 автором диссертации показано, что эффективное изучение дисперсии локализованных оптических СР GaAs/AlAs методом ИК спектроскопии возможно при нанесении на поверхность СР дифракционной решетки.

1.2.2. Квантовые проволоки

первых обзоров теоретических и К числу экспериментальных исследований фононов в структурах с ограничением размеров в двух и трех направлениях относится работа [64], в которой рассмотрена модель, описывающая фрёлиховские (поверхностные) моды в микрокристаллах сферической и цилиндрической формы. Эта модель основана на решении уравнений распространения электромагнитных волн в среде цилиндрической или сферической формы с использованием соответствующих граничных условий (соотношения 1.28-1.30) и, кроме фрёлиховских мод, дает весь набор поверхностных микрокристаллов, мод частоты которых зависят ОТ диэлектрической постоянной среды матрицы. Частоты интерфейсных фононов квантовых проволоках определяются В цилиндрических соотношениями [64]:

$$\frac{\omega_{lm}^2}{\omega_{TO}} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_m \rho_{lm}}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_m \rho_{lm}}, \text{ где } \rho_{lm} = \frac{K_l(q_m R)I_l(q_m R)}{K_l(q_m R)I_l(q_m R)}$$
(1.40)

Здесь $I_l(q_m R)$ и $K_l(q_m R)$ - модифицированные функции Бесселя [напр., в 65]. Как было показано в эксперименте, фрёлиховские моды в квантовых

проволоках [66] могут быть адекватно описаны в рамках модели диэлектрического континуума.

Частоты продольных и поперечных локализованных мод в цилиндрических квантовых проволоках определяются соотношениями [67]:

$$\omega^{2} = \omega_{L,T}^{2} - \beta_{L,T}^{2} \left(\frac{\mu_{\text{ln}}}{R}\right)^{2}, \qquad (1.41)$$

где $\mu_{\ln} - l$ – й корень функции Бесселя $J_n \cdot l = 1, 2, 3..., n = 0, 1, 2...,$ что соответствует случаю локализованных мод в слое с радиальным волновым вектором $q = \frac{k_{\ln}}{R}$. Коэффициенты $\beta_{L,T}$ определяют наклон дисперсии LO и TO фононов.

В работе [68] рассмотрены интерфейсные фононы в квантовых проволоках с различной геометрической формой сечений и получены аналитические выражения для частот фононов.

Расчет полного набора интерфейсных и локализованных оптических фононов, распространяющихся в различных направлениях в массивах квантовых проволок прямоугольного сечения, из первых принципов представлен в работах [69,70]. Было показано, что частота поперечного оптического фонона, распространяющегося нормально к плоскости слоев, расщепляется на две компоненты с различным направлением вектора поляризации (вдоль и поперек проволоки). Однако, эти расчеты не нашли экспериментального подтверждения из-за отсутствия массивов упорядоченных массивов квантовых проволок.

1.2.3. Квантовые точки

Ранее теоретическое рассмотрение спектра оптических фононов в квантовых точках проводилось в рамках модели валентных силовых полей [311,312] и в приближении диэлектрического континуума [313]. Модель

валентных силовых полей является эмпирической атомистической моделью и позволяет рассчитывать частоты фононов в квантовых точках, состоящих из нескольких тысяч атомов. Расчеты, выполненные в рамках этой модели, предполагают использование больших массивов данных, что делает их весьма трудоемкими. Приближение диэлектрического континуума является макроскопической моделью и сравнительно легко может быть использовано для расчета частот интерфейсных фононов, локализованных вблизи границы раздела материалов квантовой точки и матрицы [100].

Наиболее простым случаем являются КТ сферической формы. Как было показано в работе [71], частоты локализованных фононов в КТ определяются соотношением

$$\omega^2 = \omega_T^2 - \beta_T^2 \left(\frac{\mu_{\text{ln}}}{R}\right)^2$$
для ТО мод (1.42)

$$\omega^2 = \omega_L^2 - \beta_L^2 \left(\frac{v_n}{R}\right)^2$$
для LO мод (1.43)

для l = 0. Здесь v_n определяется выражением $tan(v_n) = v_n, n = 1, 2, ...$

Частоты интерфейсных фононов в сферических КТ определяются простым выражением [64]

$$\frac{\omega_{SO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_m (l+1)/l}{\varepsilon_\infty + \varepsilon_m (l+1)/l}, \, \Gamma д e \ l = 1, 2, 3...$$
(1.44)

При этом диэлектрическая функция матрицы считалась независимой от частоты. Это дает единственный набор интерфейсных мод, частоты которых находятся между значениями частот поперечных (TO) и продольных (LO) оптических фононов в квантовых точках. Как было показано в эксперименте, фрёлиховские моды в КТ, состоящих из различных материалов (GaP, CdSe, ZnS) [72-75], адекватно описываются моделью диэлектрического континуума.

В работе [72] сформулированы основные характеристики интерфейсных оптических мод в КТ: 1) Интерфейсные моды расположены в частотном диапазоне между частотами ТО и LO фононов, где $\varepsilon_1(\omega) < 0$; 2) частоты

интерфейсных фононов сдвигаются в область низких частот при увеличении диэлектрической постоянной матрицы ε_2 ; 3) интенсивность пика интерфейсных фононов возрастает по мере уменьшения размеров КТ.

Рассмотренный подход к описанию фононов в КТ оправдан, если квантовые точки, находятся в стеклообразной или органической матрице. В случае, если диэлектрические функции материала КТ и матрицы являются частотно-зависимыми, существует два набора оптических мод, локализованных вблизи гетерограницы КТ/матрица. Частоты интерфейсных фононов расположены между значениями оптических фононов объемных материалов в среде КТ ($\omega_{LO1} > \omega_{IF1} > \omega_{TO1}$) и матрицы ($\omega_{LO2} > \omega_{IF2} > \omega_{TO2}$). Следует заметить, что интерфейсные моды с квантовыми номерами l=0 запрещены [4].

Как правило, реальные квантовые точки имеют форму, отличную от сферической [76,77] (усеченная пирамида для системы квантовых точек InAs в матрице GaAs [78], полусфера для квантовых точек Ge в матрице Si [79], эллипсоид для квантовых точек AlAs в матрице InAs [80]). Поэтому модель диэлектрического континуума получила дальнейшее развитие в работах [4, 81], в которых предполагается, что квантовые точки имеют сфероидальную форму.

Рассмотрим более подробно интерфейсные фононы в КТ сфероидальной формы, следуя работам [4,81]. Запишем основные уравнения, необходимые для рассмотрения приближения диэлектрического континуума в полярных материалах. Уравнение движения Борна-Хуанга может быть представлено следующим образом:

$$\ddot{w} = -\omega_{TO}^2 w + \sqrt{\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{4\pi}} \omega_{TO}^2 E.$$
(1.45)

Поляризацию *Р* можно записать в виде:

$$P = \sqrt{\frac{\left(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty\right)}{4\pi}\omega_{TO}^2} w + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} E.$$
(1.46)

Здесь $w = \sqrt{N\mu u}$ и u – относительное смещение пары ионов приведенной массы μ в кристалле с концентрацией N, E - электрическое поле, ω_{TO} и ω_{LO} - частоты поперечных и продольных оптических фононов и ε_0 (ε_{∞}) - статическая (высокочастотная) диэлектрическая постоянная полярного материала. При этом мы считаем, что выполняется соотношение Лиддена-Сакса-Теллера $\omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2 = \varepsilon_0/\varepsilon_{\infty}$.

Для того чтобы электрическое поле удовлетворяло уравнениям Максвелла, необходимо, чтобы и индукция $D = \varepsilon(\omega)E = E + 4\pi P$ подчинялась уравнению Гаусса $\nabla \cdot D = 0$. Используя соотношение $E = -\nabla \Phi$, можно записать основное уравнение диэлектрического приближения (1.29): $\varepsilon(\omega)\nabla^2 \Phi = 0$.

Интерфейсные фононы напрямую связаны с электрическим потенциалом, который должен удовлетворять уравнению Лапласа $\nabla^2 \Phi = 0$. Вследствие этого, одним из возможных решений уравнения (1.29) является решение $\varepsilon(\omega) \neq 0$ и $\omega \neq \omega_{LO}$. Граничное условие на непрерывность нормальной компоненты поля **D** на границе *S* раздела двух сред приводит к следующему выражению:

$$\varepsilon_1 \left[\frac{\partial \Phi_1}{\partial n} \right]_S = \varepsilon_2 \left[\frac{\partial \Phi_2}{\partial n} \right]_S. \tag{1.47}$$

Поскольку предметом рассмотрения являются интерфейсные фононы в сфероидальных квантовых точках, то оказывается удобным перейти от декартовой системы координат к сфероидальной (продольной и поперечной) [81].

Продольная система координат ξ, η, φ используется для расчета частот интерфейсных фононов для вытянутых квантовых точек и выражается через декартову систему координат с помощью соотношений:

$$x = b\sqrt{\left(\xi^{2} - 1\right)\left(1 - \eta^{2}\right)}\cos\phi,$$

$$y = b\sqrt{\left(\xi^{2} - 1\right)\left(1 - \eta^{2}\right)}\sin\phi,$$

$$z = b\xi\eta,$$

(1.48)

тогда как поперечная система координат удобна для определения частот интерфейсных фононов сплюснутых квантовых точек и выражается как:

$$x = b\sqrt{(\xi^{2} + 1)(1 - \eta^{2})} \cos\phi,$$

$$y = b\sqrt{(\xi^{2} + 1)(1 - \eta^{2})} \sin\phi,$$

$$z = b\xi\eta,$$

(1.49)

где $\xi \ge 1$ - для продольной системы и $\xi \ge 0$ - для поперечной, а $-1 \le \eta \le 1$ и $0 \le \phi \le 2\pi$ для обеих систем. Выражение $\xi = const$ описывает эллипсоид вращения, где ось *z* (ось вращения) взята вдоль главных осей эллипсоида, и 2b – межфокусное расстояние.

Рассмотрим эллиптическую поверхность, заданную выражением $\xi = \xi_0 =$ const. В нашей модели внутренняя область, определяемая соотношением $1 \le \xi \le \xi_0$, для продольной и поперечной систем координат, является одним из полярных полупроводников с диэлектрической функцией $\varepsilon(\omega)$, определяемой соотношением (1.27).Злесь является собственной ω частотой. соответствующей интерфейсным колебаниям сфероидальной квантовой точки. Внешняя по отношению к эллиптической поверхности область, соотношением $\xi \geq \xi_0$, является бесконечной определяемая средой С диэлектрической функцией $\varepsilon_{D}(\omega)$, также определяемой соотношением (1.27).

Уравнение Лапласа можно разделить в сфероидальных продольных координатах, и решение для описанной модели может быть найдено как

$$\Phi^{<} = A_{lm} R_l^m \left(\xi\right) Y_{lm} \left(\eta, \phi\right), \qquad \xi \leq \xi_0,$$

$$\Phi^{>} = A_{lm} \left(R_l^m \left(\xi_0\right) / Q_l^m \left(\xi_0\right) \right) Q_l^m \left(\xi\right) Y_{lm} \left(\eta, \phi\right), \qquad \xi \geq \xi_0.$$
(1.50)

где A_{lm} – коэффициенты Фурье, а $Y_{lm}(\eta,\phi)$ - обыкновенные гармонические сферические функции. Для поперечной системы координат после некоторых преобразований выражение остается тем же, при этом выполняется замена $\xi \to i\xi$.

Функции $R_l^m(\xi)$ и $Q_l^m(\xi)$ уравнения (1.50) определяются в терминах гипергеометрической функции как

$$R_{l}^{m}(\xi) = \frac{(2l)!(\xi^{2}-1)^{m/2}}{2^{l}l!(l-m)!}F\left[\frac{m-l}{2},\frac{m-l+1}{2},\frac{1}{2}-l,\frac{1}{\xi^{2}}\right],$$

$$Q_{l}^{m}(\xi) = \frac{2^{m}(l-m)!\Gamma(1/2)(\xi^{2}-1)^{m/2}}{\Gamma(l+3/2)(2\xi)^{l+m+1}}F\left[\frac{l+m+1}{2},\frac{l+m+2}{2},l+\frac{3}{2},\frac{1}{\xi^{2}}\right],$$
(1.51)

где Г(х)- гамма-функция. Для поперечной системы координат эти функции выражаются подобным образом, однако, после замены $\xi \to i\xi$ и некоторых алгебраических преобразований могут быть представлены в виде зависимости от $i\xi$:

$$R_{l}^{m}(i\xi) = \frac{(2l)!(\xi^{2}+1)^{m/2}\xi^{l-m}}{2^{l}l!(l-m)!}F\left[\frac{m-l}{2},\frac{m-l+1}{2},\frac{1}{2}-l,-\frac{1}{\xi^{2}}\right],$$

$$Q_{l}^{m}(i\xi) = \frac{2^{l}l!(l+m)!(\xi^{2}+1)^{m/2}\xi^{-l-m-1}}{(2l+1)!}F\left[\frac{l+m+1}{2},\frac{l+m+2}{2},l+\frac{3}{2},-\frac{1}{\xi^{2}}\right].$$
(1.52)

Здесь угловые моменты имеют значения l = 1, 2, 3, ... и $|m| \le l$.

Граничное условие (1.47) при $\xi = \xi_0$ определяет соотношения

$$f_{lm}^{P}(\xi_{0}) = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_{D}} \equiv \left(\frac{d}{d\xi} \ln Q_{l}^{m}(\xi)\Big|_{\xi_{0}}\right) \left(\frac{d}{d\xi} \ln R_{l}^{m}(\xi)\Big|_{\xi_{0}}\right)^{-1},$$

$$f_{lm}^{O}(\xi_{0}) = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_{D}} \equiv \left(\frac{d}{d\xi} \ln Q_{l}^{m}(i\xi)\Big|_{\xi_{0}}\right) \left(\frac{d}{d\xi} \ln R_{l}^{m}(i\xi)\Big|_{\xi_{0}}\right)^{-1}$$
(1.53)

соответственно для продольной и поперечной систем координат. Универсальные параметры f_{lm}^{P} и f_{lm}^{O} являются независимыми от природы материала и от нормализации функций R_{l}^{m} и Q_{l}^{m} , но, что особенно важно, зависят от геометрии квантовых точек. Условия на собственные частоты интерфейсных фононов, определенные как

$$\frac{\omega_{lm}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_D f_{lm}^P(\xi_0)}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_D f_{lm}^P(\xi_0)},$$

$$\frac{\omega_{lm}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_D f_{lm}^O(\xi_0)}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_D f_{lm}^O(\xi_0)}$$
(1.54)

соответственно для продольной и поперечной систем координат, позволяют вычислить частоты интерфейсных фононов.

Заметим, что, в отличие от случая сферических квантовых точек, собственные частоты интерфейсных фононов зависят от двух квантовых номеров *l* и *m* и от параметра ξ_0 . Можно показать, что при $\xi_0 \rightarrow 0$, уравнение (1.54) дает выражение для определения собственных значений частот в сферических квантовых точках (1.44).

Рассмотрим пример системы с КТ InAs/AlAs, для которой нами был проведен расчет частот интерфейсных фононов [82].

Для квантовых точек InAs в матрице AlAs, имеющих форму сплюснутого эллипсоида, зависимость частот интерфейсных мод от квантового числа *m* для отношения длин полуосей $R_p/R_e = 1/2$ представлена на рис. 1.8а. Полуось R_p расположена в плоскости слоев структуры, а R_e -перпендикулярно поверхности. Отношение длин полуосей было выбрано близким к полученному из экспериментов по микроскопии высокого разрешения. Как видно из рис. 1.8а, рассчитанные значения частот интерфейсных фононов в квантовых точках InAs и матрице AlAs находятся соответственно в пределах 230-236 см⁻¹ и 382-392 см⁻¹ и лежат между соответствующими значениями частот ТО и LO фононов (220, 250 и 360, 405 см⁻¹).

При увеличении квантовых чисел рассчитанных мод их частоты стремятся к значению частот интерфейсных фононов, распространяющихся вблизи плоских гетерограниц. Для AlAs-подобных фононов это значение составляет 383 см⁻¹, в то время как для InAs-подобных – 235 см⁻¹. Следует отметить, что эти значения отстоят на несколько обратных сантиметров от значений частот мод с малыми *l* и большими *m*.

Набор частот интерфейсных фононов для квантовых точек вытянутой (prolate) формы существенно отличается от соответствующих величин для сплюснутых квантовых точек (puc. 1.8б). Особенно значительно это различие для мод с малыми квантовыми номерами l и m (l,m). В рассматриваемой модели параметром, определяющим форму квантовой точки, является



Рис. 1.8. Зависимость частот интерфейсных мод в сплюснутых квантовых точках при $R_p/R_e = 1/2$ (а) и в вытянутых квантовых точках при $R_p/R_e = 2$ (б) от квантовых чисел *m* и *l*. Значения частот фононов, имеющих одинаковые квантовые номера *l* и различные номера *m*, соединены линиями.



Рис. 1.9. Зависимости частот интерфейсных фононов с квантовыми числами (1,0) и (1,1) от соотношения R_p/R_e для сплюснутых ($R_p/R_e = 1 \div 10$) и вытянутых (с $R_p/R_e = 1/10 \div 1$) точек.

отношение R_e/R_p большой и малой полуосей. На рис. 1.9 приведены зависимости частот интерфейсных фононов в квантовых точках с квантовыми числами (1,0) и (1,1) от отношения R_e/R_p. Определение значений частот этих мод особенно важно, поскольку, именно фононы с малыми квантовыми номерами (l, m), равными (1,0) и (1,1), должны вносить основной вклад в комбинационное рассеяние света [4]. Для отношения R_e/R_p от 1/10 до 1 (вытянутые квантовые точки) частоты первых мод интерфейсных фононов приведены в левой части графика, а для R_e/R_p от 1 до 10 - в правой. Из графика наибольшие изменения претерпевают видно, что частоты интерфейсных фононов в тех квантовых точках, форма которых близка к сферической.

Обсудим теперь ситуацию, когда материал либо матрицы, либо квантовых точек представляет собой тройной твердый раствор A_xB_{1-x}C. Этот случай представляет определенный интерес, поскольку уже существуют структуры с квантовыми точками InGaAs/AlGaAs.

Поскольку диэлектрическая функция твердого раствора имеет вид (без затухания):

$$\varepsilon_{a}(\omega) = \varepsilon_{\infty}^{a} \frac{(\omega_{LO,1}^{2} - \omega^{2})(\omega_{LO,2}^{2} - \omega^{2})}{(\omega_{TO,1}^{2} - \omega^{2})(\omega_{TO,2}^{2} - \omega^{2})},$$
(1.55)

где $\varepsilon_{\infty}^{a} = \varepsilon_{\infty,1} \cdot x + \varepsilon_{\infty,2} \cdot (1-x)$, то решение уравнения (1.54) при этом представляет собой три набора интерфейсных фононов, один из которых соответствует материалу бинарного соединения, а два других - материалу твердого раствора. Так, для квантовых точек InAs/AlGaAs эти наборы представляют собой интерфейсные фононы в квантовых точках InAs и AlAs- и GaAs-подобные интерфейсные фононы в матрице. Заметим, что для структур, в которых точек, ожидается существование четырех наборов интерфейсных фононов.

Несмотря на прогресс в теоретическом описании интерфейсных фононов в сфероидальных квантовых точках, экспериментально

интерфейсные фононы в структурах с самоорганизованными квантовыми точками остаются малоизученными [83,84].

Большинство экспериментальных данных по изучению колебательного спектра КТ относится к структурам, полученным в растворах [74], в стеклах [85-87,314], методами коллоидной химии [88], химическим травлением двумерного электронного газа [89].

Новой технологией создания КТ явилась самоорганизация КТ в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии [90,91]. МЛЭ материалов, имеющих большое рассогласование параметров кристаллической решетки, приводит в некоторых условиях (ростовой режим Странского-Крастанова) к спонтанному формированию псевдоморфных бездислокационных квантовых точек малого размера [91]. Преимущество этого метода состоит в возможности получения КТ малого размера (менее 30 нм) и высокого кристаллического надежного контроля качества, процесса роста без необходимости процедуры травления. Большое разнообразие материалов, Ge/Si. (In,Ga,Al)Sb/GaAs, In(As, Sb)/InP, (Al,Ga)As/InAs, таких как используется для создания массивов КТ [84,92-95]. Их оптические и электронные свойства стали темой многочисленных исследований [91,316-320]. Более того, селективное окисление структур С КΤ позволяет модифицировать структуру их электронного и фононного спектра [306-310]. Несмотря на то, что колебательный спектр структур с КТ несет ценную информацию о структурных свойствах КТ, таких как размер, форма, деформации, перемешивание атомов на гетерограницах, его изучению уделялось существенно меньше внимания. Основные опубликованные данные, связанные с исследованием фононного спектра КТ, относятся к системам Ge/Si [83,96-99] и InAs/GaAs [93,100-102].

 1.3. Комбинационное рассеяние света на фононах в полупроводниковых структурах

1.3.1. Основные принципы комбинационного рассеяния света в кристаллах

Комбинационное рассеяние света – процесс неупругого рассеяния света средой при возбуждении монохроматической накачкой, при котором энергия рассеянного света $\hbar \omega_s$ отличается от энергии падающего света $\hbar \omega_i$. Разность этих значений – энергия элементарного возбуждения $\hbar \Omega$ (в нашем случае - фонона), участвующего в этом процессе. Закон сохранения энергии записывается как:

$$\hbar\omega_{\rm s} = \hbar\omega_{\rm i} \pm \hbar\Omega \tag{1.56}$$

Здесь знаки "-" и "+" соответствуют процессу КРС, в результате которого возникает, либо аннигилирует элементарная частица (стоксовый и антистоксовый процесс, соответственно).

Закон сохранения волнового вектора дает следующее соотношение между волновыми векторами падающего света \mathbf{k}_i , рассеянного света \mathbf{k}_s и элементарного возбуждения **q**:

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \tag{1.57}$$

Наибольшая амплитуда волнового вектора рассеянного света *q* достигается в геометрии обратного рассеяния:

$$q = \frac{1}{c} \left(n(\omega_i)\omega_i + n(\omega_s)\omega_s \right)$$
(1.58)

Здесь *с* - скорость света в вакууме, *n* – показатель преломления. Для экспериментов КРС, в которых ω_i находится в оптическом спектральном диапазоне, уравнение (1.58) дает значение *q* в диапазоне 10⁶ cm⁻¹, что много меньше волнового вектора на краю зоны Бриллюэна (~10⁸ cm⁻¹). Поэтому в

процессе КРС первого порядка участвуют возбуждения с волновыми векторами вблизи центра зоны Бриллюэна.

Макроскопическая теория описывает процесс КРС посредством диэлектрической восприимчивости χ . Электрическое поле падающего света $E_i(\mathbf{r},t) = \mathbf{E}_{0i} \cos(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t)$ вызывает поляризацию среды

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \varepsilon_0 \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_{0i} \cos(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t), \qquad (1.59)$$

которая приводит к эмиссии рассеянного излучения. Диэлектрическая восприимчивость может быть модулирована фононами или другими элементарными колебаниями. Амплитуда такой модуляции обычно мала по сравнению с параметром решетки, поэтому диэлектрическая восприимчивость может быть разложена в ряд Тэйлора по смещению атома Q(r,t), вызванного фононной модой ј.

$$\chi(\mathbf{k}_{i},\omega_{i},\mathbf{Q}) = \chi_{0}(\mathbf{k}_{i},\omega_{i}) + (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_{0}\mathbf{Q}(\mathbf{r},t) + \dots \qquad (1.60)$$

Здесь $\chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i)$ - электронная диэлектрическая восприимчивость системы без участия фононов. Подставляя (1.60) в (1.59) и выражая атомные смещения как $\mathbf{Q}(r,t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \Omega) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t)$, получим

$$\mathbf{P}(r,t,\mathbf{Q}) = \mathbf{P}_0(r,t) + \mathbf{P}_{ind}(r,t,\mathbf{Q})$$
(1.61)

где $\mathbf{P}_0(r,t) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_{0i} \cos(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t)$ – поляризация, осциллирующая на частоте падающего света и

$$\mathbf{P}_{ind}(r,t,\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} (\partial \chi / \partial \mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q},\Omega) \mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i,\omega_i) \times \\ \times \left\{ \cos\left[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \Omega)t \right] + \cos\left[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \Omega)t \right] \right\} + \dots$$
(1.62)

- поляризация, индуцированная фононами. Поэтому выражение для поляризации и, соответственно, спектр рассеянного излучения содержит осцилляции на частотах $\omega_i - \Omega$ и $\omega_i + \Omega$. Эти члены дают вклад в стоксовое и анти-стоксовое КРС. Члены более высокого порядка в выражении (1.62) ответственны за процессы КРС второго и более высоких порядков.

Интенсивность рассеянного излучения может быть рассчитана, используя выражение:

$$I_{s} = I_{i} \frac{\omega_{s}^{4} V}{\left(4\pi\varepsilon\varepsilon_{0}\right)^{2} c^{4}} \left|\mathbf{P}_{ind} \mathbf{e}_{s}\right|^{2}$$
(1.63)

Поэтому интенсивность КРС первого порядка пропорциональна величине

$$I_{s} \propto \left| \mathbf{e}_{i} \cdot \left(\partial \chi / \partial \mathbf{Q} \right)_{0} \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \Omega) \cdot \mathbf{e}_{s} \right|^{2}$$
(1.64)

Здесь I_i , I_s , \mathbf{e}_i , \mathbf{e}_s - интенсивности и поляризации падающего и рассеянного света, соответственно, V – рассеивающий объем.

В общем случае рассеивающая система анизотропна и можно ввести тензор второго ранга [103]:

$$\mathbf{R} = (\partial u / \partial \mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \Omega) \tag{1.65}$$

Тогда выражение (1.64) можно записать как:

$$I_s \propto \left| \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_s \right|^2 \tag{1.66}$$

Тензор **R** называется тензором КРС или рамановским тензором. Он связывает интенсивность рассеянного света и поляризации падающего и рассеянного света.

С точки зрения квантовой механики КРС описывается в рамках нестационарной теории возмущений. Процесс неупругого рассеяния света состоит из трех переходов: 1) электронный переход с основного $|0\rangle$ в возбужденное состояние $|\alpha\rangle$ - рождение электрон-дырочной пары при поглощении фотона $h\omega_i$; 2) Электронный переход с состояния $|\alpha\rangle$ в другое, промежуточное состояние $|\beta\rangle$, вызванное взаимодействием с фононом или другой элементарной частицы; 3) переход из состояния $|\beta\rangle$ в основное состояние: рекомбинация электрон-дырочной пары, сопровождающаяся эмиссией рассеянного фотона $h\omega_s$. Расчет вероятности процесса КРС может быть выполнен в рамках теории возмущений третьего порядка и является нетривиальной задачей, выходящей за рамки данной работы. Отметим лишь
основные результаты и следствия. Вероятность процесса КРС описывается выражением:

$$W \propto \left| \sum_{\alpha,\beta} \frac{\langle 0 | H_{ER} | \beta \rangle \langle \beta | H_{EP} | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{ER} | 0 \rangle}{(E_{\beta} - \hbar \omega_{s} + i\Gamma_{\beta}) (E_{\alpha} - \hbar \omega_{i} + i\Gamma_{\alpha})} \right|^{2} \times \delta(\hbar \omega_{i} - \hbar \omega_{s} - \hbar \Omega)$$
(1.67)

Здесь E_{α} , E_{β} , Γ_{α} , Γ_{β} - энергии и уширения электронных уровней $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$, $H_{\rm ER}$ и $H_{\rm EP}$ – гамильтонианы взаимодействия электронов с излучением и с фононами, соответственно. Суммирование в ур. (1.67) производится по всем реальным промежуточным состояниям. Формула (1.67) дает выражение для доминантного вклада в вероятность рассеяния. Если принять во внимание все шесть возможных перестановок в этих трех процессах, то выражение для общей вероятности будет содержать ПЯТЬ дополнительных похожих выражений [104]. Заметим, что закон сохранения должен выполняться для всего процесса, но этого не требуется на каждой стадии отдельно. Важно отметить, что если энергия падающего или рассеянного света близка к энергии электронного перехода (т. е. $h\omega_1 \approx E_{\alpha}$ или $h\omega_s \approx E_{\beta}$), то интенсивность рассеянного света резко возрастает. Этот эффект получил название резонансного КРС.

Электрон-фононное взаимодействие приводит к модуляции восприимчивости ($\partial \chi / \partial Q$) в уравнении (39) и гамильтониана $H_{\rm EP}$ в (1.67). В случае длинноволновых акустических фононов взаимодействие обусловлено деформациями кристаллической решетки из-за смещения атомов, связанных с фононами. Такая деформация вызывает искажение электронной зонной структуры и приводит к появлению потенциала, отличного от потенциала идеальной решетки, деформационного потенциала. Рассматривая КРС оптическими фононами, необходимо принять во внимание два механизма. Один - деформационный потенциал оптического фонона, аналогичный случаю акустических фононов. Однако, длинноволновые оптические фононы вызывают не макроскопическую деформацию кристаллической решетки, а микроскопические искажения внутри элементарной ячейки. В полярных кристаллах, например, в полупроводниках A^3B^5 , LO фононы вызывают макроскопическое электрическое поле. Это поле приводит к увеличению частоты LO фонона относительно TO фонона (LO-TO расщепление) и к следующему механизму электрон-фононного рассеяния, известному как Фрелиховское взаимодействие.

1.3.2. Правила отбора для КРС

Правила отбора для КРС устанавливают критерии, согласно которым определенных элементарных возбуждений определяется активность В процессе при заданной геометрии рассеяния. Законы сохранения энергии и квазиволнового вектора могут быть также отнесены к правилам отбора. Рассмотрим отбора правила другого рода, которые определяются требованиями симметрии. Симметрия фонона и симметрия рассеивающей системы позволяют определить, какие компоненты тензора восприимчивости модулируются фононом, т.е. определить ненулевые компоненты тензора КРС. Форма тензора КРС, согласно (1.65), определяет поляризации падающего и рассеянного света, дающие ненулевую интенсивность КРС. Геометрия рассеяния задается волновыми векторами $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s$ и векторами поляризации $\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s$ падающего и рассеянного света. Обычно используемые обозначения Порто полностью описывают геометрию рассеяния: $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s$.

Тензоры КРС для всех фононов центра зоны Бриллюэна определены для всех 32 кристаллографических классов [103-105]. Рассмотрим правила отбора для кристаллов типа алмаза (точечная группа O_h) и цинковой обманки (точечная группа T_d), поскольку наноструктуры, описываемые в настоящей работе, состоят из полупроводников, принадлежащих этим двум типам. Тензоры КРС в системе основных кристаллографических осей (x = [100], y =

74

[010], *z* = [001]) для фононов с атомными смещениями вдоль осей *x*, *y*, и *z* записываются как [103-105]:

$$R(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad R(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, \qquad R(z) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(1.68)

Правила отбора могут быть получены при перемножении этих тензоров с векторами поляризации падающего и рассеянного света е, е. Таким образом, для обратного рассеяния от поверхности (001) вектора е, и е, не содержат компоненты z, и лишь R(z) дает ненулевой вклад в КРС. R(z) соответствует LO модам, так как в случае обратного рассеяния нормально поверхности (001) закон сохранения волнового вектора требует, чтобы волновой вектор фонона был параллелен оси z. Поэтому, лишь LO фононы активны в геометрии обратного рассеяния от поверхности (001) и могут наблюдаться в скрещенной $z(x, y)\overline{z}$, при которой вектора поляризации падающего геометрии И рассеянного света взаимно перпендикулярны. Аналогично можно показать, что при обратном рассеянии от поверхности (011) активны лишь ТО фононы, тогда как в случае рассеяния от поверхности (111) наблюдаются обе LO и TO моды. Заметим, что эти правила должны выполняться, считая, что волновые вектора к, и к, нормальны поверхности кристалла. В реальных экспериментах падающий и рассеянный свет может распространяться под некоторым, отличным от нормального, углом к поверхности. Однако, вследствие большого коэффициента преломления большинства полупроводников в видимом диапазоне, правила отбора для обратного рассеяния остаются справедливыми.

В сверхрешетках с осью вращения C_4 вдоль оси z, образованных кристаллами групп O_h и T_d , симметрия структуры понижается до D_{2D} [5]. К таким структурам относятся СР GaAs/AlAs и Ge/Si, ориентированные вдоль направления [001]. Для этих СР двухкратно вырожденные TO фононы

принадлежат представлению Е группы симметрии D_{2D}. Их тензоры КРС записываются в виде

$$R(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad R(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.69)$$

Поэтому ТО фононы в сверхрешетках, например, GaAs/AlAs неактивны в геометрии обратного рассеяния.

Продольные фононы в СР, ориентированных вдоль [001], имеют два типа симметрии: В₂ и А₁. Фононы симметрии В₂ являются симметричными относительно плоскости, проходящей через центр каждого слоя, и имеют те же правила отбора, и, соответственно, тензор КРС, что и LO фононы в кристаллах (1.68). К ним относятся нечетные локализованные LO фононы в слоях СР, которые проявляются в геометрии рассеяния $z(x,y)\overline{z}$. Заметим, что эти моды являются дипольно активными и могут проявляться в ИК спектрах.

Фононы A₁ являются антисимметричными, а их тензор КРС является диагональным и записывается в виде:

$$R_{A_{i}} = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & f \end{pmatrix}$$
(1.70)

К этому типу фононов относятся четные оптические фононы, наблюдение которых возможно в геометрии $z(x,x)\overline{z}$. Эти фононы не обладают дипольным моментом и запрещены в ИК спектрах.

Свернутые акустические LA фононы представлены низкочастнотной и высокочастотной компонентами, соответствующими фононам симметрии A₁ и B₂ [47]. Поскольку свернутые акустические фононы являются бегущими волнами, то они в равной степени определяются симметричными и асимметричными компонентами. Поэтому в спектрах КРС в геометрии рассеяния $z(x,x)\overline{z}$ проявляются дублеты свернутых LA фононов примерно

равной интенсивности. ТА фононы неактивны в геометрии обратного рассеяния.

Таблица 1.1 иллюстрирует правила отбора для СР, ориентированных вдоль различных кристаллографических осей, без учета локализации фононов [24]. В геометрии обратного рассеяния от планарной поверхности активны лишь LO и LA фононы, в то время как наблюдение TA и TO фононов возможно в спектрах КРС от поверхностей [010] и [110]. Отметим, что описанные правила отбора и тензоры КРС получены для фононов центра зоны Бриллюэна, т.е. при нулевых значениях волнового вектора.

Интерфейсные фононы, обладающие симметричным потенциалом, проявляются в спектрах КРС лишь вследствие нарушения закона сохранения волнового вектора [55]. Их наблюдение возможно на частотах между значениями ТО и LO фононов в спектрах, записанных в геометрии $z(x,x)\overline{z}$ в условиях, близких к резонансным.

В спектрах сферических КТ активны фононы с общим угловым моментом l=0 и l=2, а в ИК спектрах – с l=1 [106]. При понижении симметрии КТ становится возможным наблюдение фононов с любыми квантовыми номерами, однако в эксперименте вследствие конечного затухания колебаний, как правило, проявляются лишь моды с малыми квантовыми номерами [301,302].

Заметим, что до настоящего времени правила отбора для КРС квантовыми проволоками в литературе не обсуждались. Возможно, это связано с отсутствием экспериментальных данных по КРС старшими модами оптических и интерфейсных фононов.

Таблица 1.1. Правила отбора для КРС сверхрешеток Ge/Si, полученные для различной геометрии рассеяния. Здесь x'=[110], y'=[110] и p_{ij} – фотоупругие константы для СР [24]

[001]	x(TO)	y(TO)	z(LO)	x(TA)	y(TA)	z(LA)
$z(x,x)\overline{z}$	0	0	0	0	0	p^{2}_{12}
$z(x,y)\overline{z}$	0	0	d^2	0	0	0
$z(x',x')\overline{z}$	0	0	d^2	0	0	p^{2}_{12}
$z(x',y')\overline{z}$	0	0	0	0	0	0
[010]	x(TO)	y(TO)	z(LO)	x(TA)	y(TA)	z(LA)
$y(x,x)\overline{y}$	0	0	0	0	0	p^{2}_{12}
$y(x,z)\overline{y}$	0	d^2	0	p^{2}_{44}	0	0
$y(z,z)\overline{y}$	0	0	0	0	0	p^{2}_{11}
[110]	x'(TO)	y'(TO)	z(LO)	x'(TA)	y'(TA)	z(LA)
$y'(x',x')\overline{y}'$	0	0	d^2	0	0	p^{2}_{12}
$y'(x',z)\overline{y}'$	d^2	0	0	p^{2}_{44}	0	0
$y'(z,z)\overline{y}'$	0	0	0	0	0	p^{2}_{11}

1.4. Инфракрасная спектроскопия слоистых полупроводниковых структур

Как уже отмечалось ранее, необходимость разработки новой элементной базы для микромеханики, опто-, нано- и микроэлектроники обеспечило развитие технологии формирования многослойных структур на основе прямого соединения, «бондинга». Эта технология позволяет соединять зеркально полированные полупроводниковые пластины без применения клея [11] и создавать таким образом многослойные структуры. Для этого две пластины, поверхности которых предварительно очищены от механических частиц и активированы с помощью химической, либо плазменной обработки, приводятся в тесный контакт с последующим термическим отжигом. Начальный бондинг (или пре-бондинг) производится с помощью небольшого давления в центре пластин при 80°С в особо чистом помещении, чтобы избежать попадания механических частиц на контактируемые поверхности. Класс чистоты должен быть не хуже класса 1 (не более 1240 частиц размером более 0.1 мкм и не более 35 частиц размером более 0.5 мкм на кубический метр). Окончательный бондинг производится термическим отжигом, который обеспечивающие вызывает химические реакции на границе раздела, сращивание пластин. Эта технология применяется двух широко В микроэлектронике, силовой электронике, микромеханике и оптоэлектронике [11,107,108,135]. Сращенные пластины кремния на изоляторе (КНИ) являются коммерчески компаний. Материалы, доступными которые В ряде используются для бондинга, включают не только кремний, но и соединения А³В⁵, кварц, стекло, карбид кремния, сапфир и многие другие материалы. Эта технология относительно проста и позволяет создавать комбинации материалов, недоступные другим методам.

Как правило, качественный бондинг достигается для гидрофильных поверхностей Si при высоких температурах отжига (свыше 800°С). Вместе с тем, технологические процессы производства приборов требуют понижения

температуры бондинга (ниже 400°С) при сохранении высокого качества. Поэтому принципиальной научной задачей является понимание физических процессов, происходящих на границе раздела двух пластин при бондинге, и, что особенно важно, при низких температурах. Эта задача является нетривиальной, поскольку существует весьма ограниченный набор методов исследования скрытых гетерограниц [11], среди которых ИК спектроскопия занимает особое место. Во-первых, ИК спектроскопия является неразрушающим и экспрессным методом, не требующим специальной обработки образца. Во-вторых, этот метод обладает чрезвычайно высокой химических чувствительностью связей к состоянию И позволяет контролировать протекание химических реакций и химический состав на границе раздела сращенных пластин. В-третьих, ИК спектроскопия позволяет изучать структурные параметры (толщину, механические напряжения) оксидного слоя нанометровой толщины, образующегося на скрытой гетерогранице. Как было показано В работах [11,109-113,135], ИК спектроскопия успешно применялась для изучения химических процессов, происходящих при высокотемпературном бондинге. Однако, как информация об оксидном слое [114,115], так и данные по ИК спектроскопии кремниевых пластин, связанных при низкой температуре (400С и ниже) [113,116], довольно скудны и противоречивы. Поэтому получение таких данных является актуальным и востребованным как с точки зрения понимания процессов, происходящих на границе раздела, так и совершенствования технологии. Результаты работы по изучению низкотемпературного бондинга методом ИК спектроскопии представлены в Главе 5.

1.4.1. Модель высокотемпературного бондинга

Согласно модели высокотемпературного бондинга [11,110-112] пластин Si с гидрофильными поверхностями, схематично представленной на рис. 1.10, можно выделить 3 основных стадии процесса:

 При температурах ниже 400°С молекулы воды, находящиеся на границе раздела, реагируют с тонким оксидным слоем, полученным после химической обработки поверхностей, и/или диффундируют через него, формируя дополнительный оксидный слой на гетерогранице Si/SiO₂ в процессе реакций

$$H_2O \rightarrow Si/SiO_2 \Rightarrow SiO_2 + 2(O_x)SiH$$
 или

$$Si + 2H_2O \Rightarrow SiO_2 + 2H_2$$
 (1.71)

 Выше 400°С происходит формирование Si–O–Si связей вследствие разложения гидроксильных групп (OH) на скрытой гетерогранице. Предполагаемым механизмом является реакция силанольных поверхностных групп с выделением воды.

$$-Si - OH + -Si - OH \rightarrow -Si - O - Si - +H_2 \tag{1.72}$$

где –Si–O–Si– связи образуют мостики между окисленными поверхностями двух пластин. Таким образом, образуются локальные участки связанных пластин.

3. Начиная с температур 800°С и выше, происходит резкое увеличение энергии связи двух пластин (расчет энергии связи приведен в §5.1). При таких температурах вязкость SiO₂ на гетерогранице значительно уменьшается, что увеличивает контактную область и приводит к формированию дополнительных силоксановых связей. Предполагается, что молекулы H₂, образовавшиеся в процессе распада молекул воды, частично диффундируют из рассматриваемой области в кремний, либо скапливаются на границе раздела, образуя пузыри.



Рис. 1.10. Схематическое представление процесса высокотемпературного бондинга [11].

Модель высокотемпературного бондинга построена на основе анализа спектров МНПВО пластин Si, отожженных при различной температуре. Идентификация наблюдаемых линий осуществлялась с помощью данных, представленных в литературе [263,269,270,274-282,291,300,315,321-325].

Бондинг гидрофобных пластин Si происходит по другому сценарию [109,111,321]. После гидрофобной обработки таких пластин в растворе HF их поверхность пассивирована водородом. В ИК спектрах наблюдаются линии колебаний Si-Н в группах Si-H₂ и Si-H₃. Химическая инертность пассивированных поверхностей определяет неизменность колебательных состояний вплоть до 500 С°. При этой температуре поверхность Si характеризуется наличием лишь колебаний моногидридной группы Si-H. Предполагается, что образующийся при этом H₂ может приводить к образованию несвязанных областей. Однако, небольшое количество водорода не позволяет детектировать его с помощью ИК спектроскопии.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к низкочастотному сдвигу линии Si-H колебания, что свидетельствует об увеличении контактной области и возникновении изолированных Si-H колебаний [111]. Высокая энергия связи при гидрофобном бондинге достигается лишь при температурах выше 1100°С. При меньших температурах энергия связи гидрофобных пластин существенно меньше, чем для гидрофильных. Именно поэтому процессу бондинга гидрофильных пластин уделяется основное внимание. Заметим, что во всех работах [11,109-112] для записи спектров МНПВО использовались призмы, изготовленные из связанных пластин. Использование процедуры механической резки с последующей шлифовкой и полировкой, либо применение анизотропного травления может вносить неконтролируемые изменения химического состояния поверхности. Метод регистрации ИК спектров с использованием элементов МНПВО, описанный в Главе 2 и примененный нами для изучения связанных пластин Si, свободен от указанных недостатков.

83

1.4.2. Свойства поверхностного оксида кремния

ИК поглощение, обусловленное колебательными модами в SiO₂ и Si, чувствительно к окружению атома кислорода и, соответственно, к состоянию Si-O. Так. связей например, междоузельный кислород В кремнии. соответствующий мостиковому атому О между Si. ДВУМЯ атомами обуславливает поглощение при 1106 см⁻¹. Концентрация кислорода в кремнии может быть легко определена по ИК спектрам поглощения согласно выражению

$$N_o = k \cdot \alpha_{\max} \tag{1.73}$$

где α_{max} - коэффициент поглощения при 1106 см⁻¹, а $k = 2.45 \cdot 10^5$ см⁻² [117].

Для термически полученного SiO₂ интенсивное поглощение появляется в диапазоне 1070÷1090 см⁻¹ и связано с изменением частоты поперечного оптического фонона SiO₂ в зависимости от ростовых условий и толщины пленки. Было установлено, что частота этой моды уменьшается с уменьшением толщины пленки оксида кремния. В литературе представлены различные объяснения такого поведения. Одной из причин уменьшения частоты TO фонона называется уменьшение стехиометричности пленки SiO₂ по мере ее утонения [118,119]. При этом уменьшение содержания кислорода *x* в пленке SiO_x может составлять величину 0.55 [119]. Этот вывод сделан на основе известной зависимости частоты TO фонона в SiO_x от состава [120].

Другой причиной является изменение механических напряжений вблизи гетерограницы, возникающее вследствие разницы молярных плотностей материалов пленки и подложки при уменьшении толщины пленки [121] и при термическом отжиге структуры [122]. Так при уменьшении толщины пленки напряжения возрастают, а при термическом отжиге, наоборот, релаксируют. При этом характеристикой, свидетельствующей о наличии механических напряжений, является отличие угла связи Si-O-Si от его значения 144° для полностью релаксированного термического SiO₂ [123,124,126]. Угол связи определяется на основе зависимости частот оптических фононов в SiO₂ от величины угла, полученной в рамках модели центральных сил [124].

В условиях наклонного падения света на образец возможно наблюдение в ИК спектрах дополнительно поглощения LO фононами в тонких пленках [125]. Изучение одновременно поглощения TO и LO фононами в пленках SiO₂ позволяет определить роль этих двух эффектов [126]. В работе [127] обсуждается изменение частот TO и LO мод в зависимости от температуры отжига. Авторы работы [291] изучали поведение частот TO и LO мод при уменьшении толщины термического оксида и сделали вывод о возрастании нестехиометричности термического оксида по мере приближения к границе раздела.

Несмотря на развитую методику контроля свойств оксидного слоя на поверхности пластин кремния, экспериментов по изучению слоя оксида, скрытого на границе раздела связанных пластин, не проводилось. Свойства такого слоя, в силу его специфического расположения, могут существенно отличаться от характеристик поверхностного оксида. Именно определению свойств скрытого оксида кремния методом ИК спектроскопии посвящен §5.2.

Выводы к Главе 1

- 1. Проанализированы существующие модели, описывающие колебательный спектр низкоразмерных структур: сверхрешеток, квантовых проволок и квантовых точек. Показано, что модель упругого континуума адекватно фононов описывает спектр акустических полупроводниковых сверхрешеток и позволяет определять величину среднего периода сверхрешетки. Макроскопическая модель диэлектрического континуума применима для анализа частот локализованных оптических И интерфейсных фононов в сверхрешетках, квантовых проволоках И квантовых точках.
- 2. Впервые выполнен расчет частот интерфейсных фононов в структурах с квантовыми точками InAs/AlAs, локализованных вблизи гетерограницы квантовая точка/матрица в материале как квантовых точек и так матрицы. Продемонстрирована возможность определения преимущественной формы квантовых точек на основе анализа частот интерфейсных фононов.
- Проанализированы правила отбора для комбинационного рассеяния света свернутыми акустическими и локализованными оптическими фононами. Отмечается, что лишь нечетные оптические фононы могут быть активны в ИК спектрах.

Методика эксперимента

Данная глава посвящена описанию методики проведения эксперимента. Изложены характеристики экспериментальных установок для измерения ИК спектров и спектров КРС, описаны принципы их работы. По своим параметрам и возможностям используемые в работе ИК Фурье- спектрометр Bruker IFS-113V и спектрометры КР Dilor XY800 и T64000 являются представителями приборов последнего поколения проведения для физического эксперимента. Описаны образцы, используемые в эксперименте, анализируются недостатки И преимущества различной геометрии эксперимента, представлена методика обработки экспериментальных данных.

Принцип работы Фурье-спектрометра Bruker IFS-113V

Общая оптическая схема Фурье-спектрометра представлена на рис. 2.1. Для удобства эксплуатации прибор конструктивно разделен на несколько камер: камера источников К1, интерферометра К2, образцов К4, детекторов излучения К6 и вспомогательные камеры К3 и К5. Чтобы избежать влияния линий поглощения CO₂, паров воды, находящихся в атмосфере, рабочие камеры вакуумированы во время измерений. Широкий рабочий спектральный диапазон прибора (12÷15000 см⁻¹) перекрывается набором источников излучения S1-S3. Ртутные лампы применяются для длинноволновой инфракрасной области, нить накаливания- для ближней ИК области и глобардля средней.

Основой любого Фурье-спектрометра является интерферометр Майкельсона. Фильтры F, установленные на входе интерферометра, поглощают высокочастотную часть спектра, тем самым уменьшая шумы.



Рис. 2.1. Оптическая схема ИК фурье-спектрометра Bruker IFS-113v.

Одним из наиболее известных материалов, применяемых для изготовления спектральных фильтров, является черный полиэтилен. Он представляет собой полиэтилен низкого давления, содержащий ~3% мелкодисперсной угольной сажи, и имеет практически универсальное применение в дальней ИК области. Оптические характеристики в сильной степени зависят от размеров частиц сажи, их концентрации. Как правило, такие фильтры хорошо подавляют излучение с частотами выше 1000 см⁻¹. Спектральные характеристики фильтра согласованы с характеристиками светоделителя В. Исследуя определенную область спектра, выбирают толщину светоделителя такой, чтобы, прежде всего, обеспечить наибольшую его эффективность в этой области. Тогда гасящая интерференция в светоделителе может способствовать спектральной фильтрации. В длинноволновой ИК области ниже 700 см⁻¹ в качестве светоделителя используются хорошо натянутые пленки из лавсана или полиэтилена. Оптимальная рабочая область для каждого светоделителя определяется значением показателя преломления и толщиной пленки. Так, например, пленка толщиной 6 мкм используется в спектральном диапазоне 150÷450 см⁻¹, а пленка толщиной 23 мкм в диапазоне 20÷130 см⁻¹. В качестве детекторов излучения D1-D4 используется Si болометр (12÷370 см⁻¹), CdHgTe $(9000 \div 15000 \text{ cm}^{-1})$, InSb $(1500 \div 10000 \text{ cm}^{-1})$, DTGS (Deuterated TriGlycine Sulfate) (12÷5000 см⁻¹) детекторы, рабочие области которых перекрывают весь спектральный диапазон спектрометра.

Выбор источника излучения осуществляется поворотным зеркалом М1, которое имеет три фиксированных положения (по числу источников излучения). Пучок излучения, проходя через систему плоских и фокусирующих зеркал, попадает на фильтр F, где исключается нежелательная коротковолновая часть излучения. Прошедший пучок фокусируется на светоделителе B.

Спектрометр укомплектован набором светоделителей, которые смонтированы на кассете. Выбор светоделителя осуществляется

автоматически. Светоделитель делит падающее на него излучение на два пучка- прошедший и отраженный. Отраженный пучек коллимируется зеркалом M2 и попадает на подвижное зеркало MS. Отразившись от него, пучок проходит через светоделитель и попадает на зеркало M4. Прошедшая часть пучка коллимируется зеркалом M3 и поступает на подвижное зеркало MS и затем отражается от него в направлении зеркала M4. Таким образом, оптическая разность хода двух пучков зависит лишь от величины смещения подвижного зеркала от точки нулевой разности хода.

Смешанные таким образом пучки поступают на поворотное зеркало MS, которое позволяет выбирать каналы прохождения излучения. Наличие двух каналов обусловлено лишь удобством работы оператора. Обычно, один из каналов содержит ячейку на отражение и позволяет записывать спектры ИК отражения. Другой канал служит для записи спектров ИК пропускания. Как правило, исследуемый образец располагается в камере K4 в фокусе пучка. Излучение, прошедшее через камеру K4, поступает на зеркало M6, которое отражает излучение в камеру детекторов. В зависимости от выбранного рабочего диапазона, система зеркал направляет излучение в сторону определенного детектора D1-D4.

Фурье- анализ, выполняемый при помощи ЭВМ ASPECT 3000, позволяет преобразовать интерферограмму по алгоритму Кули- Тьюки [128] в спектр, т.е. представить сигнал как функцию частоты. Спектр в виде массива данных записывается на жесткий диск, либо на гибкие диски. Предусмотрена возможность вывода спектра в графическом виде на плоттер, либо в оцифрованном виде на принтер. Кроме того, посредством программы КЕRMIT ЭВМ объединена в сеть с персональными компьютерами. Предельное разрешение прибора составляет 0.03 см⁻¹ по всему спектральному диапазону. Величина фактического разрешения прибора определяется по полуширине линии поглощения паров воды на частоте 1554.4 см⁻¹ на

90

половине ее высоты. Точность определения волновых чисел существенно превышает разрешение прибора.

IFS-113V снабжен оптическим гелиевым проточным криостатом и Контроллер контроллером температуры. температуры позволяет устанавливать и контролировать заданную температуру в диапазоне 3.9-300 К с точностью 0.1 К. Криостат может быть использован при записи ИК спектров отражения и пропускания. Для записи спектров под углом, близким к углу Брюстера, используется ячейка на отражение, которая устанавливается в камере образцов. Окна криостата прозрачны в требуемой области спектра. В качестве материала для окон обычно применяются KBr, NaCl, ZnSe, полиэтилен. Дополнительное зеркало и образец монтируются на держателе криостата так, чтобы угол падения излучения на образец составлял с нормалью образца ≈ 70°. Отразившись от образца и пройдя через окно криостата и систему зеркал, пучек излучения выводится во вспомогательную камеру. Поляризатор на входе ячейки позволяет выполнять поляризационные измерения. Потери, возникающие в ячейке вследствие рассеяния И поглощения, составляют величину ≈25%.

Для получения коэффициента пропускания точного значения (отражения) необходимо записать два спектра: спектр пропускания (отражения) образца и опорный спектр пропускания (отражения). Опорный спектр представляет собой спектр пропускания прибора без образца (для определения коэффициента пропускания) или спектр отражения зеркала (для коэффициента отражения). Коэффициент определения пропускания (отражения) есть частное между спектром пропускания (отражения) образца и опорным спектром. Скорость измерения спектров зависит от разрешения и числа накапливаемых спектров. Отношение уровня сигнала к уровню шума пропорционально N^{1/2}, где N- число суммируемых спектров. Поэтому увеличение числа сканов способствует увеличению отношения сигнал/шум. Максимальное число сканов ограничено временной стабильностью прибора и среды, окружающей прибор. Максимальное колебание температуры при этом в течение суток не должна превышать двух градусов. Оптимальное число сканов, выбранное на основе компромисса между длительностью сканирования и величины отношения сигнал/шум, составляет 500÷1000 сканов.

Такое количество сканов как минимум на порядок превышает число сканов, которое используется в призменных и дифракционных спектрометрах. Выигрыш такого рода, позволяющий увеличить отношение сигнал/шум в Фурье-спектрометрах, получил название мультиплекс-фактора [129]. Другой важной особенностью Фурье-спектрометра является тот факт, что его разрешение не зависит ОТ апертуры источника. Благодаря этому преимуществу, получившему название геометрического фактора [130]. возможно использование протяженных источников. Это позволяет пропускать большое количество энергии при высоком разрешении. В случае призменных спектрометров разрешение ограничено размером выходной щели монохроматора, а энергия, попадающая на приемник, пропорциональна одинаковых щелей (на квадрату площади ДВУХ входе И выходе монохроматора).

Спектрометр IFS 113V работает под управлением операционной системы ADAKOS (ASPECT Disk and Keyboard Operating System). ADAKOS позволяет выполнять такие операции как создание и редактирование текстов программ на языках программирования Паскаль и Fortran, запись их на магнитные диски, трансляцию программ, построение задач и их выполнение. ATS89B, управляющая Фурье-спектрометром, Программа написана на Паскале и представляет собой программу-меню и набор программ, функции. К их числу относятся команды выполняющих различные управления спектрометром, запись спектров, арифметические операции над массивами спектров, отображение спектров на дисплее, плоттере. ATS89B позволяет сглаживать спектры, дифференцировать их, определять частоту и интенсивность линий в спектрах и т.д. ATS89В является законченным программным продуктом, защищенным программными средствами от включения в нее узко-специализированных пользовательских программ.

2.2. Экспериментальное оборудование для изучения комбинационного рассеяния света

Важным преимуществом спектроскопии КРС, как оптического метода, является его универсальность с точки зрения подготовки образца и состояния его поверхности. Для измерения спектров КРС не требуется специальной обработки поверхности. Микроскоп, совмещенный с установкой КРС, делает возможным измерение спектров КРС образцов малых размеров. Это обстоятельство позволяет выполнять пространственно-разрешенный анализ с микронным разрешением. Типичная экспериментальная установка спектроскопии КРС состоит из лазера, являющегося источником возбуждения падающего света, спектрометра с высоким уровнем подавления упруго рассеянного света и системы регистрации фотонов (рис. 2.2).

В качестве источников возбуждения нами использовались гелийнеоновый, аргоновый (Coherent Innova 300) и криптоновый лазеры (Coherent Innova 90С) непрерывного действия с дискретными линиями генерации в диапазоне длин волн ОТ ближнего инфракрасного ДО ближнего ультрафиолетового. Для подавления паразитных плазменных линий лазера интерференционные применялись фильтры. Излучение лазера фокусировалось на поверхности образца либо с помощью сферической линзы (макро-геометрия), либо при помощи микроскопа Olympus BH-2 (микрогеометрия). В первом случае диаметр лазерного пятна составлял 50÷100 мкм, во втором- около 1 мкм. Выбор макро- либо микро-геометрии осуществлялся посредством набора зеркал, ориентированных определенным образом. Интенсивность лазерного света подбиралась таким образом, чтобы



Рис. 2.2. Принципиальная схема спектрометра КРС с тройным монохроматором.

избежать нагрева образца. При этом падающая на образец мощность не превышала величину 10 мВт.

На разных этапах работы использовались спектрометры T64000 и Dilor XY-800 с тройным монохроматором. Оптическая дисперсионная система тройного монохроматора состоит из трех дифракционных решеток с 1800 штрихов/мм. Применение трех дифракционных решеток дает возможность использовать спектрометр в двух конфигурациях- с вычитанием и сложением дисперсии. В случае с вычитанием дисперсии две первых дифракционных решетки используются для выбора диапазона длин волн, а третья выполняет роль спектрографа. Во втором случае все три дифракционные решетки последовательно диспергируют рассеянный свет посредством систем зеркал А и В. При этом достигается наибольшее разрешение, но сокращается рабочий спектральный диапазон и уменьшается интенсивность рассеянного света.

Сигнал регистрировался в режиме многоканального детектирования с использованием ПЗС (прибор с зарядовой связью)- матрицы (в англоязычной литературе - charge coupled device (CCD)) на основе GaAs, охлаждаемой элементом Пельтье до температуры около - 30°С.

Спектры КРС измерялись в геометрии обратного рассеяния $z(y,x)\overline{z}$, $z(x,x)\overline{z}$, $y'(x',x')\overline{y'}$ и $y'(z,x')\overline{y'}$ (в обозначениях Порто), где x, y, z, x', y' направлены соответственно вдоль кристаллографических осей [100], [010], [001], [110] and [110]. Разрешение обычно составляло величину не хуже 2.5 см⁻¹. Температурные измерения проводились в азотных (заливных) и гелиевых (проточных, заливных и замкнутого цикла) криостатах. Температура образца контролировалась медь-константановой и хромель-алюмелевой термопарами, размещенными в непосредственной близости от образца. Погрешность измерения температуры не превышала 5 градусов. Измерения спектров КРС на акустических фононах в низкочастотной области проводилось в тех же криостатах при комнатной температуре в вакууме.

Вакуумирование образцов предпринималось с целью устранения паразитного рассеяния на молекулах воздуха, особенно интенсивного на частотах менее 120 см⁻¹.

Некоторые методические вопросы, связанные с исследованием спектров комбинационного рассеяния изученных структур, рассматриваются по тексту работы.

2.3. Описание исследуемых образцов

Для исследования колебательного и электронного спектров СР (GaAs)_n/(AlAs)_m (краткое обозначение n/m) использовались структуры с различной толщиной слоев (3≤n≤30, 2≤m≤30, где n, m- число монослоев соответствующего слоя СР, а число периодов СР составляло 30÷200. Структуры были выращены на полуизолирующей, либо легированной атомами Si ($n_{Si} \approx 2.10^{18}$ см⁻³), подложке GaAs, ориентированной в направлении (001)), методом МЛЭ. Такой уровень легирования позволил нам исключить интерференционные эффекты на общей толщине образца. Кристаллическое качество выращенных СР контролировалось с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) на просвет. На рис. 2.3 представлены типичные изображения ВРЭМ поперечного среза СР GaAs/AlAs. Как видно из рис. 2.3, выращенные СР имеют резкие гетерограницы (2÷3 монослоя) и обладают высоким кристаллическим качеством и однородностью. Для исследования электронного спектра СР были легированы атомами Si до $n=1.10^{17} \div 5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$. концентрации Исследование спектров объемной отражения СР GaAs/AlAs проводилось при T=4÷300 К под углом падения света, близким к нормальному ($\theta \approx 10^\circ$), и под углом 70° к нормали образца в чтобы обеспечить р-поляризованном свете. составляющую вектора поляризации, направленную перпендикулярно к плоскости слоев СР.



Рис. 2.3. ВРЭМ изображение поперечного среза СР (GaAs)₁₇/(AlAs)₁₇ на просвет [131].

Эффект локализации оптических фононов был изучен в слоях короткопериодных сверхрешеток (GaSb)_n/(AlSb)_n, где n=2;4;7;10;15- число монослоев в соответствующем слое СР. Число повторений периода СР составляло для разных образцов величину 40- для образцов 15/15 и 10/10, 100- для структуры 4/4 и 200- для сверхрешетки 2/2. Образцы были выращены методом МЛЭ на установке "Катунь" на подложках GaAs, ориентированных в направлении (001) и (311), при температуре T=470°С. Буферный слой GaAs толщиной 1 мкм, выращенный на подложке, был покрыт слоем AlSb толщиной 0.3 мкм. Для ИК экспериментов использовались как нелегированные, так И легированные кремнием ($N_{Si} = 2x10^{18} \text{ см}^{-1}$) буферные слои GaAs. Слои AlSb плотности уменьшения выращивались для дислокаций вследствие несоответствия кристаллических решеток подложки, слоев сверхрешетки GaSb и AlSb.

Контроль толщины слоев сверхрешеток GaAs/AlAs и GaSb/AlSb осуществлялся методом регистрации осцилляций интенсивности зеркального рефлекса картины дифракции быстрых электронов на отражение. Флуктуация толщины слоев при этом не превышает 1÷2 монослоя.

Структуры с КТ Ge также были выращены методом МЛЭ слоев Ge и Si на подложках Si, ориентированных в направлении (001). Рост структур Ge/Si с напряженными КТ Ge осуществлялся в ростовом режима Странского-Крастанова. Температура роста слоя Si составляла 800 и 500°C соответственно до и после осаждения Ge. Слои КТ Ge были выращены при температуре $300\div650$ °C. Контроль толщины и структуры выращиваемых пленок осуществлялся по картине дифракции быстрых электронов на отражение. Исследованные образцы состояли обычно из 10 пар слоев Ge и Si номинальной толщины соответственно d_{Ge}= 1.4 нм и d_{Si}= $1.5\div37$ нм. Средняя слоевая плотность КТ Ge составляла величину $3\cdot10^{11}$ см⁻² [138].

Структуры с релаксированными КТ Ge были выращены при температуре подложки 600°С на слое оксида кремния, предварительно

сформированном на подложке Si. Рост слоя оксида кремния осуществялся непосредственно в ростовой камере при 500°C при давлении кислорода $2 \cdot 10^{-4}$ Pa. Были выращены образцы с номинальной толщиной слоя Ge $0.6 \div 2$ нм. Для предотвращения окисления KT на поверхности образца был нанесен слой аморфного кремния толщиной 10 нм. KT Ge, выращенные на поверхности оксида кремния, имеют форму, близкую к полусфере с размером основания 4-6 нм и высотой 3-4 нм. Плотность KT составляет величину порядка $2 \cdot 10^{12}$ см⁻² [139].

Исследованные структуры с КТ InAs, GaAs и AlAs были выращены методом МЛЭ на установке Riber 32P в ростовой моде Странского-Крастанова на подложках GaAs, ориентированных в направлении (001). Типичные образцы с КТ InAs/AlAs состояли из 10÷100 периодов, каждый из которых содержал слой с квантовыми точками InAs номинальной толщины 2.25÷2.5 МС и слой AlAs толщиной 5÷25 нм. Процесс роста контролировался при помощи дифракции быстрых электронов на отражение. Согласно данным дифракции, переход от двумерной к трехмерной ростовой моде (начало формирования квантовых точек) для всех образцов происходит после нанесения 1.9 МС материала квантовых точек. После формирования квантовые 8 нм слоя AlAs выращивались при той же температуре, как и квантовые точки (500 °C). Затем температура повышалась до 600 °C и наносился оставшийся слой AlAs.

КТ InAs имеют наименьший размер при T=420 °C [292]. Увеличение температуры подложки до 480 °C сопровождается увеличением размеров КТ. Слоевая плотность КТ при этом уменьшается от $2 \cdot 10^{11}$ см⁻² при 480 °C до $5 \cdot 10^{10}$ см⁻² при 510 °C При температурах свыше 520 °C происходит реиспарение InAs, что приводит к уменьшению размеров КТ и плотности массивов КТ. Образцы с КТ InAs, в которых в качестве материала матрицы использовался твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$, состояли из 5 периодов, каждый из которых содержал слой $Al_xGa_{1-x}As$ толщиной 8 нм и слой с квантовыми точками InAs. Содержание Al составляло величину 0, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75. Все структуры были покрыты защитным слоем GaAs толщиной 10÷20 нм.

Образцы с КТ AlAs, состояли из 50 и 100 периодов квантовых точек AlAs, захороненных в матрице InAs. Структуры выращивались на буферном слое InAs толщиной 1.5 мкм, легированном Si $(N_{Si}=2\cdot10^{18} \text{ см}^{-3})$, при температуре подложки 420°C. Каждый период содержал слой с квантовыми точками AlAs номинальной толщины 2.4 MC и слой InAs толщиной 12 нм. Структуры InAs/GaAs содержали 20 слоев с квантовыми точками InAs номинальной 2.5 MC, закрытых слоем GaAs толщиной 6 нм.

Структуры с ненапряженными КТ на основе материалов групп II-VI и IV-VI в органической матрице были сформированы по методу Лэнгмюра-Блоджетт (ЛБ) [132,133,286]. Такие структуры были получены на различных подложках, что упрощает идентификацию мод оптических фононов.

Используя стандартную технологию ЛБ пленки бегенатов кадмия, цинка и свинца были нанесены на подложки Si, покрытые слоем Al, либо на подложки из сапфира. Первый тип образцов использовался для изучения спектров отражения, второй- для поглощения. Слой Al на подложке Si служил зеркалом для измерения спектров отражения. Свежеприготовленные пленки ЛБ были обработаны сероводородом при давлении 50÷100 торр в течение 3 часов. В результате реакции

$$Me(C_{21}H_{43}COO)_2 + H_2S = MeS + 2C_{21}H_{43}COOH,$$
(1)

где *Me* = *Cd*, *Zn*, *Pb*, формируются квантовые точки *CdS*, *ZnS*, *PbS* в матрице бегеновой кислоты. Толщина используемых в экспериментах пленок ЛБ составляла 400 монослоев (1.2 мкм).

Все рассмотренные выше структуры, исследованные в настоящей диссертационной работе, были выращены в Институте физики полупроводников СО РАН.

Для изучения процесса бондинга использовались кремниевые пластины, выращенные по методу Чохральского (100)-p-Si (100 мм в диаметре, 463 мкм толщиной, 10-40 Ом·см, полированные с двух сторон). Для получения гидрофильных поверхностей применялись различные химические обработки и активация поверхности с помощью плазмы, подробно рассмотренные в Главе 5. Процесс пре-бондинга и последующего бондинга осуществлялся в чистой комнате Центра Микротехнологий, г. Кемниц. Пре-бондинг осуществлялся в горизонтальном положении пластин при низком давлении. После пребондинга образцы отжигались в потоке азота при T=400÷1200 °C. Контроль качества бондинга осуществлялся по ИК пропусканию образцов с помощью системы визуализации ИК изображений (Hamamatsu IR imagining system).

Более подробное описание структурных параметров исследованных структур представлено непосредственно по тексту работы.

2.4. Методика проведения анализа экспериментальных ИК спектров отражения слоистых структур

В данной работе исследовались ИК спектры отражения, записанные в условиях нормального и наклонного падения света на образец. При наклонном падении ИК спектры СР были записаны в s- поляризованном (вектор поляризации света направлен вдоль плоскости слоев СР) и в р - поляризованном свете (вектор поляризации направлен перпендикулярно плоскости слоев СР). Подробно техника ИК экспериментов описана в [284].

Экспериментальные ИК спектры отражения сравнивались с рассчитанными с помощью Е-Н матричного метода [134]. Согласно модели, предложенной в работе [134], существует две волны с амплитудами E^+ и E^- ,

распространяющихся в слое в противоположных направлениях. Граничные условия для электрических и магнитных полей на границе раздела между двумя слоями с комплексными коэффициентами преломления n_{j-1} и n_j приводят к матрице T_j , описывающей распространение света из (j-1)-го слоя в j-й слой.

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+n_{j-1}/n_j & 1-n_{j-1}/n_j \\ 1-n_{j-1}/n_j & 1+n_{j-1}/n_j \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_{j-1}^+ \\ E_{j-1}^- \end{pmatrix} = T_j \cdot \begin{pmatrix} E_{j-1}^+ \\ E_{j-1}^- \end{pmatrix}$$
(2.1)

Распространение света в j-м слое толщиной d_i описывается матрицей

$$D_{j} = \begin{pmatrix} \exp(i2\pi k(\omega)n_{j}d_{j}\cos\varphi_{j}) & 0\\ 0 & \exp(-i2\pi k(\omega)n_{j}d_{j}\cos\varphi_{j}) \end{pmatrix}$$
(2.2)

где $k(\omega) = \omega/2\pi c$ - волновое число, а c - скорость света в вакууме. Угол φ_j -угол между направлением распространения света в j -м слое и нормалью к поверхности. Этот угол определяется соотношением Снеллиуса:

$$n_0 \sin \varphi_0 = n_1 \sin \varphi_1 = \dots = n_j \sin \varphi_j \tag{2.3}$$

Распространение света через всю структуру описывается матрицей *Q*:

$$\begin{pmatrix} E_{out}^{+} \\ E_{out}^{-} \end{pmatrix} = \prod (D_j T_j) \cdot \begin{pmatrix} E_{in}^{+} \\ E_{in}^{-} \end{pmatrix} = Q \cdot \begin{pmatrix} E_{in}^{+} \\ E_{in}^{-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} \\ Q_{21} & Q_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_{in}^{+} \\ E_{in}^{-} \end{pmatrix}$$
(2.4)

Коэффициенты отражения и пропускания могут быть найдены при условии, что на бесконечности амплитуда отраженной волны равна нулю $E_{out}^{-} = 0$, из соотношений

$$R = \left| \frac{Q_{21}}{Q_{22}} \right|^2; \ T = \left| \frac{\det(Q)}{Q_{22}} \right|^2$$
(2.5)

Таким образом рассчитывалось отражение конечными анизотропными слоями, расположенными между полубесконечной изотропной средой и изотропной подложкой. Так, коэффициенты отражения для такой трехслойной структуры для p- и s- поляризованного света могут быть записаны следующим образом:

$$R_{p} = \frac{r_{01p} + r_{12p} \cdot e^{-i2\beta_{p}}}{1 + r_{01p} \cdot r_{12p} \cdot e^{-i2\beta_{p}}}$$
(2.6)

$$R_{s} = \frac{r_{01s} + r_{12s} \cdot e^{-i2\beta_{s}}}{1 + r_{01s} \cdot r_{12s} \cdot e^{-i2\beta_{s}}}$$
(2.7)

В выражениях (2.6) и (2.7) $r_{01p,}r_{01s,}r_{12p},r_{12s}$ -коэффициенты отражения на границах раздела 0-1 (среда-пленка) и 1-2 (пленка-подложка) для р- и s- поляризаций. Их выражения имеют вид:

$$r_{01p} = \frac{N_{10}N_{1e}\cos\varphi_0 - N_0(N_{1e}^2 - N_0^2\sin^2\varphi_0)^{1/2}}{N_{10}N_{1e}\cos\varphi_0 + N_0(N_{1e}^2 - N_0^2\sin^2\varphi_0)^{1/2}}$$
(2.8)

$$r_{12p} = \frac{-N_{10}N_{1e}\cos\varphi_2 + N_2(N_{1e}^2 - N_2^2\sin^2\varphi_2)^{1/2}}{N_{10}N_{1e}\cos\varphi_2 + N_2(N_{1e}^2 - N_2^2\sin^2\varphi_2)^{1/2}}$$
(2.9)

$$r_{01s} = \frac{N_0 \cos \varphi_0 - (N_{10}^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi_0)^{1/2}}{N_0 \cos \varphi_0 + (N_{10}^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi_0)^{1/2}}$$
(2.10)

$$r_{12s} = \frac{-N_2 \cos \varphi_2 + (N_{10}^2 - N_2^2 \sin^2 \varphi_2)^{1/2}}{N_{12} \cos \varphi_2 + (N_{10}^2 - N_2^2 \sin^2 \varphi_2)^{1/2}}$$
(2.11)

где N_0 и N_2 - показатели преломления изотропной окружающей среды и подложки, а N_{10} и N_{1e} - обыкновенный и необыкновенный показатели преломления одноосной пленки. Угол падения φ_0 и угол преломления φ_2 в подложке связаны законом Снеллиуса

$$N_0 \sin \varphi_0 = N_2 \sin \varphi_2 \tag{2.12}$$

фазовые толщины β_p и β_s для p- и s- поляризаций имеют вид:

$$\beta_p = 2\pi\omega d 10^{-4} (N_{10} / N_{1e}) (N_{1e}^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi_0)^{1/2}$$
(2.13)

$$\beta_s = 2\pi\omega d 10^{-4} (N_{10}^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi_0)^{1/2}$$
(2.14)

где *d* - толщина пленки и *ω* - частота ИК излучения в вакууме.

В общем случае, диэлектрическая функция, определяющая вид коэффициентов преломления, для анизотропной структуры имеет вид тензора:

$$\varepsilon = \begin{vmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{vmatrix}$$
(2.15)

где $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ - компоненты тензора диэлектрической функции, причем $\varepsilon_x = \varepsilon_y$, а *z* - направление оси пленки. Показатели преломления связаны с компонентами тензора соотношениями: $N_{10} = \varepsilon_x^{1/2}, N_{1e} = \varepsilon_z^{1/2}$.

Для изотропной среды, согласно модели Друдэ, диэлектрическая функция, описывающая оптические фононы и свободные носители в слое, имеет вид

$$\varepsilon_{j}(\omega) = \varepsilon_{\infty j} \left(1 + \frac{\omega_{jLO}^{2} - \omega_{jTO}^{2}}{\omega_{jTO}^{2} - \omega^{2} - i \cdot \omega \cdot \gamma_{j}} - \frac{\omega_{jp}^{2}}{\omega^{2} + i \cdot \omega \cdot \gamma_{p}} \right)$$
(2.16)

Здесь $\varepsilon_{\infty j}$, ω_{LO} , ω_{TO} , ω_{jp} , γ_j , γ_p - соответственно высокочастотная диэлектрическая постоянная, частоты продольных и поперечных оптических фононов, плазменная частота и коэффициенты затухания оптических и плазменных колебаний. Плазменная частота связана с концентрацией свободных носителей в *j*-м слое N_{pj} соотношением $\omega_{pj} = \sqrt{\frac{4\pi N_{pj}e^2}{\varepsilon_{\infty j}m_j^*}}$, где, m_j^* и *e*-

эффективная масса и заряд электрона.

Получение параметров исследуемых структур, которые входят в диэлектрическую функцию, возможно путем подгонки теоретического спектра к экспериментальному. Согласно (2.16), в результате подгонки можно определить частоты собственных колебаний кристаллической решетки материалов, составляющих структуру, их параметры затухания, концентрацию свободных носителей и подвижность.

Модель диэлектрической функции для анизотропной среды подробно рассматривается в Главе 3.

2.5. ИК спектроскопия слоев нанометровой толщины

В этом параграфе рассматриваются методические вопросы применения ИК спектроскопии для изучения ультра-тонких слоев и колебательных состояний на границе раздела двух сращенных кремниевых пластин. Обсуждаются преимущества и недостатки различных экспериментальных методик измерения ИК спектров.

ИК спектроскопия является одной из немногих методик, позволяющих контролировать протекание химических реакций и химический состав на скрытыхых гетерограницах [285]. Поскольку длина волны ИК света превышает толщину интерфейсной области, то поглощение химическими чрезвычайно связями на гетерогранице мало. Поэтому применение стандартной методики измерения пропускания структур является крайне неэффективным. В случае, если подложка является ИК прозрачным материалом (что выполняется, в частности, для кремния в области частот 2000÷5000 см⁻¹, где расположены основные интересующие нас колебания на границе раздела), то для увеличения поглощения интерфейсным слоем применяется метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Одним из возможных вариантов реализации метода МНПВО является изготовление из образца, имеющего большой коэффициент преломления, призмы, как показано на рис. 2.4 а. ИК излучение входит в образец под углом θ_{MIT} , претерпевает полное нарушенное внутреннее отражение, и выходит из другого торца призмы, создавая на поверхности эванесцентную волну. При этом интенсивность поглощения скрытым слоем пропорциональна числу проходов ИК излучения в призме. Этот же метод дает возможность изучать поверхностные слои с низким показателем преломления, поскольку эванесцентная волна проникает в эти слои, экспоненциально затухая вглубь слоя (отсюда понятие «нарушенное» отражение). Однако, недостатком этой геометрии является необходимость существенным проведения механической обработки образца, которая оказывает значительное влияние на состояние поверхности. Механическая обработка может приводить и к де-бондингу (расслоению) пластин, сращенных при низких температурах. Нами [135,136] предложен оригинальный метод измерения спектров МНПВО, основанный на применении элементов МНПВО,



Рис. 2.4. Геометрия эксперимента по многократному нарушенному полному внутреннему отражению: а)- призма МНПВО изготовлена из сращенных пластин Si; б)- Элементы МНПВО прижаты к сращенным пластинам. Дополнительно (стрелки красного цвета) показана геометрия однократного пропускания при наклонном падении.

специально изготовленных из КРС-5 (бром иодид таллия 42%TlBr/58%TlJ) в виде призм, как показано на рис. 2.46.

Призмы с углом в основании 62° (внутренний угол падения 38°), подверженные оптической полировке, прижаты к поверхности сращенных пластин кремния для достижения оптического контакта. ИК излучение входит в один из элементов, подвергается полному внутреннему отражению, проходя через образец, и выходит из другого элемента. Как и прежде, поглощение в скрытом слое многократно возрастает. Принципиальное преимущество этого метода заключается в отсутствии механических и химических воздействий на образец при изготовлении призмы из образца, в экспрессности такого метода. Метод позволяет оперативно менять число проходов ИК излучения через скрытую гетерограницу от 30 до 200 в зависимости от расстояния между элементами, а также исследовать различные области пластины. Важным преимуществом является и возможность изготовления призм из различных материалов (KRS5, ZnSe, Si, Ge и др.) и с различным углом в основании призмы, что, как будет показано ниже, может быть использовано для увеличения чувствительность метода МНПВО к химическим связям на границе раздела.

На рис. 2.5 представлен ИК спектр однократного пропускания в сравнении со спектром МНПВО кремниевых связанных пластин. Видно, что ИК спектр однократного пропускания содержит информацию об оптических фононах интерфейсного оксидного слоя (поглощение при 1000÷1200 см⁻¹), тогда как спектр МНПВО позволяет идентифицировать целый ряд химических групп на границе раздела [315]. Как было показано [137], в случае однократного пропускания ИК р-поляризованного излучения поглощение в трехслойной структуре (которой и является сращенная кремниевая пластина) может быть записано как:

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_p = \frac{2\pi d}{\lambda} \cdot \frac{1}{2\cos(\theta)} \left[\cos^2(\theta) \operatorname{Im}(\widetilde{\varepsilon}) + n^4 \sin^2(\theta) \operatorname{Im}\left(\frac{-1}{\widetilde{\varepsilon}}\right)\right]$$
(2.17)



Рис. 2.5. Спектры пропускания (вверху) и МНПВО кремниевой сращенной пластины.
где $\Delta I/I_0$ - поглощение, θ - внутренний угол, d и $\tilde{\varepsilon}$ -толщина и диэлектрическая проницаемость интерфейсного слоя. Выражение для поглощения разделяется на два члена- один, пропорциональный мнимой части $\tilde{\varepsilon}$ и другой- мнимой части -1/ё, которые описывают компоненты поглощения параллельно и Согласно поверхности, соответственно. уравнению (2.17)нормально поверхности, превышает компонента поглощения, нормальная К параллельную компоненту в число раз:

$$\frac{\Delta I_{\perp}}{\Delta I_{II}} = \frac{n^4 \sin^2(\theta)}{|\tilde{\varepsilon}^2| \cos^2(\theta)}$$
(2.18)

В случае однократного пропускания (ЕТ) внутренний угол θ не превышает значения *sin⁻¹*(1/n). Это означает, что для кремния (n_{Si}=3.42) угол (θ_{ET})_{max} \approx 17°. Для оксидного слоя на границе раздела двух пластин $|\tilde{\epsilon}|^{1/2} \approx 1.3$ [111] коэффицент, определенный из соотношения (2.2) для однократного пропускания, составляет величину ~7.5. В случае геометрии МНПВО внутренний угол в наших экспериментах составляет ~38°, что дает фактор увеличения поглощения *на один проход* ~50.

Отношение между чувствительностью геометрии МНПВО и однократного пропускания для компонент поглощения, перпендикулярных поверхности образца, составляет величину:

$$\left(\frac{\Delta I_{MIT}}{\Delta I_{ET}}\right)_{\perp} = N \frac{\sin^2 \theta_{MIT}}{\sin^2 \theta_{ET}} \frac{\cos \theta_{ET}}{\cos \theta_{MIT}}$$
(2.19)

где N – число проходов, θ_{MIT} и θ_{ET} – внутренние углы для геометрий МНПВО и ET (как изображено на рис. 2.4) В случае θ_{MIT} ~38° и θ_{ET} =16.3° для однократного пропускания под углом Брюстера фактор увеличения перпендикулярной компоненты поглощения ~5.4 на проход для МНПВО геометрии по сравнению с ET. Принимая во внимание, что число проходов, используемых в геометрии МНПВО, составляет величину 30÷200, оказывается, что чувствительность МНПВО геометрии на 2÷3 порядка превосходит чувствительность однократного пропускания по отношению к

перпендикулярному поглощению, поверхности. Именно поэтому ДЛЯ достижения максимальной чувствительности использовалась геометрия МНПВО и анализировалось р-поляризованное ИК излучение. Другой использования р-поляризации причиной является тот факт, что pполяризованный свет взаимодействует co связями, расположенными перпендикулярно границе раздела, которые наибольшим образом включены в механизм бондинга. Подробно механизм бондинга рассматривается в Главе 5. В этой же главе рассматриваются и некоторые методические вопросы, касающиеся методов химической активации поверхности.

- Определены оптимальные технологические режимы синтеза сверхрешеток GaAs/AlAs, GaSb/AlSb, гетероструктур InGaAs/AlGaAs и GeSi/Si с квантовыми точками, а также квантовых точек на основе материалов групп II-VI и IV-VI в органической матрице, сформированных по методу Лэнгмюра-Блоджетт. Определены структурные этих систем: толщины слоев и резкость гетерограниц сверхрешеток, размер, форма, слоевая плотность квантовых точек.
- 2. Описаны методические вопросы исследования низкоразмерных структур методами комбинационного рассеяния света и ИК спектроскопии. Показано, что применение методики многократного нарушенного полного внутреннего отражения дает увеличение чувствительности к поглощению на скрытой границе раздела кремниевых пластин на 2÷3 порядка.

Глава 3.

Фононы и плазмон-фононные моды в двумерных многослойных периодических структурах

В данной главе представлены результаты исследования колебательных свойств сверхрешеток GaAs/AlAs и GaSb/AlSb. Обсуждается модель диэлектрической функции, и проведены расчеты ИК спектров как длиннопериодных, так и короткопериодных СР. Представлены экспериментальные результаты исследования эффекта локализации оптических фононов в сверхрешетках GaAs/AlAs и GaSb/AlSb методами ИК спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Сообщается о наблюдении анизотропии оптических мод в структурах GaAs/AlAs, выращенных на поверхностях (001) и (311)А. Обнаружено расщепление локализованных поперечных оптических мод в (311)А-ориентированных сверхрешеток, свидетельствующее в пользу формирования GaAs массивов квантовых проволок на поверхности. В рамках модели диэлектрической функции рассматриваются плазмон-фононные моды легированных сверхрешетах GaAs/AlAs. Проводится анализ частот В связанных мод межподзонных и внутриподзонных колебаний и оптических фононов СР. Представлены результаты ИК экспериментов по обнаружению и изучению плазмон-фононных мод в легированных сверхрешетках GaAs/AlAs.

3.1. Диэлектрическая функция и спектр оптических фононов сверхрешеток GaAs/AlAs

В данном параграфе рассматривается макроскопическая теория диэлектрической функции для описания колебательного спектра СР без учета и с учетом эффекта локализации.

Сверхрешетка представляет собой анизотропный кристалл с осью параллельной направлению роста СР. Поэтому описание, справедливое для рассмотрения колебательных свойств одноосного кристалла, применимо и для сверхрешеток. Поскольку период сверхрешетки обычно на несколько порядков меньше длины волны ИК излучения, то СР рассматривают как эффективную среду, описываемую единой диэлектрической функцией, представляющей собой тензор. Простейшим способом для моделирования компонент тензора диэлектрической функции ε_x и ε_z является использование модели "объемной пленки", в которой утверждается, что слои материалов, составляющих СР сохраняют свои объемные свойства. В этом случае компоненты тензора є, и є, могут быть выражены через диэлектрические функции объемных материалов. Рассмотрим подход Аграновича и Кравцова [140]. Тензор диэлектрической функции сверхрешетки связывает макроскопические поля *D* и *E* соотношением

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$
(3.1)

Стандартные граничные условия требуют, чтобы $E_{x,y}$ и D_z были непрерывными в границах слоев СР. Более того, в длинноволновом пределе, (когда $d/\lambda \ll 1$, где d- толщина периода СР, а λ - длина волны ИК излучения в вакууме) средние значения компонент поля $\langle E_{x,y} \rangle$ и $\langle D_z \rangle$ остаются неизменными на толщине много большей толщины периода СР. С другой стороны, поля E_z и D_x не являются непрерывными на границе двух слоев. Поэтому для каждого *i*-ого слоя СР можно записать:

$$D_{xi} = \varepsilon_i \langle E_x \rangle$$

$$E_{zi} = \langle D_z \rangle / \varepsilon_i$$
(3.2)

Эти поля могут быть усреднены на толщинах слоев СР d_1 и d_2

$$114 D_x \rangle = (d_1 D_{x1} + d_2 D_{x2})/d$$
(3.3)

 $\langle E_z \rangle = (d_1 E_{z1} + d_2 E_{z2}) / d$

где $d = d_1 + d_2$ - период СР. Рассмотренные усредненные поля могут быть использованы для определения компонент диэлектрического тензора СР (3.1):

$$\varepsilon_{x} = \langle D_{x} \rangle / \langle E_{x} \rangle = (\varepsilon_{1}d_{1} + \varepsilon_{2}d_{2}) / d$$

$$\varepsilon_{z}^{-1} = \langle E_{z} \rangle / \langle D_{z} \rangle = (\varepsilon_{1}^{-1}d_{1} + \varepsilon_{2}^{-1}d_{2}) / d ,$$
(3.4)

а ε_1 и ε_2 -диэлектрические функции объемных материалов, удовлетворяющие соотношению $\varepsilon_{1,2}(\omega) = \varepsilon_{\infty 1,2} \left[\frac{\omega_{LO1,2}^2 - \omega^2}{\omega_{TO1,2}^2 - \omega^2} \right]$ в предположении нулевого затухания.

Диэлектрическая функция ε_x имеет полюса, когда ε_1 или ε_2 имеет полюс [57]. Полюс диэлектрической функции соответствует поперечным оптическим колебаниям. Функция ε_z имеет нули, когда ε_1 или ε_2 обращаются в нуль (на частотах продольных оптических колебаний). Нули ε_x и полюса ε_z появляются на частотах, отличных от объемных частот материалов, составляющих СР и зависят от соотношения толщин слоев СР.

Диэлектрическая функция СР с тонкими чередующимися слоями толщиной несколько моноатомных слоев не может быть представлена объемными параметрами, поскольку возникает ряд новых эффектов, таких как квантование спектра оптических фононов и электронного спектра, эффекты перемешивания атомов на границах раздела чередующихся слоев.

Как было отмечено в Главе 1, колебательный спектр короткопериодных СР существенно отличается от спектра длиннопериодных СР. Для СР GaAs/AlAs дисперсионные кривые оптических фононов GaAs и AlAs не перекрываются и фононы одного слоя не могут проникать в соседние слои. Таким образом, фононы, распространяющиеся в z- направлении (где zнаправление оси СР), оказываются локализованными в соответствующих слоях. При этом разрешены колебательные моды с волновым вектором, кратным целому числу *m*: $k = \frac{\pi m}{a(n+\delta)}$, где m = 1...n - номер колебательной моды, *n*- число монослоев в слое, *a*- постоянная решетки, $\delta = 0.8$ - величина проникновения колебательной моды в соседний слой, выраженная в единицах длин монослоев [1]. В ИК спектрах, как будет показано ниже, активны нечетные моды, имеющие отличный от нуля дипольный момент.

Диэлектрические функции короткопериодных СР с учетом локализации оптических фононов можно представить набором гармонических осцилляторов [63]:

$$\varepsilon_{x} = \varepsilon_{x\infty} \left(1 - \sum_{i}^{m} \frac{S_{ti}}{\omega^{2} - \omega_{ti}^{2} + i\omega\Gamma_{ti}} \right) \qquad \mathbf{M} \qquad \varepsilon_{z}^{-1} = \varepsilon_{z\infty}^{-1} \left(1 + \sum_{i}^{m} \frac{S_{li}}{\omega^{2} - \omega_{li}^{2} + i\omega\Gamma_{li}} \right) \quad (3.5)$$

где соответственно ω_{ti}, ω_{ti} - частоты поперечных и продольных локализованных колебательных мод, S_{ti} , S_{ti} - их силы осцилляторов, Γ_{ti} и Γ_{ti} - их параметры затухания, *m* - число локализованных мод в СР. Суммирование выполняется по всем нечетным модам для обоих слоев СР. Согласно работе [63] сила осцилляторов продольных и поперечных колебательных мод может быть выражена как:

где d_s - толщина соответствующего слоя СР, d - период СР, $\frac{1}{\varepsilon_{zz}^{00}} = \frac{d_1/\varepsilon_1^{00} + d_2/\varepsilon_2^{00}}{d}$

и $\varepsilon_{xx}^{00} = \frac{d_1 \varepsilon_1^{00} + d_2 \varepsilon_2^{00}}{d}$ - усредненные высокочастотные диэлектрические функции, ε_i^{00} -высокочастотные диэлектрические функции материалов, составляющих CP. Соотношения (3.6) справедливы только для нечетных локализованных мод, обладающих отличным от нуля дипольным моментом, для четных оптических мод S_{ti} и S_{ti} равны нулю. Таким образом, в ИК спектрах возможно наблюдение лишь нечетных локализованных мод. Рассмотрим поведение спектра оптических фононов в СР с изменением направления волнового вектора. Уравнение распространения в такой анизотропной среде для р-поляризованного излучения, вектор электрического поля которого перпендикулярен плоскости слоев СР, можно записать как [58]:

$$q_x^2 / \varepsilon_z + q_z^2 / \varepsilon_x = \omega^2 / c^2$$
(3.7)

где q_x, q_z - волновые вектора, направленные соответственно вдоль плоскости слоев и вдоль оси СР, *с*- скорость света в вакууме. Исключая эффект запаздывания, т. е. $c \to \infty$, уравнение (3.7) для фононов, распространяющихся в направлении, составляющем угол θ с осью *z*, принимает вид:

$$\varepsilon_z / \varepsilon_x = -tg^2 \theta \tag{3.8}$$

Поперечные фононы, имеющие вектор поляризации, направленный вдоль плоскости слоев СР, будем называть s- поляризованными, a TO фононы, вектор поляризации которых перпендикулярен плоскости слоев СР- рполяризованными. Очевидно, что в случае, когда вектор поляризации фононов направлен параллельно оси СР, фононы обладают угловой дисперсией. Таким образом, частоты продольных и р-поляризованных поперечных оптических фононов зависят от направления распространения.

Аналогично для s-поляризованного света уравнение распространения можно записать [58]:

$$(q_x^2 + q_z^2) = \omega^2 / c^2$$
(3.9)

Без учета эффекта запаздывания правая часть уравнения (3.9) равна нулю, поэтому

$$1/\varepsilon_x = 0 \tag{3.10}$$

Полюс ε_x наблюдается на частотах поперечных оптических колебаний, поэтому частоты s-поляризованных TO фононов не зависят от направления распространения. Выражения (3.8) и (3.10) описывают угловую дисперсию оптических мод в сверхрешетках GaAs/AlAs [59]. Диэлектрическая модель оптических колебательных мод позволяет получить и аналитические

выражения для угловой дисперсии колебательных мод сверхрешеток GaAs/AlAs [60]. Пример расчета угловой дисперсии оптических мод для CP (GaAs)₅/(AlAs)₅, выполненный в рамках этой модели, приведен на рис. 3.1. Как следует из соотношения (3.10), s-поляризованные фононы не обладают угловой дисперсией и, более того, не вносят вклад в диэлектрическую функцию вследствие нулевого дипольного момента этих мод. При нормальном падении света на образец частоты s-поляризованных фононов совпадают с частотами p-поляризованных фононов.

В диапазоне $0 < \theta < \pi/2$ частоты нечетных мод сильно зависят от угла распространения фононов. Кроме того, поведение частот локализованных мод случае деталей диэлектрической функции [39]. В CP зависит от $(GaAs)_{5}/(AlAs)_{5}$ с идеальными границами раздела частота LO₁ моды уменьшается с увеличением угла, приближаясь к значению LO₃ моды, а частоты TO₁ мод увеличиваются, стремясь к частотам LO мод. Когда частота LO1 локализованной моды становится сравнимой с частотой LO3 мод. эти моды взаимодействуют, что приводит к сложному виду угловой зависимости. В указанном диапазоне углов эти моды как для GaAs, так и для AlAs, имеют смешанный характер. Для р-поляризованных поперечных оптических мод сильная угловая зависимость наблюдается только для первой локализованной поскольку дипольный момент первой моды максимальный. С моды. увеличением номера моды дипольный момент моды уменьшается пропорционально квадрату ее номера, поэтому старшие колебательные моды не обладают заметной угловой зависимостью. При $\theta = 90^{\circ}$ локализованные моды имеют направление волнового вектора вдоль слоев СР и являются по существу интерфейсными фононами.

Расчеты частот оптических колебательных мод сверхрешеток GaAs/AlAs, выполненные в рамках макроскопической модели диэлектрической функции хорошо соответствуют данным микроскопических расчетов [14,15], что оправдывает применение макроскопической модели для



Рис. 3.1. Рассчитанные частоты локализованных оптических мод сверхрешетки СР (GaAs)₅/(AlAs)₅.

анализа экспериментальных данных.

3.2 Исследование колебательного спектра сверхрешеток GaAs/AlAs.

В данном параграфе представлены экспериментальные данные исследования ИК спектров отражения длинно- и короткопериодных СР GaAs/AlAs. Анализ полученных результатов в сравнении с расчетами позволил изучить эффект локализации оптических фононов в слоях СР GaAs/AlAs, получить дисперсии оптических фононов в GaAs и AlAs.

Длиннопериодные сверхрешетки

Основные результаты по исследованию фононного спектра СР были получены методом комбинационного рассеяния света. Широкий обзор литературы по этой теме представлен в книге М. Кардоны [1]. Правилами отбора в спектрах комбинационного рассеяния СР GaAs/AlAs, выращенных в направлении (100), разрешены лишь LO фононы, в то время как в ИК спектрах активны как TO, так и LO колебания. Поэтому применение ИК спектроскопии для изучения колебательного спектра сверхрешеток является оправданным и эффективным.

Типичные спектры отражения СР (GaAs)₃₀(AlAs)₃₀*30, измеренные нами при нормальном и наклонном падении (угол наклона падающего света по отношению к оси СР составлял $\varphi \approx 77^{\circ}$) в р-поляризованном свете представлены на рис. 3.2. Области сильного отражения в диапазоне частот $270 \div 300 \text{ см}^{-1}$ и $360 \div 410 \text{ см}^{-1}$ соответствуют полосам "остаточных лучей" в GaAs и AlAs. В спектрах на частотах 272 и 363 см^{-1} наблюдаются особенности, связанные с резонансным поглощением света на ТО фононах соответственно GaAs и AlAs. Значительная величина отражения в области полосы "остаточных лучей" (свыше 80 %) свидетельствует о высоком



Рис. 3.2. Экспериментальные и рассчитанные (соответственно сплошные и пунктирные кривые) ИК спектры отражения СР (GaAs)₃₀(AlAs)₃₀*30, записанные при нормальном (θ =15°) и наклонном падении (θ =77°) в р-поляризованном свете.

Таблица 3.1 Параметры наилучшей подгонки рассчитанных спектров СР (GaAs)₃₀/(AlAs)₃₀ к экспериментальным.

материал	GaAs	AlAs
параметр		
$\omega_{\rm TO}, {\rm cm}^{-1}$	268	358.5
\sqrt{S} , cm $^{-1}$	375	500
$\omega_{\rm LO}, {\rm cm}^{-1}$	291	398.3
γ, cm ⁻¹	3	3.5
3	10.89	8.2

кристаллическом качестве исследуемой СР. В спектрах р-поляризации тонких пленок вследствие эффекта Берремана [125] дополнительно наблюдается резонанс поглощения света на частотах LO фононов. Максимум отражения, наблюдаемый на частоте 402 см⁻¹, соответствует поглощению света на LO колебаниях кристаллической решетки AlAs. Колебательная мода, связанная с LO фононом GaAs, не проявляется в спектрах вследствие сильного отражения Используя диэлектрические ОТ подложки. функции, описываемые выражениями (3.4) для длиннопериодных СР, был рассчитан коэффициент отражения этой СР (рис. 3.2) с параметрами, позволяющими получить наилучшее согласие теории и эксперимента (Таблице 3.1). Полученные в качестве параметров частоты ТО и LO фононов, диэлектрические постоянные GaAs и AlAs хорошо согласуются с известными данными [1,141].

Короткопериодные сверхрешетки

При описании оптических свойств короткопериодных СР необходимо учитывать эффекты локализации оптических фононов в слоях СР, а фононный спектр таких СР рассматривать, как дискретный. При этом разрешены колебательные моды с волновыми числами, кратными π/d , где d - толщина слоя СР.

Как и в случае длиннопериодных СР, поперечные оптические моды, короткопериодных СР, локализованные отвечают В слоях полюсам диэлектрической функции (уравнения 3.5), поэтому наблюдение **E**_r локализованных ТО мод возможно в s-поляризованном свете, когда вектор электрического поля света направлен вдоль слоев СР. Из анализа соотношений (3.5) следует, что локализованные LO колебания соответствуют нулям є, и наблюдение этих мод возможно в р-поляризованном свете, когда вектор электрического поля света перпендикулярен плоскости слоев СР. При этом наблюдается резонансное поглощение света на частотах LO колебаний. Эффект локализации LO фононов, как и в случае TO фононов, приводит к смещению фундаментальной моды (LO₁ или TO₁) в область низких частот относительно соответствующих значений частот длиннопериодных СР. Кроме того, оказывается возможным наблюдение в ИК спектрах старших нечетных локализованных мод (с квантовым числом больше единицы).

В наших работах [40, 142-150] был впервые обнаружен и исследован эффект локализации поперечных и продольных оптических фононов в слоях СР GaAs и AlAs по ИК спектрах отражения.

На рис. 3.3 приведены ИК спектры отражения СР (GaAs)₈/(AlAs)₃ (кратко 8/3), записанные в s- и p-поляризованном свете при температуре 80К. В ИК спектре, записанном в s –поляризованном свете, наблюдается две линии на частотах 269 и 360 см⁻¹, соответствующие первым поперечным локализованным модам (TO₁) в слоях GaAs и AlAs. В спектре p-поляризации наряду с поперечными модами наблюдаются линии, обусловленные LO колебаниями. На частоте 291 см⁻¹ наблюдается первая локализованная продольная оптическая мода (LO₁) GaAs, а на частотах 396.4 и 389.5 см⁻¹ наблюдаются первая и третья локализованные моды (LO₁ и LO₃) AlAs.

В ИК спектрах, записанных в условиях нормального падения, нам удалось впервые наблюдать серию ТО мод, локализованных в слоях GaAs и AlAs. На рис. 3.4a и 3.4б представлены спектры ИК отражения CP с различной толщиной слоев в области частот ТО фононов GaAs и AlAs. Как видно из рис.2.4a и б, наблюдается ступенчатая спектральная зависимость отражения CP, которая обусловлена локализацией ТО фононов. Локализованные колебательные моды GaAs и AlAs, наблюдаемые в спектрах отражения, обозначены стрелками.

Частоты наблюдаемых мод определены нами с высокой точностью по спектрам производной отражения dR/dv (рис. 3.4а и 3.4б). Минимумы производной соответствуют локализованным ТО модам GaAs и AlAs, однако



Рис. 3.3. ИК спектры отражения СР (GaAs)₈/(AlAs)₃, записанные в s и р-поляризованном свете при температуре 80К. Структуры выращены на легированных подложках GaAs. Рассчитанные спектры показаны пунктирной линией.



Рис. 3.4. ИК спектры отражения и производные спектров отражения для СР 10/10 в области частот поперечных оптических фононов GaAs (а) и AlAs (б). в)- Спектры производной ИК отражения 1)- монокристаллической пленкой GaAs (d=1.7 мкм), 2)- СР 30/30, 3)- 17/17, 4)- 14/10, 5)- 10/10. Структуры выращены на полуизолирующих подложках GaAs.

точное значение частот ТО локализованных мод может быть определено из подгонки расчетных спектров к экспериментальным.

На рис. 3.4в представлены производные спектров ИК отражения СР с составляющих CP. С различной толщиной слоев, ростом номера локализованной моды происходит уменьшение интенсивности локализованных мод в спектрах производной отражения, поскольку с ростом номера локализованной моды уменьшается ее дипольный момент. При этом в спектрах отражения CP 14/10, 30/30, 10/10 наблюдается ЛО пяти локализованных мод. В СР 10/10 (пятая мода не представлена на рисунке) наблюдаются все возможные нечетные локализованные моды, что свидетельствует о высоком кристаллическом качестве СР. С ростом толщины слоев GaAs частоты первых локализованных мод TO₁ стремятся к значению ТО фонона к объемном кристалле GaAs. Кривая 1 на рис. 3.4в соответствует спектру производной отражения пленки GaAs толщиной 1.7 мкм, а положение минимума производной близко к значению объемного TO фонона GaAs.

В ИК спектрах отражения, записанных в р-поляризованном свете, нам впервые удалось наблюдать линии, свидетельствующие о локализации LO фононов в слоях GaAs и AlAs. ИК спектры отражения для ряда CP GaAs/AlAs с различной толщиной слоев, записанные в этих условиях, представлены на рис. 3.5. Из рисунка видно, что с уменьшением толщины слоя частота первых локализованных LO мод, как и в случае TO мод, наблюдаемых в нормальном падении, уменьшается от значения частоты объемных LO фононов GaAs (295 см⁻¹) и AlAs (405 см⁻¹) для длиннопериодных CP до частоты 288 см⁻¹ для первой локализованной LO моды в слоях GaAs в CP 5/5 и до значения 392 см⁻¹ для первой локализованной моды в слоях AlAs в CP 25/2.

Для определения частот локализованных LO и TO мод нами был проведен расчет ИК спектров отражения и спектральных зависимостей производной отражения CP (по модели, описанной в § 2.4) и их сравнение с экспериментальными данными. При этом использовались компоненты



Рис. 3.5. ИК спектры отражения СР GaAs/AlAs с различной толщиной слоев, в области LO фононов GaAs (а) и AlAs (б), записанные под углом падения света 70° к нормали образца в р-поляризованном свете при T=4K. Сплошными и пунктирными вертикальными линиями показаны соответсвенно локализованные LO₁ и LO₃ моды, вертикальными стрелками- объемные значения LO фононов в GaAs и AlAs.

диэлектрической функции, учитывающие эффект локализации фононов (3.5). Величина волнового вектора, соответствующего каждой нечетной *m*-ой локализованной моде, определялась из соотношения $k_m = \frac{\pi m}{a(n+\delta)}$, где *i* номер локализованной моды, *n* - число монослоев в соответствующем слое, *a* - постоянная кристаллической решетки этого слоя. Величина проникновения локализованного колебания GaAs в соседние слои AlAs использовалась равной $\delta = 0.8$ [1].

Из анализа комплексной дисперсионной зависимости GaAs [17], глубина проникновения колебаний AlAs в GaAs менее 0.1 нм ($(Im(k))^{-1} < 0.1 hm$), поэтому параметр, описывающий проникновение колебаний AlAs в GaAs принимался равным $\delta = 0$.

Справедливость выбора величины глубины проникновения локализованных мод в соседние слои подтверждают и наши эксперименты по исследованию эффекта локализации поперечных оптических фононов в слоях GaAs, разделенных ультратонкими барьерами $Al_xGa_{1-x}As$ [151]. Нами было показано, что слой AlAs толщиной в 1 монослой является барьером для фононов GaAs, а слой $Al_xGa_{1-x}As$ с x< 0.5 является проникающим. Для более детального анализа необходим строгий расчет частот колебательных мод с учетом атомарной структуры всей СР. Такой расчет был проведен нами для структур с ультра-тонкими слоями $Al_xGa_{1-x}As$ [40,303,329].

Используя значения частот локализованных мод GaAs и AlAs и соответствующие им значения волновых векторов, были определены дисперсионные зависимости TO и LO фононов в GaAs и AlAs (рис. 3.6). Дисперсионная зависимость TO и LO фононов в GaAs, построенная нами в результате анализа спектров ИК отражения, хорошо соответствует теории [152] (кривая 4) и экспериментальным данным, полученным методами КРС [22] и нейтронного рассеяния [153, 154].



Рис. 3.6. Дисперсия ТО и LO фононов в GaAs и AlAs. Наши данные, полученные из анализа ИК спектров, данные нейтронного рассеяния [153,154] показаны соответственно закрытыми и открытыми кружками. Данные КРС [22] показаны звездочками, [7,8]-крестиками, данные КРС [20,21], полученные для длиннопериодных СР - ромбами, квадратами и треугольниками. Сплошными линиями представлены результаты микроскопического расчета дисперсии оптических фононов в GaAs и AlAs, проведенного из первых принципов [6].

Особенно важным представляется определение дисперсии ТО фононов AlAs, поскольку экспериментальные данные по дисперсии оптических фононов AlAs до настоящего времени остаются весьма скудными. Это связано с тем, что метод нейтронного рассеяния, традиционно используемый для определения дисперсии фононов, не применим для AlAs, поскольку кристалл AlAs нестабилен при нормальных условиях, а получение массивных кристаллов AlAs не представляется возможным. Более того, наблюдение ТО фононов в CP GaAs/AlAs, выращенных в направлении (001), запрещено в КРС правилами отбора. Нам известна единственная работа по определению дисперсии ТО фононов в AlAs по спектрам КРС ультра-тонких СР, измеренным в условиях частичного снятия этого запрета [20]. Однако, результаты данной работы не воспроизведены до настоящего времени другими авторами. Кроме того, существовали разногласия в определении дисперсии в рамках различных теоретических моделях. Так, например, дисперсионные зависимости, рассчитанные с учетом ковалентного характера межатомных связей [293] и с учетом ковалентного и металлического [12], качественно отличаются друг от друга.

Как видно из рис. 3.6, наши данные по дисперсии LO фононов в AlAs хорошо соответствуют результатам экспериментов ПО КРС [7,8]И согласуются с теоретическими расчетами, выполненными в рамках модели зарядовой связи (Bond Charge Model) [12], а также с микроскопическими расчетами [6], выполненными из первых принципов, но значительно отличаются от данных по дисперсии как LO, так и TO фононов, сообщаемых в работе [20]. Отличие полученных нами данных от результатов [20] объясняется размытостью гетерограниц СР. Известно [39], что дисперсия ТО фононов, полученная с помощью КРС сверхрешетками с неидеальными границами, оказывается недооценена по частоте, а дисперсия LO фононов переоценена. С ростом значения волнового вектора это отличие возрастает, что и наблюдается на рис. 3.6 для данных [20,21]. Дисперсия LO фононов в AlAs, полученная нами, согласуются с данными работы [7,8], авторы которой намеренно изучали СР с минимальной шероховатостью гетерограниц.

Таким образом, методом ИК спектроскопии исследован спектр оптических колебаний СР GaAs/AlAs. В спектрах ИК отражения обнаружены особенности, обусловленные локализацией поперечных оптических фононов GaAs и AlAs в тонких слоях сверхрешеток GaAs/AlAs. На основе анализа ИК спектров отражения СР определена дисперсию оптических фононов в материалах, составляющих СР, причем дисперсия ТО фононов в AlAs определена впервые. Наблюдается хорошее согласие дисперсионных зависимостей LO и TO фононов GaAs и LO фононов в AlAs, полученных методами ИК спектроскопии, КРС и нейтронного рассеяния.

3.2.3. Анизотропия оптических фононов планарных сверхрешеток GaAs/AlAs

К моменту начала данной работы единственным методом изучения анизотропии оптических фононов В CP GaAs/AlAs являлось КРС [28,61,62,155,327]. Эксперименты по КРС выполнялись либо в геометрии обратного рассеяния от торцевых граней СР [28,61,62], либо в геометрии рассеяния вперед и в квази-обратном рассеянии при падении света под углом Брюстера [155]. Как уже отмечалось, в спектрах КРС СР GaAs/AlAs, выращенных в направлении (100), наблюдение поперечных оптических колебаний в обратном рассеянии запрещено правилами отбора [61]. Поэтому наиболее полно в литературе представлены экспериментальные результаты по изучению анизотропии продольных оптических фононов.

В отличие от метода КРС, ИК спектроскопия предоставляет возможность изучения анизотропии как продольных, так и поперечных оптических фононов сверхрешеток. Для исследования анизотропии колебательных мод необходимо иметь возможность изменять величину компоненты волнового вектора вдоль плоскости слоев СР. Существует, по крайней мере, две экспериментальные возможности обеспечения компоненты волнового вектора вдоль плоскости слоев СР с помощью ИК спектроскопии: использование наклонного падения света на образец и применение внешних элементов- дифракционных решеток либо призм. Нами использовались оба экспериментальных метода изучения анизотропии фононного спектра СР [147,150,156,157]. Рассмотрим подробнее каждый из этих вариантов.

3.2.3.1. Анизотропия поперечных оптических фононов планарных сверхрешеток GaAs/AlAs: случай наклонного падения света

В настоящем разделе представлены результаты исследования анизотропии поперечных оптических фононов GaAs и AlAs в сверхрешетках GaAs/AlAs, полученные нами методом ИК спектроскопии [147,150]. Наиболее ярким проявлением анизотропии поперечных оптических фононов является расщепление первой (фундаментальной) локализованной ТО моды на две моды с различным направлением вектора поляризации. Колебательная мода с вектором поляризации, направленным вдоль плоскости слоев СР, не зависит от угла распространения фононов и в литературе обычно называется sполяризованной; *р*-поляризованная мода, вектор поляризации которой направлен нормально плоскости слоев СР, обладает сильной угловой дисперсией. Частоты старших *р*-поляризованных мод практически не изменяются с увеличением угла распространения (угол отсчитывается от нормали к плоскости слоев), поскольку с ростом номера локализованной уменьшается ее дипольный момент, моды резко ответственный за анизотропию этой моды. Поэтому частоты старших s- и p- поляризованных мод оказываются вырожденными.

Для исследования анизотропии поперечных оптических фононов были записаны ИК спектры отражения СР GaAs/AlAs в области частот ТО фононов

GaAs и AlAs при угле падения света на образец $\theta = 10$ и 70°. Разрешение составляло 0.5 см⁻¹ по всему спектральному диапазону. Для определения частот колебательных мод с высокой точностью анализировались производные спектров отражения. Типичные спектры производной отражения СР (GaAs)₁₀/(AlAs)₁₀ представлены на рис. 3.7. В спектрах производной отражения, записанных при нормальном падении (0=10°) наблюдаются соответствующие локализованным отчетливые линии, TO_{s1} фононам, распространяющимся нормально слоям CP c вектором поляризации, направленным вдоль слоев (рис. 3.7). При наклонном падении света ($\theta = 70^{\circ}$) добавляется вклад ТО фононов, распространяющихся вдоль плоскости слоев СР с вектором поляризации, направленным нормально слоям (ТО_{рі} моды). Так как частоты TO_{s1} и TO_{p1} различны, в спектрах производной, записанных при $\theta = 70^{\circ}$, наблюдается расщепление линии TO₁ фонона на две моды (рис. 3.7).

Для определения частот локализованных мод была выполнена подгонка теоретических спектров к экспериментальным. Теоретические спектры были рассчитаны по формулам для коэффициента отражения анизотропной слоистой структуры, нанесенной на изотропную подложку [134]. Значения частот мод, полученные из подгонки, приведены на рис. 3.7 стрелками. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных данных.

Таким образом, нами обнаружено расщепление первой ТО колебательной моды GaAs и AlAs на две с различным направлением вектора поляризации относительно плоскости слоев, что свидетельствует об анизотропии поперечных оптических фононов GaAs и AlAs в сверхрешетках GaAs/AlAs.



Рис. 3.7. Спектры производной отражения СР GaAs/AlAs 10/10, записанные в диапазоне оптических фононов a)- GaAs и б)- AlAs при нормальном (пунктирные линии) и наклонном падении в p-поляризованном свете (сплошные линии) в диапазоне оптических фононов GaAs (a)и AlAs (б) при T=4.2 К.

3.2.3.2. Анизотропия поперечных оптических фононов планарных сверхрешеток GaAs/AlAs: применение дифракционной решетки

Как было показано нами в работах [156,157], прямое возбуждение интерфейсных фононов в сверхрешетках и их наблюдение в ИК спектрах отражения оказывается возможным и при использовании дифракционной решетки. нанесенной на поверхность структуры. Для возбуждения интерфейсных фононов на поверхности гетероструктуры формируется металлическая дифракционная решетка с периодом $d < \lambda$, где λ - длина электромагнитной волны. Для достижения наиболее эффективной связи решетка располагается на расстоянии $L \ll \lambda$ от исследуемых слоев. Такая методика традиционно используется при изучении электронных свойств двумерных систем [158]. Внешняя плоская электромагнитная волна, падающая нормально на поверхность гетероструктуры с дифракционной решеткой, возбуждает 2D плазмоны в гетероструктуре с волновыми векторами $k_i = 2\pi i/d$, (*i* = 1, 2, 3,...). В наших экспериментах дополнительный волновой вектор фононов в плоскости слоев обеспечивался дифракционной решеткой, нанесенной непосредственно на поверхность СР. Дифракционная решетка формировалась с помощью вакуумного напыления серебра с последующей стандартной процедурой фотолитографии и ионного травления. Дифракционная решетка модулирует ИК излучение вблизи поверхности образца, обеспечивая компоненту электрического поля перпендикулярно плоскости слоев. Это позволяет изучать возбуждения, распространяющиеся в плоскости слоев с волновым вектором [159]

$$q_x = \frac{\omega}{c}\sin\varphi + \frac{2\pi}{a}n, \qquad (3.11)$$

где φ - угол падения света на образец, *a* - период дифракционной решетки, *n* - целое число. Распространение колебательных мод в сверхрешетке может быть описано в длинноволновом приближении, поскольку величина волнового

вектора $q = (q_x^2 + q_z^2)^{1/2}$ мала по сравнению с зоной Бриллюэна сверхрешетки. Сама СР рассматривается как анизотропная среда, описываемая двумя компонентами тензора диэлектрической функции ε_{xx} и ε_{zz} . Для рполяризованного света, распространяющегося в плоскости x-z, решение волнового уравнения дает [57]

$$q_z^2 = \varepsilon_{xx}(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{\varepsilon_{xx}(\omega)}{\varepsilon_{zz}(\omega)} q_x^2, \qquad (3.12)$$

где знак при q_z^2 определяет либо распространение, либо полное отражение. В экспериментах по отражению прошедшая волна образуется, если $q_z^2 > 0$ и может проявляться в виде отчетливого минимума в ИК спектре [57].

На рис. 3.8 показано изображение поперечного среза исследуемого образца. СР представляла собой последовательность из 8 периодов $(GaAs)_5/(AlAs)_7$ и была выращена на легированной подложке GaAs $(N_{Si} = 1 10^{18} \text{ cm}^{-3})$, покрытой нелегированным буфером GaAs толщиной 1 мкм.

На рис. 3.9 представлены экспериментальные ИК спектры отражения структур без дифракционной решетки и с решеткой с периодом 2÷20 мкм, записанные в диапазоне частот LO фононов GaAs (рис. 3.9а) и TO фононов AlAs (рис. 3.9б). В структурах без дифракционной решетки, т.е. при малых величинах q_x , наблюдаются линии, соответствующие частотам первых (фундаментальных) локализованных мод LO₁ (рис. 3.9а) и TO₁ (не показана на рисунке). Эти частоты хорошо соответствуют значениям, определенным из объемной дисперсии оптических фононов для эффективных волновых векторов $k_x = \frac{\pi}{(n_0 + \delta)}m$. В ИК спектрах исследуемых образцов (здесь и далее) присутствие старших локализованных мод ($m \ge 3$) не было обнаружено. Из рис. 3.9а видно, что частота LO₁ фонона GaAs уменьшается, а частота TO₁ фонона AlAs увеличивается с уменьшением периода решетки a, т.е. с увеличением компоненты волнового вектора q_x . Заметим, что TO₁ и LO₁ моды



Рис. 3.8. Схематичное изображение поперечного среза СР $(GaAs)_5(AlAs)_7$ с дифракционной решеткой периода *а* и шириной *t*. φ - угол падения света на образец, Θ - внутренний угол. Подложка GaAs ошлифована на клин для устранения интерференции Фабри-Перо в структуре.



Рис. 3.9. ИК спектры отражения сверхрешетки (GaAs)₅(AlAs)₇, измеренные в частотном диапазоне а)- LO колебаний GaAs и б) TO колебаний AlAs при T=9 К в р-поляризованном свете 1)- без дифракционной решетки и с решеткой периода 2)- 20 мкм, 3)- 6 мкм, 4)- 2 мкм. Вертикальные стрелки указывают положение частот фононов.

соответственно для GaAs и AlAs не наблюдались при больших величинах q_x . Это связано с тем, что эти моды имеют четную четность, поскольку толщина слоя GaAs меньше, чем AlAs, а в ИК спектрах возможно наблюдение мод с антисимметричным потенциалом относительно центра слоев (рис. 1.6). Буферный слой GaAs, толщина которого значительна, не влияет на ИК спектры в этом спектральном диапазоне, поскольку его LO интерфейсная мода не активна в ИК отражении.

Экспериментально полученная дисперсия локализованных мод в плоскости слоев короткопериодных СР GaAs/AlAs представлена на рис. 3.10. Экспериментальные значения частот локализованных мод находятся в разрешенном интервале для фононов в сверхрешетках, который задается выражением (3.12). Соотношение (3.12), зависящее от волновых векторов q_x и q_z , определяет 4 частоты, которые формируют две разрешенных зоны, соответствующие предельным случаям $q_z = \pi/d$ и $q_z = 0$. Из рис. 3.10 видно, что хотя исследуемые структуры и состоят из 8 периодов, они могут быть описаны как СР. Для малых значений q_x экспериментально определенные значения частот находятся вблизи предельного случая $q_z = \frac{\pi}{d}$. Увеличение q_x сопровождается уменьшением компоненты q_z для GaAs-подобного LO₁ фонона и AlAs-подобного TO₁ фонона. Это означает, что волновой вектор q становится все больше отклонен от оси роста x (рис. 3.10).

Следует отметить, что получение угловой дисперсии сверхрешеточных мод невозможно лишь по данным ИК экспериментов в отличие от экспериментов по КРС с использованием микрозонда [62,160]. В экспериментах по КРС q, или Θ задается геометрией рассеяния, в то время как ИК спектроскопия дает возможность фиксировать только q_x (ур-ие 3.11). Согласно уравнению (3.12) компонента q_z , и, таким образом, q зависят от компонент тензора диэлектрической функции ε_{xx} и ε_{zz} , которые определяют



Рис. 3.10. Экспериментальная дисперсия локализованных оптических мод в СР (GaAs)₅(AlAs)₇ (заполненные кружки). Пунктирные линии и точки ограничивают полосы частот, соответствующие значениям волновых векторов СР $q_z = 0$ и $q_z = \pi/d$, соответственно, (ур-ие. 3.12), где *d* - период СР. Объемные LO и TO частоты GaAs и AlAs взяты как 272 и 295 см⁻¹ и 362 и 404 см⁻¹, соответственно. Дисперсия света в вакууме $\omega = q \cdot c$ показана практически прямой линией.

частоты локализованных ($\Theta = 0^{\circ}$) и интерфейсных $\Theta = 90^{\circ}$ мод, т.е для определения угла Θ эти частоты должны быть заранее известны. Для КРС ситуация совершенно другая, поскольку частоты возбуждения лежат в оптическом диапазоне. В этом случае, преломление падающего излучения определяется бездисперсионным коэффициентом преломления, а направление вектора *q* однозначно задается геометрией рассеяния. Для ИК отражения компонента *q_z* может быть рассчитана, если частоты локализованных и интерфейсных мод, входящих в ε_{xx} и ε_{zz} , известны. Поэтому, чтобы определить угловую дисперсию колебательных мод СР из измерений ИК спектров отражения, требуются дополнительные экспериментальные данные, например, по спектроскопии КРС.

3.3. Локализация оптических фононов в сверхрешетках GaSb/AlSb

В отличие от CP GaAs/AlAs сверхрешетки GaSb/AlSb характеризуются значительным рассогласованием параметров решеток GaSb и AlSb (0.65%) и классифицируются как сверхрешетки с напряженными слоями. Интерес к ним приборов обусловлен возможностью создания на ИХ основе ЛЛЯ оптоэлектроники, таких как лазерных диодов [161] и инжекционных лазеров [162]. В потенциальных приборах для оптоэлектроники знание фононного спектра представляется исключительно важным, поскольку фононы влияют на скорость релаксации носителей заряда. Вместе с тем, колебательный спектр CP GaSb/AlSb остается малоизученным.

Как и в случае сверхрешеток GaAs/AlAs, массы катионов в слоях CP GaSb/AlSb значительно различаются. Вследствие этого оптические колебания кристаллической решетки оказываются локализованными в соответствующих слоях. Поскольку кристаллы GaSb и AlSb, как и GaAs и AlAs, имеют симметрию типа цинковой обманки, то и правила отбора для CP GaSb/AlSb те же, что и для CP GaAs/AlAs: в ИК спектрах разрешены как поперечные

оптические (ТО), так и продольные оптические (LO) фононы, а КРС позволяет наблюдать лишь продольные оптические колебания. К моменту написания данной работы было опубликовано лишь несколько работ по изучению колебательного спектра сверхрешеток GaSb/AlSb методом комбинационного рассеяния света [26,27,44,163] и ИК спектроскопии [164]. Авторам известен лишь единственный результат по наблюдению оптических фононов GaSb и AlSb в спектрах ИК отражения длиннопериодных СР GaSb/AlSb [165], в которых эффект локализации оптических фононов в слоях сверхрешеток не проявлялся.

Нами был впервые систематически изучен эффект локализации оптических фононов в слоях короткопериодных СР GaSb/AlSb (подробное описание структур дано в Главе 2) методами ИК спектроскопии и КРС [166-168, 294].

В ИФП СО РАН с помощью технологии МЛЭ были сформированы СР GaSb/AlSb с высоким кристаллическим качеством. Периодичность И однородность толщины слоев таких СР сохраняется вплоть до ультратонких сверхрешеток с толщинами слоев 2 монослоя. ВРЭМ изображения исследованных в настоящей работе СР GaSb/AlSb с различной толщиной слоев показаны на рис. 3.11. По данным ВРЭМ средняя толщина периода образцов близка к номинальной и для образца (GaSb)₁₀/AlSb)₁₀ (сокращенно 10/10) составляет 23.4 монослоя, для 15/15 - 31 МС, а толщина периода образца 7/7 и 4/4 соответствует номинальной. Перемешивание атомов вблизи гетерограниц наблюдается в узком интервале 1÷2 МС. Как видно из рисунка, напряжения приводят к возникновению дислокаций несоответствия.

Спектроскопия КРС также была использована нами для контроля среднего периода СР. По частотам дублетов свернутых акустических фононов, наблюдаемых в спектрах (рис. 3.12), используя соотношение (1.23), были рассчитаны средние значения периода СР, представленные на рис. 3.12. Параметры для GaSb и AlSb, используемые в расчете, были взяты из [141].



Рис. 3.11. Изображения ВРЭМ образцов 653 (15/15) (а) и 654 (10/10) (б), 7/7 (в), 4/4 (г). Темные области соответствуют слоям GaSb, светлые-AlSb.



Рис. 3.12. Спектры КРС свернутыми акустическими фононами в СР GaSb/AlSb. Номинальные и рассчитанные (в скобках) толщины слоев приведены на рисунке.
Как видно из рисунка, данные по КРС и электронной микроскопии хорошо согласуются.

Эффект локализации оптических фононов в слоях короткопериодных $CP (GaSb)_n/(AlSb)_n$ был впервые обнаружен нами по ИК спектрам отражения. Ha рис. 3.13 ИК спектры представлены отражения сверхрешеток $(GaSb)_n/(AlSb)_n$ записанные в области частот собственных колебаний кристаллической решетки GaSb, в условиях наклонного падения, в рполяризованном свете. В ИК спектрах наблюдаются особенности. соответствующие первым нечетным локализованным LO₁ и TO₁ модам слоя GaSb. Положение стрелок соответствует значениям частот оптических колебательных мод, которые определялись из подгонки рассчитанных спектров отражения к экспериментальным. Как видно из рисунка, с уменьшением толщины слоев GaSb наблюдается сдвиг частот колебательных мод в низкочастотную область, что свидетельствует о сильной локализации продольных и поперечных оптических фононов в слоях сверхрешеток GaSb/AlSb.

Частоты локализованных мод были получены из наилучшего согласия экспериментальных И рассчитанных спектров. Спектры отражения, рассчитанные для этих сверхрешеток Е-Н методом (Глава 2), показаны на Предполагалось, рисунке пунктирными линиями. что каждый слой сверхрешетки является изотропным и может быть описан диэлектрической функцией вида (1.27).

Наилучшее соответствие между экспериментальными и рассчитанными спектрами было получено для следующих параметров: $\varepsilon_{\infty GaSb}=14.44$, $\varepsilon_{\infty AlSb}=10.24$ - высокочастотные диэлектрические проницаемости GaSb и AlSb [147], $\gamma_{GaSb}=1.5$ - параметр затухания оптических колебаний подложки GaAs и первой локализованной оптической колебательной моды, локализованной в слое GaSb, соответственно. Определенные по ИК спектрам отражения



Рис. 3.13. ИК спектры отражения сверхрешеток $(GaSb)_n/(AlSb)_n$, записанные в области оптических фононов GaSb в условиях наклонного падения в *p*-поляризованном свете ($\Theta \sim 70^\circ$), где n=2 - кривые 1, n=4- кривые 2, n=7- кривые 3, n=10- кривые 4. Рассчитанные спектры показаны пунктирными линиями.

величины диэлектрической проницаемости хорошо соответствуют известным в литературе [141].

Эффект локализации оптических фононов наблюдался нами и в экспериментах по КРС. Спектры КРС сверхрешеток GaSb/AlSb были измерены в геометрии обратного рассеяния при энергии возбуждения 2.41 эВ, близкой к ряду электронных переходов в GaSb и AlSb [27]. В этой геометрии четные моды оптических фононов являются активными. В эксперименте наиболее отчетливо проявляются первые четные LO₂ моды (рис. 3.14). Особенности, наблюдаемые при 228 и 322 см⁻¹, соответствуют ТО фононам, соответственно в слоях GaSb и AlSb. Их частоты близки к частотам, полученным из анализа ИК спектров. Пик с частотой при 314 см⁻¹ проявляется в спектрах КРС всех образцов и интерпретирован как LO фонон Σ точки зоны Бриллюэна, частота которого составляет 314.3 см⁻¹ [171]. По всей видимости, электронов дефектах кристаллической рассеяние на структуры, сопровождающееся изменением волнового вектора, приводит к активации фононов в Σ точке зоны Бриллюэна. Кроме того, наблюдаются слабые линии 330 см⁻¹. AlSb-подобных интерфейсных фононов (особенность вблизи обозначенная как IF) и GaSb- и AlSb-подобных LO фононов из твердого раствора Al_xGa_{1-x}Sb интерфейсных областей (соответственно при 225 и 335 см⁻ ¹). По нашим оценкам [168] содержание алюминия в твердом растворе находится в диапазоне 0.65÷0.8 и возрастает с увеличением толщины слоев. Согласно нашим расчетам [168], механические напряжения в структурах приводят к незначительному сдвигу частот фононов (1÷2 см⁻¹). При этом слои GaSb растянуты, а AlSb- сжаты вдоль слоев структуры. Напряжения сжатия вызывают высокочастотный сдвиг LO₂ моды в AlSb. Дисперсия LO фононов в AlSb относительно плоская [171,290], поэтому основной вклад в изменение частоты LO фононов для CP с достаточно толстыми слоями, дают механические напряжения. Для структур 15/15 и 10/10 частота LO₂ моды превышает значение LO фонона в буферном слое AlSb (рис. 3.14). Однако,



Рис. 3.14. Спектры КРС сверхрешеток GaSb/AlAs номинальной толщины 15/15, 10/10, 7/7, 4/4 МС (показаны сверху вниз), измеренные в диапазоне частот оптических фононов a)- GaSb и б)- AlSb в геометрии рассеяния $z(x'x')\overline{z}$ при энергии возбуждения лазера 2.41 эВ и температуре 80 К.

для структур 7/7 и 4/4 это значение становится меньше частоты LO_{AlSb} моды, и это уменьшение сопровождается ростом интенсивности IF моды и LO моды твердого раствора. Уменьшение частот оптических фононов свидетельствует о доминирующей роли эффекта локализации в тонких слоях CP, а рост интенсивности IF моды- о релаксации напряжений в структурах с п≤7 за счет формирования на гетерограницах тонкого слоя твердого раствора.

По известным значениям частот локализованных мод и их волновых векторов были построены дисперсионные зависимости ТО и LO фононов в GaSb. Волновое число локализованной оптической колебательной моды определяется как $k = \frac{\pi m}{a(n+\delta)}$, где m = 1...n -номер колебательной моды, n-число монослоев в слое, a- постоянная решетки, $\delta = 1$ - величина проникновения колебательной моды в соседний слой, выраженная в единицах длин монослоев [27].

На рис. 3.15 представлены дисперсионные зависимости, полученные нами из анализа ИК спектров и экспериментов по КРС в сравнении с данными нейтронного рассеяния и КРС, полученными другими авторами [26,169,170]. Широкий разброс частот локализованных мод, полученный из экспериментов по КРС [26], по всей видимости, свидетельствует о неидеальности гетерограниц исследуемых СР и сильном перемешивании атомов на гетерограницах. Основным экспериментальным методом, позволяющим определить дисперсию ТО фононов в GaSb, является нейтронное рассеяние [169]. Однако, точность определения частот оптических фононов этим методом составляет ±2%, что оказывается неудовлетворительным при изучении колебательного спектра сверхрешеток. Исследование ИК спектров отражения и спектров КРС тонкопериодных сверхрешеток GaSb/AlSb позволило нам дополнить и уточнить дисперсию ТО и LO фононов в GaSb и AlSb. Хорошее согласие дисперсионных зависимостей, полученных из анализа ИК спектров, наблюдается с результатами расчетов в рамках модели



Рис. 3.15. Дисперсия ТО и LO фононов GaSb и AlSb. Сплошными линиями показаны дисперсионные кривые, рассчитанные в [170]; ■, ▲наши данные, полученные из анализа ИК спектров и спектров КРС; Орезультаты экспериментов по нейтронному рассеянию [169,171]; △- данные по комбинационному рассеянию света [26].

зарядовой связи [170]. Данные экспериментов по нейтронному рассеянию [169,171] также согласуются с нашими результатами.

Таким образом, изучен колебательный спектр короткопериодных сверхрешеток GaSb/AlSb. Обнаружен эффект локализации оптических фононов в слоях GaSb. При этом в ИК спектрах отражения эффект локализации наблюдался впервые. Получены дисперсии ТО и LO фононов GaSb. Показано, что релаксация механических напряжений в слоях СР может происходить вследствие формирования на гетерограницах тонкого слоя твердого раствора.

3.4. Локализованные оптические фононы в сверхрешетках GaAs/AlAs, выращенных на поверхностях (311) А и (113)Б

В начале 90-x годов была продемонстрирована возможность формирования на подложках GaAs, ориентированных в направлении (311)А, сверхрешеток GaAs/AlAs, с анизотропными электронными и оптическими свойствами [172-174]. Анизотропия связана c возникновением самоорганизованного поверхностного фасетирования. Как было показано в работе [175], в процессе эпитаксиального роста на поверхности формируются микрофасетки высотой 1.02 нм вдоль направления (233) с периодичностью 3.2 нм в направлении (110). Такое фасетирование поверхности дает возможность прямого получения в процессе МЛЭ структур с квантовыми проволоками. Сообщалось также и о наблюдении фасеток меньшей высоты-0.34 нм [176,177]. Вопрос о высоте фасетки до настоящего времени остается открытым. Предположительно, разная высота фасетки связана со случайной разориентацией подложки относительно направления (311)А [178].

В настоящее время известно большое число работ по исследованию электронных свойств СР (311), вместе с тем было опубликовано лишь

несколько работ, посвященных изучению оптических свойств [177, 179-183, 295,296]. Данные по ИК спектроскопии таких структур отсутствовали.

Нами впервые были проведены исследования колебательного спектра сверхрешеток GaAs/AlAs, выращенных вдоль направления (311) в широком диапазоне толщин слоев.

Понижение симметрии СР, выращенными вдоль направления (311) по сравнению с СР, выращенными вдоль направления [100], усложняет идентификацию колебательных мод, локализованных в слоях СР, и приводит к возникновению оптических мод в СР (311), имеющих либо чисто поперечный (А" моды с вектором поляризации вдоль направления [110]), либо смешанный (продольный/поперечный) (А' моды) характер [180]. Более того, поверхностное фасетирование в СР (311) А с периодом 3.2 нм может расщеплению приводить локализованных колебательных К мод, обусловленному локализацией фононов В узкой широкой И частях фасетированных слоев [177].

Согласно правилам отбора [181] все нечетные А' и А" моды могут быть активны в ИК спектрах (311)-ориентированных GaAs/AlAs CP, вследствие их ненулевого дипольного момента. Волновое число q_m для m-ой А" локализованной моды длиннопериодных CP (когда влиянием поверхностного фасетирования можно пренебречь) может быть определено как

$$q_{m} = \frac{m\pi}{d_{i}} = \frac{m\pi}{(n_{i} + \delta)a_{311}}$$
(3.13)

 n_i - число монослоев слоя GaAs или AlAs. Параметр δ описывает проникновение локализованных мод в соседние слои. Толщина одного монослоя в [*hkl*] направлении кубического кристалла задается выражением

$$a_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$
(3.14)

где a_0 - постоянная решетки. Таким образом, для исследуемых СР $a_{311} = \frac{a_0}{\sqrt{11}} = 0.17$ нм.

Идентификация смешанных локализованных мод с малыми волновыми числами упрощается вследствие преимущественного LO, либо TO характера соответствующих локализованных мод [181]. Кроме того, хотя и снимается вырождение TO мод, поляризованных вдоль направлений ($\overline{2}33$) и ($01\overline{1}$), величина расщепления этих мод остается пренебрежимо малой вплоть до волновых чисел q \approx 0.3 [180].

Нами было проведено систематическое изучение колебательного спектра СР GaAs/AlAs [182,183], выращенных на подложках GaAs, ориентированных в направлении (311). Исследовались СР (GaAs)_n/(AlAs)_m (n=7, 10, 12, 28 и m=7, 16, 17, 24 монослоев), выращенные одновременно на поверхностях (311) А и (311) Б. Эксперименты по динамике интенсивности дифракционных рефлексов при гетероэпитаксиальном росте и обнаруженная анизотропия проводимости свидетельствуют о расщеплении поверхности (311)А на массив микроканавок высотой 1.02 нм и последующем образовании массива квантовых проволочек [184].

ИК спектры отражения СР (311) А и (311) Б, измеренные нами в рполяризации, в спектральном диапазоне LO фононов AlAs, представлены на рис. 3.16. Особенности в спектрах, обозначенные стрелками, соответствуют LO модам, локализованным в слоях AlAs. Как видно из рисунка, во всех СР AlAs вследствие отрицательной дисперсии фононов частота фундаментальных мод уменьшается с уменьшением толщины слоя AlAs. Более того, наблюдаются старшие моды LO₃ и LO₅, что подтверждает высокое кристаллическое качество образцов. Однако, дополнительного расщепления локализованных мод СР (311) А не наблюдалось, что бы могло свидетельствовать о локализации фононов в узкой и широкой частях фасетированного слоя [177]. Изменение частот колебательных мод в СР с



Рис. 3.16. Экспериментальные ИК спектры отражения образцов, измеренные в р-поляризованном свете в спектральном диапазоне LO фононов AlAs CP GaAs₂₈/AlAs₂₄, GaAs₁₂/AlAs₁₇ и GaAs₇/AlAs₇ (соответственно кривые 1,2 и 3), ориентированных в направлении а)- (311) A и б)- (311) Б.

различной толщиной обусловлено лишь различной длиной локализации соответствующих колебательных мод.

Как упоминалось выше, в ИК спектрах отражения СР, записанных при наблюдаются TO фононы. Ha падении света, рис. 3.17 нормальном представлены спектры отражения СР (311) А и (311) Б, в которых проявляются фундаментальные моды TO₁, локализованные в слоях AlAs, выращенных соответственно на поверхностях (311) А и (311) Б. Как и в случае LO фононов AlAs, ΜЫ не наблюдали изменения частоты колебательных ТО мод в СР (311) А относительно соответствующих мод в СР (311) Б.

Для точного определения частоты ТО мод, локализованных в слоях GaAs. МЫ анализировали производную спектров отражения dR/dv(рис. 3.17а). Минимумы, обозначенные стрелками, соответствуют нечетным локализованным TO_i модам, поскольку только нечетные локализованные моды активны в ИК спектрах СР (вследствие отличного от нуля дипольного момента). Высокочастотная мода TO_b соответствует частоте объемного TO фонона подложки GaAs. Зависимость частот локализованных ТО мод в СР (311) А и (311) Б с различной толщиной слоев от соответствующих им волновых чисел, определяемых соотношением (3.13), представлена на рис. 3.18. Как видно из этого рисунка, не наблюдается существенной разницы для СР, выращенных на поверхностях (311) А и (311) Б. Полученная дисперсия оптических фононов хорошо согласуется как с данными других авторов, полученных позднее, как с помощью ИК спектроскопии [185], так и KPC [179].

Отметим, что в изученных длиннопериодных СР (311) A GaAs/AlAs не было обнаружено анизотропии оптических фононов в плоскости слоев СР, когда образец вращался вокруг оси роста при фиксированной поляризации света. Возможной причиной отсутствия анизотропии могут являться



Рис. 3.17. Экспериментальные ИК спектры отражения СР $(GaAs)_{24}/(AlAs)_{28}$ (кривые 1), $(GaAs)_{12}/(AlAs)_{17}$ (кривые 2), $(GaAs)_{10}/(AlAs)_{16}$ (кривая 3), ориентированных в направлении (311) А (сплошные линии) и (311) Б (пунктирные линии), измеренные при нормальном падении света в спектральном диапазоне ТО фононов а)- GaAs и б)- AlAs. Точками на рисунке а) показаны рассчитанные спектры.



Рис. 3.18. Дисперсия ТО фононов GaAs в (311) А СР. Для сравнения дисперсии фононов GaAs в направлении (311) представлена сплошной линией [180]. Данные, полученные в данной работе методом ИК спектроскопии показаны треугольниками, комбинационного рассеяния света– открытыми [179] и заполненными [185] кружками.

сегрегация и взаимодиффузия атомов на гетерограницах, существенно зависящие от условий роста образцов.

Однако, в короткопериодных структурах GaAs/AlAs, в которых формирование квантовых нитей вследствие поверхностного возможно фасетирования, нам удалось впервые наблюдать анизотропию колебательного спектра по спектрам ИК отражения [186,187]. На рис. 3.19 показаны ИК спектры производной отражения структур (GaAs)_n/(AlAs)_m (n=8,10 и m=16), записанные при различном направлении вектора поляризации света. Как видно из рисунка, наблюдается расщепление фундаментальной моды TO₁ на две с различным направлением вектора поляризации. В случае, когда вектор поляризации света направлен вдоль квантовых нитей (направление (233)), в ИК (кривые 1.3) доминирует низкочастотная спектрах TO мода. распространяющаяся вдоль направления (311), при этом вектор поляризации Если вектор которой совпадает с направлением светового вектора. поляризации света перпендикулярен квантовым нитям (направление (011)), в спектрах отчетливо наблюдается высокочастотная ТО₁ мода. Эта мода имеет вектор поляризации, перпендикулярный квантовым нитям, и поэтому может эффективно взаимодействовать с ИК излучением, поляризованным вдоль направления (011). Максимальная величина расщепления получена для структур (GaAs)₈/(AlAs)₁₆ и составляет ~1.3 см⁻¹. С увеличением толщины слоев GaAs в CP величина расщепления ТО мод уменьшается (кривые 3 и 4 рис. 3.19).

Наблюдаемое расщепление TO_1 локализованных мод может быть объяснено сформированным в процессе МЛЭ роста массивом квантовых нитей GaAs и AlAs. Расчеты колебательного спектра для прямоугольных нитей GaAs, разделенных барьерами AlAs [188,70], показали наличие расщепления TO_1 колебательных мод. Кроме того, исследования анизотропии проводимости [184] показали возможность формирования массива квантовых нитей в структурах GaAs/AlAs, выращенных на поверхности (311) A GaAs.



Рис. 3.19. ИК спектры отражения (311) А GaAs/AlAs CP, измеренные при нормальном падении света в линейно поляризованном свете в спектральном диапазоне TO фононов GaAs: CP (GaAs)₈/(AlAs)₁₆ (кривые 1 и 2) и CP (GaAs)₁₀/(AlAs)₁₆ (кривая 3 и 4). Пунктирной линией показаны рассчитанные спектры. Направление вектора поляризации света относительно направления квантовых проволок схематично показано на вставке.

При этом оказалось, что максимальное расщепление ТО локализованных мод наблюдается на структурах $(GaAs)_8/(AlAs)_{16}$, для которых обнаружена наибольшая анизотропия проводимости. При меньшей толщине слоев происходит резкое уменьшение интенсивности локализованных мод. Это объясняется возникновением проволокоподобных кластеров [178,189] и, как следствие, увеличением в них затухания локализованных мод. Аналогичные результаты по наблюдению и интерпретации расщепления ТО мод в короткопериодных СР были получены и методом КРС [183], что подтверждает справедливость сделанных выводов.

Таким образом, в работе были исследованы оптические локализованные колебательные моды в СР (311) А и (311) Б GaAs/AlAs методом ИК Фурьеспектроскопии. Дисперсия ТО фононов GaAs в CP (311), определенная по ИК спектрам, хорошо согласуется с данными комбинационного рассеяния света. Анализ частот ТО и LO локализованных мод, наблюдаемых в ИК спектрах отражения, показал, что различие частот ТО и LO мод в сверхрешетках, выращенных на поверхностях (311) А и (311) Б, обусловлено различной длиной локализации этих мод. Дисперсия поперечных оптических фононов GaAs, полученная из ИК спектров отражения, хорошо соответствует данным комбинационного Обнаружено рассеяния света. расщепление фундаментальной ТО моды, локализованной в квантовых нитях GaAs, сформированных вследствие фасетирования поверхности.

3.5. Плазмон-фононные моды в сверхрешетках

До настоящего момента рассмотрение оптических свойств СР в данной фононного работе ограничивалось обсуждением спектра. Наряду С собственными колебаниями кристаллической решетки, в СР GaAs/AlAs, легированных атомами Si, был обнаружен ряд элементарных возбуждений, описать которые можно лишь в терминах коллективных электронных мод. Детально теория коллективных электронных мод, таких как двумерные плазмоны, межподзонные плазмонные и плазмон-фононные моды, описана в [190]. В зависимости от толщины слоев СР обладает свойствами как двумерной, так и трехмерной системы. При большом расстоянии между (более соседними слоями с двумерным электронным газом 15 нм), превышающем длину волны де Бройля, СР обладает свойствами двумерной системы. Когда расстояние между слоями становится сравнимым с длиной волны де Бройля, поведение системы становится эффективно трехмерным. Эти два предельных случая слабого и сильного взаимодействия между соседними слоями представляют особый интерес и обсуждаются в данном параграфе. Заметим, что метод МЛЭ позволяет управлять толщиной слоев СР, что дает возможность исследовать переход от двумерного поведения электронного спектра СР к трехмерному.

3.5.1. Макроскопическая модель диэлектрической функции:

плазмон-фононные моды

Поскольку СР GaAs/AlAs состоит из полярных полупроводников, необходимо учитывать взаимодействие коллективных электронных возбуждений с колебаниями кристаллической решетки (плазмон-фононное взаимодействие). Взаимодействие электронов проводимости с продольными оптическими фононами объемных полупроводников изучено в деталях [30,191], в то время как вопрос определения спектра плазмон-фононных возбуждений в СР до сих пор остается открытым. СР является анизотропной структурой, в которой движение свободных носителей зависит от направления: движение электронов вдоль слоев СР остается свободным, в то время как в направлении роста СР оно определяется толщиной материалов, составляющих СР. Поэтому и взаимодействие свободных носителей с фононами в сильной степени зависит от направления, а диэлектрический ответ такой структуры, отражающий ее свойства, является анизотропным.

Учесть влияние электронов на колебательный спектр СР GaAs/AlAs возможно в рамках теории макроскопической диэлектрической функции. Влияние коллективных электронных возбуждений на спектр собственных колебаний кристаллической решетки СР GaAs/AlAs рассмотрено нами в [148,149,192]. Поскольку в ионных полупроводниках существует сильное взаимодействие электронов с продольными колебательными модами, следует ожидать возникновения связанных плазмон-фононных мод в случае, когда частоты плазменных и продольных оптических колебаний решетки близки. Макроскопическая теория позволяет определить частоты плазмон-фононных мод, что представляет исключительный интерес при исследовании оптических и электрофизических свойств СР.

Компоненты тензора диэлектрической функции легированных СР GaAs/AlAs с учетом межподзонных и двумерных плазменных колебаний имеют вид:

$$\varepsilon_{x,y} = \frac{\varepsilon_1 d_1 + \varepsilon_2 d_2}{d_1 + d_2} - \varepsilon_x^{\infty} \frac{\Omega_{px}^2}{\omega^2}, \qquad (3.15)$$

$$\varepsilon_{z} = \frac{d_{1} + d_{2}}{d_{1} / \varepsilon_{1} + d_{2} / \varepsilon_{2}} - \varepsilon_{z}^{\infty} \frac{\Omega_{pz}^{2}}{\omega^{2}}, \qquad (3.16)$$

где
$$\varepsilon_z^{\infty} = \frac{d_1 + d_2}{d_1 / \varepsilon_{\infty 1} + d_2 / \varepsilon_{\infty 2}}, \quad \varepsilon_x^{\infty} = \frac{d_1 / \varepsilon_{\infty 1} + d_2 / \varepsilon_{\infty 2}}{d_1 + d_2}, \quad \text{ось } z \quad \text{совпадает с осью CP, a}$$

$$\varepsilon_{1,2}(\omega) = \varepsilon_{\infty 1,2} \frac{\omega_{LO1,2}^2 - \omega^2}{\omega_{TO1,2}^2 - \omega^2}$$
 отражают решеточный вклад двух слоев в

диэлектрическую функцию, а d_1 и d_2 - толщины слоев GaAs и AlAs. Чтобы учесть влияние электронов, к компонентам тензора диэлектрической функции необходимо добавить вклад, обусловленный плазменными колебаниями.

В случае движения электронов вдоль слоев, возникают двумерные плазменные колебания, или 2D-плазмоны, которые при условии $q(d_1 + d_2) < 1$ и $q_z(d_1 + d_2) = 0$ определяются плазменной частотой [1]:

$$\Omega_{px} = (4\pi e^2 n_s / \varepsilon_0 m_{x1} / (d_1 + d_2))^{1/2}, \qquad (3.17)$$

где ^{*n_s*} - двумерная плотность электронов в квантовой яме, ^{*m_x*} -эффективная масса электронов вдоль слоев.

Компонента тензора ε_z содержит вклад электронов, движущихся нормально слоям СР. В случае достаточно толстых барьеров, когда электронный спектр в направлении оси СР содержит набор дискретных состояний E_i , возможно возникновение межподзонных плазменных колебаний. При этом необходимо, чтобы нижние электронные состояния были заполнены электронами, а верхние - свободны. Частота межподзонных плазменных колебаний определяется соотношением [193]:

$$\Omega_{d1} = (4\pi e^2 n_s \omega_{01} L_{01} / \varepsilon_{\infty 1} h)^{1/2}, \qquad (3.18)$$

где ω_{01} - частота одночастичного перехода с нижнего состояния E_0 , наполненного электронами, на верхнее свободное состояние E_1 , *h*-постоянная Планка, L_{01} - матричный элемент кулоновского взаимодействия. Согласно [1] матричный элемент кулоновского взаимодействия может быть представлен как:

$$L_{01} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[\int_{-\infty}^{\infty} dz' \psi_1(z') \psi_0(z') \right]^2, \qquad (3.19)$$

где $\psi_0(z')$ и $\psi_1(z')$ представляют собой огибающие функции двух нижних подзон, между которыми наблюдаются переходы.

Частота межподзонных плазменных колебаний превышает частоту одночастичных переходов [194]:

$$\Omega_{d1}^2 = \omega_{01}^2 + \omega_{dep}^2 \,, \tag{3.20}$$

где ^{*Ф*_{*dep*} представляет собой величину деполяризационного сдвига.}

Появление деполяризационного сдвига является следствием существования макроскопического электрического поля, которое возникает на флуктуации зарядовой плотности при межподзонных переходах. Таким образом, для описания межподзонных плазменных колебаний необходимо в диэлектрическую функцию, характеризующую вклад решеточных колебаний в слоях GaAs, добавить электронный вклад:

$$\varepsilon_{1}(\omega) = \varepsilon_{\infty 1} \left(\frac{\omega_{LO1}^{2} - \omega^{2}}{\omega_{TO1}^{2} - \omega^{2}} + \frac{\Omega_{d1}^{2}}{\omega_{01}^{2} - \omega^{2}} \right)$$
(3.21)

При этом вклад электронной составляющей будет отличен от нуля при наличии компоненты вектора электрического поля, направленного нормально к плоскости слоев СР. Это условие является необходимым при наблюдении межподзонных переходов в таких структурах.

С уменьшением периода СР или ширины барьера, электроны в соседних слоях будут взаимодействовать между собой. Поэтому дискретные состояния E_i уширяются, формируя минизоны. Энергетический спектр таких СР может быть рассчитан, используя метод эффективной массы в приближении огибающей функции [195]. В случае, если уровень Ферми расположен в интервале разрешенных энергий (минизоне), то электроны на уровне Ферми могут свободно двигаться вдоль оси СР. Энергия плазменных колебаний этих электронов оказывается соизмеримой с энергией продольных оптических фононов GaAs и AlAs, что приводит к необходимости рассмотрения взаимодействия внутриподзонных плазменных колебаний определятся как

$$\Omega_{pz} = (4\pi e^2 N / m_z)^{1/2} \tag{3.22}$$

где *m_z* - эффективная масса электрона в частично заполненной минизоне, *N* - трехмерная плотность электронов.

Строго говоря, диэлектрическая функция $\varepsilon_1(\omega)$ имеет вид (3.21), где учтен вклад межподзонных плазмонов. В случае структур с толстыми барьерами, когда электроны сильно локализованы в потенциальных ямах, и уровней размытие энергетических мало ПО сравнению С частотой межподзонного плазмона, в ИК спектрах наблюдается острый пик межподзонного плазмона. С уменьшением толщины барьера ширина подзон увеличивается, форма пика размывается, и в пределе, когда ширина подзон становится больше энергии коллективных межподзонных электронных возбуждений, межподзонного плазмона не существует.

CP определения частот нормальных колебательных мод Для необходимо решить два уравнения: $\varepsilon_{xy} = 0$ - условие на существование продольных колебательных мод и $\varepsilon_{x,z}^{-1} = 0$ условие существования поперечных колебательных мод. Для удобства анализа этих мод коэффициенты затухания решеточных и плазменных колебаний были положены равными нулю. Все дальнейшие расчеты были выполнены в предположении, что слои СР достаточно толстые, поэтому эффект квантования фононного спектра не наблюдается. В качестве параметров для расчета использовались табличные значения частот оптических фононов и высокочастотных диэлектрических постоянных [141]. Из условий существования продольных и поперечных колебательных мод следует, что х-компонента тензора диэлектрической функции $\varepsilon_{r}(\omega)$ имеет два полюса на частотах поперечных оптических фононов GaAs и AlAs и три нуля, которые соответствуют трем колебательным модам СР L_{x1}, L_{x2} и L_{x3} (рис. 3.20а). Продольные моды на рисунке обозначены сплошной линией, поперечные моды - штриховой. В случае нелегированной СР ($\Omega_{px} = 0$) наблюдаются две продольные и две поперечные моды. Поперечные моды соответствуют частотам поперечных оптических



Рис. 3.20. Колебательный спектр легированной СР GaAs/AlAs $(d_1 = d_2)$ для случая 2D плазмонов (а) и внутриподзонных плазмонов (б). Пунктирными линиями показаны частоты ТО и LO фононов в GaAs и AlAs.

колебательных мод объемных материалов GaAs и AlAs (T_{x1} и T_{x2}). Частоты продольных оптических мод CP (L_{x2} и L_{x3}) отличаются от своих объемных значений и зависят от соотношения толщин слоев d_1/d_2 . В случае легированной CP, электроны, свободно движущиеся вдоль слоев CP, взаимодействуют с LO фононами. При этом в колебательном спектре CP наблюдаются две низкочастотные плазмон-фононные моды L_{x1} и L_{x2} и одна высокочастотная мода L_{x3} .

Аналогичный анализ можно провести и для z- компоненты тензора диэлектрической функции ε_ε(ω). Согласно (4.2), эта компонента учитывает вклад электронов, движущихся параллельно оси СР с туннельно тонкими барьерами. На рис. 3.20б представлен колебательный спектр легированной СР для случая, когда вектор поляризации света направлен нормально плоскости слоев СР. Для делокализованных электронов, когда вкладом межподзонного пренебречь, плазмона можно анализ $\varepsilon_{z}(\omega)$ три дает продольные колебательные моды L_{z1} , L_{z2} и L_{z3} и две поперечные моды T_{z1} и T_{z2} . Частоты поперечных оптических мод также зависят от соотношения толщин слоев СР. В наших расчетах использовалось значение $d_1/d_2 = 1$. Как видно из рисунка, зависимости частот колебательных мод от частоты внутриподзонного и межподзонного плазмонов подобны (рис. 3.20).

Для легированных СР с достаточно широкими барьерами электроны оказываются локализованными в квантовых ямах. В этом случае $\varepsilon_z(\omega)$ имеет три полюса и три нуля, которые соответствуют трем поперечным (T_{z1} , T_{z2} и T_{z3}) и трем продольным колебательным модам $(L_{z1}, L_{z2}$ и $L_{z3})$ СР. Взаимодействие коллективных межподзонных возбуждений с LO фононами приводит к существенному изменению колебательного спектра СР. В рамках рассмотренной модели можно рассчитать зависимость частот колебательных мод СР от частоты одночастичных межподзонных возбуждений. Результаты такого расчета параметрами $d_1 / d_2 = 1$ приведены на рис.3.21. С



Рис. 3.21. Зависимость плазмон-фононных мод СР GaAs/AlAs $(d_1 = d_2)$ от частоты межподзонных переходов. Продольные плазмон-фононные моды показаны сплошными линиями, поперечные - пунктирными. Точками обозначены частоты ТО и LO фононов в GaAs и AlAs.

При стремлении Ω₀₁ к нулю низкочастотные плазмон-фононные (продольная L_{z1} и поперечная T_{z1}) моды стремятся к вырождению, а высокочастотные колебательные моды T_{z2} , L_{z2} и T_{z3} , L_{z3} стремятся соответственно к значению объемных поперечных и продольных оптических фононов GaAs и AlAs. При значениях Ω₀₁, отличных от нуля, наблюдаются связанные плазмон-фононные моды в слое GaAs (L_{z1} и L_{z2}) и не взаимодействующая с электронами колебательная мода продольного оптического фонона AlAs. Важным результатом расчета является тот факт, что поперечные колебательные моды соседних слоев взаимодействуют между собой и с межподзонными плазменными колебаниями. Анализ граничных условий для различных компонент электрического поля \vec{E} и электрического смещения \vec{D} дает объяснение такого поведения колебательных мод СР. Поскольку нормальная компонента вектора электрического поля не сохраняется на границе слоев СР, то продольные колебания с вектором поляризации, направленным нормально слоям, локализованы в соответствующих слоях. Поэтому колебательные моды L₂₁ и L₂₂ являются связанными плазмон-фононными модами, вызванными взаимодействием межподзонных плазменных колебаний с LO колебаниями кристаллической решетки GaAs, а L₂₃ мода - решеточная колебательная мода в слое AlAs.

Нормальная компонента вектора электрического смещения сохраняется на границе слоев СР. Это приводит к проникновению в соседние слои поперечных колебаний, распространяющихся в плоскости слоев СР, вектор поляризации которых направлен нормально к плоскости слоев СР. Поперечные колебательные моды с такой поляризацией взаимодействуют между собой и с межподзонными возбуждениями, формируя поперечные связанные сверхрешеточные колебательные моды T_{z1} , T_{z2} и T_{z3} . 3.5.2. Взаимодействие LO фононов с межподзонными плазмонами в сверхрешетках GaAs/AlGaAs. Экспериментальные результаты.

Для исследования взаимодействия LO фононов с межподзонными плазмонами были использованы CP GaAs/Al_xGa_{1-x}As, выращенные методом МЛЭ на подложках GaAs, ориентированных в направлении (001), с толщинами слоев (7.5 и 28 нм для соответственно GaAs и Al_xGa_{1-x}As) и уровнем легирования ($2 \cdot 10^{18}$ см⁻³), подобранных на основе проведенного расчета зонной структуры таким образом, чтобы в потенциальной яме, соответствующей слою GaAs находилось два энергетических уровня. При этом нижний уровень должен быть заполнен электронами, а верхнийсвободен от электронов. Расчет зонной структуры проводился путем решения уравнения Шредингера в приближении эффективной массы с одномерным периодическим потенциалом Кронига- Пенни [196].

Частота межподзонных переходов была измерена по спектрам ИК поглощения (пропускания), записанным в р-поляризованном свете, и составляла величину 1200 см⁻¹. Чтобы увеличить подвижность носителей в СР, легирование атомами Si проводилось только в барьере. Поскольку край зоны проводимости GaAs лежит ниже по энергии, чем донорные состояния в Al_xGa_{1-x}As, то электроны, покидая доноры, могут диффундировать в нелегированные слои GaAs. Таким образом, происходит пространственное разделение электронов с породившими ионизованными донорами. Это приводит к существенному увеличению подвижности в слоях GaAs, т.к. исключается эффект рассеяния на ионизированных примесях. В целях избежания рассеяния носителей на хвостах кулоновского потенциала удаленных ионизированных примесей, проводилось легирование центра барьеров толщиной 10 нм. Такое легирование существенно подавляет этот механизм рассеяния [197].

На рис. 3.22 представлены спектры отражения СР, записанные в s- и pполяризованном свете. В спектре р-поляризации, представленном на рисунке, наблюдаются две продольные низкочастотные связанные плазмон-фононные моды L_{z1} и L_{z3} , частоты которых (280 см⁻¹ и 380 см⁻¹ соответственно) близки к значению объемных частот GaAs- и AlAs- подобных колебательных мод твердого раствора $A1_{0.3}Ga_{0.7}As$. На частоте 340 см⁻¹ проявляется особенность, соответствующая поперечной AlAs- подобной колебательной моде твердого раствора T_x², распространяющейся в плоскости слоев СР. Вектор поляризации этой моды направлен нормально плоскости слоев СР. Рост величины отражения в спектре ниже значения частоты 250 см⁻¹ обусловлен вкладом свободных носителей в диэлектрическую функцию СР. В высокочастотной области спектра (вставка к рис. 3.22) на частоте 1200 см⁻¹ обнаружена продольная связанная плазмонфононная мода L_{z2}, обусловленная взаимодействием LO фонона GaAs с межподзонными плазменными колебаниями. Для анализа полученных экспериментальных данных была выполнена подгонка теоретического спектра, рассчитанного согласно (3.15) и (3.17), к экспериментальному. При расчете использовалось значение двумерной плотности электронов n=1.2·10¹² см⁻², полученное для этой СР по результатам исследований эффекта Шубникова де Гааза. Подгонка позволила определить частоту межподзонных переходов $\omega_{01} = 880 \text{ см}^{-1}$ и величину матричного элемента L₀₁=11.5*10⁻⁸ см, так как величина деполяризационного на полуширину плазмон-фононной сдвига влияет моды L_{z2} , a ee интенсивность определяет значение матричного элемента.

Впервые определение величины L_{01} было выполнено в работе [198] на основе анализа спектров КРС одночастичных и коллективных межподзонных возбуждений. Для СР (GaAs)₆₈/(AlAs)₆₀ с концентрацией носителей $n_s=4.2*10^{11}$ см⁻² это значение составило $L_{01}=11.5*10^{-8}$ см.



Рис. 3.22. ИК спектры отражения легированной СР GaAs/Al_xGa_{1-x}As, записанные в s- и p-поляризованном свете. На вставке показана высокочастотная область спектра, записанного в p-поляризованном свете. Пунктирными линиями показаны рассчитанные спектры.

Таким образом, анализ ИК спектров отражения легированных СР позволяет исследовать спектр связанных колебаний LO фононов и межподзонного плазмона и определить величину матричного элемента кулоновского взаимодействия.

 3.5.3. Взаимодействие продольных оптических фононов с внутриподзонными плазмонами в сверхрешетках GaAs/AlAs.
 Экспериментальные результаты

Начало дискуссии о необычных свойствах электронов, движущихся нормально слоям сверхрешеток, было положено в 60-х годах. Однако, экспериментальное наблюдение "вертикального" транспорта по минизоне в СР с туннельно тонкими барьерами было продемонстрировано лишь в конце 80-х годов [199,200]. В этих работах изучалось движение носителей вдоль оси роста СР под влиянием электрического поля. В данном параграфе нами представлены результаты исследования вертикального транспорта электронов и взаимодействия электронов с локализованными продольными оптическими фононами без приложения внешнего электрического поля.

В предыдущем параграфе рассмотрение электронных свойств СР GaAs/AlAs проводилось случая простейших для энергетических 30H материалов, составляющих СР: минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны находятся в центре зоны Бриллюэна и зависимость энергии от волнового вектора вблизи экстремумов параболична. Г- точка зоны Бриллюэна является центрально-симметричной, поэтому эффективная масса проводимости электронов изотропна. Более строгая модель требует учета основных особенностей зонной структуры [201]. Зона проводимости GaAs и AlAs состоит из нескольких подзон с минимумом в Г- точке зоны Бриллюэна и боковыми минимумами на кристаллографических осях (100) и (111) (X и L долины, соответственно). Поверхности постоянной энергии X и L долин

представляют собой эллипсоиды, вытянутые вдоль направлений (100) и (111). Количественную картину энергетического спектра теория позволяет получить после экспериментального определения эффективной массы носителей заряда и энергетических зазоров между экстремумами. На рис. 3.23 приведена зонная структура GaAs и AlAs в области энергий -3÷6 эВ [141]. Значения энергии, соответствующие критическим точкам зоны Бриллюэна, представлены на рисунке. Абсолютный минимум зоны проводимости в GaAs расположен в центре зоны Бриллюэна и соответствует энергии 1.43 эВ, отсчитываемой от потолка валентной зоны. Абсолютный минимум в AlAs находится в X- точке зоны Бриллюэна И соответствует энергии 2.23 эВ, которая также отсчитывается от потолка валентной зоны. Поскольку X и L долины расположены на краях зоны Бриллюэна, то необходимо учитывать три эквивалентных (шесть половин боковых долин) Х долин и четыре (8 половин) L долины. Эффективные массы электронов внутри X и L долин являются тензорными величинами. Значения эффективных масс были взяты из работы [141].

При рассмотрении электронных свойств СР GaAs/AlAs мы учитывали [148,149] переходы между различными электронными состояниями (Г, Х, L) материалов GaAs и AlAs. Энергия электронных состояний для прямых переходов определяется величиной разрыва зон проводимости между Г, Х, L состояниями в GaAs и AlAs и шириной ям и барьеров СР. Величины разрыва зоны проводимости в Г, Х, L точках зоны Бриллюэна в СР GaAs/Al_xGa_{1-x}As в зависимости от содержания A1 представлены на рис. 3.24. В СР GaAs/AlAs, выращенных в направлении (001), возможны псевдопрямые переходы: из Г долины GaAs в продольную X_L долину AlAs, расположенную вдоль направления (001). При этом электроны в X долине будут обладать продольной эффективной массой AlAs.



Рис. 3.23. Зонная структура а)- GaAs и б)- AlAs [141].



Рис. 3.24. Разрыв зоны проводимости в Г, Х и L точках зоны Бриллюэна для Al_xGa_{1-x}As [141].

из рассмотрения, т.к. для осуществления непрямых переходов необходимо большое изменение волнового вектора электрона, которое возможно получить при рассеянии на неоднородностях или на гетерограницах. Чтобы получить такое изменение волнового вектора, эффективность рассеяния должна быть столь велика, а структура столь дефектна, что это должно привести к исчезновению минизонной структуры. Используя рис. 3.24, можно построить сверхрешеточный потенциал для Г-Г, X_L-X_L, L_L-L_L, Г-X_L, X_T-X_T, L_T-L_T состояний (первый символ соответствует GaAs, второй AlAs). Индексы L,Т указывают, что при рассмотрении соответствующих переходов необходимо учитывать соответственно продольную или поперечную компоненту тензора эффективной массы для каждой долины. Влиянием L долин можно пренебречь, учитывая, что минизоны для L долин расположены при существенно больших значениях энергиии по сравнению с X долинами.

Расчет минизонной структуры СР GaAs/AlAs проводился в приближении огибающей волновой функции [196]. Спектр электронных состояний для псевдопрямых переходов согласно [196] определяется аналитическим выражением:

$$\frac{k_{z_0}^2 + k_{2i}^2 - k_1^2}{2k_1 k_{2i}} \sinh(k_{2i}b) \sin(k_1a) + \cosh(k_{2i}b) \cos(k_1a) = \cos(kd)$$
(3.23)

где *а* и *b* - ширина ям и барьеров СР, *d* - период СР, k_{z0} и k_{2i} -действительная и мнимая часть волнового вектора электрона в барьере: $k_z = k_{z0} + ik_{2i}$, где k_{z0} определяется положением минимума X_L долины, и в случае СР GaAs/AlAs, выращенной в направлении (001) $k_z = 2\pi / 5.653 A^{-1}$. Влияние непараболичности зон можно учесть, используя соотношение Кейна:

$$k_{1} = \left\{ (2m_{1}^{*} / \hbar^{2}) E(1 + E / E_{g1}) \right\}^{1/2}$$
(3.24)

$$k_{2i} = \left\{ 2m_2^* / \hbar^2 (V_1 - E) [1 - (V_1 - E)E_{g2}] \right\}^{1/2}$$
(3.25)

где m_1 и m_2 , E_{g1} и E_{g2} - эффективные массы электронов и ширина запрещенной зоны в слоях GaAs и AlAs, соответственно, V_1 - высота потенциального барьера.

Эффективная масса, которая определяет плазменные колебания электронов в минизоне, может быть вычислена, используя рассчитанный закон дисперсии *E*(*k*) как:

$$m_z = \hbar^2 k / (dE / dk) \tag{3.26}$$

Особый интерес с экспериментальной точки зрения представляют легированные СР с туннельно прозрачными барьерами, когда минизоны оказываются частично заполнены электронами. Свободные электроны вблизи уровня Ферми могут взаимодействовать с локализованными продольными оптическими фононами, вектор поляризации которых направлен нормально слоям СР. Такие связанные плазмон- фононные моды проявляются в ИК спектрах, записанных в условиях наклонного падения света на образец.

Нам впервые удалось пронаблюдать особенности в ИК спектрах, обусловленные такими связанными плазмон-фононными модами. Ha рис. 3.25а и с представлены ИК спектры отражения и энергетические спектры СР (GaAs)₂₅/(AlAs)₂ с различным уровнем легирования. В ИК спектрах СР с низкой концентрацией носителей (n_{Si}=4·10¹⁷ см⁻³) наблюдается низкочастотная связанная плазмон-фононная мода L- и две высокочастотные плазмонфононные моды L_1^+ и L_2^+ в слоях соответственно GaAs и AlAs. В ИК спектрах $(GaAs)_{25}/(AlAs)_2$ с высоким уровнем легирования $(n_{Si}=5\cdot 10^{18} \text{ см}^{-3})$ CP наблюдаются широкие особенности, связанные С высокочастотными колебательными модами L_1^+ и L_2^+ . Частоты мод L_1^+ и L_2^+ оказываются сдвинуты в высокочастотную область относительно значений частот локализованных фононов в слоях GaAs и AlAs. Мода L^{-} не наблюдается, предположительно, вследствие большого коэффициента затухания плазмон-фононных мод в сильно-легированных СР.



Рис. 3.25. ИК спектры отражения СР $(GaAs)_{25}/(AlAs)_2$ с уровнем легирования а)- $n_{Si}=4\cdot10^{17}$ см⁻³ и с)- $n_{Si}=5\cdot10^{18}$ см⁻³, измеренные в р-поляризованном свете при T=80 К. Рассчитанные спектры отражения приведены пунктирными линиями. б) и д)- энергетические спектры соответствующих СР.

Численный анализ сдвига плазмон-фононных мод позволяет исследовать роль различных электронных состояний в формировании минизонной структуры СР. Общая концентрация электронов в образце была использована для определения положения уровня Ферми, которое однозначно задает эффективную массу электронов *m*_ в соответствующей минизоне. ИК спектры отражения анализировались в рамках модели анизотропной пленки на изотропной подложке с использованием тензора диэлектрической функции с учетом вклада сверхрешеточного плазмона. При этом компонента тензора определяется выражением (3.16). Подгонка рассчитанных спектров отражения к экспериментальным позволяет определить частоту внутриподзонных плазменных колебаний Ω_{nz} , параметр затухания плазменных колебаний γ_{nz} , вертикальной подвижностью который связан с μ_{τ} как: $\gamma_n = \hbar e / (m_z \mu_z)$. Полученные параметры, при которых наблюдается наилучшее согласие теории и эксперимента приведены в таблице 3.2. Теоретические спектры отражения, которые наилучшим образом согласуются с экспериментом, приведены на рис. 3.25 и 3.26 пунктирной линией. Как оказалось, наилучшее согласие результатов подгонки и данных, полученных из расчета зонной структуры СР, достигается, когда в расчете учитываются лишь Г-Г переходы. В случае, если другие типы переходов принимаются во внимание, различие с экспериментальными данными увеличивается.

В СР (GaAs)₁₇/(AlAs)₂ нижней минизоной также является минизона, образованная Г-электронными состояниями в GaAs и AlAs, но ее ширина существенно увеличивается (до 75 мэВ). Большая ширина минизоны позволило нам целенаправленно изменять заполнение минизоны с ростом уровня легирования СР [202]. Как видно из рис. 3.26, полностью заполнение минизоны достигается при n= $2.5 \cdot 10^{18}$ см⁻¹. Изменение заполнения минизоны вызывает различные сдвиги плазмон-фононных мод, наблюдаемых в ИК спектрах. Нами был проведен анализ ИК спектров отражения, аналогично описанному для СР (GaAs)₂₅/(AlAs)₂, и определены частоты


Рис. 3.26. а)- Структура нижней минизоны СР (GaAs)₁₇/(AlAs)₂. Заполнение минизоны при определенной концентрации электронов показано стрелками; б)-зависимость частоты внутриподзонного плазмона от концентрации электронов в СР. Сплошной линией показана расчетная зависимость, полученная по модели огибающей волновой функции [196].

Таблица 3.2. Экспериментальные и рассчитанные данные, полученные из анализа ИК спектров отражения легированных СР

Образец	Эксперимент			расчет					
	n,	$\Omega_{_{pz}}$,	γ_{pz}	E _F ,	m_{z} / m_{0} ,	μ_z ,	$\Omega_{_{pz}}$,		
	см ⁻³	см ⁻¹	см ⁻¹	эΒ		$cm^2B^{-1}c^{-1}$	см ⁻¹		
(GaAs) ₂₅ /(AlAs) ₂	$4 \cdot 10^{17}$	200	30	0.07	0.24	$1.3 \cdot 10^{3}$	116		
(GaAs) ₂₅ /(AlAs) ₂	$5 \cdot 10^{18}$	200	150	0.23	0.053	$1.2 \cdot 10^{3}$	236		

плазмонов Ω_{pz} для различного уровня легирования (рис. 3.26). Оказалось, что частота Ω_{pz} достигает максимума при концентрации n=1.4·10¹⁸ см⁻³ и уменьшается до нуля при n=5.6·10¹⁸ см⁻³. Последний факт указывает на то, что нижняя минизона полностью заполнена электронами, и электроны более не могут двигаться вдоль оси СР и, следовательно, взаимодействовать с LO фононами, поляризованными вдоль оси СР.

Так в ИК спектрах отражения СР (GaAs)₅/(AlAs)₅ с различным уровнем легирования, представленных на рис. 3.27а, наблюдаются линии лишь продольных оптических колебательных мод LO_z, локализованных в слоях GaAs и AlAs, и линия локализованной TO моды в слое AlAs. При этом не высокочастотного сдвига LO наблюдается мод. появление которого свидетельствовало бы о плазмон-фононном взаимодействии. Как показывает расчет электронного спектра такой СР (рис. 3.27б), нижняя минизона, образованная Х_т состояниями, полностью заполнена электронами, и уровень Ферми находится в запрещенной зоне. При этом электроны в полностью заполненных минизонах не способны взаимодействовать с LO модами, поляризованными в z направлении, и сдвига линий LO мод не происходит. Таким образом, СР проявляют свойства диэлектрика даже при высоком уровне легирования. Заметим, однако, что вдоль направления, перпендикулярного оси СР, существует двумерный плазмон, который может взаимодействовать с LO фононами, поляризованными в плоскости слоев СР. Такие плазмон-фононные колебания не оказывают заметного влияния на ИК спектры, но могут давать вклад в спектры КРС в определенных условиях [202]. Во всех исследованных СР частота межподзонных переходов была много больше частоты LO фононов, и поэтому взаимодействием LO фононов с межподзонным плазмоном можно пренебречь.

Полученные данные согласуются с экспериментальными результатами исследования проводимости в зависимости от давления [199] в СР



Рис. 3.27. а)- ИК спектры отражения СР (GaAs)₅/(AlAs)₅ с уровнем легирования $n_{Si}=5\cdot10^{17}$ см⁻³, $n_{Si}=2\cdot10^{18}$ см⁻³, $n_{Si}=5\cdot10^{17}$ см⁻³ (соответственно кривые 1, 2 и 3), измеренные в р–поляризованном свете при T=80 К. Рассчитанный спектр отражения приведен пунктирной линией. б)- энергетический спектр соответствующих СР(GaAs)₅/(AlAs)₅.

GaAs/AlAs, в которых также не наблюдалось влияния X и L долин. Разработанный подход для изучения вертикального транспорт получил дальнейшее развитие при исследовании разупорядоченных структур GaAs/AlGaAs [203,204].

Таким образом, исследовано взаимодействие LO колебательных мод с внутриподзонными плазменными колебаниями СР (GaAs)_n/(AlAs)_m. Было установлено, что плазмон-фононные сверхрешеточные моды проявляются в ИК спектрах. Это дает возможность изучать вертикальный транспорт электронов в СР. Анализ экспериментальных данных показывает, что частота внутриподзонных плазмонов определяется, в OCHOBHOM, заполнением минизон, образованных Г электронными состояниями. Расчеты, проведенные огибающей волновой в рамках модели функции, показывают. что легированные СР GaAs/AlAs обладают проводящими свойствами в случае, когда электроны свободно движутся в частично заполненной минизоне вдоль оси СР.

- 1. Впервые изучен эффект локализации оптических фононов по ИК спектрам отражения полупроводниковых сверхрешеток GaAs/AlAs и GaSb/AlSb. В ИК спектрах отражения и спектрах комбинационного рассеяния света обнаружены особенности, обусловленные оптическими фононами, локализованными в слоях короткопериодных сверхрешеток, фононов. изучены условия локализации Определены дисперсии AlAs. GaSb AlSb. оптических фононов В GaAs. И которые подтверждаются микроскопических результатами расчетов, принципов, проведенных ИХ первых И экспериментальными, авторами. Исключительно полученными другими важным представляется определение дисперсии поперечных оптических фононов в AlAs ИК спектроскопии, С помощью недоступное другими экспериментальными методами.
- 2. Установлен анизотропный характер спектра оптических фононов в сверхрешетках и квантовых проволоках GaAs/AlAs, сформированных на поверхности (311)А-GaAs. Предложен оригинальный метод определения дисперсии оптических фононов в сверхрешетках GaAs/AlAs на основе анализа ИК спектров отражения сверхрешеток с металлической дифракционной решеткой, нанесенной на поверхность структуры.
- 3. Обнаружены колебательные связанные моды внутриподзонных фононов в легированных сверхрешетках плазмонов и оптических рамках макроскопической модели диэлектрической GaAs/AlAs. B функции рассчитан и проанализорован спектр плазмон-фононных мод легированных сверхрешеток GaAs/AlAs. что Установлено, частота внутриподзонных плазменных колебаний определяется заполнением минизон, образованных Г электронными состояниями. При полном заполнении минизон частота внутриподзонного плазмона стремится к нулю.

Фононный спектр структур с самоорганизованными квантовыми точками

В данной главе представлены результаты исследования колебательного спектра методами КРС и ИК спектроскопии широкого круга структур с самоорганизованными КТ.

Сообщается об обнаружении и изучении эффекта локализации оптических фононов в структурах с КТ PbS и CdS в органической матрице, KT In(Ga)As/Al(Ga)As, напряженных и релаксированных KT GeSi/Si и Ge/SiO₂. Однако. основное внимание уделено структурам с самоорганизованными напряженными КТ, сформированным в процессе МЛЭ в ростовой моде Странского-Крастанова. Учет эффекта локализации и напряжений в КТ позволяет адекватно описать спектры КРС оптическими фононами. Представлены результаты изучения резонансного КР структур с КТ InAs/AlAs, Ge/GeSi. Сообщается об обнаружении резонансного КРС, селективного по размеру КТ.

Обнаружены интерфейсные оптические фононы в материалах КТ и матрицы структур In(Ga)As/Al(Ga)As. Показано, что в структурах InAs/AlAs существует 2 типа InAs- подобных интерфейсных фонона: локализованных вблизи КТ и смачивающего слоя. Частоты интерфейсных фононов хорошо описываются моделью упругого континуума. Обнаружены эффекты свертки акустических фононов в многослойных периодичесих структурах с КТ In(Ga)As/Al(Ga)As и Ge/Si и локализации акустических фононов в структурах Ge/Si с единственным слоем квантовых точек.

На основе анализа положения и интенсивности пиков КРС оптическими и акустическими фононами и их поляризационных зависимостей обсуждаются правила отбора для КРС структур с КТ.

Впервые изучены ИК спектры многослойных периодических структур с КТ InAs и AlAs. Показано, что ИК спектры отражения этих структур адекватно описываются моделью диэлектрической функции в приближении Бруггемана.

4.1. Оптические фононы.

Как будет показано ниже, встроенные механические напряжения приводят к значительным изменениям спектра оптических фононов. Поэтому уместно начать рассмотрение фононного спектра структур с релаксированными или ненапряженными КТ. Представителями такого класса объектов являются КТ Ge, выращенные в процессе МЛЭ в ростовом режиме Вольмера-Вебера на кремниевой окисленной поверхности, и КТ сульфидов металлов (кадмия, цинка, свинца), сформированные методом Лэнгмюра-Блоджетт.

4.1.1. Квантовые точки Ge/SiO₂

Известно, что для создания релаксированных КТ Ge малого размера во время роста структуры Ge/Si перед эпитаксиальным ростои Ge используется введение промежуточного слоя SiO₂ нанометровой толщины [297]. В нашем случае слой окисла формировался с помощью МЛЭ на подложке (001)-Si с выращенным на ней буферном слое Si толщиной 50 нм, при температуре подложки 600°C [205]. Время роста слоя окисла составляло 5 мин при 500°C при давлении кислорода в камере $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Согласно [206] при этих условиях происходит окисление поверхности (100)-Si. После роста окисла кислород откачивался из камеры, и когда давление достигало значения 10^{-7} Па, проводилось нанесение Ge со скоростью 0.3 нм/мин. На последнем этапе формирования германиевых островков проводился отжиг структуры при температуре 900°С в течение 3 мин. Чтобы защитить КТ от окисления на воздухе, часть образцов была покрыта слоем аморфного кремния толщиной 10 нм.

Формирование КТ подтверждается данными электронной микроскопии [139,205]. разрешения (BPЭM) Ha рис. 4.1 высокого представлены изображения планарных фольг и поперечного среза релаксированных КТ Ge, полученные с помощью ВРЭМ. Представленные данные свидетельствуют о двухмодовом распределении КТ Ge по размеру. Островки Ge малого размера имеют форму близкую к полусфере с размером основания 4÷6 нм и высотой 3÷4 нм. Плотность КТ составляет величину порядка 2·10¹² см⁻². Из экспериментов по электронной микроскопии установлено, что, помимо КТ Ge, формируются островки Ge больших размеров (100÷200 нм) плотностью $7.3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

Типичные спектры КРС структур, выращенных при различной номинальной толщине слоя Ge (0.6, 0.9, 1.2, 1.5 нм) на слое оксида кремния нанометровой толщины, измеренные в геометрии рассеяния $z(x, y)\overline{z}$ при энергии возбуждения 2.47 эВ, приведены на рис. 4.2а. Пик, наблюдаемый на 302 см⁻¹. КРС соответствует фононами, частоте оптическими локализованными в КТ Ge. Его интенсивность убывает с уменьшением номинальной толщины слоя Ge, что обусловлено уменьшением плотности КТ в слое. Особенность вблизи 400 см⁻¹ обусловлена колебательными модами Ge-Si и свидетельствует о перемешивании атомов Ge и Si на гетерогранице [207, 208]. Линия при 520 см⁻¹ соответствует КРС фононами подложки Si. На рис. 4.26 представлены спектры КРС образца с номинальной толщиной Ge 0.6 нм, записанные в различной геометрии рассеяния. Как видно из рисунка, КРС колебательными вид спектров, положение пиков модами ИХ относительные интенсивности не зависят от геометрии рассеяния. Это означает, что нанокристаллы германия расположены хаотично относительно кристаллы полностью релаксированы. друг друга, a сами



Рис. 4.1. Изображения поперечного среза (а и б) и планарных фольг (в и г) релаксированных КТ Ge, полученные методом ВРЭМ на просвет.



Рис. 4.2. Спектры КРС структур с релаксированными КТ Ge (номинальная толщина слоя Ge 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 нм (линии 1-4 рисунка а), соответственно), измеренные в геометрии рассеяния $z(x, y)\overline{z}$ - и структур с КТ Ge номинальной толщины слоя Ge 0.6 нм, измеренных в различных геометриях рассеяния -(б), при энергии лазера 2.41 эВ.

Как уже обсуждалось ранее в литературе [209], в спектрах КРС монокристаллического кремния, ориентированного в направлении (001) наблюдается максимум вблизи 303 см⁻¹ (при температуре 295 К) вследствие КРС второго порядка поперечными акустическими фононами из Х и/(или) Σ точек зоны Бриллюэна. Совпадение этого пика по частоте со значением фонона Ge может привести к ошибочной интерпретации спектров КРС наноструктур с КТ Ge [209]. Кроме того, необходимо различать влияние механических напряжений в структурах с напряженными КТ Ge и эффекта локализации фононов на частоту линии КРС фононами Ge. Локализация фононов вызывает низкочастотный сдвиг положения линии оптического фонона Ge относительно его объемного значения, в то время как механические напряжения в КТ приводят к высокочастотному сдвигу. Одним из возможных путей различить вклады в КРС КТ Ge и подложкой Si, компоненты тензора деформаций в КТ и роль эффекта определить локализации является анализ спектров резонансного КРС, который будет проведен в разделе 4.3.2.

4.1.2. Квантовые точки, сформированные по технологии Лэнгмюра-Блоджетт

Другим примером системы с ненапряженными КТ являются структуры с КТ сульфидов металлов (CdS, ZnS и PbS), сформированные в органической матрице бегеновой кислоты (Глава 2). Размеры КТ были определены на основе анализа спектров поглощения в УФ области спектра [210-212]. В УФ спектрах поглощения структур с КТ CdS, ZnS и PbS, представленных на рис. 4.3, наблюдаются обозначенные стрелками особенности вблизи 390, 270 и 255 нм, соответственно, обусловленные 1е–1h межзонными переходами в КТ. Вертикальные линии на рисунке указывают на энергию запрещенной зоны в объемных материалах CdS и ZnS. Ширина запрещенной зоны PbS



Рис. 4.3. Экспериментальные УФ спектры поглощения структур с КТ CdS, ZnS и PbS. Вертикальные линии указывают на величину запрещенной зоны в материалах, составляющих КТ. Ширина запрещенной зоны в PbS составляет 0.4 эВ и не указана на рисунке. Вертикальными стрелками обозначена энергия 1se–1sh переходов в КТ.

составляет 0.4 эВ и не обозначена на рисунке.

В рамках простой модели, основанной на приближении эффективной массы [78], можно оценить средний размер сферических КТ в зависимости от энергии 1e–1h переходов

$$E_{1se-1sh} = E_g + \frac{2\hbar^2 \pi^2}{D^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{3.56e^2}{\varepsilon D}$$
(4.1)

где D - диаметр КТ, E_{g} , ε , m_{e} и m_{h} - ширина запрещенной зоны, диэлектрическая постоянная, электронная и дырочная эффективная масса в Рассчитанные объеме материала, составляющего КT. зависимости представлены на рис. 4.4. Заштрихованные области указывают энергию 1e-1h переходов, определенную в пределах ошибки эксперимента по спектрам УФ поглощения. Средний размер КТ ZnS, CdS и PbS, определенный из сравнения экспериментальных и рассчитанных данных, составляет 2.8±0.2, 3.2±0.1 и (4.2±0.2) нм. Для сравнения КТ были исследованы с помощью ВРЭМ на просвет. На рис. 4.5 представлены изображения ВРЭМ исследуемых образцов, где темная область соответствует КТ PbS (рис. 4.5 a) и CdS (рис. 4.5 b), соответственно, светлая - матрице бегеновой кислоты. Из рисунка видно, что форма КТ близка к сферической, а средний размер КТ CdS и PbS составляет (3 ± 1) нм и (4 ± 2) нм. Таким образом, наблюдается хорошее согласие данных, полученных анализа УΦ спектров поглощения ИЗ И электронной микроскопии. Анализ межплоскостных расстояний показал кубическую модификацию КТ PbS и гексагональную структуру типа вюрцита КТ CdS. Наблюдать дифракционную картину от КТ ZnS не удалось. Причиной этому могут служить малая (менее 0.1%) объемная доля кристаллических частиц, а малый размер частиц приводит к значительному уширению дифракционных максимумов от КТ и затрудняет их визуализацию на фоне дифракционной картины аморфной матрицы пленки ЛБ. Полученные данные о структуре и размерах КТ упрощают анализ спектров КРС.



Рис. 4.4. Рассчитанная энергия 1se–1sh переходов в KT ZnS, CdS и PbS в зависимости от диаметра KT. Заштрихованные области указывают на энергию 1se–1sh переходов, определенную по спектрам УФ поглощения.



a)



b)

Рис. 4.5. Изображение исследуемых образцов, полученное с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии. Темная область соответствует КТ CdS (a) и PbS (b), соответственно, светлая -матрице бегеновой кислоты.

На рис. 4.6 представлены спектры КРС структур ЛБ в области частот колебаний кристаллической решетки материалов, составляющих КТ. Вертикальными линиями показаны частоты ТО и LO фононов в объемных кристаллах. Как видно из рисунка, наблюдается отличие положений экспериментально наблюдаемых линий КР от частот оптических фононов материалов, составляющих КТ.

Два эффекта могут быть ответственны за подобное поведение- эффект локализации оптических фононов и КР поверхностными оптическими фононами в КТ. Наблюдаемые частоты линий КР в структурах с КТ PbS и CdS отличаются от частот LO фононов в объемных материалах и составляют 207 и 297 см⁻¹, соответственно, что превышает значение LO фонона в PbS (205 см⁻¹) [141] и меньше значения LO фонона CdS (303 см⁻¹) [213]. Отличие экспериментально полученных частот фононов в структурах с КТ от их значений в объемных материалах объясняется эффектом локализации оптических фононов в КТ. В предположении сферических КТ малого размера волновой локализованных оптических фононов вектор определяется выражением $q = \pi m/d$, где *m*- квантовый номер локализованной моды, а *d*диаметр КТ. Дисперсия $\omega(q)$ LO фононов в CdS отрицательна, поэтому частота первой локализованной моды (LO₁) оказывается меньше его объемного значения, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4.6). Кроме интенсивной линии в спектре КРС проявляется низкочастотное плечо, обусловленное рассеянием ТО фононами и поверхностными оптическими (SO₁) фононами KT CdS. Разложение спектра КРС на три составляющие, описываемые распределением Лорентца, представлено на рисунке.

Для КТ сферической формы поверхностные моды должны удовлетворять соотношению (1.44) [4]. Расчет частоты SO₁ моды с учетом эффекта локализации оптических фононов в КТ CdS [166] дает значение 272 см⁻¹, что хорошо соответствует величине, полученной путем разложения сигнала КРС (269 см⁻¹).



Рис. 4.6. Экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света исследуемых структур с КТ в области частот колебаний кристаллической решетки материалов ZnS, CdS и PbS, составляющих КТ. Вертикальные линии указывают положение частот LO и TO фононов в объемных материалах.

Дисперсия LO фононов в кристалле PbS является немонотонной функцией, в интервале волновых векторов $q=(0\div0.6)\pi/a_0$ (a_0 - параметр решетки PbS) дисперсия положительна [214]. Такое поведение дисперсии приводит к наблюдаемому в эксперименте увеличению частоты LO₁ моды относительно величины LO фонона в объемном PbS. Асимметричная форма линии KP в спектрах структур с KT PbS предположительно обусловлена вкладом в KP старших локализованных мод (m>1).

Единственная линия КР при 320 см^{-1} , присутствующая в спектре структур с КТ ZnS, удалена по частоте от положения ТО и LO фононов и не может быть интерпретирована как локализованная мода. Эта линия, вероятно, обусловлена поверхностными колебательными модами. Это предположение подтверждается совпадением рассчитанной частоты SO₁ моды (316 см^{-1}) с величиной, полученной из эксперимента. Как и в случае КТ CdS, завышенное значение рассчитанной частоты SO₁ моды может быть следствием эффекта локализации оптических фононов в КТ, который не был принят во внимание при расчетах из-за отсутствия данных о частотах ТО и LO фононов в КТ ZnS. Отсутствие в спектре КРС линий оптических фононов подтверждает выводы электронной микроскопии о малых размерах КТ ZnS. Для КТ малого размера соотношение атомов на поверхности и в объеме велико, и число атомов на поверхности становится сравнимым или больше чем в объеме КТ, поэтому вклад поверхностных слоев в КРС становится значительным.

Справедливость ЭТОГО аргумента подтвержает отсутствие линий ИК фононов В спектрах локализованных оптических отражения исследованных структур. На рис. 4.7 представлены ИК спектры отражения структур в диапазоне частот собственных колебаний кристаллической решетки материалов, составляющих КТ. Как видно из рисунка, в интервале между частотами ΤO И LO фононов наблюдаются особенности, обусловленные поверхностными оптическими модами. Рассчитанные частоты



Рис. 4.7. Экспериментальные спектры ИК отражения исследуемых структур. Вертикальные линии и стрелки указывают на положение частот LO и TO фононов в объемных материалах и SO мод в КТ, соответственно.

 SO_1 мод обозначены на рисунке стрелками и хорошо соответствуют минимумам отражения, обнаруженным в ИК спектрах, и частотам SO_1 мод, определенным по спектрам КРС. Как следует из анализа соотношения (1.44), частоты SO фононов зависят от диэлектрической функции материала матрицы. Если удалить органическую матрицу с процессе растворения, то частота поверхносного фонона «свободно стоящих» КТ смещается в высокочастотную область [166]. Минимум отражения в ИК спектре структур с КТ PbS вблизи 275 см⁻¹ имеет более высокую частоту, чем какие-либо колебания кристаллической решетки и близок к сумме частот TO и LO фононов ((67+205) см⁻¹) в кристалле PbS. Поэтому эта особенность предположительно обусловлена двух-фононными процессами.

Таким образом, в ИК спектрах отражения и спектрах КРС структур с КТ ZnS, CdS и PbS, сформированных методом Лэнгмюра-Блоджетт, обнаружены линии, соответствующие оптическим фононам, локализованным в КТ, и поверхностным оптическим фононам. Поверхностные оптические фононы объяснены в рамках модели электромагнитных поверхностных мод в сферических микрокристаллах. Эксперименты по микроскопии высокого разрешения показали близость формы КТ к сферической и, таким образом, адекватность используемой модели. Данные микроскопии, УФ спектроскопии в сочетании с расчетами, позволили определить размеры КТ.

4.1.3. Влияние напряжений

4.1.3.1. Квантовые точки GeSi /Si

Среди структур с самоорганизованными точками массивы КТ Ge, выращенных на подложке Si, привлекают особое внимание. Благодаря их новым физическим свойствам и совместимости с хорошо развитой кремниевой технологией они рассматриваются для применения в качестве перспективной элементной базы оптоэлектронных [215-220], нелинейных оптических устройств [221], устройств памяти [222] и др. Очевидно, что производство таких устройств накладывает жесткие требования на технологию формирования и структурные параметры квантовых точек (такие как размер, форма, состав, деформация в КТ и т.д.), определяющие энергетический спектр КТ. Понимание колебательных свойств КТ важно как с точки зрения изучения фундаментальных свойств (электрон-фононного рассеяния. теплопроводности) новых физических объектов, так И использования для решения прикладных задач, поскольку колебательный спектр КТ несет информацию об их структурных свойствах. КРС является наиболее информативным методом изучения колебательных свойств структур c KT Ge.

В то время как структурные параметры (размер и форма КТ) могут быть определены методами прямого разрешения [223-226], оптические методы (фотолюминесценция, спектроскопия КРС) применяются для изучения электронного и колебательного спектров, которые несут информацию о КΤ деформациях И элементном составе [76,227-229]. Определение деформаций и элементного состава в структурах с КТ Ge /Si с помощью спектроскопии КРС основано на зависимости частот оптических фононов Ge, Ge-Si и Si-Si от компонент тензора деформаций и от состава в сверхрешетках Ge/Si и твердых растворах Ge_xSi_{1-x}. Однако, как было недавно показано, даже волнообразных сверхрешеток GeSi/Si зависимости случая ДЛЯ частот оптических мод Ge, Ge-Si и Si-Si отличаются от их поведения в планарных CP и твердых растворах [229]. Частоты мод Ge и Ge-Si меняются подобно модам CP GeSi/Si. планарных однако оптическая мода Si-Si проявляет противоположное поведение. Более того, несмотря на то, что зависимость частоты моды Ge-Si от состава в объемном твердом растворе Ge_xSi_{1-x} обычно используется для определения состава в КТ, присутствие моды Ge-Si в спектрах КРС сверхрешеток Ge/Si может указывать лишь на формирование атомных кластеров на границах раздела СР [230]. Таким образом, использование нескольких мод для определения деформаций и состава может привести к ошибочным результатам. Далее приводятся наши результаты исследования структур Ge/Si с KT, выращенных в широком диапазоне температур (300÷650°С), опубликованные в работах [83,98,99,138,139,231-236]. Применяемые температуры роста обеспечивают формирование КТ, для которых размеры, форма, элементный состав и деформации меняются в широких пределах.

Исследовались структуры, состоящие из 10 периодов пар слоев Ge и Si номинальной толщины соответственно 7÷10 монослоев для Ge (MC, 1 MC=0.14 нм) и 1÷40 нм для Si, выращенные на подложке Si-(001) в диапазоне температур 300÷650°С. Структурные параметры образцов приведены в Таблице 4.1. Изображения поперечного среза образцов, полученные методом ВРЭМ, представлены на рис. 4.8.

Из рисунке видно, что при низких температурах роста (300°С) преимущественно формируются квантовые точки, имеющие пирамидоподобную форму, или «hut»- кластеры (рис. 4.8а), в то время как островки большего размера и со сложной огранкой, или «dome»- кластеры, образуются при повышенных температурах (рис. 4.8.b-d). Средний размер основания составляет 15 и 20÷100 нм, а высота- 2 и 4÷6 нм соответственно для «hut»- и «dome»-кластеров.

Вследствие кубической симметрии кристалла оптические фононы Ge трижды вырождены в центре зоны Бриллюэна. Механические напряжения понижают симметрию и снимают вырождение. Двуосные напряжения вызывают расщепление фононов на дублет (ТО фононы) и синглет (LO фонон), для которых смещения атомов происходят соответственно в плоскости (001) и перпендикулярно ей.

Нами показано, что рассеяние оптическими и акустическими фононами в структурах с КТ Ge/Si наблюдается в соответствии с правилами отбора, Таблица 4.1.

Структурные параметры сверхрешеток с КТ Ge. В таблице приведены температура роста структур (T), толщины слоев Si и Ge (соответственно d_{Si} и d_{Ge}), число периодов (n), а также содержание Ge в КТ (x_{Ge}) и компонента тензора механических деформаций (e_{xx}), определенные в результате анализа спектров КРС.

N⁰	T,°C	d _{Si} , нм	d _{Ge} , MC	n	X _{Ge}	e _{xx}
1	300	10	10	10	0.85±0.05	-0.034 ± 0.002
2	300	4.5	10	10	0.85±0.05	-0.034±0.002
3	300	2.5	10	10	0.80±0.03	-0.032±0.001
4	300	1.5	10	10	0.78±0.03	-0.031±0.002
5	300	50	8	10	0.82±0.05	-0.033±0.002
6	400	50	8	10	0.80±0.02	-0.032±0.001
7	500	50	8	10	0.67±0.02	-0.027 ± 0.001
8	600	50	8	10	0.53±0.02	-0.022±0.002
9	650	40	7	7	0.46±0.05	-0.019 ± 0.002



Рис. 4.8. Изображения ВРЭМ поперечного среза структур с КТ Ge, выращенных при различной температуре: а)- 300°С, b)- 400°С, c)- 500°С, d)- 600°С.

справедливыми для процесса КРС планарных СР Ge/Si [98]. Действительно, экспериментальные спектры КРС структуры 1.4/30, измеренные в различных геометриях рассеяния, представлены на рис. 4.9. В низкочастотной области спектров, записанных в геометрии рассеяния $z(xx)\overline{z}$ и $z(x'x')\overline{z}$, как и для случая планарных сверхрешеток Ge/Si, наблюдаются периодические осцилляции (до 15го порядка), обусловленные свернутыми LA фононами. Дублеты свернутых фононов не разрешаются вследствие малой величины расщепления (около 1 см⁻¹) при используемом в эксперименте значении волнового вектора. Спектры КРС, измеренные в геометрии $z(xy)\overline{z}$ не обнаруживают каких-либо особенностей в акустической области, что также согласуется с правилами отбора для планарных СР Ge/Si (таблица 1.1). Обсуждение акустических фононов в структурах с КТ подробно описывается в параграфе 4.4.1.

В оптической области спектра наблюдаются два интенсивных пика при 308 и 315 см⁻¹, соответствующие рассеянию ТО и LO фононами. Слабые особенности при 404 и 415 см⁻¹ обусловлены соответственно поперечными и продольными Ge-Si колебательными модами (обозначены на рисунке как T и L). Продольные фононы наблюдаются в геометриях рассеяния $z(x'x')z^{-}$, $z(xy)\overline{z}$ и $y'(x'x')\overline{y'}$, в то время как TO фононы активны в геометрии $y'(x'z)\overline{y'}$. Как и ожидалось, каких либо особенностей в оптической области спектра в геометриях рассеяния $z(xx)\overline{z}$, $z(x'y')\overline{z}$ и $y'(zz)\overline{y'}$ обнаружено не было. Таким образом, правила отбора для КРС планарными Ge/Si сверхрешетками [24] остаются справедливыми и для случая структур Ge/Si с KT.

Частотное положение наблюдаемых линий ТО и LO фононов превышает значение фонона Ge в кристалле (300 см⁻¹ при T=300 K), что указывает на присутствие напряжения сжатия в КТ. При увеличении температуры роста и уменьшении толщины слоев Si, разделяющих слои КТ, частота оптических фононов уменьшается (рис. 4.10). Было установлено [233], что релаксация напряжений и перемешивание атомов Ge и Si ответственны за



Рис. 4.9. Спектры КРС сверхрешетки Ge/Si с напряженными КТ Ge, измеренные в различной геометрии рассеяния. Для сравнения приведен спектр КРС структуры с единственным слоем релаксированных КТ Ge, выращенном на ультратонком слое оксида Si (нижняя кривая).

этот сдвиг.

При двуосном напряжении в плоскости (001) величина сдвига частоты оптических фононов, распространяющихся вдоль направления [001] в псевдоморфных СР Ge/Si, выращенных на подложке Si- (001), вследствиенапряжений, может быть получена из соотношений (1.17) и (1.18) настоящей работы: [41].

В общем случае для КТ, состоящих из твердого раствора Ge_xSi_{1-x}, частота ω_0 должна быть заменена выражением $\omega_0(x) = 280.8 + 19.37x$ [229]. Частота LO и TO фононов в основном определяется составом в КТ Ge_xSi_{1-x}, тогда как величина расщепления зависит только от величины компонент тензора деформаций. Определение одновременно ЭТИ двух экспериментальных параметров гарантирует независимое определение величин механических деформаций и состава в напряженных структурах GeSi/Si. Как было показано нами [98], линии LO фононов, локализованных в КТ, наблюдаются с спектрах КРС от поверхности (001) структур с КТ Ge/Si, в то время как наблюдение ТО фононов в структурах с КТ Ge требует использования обратного рассеяния от поверхности (110) (геометрия $y'(z,x')\overline{y'}$ в обозначениях Порто) [98].

На рис. 4.10 представлены спектры КРС исследуемых образцов, измеренных в геометриях рассеяния $z(y,x)\overline{z}$ и $y'(z,x')\overline{y'}$ в спектральном диапазоне оптических фононов Ge. В спектрах отчетливо видны особенности, обусловленные TO и LO фононами, локализованными в КТ Ge. Заметим, что эффект локализации оптических фононов в исследуемых структурах при данных экспериментальных условиях может вызывать незначительный низкочастотный сдвиг линий на величину 1÷2 см⁻¹ [232] и не учитывался при расчетах. Асимметричная форма линии КРС обусловлена распределением КТ по размеру. [99,232]. Используя соотношения (1.17) и (1.18), компонента тензора ε_{xx} для образца 1 с толщиной слоя Si (d_{Si}=10 нм), выращенного при



Рис. 4.10. Спектры КРС сверхрешеток Ge/Si с КТ Ge с различной толщиной слоев Si, выращенных при T=300°C (образцы 1÷4 и соответствующие им номера кривых) и структур, выращенных при различной температуре T=300÷650°C (образцы 5÷9). Для сравнения приведены спектры КРС подложки Si (образец 10), измеренные в тех же экспериментальных условиях.

низкой температуре роста (T_g =300°С), была определена как -0.034 (Таблица 4.1.). Содержание Ge в KT составляет 85%. С уменьшением толщины слоя Si происходит упругая релаксация напряжений, что подтверждается отсутствием дислокаций на ВРЭМ изображениях исследуемых структур. Компоненты тензора ε_{xx} частично релаксированных структур 3 и 4 с толщиной Si d_{Si}=2.5 и 1.5 нм составляют соответственно величины -0.032 и -0.031. Частичная релаксация обусловлена перемешиванием атомов Ge и Si в KT. Содержание Ge уменьшается до величины 78% для образца 4 с толщиной слоя Si 1.5 нм. Таким образом, уменьшение толщины слоя Si в структурах с KT Ge вызывает упругую релаксацию напряжений и увеличение содержания Si в KT.

Значительные изменения происходят в спектрах КРС сверхрешеток с КТ Ge, выращенных при повышенных температурах (рис. 4.10, кривые 5÷9). С увеличением температуры роста (с 300 до 650°С) уменьшаются частотное положение линии оптического фонона Ge и величина LO-TO расщепления. Это свидетельствует о релаксации упругих напряжений и увеличении содержания Si в КТ GeSi. Для образца 9, выращенного при T=600÷650°С, содержание Ge составляет порядка 50% (Таблица 4.1). Заметим, что LO-TO расщепление не разрешается для этого образца. Частота оптического фонона Ge была определена разложением асимметричной линии КРС вблизи 300 см⁻¹ на две, обусловленные LO фононом Ge и 2TA фононом в Si (рис. 4.10). Величины механических деформаций и состава КТ качественно согласуются с результатами других авторов, полученных позднее для структур с КТ Ge/Si, выращенных в близких условиях [237,238]

Таким образом, на основе сравнительного анализа положения линий LO и TO фононов, локализованных в КТ Ge, рассчитанных и определенных по спектрам КРС, определены деформации и элементный состав в КТ Ge/Si. Показано, что при уменьшении толщины слоев Si и увеличении температуры роста наноструктур напряжения в КТ упруго релаксируют, а содержание Si в КТ увеличивается.

4.1.3.1. Квантовые точки А³В⁵

Наноструктуры с КТ $A^{3}B^{5}$ предоставляют уникальную возможность получения КТ с различной величиной встроенных механических деформаций. Постоянная кристаллической решетки в InAs (0.60583 нм) превышает соответствующие значения в GaAs (0.565325 нм) и AlAs (0.566 нм), следовательно, механические деформации в КТ InAs в матрице AlAs и GaAs имеют одинаковый знак: КТ подвержены сжатию вдоль слоев КТ и растяжению в направлении роста структуры [84]. В КТ AlAs в матрице InAs знаки механических деформаций меняются на противоположные: КТ растянуты вдоль слоев с КТ и сжаты вдоль оси роста структуры.

Изображения поперечного среза, полученные с помощью ВРЭМ, представленные на рис. 4.11, указывают на линзоподобную форму квантовых точек InAs, выращенных в матрице AlAs и GaAs (соответственно образцы A и C), и эллипсоидальную форму KT AlAs в матрице InAs (образец B). Квантовые точки InAs в образцах A (C) имеют основание порядка 20 нм (10 нм) и высоту около 4 нм (1.5 нм). Средний размер квантовых точек AlAs, определенный по изображениям, полученным с помощью электронного микроскопа, составляет 4÷5 нм в основании и 2÷4 нм в высоту.

На рис. 4.12 представлены спектры КРС структур А, В и С, измеренные в различных геометриях рассеяния, в которых наблюдаются локализованные TO, LO и интерфейсные фононы. Согласно правилам отбора для планарных сверхрешеток, состоящих из материалов с кристаллической структурой цинковой обманки [61], в геометрии рассеяния $z(yx)\overline{z}$ и $y'(x'x')\overline{y'}$ проявляются только продольные фононы, а в геометрии $y'(zx')\overline{y'}$ - только поперечные. В геометриях рассеяния $z(yx)\overline{z}$ и $z(xx)\overline{z}$ в резонансных условиях могут наблюдаться интерфейсные фононы. Как видно из рисунка, эти правила отбора выполняются и для исследуемых структур с квантовыми точками.



Рис. 4.11. Изображения поперечного среза структур с квантовыми точками InAs в матрицах AlAs и GaAs (соответственно образцы A (а) и C (в)) и AlAs в матрице InAs (образец B (b)), полученные с помощью электронного микроскопа. На вставках приведены детальные изображения квантовых точек, полученные при высоком разрешении.



Рис. 4.12. Экспериментальные спектры КРС структур с квантовыми точками InAs/AlAs (a), AlAs/InAs (б) и InAs/GaAs (в). Вертикальными штрихами над графиками отмечены рассчитанные частоты интерфейсных мод (IF). Энергия возбуждения лазера составляет 2.41 эВ (514.5 нм) – спектры *а* и *б*, и 1.91 эВ (647.1 нм) - спектр *в*.

Так, ТО и LO фононы в материалах матриц образцов A, B, C наблюдаются в разрешенных геометриях рассеяния на частотах соответственно 359 и 402 см⁻¹ (AlAs), 216 и 235 см⁻¹ (InAs), 267 и 291 см⁻¹ (GaAs). Частотное положение наблюдаемых продольных и поперечных фононов близко к значениям частот в объемных материалах. В спектрах КРС всех образцов проявляются особенности, соответствующие TO и LO фононам в подложке GaAs (267 и 291 см⁻¹). Следует отметить, что в спектре образца В интенсивность сигнала от подложки мала. Это связано с сильным поглощением света в слоях InAs на длине волны 647.1 нм, используемой в эксперименте.

Из рис. 4.12 видно, что на частотах 386, 228, 277 см⁻¹, лежащих приблизительно посередине между значениями ТО и LO фононов, наблюдаются особенности, обусловленные интерфейсными фононами в матрицах соответственно AlAs, InAs, GaAs, которые будут подробно обсуждаться ниже.

Частоты оптических фононов, локализованных в квантовых точках, отличаются от частот объемных материалов. Так, для образцов А и С частоты ТО и LO фононов в квантовых точках InAs смещены в высокочастотную область на 10÷15 см⁻¹ относительно частот объемных фононов в InAs вследствие механических напряжений в квантовых точках. Частота LO фонона в КТ InAs образца С (243 см⁻¹) меньше соответствующего значения в образце А (251 см⁻¹). Причиной такой разницы в частотах мод может являться частичная релаксация напряжений и/или перемешивание атомов квантовых точек и матрицы. Прямыми структурными методами показано, что перемешивание атомов имеет место в структурах InAs/GaAs и InAs/AlAs KT [239,330]. Вместе с тем, до настоящего времени InAs- и GaAs-подобных мод, соответствующих твердому раствору InGaAs методом КРС обнаружено не механических деформаций в образце В меняются было. Знаки на противоположные, вследствие чего возникает низкочастотный сдвиг (30÷40 см⁻¹) оптических фононов, локализованных в квантовых точках AlAs образца С [83,292].

Сдвиги частот оптических фононов, обусловленные механическими напряжениями, были рассчитаны для структур с КТ InAs и AlAs в соответствии с соотношениями (1.17) и (1.18) [84,240]. Значения фононных деформационных потенциалов p и q для AlAs неизвестны. Однако, поскольку силовые и упругие константы для GaAs и AlAs близки [241]. то и величины p/ω_0^2 и q/ω_0^2 предполагались одинаковыми. Использовались усредненные величины компонент тензора деформаций, рассчитанные по картине распределения деформаций в КТ [242]. Для расчета сдвигов частот фононов в КТ AlAs в матрице InAs знаки компонент тензора деформаций менялись на противоположные. При этом наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными, полученными с помощью спектроскопии КРС и резонансной ФЛ [243] и рассчитанными другими авторами [240].

4.2. Интерфейсные фононы

4.2.1. Интерфейсные фононы в структурах с квантовыми точками A³B⁵

Спектры КРС структур с КТ $A^{3}B^{5}$, представленные на рис. 4.12, обнаруживают дополнительные особенности между частотами ТО и LO фононов как в материалах КТ, так и матриц. Эти моды обусловлены интерфейсными фононами, распространяющимися вдоль гетерограницы КТ/матрица [298]. Так, спектры образцов А, В и С проявляют пики при 387, 228 и 277 см⁻¹ вследствие рассеяния IF фононами в матрицах соответственно AlAs, InAs и GaAs. Значение частоты IF фононов в квантовых точках InAs образца А было получено из разложения спектра двумя лоренцевыми кривыми, соответствующими линиям интерфейсных и LO фононов (рис. 4.12,

пунктирные линии) и составило 242 см⁻¹. Линия IF фононов в квантовых точках AlAs для образца В наблюдается на частоте 348 см⁻¹, в то время как особенностей, соответствующих линиям IF фононов в образце С, не обнаружено. Заметим, что для образца А форма пика КРС интерфейсными фононами в матрице при 387 см⁻¹ асимметрична. Природа этой асимметрии будет подробно обсуждаться в параграфе 4.3.3.

Частотное положение мод IF фононов было рассчитано в рамках модели диэлектрического континуума [4] подробно описанной в Главе 1. При расчетах мы полагали [82], что КТ AlAs, погруженные в матрицу InAs, имеют форму сплюснутого эллипсоида с отношением осей эллипсоида 2:1, что соответствует значению, полученному из изображений ВРЭМ. Согласно этой модели каждая IF мода характеризуется двумя квантовыми номерами $l(l \ge 0)$ и *m*,*|m*|≤*l*. IF моды с малыми квантовыми номерами вносят больший вклад в КРС квантовыми точками, поскольку моды с большим *l* сильно локализованы на гетерограницах и слабо взаимодействуют с носителями заряда [82]. Поскольку в процесс КРС должны давать основной вклад лишь моды с малыми квантовыми номерами, то были рассчитаны частоты первых трех мод IF фононов (с квантовыми номерами l = 1, m = 0, l = 1, m = 1 и l = 2, m = 0изображены на рис. 4.12 вертикальными линиями. Из рисунка видно, что расчеты для эллипсоидальных КТ хорошо соответствуют частотным положениям наблюдаемых мод IF фононов в спектрах КРС.

Рассмотрим теперь систему, в которой материал матрицы представляет собой тройной твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$. Образцы, в которых в качестве материала матрицы использовался твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$, состояли из 5 периодов. Каждый период содержал слой $Al_xGa_{1-x}As$ толщиной 8 нм и слой с квантовыми точками InAs. Содержание Al в слое матрицы составляло величину x=0, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75.

На рис. 4.13 представлены экспериментальные спектры КРС структур с квантовыми точками InAs/Al_xGa_{1-x}As с различными значениями состава *x*,


Рис. 4.13. Экспериментальные спектры КРС структуры InAs/Al_xGa_{1-x}As при различных значениях *x*. Штриховыми линиями обозначены спектры, измеренные в геометрии рассеяния $z(xx)\overline{z}$, сплошными - в геометрии рассеяния $z(xy)\overline{z}$. Энергия возбуждения лазера составляет 1.91 эВ (647.1 нм). Шкала интенсивности КРС трех частей спектра различная.

записанные в спектральных диапазонах оптических фононов в InAs, GaAs и AlAs в геометриях рассеяния $z(xx)\overline{z}$ и $z(xy)\overline{z}$. Согласно правилам отбора для KPC планарных структур InAs/Al_xGa_{1-x}As, как и для бинарых наноструктур, в геометрии рассеяния $z(xy)\overline{z}$ должны наблюдаться LO фононы, а в геометрии $z(xx)\overline{z}$ в резонансных условиях – интерфейсные фононы. Как видно из рис. 4.13, эти правила отбора справедливы и для структур с квантовыми точками. В спектрах KPC, записанных в геометрии $z(xy)\overline{z}$, преимущественно наблюдаются LO фононы квантовых точек InAs, а также GaAs- и AlAsподобные LO фононы твердого раствора. На частотах между значениями TO и LO фононов в GaAs и AlAs в геометрии $z(xx)\overline{z}$ наблюдаются дополнительные особенности, связанные с интерфейсными фононами.

В диапазоне оптических фононов в InAs наблюдаются широкие пики, обусловленные вкладом в КРС как интерфейсных, так и продольных фононов в квантовых точках InAs. Частоты этих пиков практически не зависят от состава твердого раствора матрицы. С увеличением содержания алюминия интенсивность сигнала КРС фононами квантовых точек InAs уменьшается, что может быть связано с уменьшением энергии межзонных переходов в квантовых точках InAs с 1.9 до 1.1 эВ (энергия возбуждения составляет 1.91 эВ). Как обсуждалось выше, колебательный спектр матрицы AlGaAs носит двухмодовый характер. Частота AlAs-подобного LO фонона с уменьшением содержания алюминия уменьшается с 403 см⁻¹ (для x=1) до 386 см⁻¹ (для x=0.5). В геометрии *z(xx)* z наблюдается особенность, интерфейсных соответствующая линии фононов, частоты которых уменьшаются с 386 см⁻¹ (для x=1) до 381 см⁻¹ (для x=0.5). Вследствие малого LO-TO расщепления AlAs-подобных фононов в AlGaAs при малых x линии интерфейсных и LO фононов в спектрах КРС не разрешаются. В диапазоне оптических фононов GaAs наблюдается интенсивный пик, относящийся к LO фонону в подложке GaAs (291 см⁻¹), и асимметричная особенность,

обусловленная вкладом интерфейсных и GaAs-подобных LO фононов, частота которой возрастает при уменьшении *x* с 273 см⁻¹ (для x=0.75) до 285 см⁻¹ (для x=0.15). Подгонка лоренцевыми кривыми позволяет разделить вклады интерфейсных и LO фононов. Результаты подгонки совместно с экспериментальными данными, полученными из спектров КРС, приведены на рис. 4.14.

Правила отбора для КРС запрещают наблюдение ТО фононов в исследуемых геометриях $z(xx)\overline{z}$ и $z(yx)\overline{z}$ для кристаллов симметрии цинковой обманки. Однако, особенность на частоте 360 см⁻¹, слабо зависящая от содержания алюминия, по всей видимости, соответствует AlAs-подобному TO фонону и проявляется вследствие нарушения правил отбора для структур с квантовыми точками. Слабый пик, проявляющийся на частоте 402 см⁻¹, наблюдается в спектрах всех исследуемых образцов и соответствует LO фонону в тонких обкладочных слоях AlAs.

Как видно на рис. 4.14, двухмодовое поведение оптических фононов в матрице $Al_xGa_{1-x}As$ согласуется с экспериментальными данными работы [244], полученными для объемного твердого раствора Al_xGa_{1-x}As. В рамках модели диэлектрического континуума были рассчитаны [82] частоты интерфейсных фононов в структуре с квантовыми точками InAs/Al_xGa_{1-x}As в приближении сфероидальных с параметрами, близкими квантовых точек К экспериментальным ($R_p / R_e = 1/2$). Диэлектрическая функция твердого раствора матрицы Al_xGa_{1-x}As, используемая при расчете, соответству формуле (1.55). На рис. 4.14 кружками представлены рассчитанные частоты InAs-, GaAs-, AlAs-подобных интерфейсных мод с квантовыми номерами l=1 и m=0,1,поскольку именно моды с малыми квантовыми номерами должны давать основной вклад в процесс КРС [92]. Определенным из эксперимента частотам интерфейсных фононов соответствуют крестики. Как видно из рисунка, частоты рассчитанных мод находятся В хорошем соответствии С экспериментальными данными.



Рис. 4.14. Зависимость частот интерфейсных фононов от состава матрицы $Al_xGa_{1-x}As$. Представлены экспериментальные значения частот AlAs- и GaAsподобных оптических (+) и интерфейсных (×) фононов, полученные из анализа спектров КРС. Сплошные линии соответствуют значениям AlAs- и GaAs-подобных фононов в объемном AlGaAs в зависимости от содержания Al [244]. Рассчитанным Значениям частот интерфейсных фононов в модах (1,0) и (1,1) соответствуют значкам • и $_{\odot}$.

Таким образом, в спектрах КРС структур InAs/Al(Ga)As, AlAs/InAs с самоорганизованными КТ обнаружены моды ТО и LO, локализованных в КТ, и интерфейсных фононов вблизи гетерограницы КТ/матрица. Частоты ТО и LO фононов смещены относительно соответствующих значений в объемных материалах вследствие механических напряжений. Линии комбинационного рассеяния света интерфейсными фононами наблюдаются в условиях, близких к резонансным. Частоты интерфейсных фононов находятся в спектральном диапазоне между частотами ТО и LO фононов. Экспериментальные частоты оптических фононов были использованы для расчета значений интерфейсных фононов в структурах с квантовыми точками различной формы В приближении диэлектрического континуума. Частоты интерфейсных фононов, полученные в рамках этой модели, зависят от формы квантовых точек. Показано, что приближение диэлектрического континуума является адекватной моделью для расчета частот интерфейсных фононов в структурах с квантовыми точками InAs/Al_xGa_{1-x}As для любого значения х. При этом точек предполагалась близкой К наблюдаемой форма квантовых В экспериментах по высокоразрешающей электронной микроскопии. Таким образом, показано, что спектроскопия комбинационного рассеяния света является чувствительной к форме квантовых точек.

4.2.2. Интерфейсные фононы в структурах с КТ InGaAs/AlAs с асимметричными барьерами

Очевидно, что структуры с КТ InAs, выращенными на поверхностях GaAs или AlAs, характеризуются двумя типами интерфейсных фононов: интерфейсные фононы, распространяющиеся вдоль гладкой гетерограницы смачивающий слой (СС)/матрица и корругированной гетерограницы КТ/матрица. Экспериментально нам удалось различить два этих вклада, вырастив структуры GaAs /КТ InAs/AlAs с асимметричными барьерами (представлены на слайде), последовательно исключая один из интерфейсных фононов [298].

Образцы A и B состояли из 10 периодов слоев с KT InAs толщиной 3 MC нанесенных на слой AlAs толщиной 5 нм. Далее AlAs заращивался слоем толщиной 35 нм либо AlAs (образец A), либо GaAs (образец B). В образце C, также содержащим 10 периодов, слои InAs толщиной 3 MC были выращены на 5 нм GaAs и закрыты слоем AlAs толщиной 35 нм. Барьеры GaAs и AlAs были легированы (дельта-слой располагался на расстоянии 2 нм ниже каждого слоя с KT InAs) для достижения двумерной концентрации носителей заряда $2 \cdot 10^{12}$ см⁻². В данном случае дельта-легирование не оказывает влияния на изучаемый фононный спектр и было выполнено для исследования, выходящего за рамки данной работы. Температура подложки во время роста KT InAs была 500°C.

На рис. 4.15 представлены спектры КРС образцов А, В и С с КТ InAs, измеренные в спектральном диапазоне оптических фононов InAs и GaAs (рис. 4.15а) и AlAs (рис. 4.15b) в геометрии рассеяния $z(x,x)\overline{z}$ и $z(y,x)\overline{z}$. Для возбуждения КРС образцов A, B и C использовалась линия лазера Kr⁺ c длиной волны 647.1 нм, поскольку она близка к резонансу с электронными переходами в КТ InAs в матрице AlAs. Спектры, измеренные при длине волны лазера 514.5 нм, дают более слабый сигнал от IF мод. В спектральном диапазоне оптических фононов InAs лишь спектры КРС образца А содержат довольно интенсивную широкую асимметричную особенность в диапазоне $230 \div 260 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 256 см $^{-1}$. Эта особенность похожа на наблюдавшуюся ранее в структурах с КТ InAs/AlAs [245,292], обусловленную фононами в КТ InAs и описанную в предыдущем параграфе. LO Асимметричная форма линии объясняется вкладом в сигнал рассеяния фононами со старшими квантовыми номерами и/или IF фононами в КТ InAs. КР оптическими фононами, локализованными в КТ InAs в матрице AlAs (образец А) усилено вследствие близости энергии возбуждения (1.92 эВ)



Рис. 4.15. Спектры КРС структур A, B и C, измеренные в геометрии рассеяния $z(xx)\overline{z}$ (сплошные линии) и $z(yx)\overline{z}$ (пунктирные линии) на длине волны лазера 647.1 нм. Рассчитанные частоты мод IF фононов сфероидальных КТ показаны треугольниками. Рассчитанные интервалы частот мод IF фононов, распространяющихся вблизи планарных гетерограниц, InAs/AlAs показаны горизонтальными линиями. Справа схематично показан период структур A, B и C.

к электронным переходам в КТ InAs в матрице AlAs (около 1.7÷1.8 эВ, согласно данным ФЛ [245,246]). Предполагается, что в образцах В и С ширина запрещенной зоны КТ InAs должна быть значительно меньше, поскольку имеет существенно меньшие барьеры GaAs с одной стороны слоя с КТ. Поэтому, для этого образца энергия лазерного возбуждения далека от резонанса с электронными переходами. Это объясняет отсутствие какого-либо заметного сигнала КР от фононов InAs в образцах В и С.

В диапазоне частот оптических фононов GaAs спектры КР образца А содержат лишь линии от подложки GaAs, поскольку этот образец не имеет GaAs в периодической последовательности слоев с КТ. Образцы В и С имеют соответственно корругированную (КТ InAs/GaAs) и планарную CC/GaAs гетерограницы, так же как и планарные гетерограницы GaAs/AlAs. В образце В, который имеет гетерограницу между КТ и GaAs, спектр содержит относительно интенсивную линию при 283 см⁻¹ (рис. 4.15а), которая обусловлена GaAs-подобными IF фононами от корругированной границы InAs KT/GaAs. Вклад IF мод от гетерограницы GaAs/AlAs ожидается примерно на той же частоте, посередине между частотами LO и TO фононов GaAs. Особенность при 304 см⁻¹ является высокочастотной плазмон-фононной модой в дельта-легированном барьере GaAs. Низкочастотная плазмонфононная мода также наблюдается в спектре вблизи 200 см⁻¹ (не показана на рисунке). В образце С наблюдаются асимметричное плечо вблизи пика, связанного с LO фононом GaAs, которое может быть обусловлено IF модами планарной гетерограницы GaAs/CC, и слабая особенность посередине частот LO и TO фононов на частоте 280 см⁻¹ (рис. 4.15а, тонкие линии, показанные точками- результат наилучшей подгонки лоренцевыми кривыми). Последняя может быть связана с вкладом IF фононами от гетерограницы GaAs/AlAs. Эта линия много слабее по сравнению с наблюдаемой в образце В при 283 см⁻¹. Спектры КР образцов А, В и С, измеренные в спектральном диапазоне оптических фононов AlAs в геометрии рассеяния $z(y,x)\overline{z}$ (рис. 4.15b), обнаруживают особенности при 363 и 405 см⁻¹, соответствующие объемным значениям ТО и LO фононов в слоях AlAs. Спектр КРС образца А, измеренный в геометрии $z(x,x)\overline{z}$, содержит широкую асимметричную особенность, расположенную между частотами ТО и LO фононов AlAs. Положение и форма этой особенности может быть объяснена двумя эффектами. Во-первых, AlAs-подобные IF фононы от корругированной гетерограницы КТ InAs/AlAs матрица дают вклад в КРС на частотах приблизительно посередине между частотами ТО и LO фононов AlAs. Вовторых, наблюдаемая асимметрия широкой линии может являться следствием КРС AlAs-подобными IF фононами от нижней гетерограницы СС/матрица. Поскольку толщина слоев AlAs существенно превышает толщину CC InAs (0.6 нм), частоты IF фононов от планарной гетерограницы СС/матрица должны быть близкими к частотам ТО и LO фононов в AlAs [22,54]. Чтобы различить эти два вклада, рассмотрим спектры КРС образцов В и С. Каждый из этих образцов имеет только один тип гетерограниц InAs/AlAs: либо плоскую гетерограницу СС/матрица (образец В), либо корругированную гетерограницу КТ/матрица (образец С), поскольку вторая гетерограница -InAs/GaAs. Поэтому AlAs-подобные IF фононы от гетерограницы InAs KT/AlAs матрица или InAs CC/AlAs матрица последовательно исключены соответственно для образцов В и С. Спектр КРС образца В не содержит особенностей посередине между частотами AlAs TO и LO фононов. Вместо этого, в спектрах проявляются две линии вблизи 370 и 400 см⁻¹, которые приписываются двум полосам AlAs-подобных IF фононов от планарных границ раздела между InAs CC и AlAs матрицей. Эти моды обозначены на рис. 4.15 как IF1_{WL} и IF2_{WL}. Как упоминалось выше, в спектре образца В на частоте 283 см⁻¹ (рис. 4.15а) наблюдается относительно интенсивная линия, обусловленная GaAs-подобными IF фононами ОТ корругированной гетерограницы InAs KT/GaAs матрица. Необходимо отметить, что для планарных сверхрешеток в спектрах КРС активна только одна из полос IF

фононов в диапазоне частот оптических фононов AlAs, в то время как другая запрещена вследствие симметрии относительно центральной плоскости параллельной слоям СР [55]. В структурах с КТ эта симметрия нарушается, и обе полосы IF1_{WL} и IF2_{WL} наблюдаются в спектрах КРС. Как и ожидалось, в спектрах КРС образца С не наблюдалось особенностей, связанных с IF фононами на границе CC/AlAs матрица. Однако наблюдается асимметричный дублет, расположенный на частоте 382 см⁻¹, обусловленный IF фононами вблизи корругированной гетерограницы InAs KT/AlAs матрица. Величина расщепления дублета не может быть объяснена В предположении сферической формы КТ InAs и указывает на низкую симметрию КТ. Частотное положение мод было определено из наилучшей подгонки спектров КРС, измеренных в геометрии рассеяния $z(x,x)\overline{z}$, двумя кривыми Лоренца, центры которых расположены на 379 and 385 см⁻¹, обозначенными на рис. 4.15 соответственно как $IF1_{OD}$ и $IF2_{OD}$.

Аналогичная процедура подгонки была выполнена для спектра образца А. который может быть представлен наилучшим образом четырьмя Эти обусловлены IF фононами лоренцевыми кривыми. моды ОТ корругированной гетерограницы InAs KT/AlAs (392 и 386 см⁻¹) и планарной гетерограницы InAs CC/AlAs (370 и 398.5 см⁻¹). Положение последних двух линий близко к частотам IF мод от планарных гетерограниц, наблюдаемых для образца В. IF моды от корругированной границы КТ/AlAs похожи на дублет, наблюдаемый в спектре образца С. Различие частот этих мод в образцах В и С может быть вследствие того факта, что в этих образцах КТ InAs были выращены на разных поверхностях (AlAs в образце A and GaAs в образце С). Поэтому и КТ могут иметь некоторое различие в форме и морфологии. Другим фактором может быть возможный вклад от гетерограниц GaAs/AlAs в образце С. Частоты IF фононов были рассчитаны при использовании модели диэлектрического континуума [4], предполагая, что InAs КТ имеют форму сфероида. Как было показано в Главе 1, в

сфероидальных КТ $A^{3}B^{5}$ существует набор IF мод, характеризующиеся двумя квантовыми номерами, $l(l \ge 0)$ и *m*. Рассчитанные частоты первых пяти IF мод $(l \le 2, m = 0, 1)$ представлены на рис. 4.15 треугольниками. Как видно на рис. 4.15, хорошее согласие между рассчитанными и экспериментальными частотами IF фононов получено для образца А. Согласно расчетам, первая IF мода (и наиболее интенсивная) отделена по частоте от других мод, которые находятся в узком частотном интервале. Этим объясняется асимметричный дублет, наблюдаемый в спектрах. Горизонтальные линии на рис.4.15 b указывают на положения полос IF фононов, рассчитанных с помощью модели диэлектрического континуума [54] для планарных CP с большим отношением толщины слоев AlAs и InAs, что соответствует случаю образца А. Рассчитанные частотные положения полос IF фононов IF фононов обнаруживают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.

Теоретические исследования фононов в СР [19] и КТ [60,71] показали, что более детальное описание фононов в низкоразмерных системах должно учитывать как электростатические, так и механические граничные условия. Такой подход описывает фононные моды как смесь локализованных и интерфейсных. Однако, эффект локализации важен в двумерных структурах с ультра-тонкими слоями или в малых по размеру КТ. Здесь мы рассматриваем IF моды на границах довольно толстых слоев AlAs, где эффект локализации не столь существенен. Поэтому, модель диэлектрического континуума [4] дает хорошее описание интерфейсных мод в наших структурах. Необходимо отметить, что в работе [100] изучались GaAs-подобные IF фононы в открытых и закрытых КТ InAs в матрице GaAs, и авторы наблюдали похожие линии IF фононов в обоих случаях. Это привело авторов к заключению, что нижние и верхние гетерограницы в исследованных образцах довольно похожи, т.е. планарная гетерограница СС/матрица отсутствует вследствие сегрегации In. Это, очевидно, не справедливо для случая InAs/AlAs KT. В структурах В и С IF фононы от GaAs/AlAs гетерограницы могут также давать вклад в спектры КРС. Чтобы проанализировать возможный вклад этих гетерограниц, были изучены образцы, имеющих такие же границы раздела GaAs/AlAs как в этих образцах В и С, но в которых отсутствуют слои с КТ InAs. Действительно, спектры КРС таких образцов, измеренные в частотном диапазоне AlAs в $z(x,x)\overline{z}$, геометрии рассеяния содержат IF линии фононов, распространяющихся вблизи GaAs/AlAs. Их частотные положения, как и частоты IF фононов от гетерограниц InAs CC/AlAs лежат в одном спектральном интервале, усложняя идентификацию МОД. Однако, интенсивности IF фононных линий от GaAs/AlAs гетерограниц значительно слабее по сравнению с интенсивностью мод от InAs/AlAs гетерограниц [298] (рис. 4.15b). Причина этого заключается в том, что энергия возбуждения спектров КРС составляет величину 1.92 эВ и находится существенно ближе к электронным переходам в КТ InAs и CC (1.7÷1.9 эВ [246,247]), по сравнению с переходами в GaAs. Поэтому, вклад мод IF фононов, локализованных вблизи КТ InAs и СС много больше, чем сигнал от IF фононов гетерограницы GaAs/AlAs. Более того, в спектрах КРС образцов без КТ не наблюдается фононных линий в спектральном диапазоне оптических фононов GaAs, связанных с гетерограницей GaAs/AlAs. Однако, в спектрах образца В проявляется интенсивная особенность между частотами LO и TO фононов, которая обусловлена IF модами на границе раздела между КТ InAs и верхним слоем GaAs. Поэтому IF фононы от гетерограницы GaAs/AlAs не играют существенной роли при идентификации наблюдаемых мод.

Таким образом, анализ спектров КРС асимметричных структур GaAs/InAs/AlAs с КТ позволил различить вклады IF фононов от планарной гетерограницы СС/матрица и корругированной гетерограницы КТ/матрица. Частотное положениие мод IF фононов в структурах с КТ, наблюдаемых в эксперименте, хорошо согласуется с рассчитанными в рамках модели диэлектрического континуума.

4.3. Резонансное КРС

4.3.1. Квантовые точки Ge/SiO₂

Рассмотрение резонансного КРС, проведенного нами в работе [139], удобно начать со структур с КТ Ge/SiO₂, поскольку в этом случае исключается влияние напряжений.

На рис. 4.16. представлены спектры КРС структур с КТ Ge/SiO₂, измеренные при различной энергии возбуждения в геометрии рассеяния $z(x, y)\overline{z}$. Из рисунка видно, частотное положение линии оптических фононов в релаксированных КТ Ge (298 см⁻¹) даже в нерезонансных условиях (1.83 эВ) оказывается меньше соответствующего значения в объемном Ge (303 см⁻¹). При увеличении энергии возбуждения лазера от 2.5 до 2.7 эВ частота фонона Ge релаксированных КТ сдвигается на 10 см⁻¹ в область низких частот. интенсивность линии уменьшается, а сама линия уширяется. На рис. 4.17 представлены интенсивность КРС и частота LO фонона в КТ Ge как функция энергии возбуждения, полученные из рис. 4.16. Наблюдаемые зависимости интенсивности и частотного положения линии КРС от энергии возбуждения позволяют сделать однозначный вывод о природе пика КР и могут быть эффектом локализации оптических фононов объяснены В массиве неоднородных по размеру КТ. Зависимость интенсивности КРС от энергии возбуждения имеет максимум вблизи 2.0÷2.4 эВ. Большое уширение резонансного пика (0.4 эВ) может быть объяснено вкладом нескольких резонансов. Максимум интенсивности при 2.35 эВ (при номинальной толщине Ge 1 нм) соответствует E_0 резонансу в КТ Ge. Энергия резонанса E_0 в объемном германии составляет величину 0.9 эВ, в то время как в КТ Ge она достигает значения 2.5 эВ вследствие эффекта локализации [96]. При большей номинальной толщине Ge (2 нм) положение слоя максимума



Рис. 4.16. Спектры КРС релаксированных структур с КТ Ge (номинальная толщина слоя Ge 1 нм) и кристаллического Ge, измеренные в геометрии рассеяния $z(x, y)\overline{z}$ при различной энергии возбуждения. Частотное положение линии оптических фононов объемного Ge показано вертикальной линией.



Рис. 4.17. Зависимость интенсивности КР и частоты оптических фононов Ge от энергии возбуждения для а)-структур с КТ Ge с номинальной толщиной Ge 1 нм (квадраты) и 2 нм (треугольники), выращенных на тонком слое оксида кремния.

сдвигается в область высоких энергий (2.42 эВ), что указывает на формирование КТ Ge меньшего размера. Особенность, наблюдаемая при 2.2 эВ, по всей видимости, обусловлена переходом E_1 в релаксированных КТ. Интенсивность КР для КТ малого размера, в которых электронные состояния имеют бо́льшую энергию, возрастает при приближении энергии возбуждения лазера к значению резонанса E_0 . Поскольку КТ неоднородны по размеру, то в нерезонансных условиях наиболее вероятно, что именно точки большого размера, для которых эффект локализации пренебрежимо мал, вносят наибольший вклад в процесс КРС. При увеличении энергии возбуждения (выше 2.3 эВ) точки малого размера оказываются вовлечены в процесс КР. В этих точках важен и эффект локализации оптических фононов, который проявляется в уменьшении частоты оптических фононов, наблюдаемых в спектрах КРС.

Средний размер релаксированных КТ Ge, участвующих в процессе КР, можно оценить, используя феноменологическую модель пространственной локализации [299]. Эта модель позволяет рассчитать спектр КР сферическими КТ разного размера. Согласно [299] форма спектра КРС оптическими фононами сферических КТ размера *d* определяется интегралом

$$I(\omega) \propto \int_0^1 \frac{4\pi k^2 \cdot e^{-k^2 d^2/4}}{\left[\omega - \omega(k)\right]^2 + \left[\frac{\Gamma_0}{2}\right]^2} dk, \qquad (4.2)$$

где Γ_0 - естественная ширина линии объемного кристалла, а $\omega(k)$ - дисперсия фонона, k - волновой вектор фонона. Из сравнения частотного положения и полуширины линии КР оптическими фононами в рассчитанных и экспериментальных спектрах КРС был определен средний размер КТ. Средний размер КТ, дающих преимущественный вклад в спектры КРС при энергии возбуждения 2.18; 2.41; 2.47; 2.54; 2.63 и 2.66 эВ, составляет соответственно 7.5; 5; 4; 3; 2.2 и 2 нм. Таким образом, резонансное КРС, селективное по размеру КТ, позволяет однозначно идентифицировать линии КР, обусловленные оптическими фононами Ge и изучить влияние эффекта локализации и механических напряжений на колебательный спектр структур с КТ.

4.3.2. Квантовые точки Ge/Si

В структурах с напряженными КТ Ge три физических явления оказывают конкурирующее влияние на частоты этих фононов: встроенные механические напряжения (им соответствует высокочастотный сдвиг), перемешивание атомов Ge и Si в квантовых точках и эффект локализации оптических фононов (оба эффекта вызывают низкочастотный сдвиг) [83,98,138,139,233,236, 237,248]. Одним путей ИЗ возможных идентифицировать KPC, различные вклады В спектры определить механические деформации в КТ и роль эффекта локализации является анализ спектров резонансного КРС. Как было показано в предыдущем параграфе, механических деформаций может полностью вклад исключен В экспериментах по резонансному КРС структурами со релаксированными КТ.

В настоящем параграфе представлены результаты такого исследования в структурах с КТ GeSi/Si, сформированных в широком диапазоне температур роста и обладающих различными структурными и оптическими свойствами.

Набор из четырех образцов, обозначенных как T300, T400, T500, T600, был последовательно выращен в процессе МЛЭ на подложках Si при температуре нанесения Ge соответственно 300, 400, 500 и 600°C. Структуры состояли из пяти последовательно повторяющихся пар слоев КТ Ge и Si номинальной толщиной соответственно 1.4 и 50 нм. Рассеяние света изучалось при температуре 8 К при возбуждении светом лазера на красителе Rhodamine 6G, накачиваемого с помощью Ar⁺Kr⁺ лазера с рабочим диапазоном длин волн 457.8÷630.1 нм.

Как уже обсуждалось нами, спектры КРС структур с КТ GeSi обнаруживают три основные линии на частотах 300÷320 см⁻¹, вблизи 420 и 525 см⁻¹, соответствующие оптическим колебаниям Ge-Ge, Ge-Si и Si-Si [98, 138,233,235,248,249,289]. Остановимся более подробно на оптических колебаниях Ge-Ge, локализованных в КТ, линии КРС которых наиболее интенсивны.

На рис. 4.18 представлены типичные спектры КРС структур с КТ, выращенные при низкой температуре (T=300°C), измеренные при различной энергии возбуждения в геометрии рассеяния $z(x, y)\overline{z}$. На рис. 4.19 и 4.20 зависимости приведены соответственно интенсивности И частотное положение пика КРС LO фононами, локализованными в КТ, от энергии возбуждения, полученные для структур, выращенных диапазоне температур 300÷600°С. Интенсивность сигнала LO фонона Ge нормировалась на интенсивность сигнала Si-Si для каждого спектра. Из рис. 4.18 и 4.20 видно, что положение линии LO фонона КТ Ge для образцов T300 и T400 (рис. 4.20) уменьшается с ростом энергии возбуждения (от 2.5 до 2.7 эВ), а сама линия уширяется. Этот сдвиг составляет величину 4÷5 см⁻¹ и соответствует значению, наблюдавшемуся для низкотемпературных образцов, подобных Т300 [83,231]. Вместе с тем, одновременно наблюдается увеличение частоты фонона для образца T500 с 308 до 316 см⁻¹. Для образца T600 частота LO фонона Ge остается неизменной при 305 см⁻¹.

Сдвиг частоты фононов не может быть объяснен изменением напряженного состояния в КТ различного размера, поскольку величина механических деформаций не зависит от размера КТ [250]. Отсутствие зависимости частоты фундаментальной локализованной моды было экспериментально подтверждено и в коротко-периодных сверхрешетках Ge/Si [251].



Рис. 4.18. Спектры КРС напряженных структур с КТ Ge/Si (образец T300), измеренные в геометрии рассеяния $z(x,y)\overline{z}$ при различной энергии возбуждения. Частотное положение линии оптических фононов объемного германия показано вертикальной линией.



Рис. 4.19. Интенсивность линии КР колебательной моды Ge--Ge в зависимости от энергии возбуждения лазера для структур T300 (а), T400 (б), T500 (с) и T600 (д).



Рис. 4.20. Частота оптических колебательных мод Ge-Ge в КТ как функция энергии возбуждения лазера для структур Т300- а), Т400- б), Т500- с) и Т600 - д).

Как видно на рис. 4.19, резонансный профиль имеет широкий максимум вблизи 2.4 эВ для всех структур. Образцы, выращенные при повышенной температуре (Т400 и Т500), обнаруживают асимметричное высокочастотное плечо, причем резонансный профиль образца Т600, имеет дополнительный максимум вблизи 2.68 эВ.

Рассмотрим резонансный профиль КРС для образцов Т300 и Т400 (рис. 4.19). Большое значение полуширины максимума резонансного профиля (до 0.2 эВ) предполагает наличие вкладов от нескольких электронных резонансов. Во-первых, энергия переходов E₁ в напряженных КТ Ge составляет величину 2.39 эВ, что на 0.16 эВ больше его объемного значения [252]. Во-вторых, энергия резонанса Е₀ в смачивающем слое Ge соответствует значению 2.0÷2.2 эВ [24]. Поэтому электронные переходы в смачивающем слое также могут дать вклад в процесс КР. Наконец, энергия Е₀ переходов в КТ может достигать значения 2.4÷2.6 эВ, что делает возможным резонансное КРС, селективное по размеру КТ [96,231,232]. КРС квантовыми точками малого размера, для которых энергия Е₀ переходов лежит при более высоких значениях. оказывается резонансно усилено при совпадении энергии возбуждающего лазера и локализованных электронных состояний. Эффект локализации оптических фононов оказывается существенно больше для КТ малого размера, что проявляется в уменьшении частоты оптических фононов в спектрах КРС (рис. 4.20), возбужденных при большей энергии лазера (2.5÷2.7 *i*B). Направление фонона сдвига частоты определяется отрицательной дисперсией оптических фононов в Ge [253]. Перемешивание атомов в квантовых точках образцов Т300 и Т400 незначительно (содержание Si не превышает величину 15÷20%) [233] и не приводит к существенному изменению электронных переходов. Небольшое увеличение частоты LO фонона в КТ Ge для образца Т400 (около 1 см⁻¹) по сравнению с соответствующим значением для образца Т300 связано, по всей видимости, с увеличением среднего размера КТ при увеличении температуры роста, наблюдаемого в экспериментах по ВРЭМ [233].

Используя значения частот оптических фононов можно сделать оценку среднего размера КТ Ge, участвующих в процессе КРС [139]. Поскольку форма напряженных КТ далека от сферической, то модель пространственной локализации не может быть применена для КТ пирамидальной формы.

работе [97] предложена модель КΤ В для оценки размеров пирамидальной формы. Согласно этой модели оптические фононы Ge упруго отражаются на гетерогранице Ge/Si граней и основания пирамидальной КТ, образуя резонатор. Используя известное дисперсионное соотношения для оптических фононов Ge, волновой вектор локализованных в таком резонаторе фононов соответствует величине q=(0.25±0.05)/а. Для первой оптической моды, локализованной в КТ Ge, выполняется соотношение $2 \cdot h \cdot \cos \alpha = \pi/q$, гдe h и α - высота КТ и угол между основанием и гранью пирамиды, соответственно. Высота КТ, определенная из этого соотношения составляет (0.9±0.2) нм. Таким образом, КТ Ge, принимающая участие в КРС при 2.71 эВ, имеет высоту 0.7 нм и размер основания 9 нм.

В образцах Т500 и Т600 квантовые точки представляют собой твердый раствор GeSi. В котором содержание Si достигает vже значений соответственно 33 и 47%, а КТ имеют размер 25÷100 нм [233]. Для таких значений состава Ф. Сердейра и др. [254] определили положение E₁ переходов в Ge_xSi_{1-x}/Si сверхрешетках соответственно как 2.6 и 2.7 эВ, что хорошо согласуется с энергетическим положением наблюдаемого плеча вблизи 2.6 эВ и дополнительного пика для образца Т600 (2.68 эВ). Увеличение температуры роста до 500°С сопровождается уменьшением частоты колебания Ge-Ge до 308 см⁻¹ (рис. 4.20) при относительно малых энергиях возбуждения лазера (до 2.4 эВ). Вместе с тем, при увеличении энергии возбуждения до 2.7 эВ наблюдается рост частоты фонона (до 316 см⁻¹), что не может быть объяснено простым перемешиванием атомов.

Описанная зависимость частоты фонона от энергии возбуждения может быть объяснено двухмодовым характером распределения КТ по размеру, что имеет место для образцов, выращенных при температурах роста вблизи 500°С [255]. С ростом температуры роста плотность напряженных КТ малого размера ("hut" кластеров) уменьшается, в то время как плотность частично релаксированных КТ GeSi большого размера растет. При температуре роста 500°С становится значительным вклад КТ твердого раствора GeSi, что (308 cm^{-1}) приводит к уменьшению частоты фононов относительно состояния (316 см⁻¹). Однако, при увеличении энергии напряженного возбуждения лазера (выше 2.4 эВ) "hut" кластеры вносят резонансный вклад в КРС, что приводит к росту частоты фонона до значения, соответствующего напряженному состоянию в "hut" кластерах. В структурах же, выращенных более высокой температуре (600°C) плотность "hut" кластеров при существенно снижается, в результате чего вклад в КРС релаксированными КТ GeSi большого размера превалирует при всех используемых энергиях возбуждения лазера, а частота колебательной моды остается постоянной вблизи 305 см⁻¹. Дополнительно, интенсивность колебательных мод твердого раствора квантовых точек возрастает вследствие резонанса при 2.68 эВ (рис. 4.19 д). Следует отметить, что с увеличением температуры роста амплитуда резонансного профиля для образцов Т300 и Т400 уменьшается. Это может быть связано как с уменьшением плотности КТ с ростом температуры, так и с уменьшением интенсивности КР колебательных мод Ge-Ge в твердых растворах GeSi.

Таким образом, обнаружен немонотонный характер поведения зависимости частоты колебательных мод Ge-Ge от энергии возбуждения лазера для структур GeSi/Si, выращенных в широком диапазоне температур. При низких температурах роста (300÷400°С) частоты мод определяются внутренними механическими напряжениями и эффектом локализации (500°C) оптических фононов. При повышенной температуре роста

двухмодовое распределение КТ по размеру играет существенную роль. При низких энергиях возбуждения лазера частоты фононов определяются вкладом релаксированных КТ твердого раствора GeSi большого размера, в то время как при высоких энергиях напряженные КТ малого размера вносят резонансный вклад в КРС. При дальнейшем повышении температуры роста плотность КТ малого размера уменьшается, а частоты фононов не зависят от энергии возбуждения и полностью описываются эффектом перемешивания атомов в КТ.

4.3.3. Квантовые точки InAs/AlAs

Резонансное КРС, селективное по размеру КТ, было обнаружено нами и для структур с КТ InAs/AlAs.

Для изучения резонансного КРС была выращена структура, содержащая 9 сверхрешеток, разделенных слоем GaAs толщиной 10 нм. Каждая из СР состояла из 10 периодов слоев КТ InAs номинальной толщины 2.2 МС, разделенных слоями AlAs (8 нм). Большое число слоев необходимо для уверенной регистрации сигнала от КТ.

На рис. 4.21 представлены спектры КРС этого образца, измеренные для различной энергии возбуждения Форма особенности, лазера. соответствующей InAs LO фононам, и ее зависимость от энергии возбуждения обусловлена распределением КТ по размеру и эффектом локализации фононов В КТ малого размера. оптических Асимметричная форма особенности является характерной для нанокристаллических структур и хорошо описывается в рамках рассмотренной модели локализации фононов в нанокластерах, неоднородных по размеру [299]. В больших КТ эффект локализации фононов незначителен, и энергия фононов определяется только величиной механических деформаций. КТ большего размера имеют меньшую энергию межзонных электронных переходов (около 1.65÷1.7 эВ) [246] для КТ InAs, выращенных на поверхности AlAs. Вклад таких КТ в спектры КРС оказывается большим в красной области, т.е. ближе к резонансу с Именно электронными переходами. поэтому при низких энергиях возбуждения наблюдаемое положение частоты оптических фононов (259 см⁻¹) хорошо согласуется с рассчитанным значением для больших КТ (принимая во внимание лишь механические деформации и пренебрегая локализацией) [240,84] и с экспериментальными данными, полученными для системы InAs/AlAs [93,298]. Частоты фононов В больших КΤ превышают соответствующее значение в кристалле InAs (235 см⁻¹) вследствие



Рис. 4.21. Спектры КРС структур InAs/AlAs с КТ InAs, измеренные в геометрии рассеяния $z(x, y)\overline{z}$ при различной энергии возбуждения.

деформации сжатия КТ в плоскости слоев. С увеличением энергии возбуждения до 2.41 эВ максимум фононной моды сдвигается в область низких частот. Этот сдвиг объясняется присутствием КТ меньшего размера, в которых эффект локализации становится значителен и приводит в заметному уменьшению частоты фонона. КТ малого размера имеют большую разницу энергий между основным электронным и дырочным состоянием. Поэтому относительный вклад КТ малого размера в спектры КРС увеличивается при больших энергиях возбуждения, что приводит к низкочастотному сдвигу пика фонона.

Зависимость положения и формы линии КРС оптическими фононами позволяет использовать спектроскопию КРС для изучения влияния различных ростовых параметров на морфологию КТ. Так, например, в работе [292] с помощью спектроскопии КРС изучалось влияние температуры подложки во время роста КТ на размеры КТ. Было показано, что КТ имеют наименьший размер при T=420°C. Увеличение температуры подложки сопровождается увеличением размеров КТ. При температурах свыше 520°C происходит реиспарение InAs, что приводит к уменьшению размеров КТ и плотности массивов КТ.

4.4. Акустические фононы в структурах с квантовыми точками

обсуждалось в Главе 1, эффект свертки Как уже спектра акустических фононов в сверхрешетках достаточно хорошо исследован. Вместе с тем. акустический спектр периодических структур С самоорганизованными КТ Ge/Si и $A^{3}B^{5}$ нами был изучен впервые. В этом параграфе представлены результаты изучения акустического спектра структур с КТ Ge/Si и $A^{3}B^{5}$.

4.4.1. Свертка акустических фононов в структурах с квантовыми точками Ge/Si

Здесь мы представляем результаты исследования акустического спектра сверхрешеток Ge/Si с КТ Ge. На рис. 4.22 представлены спектры КРС периодических структур, содержащих 10 периодов слоев с КТ Ge номинальной толщиной 1.1 и 1.4 нм, разделенных 20 и 30 нм кремния (соответственно образцы 1.1/20 и 1.4/30), измеренные в геометрии рассеяния $z(xx)\overline{z}$ и $z(xy)\overline{z}$. В спектрах КРС, записанных в геометрии $z(xx)\overline{z}$, наблюдаются дублеты вплоть до 15-го порядка, обусловленные свернутыми LA фононами. Большое число наблюдаемых дублетов свидетельствует о резкости гетерограниц сверхрешеток Ge/Si. Как и для случая планарных Ge/Si спектры КРС, измеренные в геометрии $z(xy)\overline{z}$, сверхрешеток, не обнаруживают каких-либо особенностей в акустической области. Таким образом, правила отбора для КРС планарными Ge/Si сверхрешетками [24] остаются справедливыми и для случая структур Ge/Si с КТ. Используя модель Рытова [2] были дисперсии рассчитаны акустических фононов, представленные на рис. 4.22. Частотное положение свернутых LA фононов было получено при значении волнового вектора $q_s \approx 4\pi n/\lambda_L = 1.054 \times 10^6$ см⁻¹, где λ_L – длина волны лазера (514.5 нм), *n* – коэффициент преломления (*n* \approx 4.33 для Ge Si 514.5 нм). Наилучшее И при согласие рассчитанных И экспериментальных данных было получено для параметров, приведенных в [141]. Периоды структур, полученные из расчетов, составили соответственно 22.9 и 37.9 нм для образцов 1.1/20 и 1.4/30, что превышает номинальную толщину приблизительно на 10÷20% [138,256]. Однако, проведенные эксперименты по ВРЭМ [138] позволили независимо определить величины периода структур и подтвердили правильность выводов, полученных с помощью КРС.

Заметим, что в спектрах КРС этих структур линии свернутых LA



Рис. 4.22. Спектры КРС образцов а)- 1.1/20 и б)-1.4/30 измеренных в диапазоне частот акустических фононов в геометрии рассеяния z(xx)-z и z(xy)-z (нижний рисунок). В верхней части рисунка показана дисперсия LA фононов, рассчитанная по модели Рытова. Горизонтальная линия соответствует значению волнового вектора, используемого в экспериментах по КРС.

фононов перекрываются с широкой полосой непрерывной эмиссии с максимумом вблизи 40 см⁻¹ [231]. Эта полоса наблюдается как в антистоксовой (рис. 4.22), так и в стоксовой области (не показано на рисунке). Причина непрерывной эмиссии, может быть объяснена в рамках модели взаимодействия электронов (дырок), локализованных в квантовой яме, с акустическими фононами [48,288]. Локализация носителей заряда в квантовой яме, ширина которой флуктуирует вследствие островкового роста, вызывает нарушение трансляционной симметрии и приводит к КР состояниями всей ветви дисперсии акустических фононов.

КРС свернутыми акустическими фононами нами было изучено и в структурах с КТ Ge/Si с различной номинальной толщиной слоев Ge $(d_{Ge} = 0.6 \div 1.4 \text{ нм})$ и Si $(d_{Si} = 1.5 \div 10 \text{ нм})$. Спектры КРС таких структур представлены на рис. 2.23. Как видно на рисунке, дублеты свернутых LA фононов наблюдаются в спектрах структур, содержащих как двумерные слои Ge (образец 0.6/10), так и слои с КТ. Частоты дублетов свернутых LA фононов, рассчитанные в рамках модели Рытова и показанные на рисунке в скобках, с хорошей точностью соответствуют экспериментальным данным по КРС и электронной микроскопии [138]. Это свидетельстует о том, что частоты свернутых акустические фононы определяются средним периодом структуры с КТ и не зависят от внутренней структуры слоев.

Следует отметить, что сособенности, соответствующие свернутым LA фононам, наблюдались вплоть до 22-го порядка в спектрах КРС сверхрешеток Ge/Si с КТ в более поздних работах [237,249], что является подтверждением полученных нами результатов. При этом было обнаружено отклонение диперсии LA фононов от линейного закона, характерное для больших значений волновых векторов.



Рис. 2.23. Спектры КРС образцов с КТ Ge/Si, измеренных в диапазоне частот акустических фононов в геометрии рассеяния $z(xx)\overline{z}$. Символами показаны частоты дублетов свернутых LA фононов, рассчитанные по модели Рытова. Номинальные и рассчитанные (в скобках) толщины слоев Ge и Si представлены в правой части рисунка.

4.4.2. Локализованные акустические фононы

Формализм свернутых акустических фононов справедлив лишь для периодических структур [2]. Однако похожие осцилляции были обнаружены нами в спектрах КРС структур с единственным слоем КТ Ge [98]. На рис. 4.24а представлен спектр КРС такой структуры с КТ Ge номинальной толщины 1.4 нм, закрытых слоем Si толщиной 37.3 нм, измеренный в геометрии рассеяния $z(x,x)\overline{z}$ при энергии возбуждения лазера 2.34 эВ. Заметим, что здесь мы имеем дело с резонансным КРС, поскольку энергия возбуждения близка к энергии Е₁ резонанса в объемном германии. наблюдаемые образца Периодические осцилляции, с В спектрах единственным слоем КТ, не могут быть приписаны свернутым LA фононам.

Как было показано в работе [257], в спектрах резонансного КРС единичных слоев GaP, отделенных от подложки монослоем GaAs, возможно возникновение стоячей акустической волны вследствие интерференции акустических волн, переотраженных на границах раздела. Интенсивность резонансного КРС локализованными акустическими фононами определяется выражением [257]:

$$I \propto \sum_{q_z} \frac{q_z^2}{\omega_{q_z}} \left[\sin^2 \left(\frac{q_z d_{Si}}{2} \right) + \eta^2 \cos^2 \left(\frac{q_z d_{Si}}{2} \right) \right] \times \left| M_{q_z} \right|^2 \delta(\hbar \omega_s - \hbar \omega_i \pm \hbar \omega_{q_z})$$
(4.3)

где $\eta = \frac{\rho_{Si} \upsilon_{Si}}{\rho_{Ge} \upsilon_{Ge}}$, ρ , υ - плотность и скорость звука в соответствующих материалах, а ω_{q_z} описывает дисперсию LA фононов, распространяющихся в Si в направлении [001], $M_{q_z} = \int e^{iq_z z} |\varphi(z)|^2 dz$ - интеграл перекрытия, а $\varphi(z)$ волновая функция электрона в квантовой яме, $\hbar \omega_i$ и $\hbar \omega_s$ энергии падающего и рассеянного фотона. Здесь учитывалась локализация электронов лишь нормально поверхности, поскольку латеральные размеры значительно превосходят высоту КТ. Кроме того, в плоскости слоев КТ неупорядочены,



Рис. 4.24. а)- Спектр КРС структуры Ge/Si с единственным слоем КТ, измеренный в геометрии рассеяния $z(x,x)\overline{z}$ в резонансных условиях. б)-Дисперсия LA фононов в Si, полученная из анализа спектра КРС. Квадратами показаны экспериментальные значения LA мод, локализованных в слоях, с соответствующими им волновыми векторами. Наилучшая подгонка прямой линией экспериментальных результатов представлена сплошной линией.

поэтому не ожидается интерференции акустических волн в плоскости слоев, соответственно в спектрах КРС- каких либо особенностей связанных с латеральной интерференцией акустических волн. Справедливость этих рассуждений подтверждается результатами эксперимента [258]. Максимумы интенсивности в спектрах КРС должны появляться для волновых векторов $q_m = (2m+1)\pi/d_{S_i}$, где *m* - целое, d_{S_i} - толщина слоя кремния. Используя экспериментальные частоты локализованных LA фононов и соответствующие им значения волнового вектора, была получена дисперсия LA фононов в кремнии (рис. 4.24б). Локализованная акустическая мода с квантовым номером m=0 должна находиться вблизи лазерной линии при 7 см⁻¹ и не наблюдается в спектрах вследствие сильного упругого рассеяния в этой области. Скорость продольной акустической волны в Si, определенная из дисперсии, составляет (8365±50) м/с, что согласуется С данными, полученными с помощью расееяния Бриллюэна (8349±58) м/с [9].

Таким образом, нами впервые обнаружены локализованные акустические фононы по спектрам КРС структур Ge/Si с единственным слоем КТ Ge. Определена скорость продольной акустической волны в Si, которая хорошо согласуется с данными экспериментов по расееянию Бриллюэна, полученными другими авторами.

4.4.3. Свертка акустических фононов в структурах с квантовыми точками InGaAs/AlAs

Низкочастотное КРС свернутыми LA фононами наблюдалось и в периодических структурах, содержащих КТ In_xGa_{1-x}As (x=0.3÷1) в матрице $Al_vGa_{1-v}As$ (y=0÷1) [84]. На рис. 4.25а,б показаны спектры КРС в акустической области соответственно структур с КТ $In_xGa_{1-x}As/AlAs$ и $InAs/Al_xGa_{1-y}As$. Спектры, измеренные в геометрии рассеяния $z(xx)\overline{z}$, содержат серию дублетов и пиков (неразрешившихся дублетов) свернутых LA фононов, подобных тем, что наблюдаются для двумерных структур- сверхрешеток [1]. Частоты свернутых LA фононов были рассчитаны в рамках модели Рытова [2] и указаны на рис. 4.25 символами. Толщины слоев материалов КТ и матрицы, используемые при расчетах, (указаны в нанометрах на рис. 4.25 в скобках) дают удовлетворительное согласие с параметрами, задаваемыми при росте структур (рис. 4.25). Различие рассчитанных и номинальных величин среднего периода структур составляет менее 20%. Можно выделить, по крайней мере, три причины такого различия. Во-первых, неоднородность толщины слоев структуры вдоль диаметра образца составляет примерно 10%. Во-вторых, слои с КТ имеют градиент состава вдоль оси роста [239], который не учитывался при расчетах. И, наконец, изменение упругих постоянных для твердых растворов $In_xGa_{1-x}As$ и $Al_vGa_{1-v}As$ с изменением элементного состава (х и у) считалось линейным, что является хорошим приближением [259]. Следует отметить, что ни размер КТ (латеральный [вертикальный] размер КТ составляет около 30 [7], 40 [8], 20 [4] и 20 [4] нм для соответственно x=0.3;0.5;0.7;1), ни вертикальная упорядоченность КТ в структурах не оказывают заметного влияния на спектр акустических фононов. Эти данные указывают на то, что частоты свернутых LA фононов определяются средним периодом образцов и не зависят от внутренней структуры слоев [83].


Рис. 4.25. Спектры КРС структур с КТ. а)- $In_xGa_{1-x}As/AlAs$ и б)-InAs/Al_xGa_{1-x}As, измеренные в геометрии рассеяния $z(xx)\overline{z}$ при 514.5 нм. Рассчитанные частоты свернутых LA фононов показаны треугольниками.

4.4. ИК спектроскопия структур с квантовыми точками

Как уже отмечалось, основные результаты по изучению фононов в периодических структурах с КТ были получены методом КРС. Данные по ИК спектроскопии таких структур отсутствовали. Как было показано в Главе 3 и в [40,142,260,166], наблюдение как TO, так и LO локализованных фононов возможно и в спектрах ИК отражения низкоразмерных планарных структур, поскольку ТО фононы наблюдаются на полюсах, а LO фононы- на нулях диэлектрической функции. Поэтому ИК спектроскопию можно рассматривать как дополнительный метод изучения колебательного спектра низкоразмерных структур. В этом параграфе мы представляем результаты изучения колебательного спектра периодических структур КΤ AlAs, InAs И сформированных соответственно в матицах AlAs и InAs [80,261].

Образцы с КТ AlAs содержали 50 либо 100 периодов (соответственно образцы A50 и A100), состоящих из слоев AlAs (2.4 MC) и InAs (12 нм), выращенных на легированном кремнием буферном слое InAs толщиной 1.5 мкм ($N_{si}=2\cdot10^{18}$ см⁻³). Образцы с КТ InAs состояли из 5 или 10 сверхрешеток (соответственно образцы I50 и I100), разделенных слоями GaAs толщиной 10 нм. Каждая СР содержала 10 периодов слоев с КТ InAs номинальной толщиной 2.2 MC, разделенных AlAs толщиной 8 nm. В качестве подложки использовался легированный (001)-GaAs ($N_{si}=2\cdot10^{18}$ см⁻³).

На рис. 4.26 представлены ИК спектры образцов А50 иI50, измеренные при наклонном падении в р-поляризованнм свете. Спектры КРС тех же образцов приведены для сравнения. Большая величина отражения в ИК спектрах обусловлена высоким уровнем легирования в подложке GaAs и слое InAs. Минимумы отражения, наблюдаемые в ИК спектрах образца А50 (I50) при 216 см⁻¹ (360 см⁻¹) и 245 см⁻¹ (405 см⁻¹) обусловлены поглощением на TO и LO фононах в слое InAs (AlAs). ИК спектр образца I50 обнаруживает интенсивные особенности при 260 и 292 см⁻¹, которые соответствуют



Рис. 4.26 Сравнение ИК спектров отражения и спектров КРС структур с КТ а)- AlAs (образец A50) и б)- InAs (образец I50). Рассчитанные и экспериментальные ИК спектры отражения, измеренные при наклонном падении в p-поляризованном свете, приведены соответственно пунктирными и сплошными линиями. Снизу показаны спектры КРС тех же образцов, измеренные в геометрии рассеяния $y'(x',x')\overline{y'}$ и $y'(z,x')\overline{y'}$. Частоты фононов, локализованных в КТ, показаны вертикальными стрелками.

низкочастотной плазмон-фононной моде легированной подложки GaAs и LO фонону спейсерных слоев GaAs. Дополнительные линии при 335 см⁻¹ (229 см⁻¹ ¹) наблюдаются в спектре образца A50(I50) и обусловлены взаимодействием ИК излучения с колебательными модами в КТ AlAs (InAs). Заметим, что ИК спектры структур с КТ не обнаруживают каких-либо особенностей на частотах LO фононов в КТ, определенных по спектрам КРС (рис. 4.26). Вместе с тем, было показано ранее [125,147,166,182,183], в ИК спектрах планарных слоистых структур с толщиной слоев вплоть до единиц монослоев наблюдается линия поглощения на частоте LO фонона. Это означает, что формализм диэлектрической функции, справедливый для планарных СР, не может быть применен для описания ИК спектра структур с КТ [80]. Для адекватного описания ИК спектров, частоты ТО и LO фононов были определены по спектрам КРС (рис. 4.28). Спектры КРС образца А50 (I50) проявляют интенсивные пики при 219 и 240 см⁻¹ (364 и 405 см⁻¹), обусловленные ТО и LO фононами в слоях InAs (AlAs). Линии КРС при 270 и 294 см⁻¹ наблюдаются в спектрах обоих образцов и связаны с ТО и LO фононоами в GaAs. Отчетливые особенности при 339 и 367 см⁻¹ (образец А50) и 230 и 246 см⁻¹ (образец I50) обусловлены соответственно ТО и LO фононами, локализованными в КТ AlAs и InAs. Как уже обсуждалось выше, их частоты сдвинуты относительно их объемных значений вследствие деформаций растяжения и сжатия соответственно в КТ AlAs и InAs [84].

Эффект локализации фононов в КТ приводит к низкочастотному сдвигу фундаментальных оптических мод и появлению локализованных мод более высокого порядка. Однако, в исследуемых структурах этот сдвиг не превышает 2 см⁻¹, а распределение КТ по размеру приводит к сильному размытию особенностей. В результате, в спектрах КРС наблюдаются лишь пики на частотах, близких к частотам фундаментальных мод. Поэтому в дальнейшем при анализе ИК спектров будем пренебрегать эффектом локализации оптических фононов. Определенные таким образом частоты оптических фононов были использованы в дальнейшем для подгонки расчетных ИК спектров к экспериментальным [80].

Для описания ИК спектров использовалась следующая модель. Предполагалось, что каждый слой матрицы, подложка GaAs, буферный слой InAs являются изотропными и могут быть описаны диэлектрической функцией вида

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_p} \right)$$
(4.4)

где \mathcal{E}_{∞} - высокочастотная диэлектрическая функция, ω_{LO} , ω_{TO} , ω_{p} , γ , γ_{p} - соответственно частоты TO, LO фононов, плазменная частота и константы затухания фононов и плазмонов. Слой с КТ рассматривался как эффективный слой, содержащий квантовые точки сферической формы, распределенные в материале матрицы. Диэлектрическая функция такого слоя может быть записана в приближении эффективной среды [10]

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \varepsilon_m \left(1 + 3f \frac{\varepsilon_{QD}(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_{QD}(\omega)(1 - f) + \varepsilon_m(2 + f)} \right)$$
(4.5)

где ε_m , ε^{QD} и *f*- соответственно диэлектрические функции материалов матрицы и КТ, описываемые ур-ем (1) и объемное содержание квантовых точек в слое. Толщина этого слоя выбиралась равной средней высоте КТ, определенной из экспериментов по ВРЭМ. Объемное содержание КТ задается в процессе МЛЭ. ИК спектры отражения многослойных структур были рассчитаны с помощью матричного Е-Н метода, описанного в Главе 2, и представлены на рис. 4.27. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных спектров.

На рис. 4.27 показаны рассчитанные и экспериментальные ИК спектры отражения структур A100 и I100, записанных в нормальном и наклонном падении в р-поляризации. Край отражения, наблюдаемый в спектрах вблизи 400 см⁻¹, обусловлен меньшей концентацией свободных носителей в



Рис. 4.27. Рассчитанные (пунктирные линии) и экспериментальные (сплошные линии) ИК спектры отражения структур с КТ InAs (а и б) и AlAs (с и д), измеренные при нормальном падении света (а и с) и при наклонном падении в р-поляризованны свете (б и д). Частоты ТО фононов, локализованных в КТ, показаны вертикальными стрелками.

легированной подложке GaAs и слое InAs. Особенности при 300 см⁻¹ (рис. 4.27а и рис. 4.27.д) обусловлены интерференцией ИК света на общей толшине периодической структуры. Линии TO фононов, локализованных в КТ InAs и AlAs, наблюдаются на тех же частотах (соответственно 227 и 335 см⁻¹), что и для образцов I50 и A50. Это подтверждает тот факт, что встроенные механические деформации для структур с разным числом слоев с КТ одинаковы. ИК спектры структур были рассчитаны, используя описанную выше модель. Единственным подгоночным параметром для расчета ИК спектров образцов с различным числом периодов служили плазменная частота и коэффициент затухания плазменных колебаний в подложке и буферном слое InAs. Хорошее согласие рассчитанных спектров с экспериментальными подтверждает справедливость используемого подхода.

- 1. Обнаружен и изучен эффект локализации оптических фононов в точках In(Ga)As/Al(Ga)As, напряженных квантовых GeSi/Si И релаксированных квантовых точках Ge/SiO₂ и в квантовых точках PbS и CdS в органической матрице. Показано, что учет эффекта локализации и напряжений в КТ In(Ga)As/Al(Ga)As и GeSi/Si, сформированных в процессе МЛЭ в ростовой моде Странского-Крастанова, позволяет адекватно описать спектры КРС оптическими фононами. На основе анализа положения и интенсивности пиков КРС оптическими и фононами ИХ поляризационных акустическими И зависимостей установлены правила отбора для КРС в структурах с КТ.
- 2. Независимо определены величины механических упругих деформаций и элементный состав в квантовых точках многослойных структур GeSi/Si в зависимости от температуры роста (300÷650°С) и толщины промежуточных слоев Si на основе анализа частот продольных и поперечных оптических фононов, локализованных в квантовых точках. Установлено, что с увеличением температуры роста с 300 до 650°С происходит релаксация упругих деформаций с 3.4 до 1.9 % и увеличение содержания Si в квантовых точках GeSi с 15 до 50%. Показано, что окисление поверхности кремния перед эпитаксиальным ростом слоя Ge приводит к полной релаксации механических деформаций в квантовых точках.
- 3. В структурах с квантовыми точками обнаружено резонансное КРС, селективное по размеру и элементному составу КТ. Установлено, что конкурирующее влияние трех факторов: эффекта локализации механических оптических фононов, внутренних напряжений И перемешивания атомов определяет частоты оптических фононов, локализованных в массивах квантовых точек GeSi/Si, Ge/SiO₂ и InGaAs/AlGaAs. В частности показано, что эффект локализации оптических фононов является доминирующим для релаксированных квантовых точек Ge/SiO₂, в то время как эффект локализации оптических фононов И внутренние механические напряжения

обуславливают разнонаправленные сдвиги частот оптических фононов в напряженных квантовых точках In(Ga)As/Al(Ga)As. Для системы GeSi/Si установлено, что эффект локализации оптических фононов доминирует для структур, выращенных при температурах 300÷400°С, а элементный состав в КТ является определяющим при температурах роста выше 500°С.

- 4. Обнаружены интерфейсные оптические фононы в материалах КТ и матрицы структур In(Ga)As/Al(Ga)As. Показано, что в структурах InAs/AlAs существует 2 типа InAs- подобных интерфейсных фонона: локализованных вблизи КТ и смачивающего слоя. В структурах с КТ CdS, PbS и ZnS, сформированных по технологии Лэнгмюр-Блоджетт, обнаружены моды поверхностных оптических фононов. Показано, что частоты интерфейсных и поверхностных фононов хорошо описываются моделью упругого континуума.
- 5. Впервые обнаружены эффекты свертки акустических фононов в многослойных периодичесих структурах с КТ In(Ga)As/Al(Ga)As и Ge/Si и локализации акустических фононов в структурах Ge/Si с единственным слоем квантовых точек.
- 6. Впервые изучены ИК спектры многослойных периодических структур с КТ InAs и AlAs. Обнаружены полосы поглощения, обусловленные взаимодействием ИК излучения с колебательными модами в КТ. Показано, что ИК спектры отражения этих структур адекватно описываются моделью диэлектрической функции в приближении Бруггемана.

Глава 5.

Колебательные состояния в кремниевых сращенных пластинах

Данная глава посвящена изучению методом ИК спектроскопии колебательных состояний на границе раздела двух пластин, полученных в процессе прямого соединения. Обсуждаются методы химической активации поверхности пластин, которые используются перед бондингом. Представлены результаты исследования методом ИК спектроскопии кремниевых пластин, полученных в процессе бондинга в широком диапазоне температур. На основе анализа ИК спектров пропускания в области частот оптических фононов установлено, что на границе раздела двух связанных формируется слой оксида кремния, толщина и свойства которого зависят от температуры бондинга. Представлены результаты исследования методом МНПВО химических состояний, скрытых на границе двух пластин, полученных в условиях низкотемпературного бондинга. На основе эти данных обсуждается модель низкотемпературного бондинга.

5.1. Подготовка поверхности

Для процесса бондинга использовались кремниевые пластины. выращенные по методу Чохральского (100)-p-Si (100мм в диаметре, 463мкм толщиной, 10÷40 Ом см, полированные с двух сторон). Для получения гидрофильных поверхностей применялись различные химические обработки и активация поверхности с помощью плазмы, представленные в Таблице 5.1. обработок Целью ЭТИХ было создание активированной поверхности кремниевых пластин для достижения максимальной силы связи.

Обычная процедура очистки выполняется в смеси H₂O - H₂O₂ - NH₄OH, которая обеспечивает удаление органических соединений за счет

Таблица 5.1 Описание методов химической обработки поверхности кремниевых пластин перед процессом пре-бондинга и соответствующие энергии связи, измеренные после бондинга.

No.	Тип	параметры	Время,	Энергия
	обработки		МИН	связи,
				Дж/м ²
1.	О2-плазма	p=1,33Pa, P=800W,	15	2
	(«Barrel»	RCA очистка или промывка в		
	реактор)	ДИ воде		
2.	О2-плазма	р=0.075 Торр, Р=50Вт,		1.26
	(в реакторе	U _{Bias} =100B,	5	
	реактивного	RCA очистка или промывка в		
	ионного	ДИ воде		
	травления			
	(RIE-reactor))			
3.	RCA	1) $NH_4OH:H_2O_2:H_2O = 1:1:5$	10	1.1
		(очистка)	15	
		2) Промывка в ДИ воде	10	
		3) HCL:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 1:1:5	15	
		4) Промывка в ДИ воде	10	
		5) $NH_4OH:H_2O_2:H_2O = 1:1:5$	15	
		6) Промывка в ДИ воде		
4	NH ₃ плазма	и промывка в ДИ воде	15	0.53

сольватирующего действия гидроокиси аммония и окисляющего действия перекиси водорода. В этом же процессе может также происходить комплексообразование с участием некоторых металлов I и II групп. Для удаления атомов тяжелых металлов обычно используют раствор $H_2O - H_2O_2 - HCl$. Повторное осаждение растворенных ионов тяжелых металлов в этом растворе предотвращается за счет формирования растворимых комплексов. Очистка в таком растворе проводится при температуре 75-85°C в течение 10-20 мин, после чего следуют охлаждение подложек, их отмывка в деионизованной (ДИ) воде и сушка в центрифуге [262]. Известно, что поверхность монокристаллического кремния при нормальных условиях покрыта слоем естественного окисла толщиной около 3 нм, на поверхности которого адсорбируется $3\div4$ монослоя воды. Даже после термической обработке при T=110°C на воздухе вода остается на поверхности. Большинство молекул десорбируется при нагреве свыше 120°C.

Ранее [263] было определено, что поверхность оксида кремния содержит около 4.6 ОН групп на 1 нм². При этом существует два типа силанольных (Si-OH) групп на поверхности: изолированные группы и группы, связанные водородной связью. Последние образуются при большой плотности изолированных групп, ориентированных таким образом, чтобы образовать водородную связь.

Перед бондингом поверхность пластин Si активируют с помощью химической обработки (RCA), основанной на реакции H+ или OH- групп с естественным окислом [107]:

$$Si - O - Si + OH^{-} \rightarrow Si - OH + Si - O^{-}$$

$$Si - O^{-} + HOH \rightarrow Si - OH + OH^{-}$$

(5.1)

$$Si - O - Si + H^+ + HOH \rightarrow 2Si - OH + H^+.$$

$$(5.2)$$

Ионы Н⁺ и ОН⁻ определяют гидрофильность поверхности. Уравнения (5.1) и (5.2) могут быть записаны как

$$Si - O - Si + HOH \rightarrow Si - OH + OH - Si$$
(5.3)

Уравнение (5.3) справедливо только в том случае, если силоксановые связи напряжены [264]. Средний угол Si-O-Si связи для естественного окисла составляет ~130°, что отличается от соответствующего значения (~144°) для термического оксида кремния.

Силанольные группы особенно важны для процесса бондинга, так как они могут полимеризоваться, формируя силоксановые мостики между поверхностями двух кремниевых пластин. Обработка О₂ плазмой приводит к возникновению дефектов на поверхности, увеличивая ее химическую активность.

После поверхностной активации и промывки в ДИ воде кремниевые пластины были высушены в центрифуге. Пластины Si были сращены в воздухе при комнатной температуре, используя оборудование, состоящее из пиакрилового держателя и позволяющего параллельное совмещение пластин. Контроль процесса бондинга осуществлялся при помощи установки ИК фотометрии, позволяющей получать ИК изображения сращенных пластин на просвет.

Пре-бондинг осуществляется в горизонтальном положении пластин при низком давлении. Точечный контакт инициирует фронт сращивания, который распространяется по пластине в течение нескольких секунд. ИК изображения образцов, записанные после процедуры пре-бондинга, показывают наличие пузырей и других несвязанных областей. После пре-бондинга образцы отжигались в потоке азота при T= 400÷1200°C. После отжига структуры вновь контролировались по ИК пропусканию.

Для измерения силы связи использовался метод бритвы [265]. Пластины разрезают на полоски 10 мм. Лезвие бритвы толщиной 100 мкм медленно вставляют между двумя сращенными пластинами, начиная от края пластины. Длина возникающей несвязанной области контролируется по ИК изображению. Удельная энергия связи может быть рассчитана как:

$$\gamma = \frac{3Et^3 y^2}{8L^4} \tag{5.4}$$

где Е - модуль упругости, t - толщина пластины Si, 2у - толщина лезвия и L длина несвязанной области. Ошибка определения энергии связи таким методом составляет величину порядка 10%.

266

5.2. Определение свойств интерфейсного оксидного слоя

Изменение толщины и структуры скрытого слоя оксида кремния при изменении температуры отжига было изучено методом ИК спектроскопии в спектральном диапазоне полосы «остаточных лучей» SiO₂ (950÷1300 см⁻¹) [266]. ИК спектры пропускания кремниевых сращенных пластин, измеренные в р-поляризованном свете при наклонном падении (70°), представлены на рис. 5.1. сплошными линиями. В тонких слоях (например, оксида кремния) такая геометрия вследствие эффекта Берремана [125] позволяет изучать как поперечные, так и продольные оптические (ТО и LO) фононы. В ИК спектрах (рис. 5.1) наблюдается две особенности при 1107 см⁻¹ и вблизи 1250 см⁻¹. Полоса поглощения вблизи 1250 см⁻¹, интенсивность и частота которой зависит от свойств окисла, обусловлена LO фононами. Сдвиг частоты LO Si после пре-бондинга фононов связанных пластин И после высокотемпературного отжига от 1247 до 1256.5 см⁻¹ будет обсуждаться позже. Интенсивная особенность при 1107 см⁻¹ соответствует поглощению межузельного кислорода в объемном кремнии и лишь слабое плечо вблизи 1050 см⁻¹ связано с поглощением на ТО колебаниях в оксиде кремния. Вставка к рис. 5.1 показывает, что в результате отжига происходит уменьшение поглощения при 1107 см⁻¹ на 0.5%. Это указывает на то, что имеет место диффузия межузельного кислорода из объемного кремния к поверхности и скрытой границе раздела с последующим формированием оксида кремния [114].



Рис. 5.1. ИК спектры пропускания сращенных пластин Si до и после травления (сплошные и пунктирные линии, соответственно). ИК спектры образцов после отжига при различных температурах эквидистантно сдвинуты относительно друг друга.

ИК спектры пропускания сращенных пластин Si-Si содержат информацию как о поверхностном, так и об интерфейсном слое оксида кремния. Чтобы различить два вклада, вносимые В ИК спектры поверхностным и интерфейсным слоями, слой оксида на поверхности связанных пластин был удален в процессе химического травления в растворе HF (40%). После травления образцы были измерены в той же геометрии. ИК спектры пропускания сращенных пластин после травления представлены на рис. 5.1 пунктирными линиями. Как видно из рисунка, положение частоты LO фонона осталось неизменным до и после травления. Такое поведение предполагает, что структура окисла на поверхности близка к структуре окисла на скрытой границе раздела. Наряду с тем, что частота LO фононов в SiO₂ остается неизменной, интенсивность этих мод и плечо при 1050 см⁻¹ значительно уменьшаются после травления.

Чтобы получить ИК ответ от слоя поверхностного оксида, ИК спектры свежеприготовленных сращенных пластин (сплошные линии на рис. 5.1) были отнормированы на спектры образцов, подвергнутых химическому травлению (пунктирная линия на рис. 5.1). Спектры, полученные в результате такой нормировки, приведены на рис. 5.2. Эта процедура позволяет различить линии поглощения ТО фононами, расположенными вблизи 1050 см⁻¹. Увеличение интенсивности LO и TO фононов структур с отжигом объясняется увеличением толщины поверхностного окисла, что подтверждают данные эллипсометрии [267]. Несмотря на то, что с увеличением температуры отжига частоты обеих колебательных мод сдвигаются в высокочастотную область, величины сдвига для TO и LO мод различаются.

На рис. 5.3 приведена зависимость значения $\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2$ от температуры отжига, где ω_{LO} и ω_{TO} – частоты LO и TO фононов. Очевидно, что частоты ω_{TO} и ω_{LO} увеличиваются с ростом температуры, причем амплитуда сдвига частот TO фононов больше. Это приводит к уменьшению расщепления LO-TO.

268



Рис. 5.2. Нормированные ИК спектры, обусловленные поглощением в оксиде кремния на поверхности сращенных кремниевых пластин.



Рис. 5.3. Зависимость частот ТО и LO фононов и значения $\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2$ для поверхностного оксида кремния от температуры отжига.

Существует две возможные причины такого изменения величины $\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2$: релаксация напряжений в слое оксида кремния и изменение его стехиометрии. Однако, как было показано в работе [291] повышение стехиометрии на границе кремний/оксид кремния с увеличением толщины оксидного слоя, т.е. с увеличением содержания SiO₂ в смеси SiO/SiO₂, сопровождается увеличением расщепления LO-TO. Поэтому уменьшение значения $\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2$ с ростом температуры отжига не может быть объяснено повышением стехиометрии. Следовательно, релаксация напряжений может быть ответственна за наблюдаемое поведение TO и LO фононов.

Модель решетки с центральной силой (central-force network model) [124,268] позволяет получить соотношение между значениями LO и TO фононов, величиной $\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2$ и напряжениями в поверхностном оксидном слое. Согласно этой модели частоты TO и LO фононов в SiO₂ зависят от угла мостиковой связи Si-O-Si как [126]:

$$\omega_{TO} = \sqrt{\frac{2}{m}} \left(\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cos^2 \frac{\theta}{2} \right)^{1/2}$$
(5.7)

$$\omega_{LO} = \sqrt{\frac{2}{m}} \left(\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cos^2 \frac{\theta}{2} + \gamma \right)^{1/2}$$
(5.8)

где α , β центральная и нецентральная константы связи, $\gamma \sim \rho/(2m+M)$; *m* и *M* массы атомов О и Si, ρ плотность SiO₂. Учитывая, что $\beta/\alpha \approx 0.16$ [124], можно пренебречь β и соотношения (5.7) и (5.8) могут быть записаны как:

$$\omega_{TO} = \omega_0 \sin\frac{\theta}{2} \tag{5.9}$$

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 \sim \rho / (2m + M)$$
 (5.10)

где частота $\omega_0 = \sqrt{2\alpha/m} = 1134 \text{ см}^{-1}$ была эмпирически получена в предположении, что частота ТО фонона при 1078.5 см⁻¹ соответствует полностью ненапряженному состоянию стеклообразного оксида кремния ($\theta = 144^\circ$) [122]. Используя экспериментальные значения ω_{TO} , было получено, что угол связи Si-O-Si увеличивается с 137.7° для кремневых пластин после пре-

бондинга до 143° для структур, отожженных при 1100°С. Таким образом, увеличение температуры отжига приводит к увеличению частотного положения ТО фонона, что коррелирует с увеличением угла θ связи Si-O-Si. В то же время, как видно из уравнения (5.10), уменьшение значения $\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2$ связано с уменьшением атомной плотности ρ . Изменение частот оптических фононов с отжигом, наблюдаемое в ИК экспериментах, скорее согласуется с поведением фононов в стеклообразном SiO₂ [269], нежели чем в термически выращенном оксиде кремния, либо полученном химическим способом [270].

Значения частот LO фононов оксида кремния в сращенных кремниевых пластинах до и после травления, наблюдаемых в ИК экспериментах, совпадают. Если величина расщепления LO-TO не меняется до и после травления, то наиболее вероятно, что структура поверхностного и интерфейсного оксидов остается неизменной.

Толщина поверхностного оксида может быть определена с высокой точностью с помощью эллипсометрии, в то время как характеризация интерфейсного оксида невозможна вследствие малой глубины проникновения света в Si в видимом и ультрафиолетовом диапазоне. Поэтому, толщина скрытого оксида кремния в кремниевых сращенных пластинах была определена с помощью ИК спектроскопии [267]. Для определения толщины ИК слоя выполнялась подгонка спектров пропускания, оксидного рассчитанных с помощью метода Е-Н матриц многослойных структур [134], рассмотренного в Главе 2, к экспериментальным спектрам сращенных пластин. Поверхностный оксидный слой таких пластин был предварительно удален.

Коэффициент экстинкции кремния очень чувствителен к изменению концентрации межузельного кислорода (полоса поглощения при 1107 см⁻¹) в кристаллическом кремнии. Поэтому он был получен из наилучшего совпадения экспериментальных и рассчитанных ИК спектров пропускания

единичной пластины Si. естественный оксид которой был также предварительно стравлен. Таким образом, фононное поглощение в объемном кремнии автоматически учитывалось. Полученный коэффициент экстинкции для Si и данные литературы для оксида кремния [271] были использованы для расчетов ИК спектров пропускания кремниевых сращенных пластин, при которых толщина интерфейсного оксидного слоя являлась подгоночным параметром. Интерфейсный слой рассматривался как слой SiO₂ в обкладках тонких (0.7 нм) смешанных слоев SiO₂/SiO, где содержание SiO₂ составляло 40%. Введение подслоя SiO позволяет учесть нестехиометричность интерфейсного оксида [291]. ИК спектры пропускания, рассчитанные таким образом, представлены на рис. 5.4. Как можно видеть, рассчитанные спектры хорошо соответствуют экспериментальным. Изменение толщины интерфейсного и поверхностного слоев в зависимости от температуры отжига, определенное из сравнения экспериментальных и рассчитанных спектров и данных эллипсометрии, соответственно, показано на рис. 5.5. Толщина скрытого слоя увеличивается от (4.8±0.25) нм, сращенного при комнатной температуре без последующего отжига, до (6.0±0.25) нм для образца, отожженного при 1100°С.

Для подтверждения полученных результатов толщина интерфейсного слоя была дополнительно измерена с помощью ВРЭМ [266]. Изображения ВРЭМ поперечного среза сращенных пластин показаны на рис. 5.6. Очевидно, что результаты, полученные с помощью ИК спектроскопии, хорошо соответствуют данным ВРЭМ. Следует отметить, что ВРЭМ характеризация пластин после пребондинга оказалась недоступной вследствие малой энергии связи между пластинами, что приводило к дебондингу во время подготовки образцов для экспериментов по ВРЭМ.

Таким образом, ИК спектроскопия является единственным неразрушающим методом, который позволяет определить толщину интерфейсного оксидного слоя, даже в образцах после пре-бондинга.



Рис. 5.4. Экспериментальные (символы) и рассчитанные (линии) ИК спектры пропускания сращенных кремниевых пластин после травления.



Рис. 5.5. Толщина интерфейсного слоя оксида кремния, определенная с помощью ИК спектроскопии (квадраты) и ВРЭМ (треугольники) как функция температуры отжига. Результаты измерения толщины поверхностного слоя с помощью эллипсометрии представлены кружками.



Рис. 5.6. ВРЭМ изображения поперечного среза в интерфейсной области сращенных кремниевых пластин, отожженных при температуре 400° C (a), 800° C (b) и 1100° C (c).

5.3. Химические состояния на границе раздела: высокотемпературный бондинг

Понимание процесса формирования интерфейсного слоя требует определения не только толщины и структуры оксидного слоя, но и идентификации химических состояний на границе раздела пластин. На рис. 5.7 представлены типичные ИК спектры МНПВО сращенных пластин, отожженных при различной температуре, измеренные в спектральном диапазоне линий поглощения ОН и SiH. Как уже обсуждалось в Главе 2, в ИК спектрах наблюдается усиление поглощения химическими состояниями границы раздела пластин, в то время как поглощение на поверхности сращенных пластин оказывается пренебрежимо малым. [111]. Как видно из рис. 5.7, ИК спектр образца после пре-бондинга характеризуется поглощением при 2105 см⁻¹, обусловленным валентными колебаниями Si-H в дигидридных группах на поверхности кремния (100) [272] (рис. 5.7.а). Широкая полоса поглощения с центром вблизи 3460 см⁻¹ связана с поглощением на валентных колебаниях О-Н молекул воды, адсорбированных на поверхности пластин после пре-бондинга (рис. 5.7b). Отжиг структур при 400°С вызывает резкое уменьшение интенсивности полосы при 3460 см⁻¹ вследствие разложения молекул воды на скрытой границе раздела по схеме (5.3). Дополнительно, появляются новые особенности при 3737 и 3680 см⁻¹, что соответствует поглощению на валентных колебаниях О-Н изолированных и связанных водородной связью силанольных групп (Si-OH) [109]. Разложение молекул воды вызывает усиление поглощения валентными колебаниями Si-H при 2105 см⁻¹. В то же время появляется новая полоса при 2270 см⁻¹, которая соответствует поглощению колебаниями Si-H в группах O₃-Si-H. Дальнейший 800°C отжиг образцов при приводит к исчезновению поглощения силанольными группами. Это сопровождается уменьшением интенсивности линии поглощения Si-H при 2105 см⁻¹ и увеличением поглощения группами



Рис. 5.7. ИК спектры МНПВО кремниевых сращенных пластин после пребондинга (пунктирные линии) и после отжига при температуре 400°С (сплошные линии) и 800°С (линии показаны точками), измеренные в спектральном диапазоне SiH и O₃–SiH групп (а) и OH и Si–OH групп (b). ИК спектры нормированы на спектр МНПВО структуры, отожженной при 1100°С.

O₃-Si-H при 2270 см⁻¹. Положение полосы O₃-Si-H сдвигается в область высоких частот при повышении температуры отжига от 400°C до 800°C. Это связано с диффузией атомов водорода, находящихся на скрытой границе, вглубь оксидного слоя. [273].

Проведенные эксперименты позволяют определить влияние химического состояния поверхности на процесс формирования интерфейсного оксидного слоя при увеличении температуры отжига в процессе бондинга. В температурном диапазоне ниже 400°С, разложение молекул воды приводит к увеличению толщины скрытого интерфейсного слоя за счет окисления кристаллического кремния. Дальнейшее увеличение температуры отжига вызывает образование силанольных групп, которые, в свою очередь, приводят к увеличению толщины оксидного слоя. Эти выводы находятся в согласии с моделью бондинга, предложенной в [112]. Рост оксида кремния на последнем этапе отжига (800°÷1100°С) определяется диффузией кислорода из объемного кремния в интерфейсную область. Этот механизм подтверждается уменьшением интенсивности линии поглощения межузельным кислородом при 1107 см⁻¹ с ростом температуры бондинга, как показано на вставке к рис. 5.1.

5.3. Модель низкотемпературного бондинга

К моменту начала данной работы, значительный прогресс был достигнут в понимании и оптимизации процесса бондинга кремниевых пластин, особенно при высоких температурах (800÷1100°C) [11]. Однако для технологических процессов микроэлектронного производства температура процесса бондинга должна быть не выше 400°C. В этом разделе представлен анализ ИК отклика кремниевых пластин, сращенных при низкой температуре и при использовании различных методов активации поверхности, и обсуждается механизм низко-температурного бондинга.

Для достижения гидрофильной поверхности кремниевых пластин использовались различные химические и плазмохимические (O₂, NH₃ плазма) методы активации поверхности, приведенные в Таблице 5.1. После пребондинга образцы были отожжены при температуре 400°C в атмосфере азота в течение 6 часов. ИК спектры МНПВО были записаны до и после отжига.

ИК Изменения В спектрах образцов после пре-бондинга И последующего отжига, подверженных различным способам активации поверхности, представлены на рис. 5.8. Образцы после пре-бондинга содержат молекулы воды на границе раздела, которые поглощают в спектральном диапазоне $3000 \div 3600 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5.8а) и 1630 см⁻¹ (деформационные колебания, не показаны на рисунке). Поверхности кремниевых пластин на границе раздела частично окислены и пассивированы водородом. Это приводит к поглощению на частотах 2105 и 2270 см⁻¹ (рис. 5.8 б), что соответствует валентным колебаниям связей Si-H₂ и Si-H в группах O₂-Si-H₂ и O₃-Si-H [274,275,279] диоксида кремния. При отжиге происходят значительные изменения химического состояния границы раздела, возникают новые химические связи, что подтверждается данными ИК спектроскопии. Резкое уменьшение поглощения при 3000÷3600 см⁻¹ (рис. 5.8a) свидетельствует о распаде молекул воды, адсорбированных на границе раздела. Уменьшение



Рис. 5.8. ИК спектры МНПВО образцов 1, 2 и 3, измеренные в области частот колебаний групп О-Н (а) и Si-H (b), и образца 4 (рис.с, d, e). Спектры образцов после пре-бондинга и после отжига при 400°С обозначены соответственно пунктирными и сплошными линиями.

количества воды было определено на основе анализа поглощения колебаниями О-Н согласно [276] и соответствует убыли 1.76, 1.56, and 3 монослоев воды для образцов, обработанных в O₂ плазме, RCA и RIE, соответственно. Интегральное поглощение рассчитывалось в спектральном диапазоне 3000÷3800 см⁻¹. Разложение молекул воды вызывает увеличение поглощения при 2105 см⁻¹ и появление новой линии при 3739 см⁻¹, связанной с колебаниями изолированной силанольной группы на скрытой гетерогранице [112]. Концентрация групп Si-H после отжига, рассчитанная по ИК спектрам, составляет соответственно 0.14, 0.19 и 0.23 монослоев для образцов, обработанных в O₂ плазме, RCA и RIE. Здесь интегральное поглощение было рассчитано в диапазоне частот 2060÷2200 см⁻¹.

Энергия связи Si-H относительно большая, поэтому эти связи довольно инертны к происходящим химическим реакциям на поверхности [277,300]. обстоятельство препятствует образованию мостиков Это Si-O-Si, что приводит к снижению энергии связи сращенных пластин. Молекулы участвуют процессе бондинга кислорода также не В поскольку Si-Si преимущественно атакуют связи В приповерхностном слое. Действительно, сращенные пластины Si-Si, обработанные в O₂ плазме, обнаруживают низкое поглощение при 3739 см⁻¹ (рис. 5.8 a) и 2105 см⁻¹ (рис. 5.8 б) и большую энергию связи >2 Дж/м² (Таблица 5.1) в сравнении с соответствующим поглощением в ИК спектрах пластин, активированных при помощи обработки RCA, энергия связи которых оказывается значительно меньшей (1.1 Дж/м²).

Рассуждая подобным образом, образец 2 (Таблица 5.1) должен иметь большую энергию связи, поскольку ИК спектры (рис. 5.8 б) указывают либо на очень малое поглощение силанольными группами, либо на его отсутствие. Более того, ИК спектры этого образца показывают новую линию поглощения при 3685 см⁻¹, обусловленную группами Si-O-H в интерфейсном слое SiO₂.

Это свидетельствует о формировании интерфейсного слоя толщиной несколько нанометров, что должно приводить к росту энергии связи.

Однако, как видно из Таблицы 5.1 энергия связи этого образца дает даже меньшую величину энергии связи (1.26 Дж/м²), чем для образца, обработанного в О₂ плазме. Это означает, что должен быть дополнительный механизм, который не учитывался в обсуждении. Как следует из ИК данных, формирование несвязанных областей (пузырей) может явиться причиной уменьшения энергии связи. Действительно, ИК спектр образца 2 содержит интенсивную линию поглощения 2105 см⁻¹ (рис. 5.8 б), которая перекрывается с широкой полосой с центром на той же частоте, связанной с валентными Si-Н на поверхности (100). Узкая колебаниями линия поглощения обусловлена локальными колебания Si-Н группы на ступенях или террасах несвязанных областей сращенных пластин [137,277,278,300]. Разложение молекул воды сопровождается выделением большой концентрации водорода, которая превышает предел его растворимости в интерфейсной области. Это приводит к образованию большого числа пузырей, локализованных в интерфейсной области, что подтверждается экспериментами по ИК фотометрии (рис. 5.9б). Кроме того, молекулы водорода диффундируют в интерфейсный оксид кремния с образованием групп O₃-Si-H, ответственных за поглощение на 2270 см⁻¹ (Рис. 5.8 б).

3611 см⁻¹. появления слабой при Причина линии поглощения наблюдаемой в ИК спектрах (рис. 5.8а), не ясна. Ее частота совпадает с линией поглощения 3618 см⁻¹, наблюдавшейся при 10 К в кремниевых пластинах при отжиге в атмосфере H₂ и приписанной поглощению H₂ молекулами, захваченными примесями или дефектами кристаллической решетки. [280]. Подобная диффузия водорода в кристаллический Si может происходить и В сращенных пластинах. Однако, для однозначной идентификации этой линии, необходимы детальные исследования, выходящие за рамки данной работы.

Схематически процесс низкотемпературного бондинга и эволюционирующие в процессе бондинга химические состояние представлены на рис. 5.10.

Активация поверхности NH₃ плазмой перед пре-бондингом приводит к наименьшей энергии связи (Таблица 5.1). ИК спектроскопия позволяет определить причины низкой энергии связи и установить механизм бондинга таких структур.

В ИК спектрах этого образца, измеренных после пре-бондинга и отжига, (рис. 5.8 с, д,е) наблюдается три интенсивных линии при 3370 см⁻¹ (рис. 5.8 с), при 2185 см⁻¹ и 2090 см⁻¹ (рис. 5.8 д) и слабая линия при 1550 см⁻¹ (рис. 5.8 е). Первая обусловлена поглощением на асимметричных валентных колебаниях NH₂ [281]. Возможно, эта линия перекрывается и с широкой полосой поглощения ОН группами молекул воды. Линии при 2185 и 2090 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями Si-H в группе O₂-Si-H [282] и в моногидриде [275], соответственно. Линия поглощения при 1552 см⁻¹ связана с асимметричным валентным колебанием NO в молекулах диоксида азота NO₂ [281].

Последующий отжиг при T=400°C вызывает значительные изменения в ИК спектрах. Поглощение колебаниями N-H, O₂-Si-H, Si-H уменьшается, тогда как линия поглощения NO₂ резко возрастает. Такое поведение ИК спектров может быть интерпретировано следующим образом. Активация NH₃ плазмой приводит к появлению групп Si-N-H₂ на поверхности. Кроме того, поверхность пластин частично окислена и пассивирована водородом. Это подтверждается присутствием в ИК спектрах линий O₂-Si-H и Si-H. Частичное окисление групп Si-N-H₂ с образованием, даже при комнатной температуре, молекул NO₂ ответственно за поглощение 1550 см⁻¹. Необходимо отметить, что количество молекул воды, адсорбированных на поверхности пластин, значительно меньше, чем при других методах обработках поверхности. Об этом свидетельствует слабое поглощение ножничными колебаниями OH группы при 1630 см⁻¹. При отжиге происходит распад групп O₂-Si-H и Si-N-H₂,



Рис. 5.9. ИК изображения образцов 2 и 3 до и после бондинга при 400°С (соответственно изображения а), б) и с), д)).



Рис. 5.10. Схематичное представление процесса низкотемпературного бондинга.

образование связей Si-O-Si и газообразных продуктов: водорода и NO₂. Доказательство присутствия молекул NO₂ получено из анализа ИК спектров одиночных пластин Si, измеренных до процесса бондинга. В ИК спектрах таких структур не обнаружено поглощения при 1550 см⁻¹, поскольку газообразный NO₂ не связан с поверхностью Si. Эти газы образуют большое число пузырей, которые можно наблюдать на ИК изображениях сращенных пластин, представленных на рис. 5.10. Образование пузырей, таким образом, приводит к уменьшению энергии связи сращенных пластин.

Сращенные пластины, активированные O₂ плазмой и имеющие большую энергию связи, могут быть использованы для технических применений. Выводы, полученные в данной работе, успешно использовались для усовершенствования технологии низкотемпературного бондинга кремниевых пластин, а сама технология процесса бондинга, основанная на активации поверхности пластин Si с помощью O₂ плазмы, успешно применялась для создания матриц микросканеров в Центре Микротехнологий г.Кемниц (Германия) [283].

- Предложен и разработан метод экспрессного контроля состояния скрытых границ раздела кремниевых сращенных пластин, используемых для создания устройств микромеханики. Метод основан на использовании явления многократного нарушенного полного внутреннего отражения и может быть легко адаптирован для других структур, прозрачных в ИК диапазоне.
- 2. На основе изучения эволюции химических поверхностных связей на границе раздела кремниевых пластин, сращенных при низкой температуре (20÷400°С) предложены модели процесса низкотемпературного бондинга после различной химической активации поверхности. Установлены оптимальные режимы химической активации поверхности для получения максимальной энергии связи.
- 3. На основе анализа частот и интенсивности мод оптических фононов в слое окисла кремния, скрытого на границе раздела кремниевых пластин, показано, что с ростом температуры бондинга (200÷1100°С) происходит увеличение толщины слоя окисла кремния, а механические напряжений в слое релаксируют.
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

образом, Таким понижение размерности полупроводниковых систем приводит к возникновению ряда новых физических эффектов и явлений В сверхрешетках И квантовых точках, включая эффекты локализации и анизотропии оптических фононов, свертки акустических фононов, формирование спектра интерфейсных фононов, возникновение колебательных мод коллективных внутриподзонных плазмонов И оптических фононов. На основании данных спектроскопии колебательных состояний получены следующие результаты и выводы:

- эффекты 1. Обнаружены локализации поперечных И продольных оптических фононов в слоях сверхрешеток GaAs/AlAs и GaSb/AlSb с использованием метода ИК спектроскопии. На основании данных, спектроскопии колебательных состояний о полученных методами частотах локализованных оптических фононов, определены дисперсии оптических фононов в GaAs, AlAs, GaSb и AlSb, установлен анизотропный характер спектра оптических фононов в сверхрешетках и квантовых проволоках GaAs/AlAs. Следует отметить, что определение дисперсии поперечных оптических фононов в AlAs на основании данных ИК спектроскопии выполнено впервые, поскольку метод нейтронного рассеяния, традиционно используемый для определения дисперсии фононов, не применим для AlAs из-за нестабильности кристалла при нормальных условиях, а комбинационное рассеяние света в сверхрешетках запрещено на поперечных оптических фононах.
- 2. Обнаружены связанные колебательные моды внутриподзонных плазмонов и оптических фононов легированных сверхрешеток GaAs/AlAs. Установлено, что частота внутриподзонных плазмонов определяется заполнением минизон, образованных Г электронными состояниями, а при полном заполнении минизон частота плазмонов стремится к нулю.
- Сделан вывод о том, что структуры с квантовыми точками Ge/Si и In(Ga)As/Al(Ga)As проявляют колебательные свойства как двумерных, так и нульмерных объектов. Наблюдаемые моды свернутых акустических

фононов описываются в рамках модели упругого континуума И характерны для планарных сверхрешеток, в то время как зависимость частот мод оптических фононов от энергии возбуждения лазера локализации фононов В свидетельствует 0 квантовых точках. Экспериментально определены правила отбора для комбинационного рассеяния света на акустических и оптических фононах в структурах с квантовыми точками.

- 4. Определены величины компонент тензора упругих деформаций и элементный состав в квантовых точках, выращенных в широком диапазоне температур, на основе анализа частот оптических фононов, локализованных в квантовых точках GeSi/Si. Определены зависимости величины механических упругих деформаций и содержания кремния в квантовых точках многослойных структур GeSi/Si от температуры роста и толщины промежуточных слоев Si. Показана возможность полной релаксации механических деформаций в квантовых точках Ge/Si при окислении поверхности кремния перед эпитаксиальным ростом слоя Ge.
- 5. Обнаружены моды локализованных акустических фононов в структурах Ge/Si с единственным слоем квантовых точек с помощью резонансного комбинационного рассеяния света. Определена скорость распространения продольных акустических колебаний в Si, которая согласуется с известными данными по рассеянию Бриллюэна.
- 6. Сделан вывод о том, что резонансное комбинационное рассеяние света в структурах с квантовыми точками GeSi/Si и In(Ga)As/Al(Ga)As является селективным по размеру и элементному составу квантовых точек. Показано, что частота оптических фононов, локализованных в квантовых точках, зависит от энергии возбуждения лазера, ЧТО объяснено конкурирующим влиянием встроенных механических деформаций в эффекта локализации оптических фононов квантовых точках, И элементного состава. Эффект локализации оптических фононов является доминирующим фактором, определяющим частоты оптических фононов в системе Ge/SiO₂.
- 7. Показано, что в структурах с квантовыми точками InAs существует два типа интерфейсных фононов: 1) от планарной гетерограницы

(смачивающий слой / матрица) и 2) от корругированной гетерограницы (квантовая точка / матрица). Установлено, что спектр интерфейсных фононов в многослойных структурах с квантовыми точками на основе In(Ga)As/Al(Ga)As хорошо описывается диэлектрической моделью оптических колебаний.

8. В ИК спектрах отражения обнаружены моды оптических фононов, локализованных в квантовых точках InAs и AlAs структур InAs/AlAs. Проведен сравнительный анализ существующих моделей. Показано, что ИК спектры хорошо описываются в приближении Бруггемана.

Изученные в работе явления хотя и присущи рассмотренным низкоразмерным полупроводниковым структурам на основе материалов с алмазоподобной кристаллической структурой, но могут быть свойственны и низкоразмерным системам с более сложной кристаллической структурой.

Обобщая полученные результаты, можно сформулировать круг наблюдаемых явлений и закономерностей, свойственных лишь системам с квантовыми точками:

- Процесс резонансного комбинационного рассеяния света в массивах квантовых точек является селективным по размеру квантовых точек.
- Спектр интерфейсных фононов В многослойных структурах С квантовыми точками качественно отличается от спектра сверхрешеток: частоты интерфейсных фононов в КТ и в сверхрешетках находятся в интервалах; разных частотных существует зависимость частот интерфейсных фононов квантовых точек от преимущественной формы KT.

Отметим наиболее важные перспективные задачи, оставшиеся за рамками диссертационной работы, и возможные пути их решения:

 Получение массивов квантовых проволок и точек высокой плотности, однородных по размеру и форме. Решение этой проблемы позволило бы наблюдать старшие моды локализованных и интерфейсных фононов и позволило бы определить границы применимости существующих моделей описания фононного спектра низкоразмерных структур. Одним из возможных путей достижения высокой однородности КТ по размеру (10%) является эпитаксия на ступенях поверхностей, отклоненных от ориентации (001), ограничивающих размер КТ.

- Определение спектра электронных возбуждений в массивах легированных квантовых точек: межподзонных возбуждений зарядовой и спиновой плотности, одночастичных возбуждений, а также связанных электрон-фононных мод. Задача управляемого легирования КТ должна быть решена для каждой гетеросистемы. Идентификация указанных возбуждений может быть выполнена на основе изучения процессов резонансного комбинационного рассеяния света в этих системах в различных поляризационных геометриях и условиях возбуждения в сочетании с анализом ИК спектров поглощения.
- Определение колебательного спектра единственной квантовой точки с помощью комбинационного рассеяния света является сложной нерешенной экспериментальной задачей и требует как использования фотоприемников с предельно высокой обнаружительной способностью, так и применения специальных подходов и методик. Такими могут являться: формирование массивов КТ низкой плотности (1 мкм²) и создание с помощью фотолитографии мезаструктур с единственной КТ; формирование квантовых точек в микрорезонаторах; применение резонансного комбинационного рассеяния света с использованием нанозонда, фокусирующего падающий и собирающего рассеянный свет; поверхностно-усиленного комбинационного использование рассеяния света.

 Разработка точных методов расчета электронного и колебательного спектра массивов квантовых точек различного размера и формы с учетом дальнодействующего кулоновского взаимодействия между КТ, а также распределения упругих механических деформаций и элементного состава в квантовой точке. Это даст возможность целенаправленного формирования КТ с требуемыми электронными и оптическими свойствами.

Диссертционная Институте работа выполнена В физики PAH полупроводников Сибирского отделения В Техническом И Университете г. Кемниц, Германия. Личный вклад автора является основным и заключается в формулировке проблемы, постановке задач исследования, выбора методов исследования, проведении экспериментов по комбинационному рассеянию света и ИК спектроскопии, анализе и интерпретации полученных данных, обосновании основных положений диссертации И нового научного направления спектроскопия колебательных состояний низкоразмерных полупроводниковых систем.

Автор выражает глубокую признательность проф. Ю.А.Пусепу за активное участие при обсуждении и интерпретации результатов по ИК спектроскопии сверхрешеток GaAs/AlAs, принимавшему участие в данной работе на начальном ее этапе в качестве руководителя исследований, дру Д.А.Тэннэ за помощь при проведении совместных экспериментов, обсуждении и интерпретации полученных результатов по комбинационному рассеянию света в квантовых точках InAs/AlAs, проф. А.В. Двуреченскому, оказавшему неоценимую помощь и поддержку в качестве научного консультанта.

Особую благодарность автор выражает к.ф.-м.н. А.И.Торопову за многолетнее творческое сотрудничество, проф. О.П. Пчелякову, проф. З.Ф. Красильнику, к.ф-.м.н. А.К. Бакарову, А.К. Калагину, к.ф-.м.н.

В.В.Преображенскому, к.ф-.м.н. Б.Р.Семягину, к.ф-.м.н. А.И.Никифорову, к.ф-.м.н. А.В.Новикову, к.ф-.м.н. Т.С. Шамирзаеву и другим соавторам публикаций, вошедших в данную работу, без помощи которых в предоставлении структур и обсуждении результатов настоящая работа вряд ли могла состояться.

Автор искренне признателен проф.Л.С. Смирнову и проф.В.А. Гайслеру за ценные замечания по диссертационной работе.

Данные исследований наноструктур, полученные методом электронной микроскопии высокого разрешения, любезно предоставлены сотрудниками ИФП СО РАН к.ф.-м.н. А.К.Гутаковским и Технического университета г.Кемниц д-ром Ш.Шульце.

Автор глубоко признателен проф. С.М. Репинскому, К.Х.Н. Л.Л. Свешниковой и сотрудникам лабораторий 5 и 26 за многолетнюю поддержку, также всем сотрудникам Института помощь И физики полупроводников, проявивших интерес к работе, за обсуждение ее на семинарах, плодотворные дискуссии, искреннюю помощь и поддержку.

Автор благодарен зарубежным коллегам проф. Д.Р.Т.Цану, проф. Т. Гесснеру, проф. Э.Батке и проф. Ж.К.Гальзерани за возможность проведения части экспериментов в лабораториях университетов г.Кемниц, Вюрцбург И Сан-Карлос И обсуждение полученных результатов, за лабораторий д-ру М. Фридрих, д-ру К. Химчински, сотрудникам ЭТИХ А. Фехнеру, д-ру Д. Зеналатто и д-ру М. Решу за помощь в проведении экспериментов, обработке и обсуждении результатов.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке президентской стипендии для выдающихся молодых ученых (1993-1996гг.), фондов РФФИ (гранты 01-03-32796, 02-02-17746, 06-02-90870), ИНТАС (01-0444, YSF 2001/2-12) и Фольксваген (I/76837), за которую автор искренне благодарен.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Light Scattering in Solids V, edited by M.Cardona, G.Güntherodt (Springer-Verlag, Berlin, 1989)
- [2] С.М. Рытов, Акустические свойства мелкослоистой среды, Акустический журнал, 2(1), 72-83 (1956).
- [3] М. Строшио, М. Дутта, Фононы в наноструктурах, Физматлит, М., 2006.
- [4] P.A. Knipp and T.L. Reinecke, Classical interface modes in quantum dots, Phys. Rev. B 46, 10 310 (1992).
- [5] M. Cardona, Folded, confined, interface, surface and slab vibrational modes in semiconductor superlattices, Superlatt. Microstr. 5 27-42 (1989).
- [6] S. Baroni, P. Giannozzi, E. Molinari, Phonon spectra of ultra-thin GaAs/AlAs superlattices: an *ab initio* calculation, Phys. Rev. B 41, 3870-3873 (1990).
- [7] В.А. Гайслер, А.О. Говоров, Т.В. Курочкина, Н.Т. Мошегов, С.И. Стенин, А.И. Торопов, А.П. Шебанин, Фононный спектр сверхрешеток GaAs/InAs, ЖЭТФ, 98(3), 1081-1092 (1990).
- [8] В.А. Гайслер, Спектроскопия комбинационного рассеяния света слоистых полупроводниковых структур, докторская диссертация, Новосибирск 1996.
- [9] M.H. Kuok, S.C. Ng, Z.L. Rang and D.J. Lockwood, Acoustic phonon dispersion at hypersonic frequencies in Si and Ge, Phys. Rev. B 62, 12902-12908 (2000).
- [10] D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitaeatskonstan-ten und Leitfaehigkeiten der Mischkoerper aus isotropen Substanzen, Ann. Phys.24, 636-679 (1935).

- [11] Q.Y. Tong and U. Gösele, Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology (The Electrochemical Society, New York, 1999).
- [12] S.-K. Yip and Y.-C. Chang, Theory of phonon dispersion relations in semiconductor superlattices, Phys. Rev. B 30, 7037-7059 (1984).
- [13] H. Chu, S.-F. Ren, Y.C. Chang, Long-wavelength optical phonons in polar superlattices, Phys. Rev. B 37, 10746-10755 (1988).
- [14] S.-F. Ren, H. Chu, Y.Y. Chang, Anisotropy of optical and interface modes in GaAs/AlAs superlattices, Phys. Rev. Lett, 59, 1841-1844 (1987).
- [15] S.-F. Ren, H. Chu, Y.Y. Chang, Anisotropy of optical phonons and interface modes in GaAs/AlAs superlattices, Phys. Rev., B 37, 8899-8911 (1988).
- [16] В.П.Драгунов, И.Г.Неизвестный, В.А.Гридчин, Основы наноэлектроники, 331с., Новосибирск, 2000.
- [17] C. Colvard, T.A. Gant, M.V. Klein, R. Merlin, R. Fisher, H. Morcoc, A.C. Gossard, Folded acoustic and quantized optic phonons in (GaAl)As superlattices, Phys. Rev. B31, 2080-2091 (1985).
- [18] В.А. Гайслер, Д.А. Тэннэ, Н.Т. Мошегов, А.И. Торопов, А.П. Шебанин, Н.В. Номероцкий, Контроль периода и резкости гетерограниц полупроводниковых сверхрешеток методом комбинационного рассеяния света, Письма в ЖТФ, 17(15), 84-88 (1991).
- [19] A.J. Shields, M. Cardona, and K. Eberl, Resonant Raman line shape of optical phonons in GaAs-AlAs multiple quantum wells, Phys. Rev. Lett 72, 412-415 (1994).
- [20] Z.P. Wang, D.S. Jiang and K. Ploog, Raman scattering of (GaAs)n(AlAs)n superlattices, Sol. St. Comm.,65, 661 (1988).
- [21] Z.P. Wang, H.X. Han, G.H. Li, and D.S. Jiang Raman scattering from TO phonons in (GaAs)n/(AlAs)n superlattices, Phys. Rev. B 38, 8483-8485 (1988).

- [22] A. K. Sood, J. Menendez, M. Cardona, K. Ploog Resonance Raman scattering by confined LO and TO phonons in GaAs-AlAs Superlattices, Phys. Rev. Lett., 54, 2111-2118 (1985).
- [23] G. Fasol, M. Tanaka, H. Sakaki, Y. Horikoshi, Interface roughness and the dispersion of confined LO phonons in GaAs/AlAs quantum wells, Phys.Rev. B 38, 6056-6055 (1988).
- [24] R. Schorer, G. Abstreiter, S. de Gironcoli, E. Molinari, H. Kibbel,
 H. Presting, In-plane Raman scattering of (001)Si/Ge superlattices: Theory and experiment, Phys. Rev. B 49, 5406-5414 (1994).
- [25] J. Zi, K. Zhang, X. Xie, Vibrational properties of Si/Ge superlattices, Progress in Surface science, 54, 69 (1997).
- [26] G.P. Schwartz, G.J. Gualtieri, W.A. Sunder, and L.A. Farrow, Light scattering from quantum confined and interface optical vibrational modes in strained-layer GaSb/AlSb superlattices, Phys. Rev. B 36, 4868-4877 (1987).
- [27] P.V. Santos, A.K. Sood, M. Cardona, K. Ploog, Y. Ohmori and H. Okamoto, Raman scattering from GaSb/AlSb superlattices: acoustic, optical and interface vibrational modes, Phys. Rev. B 37, 6381 (1988).
- [28] G. Scamarcio, M.Haines, G.Abstreiter, E. Molinari, S. Baroni, A. Fisher, K. Ploog, Micro-Raman scattering in ultrathin-layer superlattices: Evidence of zone-center anisotropy of optical phonons, Phys. Rev. B 47, 1483-1488 (1993).
- [29] Z.P. Wang, H.X. Han, G.H. Li Raman scattering of LO phonons in GaAs/AlGaAs superlattices, Phys. Rev. B 42, 9693-9696 (1990).
- [30] S. Perkowitz, Infrared and millimeter waves (Academic Press, New York), v.8 (1983).
- [31] S. Perkowitz, Optical characterization of semiconductors: Infrared, Raman and photoluminescence spectroscopy (Academic Press, New York) 1993.
- [32] B. Lou, R. Sudharsanan, S. Perkowitz, Anisotropy and infrard response of the GaAs-AlAs superlattices, Phys. Rev. B 38, 2212-2212 (1988).

- [33] R. Sudharsanan, S. Perkowitz, B. Lou, T.J. Drummond, B.L.Doyle, Superlatt. Microstuct. 4 657 (1988)
- [34] J.-M. Mercy, Y.-H. Chang, A.A. Reeder, G. Brozak, B.D. McComb, Farinfrared studies of doped AlGaAs/GaAs multiple-quantum-well structures, Superlatt. Microstr. 4, 213-220 (1988).
- [35] R. Dingle, A.C. Gossard, W. Wiegmann, Direct observation of superlattice formation in a semiconductor heterostructure, Phys. Rev. Lett. 34 1327-1330 (1975).
- [36] L.C. West, S.J. Eglash, First observation of an extremely large-dipole infrared transition within the conduction band of a GaAs quantum well, Appl. Phys. 46, 1156-1158 (1985).
- [37] B.F. Levine, R.J. Malik, K.K. Choi, C.G. Bethea, D.A. Kleinman, J.M. Vandenberg, Strong 8.2 μm infrared intersubband absorption in doped GaAs/AlAs quantum well waveguides, Appl. Phys.Lett. 50, 273-275 (1987).
- [38] R.H. Miles, D.H. Chow, J.N. Schulman and T.C. McGill, Infrared optical characterization of InAs/Ga1-xInxSb superlattices, Appl. Phys. Lett. 57, 801-803 (1990).
- [39] B. Samson, T. Dumelow, A.A. Hamilton, T.J. Parker, S.R.P. Smith, D.R. Tilley, C.T. Foxon, D. Hilton, K.J. Moore, Effects of interface broadening on far-infrared and Raman spectra of GaAs/AlAs superlattices, Phys. Rev. B 46, 2375 (1992).
- [40] Yu. Pusep, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, D. I. Lubyshev, P. Basmaji,
 A. Milekhin, V.V. Preobrazhenskii, B.R. Semyagin, I.I. Marahovka,
 Spectroscopy of optical vibrational modes in GaAs/AlGaAs heterostructures
 with monolayer-wide AlGaAs barriers, Phys.Rev. B 52, 2610-2618 (1995).
- [41] F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollak, and M. Cardona, Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond- and zinc-blende type semiconductors, Phys. Rev. B 5, 580 (1972).

- [42] F. Cerdeira, A. Pinczuk, J.C. Bean, B. Batlogg, B.A.Wilson, Raman scattering from GexSi1-x/Si strained-layer superlattices, Appl. Phys. Lett, 45, 1138-1140 (1984).
- [43] G.Abstreiter, H. Brugger, T.Wolf, H.Jorke, H.J.Herzog, Strain-Induced Two-Dimensional Electron Gas in Selectively Doped Si/SixGe1-x Superlattices, Phys. Rev. Lett. 54, 2441-2444 (1985).
- [44] B. Jusserand, P. Voisin, M. Voos, L.L. Chang, E.E. Mendez, L. Esaki, Raman scattering in GaSb/AlSb strained layer superlattices, Appl. Phys. Lett. 46, 678 (1985).
- [45] M. Nakayama, K. Kubota, H. Kato, N. Sano, Raman scattering from GaAs-InxGa1-xAs strained-layer superllatices, Solid State Comm., 51, 343-345 (1984).
- [46] J. Groenen, G. Landa, R. Carles, P.S. Pizani, M. Gendry, Tensile and compressive strain relief in InxGa1-xAs epilayers grown on InP probed by Raman scattering, J. Appl. Phys. 82 (2), 803-809 (1997).
- [47] C. Colvard, R. Merlin, M.V. Klein, A.C. Gossard, Observation of folded acoustic phonons in a semiconductor superlattices, Phys. Rev. Lett. 298-301 (1980).
- [48] T. Ruf, V.I. Belitsky, J. Spitzer, V.F. Sapega, M. Cardona, K. Ploog, Raman scattering from folded phonon dispersion gaps, Phys. Rev. Lett. 71, 3035-3038 (1993)
- [49] T. Ruf, Phonon Raman Scattering in Semiconductors, Quantum Wells and Superlattices, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [50] D.J. Lockwood, R.L.S. Devine, A. Rodriguez, J. Mendialdua, M.W.C. Dharma-wardana, L. Dobrzynski, Raman scattering from folded acoustic phonons and photoluminescence in multilayer GaAs/AlAs superlattices, Phys. Rev. B 48, 13553 (1993).

- [51] D.J. Lockwood, M.W.C. Dharma-wardana, J.-M. Baribeau, and D.C. Houghton, Folded acoustic phonons in S/GeSi strained layer superlattices, Phys. Rev. B 35, 2243 (1987).
- [52] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, в серии Теоретическая физика, т.8, Москва, Физматлит, 2003.
- [53] A.K. Arora, A.K. Ramdas, M.R. Melloch, N. Otsuka, Interface vibrational Raman lines in GaAs-AlAs superlattices, Phys. Rev. B, 36, 1021 (1987).
- [54] R.E. Camley, D.L. Mills, Collective excitations of semi-infinite superlattice structures: Surface plasmons, bulk plasmons, and the electron-energy-loss spectrum, Phys. Rev. B 29, 1695-1706 (1984).
- [55] A. K. Sood, J. Menendez, M. Cardona, and K. Ploog, Interface vibrational modes in GaAs-AlAs superlattices, Phys. Rev. Lett., 54, 2115 (1985).
- [56] Р.Ү. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Springer, Berlin, 1999. перевод И.И.Решиной: П. Ю, М. Кардона, Основы физики полупроводников, под ред. Б.П. Захарчени, М., Физматлит, 2002.
- [57] T. Dulelow, T.J. Smith, D.R. Tilley, Far-infrared spectroscopy and plasmons in semiconductor superlattices, Surface Science Reports, 17, 151-212 (1993).
- [58] S.G. Lipson, H. Lipson, Optical Physics, Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
- [59] T. Dulelow, S.R.P. Smith, Interface and confined optical modes for superlattices in the long-wavelength limit, J. Phys: Condens. Matter, 5, 2919-2926 (1993).
- [60] M.P. Chamberlain, M. Cardona, B.K Ridley, Optical modes in GaAs/AlAs superlattices, Phys. Rev. B 48, 14356-14364 (1993).
- [61] A. Fainstein, P. Etchegoin, M.P. Chamberlain, M. Cardona, K. Totemeyer, K. Eberl, Selection rules and dispersion of GaAs/AlAs multiple-quantumwell optical phonons studied by Raman scattering in right-angle, forward and backscattering in-plane geometries, Phys.Rev. B 51, 14448 (1995).

- [62] R. Hessmer, A. Huber, T. Egeler, M. Haines, G. Trankle, G. Weimann, G. Abstreiter, Interface-phonon dispersion and confined optical mode selection rules of GaAs/AlAs superlattices studied by micro-Raman spectroscopy, Phys. Rev. B 46, 4071-4076 (1992).
- [63] T. Dumelow, S.R.P. Smith, Dielectric susceptibility model for optical phonons in superlattices, Phys. Rev. B 57, 3978-3988 (1998).
- [64] R. Ruppin, R. Englman, Optical phonons of small crystals, Rep. Prog. Phys. 33, 149-196 (1970).
- [65] А.В. Кузнецов, Методы математической физики, Ярослав. Гос. университет, 2003.
- [66] M. Watt, C.M. Sotomayor Torres, H.E.G. Arnot, S.P. Beaumont, Surface phonons in GaAs cylinders, Semiconductor science and Technology, 5, 285-290 (1990).
- [67] R. Enderlein, Optical phonon modes of circular quantum wires, Phys.Rev. B 47, 2162-2175 (1993).
- [68] P.A. Knipp and T.L. Reinecke, Interface phonons in quantum wires, Phys. Rev. B 45, 9091-9102 (1992).
- [69] S.-F. Ren, Y. C.Chang, Optical phonons in GaAs/AlAs quantum wires, Phys. Rev., B 43, 11857-11863 (1991).
- [70] F. Rossi, L. Rota, C. Bungaro, P. Lugli, E. Molinari, Phonons in thin GaAs quantum wires, Phys.Rev.B 47, 1695-1698 (1993).
- [71] E. Roca, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, Polar optical vibrational modes in quantum dots, Phys. Rev. B 49, 13704-13711 (1994).
- [72] S. Hayashi, H. Kanamori, Raman scattering from the surface phonon mode in GaP microcrystals, Phys. Rev. B 26, 7079-7082 (1982).
- [73] S. Hayashi, Optical Study of electromagnetic surface modes in microcrystals, Jap. Journ. Appl. Phys. 23, 665-676 (1984).
- [74] J. Xu, H. Mao, Y. Sun, and Y. Du, Surface vibrational mode of ZnS nanoparticles Vac. Sci. Tecnol. B15, 1465-1467 (1997).

- [75] M.C. Klein, F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, Size dependence of electronphonon coupling in semiconductor nanospheres: The case of CdSe, Phys. Rev. B, 42, 11123-11132 (1990).
- [76] J.L. Liu, J. Wan, Z.M. Jiang, A. Khitun, K.L. Wang and D.P. Yu, Optical phonons in self-assembled Ge quantum dot superlattices: Strain relaxation effects, J. Appl. Phys. 92, 6804 (2002).
- [77] J. Marquez, L. Geelhaar, and K. Jacobi, Atomically resolved structure of InAs quantum dots, Appl. Phys. Lett., 78, 2309 (2001).
- [78] L.E. Brus, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state, J.Chem.Phys.80, 4403 (1984).
- [79] A.I. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforov, V.V. Ulyanov, A.G. Milekhin, S. Schulze and D.R.T. Zahn, Stark effect in type-II Ge/Si quantum dots, Phys. Rev. B 67, 125318 (2003).
- [80] A.G. Milekhin, A.I. Toropov, A.K. Bakarov, M.Yu. Ladanov, G. Zanelatto, J.C. Galzerani, S. Schulze, D.R.T. Zahn, Vibrational spectroscopy of InAs and AlAs quantum dot structures, Physica E, 21, 241-246 (2004).
- [81] F. Comas, C. Trallero-Giner, N. Studart, G.E. Marques, Interface optical phonons in spheroidal quantum dots, J. Phys.: Condens. Matter, 14, 6469-6481 (2002).
- [82] М.Ю. Ладанов, А.Г. Милехин, А.И. Торопов, А.К. Бакаров, А.К. Гутаковский, Д.А. Тэннэ, Ш. Шульце, Д.Р.Т. Цан, Интерфейсные фононы в полупроводниковых наноструктурах с квантовыми точками, ЖЭТФ, 128, 645-654 (2005).
- [83] A. Milekhin, D. Tenne, D.R.T. Zahn, in Quantum Dots and Nanowires, ed.
 S. Bandyopadhyay and H.S. Nalwa, American Scientific Publishers, 2003, p.375-419

- [84] D.A. Tenne, V.A. Haisler, A.I. Toropov, A.K. Bakarov, A.K. Gutakovsky, D.R.T. Zahn, and A. P. Shebanin, Raman study of self-assembled GaAs and AlAs islands embedded in InAs, Phys. Rev. B 61, 13 785 (2000).
- [85] G. Scamarcio, M. Lugara, D. Manno. Size-dependent lattice contraction in CdS1-xSex nanocrystals embedded in glass observed by Raman scattering, Phys. Rev. B 45, 13792-13795 (1992).
- [86] Yu.M. Azhniuk, A.G. Milekhin, A.V. Gomonnai, V.V. Lopushansky, V.O. Yukhymchuk, S. Schulze, E.I. Zenkevich, and D.R.T. Zahn, Resonant Raman studies of compositional and size dispersion of CdS1-xSex nanocrystals in a glass matrix, J.Phys.:Cond.Matter, 16 9069-9082 (2004).
- [87] Yu.M. Azhniuk, A.G. Milekhin, A.V. Gomonnai, V.V. Lopushansky, I.I. Turok, V.O. Yukhymchuk, and D.R.T. Zahn, Incorporation of zinc into CdS1-xSex nanocrystals in glass matrix studied by optical spectroscopies, Phys.Stat.Solidi (a) 201, No. 7, 1578–1587 (2004).
- [88] P.V. Kamat, D. Meisel, Semiconductors Nanoclusters, v. 103., Elsevier, N.Y. (1996).
- [89] M.A. Reed, R.T. Bate, K. Bradshaw, W.M. Duncan, W.R. Frensley, J.W. Lee, and H.D. Shih, Spatial quantization in GaAs–AlGaAs multiple quantum dots, J. Vac. Sci. Technol. B 4, 358-360 (1986).
- [90] P.M. Petroff, S.P. DenBaars, MBE and MOCVD growth and properties of self-assembling quantum dot arrays in III-V semiconductor structures, Superlatt. and Microstr. 15, 15-22 (1994).
- [91] D. Bimberg, M. Grundmann, and N.N. Ledentsov, Quantum Dot Heterostructures (Wiley, New York, 1999).
- [92] J. Groenen, R. Carles, S. Christiansen, M. Albrecht, W. Dorsch, H.P. Strunk, H. Wawra, and G. Wagner, Phonons as probes in self-organized SiGe islands, Appl. Phys. Lett. 71, 3856 (1997).
- [93] Yu.A. Pusep, G. Zanelatto, S.W. da Silva, J.C. Galzerani, P.P. Gonzalez-Borrero, A.I. Toropov, and P. Basmaji, Raman study of interface modes

subjected to strain in InAs/GaAs self-assembled quantum dots, Phys. Rev. B 58, R1770 (1998).

- [94] G. Armelles, T. Utzmeier, P.A. Postigo, F. Briones, J.C. Ferrer, P. Peiro, and A. Cornet, Raman scattering of InSb quantum dots grown on InP substrates, J. Appl. Phys. 81, 6339 (1997).
- [95] J. Groenen, A. Mlayah, R. Carles, A. Ponchet, A.Le Corre, and S. Salaün, Strain in InAs islands grown on InP(001) analyzed by Raman spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 69, 943 (1996).
- [96] А. Б. Талочкин, В. А. Markov, С. П. Супрун, А. И. Никифоров, Комбинационное рассеяние света на оптических фонолах в Si-Ge-Siструктурах с квантовыми точками, Письма в ЖЭТФ. 64, 203-207 (1996).
- [97] А.Б. Талочкин, В.А. Markov, А.И. Никифоров, С.А.Тийс, Спектр оптических фонолах квантовых точек германия, Письма в ЖЭТФ. 70, 279-283 (1999).
- [98] A.G. Milekhin, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S. Schulze, D.R.T. Zahn, Phonons in self-assembled Ge/Si structures, Physica E 13, 982 (2002).
- [99] A. Milekhin, A. Nikiforov, M. Ladanov, O. Pchelyakov, D. Tenne,
 S. Schulze, D.R.T. Zahn, Resonant raman scattering by strained and relaxed
 Ge quantum dots, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 737, E.13.7.1 (2003).
- [100] G. Zanelatto, Yu.A. Pusep, N.T. Moshegov, A.I. Toropov, P. Basmaji, and J.C. Galzerani, J. Raman study of the topology of InAs/GaAs self-assembled quantum dots, Appl. Phys. 86, 4387 (1999).
- [101] L. Artus, R. Cusco, S. Hernandez, A. Patane, A. Polimeni, M. Henini, and L. Eaves, Quantum-dot phonons in self-assembled InAs/GaAs quantum dots: Dependence on the coverage thickness, Appl. Phys. Lett. 77, 3556 (2000).
- [102] J. Ibanez, A. Patane, M. Henini, L. Eaves, S. Hernandez, R. Cusco, L. Artus, Yu. Musikhin, and P.N. Brounkov, Strain relaxation in stacked InAs/GaAs quantum dots studied by Raman scattering, Appl. Phys. Lett. 83, 3069 (2003).

- [103] Light Scattering in Solids II, edited by M. Cardona and G. Guentherodt (Springer, Heidelberg, 1982)
- [104] R. Loudon, The Raman effect in crystals, Adv. in Phys. 13, 423-482 (1964).
- [105] H. Poulet and J.P. Mathieu, Vibration spectra and symmetry of crystals (Gordon and Breach, New York, 1976)
- [106] E. Duval, Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere: Selection rules, Phys. Rev. B 46, 5795-5797 (1992).
- [107] Q.-Y. Tong, W.J. Kim, T.-H. Lee, and U. Gösele, Low Vacuum Wafer Bonding, Electrochem. Sol. Stat. Lett., 1, 52, (1998).
- [108] K. Hiller, M. Wiemer, C. Kaufmann, S. Kurth, K. Kehr, T. Gessner, W. Dötzel, A. Milekhin, M. Friedrich, D.R.T. Zahn, Fabrication of high frequency microscanners by using low temperature silicon wafer bonding. Proceedings of the 10th Int.Conf. on Solid-State Sensors and Actuators, Transducer 99, Japan (Sendai), June 7-10, 1448-1451 (1999).
- [109] D. Feijoo, Y.J. Chabal, and S.B. Christman, Silicon wafer bonding studied by infrared absorption spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 65, 2548 (1994).
- [110] R. Stengl, T. Tan, U. Goesele, A Model for the silicon wafer bonding prosess, Jap. J. Appl. Phys., 28, 1735-1741 (1989).
- [111] M.K. Weldon, Y.J. Chabal, D.R. Hamann, S.B. Christman, E.E. Chaban, and L.C. Feldman, Physics and chemistry of silicon wafer bonding investigated by infrared absorption spectroscopy, J. Vac. Sci. Technol., B 14, 3095, (1996).
- [112] M.K. Weldon, V.E. Marsico, Y.J. Chabal, D.R. Hamann, S.B. Christman, and E.E. Chaban, Infrared spectroscopy as a probe of fundamental processes in microelectronics: silicon wafer cleaning and bonding, Surf. Sci. 368, 163 (1996).
- [113] Y.J. Chabal, D. Feijoo, S.B. Christman, C.A. Goodwin, Probing of the interface of bonded silicon wafers with infrared absorption spectroscopy, Electrochem. Society Proceedings, 7, 305-314 (1995)

- [114] K.-Y. Ahn, R. Stegl, T.Y. Tan, U. Gösele, and P. Smith, Growth, shrinkage and stability of interfacial oxide layers between directly bonded silicon wafers, Appl.Phys. A 50, 85 (1990).
- [115] L. Ling, F. Shimura, Relationship between interfacial native oxide thickness and bonding temperature in directly bonded silicon wafer pairs, J. Appl. Phys., 71, 1237 (1992).
- [116] C. Maleville, O. Rayssac, H. Moriceau, L. Baroux, B. Aspar, M. Bruel, Detailed characterization of wafer bonding mechanisms, Electrochem. Society Proceedings, 36, 46-55 (1997).
- [117] Стандарт ФРГ ДИН50438, Определение концентрации примеси в кремнии с помощью ИК поглощения (кислород), 1978.
- [118] C. Martinet and R.A.B. Devine, Analysis of the vibrational mode spectra of amorphous SiO₂ films, J. Appl. Phys. 77, 4343 (1995).
- [119] R.A.B. Devine, Structural nature of the Si/SiO2 interface through infrared spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 68, 3108-3110 (1996).
- [120] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, Infrared spectroscopic study of SiOx films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition, J. Vac. Sci. Technol. A 4, 689 (1986)
- [121] G. Lucovsky, M.J. Manitini, J.K. Srivastava, E. A. Irene, Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy, J. Vac. Sci. Technol. B 5, 530-537 (1987).
- [122] E. San Andres, A. del Padro, F.L. Martinez, I. Martil, D. Bravo and F.J. Lopez, Rapid thermal annealing effects on the structural properties and density of defects in SiO₂ and SiN_x:H films deposited by electron cyclotron resonance, J. Appl. Phys. 87, 1187 (2000).
- [123] K. Hirose, H. Nohira, T. Koike, K. Sakano, and T. Hattori, Structural transition layer at SiO2 /Si interfaces, Phys. Rev. B 59, 5617 (1999).

- [124] F.L. Galeener: Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses, Phys. Rev. B 19 4292 (1979).
- [125] D.W. Berreman, Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films, Phys. Rev. 130, 2193 (1963).
- [126] C. Martinet, R.A.B. Devine, M. Brunel, Oxidation of crystalline Si in an O2 plasma: Growth kinetics and oxide characterization, J. Appl. Phys.81 6996 (1997).
- [127] Y. Nakagawa, M. Higashi, H. Ikeda, S. Zaima, Y. Yasuda, Local bonding structures of SiO2 films on H-terminated Si(100) surfaces studied by using high-resolution electron energy loss spectroscopy, Applied Surface Science 130–132, 192–196 (1998).
- [128] J.W. Cooley, J.W. Tukey, An algorithm for calculation of complex Fourier series, Math. Comput. 19, 297 (1965).
- [129] P. Fellgett, Spectrometre interferentiel multiplex pour mesures infrarouges sur lesetoiles, Le Journal de Physique et Le Radium, 19, 1897 (1958)
- [130] П. Жакино, Последние достижения интерференционной спектроскопии, УФН, 78, 123 (1962).
- [131] Нанотехнологии в полупроводниковой электронике, отв. редактор А.Л.Асеев, изд-во СО РАН, 2004, стр 160.
- [132] С.М. Репинский, Л.Л. Свешникова, Ю.И. Хапов, Исследова-ние кинетики сульфидирования мульти-молекулярных слоев бегегатов, Журнал физической химии, 72, 829 (1998).
- [133] С.М. Репинский, Л.Л. Свешникова, Ю.И. Хапов, В.Н. Кручинин, В.Г. Половинкин, Исследование кинетики сульфидирования мультимолекулярных слоев бегегатов свинца, Журнал физической химии 73, 1199 (1999).
- [134] Р. Аззам, Н. Башара, Эллипсометрия и поляризованный свет, Мир, М., (1981).

- [135] A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, D.R.T. Zahn, Infrared study of the Si surfaces and bonded Si wafers, Semiconductor Science and Technology, 14, 70-73 (1999).
- [136] A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, D.R.T. Zahn, Characterisation of low temperature wafer bonding by infrared spectroscopy, Journal of Vacuum Science and Technology B 18, 1392 (2000).
- [137] Y.J. Chabal, Surface infrared spectroscopy, Surface Science Reports, 8(5-7), 211 (1988).
- [138] A. Milekhin, S. Schulze, D.R.T. Zahn, N. Stepina, A. Yakimov,
 A. Nikiforov, Raman Scattering Study of Ge Dot superlattices,
 Appl. Surf. Sci. 175-176, 629-635 (2001).
- [139] А.Г. Милехин, А.И. Никифоров, М.Ю. Ладанов, О.П. Пчеляков, Ш. Шульце, Д.Р.Т. Цан, Резонансное комбинационное рассеяние света напряженными и релаксированными Ge квантовыми точками, Физика Твердого Тела 46, 94-97 (2004).
- [140] V.M. Agranovich, V.E. Kravtsov, Notes on crystal optics of superlattices, Solid St. Comm., 55, 85 (1985).
- [141] Landolt-Börnstein Tables, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Springer, Berlin (1987).
- [142] Ю.А. Пусеп, А.Г. Милехин, М.П. Синюков, К. Плуг, А.И. Торопов, Локализованные фононы в спектрах отражения сверхрешеток GaAs/AlGaAs, Письма в ЖЭТФ, 52, 1068-1072 (1990).
- [143] Ю. Пусеп, А.Г. Милехин, М.П. Синюков, Оптические колебательные моды в тонких пленках GaAs и InAs, Физика твердого тела, 33(8), 2474-2477, (1991).
- [144] Ю. Пусеп, А.Г. Милехин, Н.Т.Мошегов, В.В.Тихомиров, А.И.Торопов, Исследование проникновения оптических колебаний, локализованных в слоях периодических структур GaAs/AlAs в барьер по спектрам отражения, Письма в ЖЭТФ, 54(1), 44-47 (1991).

- [145] Yu. Pusep, A. Milekhin IR spectra of confined optical phonons in GaAs/AlAs superlattices. SPIE, v.1575, 576-577 (1991).
- [146] А.Г. Милехин, Ю.А. Пусеп, А.И. Торопов, Ангармонизм оптических колебаний GaAs в сверхрешетках GaAs/AlAs, Письма в ЖЭТФ, 55(10), 564-566 (1992).
- [147] Yu. Pusep, A. Milekhin, A. Toropov, FTIR spectroscopy of GaAs optical vibrations in GaAs/AlAs superlattices, Superlatt. and Microstr., v.13, n.1, 115-123 (1993).
- [148] Yu. Pusep, A. Milekhin, A. Toropov, FTIR-spectroscopy of longitudinal confined phonon and plasmon- phonon vibrational modes in (GaAs) /(AlAs) superlattices. Solid State Electronics, 37(4-6), 613-616 (1994).
- [149] Yu. Pusep, A. Milekhin, N. T. Moshegov, A. Toropov A study of vertical transport of electrons in (GaAs)/(AlAs) superlattices by Fourier transform infrared spectroscopy, Journal of Physics: Condensed Matter, 6, 93-100 (1994).
- [150] Yu. Pusep, A. Milekhin, A.Toropov Anisotropy of zone-centre optical phonons in (GaAs)n/(AlAs)m superlattices. Journal of Physics: Condensed Matter, 7, 1493-1498 (1995).
- [151] А.Г. Милехин, Ю.А. Пусеп, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, Д.И. Лубышев, Исследование эффекта локализации поперечных оптических фононов GaAs в периодических структурах GaAs/AlxGa1хAs со спаренными квантовыми ямами, Письма в ЖЭТФ, 59(7), 471-474 (1994).
- [152 K.C. Rustagi, W. Weber, Adiabatic bond charge model for the phonons in A3B5 semiconductors, Solid St. Comm. 18, 673-675 (1983).
- [153] G. Dolling and J.L.T. Waugh, Lattice Dynamics (Edited by R.F.Wallis), p.19, Pergamon, London (1965).
- [154] J.L.T. Waugh and G. Dolling, Crystal Dynamics of Gallium Arsenide, Phys. Rev. 132, 2410 (1963).

- [155] D.A. Tenne, V.A. Haisler, N.T. Moshegov, A.I. Toropov, A.P. Shebanin, D.R.T. Zahn, Forward Raman scattering in GaAs/AlAs superlattices: Study of optical phonon anisotropy, Eur. Phys. J. B 8, 371-376 (1999).
- [156] A. Milekhin, M. Roesh, E. Batke, K. Köhler, P. Ganser, Grating-coupler excited interface phonons in GaAs/AlAs superlattices, Solid State Commun. 112 (7), 387-390 (1999).
- [157] A. Milekhin, M. Roesh, E. Batke, D.R.T. Zahn, K. Köhler, P. Ganser, V.V. Preobrazhenskii, B.R. Semyagin, IR and Raman study of confined and interface phonons in short-period GaAs/AlAs superlattices with grating coupler, The Journal of Vacuum Science and Technology, B 17(4), 1738-1741 (1999).
- [158] E. Batke, D. Heitmann, Rapid-scan Fourier transform spectroscopy of 2-D space charge layers in semiconductors, Infrared Phys. 24, 189-197 (1984).
- [159] L. Zheng, W.L. Schaich, A.H. MacDonald, Theory of two-dimensional grating couplers, Phys. Rev. B 41, 8493(1990).
- [160] M. Zunke, R. Schorer, G. Abstreiter, W. Klein, G. Weimann, M.P. Chamberlain, Angular dispersion of confined optical phonons in GaAs/AlAs superlattices studied by micro-Raman spectroscopy, Solid State Commun. 93, 847 (1995).
- [161] Y. Ohmori, Y. Suzuki, and H. Okamoto, Influence of [V]/[III] beam ratio on crystal qualities of GaSb-AlSb superlattice films grown by molecular-beam epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys., 64, 6733 (1988).
- [162] T. Sakamoto, H. Funabashi, K. Ohta, T. Nakagawa, N. J. Kawai, T. Kojima, and Y. Bando, Well defined superlattice structures made by phase-locked epitaxy using RHEED intensity oscillations Superlattices and Microstructures, 1, 347-352 (1985).
- [163] J.M. Calleja, F. Meseguer, C. Tejedor, E.E. Mendez, C.-A. Chang, L. Esaki, Study of the cancellation of the lattice mismatch in GaSb-AlSb superlattices, Surface Science 168, 558-563 (1986).

- [164] R. Ferrini, M. Galli, G. Guizzetti, M. Patrini, A. Bossacchi, S. Franchi,
 R. Magnanini, Phonon response of AlxGa1-x Sb/GaSb epitaxial layers by
 Fourier-transform infrared-reflectance and Raman spectroscopies, Phys.Rev.
 B 56, 7549 (1997).
- [165] G. Scamarcio, C. Gadaleta, A. Tagliente, L. Tapfer, K. Ploog, Y. Ohmori and H. Okamoto, Infrared Reflectivity of strained GaSb/AlSb superlattices, Solid State Electron. 37, 625-628 (1994).
- [166] А.Г. Милехин, Ю.А. Пусеп, Ю.А. Яновский, В.В. Преобра-женский,
 Б.Р. Семягин, Д.И. Лубышев, Локализованные оптические колебательные моды в сверхрешетках GaSb/AlSb, Письма в ЖЭТФ, 64(5), 361-364 (1996).
- [167] A. Milekhin, Yu. Pusep, Yu. Yanovskii, V. Preobrazhenskii, B. Semjagin,
 D. Lubyshev, Infrared spectroscopy of the confined optical vibrational modes in GaSb/AlSb superlattices, Proceedings of the 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors, Berlin, Germany, July 21-26, 1731-1734 (1996).
- [168] S.W.da Silva, Yu.A. Pusep, J.C. Galzerani, D.I. Lubyshev, A.G. Milekhin, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putiato, B.R. Semjagin, Optical phonon spectra of GaSb/AlSb superlattices: Influence of strain and interface roughnesses, J. Appl. Phys. 80 (1), p. 597 (1996).
- [169] M.K. Farr, J.G. Traylor and S.K. Sinha, Lattice dynamics of GaSb, Phys.Rev. B 11, 1587 (1975).
- [170] H. Bilz and W. Kress, Phonon Dispersion Relations in Insulators, Springer, Heidelberg, 1979.
- [171] Y.S. Raptis, E. Anastassakis, and G. Kanellis, Second-order Raman scattering in AlSb, Phys. Rev. B 46, 15801-15811 (1992).
- [172] R. Notzel, L. Daweritz, K. Ploog. Topography of high- and low-index GaAs surfaces, Phys. Rev. B46, 4736-4743 (1992).

- [173] R. Notzel, N.N. Ledentsov, L. Daweritz, M. Hohenstein. K. Ploog. Direct synthesis of corrugated superlattices on non-(100)-oriented surfaces, Phys. Rev. Lett. 67, 3812-3815 (1991).
- [174] R. Notzel, K. Ploog. Direct synthesis of GaAs quantum-wire structures by molecular-beam epitaxy on (311) surfaces, J. Vac. Sci. Technol. A10, 617-622 (1992).
- [175] R. Notzel, N.N. Ledentsov, L. Daweritz, K. Ploog, M. Hohenstein. Semiconductor quantum-wire structures directly grown on high-index surfaces, Phys. Rev. B45, 3507-3515 (1992).
- [176] M. Wassermeier, J. Sudijono, M.D. Johnson, K.T. Leung, B.G. Orr,
 L. Däweritz, K. Ploog, Reconstruction of the GaAs (311)A surface, Phys.
 Rev. B 51, 14721-14724 (1995).
- [177] S.W. da Silva, Yu. A. Pusep, J. C. Galzerani, M. A. Pimenta, D. I. Lubyshev,
 P. P. Gonzalez Borrero, P. Basmaji, Raman study of interface roughness in
 GaAsn/AlAsn superlattices grown on tilted surfaces: Evidence of
 corrugation of the (113) interface, Phys. Rev. B 53, 1927-1932 (1996).
- [178] V.A. Shchukin, A.I. Borovkov, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev, Theory of quantum-wire formation on corrugated surfaces, Phys. Rev. B 51, 17767-17779 (1995).
- [179] Yu. A. Pusep, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, M. A. Pimenta,
 D. I. Lubyshev, P. P. Gonzalez Borrero, P. Basmaji, Raman scattering of the optical vibrational modes in GaAsn/AlAsn superlattices grown (311)A and (311)B surfaces, Phys. Rev. B 51, 5473-5476 (1995).
- [180] Z.V. Popovich, E. Richter, J. Spitzer, M. Cardona, A.J. Shield, R. Notzel, K. Ploog, Phys. Rev. B49, Phonon properties of (311) GaAs/AlAs superlattices, 7577-7583 (1994).
- [181] P. Castrillo, L. Colombo, Lattice dynamics and Raman response of (113) GaAs/AlAs superlattices, Phys. Rev. B 49, 10362-10372 (1994).

- [182] A. Milekhin, Yu. Pusep, D. Lubyshev, V.Preobrazhenskii, B.Semyagin Confined optical vibrations of (311) GaAs/AlAs superlattices. Compound Semiconductors 1995, ed. by J.-C. Woo and Y. S. Park, Institute of Physics Conference Series. IOP Publishing Ltd., Bristol, Philadelphia, No 145: Chapter 3, 437-442 (1996).
- [183] А.Г. Милехин, Ю.А. Пусеп, Ю.А. Яновский, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, Локализованные оптические фононы в сверхрешетках GaAs/AlAs, выращенных на поверхностях (311)А и (311)В, Физика твердого тела, 40(3), 550-552 (1998).
- [184] В.Я. Принц, И.А. Панаев, В.В. Преображенскиий, Б.Р. Семягин, Высокотемпературная анизотропия проводимости сверхрешеток GaAs квантовых проволок, выращенных на фасетированных поверхностях 311А, Письма в ЖЭТФ, 60, 209-212 (1994).
- [185] D. Queck, D. Luerssen, H. Kalt, Far Infrared spectroscopy of confined LO phonons in [113] GaAs/AlAs superlattices, Phys.Stat.Sol. 207, 299-305 (1998).
- [186] A. Milekhin, Yu. Yanovskii, V. Preobrazhenskii, B. Semyagin, Yu. Pusep, Optical properties of the (311) oriented GaAs/AlAs superlattices and quantum wire-like structures, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2, 368-371 (1998).
- [187] А.Г. Милехин, Ю.А. Пусеп, Ю.А. Яновский, В.В. Преображенский,
 Б.Р. Семягин, Оптические фононы в структурах с квантовыми нитями,
 Письма в ЖЭТФ, 67(2), 107-110 (1998).
- [188] B.-F. Zhu, Optical-phonon modes and Fröhlich potential in one-dimensional quantum-well wires, Phys. Rev. B44, 1926-1929 (1991).
- [189] Ж.И. Алферов, А.Ю. Егоров, А.Е. Жуков, С.В. Иванов, П.С. Копьев,Н.Н. Леденцов, Б.Я. Мельцер, В.М. Устинов. ФТП 26, 1715 (1992).
- [190] A. C. Tselis, J. J. Quinn, Theory of collective excitations in semiconductor superlattice structures, Phys. Rev. B 29 3318 (1984).

- [191] M. E. Kim, A. Das, S. D. Senturia, Electron scattering interaction with coupled plasmon-polar-phonon modes in degenerate semiconductors, Phys. Rev. B 18 6890-6899 (1978)
- [192] Yu. Pusep, M. T. O. Silva, J. C. Galzerani, A. Milekhin, N. Moshegov,
 A. I. Toropov, Infrared and Raman spectroscopies of plasmon anisotropy in heavily doped GaAs/AlAs superlattices, Brazilian Journal of Physics, 26(1), 173-176 (1996).
- [193] A. Pinczuk, J.M Worlock, Light scattering by two-dimensional systems in semiconductors, Surface Science, 113, 69-84 (1982).
- [194] S. J. Allen, Jr, D. C. Tsui, On the absorption of infrared radiation by electrons in semiconductor inversion layers, Solid St. Comm. 20, 435-428 (1976).
- [195] G. Bastard, Superlattice band structure in the envelope-function approximation, Phys. Rev. B 24, 5693-5697 (1981).
- [196] D. Mukherji, B. R. Nag, Band structure of semiconductor superlattices, Phys. Rev. B 12, 4338-4345 (1975).
- [197] H. L. Stormer, A.Pinczuk, A. C. Gossard, W. Wiegman, Influence of an undoped (AlGa)As spacer on mobility enhancement in GaAs-(AlGa)As superlattices, Appl. Phys. Lett. 38, 691-694 (1981).
- [198] A. Pinczuk, J. M Worlock, H. L. Stormer, R. Dingle, H. L. Wiegman,
 A. C. Gossard, Intersubband spectroscopy of two dimensional gases: Coulamb interactons, Solid St. Comm 36, 43-46 (1980).
- [199] A. Sibille, J. F. Palmier, H. Wang, F. Mollot, Observation of Esaki-Tsu negative differential velocity in GaAs/AlAs superlattices, Phys. Rev. Lett. 64, 52-55 (1990).
- [200] B. Deveaud, A. Chomette, F. Clerot, B. Lambert, P. Auvray, M. Gauneau, Direct probing of vertical electron movement in superlattices by subpicosecond luminescence, Surf. Sci. 267, 558 (1992).

- [201] О. Маделунг, Физика полупрводниковых соединений элементов III и V групп, М., Мир, 558 (1967).
- [202] Yu. A. Pusep, M. T. O. Silva, J. C. Galzerani, A. G. Milekhin, N. T. Moshegov, A. I. Toropov, Fourier-transform infrared and Raman spectroscopy of plasmon anisotropy in heavily doped GaAs/AlAs superlattices. J. Appl. Phys., 79, 10, 8024-8029 (1996).
- [203] Yu. A. Pusep, A. J. Chiquito, S. Mergulhao, and J. C. Galzerani, Onedimensional character of miniband transport in doped GaAs/AlAs superlattices, Phys. Rev. B 56, 3892-3896 (1997).
- [204] Yu. A. Pusep, M. T. O. Silva, N. T. Moshegov, J. C. Galzerani, Effect of dispersion of "vertically" polarized collective plasmon-LO-phonon excitations on Raman scattering of strongly coupled GaAs/AlAs superlattices, Phys. Rev. B 61, 4441 (2000).
- [205] A.I. Nikiforov, V.V. Ulyanov, A.G. Milekhin, O.P. Pchelyakov, S.A. Teys,
 S. Schulze, D.R.T. Zahn; Formation of Ge Nanoislands on Pure and
 Oxidized Si Surfaces by MBE, Phys. Stat. sol (c) 1 (2) 360-363 (2004).
- [206] Y. Wei, R.M. Wallace and A.C. Seabaugh, Controlled growth of SiO2 tunnel barrier and crystalline Si quantum wells for Si resonant tunneling diodes, J. Appl. Phys. 81, 6415 (1997).
- [207] A.V. Kolobov, Y. Maeda, K. Tanaka, Raman spectra of Ge nanocrystals embedded into SiO2, J. Appl. Phys. 88, 3285 (2000).
- [208] M. Seon, M. Holtz, T.-R. Park, O. Brafman and J.C. Bean, Effect of hydrostatic pressure on the Raman spectrum of GenSim multiple quantum wells with n ≤4 and m≤7, Phys. Rev. B 58, 4779 (1998).
- [209] A.V. Kolobov, Raman scattering from Ge nanostructures grown on Si substrates: Power and limitations, J. Appl. Phys. 87, 2926 (2000).
- [210] A. Milekhin, M. Friedrich, D.R.T. Zahn, L. Sveshnikova, S. Repinsky. Optical investigation of CdS quantum dots in Langmuir–Blodgett films, Appl. Phys. A 69, 97 (1999).

- [211] А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, С.М. Репинский, А.К. Гутаковский, М. Фридрих, Д.Р.Т. Цан, Оптические колебательные моды в квантовых точках (Cd, Pb, Zn)S в матрице Лэнгмюр-Блоджетт, Физика твердого тела, 10 1884-1887 (2002).
- [212] A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, S.M. Repinsky, A.K. Gutakovsky,
 M. Friedrich, D.R.T. Zahn, Optical Vibrational Modes in (Cd,Pb,Zn)S
 Quantum Dots Embedded in Langmuir-Blodgett Matrices, Thin Solid Films 422/1-2, 200-204 (2002).
- [213] O. Zelaya-Angel, F.de L. Castillo-Alvarado, J. Avendano-Lopez, A. Escamilla-Esquivel, G. Contreras-Puente, R. Lozada-Moralez and G. Torres-Delgado, Raman studies in CdS thin films in the evolution from cubic to hexagonal phase, Solid St. Comm. 104, 161 (1997).
- [214] D. Krauss, F.W. Wise, D.B. Tanner. Observation of Coupled Vibrational Modes of a Semiconductor Nanocrystal, Phys. Rev. Lett. 76, 1376 (1996).
- [215] R.A. Soref, Prospects for novel Si-based optoelectronic devices: unipolar and p-i-p-i lasers, Thin Sol. Films 294, 325 (1997).
- [216] D.J. Paul, Silicon germanium heterostructures in electronics: the present and the future, Thin Sol. Films 321, 172 (1998).
- [217] S. Janz, J.-M. Baribeau, D.J. Lockwood, J.P. McCaffrey, S. Moisa, N.L. Rowell, D.-X. Xu, H. Lafontaine, and M.R.T. Pearson., Si/Si1–xGex photodetectors using three-dimensional growth modes to enhance photoresponse at λ = 1550 nm, J. Vac. Sci.Technol. A 18, 588 (2000).
- [218] K. Kawaguchi, M. Morooka, K. Konishi, S. Koh, and Y. Shiraki, Optical properties of strain-balanced SiGe planar microcavities with Ge dots on Si substrates, Appl. Phys. Lett. 81, 817 (2002).
- [219] K. Eberl, O.G. Schmidt, R. Duschl, O. Kienzle, E. Ernst and Y. Rau, Selfassembling SiGe and SiGeC nanostructures for light emitters and tunneling diodes Thin Solid Films, 369, 33 (2000).

- [220] C. Miesner, O. Rothig, K. Brunner, and G. Abstreiter, Intra-valence band photocurrent spectroscopy of self-assembled Ge dots in Si Appl.Phys.Lett., 76, (2000).
- [221] Y.X. Jie, Y.N. Xiong, A.T.S. Wee, C.H.A. Huan, and W. Ji, Dynamics of optical nonlinearity of Ge nanocrystals in a silica matrix, Appl. Phys. Lett. 77, 3926 (2000).
- [222] W.K. Choi, W.K. Chim, C.L. Heng, L.W. Teo, V. Ho, V. Ng, D.A. Antoniadis and E.A. Fitzgerald, Observation of memory effect in germanium nanocrystals embedded in an amorphous silicon oxide matrix of a metal-insulator- semiconductor structure, Appl. Phys. Lett. 80, 2014 (2002).
- [223] Z.F. Krasil'nik, P. Lytvyn, D.N. Lobanov, N. Mestres, A.V. Novikov, J. Pascual, M.Ya. Valakh and V.A. Yukhimchuk, Microscopic and optical investigation of Ge nanoislands on silicon substrates, Nanotechnology 13, 81 (2002).
- [224] W. Dorsch, H.P. Strunk, H. Wawra, G. Wagner, J. Groenen, R. Carles, Strain-induced island scaling during Si1-xGex heteroepitaxy, Appl. Phys. Lett. 72, 178 (1998).
- [225] C.J. Huang, D.Z. Li, Z. Yu, B.W. Cheng, J.Z. Yu, and Q.M. Wang, Oblique alignment of columns of self-organized GeSi(001) islands in multilayer structure, Appl. Phys. Lett. 77, 391 (2000).
- [226] B. Voigtlaender, Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunnelling microscopy during growth, Surf. Sci. Rep., 43, 127 (2001).
- [227] J. Wan, Y.H. Luo, Z.M. Jiang, G. Jin, J.L. Liu, K.L. Wang, X.Z. Liao,
 Z. Zou, GeSi interdiffusion in the GeSi dots and wetting layers,
 J. Appl. Phys., 90, 4290 (2001).
- [228] M. Cazayous, J. Groenen, F. Demangeot, R. Sirvin, M. Caumont,T. Remmele, M. Albrecht, S. Christiansen, M. Becker, H.P. Strunk, and

H. Wawra, Strain and composition in self-assembled SiGe islands by Raman spectroscopy, J.Appl.Phys. 91, 6772 (2002).

- [229] H.K. Shin, D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau, Strain in coherent-wave SiGe/Si superlattices, Solid State Communications 114, 505 (2000).
- [230] S.de Gironcoli, E. Molinari, R. Schorer, G. Abstreiter, Interface modes in Ge/Si superlattices: Theory and experiments, Phys. Rev. B 48, 8959 (1993).
- [231] А.Г. Милехин, А.И. Никифоров, О.П. Пчеляков, С. Шульце, Д.Р.Т. Цан, Фононы в сверхрешетках Ge/Si с квантовыми точками Ge, Письма в ЖЭТФ 73, 521-525 (2001).
- [232] A.G. Milekhin, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S. Schulze and D.R.T. Zahn, Size-selective Raman scattering in self-assembled Ge/Si quantum dot superlattices, Nanotechnology 13. 55 (2002).
- [233] A.G. Milekhin, A.I. Nikiforov, M.Yu. Ladanov, O.P. Pchelyakov,
 D.N. Lobanov, A.V. Novikov, Z.F. Krasil'nik, S. Schulze, and D.R.T. Zahn:
 Phonons in Ge/Si Quantum Dot Structures: influence of growth temperature;
 Physica E, 21/2-4 p. 464-468 (2004).
- [234] А. Милехин, А.И. Никифоров, О.П. Пчеляков, А. Родригес, Ж.К. Гальзерани, Д.Р.Т. Цан, Резонансное комбинационное рассеяние света в сверхрешетках GeSi/Si с квантовыми точками GeSi, Письма в ЖЭТФ, 81(1), 33-36 (2005).
- [235] 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, Спектроскопия комбинационного рассеяния света и электроотражение самоорганизованных Si-Geнаноостровков, сформированных при различной температуре, Физика Твердого Тела 47, 54 (2005).
- [236] M.Ya. Valakh, V.O. Yukhymchuk, V.M. Dzhagan, O.S. Lytvyn,A.G. Milekhin, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, F. Alsina and J. Pascual,

Raman study of self-assembled SiGe nanoislands grown at low temperatures, Nanotechnology, 16, 1464 (2005).

- [237] P.H. Tan, D. Bougeard, G. Abstreiter, and K. Brunner Raman characterization of strain and composition in small-size self-assembled Si/Ge dots, Phys. Rev. B68, 125302 (2003).
- [238] A.V. Baranov, A.V. Fedorov, T.S. Perova, R.A. Moore, V. Yam,
 D. Bouchier, V. Le Thanh, K. Berwick, Analysis of strain and intermixing in single-layer Ge/Si quantum dots using polarized Raman spectroscopy, Phys. Rev. B 73, 075322 (2006).
- [239] P. Offermans, P.M. Koenraad, J.H. Wolter, K. Pierz, M. Roy and P.A. Maksym, Atomic-scale structure and photoluminescence of InAs quantum dots in GaAs and AlAs, Phys. Rev. B 72, 165332-1-6 (2005).
- [240] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure, Phys.Rev.B 52, 11969 (1995).
- [241] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, Phys. Rev. B 43, 7231-7242 (1991).
- [242] A.D. Andreev, J.R. Downes, D.A. Faux, and E.P. O'Reilly, Strain distributions in quantum dots of arbitrary shape, J. Appl. Phys. 86, 297 (1999).
- [243] R. Heitz, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, L. Eckey, M. Veit, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, and Zh.I. Alferov, Multiphonon-relaxation processes in self-organized InAs/GaAs quantum dots, Appl. Phys. Lett. 68, 361-361 (1996).
- [244] Z.C. Feng, S. Perkowitz, D.K. Kinell, R.L. Whitney, D.N. Talwar, Compositional dependence of optical phonon frequencies in AlxGa1-xAs, Phys.Rev. B 47, 13466-13470 (1993).

- [245] D.A. Tenne, V.A. Haisler, A.K. Bakarov, A.I. Toropov, A.K. Gutakovsky, A.P. Shebanin, and D.R.T. Zahn, Self-Assembled Islands in the (Ga,Al)As/InAs Heteroepitaxial System Studied by Raman Spectroscopy, Phys. Status Solidi B 224, 25 (2001).
- [246] Т.С. Шамирзаев, А.М. Гилинский, А.К. Бакаров, А.И. Торопов, Д.А. Тэннэ, К.С. Журавлев, К. фон Борцисковски, Д.Р.Т. Цан, Миллисекундная кинетика фотолюминесценции в системе прямозонных квантовых точек InAs в матрице AlAs, Письма в ЖЭТФ, 77, 459 (2003).
- [247] T.S. Shamirzaev, A.M. Gilinsky, A.K. Bakarov, A.I. Toropov, D.A. Tenne,
 K.S. Zhuravlev, C. von Borczyskowski, D.R.T. Zahn, Millisecond fluorescence in InAs quantum dots embedded in AlAs, Physica E 20, 282 (2004).
- [248] Н.В. Востоков, С.А. Гусев, И.В. Долгов, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, Л.Д. Молдавская, А.В. Новиков, Д.О. Филатов, В.В. Постников, Упругие напряжения И состав самоорганизующихся наноостровков GeSi на Si (001), Физика и техника полупроводников 34, 8 (2000).
- [249] P.H. Tan, D. Bougeard, G. Abstreiter, and K. Brunner, Raman scattering of folded acoustic phonons in self-assembled Si-Ge dot superlattices, Appl. Phys. Lett.84, 2632 (2004).
- [250] А.В. Ненашев, А.В. Двуреченский, Пространственное распреде-ление упругих деформаций в структурах Ge/Si с квантовыми точками, ЖЭТФ 118, 570-578 (2000).
- [251] E. Friess, K. Eberl, U. Menczigar, G. Abstreiter, Strain and confinement effects on optical phonons in short period (100) Si/Ge superlattices, Solid St. Comm. 73, 203-207 (1990).

- [252] S.H. Kwok, P.Y. Yu, C.H. Tung, M.F. Li, C.S. Peng and J.M. Zhou, Confinement and electron-phonon interactions of the E1 exciton in selforganized Ge quantum dots, Phys. Rev. B 59, 4980 (1999).
- [253] C. Trallero-Giner, A. Debernardi, M. Cardona, E. Menéndez-Proupín, and A.I. Ekimov, Optical vibrons in CdSe dots and dispersion relation of the bulk material, Phys. Rev. B 57, 4664 (1998).
- [254] F. Cerdeira, A. Pinczuk and J.C. Bean, Observation of confined electronic states in GexSi1-x/Si strained-layer superlattices Phys. Rev. B 31, 1202 (1985).
- [255] J. Drucker, Self-assembling Ge(Si)/Si(100) quantum dots, IEEE Journ.of Quantum Electron. 38, 975 (2002).
- [256] A. Milekhin, N. Stepina, A. Yakimov, A. Nikiforov, S. Schulze,D.R.T. Zahn, Raman Scattering of Ge Dot superlattices, European Physical Journal B16, 355 (2000).
- [257] A. Mlayah, R. Grac, G. Armelles, R. Carles, A. Zwick and F. Briones, Observation of Standing Acoustic Waves by Resonant Raman Scattering, Phys. Rev. Lett. 78, 4119-4122 (1997).
- [258] M. Cazayous, J.R. Huntzinger, J. Groenen, A. Mlayah, S. Christiansen, H.P. Strunk, O.G. Schmidt and K. Eberl, Resonant Raman scattering by acoustical phonons in Ge/Si self-assembled quantum dots: Interferences and ordering effects, Phys. Rev. B 62, 7243-7248 (2000).
- [259] S. Gehrsitz, H. Sigg, N. Herres, K. Bachem, K. Kohler, F.K. Reinhart, Compositional dependence of the elastic constants and the lattice parameter of AlxGa1-xAs, Phys. Rev. B 60, 11601-11610 (1999).
- [260] G. Scamarcio, L. Tapfer, W. Koenig, A. Fisher, K. Ploog, E. Molinari, S. Baroni, P. Giannozzi, S. de Gironcoli, Infrared reflectivity by transverseoptical phonons in (GaAs)m/(AlAs)n ultra-thin superlattices, Phys. Rev. B 43, 14754-14757 (1991).

- [261] A.G. Milekhin, A.I. Toropov, A.K. Bakarov, M.Yu. Ladanov, G. Zanelatto, J.C. Galzerani, S. Schulze, D.R.T. Zahn, Optical Phonons in InAs and AlAs Quantum Dot Structures, Applied Surface Science, 234, 45-49 (2004).
- [262] W. Kern, D.A. Puotinen, Cleaning Solution Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology, RCA Rev., 31, 187 (1970).
- [263] C.G. Armistead, A.J. Tyler, F.H. Hambleton, and J.A. Hockey, Surface hydraxylation of silica, J.Phys.Chem. 73, 3947 (1969).
- [264] T.A. Michlske, B.C. Bunker, Slow facture model based on strained silaxane structure, J. Appl. Phys. 56, 2686 (1984).
- [265] W.P. Maszara, G. Goetz, A. Gaviglia, and J.B. McKitterick, Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator, J. Appl. Phys. 64, 4943 (1988).
- [266] C. Himcinschi, A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, S. Schulze, D.R.T. Zahn, Growth of buried and surface silicon oxides in Si-Si wafer bonds upon annealing, J. Appl. Phys 89, 1992 (2001).
- [267] C. Himcinschi, A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner,
 S. Schulze, D.R.T. Zahn, Silicon oxide in Si-Si bonded wafers,
 Appl. Surf. Sci. 175-176, 715-720 (2001).
- [268] P.N. Sen, M.F. Thorpe, Phonons in AX2 glasses: from molecular to bandlike modes, Phys. Rev. B 15 4030 (1977).
- [269] K. Ishikawa, U. Uchiyama, H. Ogawa, S. Fujimura. Dependence of TO and LO mode frequency of thermally grown silicon dioxide films on annealing temperature, Appl. Surf. Sci., 117/118, 212 (1997).
- [270] A.B. Gurevich, M.K. Weldon, Y.J. Chabal, R.L. Opila, and J. Sapjeta, Thermal evolution of impurities in wet chemical silicon oxides, Appl. Phys. Lett. 74, 1257 (1999).
- [271] Handbook of optical constants of Solids, edited by E.D. Palik, Academic Press, New York, (1985).

- [272] A. von Keudell and J.R. Abelson, Evidence for atomic H insertion into strained Si–Si bonds in the amorphous hydrogenated silicon subsurface from in situ infrared spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 71 (26), 3832 (1997).
- [273] A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, and D.R.T. Zahn, Infrared study of Si surfaces and buried interfaces, J. Vac. Sci. Technol. B, 17, 1733, (1999).
- [274] H. Ogawa, T. Hattori, Detection of Si-H bonds in silicon oxide by x-ray photoelectron spectrum difference, Appl. Phys. Lett. 61, 577 (1992).
- [275] P. Dumas, Y.J. Chabal, P. Jakob, Morphology of hydrogen-terminated Si(111) and Si(100) surfaces upon etching in HF and buffered-HF solutions Surf.Sci. 269/270, 867 (1992).
- [276] Z.H. Zhou, E.S. Aydil, R.A. Gottscho, Y.J. Chabal, R. Reif, Real-Time, In-Situ monitoring of room temperature silicon surface cleaning using hydrogen and ammonia plasmas, Journal of The Electrochem. Society 140(11), 1316 (1993).
- [277] Y.J. Chabal, High-resolution infrared spectroscopy of adsorbates on semiconductor surfaces: Hydrogen on Si(100) and Ge(100), Surf. Sci. 168, 594 (1986).
- [278] Y.J. Chabal, G.S. Higashi, S.B. Christman, Hydrogen chemisorption on Si(111)-(7×7) and -(1×1) surfaces, A comparative infrared study, Phys. Rev. B 28, 4472-4479 (1983).
- [279] Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachary, V.A. Burrows, Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 2104-2109 (1989).
- [280] R.E. Pritchard, M.J. Ashwin, J.H. Tucker, R.C. Newman, E.C. Lightowlers, M.J. Binn, S.A. McQuaid, R. Falster, Interactions of hydrogen molecules with bond-centered interstitial oxygen and another defect center in silicon, Phys.Rev. B 56, 13118 (1997).

- [281] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli. The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules. Boston: Academic Press, 1991.
- [282] J.A. Schaefer, D. Frankel, F. Stucki, W. Gopel, G.J. Lapeyre, Chemical shifts of Si-H stretching frequencies at Si(100) surfaces pre-exposed to oxygen in the submonolayer range, Surf. Sci. 139, L209 (1984).
- [283] T. Gessner, D.R.T. Zahn, and W. Dötzel, Microelectronic-compatible scanner arrays of high frequency, subproject C4 SFB 379 in Annual Report 2000, Center of Microtechnologies Chemnitz.
- [284] L. Chia, S. Ricketts, Basic Techniques and experiments in infrared and FT-IR spectroscopy (Perkin-Elmer, Norwalk, CT) 1988.
- [285] C.J. Hirschmugl, Frontiers in infrared spectroscopy at surfaces and interfaces, Surface Science 500, 577–604 (2002).
- [286] Л. Л. Свешникова, С. М. Репинский, А. К. Гутаковский А. Г. Милёхин, Л. Д. Покровский, Полупроводниковые нанокластеры в в матрице Лэнгмюр-Блоджетт, Химия устойчивого развития, 8, 73-77 (2000).
- [287] M. Krieger, H. Sigg, Zone-edge gap in the folded acoustic phonon dispersion of an AlAs-GaAs semiconductor superlattice, in The Physics of Semiconductors, eds.by Lockwood (World Scientific, Singapore 1995) pp.959-962.
- [288] A. Mlayah, A. Sayari, R. Grac, A. Zwick, R. Carles, M.A. Maaref, and R. Planel, Electronic confinement in a single GaAs quantum well probed by low-frequency resonant Raman scattering, Phys. Rev. B 78, 1486-1490 (1997).
- [289] M.I. Alonso and K. Winer, Raman spectra of c-Si1-xGex alloys, Phys. Rev. B 39, 10056 (1989).
- [290] P. Molinas-Mata, A.J. Shields, M. Cardona, Phonons and internal stresses in IV-IV and III-V semiconductors: The planar bond-charge model, Phys.Rev.B 47 1866-1875 (1993).
- [291] K.T. Queeney, M.K. Weldon, J.P. Chang, Y.J. Chabal, A.B. Gurevich, J. Sapjeta, and R.L. Opila, Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO2 interface structure of thermally oxidized silicon, J. Appl. Phys., 87, 1322-1330 (2000).
- [292] D.A. Tenne, A.K. Bakarov, A.I. Toropov, and D.R.T. Zahn, Raman study of self -assembled InAs quantum dots embedded in AlAs: infuence of growth temperature, Physica E 13, 199 (2002).
- [293] H.M. Kagaya, T. Soma, Interatomic force constants and lattice vibrations of AlP, AlAs and AlSb, Solid St. Comm., 48, 785-788 (1983).
- [294] A. Milekhin, T. Werninghaus, D.R.T. Zahn, Yu. Yanovskii,
 V. Preobrazhenskii, B. Semyagin, A. Gutakovskii, Raman and Infrared spectroscopical investigation of the optical vibrational modes In GaSb/AlSb superlattices, The European Physical Journal B6, 295-299 (1998).
- [295] В.А. Володин, М.Д. Ефремов, В.Я. Принц, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, Наблюдение локализации LO-фононов в квантовых проволоках GaAs на фасетированной поверхности (311)А, Письма в ЖЭТФ, 63, 942-946 (1996).
- [296] В.А. Володин, М.Д. Ефремов, В.Я. Принц, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, А.О. Говоров, Расщепление поперечных оптических фононных мод, локализованных в квантовых проволоках GaAs на фасетированной поверхности (311)А, Письма в ЖЭТФ, 66, 45-48 (1997).
- [297] A.A. Shklyaev, M. Shibata, and M. Ichikawa, High-density ultrasmall epitaxial Ge islands on Si(111) surfaces with a SiO2 coverage, Phys. Rev. B 62, 1540 (2000).
- [298] A.G. Milekhin, A.I. Toropov, A.K. Bakarov, D.A. Tenne, G. Zanelatto, J.C. Galzerani, S. Schulze, and D.R.T. Zahn, Interface phonons in InAs and AlAs quantum dot structures, Phys. Rev. B 70, 085313-1-5 (2004).

- [299] I.H. Campbell, P.M. Fauchet, The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors, Solid State Commun., 58, 739-741 (1986).
- [300] M. Niwano, J. Kageyama, K. Kurita, K. Kinashi, I. Takahashi, N. Miyamoto, Infrared spectroscopy study of initial stages of oxidation of hydrogenterminated Si surfaces stored in air, J. Appl. Phys. 76(4), 2157 (1994).
- [301] M.P. Chamberlain, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, Theory of onephonon Raman scattering in semiconductor microcrystallites, Phys. Rev. B 51, 1680-1693 (1995).
- [302] F. Comas, C. Trallero-Giner, N. Studart, G.E. Marques, Interface optical phonons in spheroidal dots: Raman selection rules, Phys. Rev. B 65, 073303-1-3 (2002).
- [303] А.Г. Милехин, Ю.А. Пусеп, Ю.А. Яновский, И.И. Мараховка, ИК Фурье-спектроскопия гетероструктур GaAs/AlAs с двойными квантовыми ямами, Физика Твердого тела, т.38, 1605-1609 (1996).
- [304] B. Jusserand, F. Alexandre, J. Dubard, D. Paquet, Raman scattering study of acoustical zone-center in GaAs/AlAs superlattices, Phys. Rev. B 33, 2897-2899 (1986).
- [305] J. Menendez, Phonons in GaAs-AlxGa1-xAs Superlattices, Journ. of Lumin.44, 285-314 (1989)
- [306] Д.А. Тэннэ, О.П. Баютова, А.К. Бакаров, А.К. Калагин, А.Г. Милехин, А.И. Торопов, Д.Р.Т. Цан, Формирование квантовых точек InAs в матрице оксида алюминия, Письма в ЖТФ, 28, 44-50 (2002).
- [307] D.A. Tenne, A.G. Milekhin, A.K. Bakarov, O.R. Bajutova, V.A. Haisler, A.I. Toropov, S. Schulze, and D.R.T. Zahn, Raman spectroscopy of selfassembled InAs quantum dots, in wide-bandgap matrices of AlAs and aluminium oxide, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 737, E13.8.1-6, (2003).

- [308] D.A. Tenne, O.R. Bajutova, A.K. Bakarov, A.I. Toropov, A.G. Milekhin, V.A. Haisler, D.R.T. Zahn, Formation of InAs quantum dots in an aluminium oxide matrix, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 5065, 235 (2003).
- [309] D.A. Tenne, O. R. Bajutova, A. K. Bakarov, A.I Toropov, A. Milekhin, V.A. Haisler, and D.R.T. Zahn, Influence of oxidation conditions on the formation of InAs quantum dots in an aluminum oxide matrix, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 5227, 282 (2003).
- [310] T. Sass, V. Zela, A. Gustafsson, I. Pietzonka, W. Seifert, Oxidation and reduction behavior of Ge/Si islands, Appl. Phys. Lett., 81, 3455 (2002).
- [311] H. Fu, V. Ozolins, A. Zunger, Phonons in GaP quantum dots Phys. Rev. B, 59, 2881 (1999).
- [312] S.-F. Ren, Z.-Q. Gu, D. Lu, Quantum confinement of phonon modes in GaAs quantum dots, Sol. St. Comm., 113, 273-277 (2000).
- [313] M.I. Vasilevskiy, Dipolar vibrational modes in spherical semiconductor quantum dots, Phys. Rev. B 66, 195326 (2002).
- [314] U. Woggon, Optical properties of Semiconductor quantum dots, Springer Tracts in Moderm Physics v.136, Berlin, Heidelberg, 1997.
- [315] Sadtler Handbook of Infrared spectra, edited by W.W.Simons (Sadtler, Philadelphia, PA) 1978.
- [316] A.I. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforov, V.V. Ulyanov, A.G. Milekhin, S. Schulze and D.R.T. Zahn, Stark Spectroscopy of Ge/Si(001) Self-assembled quantum dots, International Journal of Nanoscience, 2(6), 505-510 (2003).
- [317] M. Cazayous, J. Groenen, A. Zwick, A. Mlayah, R. Carles, J.L. Bischoff and D. Dentel, Resonant Raman scattering by acoustic phonons in self-assembled quantum-dot multilayers: From a few layers to superlattices, Phys. Rev. B 66, 195320 (2002).
- [318] A. Milekhin, N. Stepina, A. Yakimov, A. Nikiforov, S. Schulze, T. Kampen, D.R.T. Zahn, Raman scattering in Ge quantum dot superlattices, ICPS25,

Osaka, Japan, 17-22 September, 2000, (Springer Proceedings in Physics 87) ed N.Miura, T.Ando (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York) p.879.

- [319] A.G. Milekhin, D.A. Tenne, A.I. Toropov, A.K. Bakarov, S. Schulze, D.R.T. Zahn, Raman study of interface phonons in InAs quantum dot structures, Physica Status Solidi (c) 1, 2629-2733 (2004).
- [320] A.G. Milekhin, A.I. Toropov, A.K. Bakarov, M.Yu. Ladanov, A.K. Gutakovsky, D.A. Tenne, G. Zanelatto, J.C. Galzerani, S. Schulze, and D.R.T. Zahn Phonons in InGaAs/AlGaAs Quantum Dot Superlattices: a Raman study, Proceedings of 12th Int.Conference on Narrow Gap Semiconductors, 3-7 July, 2005, Toulouse, France, p.102-107.
- [321] K. Ljungberg, A. Soederbaerg, Y. Baecklund, Spontaneous bonding of hydrophobic silicon surfaces, Appl. Phys. Lett. 62, 1362-1364 (1993).
- [322] R.K. Iler, The Chemistry of Silica (Wiley, New York), pp.622-729 1979.
- [323] Y. Kato, T. Ito, A. Hiraki, Initial Oxidation Process of Anodized Porous Silicon with Hydrogen Atoms Chemisorbed on the Inner Surface, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1406 (1988).
- [324] J. Knobloch and P. Hess, In situ infrared transmission spectroscopy of nucleation and growth of amorphous hydrogenated silicon Appl. Phys. Lett. 69, 4041-4043 (1996).
- [325] G.H. Lin, J.R.Doyle, M. He, and A. Gallagher, Argon sputtering analysis of the growing surface of hydrogenated amorphous silicon films, J. Appl.Phys. 64, 188 (1988).
- [326] H. Ogawa and T. Hattori, Detection of Si-H bonds in silicon oxide by x-ray photoelectron spectrum difference, Appl. Phys. Lett. 61, 577 (1992).
- [327] A.J. Shields, M.P. Chamberlain, M. Cardona, and K. Eberl, Raman scattering due to interface optical phonons in GaAs-AlAs multiple quantum wells, Phys. Rev. B 51, 17 728 (1995).

- [328] E.P. Pokatilov and S.I. Beril, Spacially extended optical interface modes in a two-layer periodic structure, Phys.Stat.Sol.(b), 110, K75-K78 (1982).
- [329] Yu.A. Pusep, S.W. da Silva, J.C. Galzerani, D.I. Lubyshev, P. Basmaji,
 A. Milekhin, V. V. Preobrazhenskii, B. R. Semyagin, I. I. Marahovka
 Atomic-scale characterization of interfaces in the in the GaAs/AlGaAs
 superlattices. Materials Science and Engineering, B35, 180-183 (1995).
- [330] D.M. Bruls, J.W.A.M. Vugs, P.M. Koenraad, H.W.M. Salemink, J.H. Wolter, M. Hopkinson, M.S. Skolnick, Determination of the shape and indium distribution of low-growth-rate InAs, quantum dots by crosssectional scanning tunneling microscopy, Appl. Phys. Lett., 81, 1708 (2002).
- [331] А.Г. Милехин, В.В. Варавин, А.И. Никифоров, О.П. Пчеляков, Д.Е. Маев, N. Vogel, D.R.T. Zahn, Комбинационное рассеяние света лазерно-модифицированными структурами с квантовыми точками Ge/Si, Физика Твердого Тела, 48(11), 2063-2066 (2006).