

УДК 535.375.5

Вовденко С.С.¹, асп,
Дмитрук І.М.², д.ф.-м.н., проф.,
Березовська Н.І.³, к.ф.-м.н.,
Медвідь А.⁴, проф.

Квантово-розмірний ефект у спектрах КРС на лазерно-індукованих структурах на поверхні германію

^{1,2,3}Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13,
e-mail: ¹sviatoslav.vovdenko@gmail.com,
²igor_dmitruk@univ.kiev.ua,
³n_berezovska@univ.kiev.ua
⁴Ризький технічний університет, лабораторія
напівпровідникової фізики, LV-1048, Латвія,
м. Рига, вул. Азенес14,
e-mail: medvids@latnet.lv

S. S. Vovdenko¹, Phd. stud.,
I. M. Dmitruk², Dr. Sci., Prof.,
N. I. Berezovska³, Ph.D.,
A. Medvid⁴, Prof.

Quantum confinement effect in Raman spectra on laser-induced structures on surface of Germanium

^{1,2,3}Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: ¹sviatoslav.vovdenko@gmail.com,
²igor_dmitruk@univ.kiev.ua,
³n_berezovska@univ.kiev.ua,
⁴Riga Technical University, Laboratory of
Semiconductor Physics, LV-1048, 14 Azenes Str.,
Latvia,
e-mail: medvids@latnet.lv

За допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС) досліджувались самоорганізовані структури на поверхні германію, які утворювались під дією випромінювання YAG:Nd лазера. Виявлено зсув смуг в спектрах КРС у низькочастотну область, який інтерпретовано як прояв квантово-розмірного ефекту на фонах. За методом Ріхтера проведено моделювання спектрів КРС для нанокристалів різних розмірів. Аналіз теоретично розрахованих та експериментальних спектрів КРС дозволив оцінити розміри нанокристалів на поверхні германію після лазерної обробки, які склали 3,3 нм.

Ключові слова: комбінаційне розсіювання світла, наноструктура, квантово-розмірний ефект.

Self-organized structures on the germanium surface have been formed under the YAG:Nd powerful laser irradiation of 1.06 μm wavelength. Obtained quasi-periodic structures on Ge surface are characterized by submicron period of about 700 nm. These structures have been studied using Raman spectroscopy. Raman spectra are measured with DFS-24 double-grating spectrometer under the Ar⁺ laser excitation line of 514.5 nm. The observed shift of the Brillouin zone-center optical phonon in Raman spectra to low-frequency region by about 5 cm^{-1} are interpreted as a manifestation of a quantum size effect on phonons. The modelling of Raman spectra for different sizes of nanocrystals based on Richter's method and the estimation of sizes of nanocrystals on Ge surface are carried out. Frequencies of Raman lines in nanocrystalline germanium calculated from the known dispersion relation in Ge crystal are compared with the measured lines frequencies. That allows to estimate characteristic sizes of the features on treated surface that provide confinement of phonons as 3.3 nm. Thus, in addition to the methods of scanning electron or atomic-force microscopy Raman spectra measurements permit with sufficient accuracy to characterize the nanosized self-organized structures on the surface, which has complex morphology after laser processing.

Key Words: Raman scattering, nanostructure, quantum-size effect.

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Макарець М. В.

Вступ

На сьогоднішній час створюється все більша кількість приладів та структур, які мають розмір порядку 10-100 Å чи менше, з метою їх використання в оптоелектроніці. Виникає

питання впливу просторового обмеження на властивості фононів в таких наноструктурах напівпровідників та на особливості електрон-фононної взаємодії в них.

У роботі досліджується наноструктура на поверхні кристалу германію, яка є

самоорганізованою лазерно-індукованою мікροструктурою, отриманою при фото-стимульованому локальному нагріві за допомогою імпульсного лазерного опромінення.

Теоретична частина

Один з можливих механізмів утворення цієї структури пов'язаний з частковим перетворенням енергії лазерного випромінювання в енергію поверхневої хвилі, завдяки дифракції на наявних періодичних ґратках [1]. Резонансними ґратками є випадкові нерівності рельєфу, які у тій чи іншій мірі притаманні будь-якій поверхні. При достатній інтенсивності випромінювання відбувається нерівномірний підігрів середовища і, викликане ним, збільшення висоти резонансного рельєфу внаслідок теплових процесів на поверхні [2].

В літературі [3,4] розглядається дві альтернативні моделі формування структур - теплова та плазмова. Теплова модель [3] базується на швидкій передачі енергії із системи гарячих носіїв в ґратку. При високій густині енергії лазерного імпульсу приповерхневий шар товщиною 50 – 500 нм плавиться, тобто, має місце фазовий перехід першого роду. Фронт розплаву швидко рухається від поверхні всередину зразка. При зворотньому русі фронту розплаву до поверхні під час охолодження зразка після закінчення імпульсу відбувається процес автоепітаксії.

У плазмовій моделі фазовий перехід тверде тіло - рідина викликаний "зм'якшенням" поперечних акустичних фононів в ковалентних напівпровідниках при зростанні концентрації електрон - діркової плазми. Цей ефект зумовлений тим, що коли при переході із валентної зони в зону провідності електрон переходить із зв'язуючого стану в антизв'язуючий, ковалентний зв'язок послаблюється. Ефект "зм'якшення" акустичних фононів може привести також до зменшення температури плавлення [4].

Як електронні, так і фононні збудження в наноструктурах відчувають вплив ефекту просторового обмеження (квантово-розмірний ефект). В коливальних спектрах нанокристалів ефекти розмірного квантування проявляються як в області акустичних, так і оптичних коливань. Невеликий об'єм кристалічної структури

призводить до вираженого квантування коливальних станів в зоні Бріллюена, а малі розміри наноутворень є фактором, який призводить до зняття правил відбору по імпульсу.

Сформовані структури на поверхні германію, який досліджується у роботі, були отримані при опроміненні зразка випромінюванням YAG:Nd лазера. Внаслідок самоорганізації на поверхні була сформована двомірна ґратка з точковою групою симетрії C_{6v} [5].

Для дослідження наноструктури використовувався метод спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС), оскільки він дозволяє досить просто дослідити спектр фононів і визначити вплив розмірного обмеження.

Експериментальна частина

Кристал германію був опромінений YAG:Nd лазером з довжиною хвилі випромінювання 1,06 мкм. Поверхня опромінювалась імпульсами з тривалістю 15 нс, періодом 12,5 Гц та інтенсивністю 30 МВт/см². Під дією випромінювання на поверхні германію була сформована квазі-періодична структура, морфологія якої була досліджена за допомогою оптичного мікроскопа. Використовуючи отримане зображення сформованої структури (рис. 1), було виявлено період структури - приблизно 700 нм.

Спектри КРС збуджувалися випромінюванням неперервного аргонного лазера ЛГН-503 з довжиною хвилі 514,5 нм.

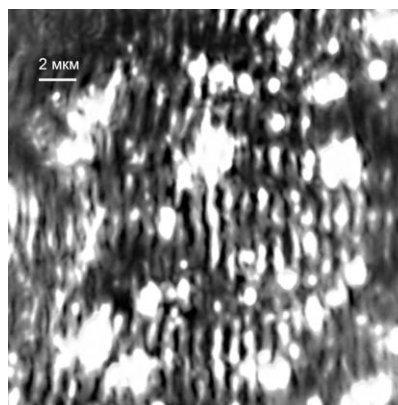


Рис. 1. Мікрофотографія зразка.

Спектри КРС реєструвалися за допомогою автоматизованого спектрального комплексу на базі спектрометра ДФС-24. В спектрометрі використовується подвійний монохроматор з додаванням дисперсії. Диспергуючим елементом є дві однакові дифракційні ґратки 1200 шт/мм, які обертаються з однаковою кутовою швидкістю відносно загального центру. Центральний промінь попадає на обидві ґратки під одним кутом, унаслідок подвійного розкладення підвищується чистота спектру та вдвічі збільшується лінійна дисперсія.

Проводилась реєстрація спектрів КРС від об'ємного германію (для цього використовувався торець зразка) та від поверхні з наноструктурою.

В спектрі КРС об'ємного германію була зафіксована смуга КРС 304 см^{-1} . В спектрах розсіяння від поверхні з наноструктурою спостерігалось зміщення смуги КРС в область менших хвильових чисел (смуга КРС на 299.3 см^{-1}) (рис. 2). Подібна величина зсуву свідчить про те, що на обробленій поверхні присутні структурні особливості, розміри яких відповідають нанометровому діапазону, а саме, нанокристали з характерним розміром порядку декількох нанометрів.

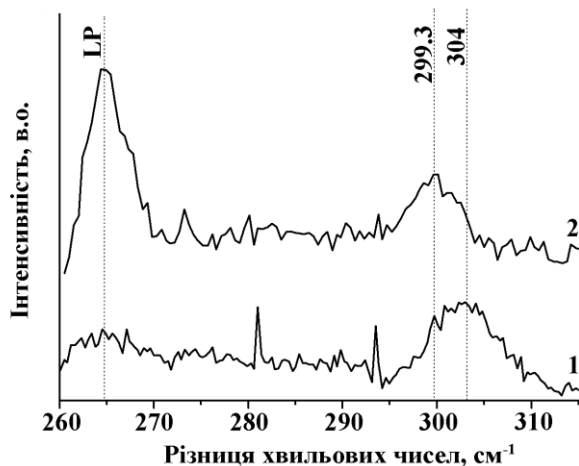


Рис. 2. Спектри КРС: 1 – від об'ємного германію, 2 – від наноструктури на поверхні зразка

За допомогою моделі Ріхтера [6], використовуючи дисперсійну залежність частоти фононів від хвильового вектора $\omega(\mathbf{q})$ були розраховані спектри КРС для ряду наночастинок, та побудована залежність положення піку КРС від розміру частинки (рис. 3).

Використана модель описує коливальний стан набором гармонік з різними хвильовими векторами \mathbf{q} з інтенсивністю, яка описується функцією Гауса.

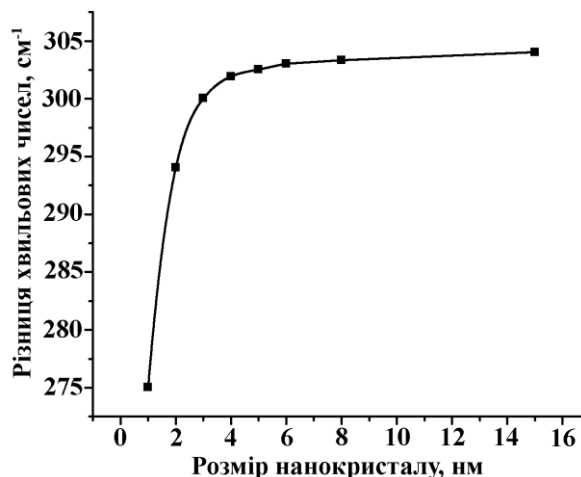


Рис. 3. Залежність положення піку КРС від розміру нанокристалу

Спектр, отриманий експериментально, найближче описується розрахованим спектром для частинки розміром 3,3 нм (6 елементарних комірок уздовж однієї осі) (рис. 4). В наближенні сферичної зони Бріллюена контур лінії коливання, що спостерігається описується суперпозицією окремих ліній на дискретних частотах оптичної гілки з ваговими множниками, які задаються типом локалізації фонона в сфері.

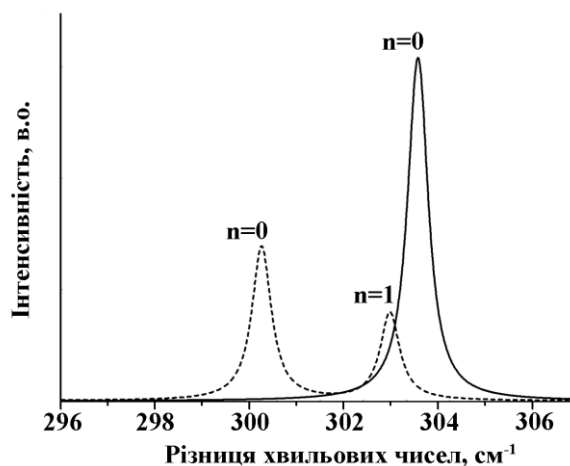


Рис. 4. Розраховані спектри КРС на наночастинок розміром 3,3 нм (пунктирна лінія) та на об'ємному германію (суцільна лінія)

Висновки

В результаті експериментальних досліджень спектрів КРС самоорганізованої структури на поверхні германію, яка утворилась після лазерної обробки, виявлено зсув піку КРС у низькочастотний бік, що інтерпретується як квантово-розмірний ефект на фонах. Беручи до уваги цей ефект, можна зробити висновки про наявність нанокристалів у сформованій структурі. За методом Ріхтера, який враховує просторове обмеження фонів в нанокристалі,

розраховано внесок фононних станів у спектр комбінаційного розсіювання та побудовано розмірну залежність ліній КРС. Порівняння експериментального та розрахованого спектрів КРС дозволило визначити, що на обробленій лазером поверхні германію присутні нанокристали з характерними розмірами 3,3 нм.

Список використаних джерел

1. Femtosecond laser-based fabrication of a new model material to study fracture / [A. Weck, T. Crawford, A. Borowiec та ін.]. // *Applied Physics A*. – 2006. – №86. – С. 55–61.
2. Ripple formation during deep hole drilling in copper with ultrashort laser pulses / [A. Weck, T. Crawford, D. S. Wilkinson та ін.]. // *Applied Physics A*. – 2007. – №89. – С. 1001–1003.
3. Medvid' A. Self-organization of 2D lattice on a surface of Ge single crystal after irradiation with YAG: ND laser / A. Medvid', A. Mychko, P. Onufrievs. // *Microelectronics Journal*. – 2008. – №39. – С. 237–240.
4. Kurz H. Fundamentals of pulsed laser irradiation of silicon / H. Kurz, L. A. Lompré, J. M. Liu. // *J. Phys. Colloques*. – 1983. – №44. – С. 23–36.
5. Bok J. Plasma assisted melting of covalent semiconductors / J. Bok. // *J. Phys. Colloques*. – 1983. – №44. – С. 3.
6. Richter H. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon / H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley. // *Solid State Commun*. – 1981. – №39. – С. 625.

References

1. WECK A., CRAWFORD T. and BOROWIEC A. (2006). Femtosecond laser-based fabrication of a new model material to study fracture. *Applied Physics A*. 86(1). p.55-61.
2. WECK A., CRAWFORD T. and WILKINSON D. S. (2007). Ripple formation during deep hole drilling in copper with ultrashort laser pulses. *Applied Physics A*. 89(4). p.1001-1003.
3. MEDVID' A., MYCHKO A. and ONUFRIEVS P. (2008). Self-organization of 2D lattice on a surface of Ge single crystal after irradiation with YAG: ND laser. *Microelectronics Journal*. 39 (2). p.237-240.
4. KURZ H., LOMPRES L. A. and LIU J.M. (1983). Fundamentals of pulsed laser irradiation of silicon. *J. Phys. Colloques*. 44. p.23-36.
5. BOK J. (1983). Plasma assisted melting of covalent semiconductors. *J. Phys. Colloques*. 44. p.3-9.
6. RICHTER H., WANG Z. P. and LEY L. (1981). The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Commun*. 39. p.625-629.

Надійшла до редколегії 03.12.15