

Антисвязывающее основное состояние дырок в двойных вертикально связанных квантовых точках Ge/Si

А. И. Якимов¹⁾, В. А. Тимофеев, А. И. Никифоров, А. В. Двуреченский

Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 13 октября 2011 г.

После переработки 21 октября 2011 г.

Экспериментально доказано существование антисвязывающего основного состояния дырок в искусственных молекулах, образованных вертикально связанными квантовыми точками Ge/Si. Это явление отсутствует в природных молекулах, а также в двойных квантовых точках, содержащих электроны, и является следствием спин-орбитального взаимодействия и деформационных эффектов в валентной зоне вертикально совмещенных квантовых точек.

Из квантовой механики известно, что при сближении двух одинаковых атомов электронный уровень в каждом из атомов расщепляется на два. При этом основное состояние двухатомной молекулы соответствует симметричной, или связывающей молекуларной орбитали (σ_g), а возбужденное – антисимметричной, или антисвязывающей (σ_u) (рис. 1а). Аналогичная ситуация наблюдается и для искусственных аналогов молекул – двойных квантовых точек (КТ), содержащих электроны [1–3]. Сам термин “связывающая (bonding) орбиталь” появился как следствие того, что энергия связи электрона в этом состоянии всегда больше энергии электрона в изолированных КТ.

Как показали недавние теоретические исследования [4–7], для дырочных молекуларных орбиталей в связанных упруго напряженных КТ картина меняется существенным образом. Слои напряженных вертикально совмещенных КТ формируются при использовании явлений самоорганизации полупроводниковыхnanoструктур в процессе гетероэпитаксиального роста материалов с большим несоответствием параметров решетки [8]. Пример одночастичного спектра дырок, полученного для спаренных квантовых точек Ge в матрице Si в рамках 6-зонного $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -метода [5], приведен на рис. 1б. При малых расстояниях между КТ расщепление уровней дырки, так же как и для электронов, определяется интегралом перекрытия. Поэтому основным состоянием является симметричная орбиталь σ_g (рис. 1б). По мере удаления КТ друг от друга интеграл перекрытия уменьшается и на первый план выступают деформационные эффекты. Доминирующий вклад в основное состояние обеспечивается подзоной тяжелых дырок, причем этот вклад больше для орбитали σ_u [4]. В Ge двойные деформа-

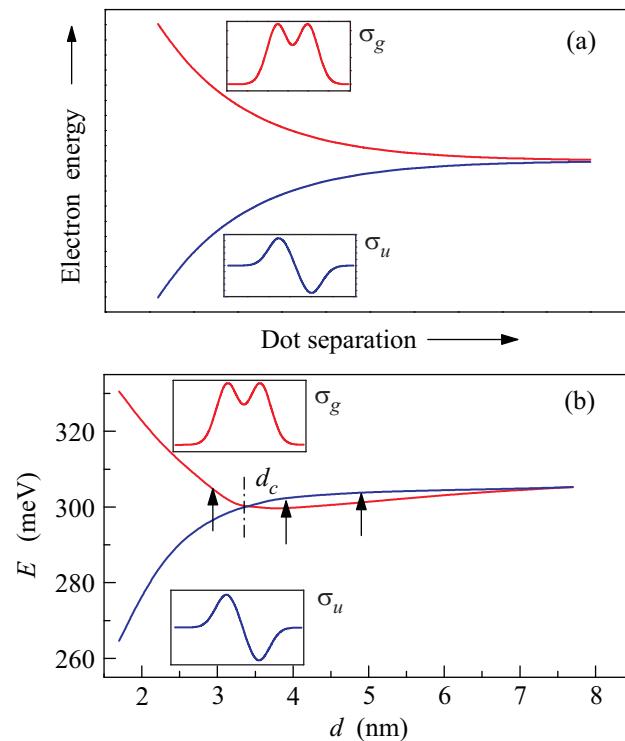


Рис. 1. (а) Схематическое изображение зависимости энергии связи электрона (а) и полученная в рамках 6-зонного $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -метода зависимость энергии связи дырки (б) в связывающем и антисвязывающем состояниях “двойчатомной” искусственной молекулы от расстояния между КТ, образующими молекулу. Для спаренных КТ p -типа в точке d_c происходит смена пространственной симметрии основного состояния. Расчеты проведены для двойных нанокластеров Ge пирамидальной формы с размером основания 10 нм и на порядок меньшей высотой. Нанокластеры разделены прослойкой Si и находятся один над другим. Стрелками обозначены значения d , к которым относятся исследованные в данной работе образцы

ции положительны [5]. Под действием этих деформаций подзона тяжелых дырок смещается в глубь по-

¹⁾ e-mail: yakimov@isp.nsc.ru

тенциальной ямы. Поэтому при некотором расстоянии d_c между КТ состояние σ_u окажется глубже по энергии, чем σ_g (рис. 1b), т.е. произойдет смена пространственной симметрии основного состояния, в результате которой основным состоянием станет антисвязывающая молекулярная орбиталь. Отметим еще раз, что это явление отсутствует в природных молекулах и должно наблюдаться в напряженных квантовых точках p -типа.

В настоящей работе получено экспериментальное свидетельство существования антисвязывающего основного состояния дырок в двойных КТ Ge/Si. Идея проведенного эксперимента заключалась в использовании сильной зависимости матричного элемента междуровневых переходов под действием линейно поляризованного света от четности начального и конечного состояний. Для реализации таких переходов нами было предложено разделить слои нанокластеров Ge не Si, а тонким слоем твердого раствора SiGe с небольшим содержанием Ge. Такой слой представляет собой двумерную потенциальную яму, в которой энергетический спектр дырок квантуется вдоль направления роста (ось z). При этом основное состояние формируется подзоной тяжелых дырок, а соответствующая волновая функция ψ_f является четной (симметричной) в направлении z (рис. 2). В длинноволновом приближении дипольный матрич-

двойной квантовой точке. При облучении светом, поляризованным вдоль оси z , это выражение сводится к $M_{if} = \langle \psi_f | e \cdot r | \psi_i \rangle$. Отсюда следует, что разрешенные я являются только переходы между состояниями с противоположной четностью, т.е. $\sigma_u \rightarrow \psi_f$ (рис. 2).

Образцы выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках p -Si с ориентацией (001) и удельным сопротивлением 150 Ом·см. Активная область структуры состояла из семи слоев двойных квантовых точек Ge (рис. 3a), сформированных при температуре 500 °C в режиме роста Странского–Крастанова. В каждом двойном слое массивы КТ разделялись слоем твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ с содержанием германия $x = 0.15$ и толщиной $d = 2.8, 3.8$ и 4.8 нм. При таких толщинах спэйсера нанокластеры Ge растут упорядоченно в вертикальном направлении, один над другим [8]. Численное моделирование спектра дырок для системы спаренных КТ Ge пирамидальной формы с размерами ~10 нм показывает, что смена пространственной конфигурации основного состояния ожидается при $d_c \approx 3.5$ нм [5]. Выращенные образцы соответствовали точкам, показанным на рис. 1b стрелками. Слоевая плотность нанокластеров Ge составляет $(3-4) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Они имеют форму пирамид с боковыми гранями {105} и преимущественно квадратным основанием. Средний латеральный размер составляет 10–15 нм, высота на порядок меньше. На расстоянии 2 нм от каждого слоя Ge проводилось δ -легирование Si бором со слоевой плотностью бора $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что обеспечивало в среднем 0.5–0.7 дырок на каждую двойную квантовую точку Ge. Это обстоятельство важно для того, чтобы в процессах поглощения света участвовало только основное состояние в квантовых точках и при анализе экспериментальных данных были исключены возбужденные состояния и многочастичные эффекты.

Для измерения поглощения света в многопроходной геометрии торцы образца, перпендикулярные плоскости квантовых точек, шлифуются и полируются под углом 45° (вставка к рис. 4). Излучение падает на склоненную поверхность нормально и за счет полного внутреннего отражения 14 раз проходит через слои с квантовыми точками. При этом вектор поляризации излучения может как лежать в плоскости слоя с квантовыми точками (s -поляризация), так и быть повернутым под углом 45° к ней (p -поляризация). В последнем случае вектор поляризации содержит равные компоненты в плоскости слоев и вдоль оси роста структур. Для выделения внутризонных переходов, активных только в ТМ-поляризации (вектор электрического поля вдоль оси z), на поверхность образцов напылялась золотая

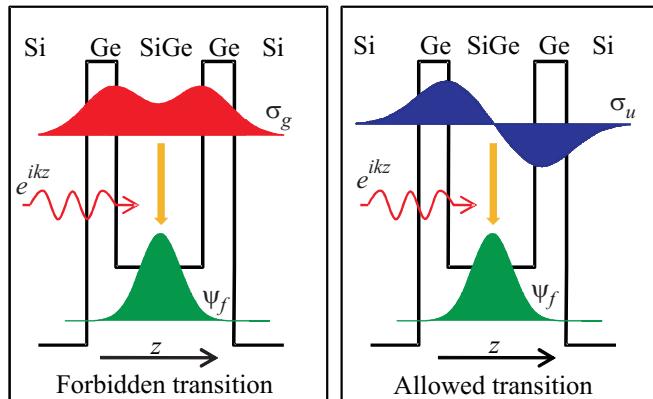


Рис. 2. Схематическое изображение профиля валентной зоны для гетероструктуры Si/Ge/SiGe/Ge/Si с квантовыми точками Ge и возможные внутризонные переходы под действием света, поляризованного вдоль направления роста z . В длинноволновом приближении переход $\sigma_g \rightarrow \psi_f$ запрещен, $\sigma_u \rightarrow \psi_f$ разрешен

ный элемент для переходов с уровня в Ge КТ в дырочную подзону слоя SiGe пропорционален величине $M_{if} = \langle \psi_f | e \cdot r | \psi_i \rangle$, где e – вектор поляризации излучения, r – координата, $\psi_i = \sigma_g$ или σ_u в зависимости от того, какова симметрия основного состояния в

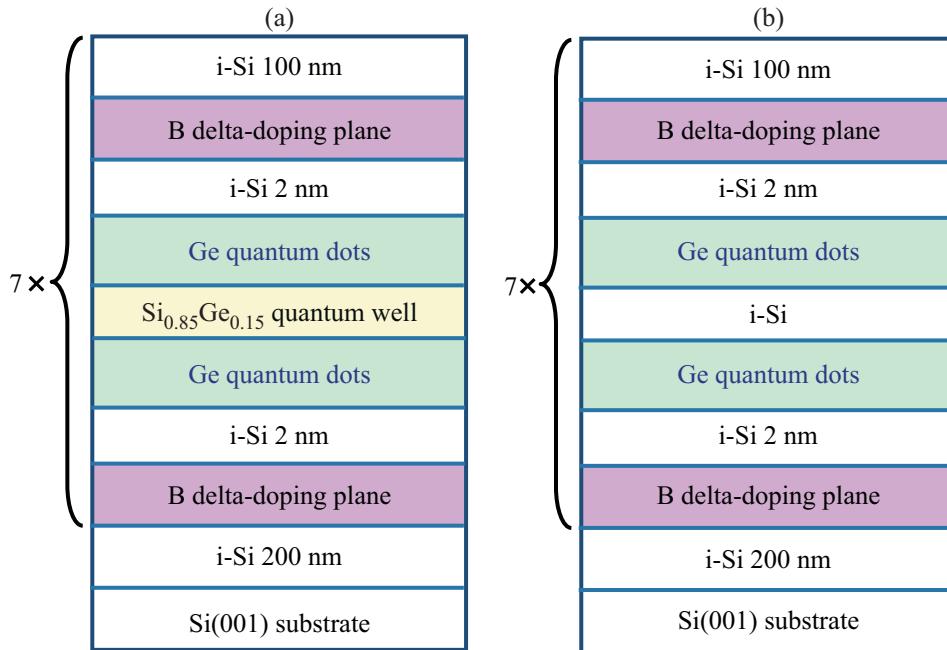
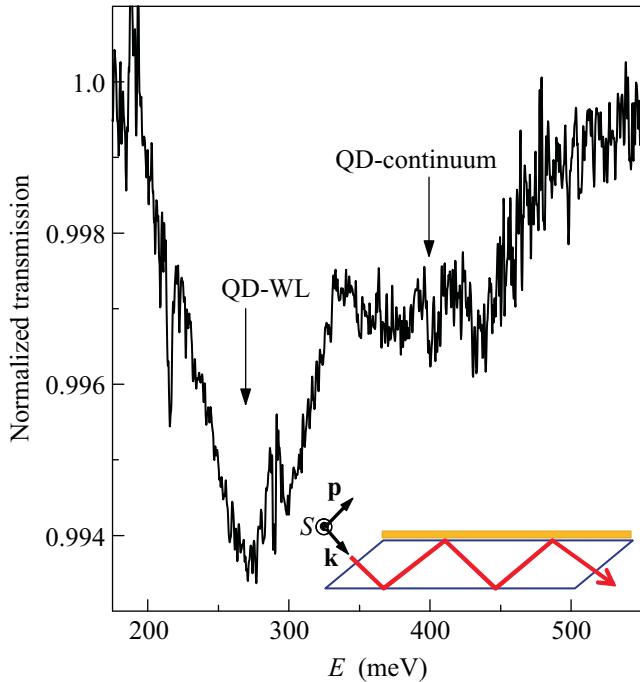


Рис. 3. Поперечные сечения исследуемых (а) и контрольных (б) образцов

Рис. 4. Отношение пропусканий света *p*- и *s*-поляризации для контрольного образца с $d = 3.8$ нм. Стрелками показаны внутризонные переходы дырок из основного состояния в КТ в состояния двумерного смачивающего слоя Ge (~ 280 мэВ) и в валентную зону Si ($350\text{--}450$ мэВ). На вставке показана многопроходная геометрия измерений спектров пропускания

пленка. Ее роль – экранирование всех компонент электрического поля, лежащих в плоскости струк-

тур [9]. Для выделения переходов с участием квантовой ямы $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ на фоне переходов из КТ в валентную зону Si в аналогичных условиях были выращены контрольные образцы, в которых квантовые точки внутри каждого двойного слоя были разделены не $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, а Si с такой же толщиной d (рис. 3б). Измерения спектров пропускания проводились при температуре 85 К с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Vertex 70. Для получения линейно поляризованного света использовался поляризатор КРС-5.

На рис. 4 приведена спектральная зависимость отношения пропусканий света *p*- и *s*-поляризации для контрольного образца с $d = 3.8$ нм. Использование такого отношения для характеристики процессов поглощения в КТ позволяет избавиться от дополнительных вкладов, связанных с поглощением в подложке и т.п. Наблюдаются две полосы поглощения. Первая полоса, QD-WL, в районе 280 мэВ связана с переходом дырок из КТ в двумерные состояния тонкого смачивающего (wetting) слоя Ge, который всегда сопровождает формирование островков Ge по механизму Странского–Крастанова. Толщина этого слоя около 4 монослоев, а характерные энергии переходов в него из квантовых точек составляют 250–290 мэВ [9, 10]. Поглощение в области энергий фотонов 350–450 мэВ обусловлено оптическими переходами дырок из основного состояния КТ в сплошной спектр над барьераом Si [5, 11].

На рис. 5 показано отношение пропусканий света *p*- и *s*-поляризации для образцов, в которых кван-

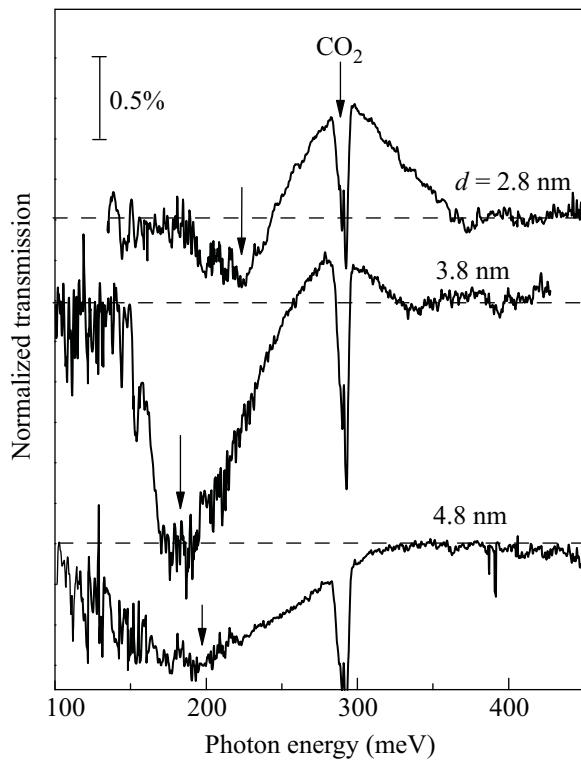


Рис. 5. Нормированное отношение пропусканий света p - и s -поляризации для образцов с квантовыми ямами $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ толщиной $d = 2.8, 3.8$ и 4.8 нм. Стрелками показаны внутризонные переходы дырок из основного состояния в КТ в основное состояние слоя $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$. Особенности вблизи 300 мэВ являются артефактами и объяснены в тексте

товые точки в каждом из двойных слоев разделены квантовой ямой $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ толщиной $d = 2.8, 3.8$ и 4.8 . Спектры нормированы на спектры контрольных образцов. Происхождение узкого дублета при энергии 292 мэВ связано с поглощением фотонов атмосферным CO_2 . Второй артефакт – широкий максимум в области 300 мэВ – является следствием нормировки на спектры контрольных образцов. Дело в том, что поскольку состояния смачивающего слоя Ge гибридизованы с состояниями слоя $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$, в исследуемых образцах должны отсутствовать переходы типа QD-WL.

Полосы поглощения z -поляризованного излучения в области энергий ~ 200 мэВ отвечают переходам типа $\sigma_g \rightarrow \psi_f$ и $\sigma_u \rightarrow \psi_f$. Это было подтверждено численными расчетами, сделанными в рамках б-зонного $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -приближения с использованием программного пакета NEXTNANO [12]. При $d = 2.8$ нм амплитуда поглощения мала ($\sim 0.3\%$) и с трудом выделяется на фоне шумов. Мы ассоциируем эту линию с запрещенным в дипольном приближении пере-

ходом $\sigma_g \rightarrow \psi_f$. Ненулевая вероятность этого перехода обусловлена тем, что волновая функция дырки в связывающем состоянии не является в полной мере четной из-за анизотропии формы нанокластеров Ge и неоднородного распределения упругих деформаций в системе [4]. Кроме того, волновая функция нижнего уровня в квантовой яме $\text{Ge}/\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ тоже не является идеально симметричной, поскольку ямный потенциал включает в себя и слои квантовых точек. При увеличении d до 3.8 нм минимум пропускания сдвигается в область меньших энергий в соответствии с рис. 1б, а вероятность поглощения увеличивается в 5 раз. При дальнейшем удалении КТ друг от друга величина поглощения z -поляризованного излучения опять уменьшается. Мы считаем, что сильный рост поглощения и, самое главное, немонотонное поведение амплитуды поглощения с ростом d свидетельствуют о формировании антисвязывающего основного состояния дырки в двойных квантовых точках $\text{Ge}/\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}/\text{Ge}$, в результате чего активным становится переход $\sigma_u \rightarrow \psi_f$. Здесь необходимо особо подчеркнуть, что резкого увеличения поглощения при увеличении d можно достичь и в случае, когда антисвязывающее состояние достаточно приблизится (на величину порядка тепловой энергии) к основному связывающему состоянию и начнет заполняться дырками. Однако при этом сценарии мы бы наблюдали монотонный рост интенсивности поглощения с ростом расстояния между квантовыми точками.

Итак, в работе экспериментально исследованы внутризонные переходы дырок, возникающие в двойных вертикально связанных квантовых точках Ge/Si при облучении z -поляризованным светом. Увеличение вероятности поглощения света в области энергий фотонов ~ 200 мэВ и ее немонотонное поведение при удалении КТ друг от друга свидетельствуют о смене пространственной симметрии основного состояния дырок, в результате которой основным состоянием становится антисвязывающая молекулярная орбиталь.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 09-02-00050). Авторы благодарны В.В. Кириенко за помощь в приготовлении образцов.

1. T. Schmidt, R. J. Haug, K. von Klitzing et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 1544 (1997).
2. M. Korkusinski and P. Hawrylak, Phys. Rev. B **63**, 195311 (2001).
3. L. He, G. Bester, and A. Zunger, Phys. Rev. B **72**, 081311 (2005).

4. A. I. Yakimov, A. A. Bloshkin, and A. V. Dvurechenskii, Phys. Rev. B **78**, 165310 (2008); Semicond. Sci. Technol. **24**, 095002 (2009).
5. A. I. Yakimov, A. A. Bloshkin, and A. V. Dvurechenskii, Phys. Rev. B **81**, 115434 (2010).
6. J. I. Climente, M. Korkusinski, G. Goldoni, and P. Hawrylak, Phys. Rev. B **78**, 115323 (2008).
7. J. Planelles, J. I. Climente, F. Rajadell et al., Phys. Rev. B **82**, 155307 (2010).
8. A. I. Yakimov, G. Yu. Mikhalyov, A. V. Dvurechenskii, and A. I. Nikiforov, J. Appl. Phys. **102**, 093714 (2007).
9. T. Fromherz, W. Mac, A. Hesse et al., Appl. Phys. Lett. **80**, 2093 (2002).
10. C. Miesner, K. Brunner, and G. ASbstreiter, Phys. Stat. Sol. (b) **224**, 605 (2001).
11. D. A. Firsov, L. E. Vorobjev, V. A. Shalygin et al., J. Phys.: Conference Series **193**, 012059 (2009).
12. Программный пакет NEXTNANO находится в свободном доступе на сайте www.nextnano.de.