

# ПЛАВЛЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ, ВСТРОЕННЫХ В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ МАТРИЦУ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАНОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*В. А. Зиновьев<sup>a\*</sup>, А. В. Дзуреченский<sup>a</sup>, Ж. В. Смагина<sup>a\*\*</sup>,*

*Г. Д. Ивлев<sup>b</sup>, Е. И. Гацкевич<sup>b</sup>, В. Л. Малевич<sup>b</sup>*

*<sup>a</sup> Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

*<sup>b</sup> Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук  
220072, Минск, Белоруссия*

Поступила в редакцию 27 октября 2011 г.

Рассмотрена кинетика фазовых превращений нанокристаллов в кристаллической матрице в нестационарных условиях нагрева при импульсном лазерном воздействии. Описана кинетика плавления и кристаллизации нанокристаллов с учетом их размеров, формы, элементного состава, а также упругих деформаций, возникающих вследствие различия постоянных решеток нанокристаллов и матрицы. Предсказана возможность уменьшения дисперсии нанокристаллов по размерам в гетероструктурах с квантовыми точками. В качестве примера рассмотрено плавление нанокристаллов Ge в Si-матрице.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем физики наноструктур является создание однородных по размерам, форме и составу массивов квантовых точек (нанокристаллов) в полупроводниковых гетеросистемах. Особое внимание уделяется дисперсии нанокристаллов по размерам, так как этот параметр чрезвычайно важен в системах, содержащих массив квантовых точек как искусственных атомов одного сорта [1]. Управлять степенью однородности квантовых точек в ансамбле можно путем изменения условий роста наноструктур в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии [2, 3]. Альтернативную возможность дает импульсный лазерный нагрев сформированных наноструктур с квантовыми точками. В наших предыдущих работах [4, 5] было показано, что при определенных параметрах лазерного воздействия происходит улучшение однородности ансамбля квантовых точек Ge в Si. Наблюдаемая в эксперименте модификация структурных и электронных свойств квантовых точек может быть связана с плавлением нанокристаллов Ge в Si-окружении.

В данной работе проводится теоретический анализ фазовых переходов, индуцированных импульсным лазерным нагревом наносекундной длительности в гетероструктурах с квантовыми точками, встроенными в твердотельную матрицу. Использована стандартная тепловая модель, в основе которой лежит одномерное уравнение теплопроводности с нелинейными членами, описывающими кинетику плавления и кристаллизации нанокластеров и матрицы, в условиях наносекундного лазерного нагрева. Указанная модель расширена и учитывает ряд дополнительных факторов, определяющих температуру плавления нанокристаллов. К этим факторам относятся размер и форма нанокристалла, его элементный состав, упругие деформации, возникающие из-за несовпадения постоянных решеток нанокристалла и кристаллической матрицы.

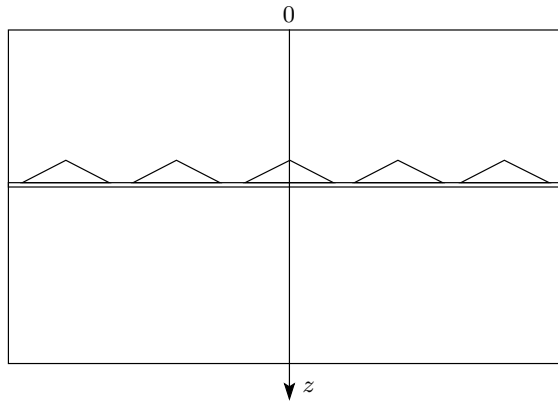
## 2. МОДЕЛЬ

### 2.1. Лазерно-индуцированное плавление нанокристаллов, встроенных в кристаллическую матрицу

Плавление нанокристаллов рассматривается в рамках тепловой модели [6], представляющей собой

\*E-mail: zinoviev@isp.nsc.ru

\*\*E-mail: smagina@isp.nsc.ru



**Рис. 1.** Схематичное изображение гетероструктуры с одним слоем нанокристаллов, встроенных в кристаллическую матрицу

одномерное уравнение теплопроводности с включением дополнительных нелинейных членов, учитывающих поглощение и выделение тепла при фазовых переходах, инициируемых лазерным нагревом:

$$\rho(z)c(z, T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ k(z, T) \frac{\partial T}{\partial z} \right] + Q(z, t) + S(z, t), \quad (1)$$

с начальными и граничными условиями следующего вида:

$$\begin{aligned} T|_{t=0} &= T_0, \\ \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} &= 0, \quad T|_{z=b} = T_0, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $T = T(z, t)$  — температура,  $z$  — глубина, отсчитываемая от облучаемой поверхности исследуемой структуры, содержащей встроенный слой нанокристаллов (см. рис. 1),  $\rho$  — плотность материала,  $c$  — удельная теплоемкость,  $k$  — коэффициент теплопроводности,  $T_0$  — начальная температура,  $b$  — толщина образца.

Тепловой источник  $Q(z, t)$  в уравнении (1) описывает поступление тепла за счет поглощения лазерного излучения. Согласно работе [6]  $Q(z, t)$  задается следующим выражением:

$$Q(z, t) = (1 - R)\alpha_{ab}(z, T)I(t) \frac{W}{\tau_p} \times \exp \left( - \int_0^z \alpha_{ab}(\xi, T) d\xi \right), \quad (3)$$

где  $R$  и  $\alpha_{ab}$  — коэффициенты отражения и поглощения лазерного излучения,  $W$  и  $\tau_p$  — плотность

энергии и длительность лазерного импульса,  $I(t)$  задает форму лазерного импульса. Последнее слагаемое  $S(z, t)$  в правой части уравнения описывает мощность всех тепловых стоков и источников при плавлении и кристаллизации нанокристаллов и окружающей матрицы. В случае плавления данное слагаемое имеет следующий вид:

$$S(z, t) = -\rho(z)q(z) \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (4)$$

В случае кристаллизации

$$S(z, t) = \rho(z)q(z) \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (5)$$

Здесь  $q$  — скрытая теплота фазового перехода,  $\varphi(z, t)$  — доля расплава, образовавшегося на глубине  $z$  к моменту времени  $t$ ,  $\psi(z, t) = 1 - \varphi(z, t)$  — доля кристаллической фазы.

В модель введена зависимость от координаты всех теплофизических и оптических параметров, что позволяет учесть их принадлежность к нанокристаллу или к матрице окружения.

В рамках кинетической теории фазовых переходов [7–9] доля образовавшейся новой фазы выражается через частоту зародышеобразования  $J$  и скорость роста  $V$  следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi(z, t) &= \\ &= 1 - \exp \left\{ -\beta \int_{t_1}^t J(z, \tau) \left[ \int_{\tau}^t V(z, t') dt' \right]^n d\tau \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $t_1$  — время начала зародышеобразования в точке  $z$ ,  $\beta$  — константа формы зародыша. Показатель степени  $n$  определяется механизмом зародышеобразования. В данной работе рассматривается двумерный механизм плавления и кристаллизации, поэтому  $n = 2$ ,  $\beta = \pi$  (для зародыша в форме диска).

Частота зародышеобразования определяется следующим выражением [6, 7]:

$$\begin{aligned} J(z, t) &= N_0(z)f(z, t) \frac{k_B T}{h_P} \times \\ &\times \exp \left( -\frac{U_a}{k_B T} \right) \exp \left( -\frac{W_{cr}}{k_B T} \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $N_0$  — число атомов на единицу поверхности границы раздела,  $f(z, t)$  — доля активных мест для зарождения новой фазы,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $h_P$  — постоянная Планка,  $U_a$  — энергия активации перехода атома через границу раздела фаз,  $W_{cr}$  — работа образования критического зародыша. Входящие в формулу параметры соответствуют матрице

или нанокластеру. В случае двумерного зародышеобразования [8]

$$W_{cr} = \pi a \frac{\sigma^2}{\rho q} \frac{T_m}{\Delta T}, \quad (8)$$

где  $a$  — толщина атомного слоя,  $\sigma$  — поверхностная энергия раздела фаз,  $T_m$  — температура фазового перехода,  $\Delta T = T - T_m$  — степень перегрева при плавлении и  $\Delta T = T_m - T$  — степень переохлаждения при кристаллизации.

Как и в работе [6], предполагается, что при плавлении центры жидкой фазы могут возникать только на кристаллических участках данного атомного слоя, поэтому доля активных мест при двумерном механизме плавления рассчитывалась по формуле  $f(z, t) = 1 - \varphi(z, t)$ . В случае кристаллизации из расплава допускается, что зародыши нового  $i$ -го слоя могут возникать только на закристаллизовавшихся участках предыдущего  $(i + 1)$ -го слоя. Тогда, согласно работе [6], доля активных мест для зарождения может быть определена как доля монокристаллической фазы предыдущего слоя, т.е.  $f(z, t) = 1 - \varphi(z + a, t)$ .

Для скорости роста зародышей новой фазы использовано следующее выражение [6, 7]:

$$V(z, t) = a \frac{k_B T}{h_P} \exp\left(-\frac{U_a}{k_B T}\right) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{q^*}{k_B T_m} \frac{\Delta T}{T}\right)\right], \quad (9)$$

где  $q^*$  — теплота плавления (кристаллизации) в расчете на один атом.

Наиболее важным параметром модели является температура плавления нанокристаллов, поскольку именно она задает температурный порог, выше которого становится возможным изменение их фазового состояния. Поэтому прежде всего определим, как зависит данный параметр от свойств нанокристалла и окружающей матрицы.

## 2.2. Температура плавления нанокристалла

Известно (см. работу [10] и ссылки в ней), что температура плавления нанокристалла с открытой поверхностью понижается с уменьшением его размера. Данный эффект объясняется в рамках критерия Линдемманна и обусловлен увеличением в нанокристалле доли поверхностных атомов, для которых энергия связи ниже, чем у внутренних атомов. Для встроенного в твердотельную матрицу нанокристалла температура плавления может быть как

выше, так и ниже температуры плавления объемного материала в зависимости от условий на границе матрица–нанокристалл, формы нанокристалла и его структурного состояния. Разработаны несколько феноменологических моделей, позволяющих учесть указанные факторы. Наряду с жидко-капельной моделью плавления [11] используют также подход, при котором температуру плавления нанокристалла можно рассчитать, исходя из его когезионной энергии [12, 13], или энтропии [14, 15].

В данной работе для определения зависимости температуры плавления нанокристалла от его размера воспользуемся феноменологической моделью [14, 15], использующей энтропийный подход. Энтропия зависит от размера нанокристалла, его формы и свойств границы раздела нанокристалл–кристаллическая матрица. Согласно этой модели, температура плавления нанокристалла определяется следующим выражением:

$$T_m(h) = T_m(\infty) \exp\left(-(\alpha - 1) \left(\frac{h}{2r_0} - 1\right)^{-1}\right), \quad (10)$$

где  $T_m(\infty)$  — температура плавления нанокристалла неограниченных размеров,  $\alpha$  — отношение среднеквадратичного смещения атомов на поверхности к этой же величине внутри нанокристалла,  $h$  — характерный размер нанокристалла и  $r_0$  обозначает критический радиус, при котором все атомы нанокристалла принадлежат его поверхности.

Из представленного выражения следует, что характер изменения температуры плавления нанокристалла с уменьшением его размера определяется параметром  $\alpha$ , величина которого зависит от свойств конкретной материальной системы. Если  $\alpha < 1$ , то с уменьшением размера нанокристалла  $T_m$  будет увеличиваться, если  $\alpha > 1$ , то  $T_m$  будет уменьшаться. Согласно [15], значение  $\alpha$  может быть найдено из следующего соотношения:

$$\alpha = ((h_M/h_m)^2 T_m(\infty)/T_M(\infty) + 1) / 2, \quad (11)$$

где  $h_M$  и  $h_m$  являются атомными диаметрами соответственно в матрице и нанокристалле,  $T_M(\infty)$  — температура плавления матрицы.

Критический радиус зависит от формы нанокристалла и определяется следующим выражением:

$$r_0 = (3 - d)h_a, \quad (12)$$

где  $h_a$  — толщина атомного слоя,  $d$  — параметр размерности, причем  $d = 0$  для нанокристаллов сферической формы,  $d = 1$  для нанопроволок или островков в форме диска и  $d = 2$  для тонких пленок [14].

Другим важным фактором, определяющим температуру плавления встроенного нанокристалла, является наличие давления из-за несовпадения постоянных решеток нанокристалла и матрицы. Изменение температуры плавления при приложении внешнего давления  $dP$  можно оценить из уравнения Клаузиуса–Клапейрона [16]:

$$dT_m \approx \frac{T_m dv}{q} dP, \quad (13)$$

здесь  $dv$  — изменение удельного объема при плавлении кристаллической фазы.

Максимальное давление из-за несовпадения постоянных решеток будет соответствовать псевдоморфному состоянию двумерного слоя, встроенного в матрицу, и может быть рассчитано по следующей формуле [17]:

$$dP = \frac{2E}{3(1-\nu)} \varepsilon_0, \quad (14)$$

где  $E$ ,  $\nu$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона, относящиеся к нанокристаллу,  $\varepsilon_0$  — относительная деформация, определяемая несовпадением постоянных решеток нанокристалла и матрицы.

В процессе выращивания гетероструктур с квантовыми точками всегда имеет место взаимная диффузия атомов матрицы и нанокристаллов. Этот процесс приводит к тому, что квантовые точки состоят из твердого раствора [4, 5] и температура плавления зависит от элементного состава квантовых точек. Величину изменения температуры плавления при изменении элементного состава нанокристаллов можно оценить, используя равновесную диаграмму состояния твердого раствора [18]. С учетом перечисленных выше факторов можно определить температуру плавления нанокристаллов, встроенных в твердотельную кристаллическую матрицу.

Далее в качестве примера применения предложенной модели рассмотрено плавление нанокристаллов Ge в Si-матрице под действием наносекундного лазерного нагрева.

### 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НАНОКРИСТАЛЛОВ Ge В Si-МАТРИЦЕ

#### 3.1. Температура плавления Ge в Si-матрице

Согласно данным эксперимента, нанокристаллы Ge, формируемые в процессе гетероэпитаксии на Si(100)-подложке, имеют малое отношение высоты к размеру основания  $h/L \approx 1/10$  [2, 3]. Это позволяет

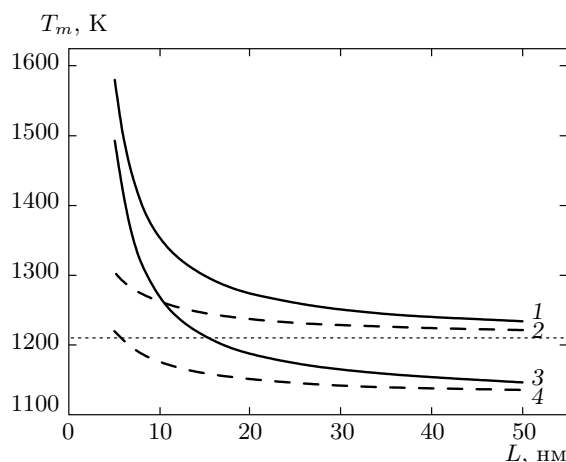
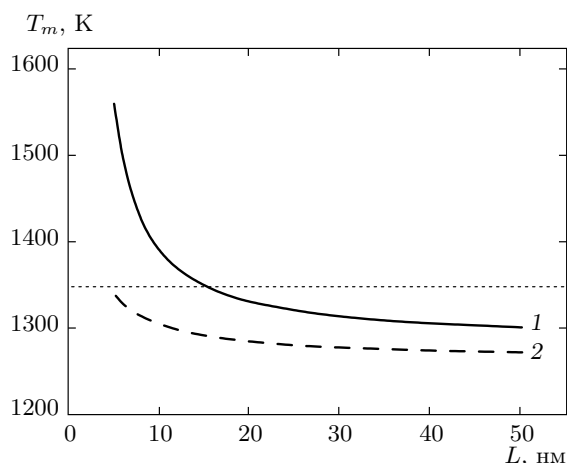


Рис. 2. Зависимости температуры плавления нанокристалла Ge, встроенного в Si, от размера его основания, рассчитанные для двух значений параметра размерности:  $d = 1$  (сплошные линии),  $d = 2$  (штриховые линии). Отношение высоты нанокристалла к размеру его основания равно  $1/10$ . Кривые 3, 4 получены с учетом упругих деформаций, обусловленных несовпадением постоянных решеток нанокристалла Ge и матрицы Si, кривые 1, 2 — без учета деформаций. Горизонтальная пунктирная линия соответствует температуре плавления объемного Ge, которая составляет 1210 К

рассматривать их в виде квазидвумерных объектов с размерностью  $d$ , изменяющейся от одного до двух. К примеру, если нанокристалл представить диском, сохранив отношение  $h$  к  $L$ , то параметр  $d = 1$ . С другой стороны, если нанокристалл рассматривать как тонкий слой, то  $d = 2$ . Параметр размерности исследуемых нанокристаллов, по-видимому, находится между этими двумя предельными случаями. На рис. 2 показана расчетная зависимость температуры плавления нанокристалла Ge, встроенного в матрицу Si, от его размера, полученная при двух значениях параметра размерности:  $d = 1$  и  $d = 2$ . Температура плавления вычислялась с использованием уравнений (10)–(12). В расчете использовались следующие параметры:  $h_m = 0.244$  нм,  $T_m(\infty) = 1210$  К,  $h_M = 0.234$  нм,  $T_M(\infty) = 1685$  К. В качестве характерного размера нанобъекта использовалась эффективная высота, определяемая как сумма высоты нанокристалла и толщины смачивающего слоя. Смачивающий слой состоял из трех монослоев (0.42 нм), что соответствовало данным эксперимента [19] и атомистического расчета [20]. Из полученных зависимостей следует, что температура плавления нанокристалла Ge в окружении Si-матрицы возрастает



**Рис. 3.** Зависимости температуры плавления нанокристалла  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ , встроенного в Si, от размера его основания, рассчитанные для двух значений параметра размерности:  $d = 1$  (сплошная линия),  $d = 2$  (штриховая линия). Отношение высоты к размеру основания нанокристалла равно  $1/10$ . Кривые 1, 2 получены с учетом упругих деформаций, обусловленных несопадением постоянных решеток нанокристалла  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  и матрицы Si. Горизонтальная пунктирная линия соответствует температуре плавления твердого раствора  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  при  $x = 0.7$ , которая составляет  $1352.5 \text{ K}$

с уменьшением его размера, причем для  $d = 1$  (кривая 1, рис. 2) зависимость более сильная, чем для  $d = 2$  (кривая 2, рис. 2).

В рассматриваемой системе нанокристаллы находятся в сжатом состоянии из-за несопадения постоянных решеток Ge и Si на  $4.2\%$  [21]. Удельный объем германия при переходе в жидкое состояние уменьшается примерно на  $5\%$  [22], откуда на основе уравнений (13) и (14) получаем, что давление, обусловленное рассогласованием решеток, может привести к понижению точки плавления примерно на  $85 \text{ K}$ . С учетом данного эффекта, температура плавления нанокристаллов Ge, встроенных в кристаллическую матрицу Si, может быть как выше, так и ниже температуры плавления объемного германия, которая составляет  $1210 \text{ K}$  (рис. 2, кривые 3, 4).

Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния [4, 5], доля содержания Ge (параметр  $x$ ) в нанокристаллах, встроенных в Si-матрицу, составляет около  $0.7$ . Для  $x = 0.7$  температура плавления твердого раствора  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  возрастает примерно на  $140^\circ$  по сравнению со значением для объемного германия ( $x = 1$ ) [18]. Более точную оценку можно получить, если учесть зависимость фазо-

**Таблица.** Значения параметров для германия

Параметры	Ge-кристалл	Ge-расплав
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	5.32 [21]	5.56 [24]
$c$ , Дж/г	$0.303 + 0.0184T/300$ [24]	0.38 [24]
$k$ , Вт/см·К	$0.6 \cdot 300/T$ [24]	0.43 [26]
$q$ , Дж/г	508 [25]	—
$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>	181 [28]	—
$dv$ , см <sup>3</sup> /г	$-0.01$ [22]	—
$U_a$ , эВ	0.32 [23]	—
$\alpha_{ab}$ , см <sup>-1</sup>	$2.5 \cdot 10^5$ [27]	$10^6$

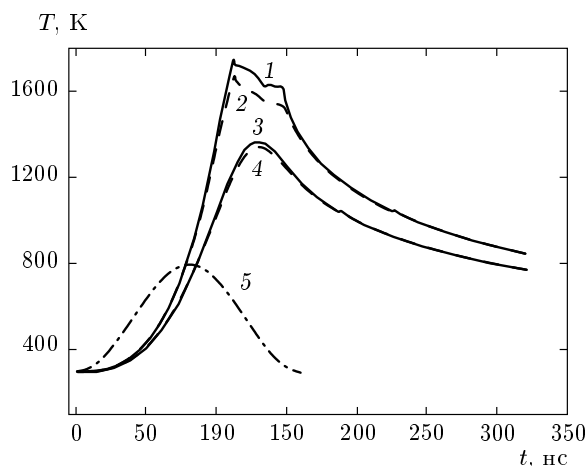
вой диаграммы от размеров нанокластера. С учетом перечисленных выше факторов была рассчитана зависимость температуры плавления нанокристаллов, состоящих из твердого раствора  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ , от их размера при  $x = 0.7$  (рис. 3). Параметры, входящие в формулы (10)–(14), были взяты с учетом содержания Ge. Предполагалось, что значения параметров изменяются линейным образом при изменении элементного состава нанокристаллов от чистого германия ( $x = 1$ ) к чистому кремнию ( $x = 0$ ).

### 3.2. Плавление нанокристаллов Ge в Si-матрице в условиях наносекундного лазерного нагрева

Уравнение теплопроводности (1) с граничными и начальными условиями (2) совместно с выражениями (6)–(9) решалось численно методом прогонки. Область нанокристаллов аппроксимировалась слоем с эффективной толщиной, зависящей от высоты нанокристаллов и толщины смачивающего слоя. В двухфазной (переходной) зоне теплофизические и оптические параметры нанокристаллов и матрицы определялись долями жидкой и твердой фазы по следующей формуле:

$$p(z, t) = p_L(z, t)\varphi(z, t) + p_s(z, t)(1 - \varphi(z, t)). \quad (15)$$

Теплофизические и оптические параметры Si были взяты из работы [6]. Для энергии активации перехода через границу раздела фаз  $U_a$  было выбрано значение равное  $0.42 \text{ эВ}$ , что соответствует по величине энергии активации самодиффузии кремния в расплаве кремния [23]. Параметры для Ge, используемые в расчете, приведены в таблице.



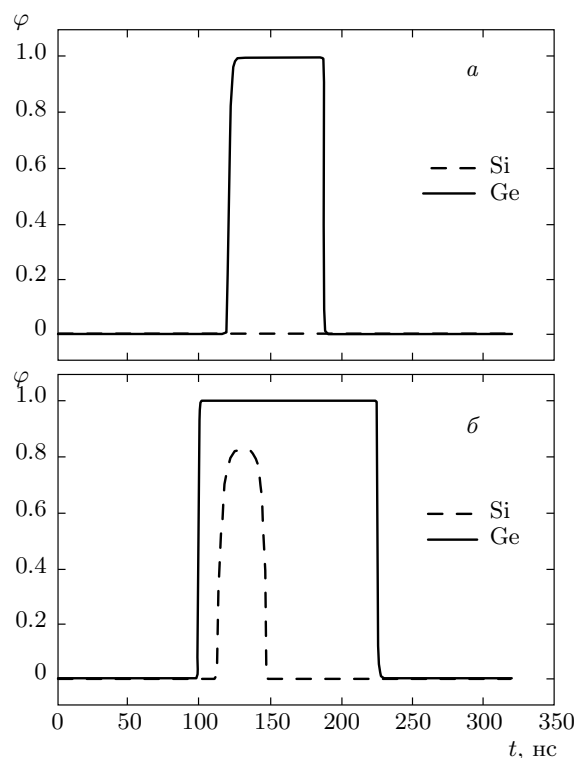
**Рис. 4.** Временные зависимости температуры на поверхности (сплошные линии) и на глубине залегания нанокристаллов Ge в Si (штриховые линии) для двух плотностей энергии в лазерном импульсе: 1 Дж/см<sup>2</sup> (кривые 1, 2) и 0.85 Дж/см<sup>2</sup> (кривые 3, 4). Длительность лазерного воздействия равна 80 нс по уровню 0.5 от максимума. Форма лазерного импульса показана штрихпунктирной линией (кривая 5). Латеральный размер нанокристалла составляет 20 нм, высота 2 нм, толщина смачивающего слоя 0.42 нм, глубина залегания 150 нм. Параметр размерности  $d = 1$

Модельная структура с квантовыми точками и параметры лазерного воздействия, закладываемые в расчет, были выбраны такими же, как и в экспериментах по импульсной лазерной модификации Ge/Si-наноструктур с квантовыми точками [4, 5]. Форма лазерного импульса аппроксимировалась выражением  $I(t) = \sin^2(\pi t/2\tau_p)$ , где  $\tau_p = 80$  нс — длительность лазерного импульса по уровню 0.5 от максимума.

Структура с квантовыми точками представляла собой слой нанокристаллов Ge, встроенных в матрицу Si на глубину 150 нм или 300 нм (рис. 1). Была учтена зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера, механических напряжений и элементного состава в соответствии с расчетными данными, представленными на рис. 2, 3.

Первоначально нами была проанализирована возможность плавления германиевых нанокристаллов ( $x = 1$ ), встроенных в Si-матрицу, под действием наносекундного лазерного воздействия. Расчеты проводились с учетом зависимости температуры плавления нанокристаллов от их размера при двух значениях параметра размерности:  $d = 1$  и  $d = 2$ .

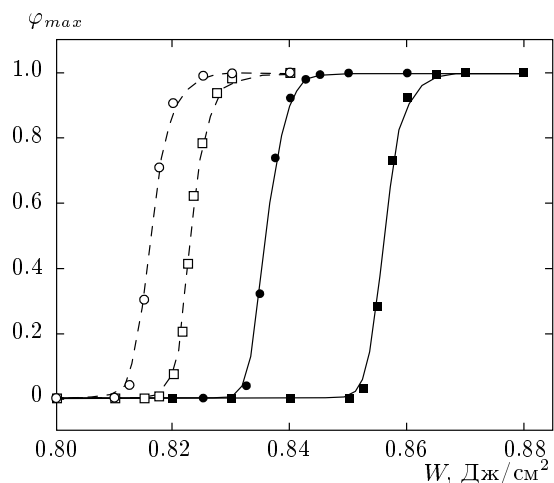
На рис. 4 показано изменение температуры со временем на поверхности модельной структуры



**Рис. 5.** Зависимости доли расплава Ge в нанокристалле и доли расплава Si на поверхности от времени для двух плотностей энергии: 0.85 Дж/см<sup>2</sup> (а) и 1.0 Дж/см<sup>2</sup> (б). Длительность лазерного воздействия составляет 80 нс. Латеральный размер нанокристалла равен 20 нм, высота 2 нм, толщина смачивающего слоя 0.42 нм, глубина залегания 150 нм. Параметр размерности  $d = 1$

(сплошная линия) и на глубине залегания нанокристаллов Ge (штриховая линия), которая составляет 150 нм, при двух значениях плотности энергии: 0.85, 1.0 Дж/см<sup>2</sup>. Форма лазерного импульса показана на рисунке штрихпунктирной линией (рис. 4, кривая 5).

На рисунке видно, что динамика температуры существенно меняется с увеличением плотности энергии  $W$  в лазерном импульсе. Это связано с изменением характера фазовых превращений при разных интенсивностях лазерного нагрева. Согласно данным модельного расчета, при  $W = 0.85$  Дж/см<sup>2</sup> (кривые 3, 4) происходит полное плавление нанокристаллов Ge ( $\varphi > 0.99$ ) с размером основания  $L = 20$  нм и высотой  $h = 2$  нм, тогда как плавление Si не происходит ( $\varphi < 0.01$ ). При  $W = 1.0$  Дж/см<sup>2</sup> (кривые 1, 2) плавится не только слой квантовых точек Ge, но и начинает плавиться тонкий приповерхностный



**Рис. 6.** Зависимости максимальной доли расплава в нанокристалле Ge от плотности энергии в лазерном импульсе для двух размеров основания нанокристалла при фиксированном значении параметра размерности: 10 нм (■) и 15 нм (●) при  $d = 1$  (сплошные линии) и 10 нм (□) и 15 нм (○) при  $d = 2$  (штриховые линии). Длительность лазерного воздействия равна 80 нс. Глубина залегания нанокристаллов составляет 150 нм

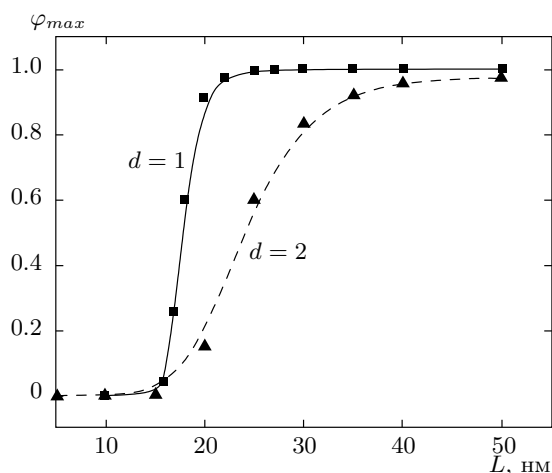
слой (около 5 нм) матрицы Si. Для указанных параметров структуры и лазерного воздействия было получено, что время существования квантовых точек Ge в расплавленном состоянии составляет примерно 70 нс (рис. 5а) в первом случае и 125 нс во втором (рис. 5б). По истечении указанного времени германий внутри квантовых точек быстро кристаллизуется (за время около 10 нс), что приводит к возрастанию температуры за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации. Это небольшое возрастание различимо на участке убывания временной зависимости температуры после окончания действия лазерного импульса (рис. 4, кривая 2,  $t = 226$  нс, кривая 4,  $t = 188$  нс). Отметим, что при  $W = 1.0$  Дж/см<sup>2</sup> полное плавление поверхности кремния не происходит, так как изменение доли расплава Si за время действия лазерного импульса не превышает 0.82 (рис. 5б). Согласно расчетным данным, время существования расплава Si на поверхности составляет около 35 нс.

На рис. 6 представлены максимальные доли расплава ( $\varphi_{max}$ ) в нанокристаллах Ge, достигаемые в процессе лазерно-индуцированного плавления, в зависимости от плотности энергии облучения. Данные величины были получены для двух размеров основания нанокристаллов Ge:  $L = 10$  нм и  $L = 15$  нм. Глу-

бина залегания нанокристаллов составляла 150 нм. Хорошо видно, что для каждого из указанных размеров существует своя характерная плотность энергии, при превышении которой нанокристалл начинает плавиться.

В ходе дальнейшего рассмотрения порог плавления Ge или Si определяется как плотность энергии, при превышении которой доля расплава соответствующего материала становится больше 10% ( $\varphi > 0.1$ ). Так, например, для размера основания нанокристалла  $L = 10$  нм пороговая плотность энергии  $W_m$  составляет около 0.85 Дж/см<sup>2</sup> для  $d = 1$  и  $W_m \approx 0.82$  Дж/см<sup>2</sup> для  $d = 2$ . Для большего размера  $L = 15$  нм,  $W_m \approx 0.83$  Дж/см<sup>2</sup> для  $d = 1$  и  $W_m \approx 0.81$  Дж/см<sup>2</sup> для  $d = 2$ . Согласно расчетам зависимость доли расплава от плотности энергии довольно резкая (рис. 6). Для всех рассмотренных случаев достаточно превысить пороговую энергию на величину порядка 0.01 Дж/см<sup>2</sup>, чтобы произошло полное плавление нанокристалла. Полученные данные свидетельствуют о том, что плавление германиевых нанокристаллов становится возможным при плотностях энергии не менее 0.8 Дж/см<sup>2</sup>. Указанная величина является нижним пределом, начиная с которого можно ожидать изменения элементного состава нанокристаллов за счет их лазерно-индуцированного плавления и последующего перемешивания с матрицей Si. Согласно данным расчета, порог плавления поверхности кремниевой структуры со встроенным слоем нанокристаллов Ge составляет примерно 0.95 Дж/см<sup>2</sup>, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по оптическому зондированию лазерно-индуцированного плавления гетероструктур с квантовыми точками [4].

Для определения возможности избирательного по размеру плавления мы провели расчет зависимости максимальной доли расплава Ge от размера нанокристалла при фиксированной плотности энергии лазерного излучения. На рис. 7 показаны зависимости  $\varphi_{max}$ , полученные для  $d = 1$  (сплошная линия) и  $d = 2$  (штриховая линия) при плотности энергии, соответствующей порогу плавления нанокристалла Ge с размером основания  $L = 15$  нм и высотой  $h = 1.5$  нм. Из полученных зависимостей следует, что с уменьшением размера нанокристаллов возрастает их стабильность по отношению к лазерно-индуцированному плавлению. Причем зависимость доли расплава от размера значительно более сильная для  $d = 1$ , чем для  $d = 2$ . Фактически, для случая  $d = 1$  можно провести достаточно четкую границу (около 15 нм, рис. 7) между полностью расплавленными и



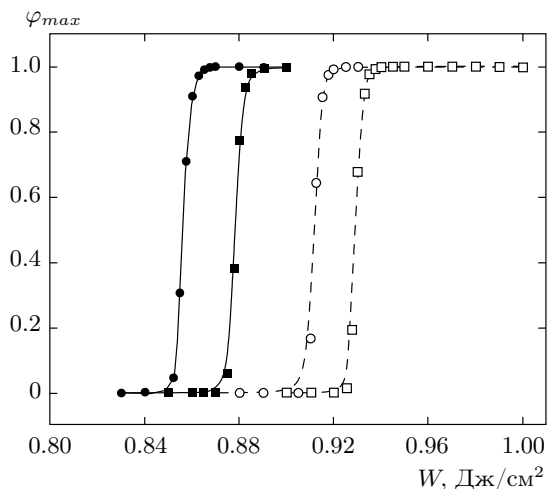
**Рис. 7.** Зависимости максимальной доли расплава от размера основания нанокристалла Ge для двух значений плотностей энергии в лазерном импульсе, близких к порогу плавления для нанокристалла размером  $L = 15$  нм:  $W = 0.83$  Дж/см<sup>2</sup> при  $d = 1$  (сплошная линия) и  $W = 0.81$  Дж/см<sup>2</sup> при  $d = 2$  (штриховая линия). Длительность лазерного воздействия составляет 80 нс. Глубина залегания нанокристаллов — 150 нм

неплавящимися нанокристаллами. В случае  $d = 2$  такой границы выделить не удастся. Это вполне объяснимо, поскольку при  $d = 1$  зависимость температуры плавления от размера нанокристалла более крутая, чем при  $d = 2$  (рис. 2).

Поскольку параметр  $d = 1$  в большей степени соответствует нанокристаллам в форме hut-кластеров, наблюдаемым в эксперименте [2, 3], то в дальнейшем мы ограничим свое рассмотрение только данным значением параметра размерности.

С увеличением глубины залегания до 300 нм наблюдается возрастание пороговых значений плотности энергии, при которых начинается плавление нанокристаллов Ge. Так например, при размере  $L = 10$  нм порог плавления возрастает до 0.88 Дж/см<sup>2</sup>, а при  $L = 15$  нм до 0.85 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 8). При этом характер зависимостей максимальной доли расплава от плотности энергии и от размера нанокристаллов остается прежним.

В завершение рассмотрим случай, который в наибольшей степени соответствует экспериментальным условиям по лазерной модификации гетероструктур Ge/Si с квантовыми точками [4, 5]. Согласно этим условиям, содержание Ge в нанокристаллах, встроенных в Si, составляет около 0.7, а их средний размер изменяется в зависимости от количества осаж-



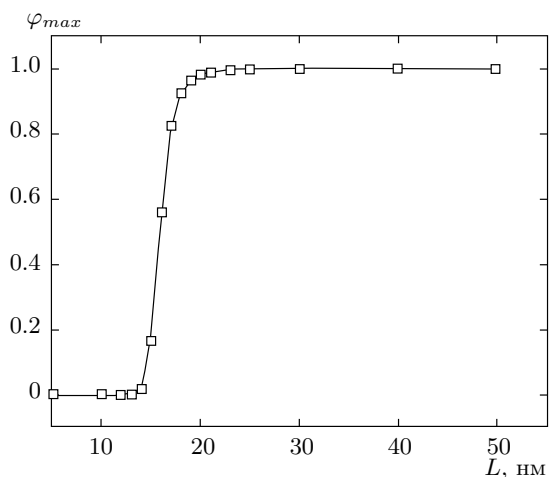
**Рис. 8.** Зависимости максимальной доли расплава от плотности энергии в лазерном импульсе для двух размеров основания нанокристалла при различных содержаниях Ge: 10 нм (■) и 15 нм (●) при  $x = 1$  (сплошные линии) и 10 нм (□) и 15 нм (○) при  $x = 0.7$  (штриховые линии). Длительность лазерного воздействия составляет 80 нс. Глубина залегания нанокристаллов равна 300 нм. Параметр размерности  $d = 1$

денного Ge от 8 нм до 15 нм.

Из расчетной зависимости  $\varphi_{max}$  от плотности энергии (рис. 8) для германиевых нанокристаллов и нанокристаллов, состоящих из твердого раствора  $Ge_xSi_{1-x}$ , следует, что уменьшение содержания Ge на 30% приводит к возрастанию порога плавления нанокристаллов приблизительно на 0.1 Дж/см<sup>2</sup>. Для нанокристалла  $Ge_xSi_{1-x}$  размером 15 нм порог плавления составляет  $W_m \approx 0.91$  Дж/см<sup>2</sup>, для 10 нм —  $W_m \approx 0.93$  Дж/см<sup>2</sup>.

Полученные значения пороговых плотностей энергии плавления нанокристаллов оказались близкими к экспериментальной величине, равной примерно 0.94 Дж/см<sup>2</sup>, при которой импульсное лазерное облучение приводит к существенному изменению элементного состава, механических напряжений и размеров нанокристаллов, встроенных в Si-матрицу. Это позволяет нам допустить, что наблюдаемые в эксперименте изменения могут быть связаны с плавлением нанокристаллов, которое сопровождается частичным растворением их в кремнии. Согласно данным расчета, полученным при  $x = 0.7$  и  $W = 0.91$  Дж/см<sup>2</sup>, нанокристаллы с размером более 15 нм плавятся, тогда как нанокристаллы меньших размеров остаются кристаллическими (рис. 9). Плавление больших нанокристаллов

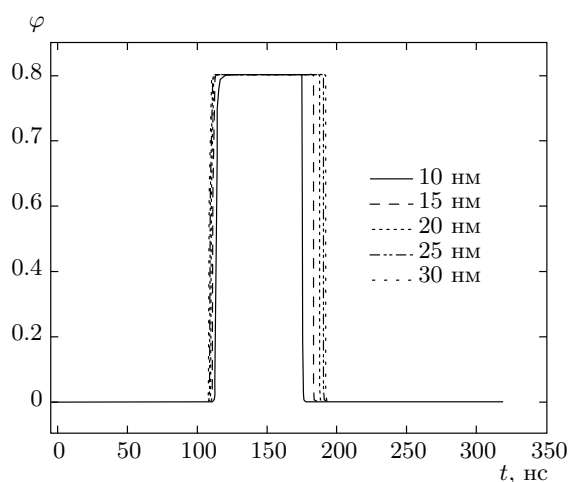




**Рис. 9.** Зависимость максимальной доли расплава от размера нанокристалла, состоящего из твердого раствора  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ , при фиксированной плотности энергии в лазерном импульсе  $W = 0.91 \text{ Дж/см}^2$  близкой к порогу плавления для нанокристалла с латеральным размером 15 нм. Содержание Ge в нанокристалле  $x = 0.7$ . Длительность лазерного воздействия равна 80 нс. Глубина залегания нанокристаллов составляет 300 нм. Параметр размерности  $d = 1$

(более 15 нм) сопровождается уменьшением их размера (области с высоким содержанием Ge) за счет частичного растворения в Si-матрице. Можно предположить, что размер будет уменьшаться до тех пор, пока не станет близок к критическому (около 15 нм в данном случае), ниже которого плавление нанокристаллов затруднено. В результате исходный разброс нанокристаллов по размерам, задаваемый условиями их формирования, должен уменьшиться. При этом слоевая плотность нанокристаллов не должна сильно измениться, поскольку полное растворение больших кластеров маловероятно. Отметим, что, согласно данным моделирования, при параметрах модельной структуры близких к эксперименту режим плавления, избирательного по размеру нанокристаллов, должен наблюдаться при плотностях энергии от 0.9 до 0.95 Дж/см<sup>2</sup>.

При более высоких плотностях энергии лазерного излучения наблюдается режим полного плавления нанокристаллов независимо от их размера. В этом режиме время существования нанокристалла в расплавленном состоянии достаточно слабо зависит от его размера (рис. 10). Поскольку с уменьшением размера нанокристалла возрастает отношение площади его поверхности к объему, при фиксированном времени существования расплава мелкие кристаллы способны легче растворяться в окружающей Si-матрице. Это может приводить к полной диссоциации нанокристаллов с размерами меньше некоторого характерного размера, определяемого длиной диффузии Si в расплаве Ge. Таким образом, для обоих рассмотренных режимов лазерного воздействия можно ожидать уменьшения разброса нанокристаллов по размерам. Однако в последнем случае должно наблюдаться значительное уменьшение их слоевой плотности за счет полного растворения нанокристаллов.



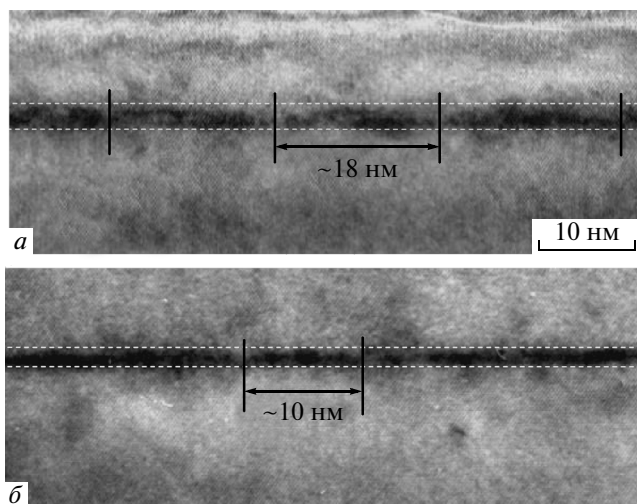
**Рис. 10.** Зависимость доли расплава в нанокристалле  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  от времени при  $W = 1.0 \text{ Дж/см}^2$  для различных размеров основания нанокристаллов: 10 нм, 15 нм, 20 нм, 25 нм, 30 нм. Длительность лазерного воздействия равна 80 нс. Содержание Ge в нанокристаллах  $x = 0.7$ . Глубина залегания нанокристаллов составляет 300 нм. Параметр размерности  $d = 1$

рованном времени существования расплава мелкие кристаллы способны легче растворяться в окружающей Si-матрице. Это может приводить к полной диссоциации нанокристаллов с размерами меньше некоторого характерного размера, определяемого длиной диффузии Si в расплаве Ge. Таким образом, для обоих рассмотренных режимов лазерного воздействия можно ожидать уменьшения разброса нанокристаллов по размерам. Однако в последнем случае должно наблюдаться значительное уменьшение их слоевой плотности за счет полного растворения нанокристаллов.

### 3.3. Сопоставление с данными просвечивающей электронной микроскопии

Для подтверждения полученных результатов мы провели исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Были исследованы гетероструктуры Ge/Si, показавшие уменьшение дисперсии энергетических уровней в квантовых точках после наносекундного лазерного воздействия [4, 5].

На рис. 11 показаны ПЭМ-изображения боковых сечений ростовой структуры, содержащей один слой нанокристаллов  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  в окружении Si, до (а) и после (б) импульсного лазерного облучения



**Рис. 11.** ПЭМ-изображение поперечных сечений кремниевой структуры, содержащей один слой нанокристаллов  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  до импульсного лазерного облучения (а) и после (б) с плотностью энергии около  $0.94 \text{ Дж/см}^2$  с длительностью импульса 80 нс по уровню 0.5 от максимума. Двумя пунктирными линиями отмечена характерная высота нанокристаллов Ge, встроенных в Si. Глубина залегания нанокристаллов составляет 300 нм. Среднее содержание Ge в нанокристаллах  $x \approx 0.7$  [4]

с плотностью энергии около  $0.94 \text{ Дж/см}^2$  при длительности импульса 80 нс по уровню 0.5 от максимума. Двумя штриховыми линиями на рисунке показаны верхняя и нижняя границы нанокристаллов, расположенных на смачивающем слое. Хорошо видно, что средняя высота (толщина) нанокристаллов вдоль слоя уменьшается после лазерного воздействия (рис. 11б) по сравнению с исходной структурой (рис. 11а). Согласно полученным данным, средняя высота слоя с нанокристаллами в исходной структуре составляет около 2.7 нм, тогда как после лазерной модификации она уменьшается до 1.9 нм. Латеральные размеры нанокристаллов также уменьшаются в результате лазерного воздействия. Однако получение точных данных о латеральных размерах затруднено, поскольку после лазерной обработки боковые границы соседних нанокристаллов перекрываются между собой.

Таким образом, данные ПЭМ указывают на то, что в экспериментах по лазерной модификации гетероструктур Ge/Si с квантовыми точками имеет место плавление нанокристаллов  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  с их частичным растворением в Si-матрице. Это приводит к заметному уменьшению (почти на 30%) их вер-

тикальных размеров по сравнению с размерами в исходных структурах. Поскольку после импульсного лазерного воздействия слоевая плотность нанокристаллов сильно не меняется, а распределение по высоте становится более однородным (см. рис. 11б), можно предположить, что в данных условиях реализуется режим плавления, избирательного по размеру нанокристаллов.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена кинетика фазовых превращений нанокристаллов в кристаллической матрице в нестационарных условиях нагрева при наносекундном лазерном воздействии с учетом зависимости температуры плавления нанокристаллов от их размеров, формы и упругих деформаций, возникающих из-за несовпадения постоянных решеток нанокристаллов и матрицы. Разработанная модель описывает лазерно-индуцированное плавление нанокристаллов Ge, встроенных в кристаллическую Si-матрицу, и объясняет ряд наблюдаемых эффектов. В частности, из расчета следует, что с уменьшением размера нанокристаллов Ge, встроенных в Si-матрицу, возрастает их стабильность по отношению к лазерно-индуцированному плавлению. Это означает, что нанокристаллы большего критического размера (который зависит от параметров структуры и параметров лазерного воздействия) плавятся и частично растворяются в Si-матрице (уменьшаясь в размере), а нанокристаллы меньшего критического размера остаются нерасплавленными (т. е. их размер сохраняется). В результате распределение нанокристаллов по размерам становится более однородным. Полученные в работе данные согласуются с имеющимися экспериментальными результатами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, В. А. Шукин и др., ФТП **32**, 385 (1998).
2. О. П. Пчеляков, Ю. Б. Болховитянов, А. В. Двуреченский и др., ФТП **34**, 1281 (2000).
3. A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, and A. I. Nikiforov, J. Nanoelectr. and Optoelectr. **1**, 119 (2006).
4. В. А. Володин, А. И. Якимов, А. В. Двуреченский и др., ФТП **40**, 207 (2006).
5. A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, V. A. Volodin et al., Phys. Rev. B **72**, 115318 (2005).

6. С. П. Жвавий, ЖТФ **70**, 58 (2000).
7. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*, Наука, Москва (1984).
8. Л. Н. Александров, *Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок*, Наука, Новосибирск (1985).
9. В. З. Беленький, *Геометрико-вероятностные модели кристаллизации*, Наука, Москва (1989).
10. Н. Т. Гладких и др., *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках*, ХНУ им. В. Н. Карамзина, Харьков (2004).
11. K. K. Nanda, S. N. Sahu, and S. N. Behera, Phys. Rev. A **66**, 013208 (2002).
12. A. Safaei, M. A. Shandiz, S. Sanjabi, and Z. H. Barber, J. Phys. Cond. Matt. **19**, 216216 (2007).
13. W. H. Qi and M. P. Wang, Mat. Lett. **59**, 2262 (2005).
14. Z. Zhang, J. C. Li, and Q. Jiang, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 2653 (2000).
15. Q. Jiang, Z. Zhang, and J. C. Li, Chem. Phys. Lett. **322**, 549 (2000).
16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
17. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
18. R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **5**, 180 (1984).
19. А. И. Никифоров, В. А. Черепанов, О. П. Пчеляков, ФТП **35**, 1032 (2001).
20. J. Tersoff, Phys. Rev. B **43**, 9311 (1991).
21. A. Dargys and J. Kundrotas, *Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP*, Science and Encyclopedia Publishers, Vilnius (1994).
22. В. М. Глазов, О. Д. Щеликов, ТВТ **38**, 429 (2000).
23. W. Yu, Z. Q. Wang, and D. Stroud, Phys. Rev. B **54**, 13946 (1996).
24. A. Bhattacharyya and B. G. Streetman, J. Phys. D: Appl. Phys. **16**, 2033 (1983).
25. E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull et al., J. Appl. Phys. **57**, 1795 (1985).
26. E. Yamasue, M. Susa, H. Fukuyama, and K. Nagata, J. Crystal Growth **234**, 121 (2002).
27. E. Bayer and K. Kempter, J. Phys. E **8**, 736 (1975).
28. X. C. Zeng and D. Stroud, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1779 (1989).