Si/Ge наноструктуры для применений в оптоэлектронике

© В.А. Егоров^{*,**,****}, Г.Э. Цырлин^{*,**,****}, А.А. Тонких^{*,**,****}, В.Г. Талалаев^{***,****}, А.Г. Макаров^{**}, Н.Н. Леденцов^{**}, В.М. Устинов^{**}, N.D. Zakharov^{****}, Р. Werner^{****}

^{*} Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 190103 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: cirlin@beam.ioffe.rssi.ru
^{**} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия
^{***} Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия
^{*****} Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, D-06120 Halle (Saale), Germany

E-mail: egorov_v@mail.ru

Исследованы оптические и структурные свойства многослойных Si/Ge структур с докритическими, а также близкими к критическим включениями германия в кремниевую матрицу, при которых происходит переход от двумерного к островковому росту. Показана возможность получения интенсивной фотолюминесценции при комнатной температуре в обоих случаях при оптимально подобранных ростовых параметрах. Предлагаемые подходы создания активной области являются перспективными для оптоэлектронных применений на основе кремния.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке научными программами Минпромнауки и технологии РФ. Один из авторов (Г.Э.Ц.) выражает признательность Alexander von Humboldt Stiftung.

В настоящее время в мире существует значительный интерес к поиску возможных путей создания светоизлучающих полупроводниковых приборов на основе кремния. Эффективность излучательной рекомбинации в кремнии затруднена его непрямозонной природой, однако если удастся найти способ ее увеличения, это сделает возможным интеграцию на одной подложке приборов оптоэлектроники и современной микроэлектроники, где кремний является основным материалом. Известные сегодня подходы к решению этой проблемы заключаются в использовании пористого кремния [1], квантовых ям в системе Si/Ge и квантовых точек Si/Ge и Si/Ge/C [2], а также InAs/Si [3] и других прямозонных А^{ШВV} материалов; легирование кремния редкоземельными элементами [4]. Эти подходы частично успешны, частично имеют свои недостатки. Например, получение на поверхности Si качественных гетероэпитаксиальных слоев, необходимых для создания квантовых ям и квантовых точек, осложняется рассогласованием решеток, приводящим к большому количеству дефектов в растущем слое материала; возникновением напряжений в слое А^{ШВV} полупроводника вследствие значительного различия коэффициентов линейного расширения Si и А^{III}В^V материала. При легировании Si редкоземельными элементами, например, эрбием, имеет место примесная люминесценция, в то время как для приборного применения (в частности, для инжекционных лазеров) необходима эффективная межзонная люминесценция. В [5] показана возможность создания высокоскоростного германиевого детектора, интегрированного на кремниевом чипе. Однако при использовании квантовых ям Ge/Si в качестве активной области для светоизлучающих приборов оба материала обладают непрямой зонной структурой, поэтому не удается добиться эффективного сбора носителей заряда в область рекомбинации и

достигнуть высокой интенсивности люминесценции при комнатной температуре. Изложенное выше стимулирует поиск новых путей к решению проблемы увеличения эффективности излучательной рекомбинации в полупроводниковых структурах на основе кремния.

В первой части настоящей работы предложен метод локализации носителей заряда в активной области, состоящей из наноразмерных островков Ge с латеральными размерами, меньшими, чем боровский радиус дырки, полученными в результате осаждения на кристалле кремния субмонослойных покрытий германия при молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Такие включения должны привести к частичному изменению правил отбора по волновому вектору и возможности образования локализованного экситона, стабильного вплоть до комнатных температур, образованного при взаимодействии свободного электрона с локализованной на германиевом островке дыркой, что повысит эффективность излучательной рекомбинации. Подобная ситуация возможна в случае, если энергия кулоновского притяжения окажется для электрона сильнее отталкивающего потенциального барьера, создаваемого германиевым наноостровком в зоне проводимости. В целях дальнейшего увеличения эффективности излучательной рекомбинации предполагается многократное вертикальное складирование слоев, содержащих германиевые субмонослойные включения, разделенных кремниевым спейсером. Предлагаемая технология получения субмонослойных включений германия в кремниевую матрицу позволяет добиться хорошей локализации дырок и соответственно экситонов; из-за малости размеров островки будут когерентны, а накопленные упругие напряжения в структуре — малы ввиду небольших количеств германия, используемого в качестве активной области, что позволяет ожидать хорошее кристаллографическое качество и малую плотность дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации.

Во второй части работы сообщается об изготовлении бездефектных многослойных Si/Ge структур с квантовыми точками, излучающих в области длины волны $1.55\,\mu$ m при комнатной температуре. Интегральная интенсивность фотолюминесцентной полосы, связанной с излучением от квантовых точек, демонстрирует сверхлинейную зависимость от плотности оптической накачки. Приводятся результаты исследований оптических и структурных свойств таких структур в зависимости от ростовых параметров.

1. Эксперимент

Экспериментальные образцы были выращены методом МПЭ на установке Riber SIVA45 на полуизолирующих Si (100) подложках. Подложки проходили предростовую химическую подготовку [6], обеспечивающую удаление окисного слоя при нагреве до $T_s = 840^{\circ}$ C. Неравномерность температурного распределения нагревателя подложки при использовании вращения образца не превышала 5%. Образцы состояли из буферного слоя кремния толщиной 100 nm, выращенного при $T_s = 600^{\circ}$ С, Ge/Si сверхрешеток (20 пар) и прикрывающего слоя кремния 20 nm. Толщина Ge слоя составляла 0.7-9 Å, толщина кремниевого спейсера — 40-50 Å. Температура роста активной области составляла 600-750°С. В некоторых образцах использовалось легирование кремниевого спейсера примесью *п*-типа (Sb). Скорости роста для Si и Ge поддерживались постоянными с помощью масс-спектрометров, настроенных на 28 (Si) и 74 (Ge) массы и составляли для конкретного ростового процесса 0.5 и 0.02-3 A/c соответственно. Давление в ростовой камере в ростовых экспериментах было не выше 5 · 10⁻¹⁰ Торр. Процесс осаждения активной области контролировался in situ с помощью дифракции быстрых электронов на отражение. Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась Ar⁺-лазером $(\lambda = 488 \text{ nm})$. Для измерений зависимости ФЛ от плотности накачки лазерный луч фокусировался на площади образца 10³ µm². Измерения температурной зависимости ФЛ производились в гелиевом криостате. ФЛ сигнал собирался монохроматором, совмещенным с Ge фотодетектором, охлаждаемым жидким азотом (Edindurgh Instruments Inc.). При построении зависимостей ФЛ от мощности возбуждения спектры нормализовались на чувствительность фотодетектора. Структурные исследования проводились с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах JEM 4010 (ускоряющее напряжение 400 kV) и CM 20 (200 kV).

2. Результаты и обсуждение

2. 1. Si/Ge структуры с субмонослойными включениями. В ходе проведенных ранее исследований оптических свойств Si/Ge структур с субмонослойными включениями германия [7] было обнаружено, что в спектрах ФЛ этих образцов появлялись новые линии, которые не наблюдаются в спектре от кремниевой подложки и которые связывались с излучением из Si/Ge сверхрешетки. Интересной особенностью оказалось, что при осаждении целого количества монослоев Ge интегральная интенсивность соответствующего пика ФЛ оказывается в ~ 20 раз меньше, чем в случае осаждения 0.5 MC (рис. 1, a, b). Структурные исследования показали, что при осаждении целого количества монослоев германиевый слой является практически моноатомным, в то время как в случае осаждения субмонослойного количества германий собирается в наноостровки высотой до нескольких монослоев [8]. Различия в структурных и оптических свойствах могут быть объяснены следующим образом. При монослойном заполнении слой является сингулярным, в то время как при неполном заполнении на поверхности появляются локальные неоднородности. При заращивании материалом подложки (Si) вследствие наличия упругих напряжений в последнем случае возможно (при определенных условиях) образование квазитрехмерных островков. Их размер определяется балансом упругих и поверхностных энергий. Таким образом, при размерах двумерных зародышей меньше критических, островкам энергетически выгодно иметь трехмерное строение, при больших размерах островки сохраняют плоскую форму. В нашем случае осаждение 0.5 МС Ge сначала приводит к образованию относительно небольших островков германия моноатомной высоты на поверхности кремния, поскольку количества осажденного материала недостаточно для полного покрытия всей поверхности. Затем эти плоские островки заращиваются кремниевым спейсером, что приводит к изменению баланса поверхностной и упругой энергий. Если размеры этих островков меньше критического, они трансформируются из плоских в трехмерные; в противном случае они сохранят свою форму.

Для доказательства этого механизма были выращены образцы с использованием прерывания роста сразу после осаждения слоя Ge. Прерывание роста стимулирует миграцию адатомов германия по поверхности, и плоские наноостровки получаются большие по размерам, нежели без использования прерывания роста. На рис. 1, с, d приведены спектры ФЛ для образцов, выращенных без прерывания роста и со 120-секундным прерыванием. Во втором случае в спектре практически отсутствует пик ФЛ, соответствующий излучению из Si/Ge сверхрешетки. Данные исследований методом ПЭМ также показывают отсутствие трехмерных наноостровков для образца, выращенного с прерыванием роста. Это подтверждает, что размеры двумерных островков в этом случае оказались выше критических и при заращивании кремниевым спейсером не произошло образования трехмерных включений, а форма островков Ge осталась плоской.

Поскольку в исследуемых Si/Ge структурах происходит эффективная локализация дырок в островках Ge,



Рис. 1. Спекты ФЛ, снятые при 15 К для образцов с 0.5 (a) и 1.0 МС (b) Ge в каждом слое структуры и для образцов, выращенных с прерыванием роста после осаждения каждого слоя Ge (c) и без прерывания роста (d).

но локализация электронов в островках ослаблена отталкивающим потенциалом барьера, то для увеличения интенсивности ФЛ нами предложено дополнительное легирование матрицы примесью *n*-типа. При оптимально



Рис. 2. Сравнение спектров ФЛ InAs квантовых точек в InGaAs квантовой яме и Sb-легированной Si/Ge многослойной структуры с квантовыми точками.

подобранном уровне легирования наблюдается повышение эффективности ФЛ до 50 раз по сравнению с нелегированной структурой. На рис. 2 представлены спектры ФЛ при 15 К для легированного Si/Ge образца и InAs образца с квантовыми точками, помещенными в In_{0.12}Ga_{0.88}As квантовую яму (что позволяет получать интенсивное излучение на длине волны 1.3 µm при комнатной температуре). Внутренняя квантовая эффективность для последнего образца оценивается как близкая к 100% [9]. Следует отметить, что в нашем случае для легированного Si/Ge образца с субмонослойными включениями интенсивность ФЛ оказывается только на 2 порядка ниже, чем для образца с прямозонными InAs квантовыми точками в GaAs матрице. Кроме того, недавно нами была получена сверхлинейная зависимость интегральной интенсивности ФЛ от плотности возбуждения [10] в Si/Ge структурах с субмонослойными включениями Ge, что делает перспективным данный подход для реализации светоизлучающих приборов на основе кремния.

2. 2. Si/Ge структуры с квантовыми точками. Исследовались структуры, состоящие из 20 слоев Ge толщиной 0.7-0.9 nm, разделенных кремниевым спейсером толщиной 5 nm. После осаждения слоя Ge поверхность выдерживалась под потоком Sb в течение 20-30 s (дельта-легирование), прилегающие 2 nm спейсера легировались примесью *n*-типа, а следующие 3 nm спейсера выращивались нелегированными. На рис. 3 представлены типичные ПЭМ фотографии поперечного сечения (*a*) и плоскости поверхности (*b*) исследуемых Si/Ge структур с квантовыми точками.



Рис. 3. ПЭМ изображения высокого разрешения поперечного сечения (*a*) и плоскости поверхности оптимизированного Ge/Si образца с квантовыми точками (*b*).



Рис. 4. Спектры ФЛ для оптимизированного Ge/Si образца с квантовыми точками, плотность возбуждения 1 W/cm² (*a*); зависимость от плотности возбуждения, снятая при комнатной температуре (*b*).

Несмотря на небольшую толщину спейсера, в структурах не наблюдаются структурные дефекты. Отчетливо видны островки Ge с латеральными размерами ~ 80 nm, высота их колеблется от 3 до 5 nm. Островки с наибольшими высотами располагаются в середине структуры. Средняя поверхностная плотность островков, оцененная из рис. 3, b, составляет ~ $1 \cdot 10^{10}$ cm⁻² в каждом слое. Островки расположены с высокой степенью вертикальной и поверхностной упорядоченности.

56

На рис. 4, *а* представлены спектры Φ Л, снятые при комнатной и гелиевой температурах, для Ge/Si образца с квантовыми точками, выращенного при оптимально подобранных ростовых параметрах. Излучение Φ Л из Ge квантовых точек (соответствующий пик помечен как QD) остается весьма интенсивным и при комнатных температурах наблюдения, уменьшаясь всего в 10 раз по отношению к интенсивности Φ Л, измеренной при 4 К. На рис. 4, *b* представлена зависимость интегральной интенсивности Φ Л пика, соответствующего излучению

из Ge квантовых точек, от плотности оптической накачки в двойном логарифмическом масштабе. Согласно формуле $J = P^m$, где J — интенсивность ФЛ, P плотность накачки, фактор m = 1.6 в широком диапазоне плотностей возбуждения от 3 до 6000 W/cm². При более высоких уровнях возбуждения зависимость интенсивности ФЛ по-прежнему остается сверхлинейной с фактором m = 1.15. Насколько нам известно, такой ход зависимости не наблюдался для переходов II рода в системе Si/Ge. В качестве примера в [11] для системы Si/Ge с квантовыми точками фактор m оценивается как 0.78 для ФЛ из квантовых точек (переход II рода) и 0.96 для излучения из смачивающего слоя (переход квази — I рода).

Также было исследовано влияние скорости осаждения германия на оптические свойства таких структур. На рис. 5, *а* представлены спектры ФЛ, снятые при 4 K, для образцов, выращенных при скоростях роста $V_{\text{Ge}} = 0.02$ (*A*) и 0.2 Å/s (*B*). С уменьшением скорости



Рис. 5. a — спектры ФЛ, снятые при 4 K для Ge/Si многослойной структуры с 7Å Ge в каждом слое, выращенными при скоростях роста $V_{\text{Ge}} = 0.02$ (A) и 0.2 Å/s (B). На спектрах отмечены линии ФЛ, отвечающие излучению из кремниевой матрицы (Si^{TO}, Si^{TA}, Si^{TO+O}), смачивающего слоя (WL), маленьких островков (SI) и больших островков (LI). b — ПЭМ изображение поперечного сечения образцов, выращенных при различных скоростях роста.



Рис. 6. Спектры ФЛ, снятые при комнатной температуре, для Ge/Si многослойных структур: a — с различной толщиной Ge в каждом слое, $V_{\text{Ge}} = 0.15 \text{ Å/s}$; b — расположение пика ФЛ (E_M) и интенсивность излучения (J) в зависимости от времени выдержки поверхности под потоком Sb.

роста происходит значительный сдвиг линии $\Phi \Pi$ в коротковолновую сторону. На рис. 5, *b* показаны ПЭМ фотографии поперечного сечения для этих образцов, из которых видно, что при меньших скоростях осаждения германиевые островки имеют меньшую высоту, а на начальных слоях структуры образования трехмерных островков вообще не происходит. Толщина германиевых островков, оцененная из представленных фотографий, составляет $1 \sim 2$ nm для низкой скорости роста и $3 \sim 5$ nm для высокой. Формы островков, выращенных при разных скоростях осаждения, также отличаются: при низкой скорости островки более плоские, при высокой

они имеют форму пирамиды. В ПЭМ фотографиях плоскости поверхности образца, выращенного при низкой скорости роста, наблюдаются две группы островков с различными размерами. Эти группы вносят различный вклад в общую ФЛ (отмечены как SI (островки малого размера) и LI (островки большого размера) на рис. 5, *a*). Однако при комнатной температуре интенсивность ФЛ резко падает при использовании низкой скорости роста. Наблюдается также различное спектральное положение пиков WL, отвечающих излучению из смачивающего слоя, что находится в соответствии с предположением, что "выглаживание" поверхности является энергетически более выгодным при низких скоростях роста, наблюдавшееся ранее в системе InAs/GaAs [12].

На рис. 6, *а* представлены ФЛ спектры, снятые при комнатной температуре для Si/Ge многослойных структур с различной толщиной Ge в каждом слое сверхрешетки. Скорость осаждения Ge, использовавшаяся в этой серии экспериментов, составляла 0.15 Å/s. Очевидно, что максимальная интенсивность ФЛ наблюдается для случая, когда толщина Ge составляла 8 Å в каждом слое структуры, и значительно уменьшается при увеличении, либо уменьшении количества осажденного Ge. Таким образом, существует оптимальная толщина германиевого слоя, необходимая для достижения интенсивной ФЛ, которая зависит от прочих ростовых параметров, например, скорости осаждения германия.

Одной из задач наших ростовых экспериментов было исследование влияния легирования сурьмой на электронные и оптические свойства структуры. Из данных измерений ФЛ образцов с различными уровнями легирования было обнаружено, что концентрация Sb оказывает существенное влияние на оптические свойства образцов. Наиболее интенсивная ФЛ наблюдается при использовании сравнительно небольшого уровня легирования, оцениваемого из данных измерений методом вторичной ионной масс-спектрометрии как $n \sim 10^{17} \, \mathrm{cm}^{-3}$. Увеличение/уменьшение уровня легирования приводит к падению интенсивности излучения в несколько раз. При наибольших уровнях легирования $(n \sim (5-7) \cdot 10^{18} \, \mathrm{cm}^{-3})$, которые возможно получить в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии при используемых температурах подложки, пик ФЛ сдвигается в сторону более высоких энергий. Это может быть связано с изменением профиля зоны проводимости Si спейсера на интерфейсе SiGe по аналогии с [13].

Зависимость оптических свойств образцов, состоящих из слоев Ge оптимальной толщины 8 Å, осажденных при $V_{\rm Ge} = 0.15$ Å/s, от условий легирования представлена на рис. 6, b. Наибольшая интенсивность ФЛ наблюдается для образца, поверхность которого после осаждения каждого слоя Ge выдерживалась под потоком Sb в течение 20 s. Пик ФЛ при увеличении времени выдержки до 20 s сдвигается в длинноволновую часть спектра, а после достижения максимальной длины волны $1.6 \,\mu$ m сдвигается в область больших энергий. Следует отметить, что в структурах, в каждом слое которых толщина слоя Ge отличалась от названной выше оптимальной 8 Å, удается достигнуть эффективной ФЛ путем тщательного подбора других ростовых параметров: скорости осаждения германия и уровнем легирования.

Суммируя представленные выше экспериментальные исследования влияния уровня легирования, количества осажденного германия в каждом слое структуры и его скорости осаждения на оптические и структурные свойства, мы предлагаем следующую интерпретацию сверхлинейной зависимости интегральной интенсивности ФЛ от плотности возбуждения. По нашему мнению, такая зависимость возможна в случае перекрытия волновых



Рис. 7. Зонная диаграмма многослойной Ge/Si структуры.

функций электронов, сопровождающегося образованием минизоны в направлении роста, в то время как дырки локализованы в квантовых ямах, образованных включениями Ge. Схематично соответствующая зонная диаграмма представлена на рис. 7. Отметим загиб зон вблизи верхних слоев структуры, который возникает вследствие сегрегации атомов сурьмы. В таком случае возможны два варианта: а) в случае если минизона проникает в окружающую кремниевую матрицу, из-за частичного заброса носителей в матрицу интенсивность ФЛ будет относительно слабой; б) в случае если минизона изолирована от Si матрицы (как показано на рис. 7), интенсивность $\Phi \Pi$ будет высокой, и фактор *m* становится больше единицы вследствие образования гетероперехода I рода и соответствующего увеличения силы осциллятора экситона. Необходимый для этого загиб краев зон обеспечивается соответствующим уровнем Sb-легирования, которое имеет определяющее влияние на формирование минизоны и в конечном счете на оптические свойства многослойных Si/Ge структур с квантовыми точками.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения интенсивной люминесценции при комнатной температуре в области длины волны $1.55 \,\mu$ m, важной для волоконно-оптических линий связи на большие расстояния. Интенсивность излучения сверхлинейно возрастает с увеличением плотности накачки с фактором нелинейности m = 1.6 в широком диапазоне плотностей возбуждения. Предлагаемый подход создания активной зоны является перспективным для создания светоизлучающих приборов на основе кремния.

Список литературы

- S.F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morko, H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka. J. Appl. Phys. 68, R31 (1990).
- [2] N.N. Ledentsov. In: Proc. of the 23rd Internat. Conf. on the Physics of Semiconductors / Ed. by M. Scheffler, R. Zimmermann. World Scientific, Singapoure (1996). Vol. 1. P. 19.
- [3] N.D. Zakharov, P. Werner, U. Gösele, R. Heitz, D. Bimberg, N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, B.V. Volovik, Zh.I. Alferov, N.K. Polyakov, V.N. Petrov, V.A. Egorov, G.E. Cirlin. Appl. Phys. Lett. **76**, 2677 (2000).
- [4] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo. Appl. Phys. Lett. 69, 2077 (1996).
- [5] L. Colace, G. Masini, G. Asanto, H.C. Luan, K. Wada, L.C. Kimerling. Appl. Phys. Lett. 76, 1231 (2000).
- [6] Г.Э. Цырлин, П. Вернер, У. Гёзеле, Б.В. Воловик, В.М. Устинов, Н.Н. Леденцов. Письма в ЖТФ 27, 1, 31 (2001).
- [7] G.E. Cirlin, V.A. Egorov, B.V. Volovik, A.F. Tsatsul'nikov, V.M. Ustinov, N.N. Ledentsov, N.D. Zakharov, P. Werner, U. Gösele. Nanotechnology 12, 417 (2001).
- [8] N.D. Zakharov, P. Werner, U. Gösele, G. Gerth, G.E. Cirlin, V.A. Egorov, B.V. Volovik. Mater. Sci. Eng. B 87, 92 (2001).
- [9] S.S. Mikhrin, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, N.A. Maleev, V.M. Ustinov, Yu.M. Shernyakov, I.N. Kayander, E.Yu. Kondrat'eva, D.A. Livshitz, I.S. Tarasov, M.V. Maximov, A.F. Tsatsul'nikov, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev, D. Bimberg, Zh.I. Alferov. Semiconductors 34, 119 (2000).
- [10] А.Г. Макаров, Н.Н. Леденцов, А.Ф. Цацульников, Г.Э. Цырлин, В.А. Егоров, В.М. Устинов, Н.Д. Захаров, Р. Werner. ФТП 37, 2, 219 (2003).
- [11] J. Wang, G.L. Jin, Z.M. Jiang, Y.H. Luo, J.L. Liu, K.L. Wang. Appl. Phys. Lett. 78, 1763 (2001).
- [12] G.E. Cirlin, V.N. Petrov, A.O. Golubok, S.Ya. Tipissev, V.G. Dubrovskii, G.M. Guryanov, N.N. Ledentsov, D. Bimberg. Surf. Sci. 377-379, 895 (1997).
- [13] А.В. Двуреченский, А.И. Якимов. ФТП 35, 9, 1143 (2001).