Письма в ЖЭТФ, том 101, вып. 11, с. 846 – 850

Деформационно-стимулированная локализация электронов в слоях квантовых точек Ge/Si 2-го типа

А. И. Якимов[+*1)], *В. В. Кириенко*[+], *А. А. Блошкин*[+×], *В. А. Армбристер*[+], *А. В. Двуреченский*[+×]

[+]*Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия*

[×]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 24 апреля 2015 г.

Методом фототоковой спектроскопии изучены электронные состояния в многослойных гетероструктурах Ge/Si с различным периодом расположения слоев квантовых точек Ge. Обнаружено увеличение энергии связи электронов при уменьшении толщины кремниевого спэйсера и растяжении слоев Si вблизи вершин нанокластеров Ge. Полученные результаты являются экспериментальным свидетельством деформационного механизма происхождения локализованных электронных состояний в гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками 2-го типа.

DOI: 10.7868/S0370274X15110065

Поиск физических механизмов, обеспечивающих в гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками (КТ) Ge эффективный фотоответ в длинноволновом окне пропускания атмосферы (8–14 мкм), стимулирован проблемой разработки фотоприемных устройств, функционирующих при относительно высоких температурах (>100 K) и способных встраиваться в весь комплекс фотонных компонентов на едином кремниевом кристалле, включая монолитную интеграцию с существующими Si мультиплексорами. Основным достоинством КТ при их использовании в фоточувствительных элементах является значительное ослабление существующих ограничений на правила отбора и на поляризацию света при межуровневых оптических переходах. Квантовые точки Ge/Si относятся к гетероструктурам второго типа. Разрывы зон валентной и проводимости на гетерограницах имеют здесь одинаковый знак. В результате в областях Ge локализованы лишь дырки, а электроны находятся в состояниях сплошного спектра Δ долин зоны проводимости Si. Энергия связи дырки в нанокластерах Ge слабо зависит от условий формирования структур Ge/Si. Она составляет величину 200–400 мэВ. Это обеспечивает фотоотклик лишь в среднем окне прозрачности земной атмосферы, 3–5 мкм [1–4]. В недавних работах с помощью методов электронного парамагнитного резонанса [5, 6] и спектроскопии фототока [7, 8] были обнаружены локализованные электронные состояния в упругонапряженных слоях нанокластеров Ge, синтезированных в Si в режиме роста Странского–Крастанова. Оказалось, что при определенных параметрах КТ (размер, форма, элементный состав) энергия связи электронов составляет величину ~ 100 мэВ [7–9]. Это позволяет использовать данный материал для детектирования излучения в окне 8–14 мкм.

Основная гипотеза, объясняющая происхождение локализованных электронных состояний в слоях самоорганизующихся КТ Ge/Si, связана с возникновением в областях Si вблизи вершин нанокластеров Ge потенциальных ям для электронов в результате локального растяжения слоев кремния, окружающих КТ [9–11]. Источником упругих деформаций в Si выступают области Ge. Численное моделирование пространственного распределения механических напряжений в системе Ge/Si(001) показывает, что максимальная деформация в Si достигается в окрестности вершины островков Ge и представляет собой сжатие в направлении роста [001] (ось z) и растяжение в плоскости структуры (xy). Такая деформация приводит к расщеплению шестикратно вырожденной Δ-долины зоны проводимости Si, в результате которого низшими минимумами в деформированном Si оказываются две из шести Δ-долин, расположенные на оси z в зоне Бриллюэна. Поскольку механические напряжения в Si спадают по мере удаления от островка Ge, в Si вблизи вершин германиевых нанокластеров должны существовать трехмерные потенциальные ямы для электронов, в которых могут находиться связанные электронные состояния.

[1)]e-mail: yakimov@isp.nsc.ru

В настоящей работе получено экспериментальное доказательство этой гипотезы путем установления прямой связи между величиной деформаций в Si и энергией связи электрона в слоях КТ Ge/Si. Идея проведенного эксперимента заключалась в использовании возможности контроля упругих деформаций в многослойной гетероструктуре Ge/Si путем прецизионного изменения толщины кремниевых спэйсеров t_{Si}. Зависимость деформации от дистанции между КТ обусловлена суперпозицией полей напряжений от соседних слоев КТ. Она проявляется в дополнительном растяжении Si в плоскости гетероструктуры при малых t_{Si}, когда источники деформации расположены близко один над другим. На рис. 1 приведен

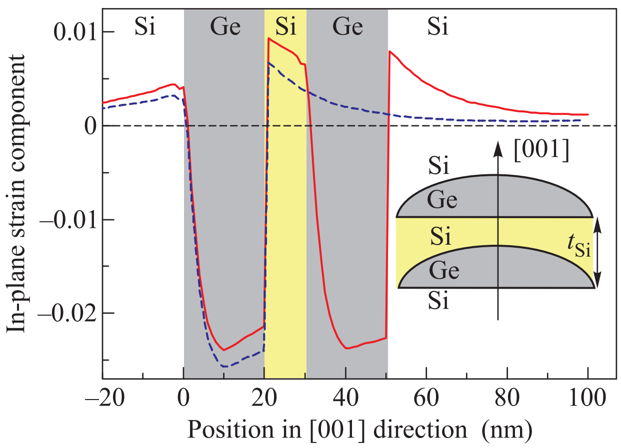

Рис. 1. (Цветной онлайн) Профили компоненты тензора деформации ε_{xx} (ось $x||[100]$) вдоль оси роста z, проходящей через центр симметрии структуры, для одного (штриховая линия) и двух (сплошная линия) нанокластеров Ge. Расчеты проводились для линзообразных островков GeSi с диаметром основания 80 нм, высотой 20 нм, $t_{\mathrm{Si}} = 30$ нм, и элементным составом по германию $c = 0.5$. Суперпозиция полей деформаций от соседних слоев КТ приводит к дополнительному растяжению пленки Si в плоскости гетероструктуры ($\varepsilon_{xx} > 0$ и растет в желтой области) и релаксации сжимающих напряжений в нанокластерах Ge ($\varepsilon_{xx} < 0$ и уменьшается по модулю в серых областях). Начало координат соответствует нижней границе нижнего островка Ge

пример профилей компоненты тензора деформаций ε_{xx} (ось $x||[100]$) вдоль оси роста z для одной и двух вертикально совмещенных КТ Ge. Расчеты проводились с помощью метода конечных элементов [12] для линзообразных нанокластеров GeSi с диаметром основания 80 нм, высотой 20 нм, $t_{\mathrm{Si}} = 30$ нм и элементным составом по германию $c = 0.5$. Положительные значения ε_{xx} означают, что в направлении x пленка растянута. В двойной КТ наблюдается увеличение деформации растяжения в области кремниевого спэйсера и уменьшение деформации сжатия в КТ.

Образцы выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках кремний-на-изоляторе (КНИ) на установке SIVA 21 (Riber). Использование подложек КНИ позволяет снизить темновые токи через нижележащие толстые слои Si. Структуры состояли из буферного слоя Si толщиной 450 нм, десяти слоев квантовых точек Ge, разделенных промежутками Si, и покрывающего слоя Si толщиной 80 нм (рис. 2a). Для получения

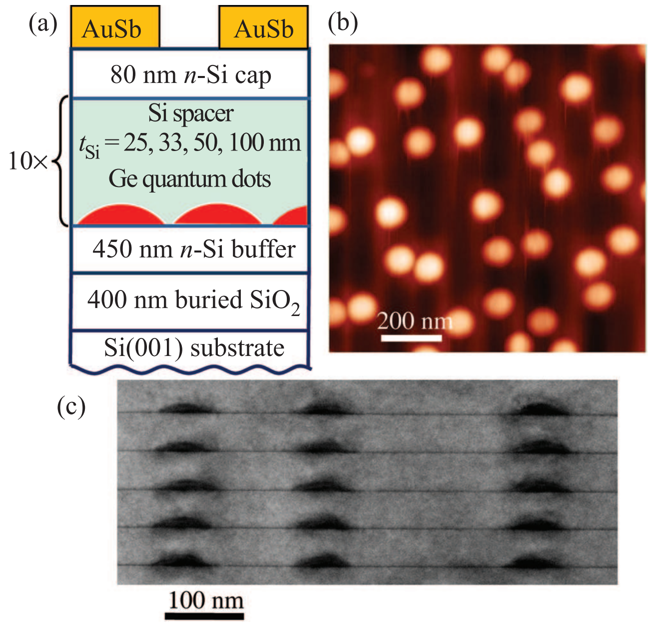

Рис. 2. (a) – Схематический разрез многослойной гетероструктуры с квантовыми точками Ge в матрице Si, выращенной на подложке КНИ. (b) – Полученное с помощью атомно-силовой микроскопии изображение поверхности Si(001) с массивом нанокластеров Ge (светлые области). (c) – ПЭМ-изображение фрагмента поперечного среза структуры с вертикально-сопряженными нанокластерами Ge, разделенными слоями Si толщиной $t_{\mathrm{Si}} = 50$ нм

n-типа легирования слои Si легировались сурьмой до объемной концентрации $\approx 10^{17}$ см$^{-3}$. Толщина кремниевых спэйсеров в различных образцах составляла $t_{\mathrm{Si}} = 25$, 33, 50 и 100 нм. Для синтеза массивов нанокластеров Ge использовалось явление самоорганизации полупроводниковых наноструктур в процессе гетероэпитаксиального роста материалов с большим несоответствием параметров решетки (механизм роста Странского–Крастанова). Осаждение слоев Ge с номинальной толщиной покрытия 0.92 нм проводилось при температуре 620 °C. Температура роста промежутков Si составляла 400 °C.

Буферная и покрывающая области Si формировались при температурах 700 и 620 °C соответственно. Для измерений латерального фототока на поверхность образцов в высоком вакууме наносились полоски AuSb на расстоянии 5 мм друг от друга, которые вжигались при температуре 350 °C. Для исследования морфологии островков Ge применялась атомно-силовая микроскопия (АСМ) образцов без покрывающего кремниевого слоя (рис. 2b). Изображения поперечного среза структур были получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 3c). Анализ показал, что

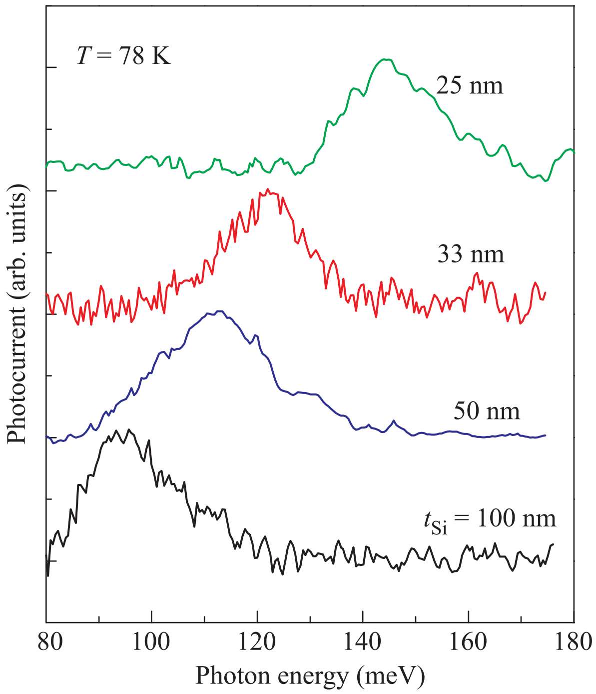

Рис. 3. Спектры фототока в образцах с различной толщиной кремниевого спэйсера t_{Si}. Для удобства восприятия спектры сдвинуты по вертикали

островки Ge характеризуются средним диаметром основания 84 нм, высотой 18 нм, слоевой плотностью $3 \cdot 10^9$ см$^{-2}$. По данным электронной дифракции нанокластеры Ge имеют форму dome-кластеров, ограненных целым набором боковых граней, основной из которых является {113}. Очень важно, что квантовые точки расположены одна над другой (рис. 2c). Только в таких вертикальных структурах при определенных расстояниях между слоями КТ деформационные поля складываются и ожидается увеличение глубины потенциальной ямы для электронов.

Измерения спектров фототока проводились при температуре 78 К с помощью ИК фурье-спектрометра Bruker Vertex 70 в режиме Step-Scan с разрешением 10 см$^{-1}$. Излучение глобара падало нормально к поверхности образцов и механически прерывалось с частотой $f = 185$ Гц. Интерферограммы фотоотклика измерялись на частоте модуляции f с использованием фазочувствительного детектирования. Полученные с помощью фурье-преобразования спектры фототока нормировались на спектр излучения глобара, измеренный пироэлектрическим детектором DLaTGS.

На рис. 3 показаны спектральные зависимости фототока при напряжении 5 В в образцах с различной толщиной кремниевого спэйсера t_{Si}. Для удобства восприятия спектры сдвинуты по вертикали. Наблюдаемый в области 90–150 мэВ фотоотклик связан с переходами электронов из связанных состояний в состояния сплошного спектра [7, 8]. Заметим, что эти энергии значительно превосходят энергии ионизации Sb как в Si (40 мэВ), так и в Ge (10 мэВ). Следовательно, наблюдаемый сигнал не имеет примесной природы. Легирование образцов сурьмой необходимо лишь для того, чтобы электроны, уходя с мелких примесных атомов, заселили глубокие уровни в квантовых ямах, сформированных неоднородным пространственным распределением деформаций. Здесь основным результатом является наблюдение сдвига максимума фототока в коротковолновую область при уменьшении t_{Si}, что означает увеличение энергии связи электрона на гетерогранице Si/Ge при растяжении слоев Si.

Для того чтобы сравнить экспериментальные данные с теоретическими предсказаниями, необходимо знать содержание Ge в КТ во всех образцах. В реальной ситуации формирование вертикально связанных островков Ge/Si(001) сопровождается изменением элементного состава нанокластеров, вызванным деформационно-стимулированным перемешиванием Si и Ge [13]. При этом эффективность данного процесса сильно зависит от t_{Si} [14]. Для определения доли Ge во всех образцах были измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС), которые приведены на рис. 4, в области частот оптических колебаний связей Ge–Ge и Ge–Si. Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре при возбуждении линией аргонового лазера 514.5 нм. Использовалось оборудование научно-образовательного комплекса "Наносистемы и современные материалы" НГУ – спектрометр T64000 Horiba Jobin Yvon. Элементный состав нанокластеров c определялся из отношения интегральных интенсивностей пиков КРС на связях Ge–Ge и Ge–Si по методике, описанной в [15]. Анализ данных КРС

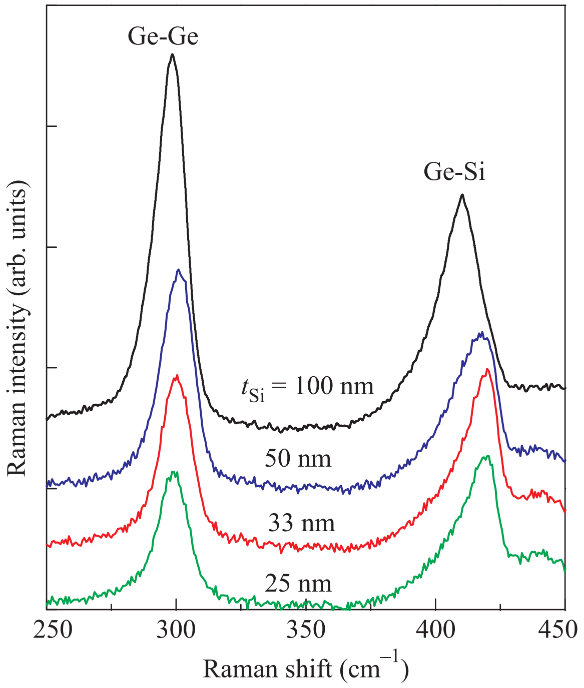

Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света в образцах с различной толщиной кремниевого спэйсера t_{Si}. Для удобства восприятия спектры сдвинуты по вертикали

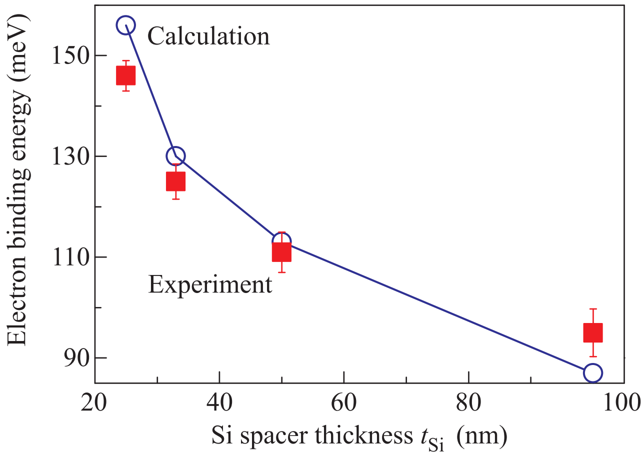

Рис. 5. Энергия связи электрона как функция толщины прослойки Si между слоями квантовых точек Ge. Квадраты – экспериментальные данные, полученные с помощью измерений спектральных характеристик фототока. Кружки – результаты моделирования электронного спектра с учетом деформационных изменений зонной структуры

дает $c = 0.52, 0.48, 0.43$ и 0.39 для $t_{\mathrm{Si}} = 100, 50, 33$, и 25 нм, соответственно.

На рис. 5 приведены экспериментальные и расчетные значения энергии связи электронов E_b. За экспериментальную величину E_b мы брали положение максимума спектральной характеристики фототока. В качестве метода расчета применялся подход, описанный в работе [7], за тем исключением, что здесь модельной структурой являлись десять расположенных друг над другом нанокластеров $\mathrm{Ge}_c\mathrm{Si}_{1-c}$ линзообразной формы с диаметром основания 84 нм, высотой 20 нм, погруженных в матрицу Si. Наблюдается хорошее согласие теоретических и экспериментальных значений E_b. И в теории, и на опыте энергия связи растет при растяжении Si (уменьшении t_{Si}). Некоторое различие данных на рис. 5, по-видимому, связано с тем, что при моделировании рассматривалась приближенная геометрическая модель КТ, а не точная кристаллографическая форма dome-кластера.

В заключение хотелось бы отметить, что полученные в работе результаты могут найти применение при проектировании перестраиваемых фотодетекторов дальнего ИК-диапазона на основе наногетероструктур Ge/Si с квантовыми точками и электронным типом проводимости.

Авторы благодарны П.А. Кучинской и А.К. Гутаковскому за изображения, полученные с помощью методик АСМ и ПЭМ, а также В.А. Володину за помощь в измерениях КРС. Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 13-02-12002).

1. A.I. Yakimov, V.A. Timofeev, A.A. Bloshkin, V.V. Kirienko, A.I. Nikiforov, and A.V. Dvurechenskii, J. Appl. Phys. **112**, 034511 (2012).
2. C. Miesner, O. Röthig, K. Brunner, and G. Abstreiter, Physica E **7**, 146 (2000).
3. N. Rappaport, E. Finkman, T. Brunhes, P. Boucaud, S. Sauvage, N. Yam, V. Le Thanh, and D. Bouchier, Appl. Phys. Lett. **77**, 3224 (2000).
4. В.Ю. Паневин, А.Н. Софронов, Л.Е. Воробьев, Д.А. Фирсов, В.А. Шалыгин, М.Я. Винниченко, Р.М. Балагула, А.А. Тонких, P. Werner, B. Fuhrman, and G. Schmidt, ФТП **47**, 1599 (2013).
5. A.F. Zinovieva, A.V. Dvurechenskii, N.P. Stepina, A.S. Deryabin, A.I. Nikiforov, R.M. Rubinger, N.A. Sobolev, J.P. Leitao, and M.C. Carmo, Phys. Rev. B **77**, 115319 (2008).
6. A.F. Zinovieva, A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, A.V. Nenashev, and A.V. Dvurechenskii, Phys. Rev. B **88**, 235308 (2013).
7. A.I. Yakimov, V.V. Kirienko, V.A. Armbrister, A.A. Bloshkin, and A.V. Dvurechenskii, Phys. Rev. B **90**, 035430 (2014).

8. A. I. Yakimov, V. V. Kirienko, A. A. Bloshkin, V. A. Armbrister, P. A. Kuchinskaya, and A. V. Dvurechenskii, Appl. Phys. Lett. **106**, 032104 (2015).
9. R. O. Rezaev, S. Kiravittaya, V. M. Fomin, A. Rastelli, and O. G. Schmidt, Phys. Rev. B **82**, 153306 (2010).
10. O. G. Schmidt, K. Eberl, and Y. Ray, Phys. Rev. B **62**, 16715 (2000).
11. A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, A. A. Bloshkin, A. V. Nenashev, and V. A. Volodin, Phys. Rev. B **73**, 115333 (2006).
12. S. Christiansen, M. Albrecht, and H. P. Strunk, Appl. Phys. Lett. **64**, 3617 (1994).
13. O. G. Schmidt, U. Denker, S. Christiansen, and F. Ernst, Appl. Phys. Lett. **81**, 2614 (2002).
14. W.-H. Chang, W.-Y. Chen, A.-T. Chou, T.-M. Hsu, P.-S. Chen, Z. Pei, and L.-S. Lai, J. Appl. Phys. **93**, 4999 (2003).
15. В. А. Володин, М. Д. Ефремов, А. С. Дерябин, Л. В. Соколов, ФТП **40**, 1349 (2006).