

Псевдоморфные гетероструктуры GeSn/Ge(001)

© А.А. Тонких*[†], В.Г. Талалаев*, Р. Werner*

* Max Planck Institute of Microstructure Physics,
06120 Halle, Germany

[†] Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

• Martin Luther University Halle-Wittenberg,
ZIK SiLi-nano,
06120 Halle, Germany

(Получена 22 апреля 2013 г. Принята к печати 30 апреля 2013 г.)

Сообщается о синтезе псевдоморфных гетероструктур GeSn на подложке Ge(001) методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показывают, что слои GeSn — бездефектные и обладают кубической алмазоподобной структурой. Спектроскопия фотолюминесценции обнаруживает излучательную межзонную рекомбинацию в GeSn-квантовых ямах, идентифицированную как не прямые переходы между подзонами тяжелых электронов и тяжелых дырок. На основании экспериментальных данных и моделирования зонной структуры псевдоморфных соединений GeSn была оценена нижняя граница параметра нелинейности для не прямой запрещенной зоны, $b_L \geq 1.47$ эВ.

1. Введение

На сегодняшний день излучатель света на основе кремния является предметом активных научных исследований. Одной из мотиваций для данной области исследований является задача создания оптической связи между микросхемами, которая породила ряд решений для диапазона длин волн ~ 1550 нм [1]. Другой задачей является поиск активного излучающего устройства для применений в кремниевой фотонике — области исследований фотонных систем с кремнием в качестве оптической среды. В последнем случае излучатели должны интегрироваться с подложкой кремния на изоляторе (КНИ, SOI). При этом длина волны излучения подобных устройств должна быть не менее 2200 нм для подавления нежелательного нелинейного эффекта двухфотонного поглощения [2]. Поэтому материал, используемый в данном устройстве, должен иметь энергию запрещенной зоны не более 0.55 эВ. Данному критерию удовлетворяют ненапряженные соединения $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ с содержанием олова более 10%.

Традиционной гетеропарой кремнию служит германий (Ge). Последний, однако, так же как и кремний, обладает не прямой структурой энергетических зон, что затрудняет его использование в светоизлучающих приборах: лазерах и светодиодах. За германием в IV группе Периодической системы следует олово (Sn), кубическая фаза которого является полуметаллом и имеет параметр решетки $a = 0.649$ нм. Несмотря на то что олово при комнатной температуре кристаллизуется в тетрагональной фазе (β -Sn или белое олово), кубическая фаза олова (α -Sn или серое олово) может быть выращена эпитаксиально при температурах, превышающих критическую (13°C), на согласованной подложке [3].

Соединения $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, согласно бинарной фазовой диаграмме Ge–Sn, существуют при концентрациях олова

менее 1% ($x < 0.01$). Тем не менее экспериментально установлено, что метастабильные соединения $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ с $x > 0.01$ могут быть выращены эпитаксиально на согласованных подложках InGaAs [4], а также на несогласованных подложках Ge и Si [5,6]. В последнем случае на интерфейсе и в структуре слоя $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ при превышении некоторой критической толщины вследствие несоответствия решеток формируются дефекты — дислокации несоответствия и проникающие дислокации. При этом слои $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ получают метаморфными — слоями, в которых полностью или частично сняты напряжения несоответствия за счет структурных дефектов.

Зонная структура ненапряженных соединений $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ претерпевает значительные изменения при возрастании концентрации олова. В монокристаллическом ненапряженном Ge минимум зоны проводимости находится в L -долине, что на 140 мэВ ниже по энергии, чем Γ -минимум. Энергия запрещенной зоны германия $E_g(\text{Ge}) = 0.74$ эВ. Здесь и в дальнейшем мы будем иметь дело с параметрами материалов при температурах (T) вблизи абсолютного нуля. В α -Sn в центре зоны Бриллюэна максимум валентной зоны выше по энергии, чем минимум зоны проводимости, и $E_g(\alpha\text{-Sn}) = -0.41$ эВ [7]. Тогда как L -минимум зоны проводимости примерно на 92 мэВ выше максимума валентной зоны [8]. Таким образом, соединения $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ могут становиться прямозонными при некотором составе x , имея $E_g(\text{GeSn}) > 0$.

Установлено, что энергии прямого ($\Gamma_c - \Gamma_v$) и непрямого ($L_c - \Gamma_v$) переходов в ненапряженном твердом растворе $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ меняются нелинейно согласно уравнению

$$E_i(x) = xE_i(\text{Sn}) + (1-x)E_i(\text{Ge}) - x(1-x)b_i. \quad (1)$$

Здесь символ $i = \Gamma, L$ соответствует прямым ($\Gamma_c - \Gamma_v$) либо непрямым ($L_c - \Gamma_v$) переходам соответственно;

[†] E-mail: tonkikh@mpi-halle.de

b_i — параметр нелинейности (*bowing parameter*). Значение параметра нелинейности b_i установлено экспериментально для прямых межзонных переходов методами эллипсометрии и фотоотражения [9]. Так, при 300 К значения параметра нелинейности $b_{\Gamma}(300) = 1.94$ эВ, а при 10 К — $b_{\Gamma}(10) = 2.61$ эВ [9]. Недавние исследования дают значение параметра $b_{\Gamma}(300) = 2.10$ эВ [4]. В то же время значение параметра нелинейности для непрямых переходов (b_L) установить экспериментально методами, основанными на спектроскопии поглощения, довольно трудно. Поэтому доступные величины параметра b_L были получены с помощью моделирования и имеют большой разброс: $b_L = -0.11$ эВ [10] и 1.23 эВ [9] при 300 К и 0.89 эВ при 0 К [11]. Исходя из этих значений переход от непрямой к прямой структуре зон в ненапряженных соединениях $Ge_{1-x}Sn_x$ следует ожидать при $0.06 < x < 0.12$. Теоретические модели предсказывают, что этот переход может происходить при $x = 0.06$ [11].

В нашей работе мы предприняли попытку провести экспериментальную оценку величины параметра нелинейности для непрямых переходов (b_L), используя спектроскопию фотолюминесценции (ФЛ) на структурах с напряженными псевдоморфными слоями GeSn на подложке Ge(100).

Под действием упругих напряжений сжатия зонная структура напряженного GeSn модифицируется, отличаясь от таковой для ненапряженного GeSn. Наступает ситуация, похожая на ту, что наблюдается для псевдоморфно-напряженных соединений GeSi на подложке Si. Упругие напряжения приводят к положительному сдвигу всех подзон и снятию вырождения валентной зоны, причем подзона тяжелых дырок (*HH*) оказывается выше подзоны легких дырок (*LH*). Однако в отличие от GeSi/Si, где расщепляется Δ -подзона, в GeSn/Ge не происходит расщепления *L*-подзоны электронов [12]. Для определения положения краев зон в напряженных соединениях GeSn обычно используют линейную интерполяцию гидростатических потенциалов Ge и Sn, данные о которых общедоступны [13]. Исходя из линейного приближения гидростатический потенциал подзоны легких Γ -электронов в GeSn в несколько раз превышает таковой для подзоны тяжелых *L*-электронов. Вследствие этого, упругие напряжения сжатия увеличивают разрыв между Γ - и *L*-подзонами зоны проводимости. Последний факт является преимуществом при исследовании непрямых межзонных переходов в подобных структурах методом ФЛ.

Другим важным отличием от системы GeSi/Si является тип гетероперехода. В гетеропаре GeSn/Ge оба типа носителей заряда могут быть локализованы в узкозонном полупроводнике GeSn, таким образом, гетеропереход GeSn/Ge — первого типа [5].

Одной из проблем для получения соединений GeSn с составом более 1% по олову является малый предел растворимости олова в германии (< 1%). Поэтому для формирования подобных соединений могут использоваться

методы выращивания, основанные на неравновесных процессах, например молекулярно-пучковая эпитаксия.

2. Методика эксперимента

В нашей работе для синтеза слоев GeSn использовался именно этот метод (установка Riber SIVA-45). Осаждение Ge происходило со скоростью 20 пм/с из электронно-лучевого испарителя. Олово осаждалось из эффузионной ячейки со скоростью 2 пм/с. В качестве подложки использовались пластины Ge(001). Поскольку рост GeSn-структур сопровождается сегрегацией Sn к поверхности, температура роста слоев GeSn понижалась до 100°C, что способствовало встраиванию существенной доли олова из поверхностного слоя в матрицу. Полного встраивания олова при одновременном осаждении Ge и Sn, однако, достичь не удавалось. Поэтому нами применялась методика чередования осаждения олова и германия, что позволило получить тонкие GeSn-слои в матрице Ge с резкими гетерограницами.

Структурные свойства слоев GeSn исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в геометрии поперечного сечения, в том числе с высоким разрешением. Количественный анализ состава соединений GeSn был установлен на основании данных ПЭМ о толщине слоев GeSn с учетом предварительных данных о скорости осаждения и сегрегации олова, полученных методами вторичной ионной масс-спектропии *ex situ* и оже-спектропии *in situ*. Исследование оптических свойств проводилось методом фотолюминесценции (ФЛ) с использованием охлаждаемого жидким азотом детектора InGaAs (длинноволновый край поглощения 2400 нм), Ar⁺-лазера (возбуждение на длине волны 488 нм), и охлаждаемого гелием криостата.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты исследования структурных параметров образцов представлены в таблице. На рис. 1 показаны изображения ПЭМ поперечного сечения двух образцов (образцы 1 и 2). Наименьшая концентрация олова (3.5%) наблюдалась в образце 1 (рис. 1, а). В этом случае слой GeSn был однородный с резкими гетерограницами GeSn/Ge. Структурных дефектов не наблюдалось. В случае образца 2 концентрация олова была выше (6.3%). Изображение этого образца дается на рис. 1, б. Помимо однородного двумерного слоя, в структуре этого образца обнаруживаются кластеры GeSn, обогащенные оловом

Образец	Ширина слоя $Ge_{1-x}Sn_x$, нм	Концентрация олова в слое $Ge_{1-x}Sn_x$, %
1	15.1	3.6
2	3.5	6.3
3	5.6	5.4
4	4.5	8.2

($x > 0.15$). Информация о составе кластеров была получена с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Концентрация олова в кластерах GeSn была оценена по нижней границе, поскольку дополнительный вклад окружающих кластеры Ge приводил к занижению реальной концентрации. ПЭМ высокого разрешения одного такого кластера представлен на вставке к рис. 1, *b*. Из анализа этого изображения следует, что кристаллическая структура кластеров GeSn остается по-прежнему алмазоподобной. В принципе такие кластеры могут быть квантовыми точками в матрице Ge — объектами, локализуемыми носители заряда во всех направлениях. Однако до настоящего времени явного проявления нуль-мерных свойств данных объектов нами обнаружено не было.

Спектроскопия ФЛ обнаруживает в исследуемых образцах полосы излучения с энергией переходов, меньшей, чем энергия запрещенной зоны Ge. На рис. 2 представлены спектры ФЛ структур 1 и 2. В спектрах ФЛ обеих структур проявляются два пика. Коротковолновый пик соответствует излучательным переходам в Ge. Длинноволновый пик, наиболее вероятно, соответствует излучательным переходам между локализованными в квантовой яме GeSn электронами *L*-долины и

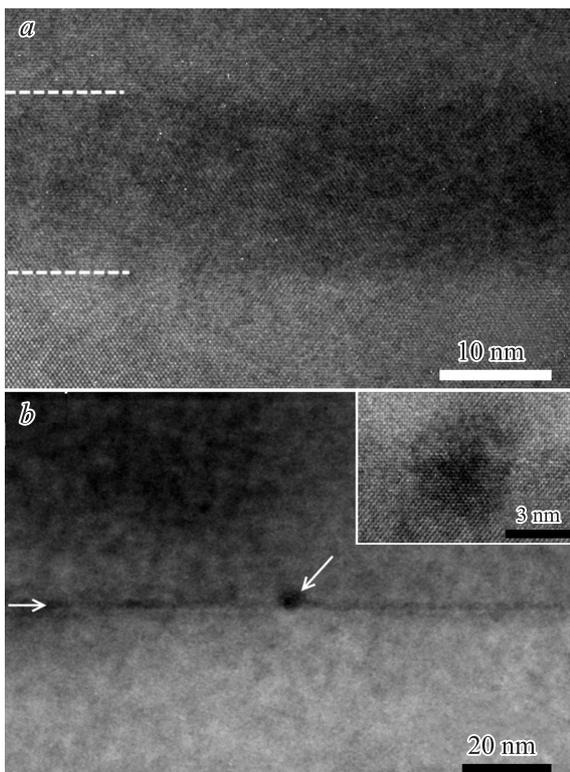


Рис. 1. Изображения ПЭМ поперечного сечения слоев GeSn в матрице Ge: *a* — ПЭМ высокого разрешения структуры 1, белые пунктирные линии обозначают гетерограницы GeSn/Ge; *b* — структура 2, стрелки изображают положение слоя GeSn и кластера GeSn, дополнительно изображение кластера GeSn в высоком разрешении дается на вставке.

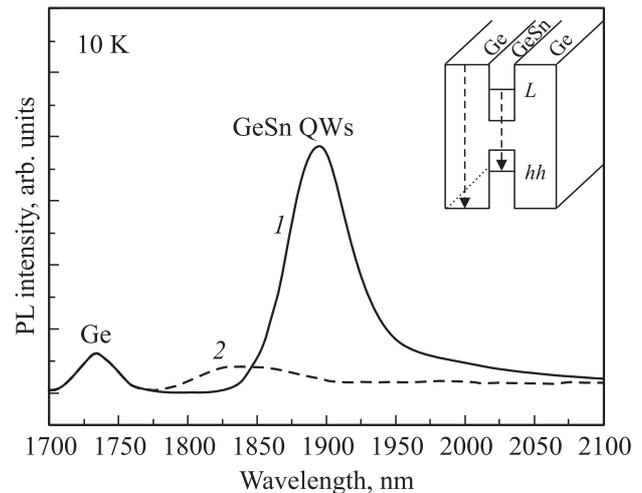


Рис. 2. Спектры ФЛ структур, изображенных на рис. 1, *a* (спектр 1, сплошная линия) и на рис. 2, *b* (спектр 2, пунктирная линия), измерены при 10 К и плотности мощности возбуждения 20 Вт/см^2 . На вставке изображена схема излучательных переходов (пунктирные стрелки), которые соответствуют максимумам спектра ФЛ.

подзоной тяжелых дырок (*HH*) в GeSn, отщепленной вследствие упругих напряжений. На вставке к рис. 2 изображена схема наблюдаемых переходов. Полуширина пика GeSn в структурах 1 и 2 составляет 24 и 33 мэВ соответственно. При этом пик GeSn во второй структуре уширен в сторону меньших энергий фотона. Последний факт может свидетельствовать о неоднородностях толщины квантовой ямы и, в частности, о появлении Sn-обогащенных кластеров.

Для оценки параметра нелинейности *L*-долины (b_L) в $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ было проведено моделирование положений краев *L*, Γ , *HH* подзон в псевдоморфно-напряженных структурах $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}(001)$ по методу Van de Walle [12]. При моделировании практически все параметры для соединения GeSn получались линейной интерполяцией (по Вегарду) между соответствующими параметрами Ge и $\alpha\text{-Sn}$, взятыми из справочника [13]. Исключение составляли зависимости для Γ , *L*-долин в ненапряженном $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, а также зависимость постоянной решетки a_{GeSn} от состава ненапряженного соединения $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Как было показано ранее [14], зависимость постоянной решетки соединения GeSn от состава также удовлетворяет уравнению (1). При этом экспериментально измеренный параметр нелинейности постоянной решетки составляет величину $b_{a_{\text{GeSn}}} = -0.0166 \text{ нм}$. Для Γ -долины параметр нелинейности при 10 К, как указывалось выше, был экспериментально установлен и равен 2.61 эВ [9].

Для *L*-долины параметр нелинейности выбирался исходя из следующих соображений. В эксперименте нами установлены энергии переходов между основными состояниями тяжелых электронов и тяжелых дырок в псевдоморфных квантовых ямах GeSn, которые соответ-

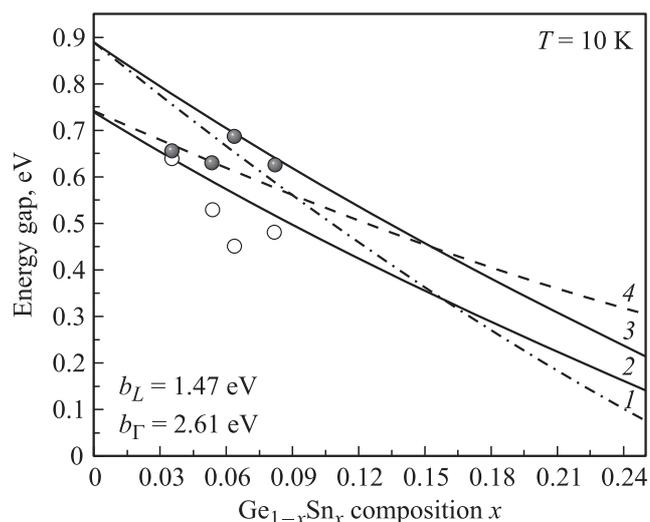


Рис. 3. Диаграмма хода краев зон в $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ при 10 К. За нуль энергии принято положение валентной зоны в ненапряженном Ge. Кривые соответствуют: 1) прямым переходам $\Gamma_c-\Gamma_v$ в ненапряженном $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$; 2) непрямым переходам L_c-HH в псевдоморфном $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}(001)$; 3) прямым переходам Γ_c-HH в псевдоморфном $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}(001)$; и 4) непрямым переходам $L_c-\Gamma_v$ в ненапряженном $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Сплошные кружки обозначают положения максимумов в спектрах ФЛ, соответствующих переходам в слое GeSn. Полые кружки обозначают смоделированную на основе экспериментальных данных энергию запрещенной зоны L_c-HH в напряженных структурах GeSn.

ствали длинноволновым максимумам в спектрах ФЛ. Соответственно энергия запрещенной зоны ($L-HH$) может быть оценена как энергия максимума ФЛ спектра за вычетом энергий размерного квантования L -электронов и тяжелых дырок (HH).

На рис. 3 сплошными кружками отмечены максимумы спектров ФЛ, соответствующие переходам в GeSn. Полыми кружками обозначена энергия запрещенной зоны ($L-HH$) в $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, полученная из спектра ФЛ вычитанием энергий размерного квантования электронов и дырок. Ожидалось, что установленные таким образом энергии запрещенной зоны будут лежать на кривой $L-HH$ (кривая 2) при подходящем выборе параметра нелинейности для L -долины. В нашем случае, однако, не удалось установить единственную величину параметра нелинейности по этому принципу. Возможными причинами являются: 1) погрешности в определении структурных параметров; 2) возможный экситонный характер рекомбинации; 3) наличие неоднородностей квантовых ям, существенно влияющих на положение максимума спектра ФЛ; 4) зависимость эффективных масс электронов и дырок от упругих напряжений.

Тем не менее, используя экспериментальные данные для образца 1 с „широкой“ однородной квантовой ямой, мы оценили нижнюю границу параметра нелинейности L -долины $b_L \geq 1.47$ эВ (при температуре $T = 10$ К).

Отметим, что эта величина больше каждой из подобных величин, установленных на основании вычислений. Несмотря на это, данный параметр меньше такового для Γ -долины, что позволяет ожидать перехода непрямо-прямая запрещенная зона в ненапряженном GeSn при концентрации олова около 9% и $T = 10$ К. Этому переходу соответствует точка пересечения кривых 1 ($L_c-\Gamma_v$) и 4 ($\Gamma_c-\Gamma_v$) на рис. 3. В случае псевдоморфного перехода GeSn непрямо-прямая запрещенная зона при концентрациях олова менее 30% не ожидается. Кривые 2 и 3 на рис. 3 в этом диапазоне концентраций не пересекаются.

4. Заключение

В заключение отметим, что использование чувствительного к непрямым переходам метода спектроскопии фотолюминесценции может позволить более точно определить параметр нелинейности для L -долины GeSn при учете большего количества факторов при моделировании, выборе образцов с однородными квантовыми ямами, а также более точно определить структурные параметры.

Авторы выражают благодарность J. Schilling за плодотворные обсуждения и критические замечания, а также S. Hopfe и A. Frommfield за помощь в подготовке образцов. А.А. Тонких благодарит фонд BMBF.

Список литературы

- [1] L. Pavesi. Proc. SPIE 4997, Photonics Packaging and Integration III, 206 (2003).
- [2] X. Liu, R.M. Osgood, jr, Y.A. Vlasov, W.M.J. Green. Nature Phot., 4, 557 (2010).
- [3] R.F.C. Farrow, D.S. Robertson, G.M. Williams, A.G. Cullis, G.R. Jones, L.M. Young, P.N.J. Dennis. J. Cryst. Growth, 54, 507 (1981).
- [4] R. Chen, H. Lin, Y. Huo, C. Hitzman, T.I. Kamins, J.S. Harris. Appl.Phys.Lett., 99, 181 125 (2011).
- [5] J. Kouvetakis, J. Menendez, A.V.G. Chizmeshya. Ann. Rev. Mater. Res., 36, 497 (2006).
- [6] I.S. Yu, T.H. Wu, K.Y. Wu, H.H. Cheng, V.I. Mashanov, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, X.S. Wu. AIP Adv., 1, 042 118 (2011).
- [7] P. Lawaetz. Phys. Rev. B, 4, 3460 (1971).
- [8] C.F. Lavine, A.W. Ewald. J. Phys. Chem. Sol., 32, 1121 (1971).
- [9] V.R. D’Costa, C.S. Cook, A.G. Birdwell, C.L. Littler, M. Canonico, S. Zollner, J. Kouvetakis, J. Menendez. Phys. Rev. B, 73, 125 207 (2006).
- [10] G. Sun, R.A. Soref, H.H. Cheng. J. Appl. Phys., 108, 033 107 (2010).
- [11] W.-J. Yin, X.-G. Gong, S.-H. Wie. Phys. Rev. B, 78, 161 203R (2008).
- [12] C.G. Van de Walle. Phys.Rev. B, 39, 1871 (1989).
- [13] O. Madelung, M. Schultz, H. Weiss. Physics of Group IV Elements and III-V Compounds., 1st edn (N.Y., Springer Verlag, 1982) v. 17a.
- [14] P. Aella, C. Cook, J. Tolle, S. Zollner, A.V.G. Chizmeshya, J. Kouvetakis. Appl. Phys. Lett., 84, 888 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

Pseudomorphic Heterostructures GeSn/Ge(001)

A.A. Tonkikh^{*,+}, V.G. Talalaev[•], P. Werner^{*}

^{*} Max Planck Institute of Microstructure Physics,
06120 Halle, Germany

⁺ Institute for Physics of Microstructures
Russian Academy of Sciences,

603950 Nizhniy Novgorod, Russia

[•] Martin Luther University Halle-Wittenberg, ZIK
SiLi-nano,
06120 Halle, Germany

Abstract We report on fully strained GeSn heterostructures grown on Ge(001) wafers using molecular beam epitaxy. These GeSn layers have no crystal defects revealing cubic crystallographic structure as confirmed by high-resolution transmission electron microscopy. Photoluminescence spectroscopy has found interband radiative recombination within GeSn quantum wells attributed to indirect in momentum space L - HH transitions. Our experimental data together with a band gap modeling based on the model-solid theory allows estimation of lower limit of the bowing parameter for indirect band gap, $b_L \geq 1.47$ eV.