

Исследование оптических свойств структур со сверхплотными массивами квантовых точек Ge в матрице Si

© А.Г. Макаров[¶], Н.Н. Леденцов, А.Ф. Цацульников, Г.Э. Цырлин, В.А. Егоров,
В.М. Устинов, Н.Д. Захаров*, Р. Werner*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Max-Planck Institute of Microstructure Physics,
Halle/Saale, Germany

(Получена 10 июня 2002 г. Принята к печати 14 июня 2002 г.)

Исследовались структурные и оптические свойства сверхтонких внедрений Ge в матрице кремния. Просвечивающая электронная микроскопия указывает на спонтанное формирование массива дискообразных квантовых точек малого латерального размера (3–10 нм) в диапазоне номинальных толщин вставок Ge от субмонослойных до близких к критическим для перехода к трехмерному росту по механизму Странского–Крастанова. Оптические исследования показывают, что такие структуры являются структурами первого рода из-за сильного вклада кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, пересиливающего отталкивающий потенциал для электрона, существующий в зоне проводимости Ge. Малый латеральный размер квантовых точек снимает запрет на непрямую рекомбинацию в обратном k -пространстве. С другой стороны, высокая поверхностная плотность квантовых точек (10^{12} – 10^{13} см⁻²) и возможность их складирования с использованием сверхтонких разделяющих прослоек Si позволяет получать сверхвысокую объемную плотность квантовых точек (до 10^{19} см⁻³), необходимую для получения достаточного модалного усиления для реализации стимулированного излучения в Si. Образец со складированными квантовыми точками, полученными 0.7 нм внедрениями, показал сверхлинейный рост интенсивности фотолюминесценции, сопровождающийся сужением линии фотолюминесценции. Легирование Si–Ge-структур донорной примесью позволяет кардинально увеличить интенсивность фотолюминесценции при высоких температурах наблюдения, препятствуя обеднению активной области слаболокализованными электронами.

1. Введение

Наноструктуры на основе Si/Ge привлекают к себе неослабевающее внимание ввиду больших успехов в создании новых перспективных приборов на основе квантово-размерных наногетероструктур [1]. Следует отметить успехи в создании транзисторов, фотоприемников и излучателей на основе внутривозонных переходов в квантовых ямах. Вместе с тем многочисленные попытки создания эффективных светоизлучающих элементов на межзонных переходах в квантовых ямах в этой системе оказались безуспешными. При этом эффективные светоизлучающие устройства на основе Si/Ge, особенно лазеры, потенциально могли бы обеспечить наиболее прямую интеграцию кремниевой технологии с оптоэлектронными системами передачи данных как в пределах кремниевой интегральной схемы, так и в телекоммуникационных приложениях.

Ранее было показано, что использование Si/SiGe квантовых ям (КЯ) не приводит к заметному снижению времени излучательной рекомбинации [2]. Кроме того, ввиду особенности зонной структуры и характера напряжений в когерентных Si–Ge КЯ гетеропереход Si–Ge является гетеропереходом второго рода [3], и перекрытие волновых функций электрона и дырки уменьшено не только в k , но и в реальном пространстве. Пространственное разделение электронов и дырок на гетерогранице приводит к характерному коротковолновому

сдвигу линии фотолюминесценции (ФЛ) с увеличением плотности возбуждения, характерному для квантовых ям второго рода [2,3].

В последние годы активно велись работы по использованию SiGe и GeSiC/Si трехмерных квантовых точек, получаемых методом роста Странского–Крастанова (СК) на поверхности Si [4] с целью увеличения эффективности ФЛ. Большой размер СК квантовых точек наряду с высоким составом по Ge приводит, однако, к еще более сильному пространственному разделению волновых функций дырки, локализованной в Ge КТ, и электрона, локализованного в матрице Si. В структурах также наблюдается сильный коротковолновый сдвиг люминесценции от СК КТ с накачкой, характерный для КТ второго рода [5]. Сравнительно большой размер КТ ($\gtrsim 10$ нм) приводит к необходимости использовать относительно толстые (~ 10 нм) разделительные слои Si. Поверхностная плотность СК КТ находится на уровне 10^9 – 10^{10} см⁻² и максимальная объемная плотность СК КТ также очень мала (10^{15} – 10^{16} см⁻³). Такая низкая плотность является проблемой для достижения лазерной генерации даже для прямозонных КТ в системе InAs–GaAs [6]. Кроме того, структура зон в k -пространстве Si изменяется слабо, так как характерный размер локализации дырки в реальном пространстве существенно превышает боровский радиус для дырки.

Следует отметить, что имеется другой класс квантовых точек, получаемых сверхтонкими [7,8], например субмонослойными, включениями узкозонного материала

[¶] E-mail: makarov@mail.ioffe.ru

в широкозонную матрицу [9]. Характерный латеральный размер таких КТ существенно меньше, а плотность существенно выше, чем в случае СК квантовых точек [9]. Возможность плотного складирования таких КТ позволяет реализовать сверхвысокие коэффициенты модального усиления (на уровне 10^4 – 10^5 см⁻¹) в широкозонных прямозонных материалах с малым характерным боровским радиусом экситона [9].

Для системы Si–Ge реализация подобных КТ, если таковые можно получить, позволит решить все основные проблемы для применений в оптоэлектронике. Во-первых, малый латеральный размер КТ (3–5 нм) эффективно снимает запрет по правилам отбора по импульсу для излучательной рекомбинации с электронами из непрямого минимума зоны проводимости. С другой стороны, мощность отталкивающего потенциала в зоне проводимости оказывается мала, что позволяет реализовать локализацию электрона и дырки в одной и той же пространственной области [10].

Как уже было показано, для случая сверхтонких слоев второго типа эффективную локализацию электрона на дырке можно получить даже на основе гетероструктур второго типа с большой величиной потенциального барьера в зоне проводимости [10], так как кулоновское притяжение электрона при определенной малой толщине барьера пересиливает его отталкивающее воздействие. Действительно, для сверхузких Ge-внедрений в матрице Si коротковолновый сдвиг линии ФЛ с накачкой отсутствует [2]. Использование сверхмалых КТ дополнительно облегчает задачу локализации электрона по сравнению со случаем КЯ, так как мощность барьера в латеральном направлении ослабевает.

В данной работе мы предлагаем использовать сверхмалые КТ, получаемые осаждением слоев Ge толщиной меньше критической, необходимой для перехода к трехмерному росту по механизму СК для применений в оптоэлектронике. Мы показываем, что при определенных условиях осаждения действительно образуются сверхплотные массивы квантовых точек, в которых формируется с учетом кулоновского эффекта как прямая структура зон в реальном пространстве, так и максимальная делокализация волновой функции дырки в k -пространстве, что облегчает излучательную рекомбинацию. Наконец, в таких структурах может быть получена сверхвысокая плотность КТ для реализации достаточного усиления для осуществления лазерной генерации. Плотные массивы КТ могут быть плотно складированы вдоль оси роста, что также является еще одним ключевым преимуществом для реализации достаточно высокого коэффициента усиления.

В работе также показано, что легирование структур сурьмой позволяет подавить эффект обеднения активной среды электронами и значительно увеличить эффективность излучающей рекомбинации. В работе обсуждается возможность получения стимулированного излучения на основе структур Si–Ge.

2. Эксперимент

Исследованные образцы представляли собой периодические внедрения Ge в матрице Si, осажденные на буферном слое Si толщиной 100 нм, выращенном при температуре подложки 600°C методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Были выращены сверхрешетки двух типов. Одни состояли из 20 слоев субмонослойных внедрений Ge разной толщины, разделенных прослойками Si толщиной 4–5 нм, эффективная толщина слоев Ge в структурах изменялась от 0.07 до 0.14 нм. Другие сверхрешетки, состоящие из 10 периодов, включали в себя 0.5–0.7 нм слои Ge, разделенные 11 нм прослойками Si. Эти прослойки состоят из 9 нм нелегированного Si и 2 нм Si, легированного атомами Sb с концентрацией $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ в центре разделяющего кремниевого слоя. Температура роста нелегированных сверхрешеток составляла 750°C, легированных — 700°C. Для предотвращения сегрегации Sb спейсеры были выращены при 600°C. Скорость роста для Si и для Ge была 0.05 и 0.005 нм/с соответственно. Полное давление паров в МПЭ камере во время роста было не хуже $5 \cdot 10^{-9}$ Торр. Процесс роста контролировался с помощью регистрации картины дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Начальная реконструкция кремниевой поверхности (2×2) сохранялась в течение всего роста, и наблюдалось лишь незначительное утолщение основных рефлексов вне зависимости от температуры роста. Таким образом, даже на верхних слоях формирования заметных концентраций трехмерных островков по механизму СК не происходило. Исследования просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) проводились на микроскопе JEM 4010 с ускоряющим напряжением 400 кВ. Фотолюминесценция возбуждалась аргоновым лазером ($\lambda = 514.5$ нм) и детектировалась охлаждаемым Ge-фотодиодом.

3. Результаты

На рис. 1, *a* приведено изображение ПЭМ поперечного сечения структуры, содержащей субмонослойные внедрения Ge с эффективной толщиной 0.07 нм, выращенного при температуре подложки 650°C. Толщина прослоек Si между внедрениями Ge составляет 4.4 нм. Для анализа распределения атомов Ge в каждом слое необходимо использование специального цифрового анализа изображения, полученного с помощью ПЭМ высокого разрешения. Из анализа изображений следует, что включения Ge представляют не протяженный слой, а наблюдается высокая концентрация нанодоменных образований размером 3–5 нм с поверхностной плотностью $\approx 5 \cdot 10^{11}$ см⁻² [11,12]. Кроме того, наблюдается локальное формирование трехмерных островков с характерным размером порядка 10 нм. В случае внедрений Ge порядка или более одного монослоя характерный латеральный размер нанодомена составлял 7–10 нм.

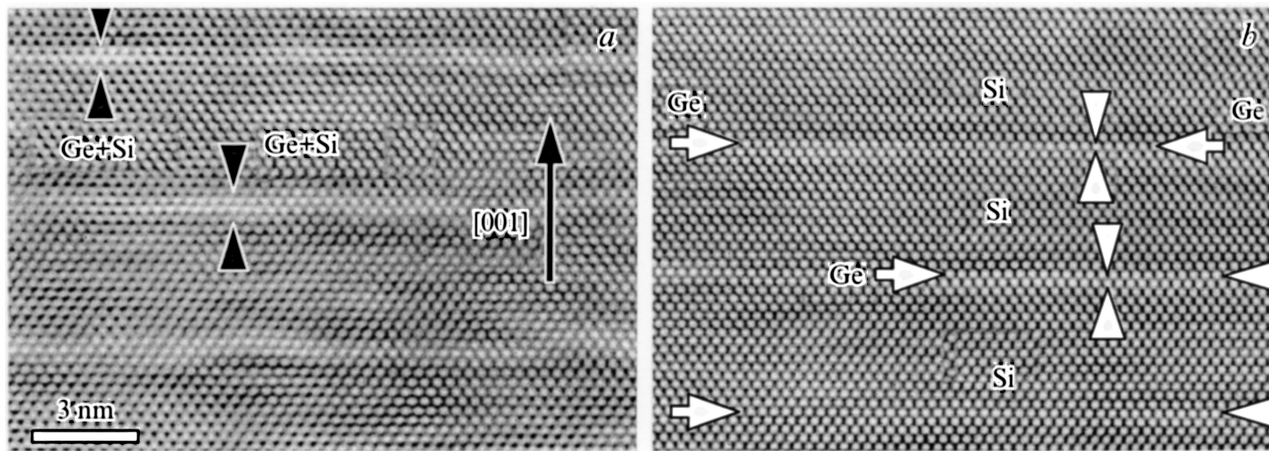


Рис. 1. Изображения поперечного сечения структуры, содержащей: *a* — Ge субмонослойные (0.07 нм) и *b* — монослойные (0.136 нм) внедрения в матрице Si, полученные просвечивающей электронной микроскопией.

На рис. 2 схематически представлена зонная диаграмма исследованных структур. В системе Si-Ge включения Ge формируют потенциальные ямы в валентной зоне и потенциальные барьеры в зоне проводимости. В случае многослойных структур в зоне проводимости Si формируются минизоны. При этом волновая функция электрона имеет минимум в области включений Ge. В случае появления в Si-матрице неравновесных дырок, захватывающихся в потенциальные ямы Ge, возникает дополнительный кулоновский потенциал, притягивающий электрон к дырке. Так как кулоновская энергия в Si достаточно велика (14.7 мэВ), а барьер в зоне проводимости сравнительно невелик (< 100 мэВ [3]), электрон может эффективно локализоваться в области Ge на кулоновском потенциале дырки, как это было показано в общем случае для сверхузких квантовых ям второго типа.

На рис. 3 приведены типичные спектры ФЛ образца с субмонослойным (0.1 нм) включением Ge в матрицу Si. В спектре наблюдаются линии ФЛ, обусловленные акустическими и оптическими фононами матрицы Si, а также линии ФЛ от включений Ge (Ge^{NP} , Ge^{TO} и Ge^{TO-O}) с максимумами при 1.121, 1.064 и 1.004 эВ соответственно.

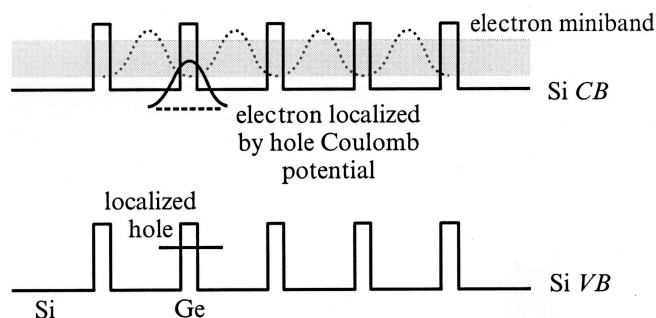


Рис. 2. Схематическое изображение зонной диаграммы многослойной структуры с включениями Ge в матрицу Si.

Интересным отличием субмонослойных внедрений Ge является длинноволновый сдвиг линий ФЛ, обусловленных Ge КТ с увеличением плотности возбуждения. При

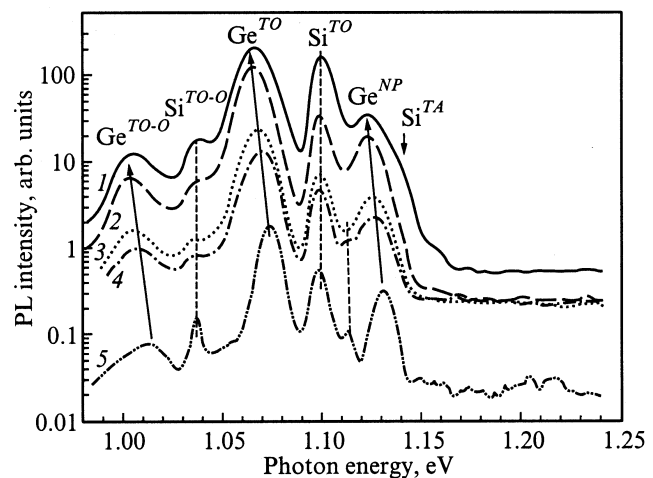


Рис. 3. Зависимость линии ФЛ от накачки для структуры с субмонослойными КТ при 15 К (Ge, 0.74 монослоя). Обратите внимание на длинноволновый сдвиг линии с увеличением плотности возбуждения, Вт/см²: 1 — 1000, 2 — 150, 3 — 50, 4 — 25, 5 — 15.

этом линия бесфононной ФЛ при малых плотностях возбуждения находится при энергии, близкой к ожидаемой из зависимости энергии ФЛ от толщины внедрения Ge, полученной другими авторами [13]. В структурах с толщиной внедрения Ge, несколько большей одного монослоя, никакого сдвига с накачкой не наблюдалось как было также отмечено ранее [2]. Отсутствие сдвига свидетельствует об отсутствии пространственного разделения между электронами и дырками и подтверждает модель квантовой точки первого типа. Сдвиг в длинноволновую сторону, наблюдаемый с ростом плотности

возбуждения в случае субмонослойных внедрений, по всей видимости, связан с формированием многоэкситонных комплексов, ассоциированных с КТ, что еще раз подчеркивает возрастающую роль кулоновского притяжения между электронами и дырками в случае ослабления отталкивающей роли потенциального барьера Ge в зоне проводимости Si.

Характерной особенностью спектров ФЛ структур Si-Ge является быстрое гашение ФЛ с температурой. Данная особенность, по нашему мнению, связана с тепловым выбросом слабо локализованных электронов и их последующей безызлучательной рекомбинацией на поверхности и в объеме подложки Si. Даже сравнительно слабое легирование активной области структуры донорной примесью (средняя концентрация $\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$), позволяющее создать умеренную концентрацию равновесных электронов, позволяет резко усилить интенсивность ФЛ и сделать ее наблюдаемой вплоть до комнатной температуры. На рис. 4 представлена температурная зависимость спектров ФЛ от температуры. Очевидным является более медленный длинноволновый сдвиг линии ФЛ Ge по сравнению с линиями ФЛ Si. Данный факт, наблюдающийся во всех образцах (субмонослойные внедрения, монослойные внедрения, легированные, нелегированные), а также отсутствие коротковолново-

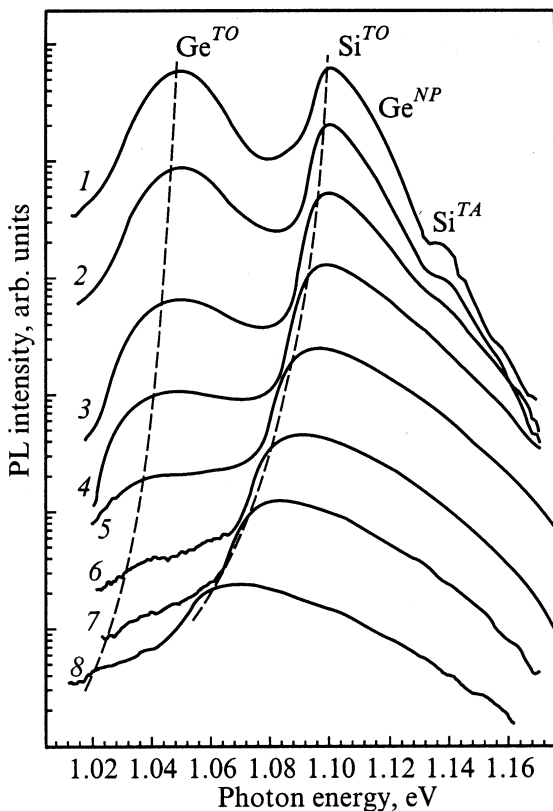


Рис. 4. Зависимость спектров ФЛ структур Ge-Si, легированных донорной примесью Sb, от температуры наблюдения, К: 1 — 18, 2 — 50, 3 — 130, 4 — 170, 5 — 210, 6 — 230, 7 — 250, 8 — 300. 3.7 монослоя Ge, 50 Вт/см².

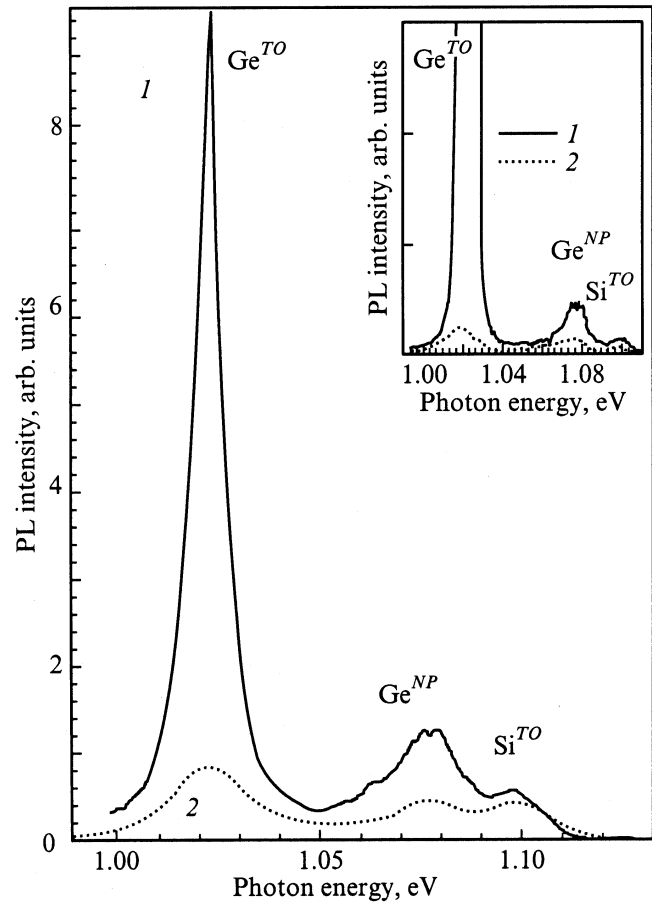


Рис. 5. Зависимость спектров ФЛ структур Si-Ge, легированных донорной примесью Sb, от температуры наблюдения, К: 1 — 30 К, 2 — 60 К. На врезке: спектры ФЛ структур Si-Ge, легированных донорной примесью, при температуре 15 К, 5.1 монослоя Ge. Плотность возбуждения, Вт/см²: 1 — 432, 2 — 186.

го сдвига с ростом плотности возбуждения, видимо, свидетельствуют о тепловом заселении электронов минизоны электронов в кремнии с ростом температуры. Для противодействия этому эффекту необходимо резкое увеличение уровня легирования донорной примесью вплоть до вырождения.

Высокая интенсивность и температурная стабильность ФЛ в легированных образцах с квантовыми точками Si-Ge позволила нам пронаблюдать сужение линии ФЛ при понижении температуры наблюдения при высоких плотностях возбуждения или при увеличении плотности возбуждения при фиксированной температуре (рис. 5). Сужение линии ФЛ сопровождается резким ростом интегральной интенсивности ФЛ. Эффект наблюдается в вертикальном направлении и только в образцах с полированной задней поверхностью. Он может свидетельствовать о реализации стимулированного излучения в вертикальном резонаторе Si с активной областью на основе складированных плотных массивов Ge квантовых точек.

4. Заключение

В заключение, мы исследовали структурные и люминесцентные свойства структур с плотными массивами Ge точек высокой плотности. Из наших исследований следует, что такие структуры представляют собой массивы КТ первого типа. Легирование КТ позволяет получить высокую интенсивность ФЛ при повышенных температурах и реализовать сверхлинейный рост интенсивности ФЛ с увеличением плотности возбуждения, что может свидетельствовать о реализации стимулированного излучения в Si–Ge гетероструктурах. Использование сверхплотных массивов Ge–Si КТ малого размера, сильно легированных донорной примесью, по-видимому, позволит в близком будущем реализовать лазерную генерацию в Si–Ge структурах при комнатной температуре.

Список литературы

- [1] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov. *Quantum Dot Heterostructures* (Wiley, N.Y., 1998).
- [2] L.C. Lenchyshyn, M.L.W. Thewalt, D.C. Houghton, J.-P. Noel, N.L. Rowell, J.C. Sturn, X. Xiao. *Phys. Rev. B*, **47**, 16 655 (1993).
- [3] T. Baier, U. Mantz, K. Thonke, R. Sauer, F. Schäffler, H.J. Herzog. *Proc. 22nd Int Conf. on the Phys. Semicond.* (Vancouver, 1994), ed. by D.J. Lockwood (World Scientific, Singapore, 1995) v. 2. p. 1568.
- [4] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. *ФТП*, **34**, 1281 (2000).
- [5] M.W. Dashiell, U. Denker, C. Müller, G. Costantini, C. Manzano, K. Kern, O.G. Schmidt. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1279 (2002).
- [6] N.N. Ledentsov, M. Grundmann, F. Heinrichsdorff, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, M.V. Maximov, Zh.I. Alferov, J.A. Lott. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, **6**, 439 (2000).
- [7] N.N. Ledentsov, I.L. Krestnikov, M.V. Maximov, S.V. Ivanov, S.L. Sorokin, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, D. Bimberg, C.M. Sotomayor Torres. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1343 (1996).
- [8] N.N. Ledentsov, I.L. Krestnikov, M.V. Maximov, S.V. Ivanov, S.L. Sorokin, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, D. Bimberg, C.M. Sotomayor Torres. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2766 (1997).
- [9] I.L. Krestnikov, N.N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg. *Phys. St. Sol. (a)*, **183**, 207 (2001).
- [10] N.N. Ledentsov, J. Böhrer, M. Beer, F. Heinrichsdorff, M. Grundmann, D. Bimberg, S.V. Ivanov, B.Ya. Meltser, I.N. Yassievich, N.N. Faleev, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov. *Phys. Rev. B*, **52**, 14 058 (1995).
- [11] N.D. Zakharov, P. Werner, U. Gösele, G. Gerth, G. Cirlin, V.A. Egorov, B.V. Volovik. *Mater. Sci. Engen. B*, **87**, 92 (2001).
- [12] N.D. Zakharov, G.E. Cirlin, P. Werner, U. Goesle, G. Gerth, B.V. Volovik, N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov. In: *Proc. 9th Int. Symp. „Nanostructures: physics and technology 2001“* (St. Petersburg, 2001) p. 21.
- [13] L.P. Rokinson, D.C. Tsui, J.L. Benton, Y.-H. Xie. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2413 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

Investigation of optical properties of structures with ultradenses arrays of Ge quantum dots in a Si matrix

A.G. Makarov, N.N. Ledentsov, A.F. Tsatsul'nikov, G.E. Cirlin, V.A. Egorov, V.M. Ustinov, N.D. Zakharov*, P. Werner*

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Max-Planck Institute of Microstructure Physics,
Halle/Saale, Germany

Abstract Structural and optical properties of an ultrathin Ge insertion in a silicon matrix have been investigated. Transmission electron microscopy reveals spontaneous formation of a massive array of disk-like quantum dots having nanoscale lateral sizes (3–10 nm) for nominal Ge deposit thicknesses: from submonolayer ones to those only slightly thinner than those corresponding to the transition to the three-dimensional growth in the Stranski–Krastanov mode. Optical study shows that these structures have a I-type band alignment due to a strong contribution of the Coulomb interaction between the localized hole and an electron. Small lateral sizes of the quantum dots cancel the selection rule prohibiting the probability of the radiative recombination in an inverse k -space. High surface density of the quantum dots (10^{12} – 10^{13} cm $^{-2}$) and probability of their storing with ultrathin Si spacers makes it possible to obtain the highest volume quantum dot density (as high as 10^{19} cm $^{-3}$), which is necessary for realization of the stimulated emission in Si. A sample with stacked quantum dots that were formed by 0.7 nm thick Ge interstitials demonstrated a superlinear growth of the photoluminescence intensity accompanied by a simultaneous narrowing the photoluminescence emission line. Doping Si–Ge structures with the donor impurity permitted us to suppress depletion of the active region with weakly localized electrons.