

## **КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЕВЫЕ ПРИБОРНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОПТОЭЛЕКТРОНИКЕ**

*Мудрый А.В.<sup>1</sup>, Мофиднахаи Ф.<sup>1</sup>, Короткий А.В.<sup>1</sup>, Двуреченский А.В.<sup>2</sup>, Смагина Ж.В.<sup>2</sup>,  
Володин В.А.<sup>2</sup>, Новиков П.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,  
г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,  
г. Новосибирск, Россия

*Исследовано влияние технологических параметров (температура подложки, количество слоев Ge, ионная обработка) на оптические свойства Si/Ge наноструктур с квантовыми точками Ge. В спектрах комбинационного рассеяния света Si/Ge наноструктур наблюдались линии, связанные с Si-Si, Ge-Ge и Si-Ge колебательными модами. Обработка Si/Ge наноструктур в плазме водорода приводит к изменению спектральной формы и значительному увеличению интенсивности полосы люминесценции в области энергии 0,8 эВ, связанной с излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда (электронов, дырок) на квантовых точках Ge, что важно для повышения квантового выхода люминесценции приборных структур, создаваемых на основе нанослоев Si и квантовых точек Ge. (E-mail: mudryi@physics.by)*

**Ключевые слова:** Si/Ge наноструктуры, квантовые точки Ge, комбинационное рассеяние света, люминесценция, внутренние напряжения.

### **Введение**

Многочисленные исследования физических свойств кремния, структур и приборов, созданных на его основе (диоды, транзисторы, тиристоры, интегральные микросхемы, фотодиоды и т.д.), показали, что в ближайшем обозримом будущем кремний будет базовым и основным материалом полупроводниковой микроэлектроники [1]. Однако кремний имеет непрямозонную структуру электронного спектра и, как следствие, низкую эффективность излучательной рекомбинации и его использование в оптоэлектронике ограничено. Поэтому на современном этапе развития полупроводниковой оптоэлектроники на основе кремния разрабатываются различные подходы по повышению эффективности люминесценции материала. Одним из перспективных способов, считается создание Si/Ge наноструктур с квантовыми точками (КТ) Ge, обладающих повышенной вероятностью излучательных переходов в системе Si-КТ Ge [2–7]. При этом важным является создание наноструктур Si/Ge с возможно-

стью контролируемого управления их оптическими свойствами за счет изменения размеров и плотности КТ Ge. Установлено, что эффективным способом модификации электронных свойств наноструктур Si/Ge с КТ Ge является температура эпитаксии и скорость роста наноразмерных эпитаксиальных слоев германия. Важным фактором является также наличие внутренних напряжений на границах раздела гетерослоев Si-Ge. Регулирование величины внутренних напряжений может быть реализовано путем создания буферных слоев Si различной толщины на подложках Si или введением активаторов (примесных атомов) как центров зарождения наноразмерных КТ Ge. В ряде случаев исследователи использовали ионные пучки как способ стимуляции роста наноструктур Ge [6]. В данной работе приведены новые данные по исследованию влияния нескольких технологических факторов, таких как: температура роста нанослоев Si и Ge, количество слоев КТ Ge, обработка структур в плазме водорода при температуре ~ 200°C на оптические свойства наноструктур Si-Ge с КТ Ge.

## Методика измерений и технология создания наноструктур

Исследовались наноструктуры Si/Ge, выращенные с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках Si с ориентацией (001) и толщиной  $\sim 300$  мкм, обладающих *p*-типом проводимости (легирование бором) с удельным сопротивлением  $\sim 50$  Ом·см. Наноструктуры Si/Ge создавались в условиях сверхвысокого вакуума на установке Riber-SIVA21 в Институте физики полупроводников СО РАН [4, 5]. Для уменьшения влияния внутренних напряжений в Si/Ge нанослоях на подложках монокристаллического Si методом МЛЭ создавался эпитаксиальный слой Si с толщиной  $\sim 500$  Å при температуре роста  $750$  °С. Перед гомоэпитаксией буферных слоев подложка Si проходила полный цикл химической обработки, и после помещения подложек в установку МЛЭ проводилась очистка поверхности путем сгона окисла Si при  $T = 720$  °С. Буферный слой кремния толщиной  $500$  Å выращивался при температуре  $750$  °С. Исследовались наноструктуры Si/Ge, содержащие 1, 6 и 12 слоев квантовых точек Ge. Рост слоев Ge с толщиной  $8,48$  Å проводился при температуре  $300$  °С. Разделяющие нанослои Si имели толщину  $50$  Å и создавались при постепенном подъеме температуры от  $300$  до  $500$  °С, кроме 6-го и 12-го слоев. Закрывающие слои Si (6-й и 12-й слои) имели толщину  $500$  Å. Созданные наноструктуры Si/Ge с 6 чередующимися слоями подвергались термической обработке при температуре  $T \sim 200$  °С в плазме  $H_2$ -водорода в течение 45 мин при мощности воздействия  $P \sim 70$  Вт.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались при комнатной температуре, для возбуждения использовалась линия  $Ag^+$  лазера с длиной волны  $514,5$  нм. Использовался спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства компании Horiba Jobin Yvon. Спектральное разрешение составляло значение не хуже  $1,5$   $cm^{-1}$ . В качестве детектора использовалась кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Применялась приставка для микроскопических исследований КРС на базе оптического конфокального микроскопа «Olympus». Мощность лазерного пучка, доходящего до образца, составляла  $4\text{--}5$  мВт. Для избежания нагрева структур под лазерным пучком образец поме-

щался чуть ниже фокуса и размер пятна составлял  $6\text{--}8$  мкм. Использовалась геометрия обратного рассеяния, вектор поляризации падающего излучения был направлен вдоль кристаллографического направления  $\langle 100 \rangle$  структур, рассеянный свет регистрировался в поляризации  $\langle 010 \rangle$  [5].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались с использованием оптического криостата при непосредственном погружении исследуемых образцов в жидкий гелий и их охлаждении до  $4,2$  К. Генерация неравновесных носителей заряда в Si/Ge наноструктурах осуществлялась с использованием YAG:Nd лазера с диодной накачкой, работающего на длине волны  $532$  нм (вторая гармоника) мощностью до  $200$  мВт и диаметром светового пучка до  $1$   $mm^2$ . Излучение, испускаемое образцами, перефокусировалось на входную щель монохроматора сферическим зеркалом с фокусным расстоянием зеркального объектива  $f \sim 15$  см. Спектральный состав излучения анализировался дифракционным монохроматором МДР-23 с фокусным расстоянием зеркального объектива  $f \sim 60$  см, оснащенный дифракционной решеткой  $600$  штрх/мм (дисперсия  $26$  Å/мм). Выходящий из монохроматора разложенный свет детектировался InGaAs *p-i-n* фотодиодом (фирма «Hamamatsu», Япония), сигнал с которого поступал на низкочастотный усилитель (частота  $20$  Гц) и в дальнейшем на синхронный фазовый детектор. В последующем постоянный сигнал обрабатывался аналого-цифровым преобразователем и поступал на компьютер для автоматической записи спектров.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунках 1 и 2 представлены спектры КРС, зарегистрированные в спектральной области  $200\text{--}550$   $cm^{-1}$  при комнатной температуре для монокристаллического Si и Si/Ge наноструктур с различным количеством слоев германия, как указано в таблице 1. Для всех образцов с квантовыми точками Ge, в спектрах КРС наблюдаются относительно узкие линии в области частот колебаний связей Ge-Ge ( $\sim 304\text{--}312,2$   $cm^{-1}$ ), связей Si-Ge ( $\sim 391,2\text{--}417,6$   $cm^{-1}$ ) и связей Si-Si ( $> 450$   $cm^{-1}$ ). Для сравнения на рисунках 1 и 2 ниже каждого спектра Si/Ge наноструктур приведены спектры монокристаллической подложки Si (001), зарегистрированные

в тех же условиях. В спектрах Si подложек видна слабоинтенсивная линия в области  $300\text{ см}^{-1}$ , обусловленная двухфононным рассеянием на поперечных акустических (ТА) фононах в Si. Существование этой особенности от подложки Si, согласно сложившимся представлениям, приводит к определенным трудностям при анализе спектров КРС квантовых точек Ge в Si [5, 8]. Вместе с тем из спектров КРС отчетливо видно, что оптический сигнал в спектральной области  $\sim 300\text{ см}^{-1}$  от образцов, содержащих даже один слой Ge, значительно интенсивнее сигнала от подложки Si (рисунок 2). Известно, что спектральное положение линий КРС от связей Ge-Ge в объемном монокристаллическом германии составляет  $\sim 300\text{--}302\text{ см}^{-1}$  [5, 8]. Для большинства исследованных нами Si/Ge наноструктур спектральное положение линии КРС, обусловленной связями Ge-Ge, варьировалось в пределах от  $304$  до  $312,2\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о существовании значи-

тельных внутренних напряжений в гетероструктурах Si/Ge. Кроме этого, на спектральное положение линии в области  $304\text{--}312,2\text{ см}^{-1}$ , связанной с рассеянием на оптических колебаниях связей Ge-Ge, оказывает влияние эффективная толщина нанослоев Ge. В частности, для более толстого слоя Ge (образец R14) характерны более высокая интенсивность линии, симметричный контур и ее меньшее смещение до  $304\text{ см}^{-1}$  по сравнению со слоем Ge меньшей толщины (образец R16), для которого смещение линии происходит до  $312,2\text{ см}^{-1}$ . При этом контур линии для образца R16 имеет затянутое крыло в области меньших волновых чисел (рисунок 1). Общий анализ позволяет считать, что при локализации оптических фононов уменьшение размеров КТ Ge будет смещать линию в область меньших частот, в то время как механические напряжения сжатия смещают линию в область больших частот.

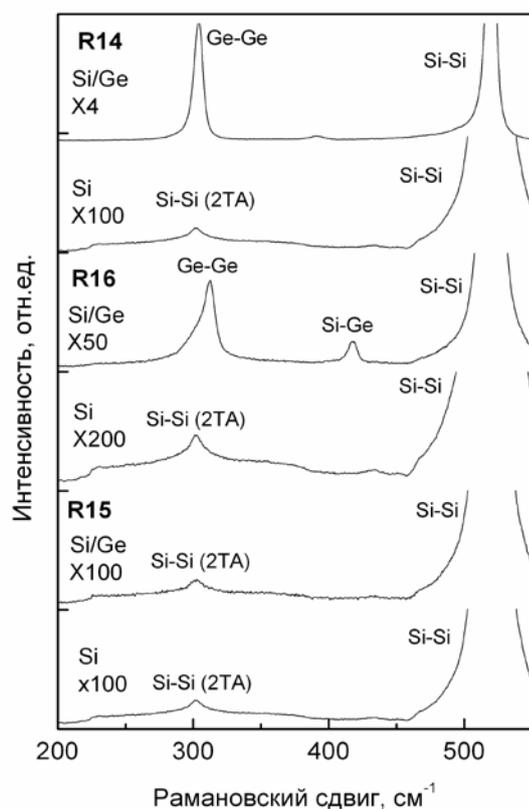


Рисунок 1 – Спектры комбинационного рассеяния света Si/Ge наноструктур, снятые при комнатной температуре

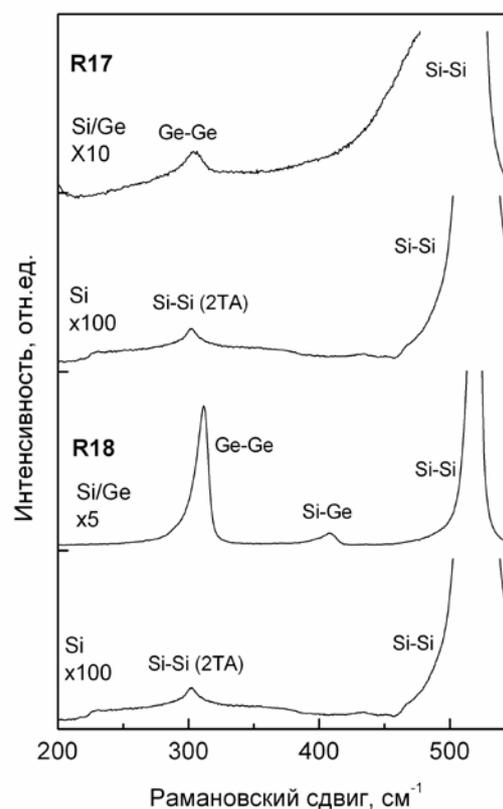


Рисунок 2 – Спектры комбинационного рассеяния света Si/Ge наноструктур, снятые при комнатной температуре

**Параметры кремниевой подложки и слоев кремния и германия, входящих в Si/Ge наноструктуры**

Наименование образцов	Наименование слоев Si и Ge в наноструктуре Si/Ge	Количество слоев Si и Ge в наноструктурах Si/Ge, шт.	Толщина слоев Si и Ge в наноструктурах Si/Ge, нм	Температура роста слоя Si или Ge, °C
Si подложка – монокристаллическая, R1	–	–	300	–
Наноструктура Si подложка/Si эпитаксиальный слой, R15	Si буферный	1	50	750
Наноструктура Si/Ge, R16	Si буферный	1	50	750
	квантовые точки Ge (тонкий слой)	1	0,848	300
	Si закрывающий	1	50	300–500
Наноструктура Si/Ge, R14	Si буферный	1	50	750
	квантовые точки Ge (толстый слой)	1	10	300
	Si закрывающий	1	50	300–500
Наноструктура Si/Ge, R17	Si буферный	1	50	750
	квантовые точки Ge	12	0,848	300
	Si разделяющий	11	5	300–500
	Si закрывающий (12-й слой)	1	50	500
Наноструктура Si/Ge, R18	Si буферный	1	50	750
	квантовые точки Ge	6	0,848	300
	Si разделяющий	5	5	300–500
	Si закрывающий (6-й слой)	1	50	500

Появление низкочастотного «хвоста», возможно, связано также с флуктуацией толщины германиевых слоев или размеров квантовых точек Ge (образец R16 и R18) (рисунки 1 и 2). Поэтому смещение линии КРС в область более высоких частот, по сравнению с объемными монокристаллами Ge  $\sim 302 \text{ см}^{-1}$ , следует отнести к существованию внутренних напряжений сжатия в наноструктурах Si/Ge. Линия КРС, соответствующая рассеянию на оптических колебаниях связей Si-Ge, в исследованных образцах варьируется по спектральному положению от  $392,2 \text{ см}^{-1}$  до  $417,6 \text{ см}^{-1}$ . Совершенно очевидно, что спектральное положение этой линии зависит от величины внутренних напряжений в гетероструктурах Si/Ge и от стехиометрии состава. Относительно небольшая интенсивность линии Si-Ge в об-

ласти  $400 \text{ см}^{-1}$  для образцов R17, R18, R15 указывает на относительное совершенство гетерограницы в наноструктурах без наличия переходного слоя из твердого раствора германий-кремний. Резкая граница гетерослоя обычно может быть сформирована при низкотемпературной эпитаксии, когда процессы взаимной диффузии атомов Si и Ge затруднены. Обращает на себя внимание существование низкочастотного крыла линии связи Si-Ge по аналогии с линией КРС для связи Ge-Ge, что может быть обусловлено существованием градиента размытия состава вблизи гетерограницы (диффузионное перемешивание границы раздела) для разных слоев Ge в гетероструктурах SiGe [5,8] (рисунки 1 и 2). Наиболее интенсивная линия в области  $520 \text{ см}^{-1}$  относится к рассеянию фононов на связях Si-Si и является ос-

новой модой подложки кремния, а также буферного и закрывающего слоев Si [5].

В качестве примера на рисунке 3 приведены спектры ФЛ кремния и кремния с буферным эпитаксиальным слоем Si, а также Si/Ge гетероструктур с различным количеством слоев Ge. Спектры ФЛ сняты при 4,2 К со спектральным разрешением 2,5 мэВ. Как видно, в области края фундаментального поглощения спектры ФЛ исходных образцов кремния КДБ-50 содержат типичные линии ФЛ, относящиеся к собственной люминесценции Si и рекомбинации экситонов, связанных на атомах бора. Следует отметить, что линии свободных и связанных экситонов не разрешались в наших условиях эксперимента. Наиболее высокоэнергетическая линия  $FE^{NP} \sim 1,151$  эВ обусловлена бесфононной рекомбинацией (NP) свободных экситонов (FE). Далее в спектрах ФЛ следуют низкоэнергетические линии, обусловленные рекомбинацией свободных экситонов с участием акустических и (или) оптических фононов:  $FE^{TA} \sim 1,132$  эВ (с участием поперечных акустических фононов с энергией TA  $\sim 18,3$  мэВ);  $FE^{TO} \sim 1,090$  эВ (с участием поперечных оптических фононов с энергией TO  $\sim 58$  мэВ); линия  $FE^{TO+IV^a} \sim 1,060$  эВ (с участием TO фонона и фонона  $IV^a$  с энергией  $\sim 23$  мэВ, соответствующего междолинному рассеянию электронов);  $FE^{TO+O^{\Gamma}} \sim 1,031$  эВ (с участием TO фонона и фонона  $O^{\Gamma} \sim 64,5$  мэВ в центре зоны с нулевым волновым вектором). Как следует из рисунка 3, выращивание буферного слоя на Si (образец R15) не изменяет общего вида и интенсивности собственной люминесценции Si. Для образца R16 с тонким слоем Ge обнаружена линия 1,122 эВ, которая, возможно, связана с бесфононной рекомбинацией экситонов на замещающих атомах Ge в приповерхностных слоях Si. В случае наличия более толстого слоя Ge (образец R14), в спектрах ФЛ наблюдается образование двух широких полос с максимумами в области 0,77 эВ и 0,82 эВ, обычно приписываемых квантовым точкам Ge [2, 7, 9, 10]. Более ярко и отчетливо существование этих двух полос проявилось в случае формирования 6 слоев Ge квантовых точек (образец R18). При этом важно отметить, что с увеличением числа слоев в наноструктуре Si/Ge интенсивность люминесценции значительно увеличивается, а низкоэнергетическое смещение максимума полосы с 0,82 эВ (образец R14) до

0,81 эВ (образец R18) можно связать с существованием более сильных по величине внутренних напряжений в чередующихся слоях Si и КТ Ge многослойной структуры (шесть периодов).

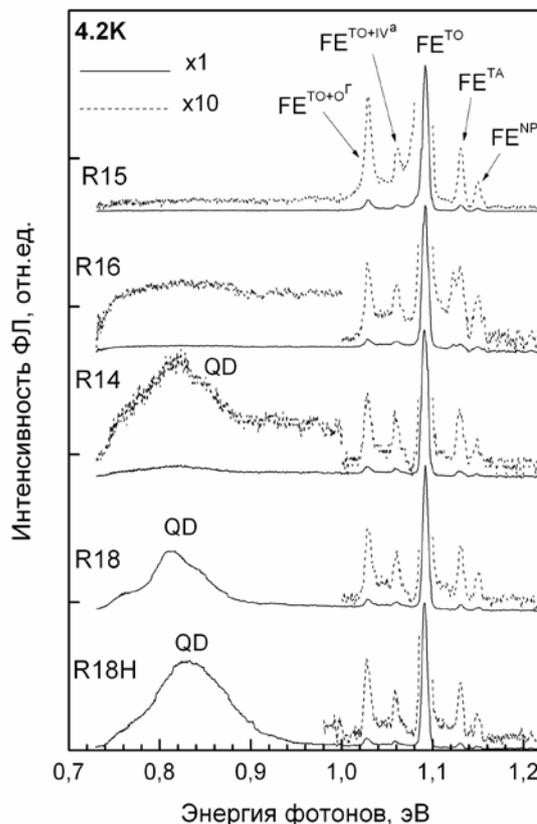


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции структуры подложка Si/эпитаксиальный слой Si (R15) и наноструктур Si/Ge с различным количеством слоев КТ Ge (R16, R14, R18)

Из рисунка 3 видно, что обработка образца R18 в плазме водорода при давлении 4 Торр с энергией ионов  $\sim 10\text{--}20$  эВ при  $200^\circ\text{C}$  в течение 45 мин (образец R18H) приводит к изменению спектральной формы широкой полосы ФЛ и смещению максимума с 0,81 эВ до 0,83 эВ, что может быть объяснено пассивацией водородом энергетических состояний КТ Ge и (или) границы раздела Si/Ge наноструктур. На рисунках 4 и 5 приведены спектры люминесценции наноструктуры Si/Ge с нанослоями Ge (образцы R18 и R18H), снятые при 4,2 К для различных уровней возбуждения в диапазоне изменения мощностей от 0,05 до  $3,50 \text{ Вт/см}^2$ . Как видно, с уменьшением уровня возбуждения интенсивность полос люминесценции умень-

шается, а изменения спектрального положения широких полос и их спектральной формы практически не происходит. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о стабильности положения энергетических уровней в запрещенной зоне кремния и КТ Ge, через которые происходит излучательная рекомбинация.

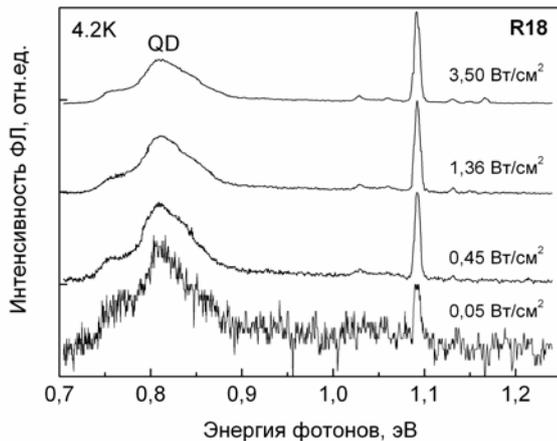


Рисунок 4 – Спектры фотолюминесценции образца R18, снятые при температуре жидкого гелия для различных уровней возбуждения

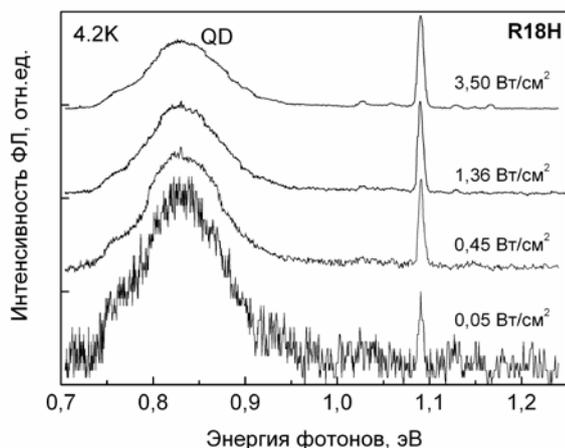


Рисунок 5 – Спектры фотолюминесценции образца R18H, снятые при температуре жидкого гелия для различных уровней возбуждения

В связи с этим можно предполагать стабильность энергетических состояний дырок, локализованных на квантовых точках Ge, и электронов Si-матрицы на гетерогранице наноструктур Si/Ge. При этом эксперименты показали, что интегральная интенсивность полосы ФЛ в области  $\sim 0,8$  эВ, связанной с излучением от КТ Ge (соответствующие поло-

сы образцов обозначены как (QD) на рисунках 3–5), изменяется линейно в зависимости от оптической накачки в диапазоне плотностей от 0,05 до 3,50 Вт/см<sup>2</sup> для обоих образцов R18 и R18H.

Таким образом, созданные с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии многослойные гетероструктуры Si/Ge с чередующимися нанослоями Si и квантовыми точками Ge продемонстрировали возможность получения относительно интенсивной инфракрасной люминесценции в области длин волн  $\sim 1,53$  мкм, соответствующих окну прозрачности волоконно-оптических линий связи. Не менее важным практическим результатом является обнаруженное увеличение интенсивности люминесценции в этой спектральной области  $\sim 0,8$  эВ за счет обработки многослойных наноструктур Si/Ge в низкоэнергетической плазме водорода (пассивация безызлучательных каналов рекомбинации). Предлагаемый подход обработки готовых наноструктур в плазме водорода может явиться важным этапом на пути создания приборных Si/Ge наноструктур с высоким квантовым выходом люминесценции.

### Заключение

Предложен способ обработки Si/Ge наноструктур с квантовыми точками Ge в плазме водорода, приводящий к увеличению интегральной интенсивности люминесценции в несколько раз в области  $\sim 0,8$  эВ, что перспективно для создания высокоэффективных светоизлучающих приборов на их основе.

Проведенные эксперименты показали, что при формировании Si/Ge наноструктур с квантовыми точками Ge с применением метода молекулярно-лучевой эпитаксии из-за несоответствия постоянных решеток Si и Ge в гетерослоях возникают внутренние напряжения, приводящие к смещению в спектрах комбинационного рассеяния света линий, относящихся к оптическим колебаниям связей Ge-Ge и Si-Ge. В спектрах люминесценции наноструктур Si/Ge в области энергий 0,7–0,9 эВ обнаружена люминесценция, обусловленная излучательной рекомбинацией свободных электронов в делокализованных состояниях зоны проводимости Si с дырками, локализованными в nanoостровках Ge, т.е. люминесценция на КТ Ge.

Установлено, что при увеличении числа чередующихся нанослоев КТ Ge может быть

достигнуто значительное увеличение эффективности люминесценции наноструктур в инфракрасной области спектра порядка 0,8 эВ, что перспективно для разработки приборных Si/Ge наноструктур с повышенным квантовым выходом люминесценции как нового типа полупроводниковых приборов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, Программы СО РАН и Программы фундаментальных исследований РАН «Нанотехнологии».

### Список использованных источников

1. Герасименко, Н.Н. Кремний – материал нанoeлектроники / Н.Н. Герасименко, Ю.Н. Пархоменко. – М. : Техносфера, 2007. – 352 с.
2. Schmidt, O.G. Photoluminescence study of the initial stages of island formation for Ge pyramids/domes and hut clusters on Si (001) / O.G. Schmidt, C. Lange, K. Eberl // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 75. – № 13. – P. 1095–1097.
3. Пчеляков, О.П. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства / О.П. Пчеляков [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34. – № 11. – С. 1281–1299.
4. Bruner, K. Si-Ge nanostructures / K. Bruner // Rep. Prog. Phys. – 2002. – Vol. 65. – P. 27–72.
5. Володин, В.А. Определение из данных спектроскопии комбинационного рассеяния света состава и деформаций в наноструктурах на основе  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  с учетом вклада геретрограницы / В.А. Володин [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41. – № 8. – С. 950–954.
6. Смагина, Ж.В. Самоорганизация наноструктур германия при импульсном облучении пучком низкоэнергетических ионов в процессе гетероэпитаксии структур Ge/Si (100) / Ж.В. Смагина [и др.] // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 133. – № 3. – С. 593–604.
7. Шкляев, А.А. Предельно плотные массивы наноструктур германия и кремния / А.А. Шкляев, М. Ичикава // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178. № 2. – С. 139–169.
8. Kolobov, A.V. Raman scattering from Ge nanostructures grown on Si substrates: Power and limitations / A.V. Kolobov // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87. – № 6. – P. 2926–2930.
9. Ray, S.K. Structural and optical properties of germanium nanostructures on Si (100) and embedded in high-k oxides / S.K. Ray [et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2011. – Vol. 6. – № 1. – P. 224-1–224-10.
10. Schmidt, O.G. Effects of overgrowth temperature on the photoluminescence of Ge/Si islands / O.G. Schmidt [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77. – № 16. – P. 2509–2511.

---

Mudryi A.V., Mofidnahai F., Karotki A.V., Dvurechensky A.V., Smagina Zh.V., Volodin V.A., Novikov P.L.

### Silicon-germanium nanostructures with germanium quantum dots for optoelectronic applications

Influence of technological parameters (temperature of substrate, number of Ge layers, ion treatment) on optical properties of Si/Ge nanostructures with Ge quantum dots have been studied. The Raman scattering lines related to the Si-Si, Ge-Ge and Si-Ge vibration modes have been detected in the Raman spectra of Si/Ge nanostructures. A significant enhancement of intensity of luminescence band at 0.8 eV related with radiative recombination on Ge quantum dots is observed after hydrogen-plasma ion treatment of Si-Ge nanostructures. It is important for increasing of the luminescence quantum efficiency of devices on the base of Si nanolayer with Ge quantum dots. (E-mail: mudryi@physics.by)

**Key words:** Si/Ge nanostructures, Ge quantum dots, Raman scattering, luminescence, internal strains.

Поступила в редакцию 19.03.2012.