

УДК 539.216.2

## ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В МНОЖЕСТВЕННЫХ КВАНТОВЫХ ЯМАХ GeSiSn/Si

© В. А. Тимофеев<sup>1</sup>, В. И. Машанов<sup>1</sup>, А. И. Никифоров<sup>1</sup>,  
И. В. Скворцов<sup>1</sup>, И. Д. Лошкарёв<sup>1</sup>, Д. В. Коляда<sup>2</sup>, Д. Д. Фирсов<sup>2</sup>,  
О. С. Комков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,  
197022, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5  
E-mail: Vyacheslav.t@isp.nsc.ru, okomkov@yahoo.com

Получена межзонная фотолюминесценция (ФЛ) структур с множественными квантовыми ямами (МКЯ) с различным содержанием Ge и Sn. Положение пика на спектрах ФЛ, полученных от МКЯ  $\text{Ge}_{0,93-x}\text{Si}_x\text{Sn}_{0,07}/\text{Si}$ , смещается в длинноволновую область с увеличением содержания Ge в твёрдом растворе и наблюдается в диапазоне энергий 0,85–0,68 эВ для содержания германия от 30 до 78 %. Таким образом, смещение пика по длине волны наблюдалось от 1,46 до 1,82 мкм, а общий спектральный диапазон люминесценции МКЯ, перекрываемый данными структурами, составлял 1,3–2,1 мкм. Ещё более существенного смещения пика ФЛ МКЯ в длинноволновую область удалось добиться за счёт повышения содержания олова. Увеличение доли Sn от 7 до 14 % при неизменной доле Ge 30 % привело к смещению пика от 0,85 до 0,75 эВ. Одновременное повышение содержания как олова, так и германия в твёрдом растворе (до 14 и 79 % соответственно) позволило получить пик ФЛ с энергией 0,58 эВ, что соответствует длине волны излучения 2,14 мкм. Обнаружен резкий «красный» сдвиг положения пика ФЛ при увеличении температуры, величина которого составляла до 50 мэВ при изменении температуры нагрева образца с 11 до 60–80 К. Столь существенная величина сдвига положения пика ФЛ МКЯ объяснена в рамках модели, предполагающей, что при малых температурах носители заряда случайным образом локализованы на пространственных неоднородностях МКЯ, а при повышении температуры происходит их перераспределение и переход к термодинамически равновесному состоянию с наименьшей энергией.

*Ключевые слова:* молекулярно-лучевая эпитаксия, кремний, германий, олово, твёрдый раствор, множественные квантовые ямы, зонная диаграмма, фотолюминесценция.

DOI: 10.15372/AUT20220604

**Введение.** Интерес к классу материалов на основе элементов Ge, Si, Sn значительно возрос за последние годы вследствие возможности получения прямозонного материала и монолитной интеграции устройств электроники и фотоники на едином кремниевом кристалле [1–3]. Добавление Sn в матрицу Ge(Si) позволяет проводить зонный инжиниринг исходного материала. Увеличение содержания олова должно приводить к уменьшению ширины запрещённой зоны вплоть до отсутствия запрещённой зоны и инверсии в точке Г для содержания Sn больше 40 % [4]. Экспериментально показано, что на основе материала GeSn перекрываются все спектральные диапазоны окон прозрачности, утверждённые Международным союзом телекоммуникаций [5]. Прямозонный материал GeSn был предсказан 40 лет назад. Недавно были представлены исследования фотолюминесценции слоёв GeSn в диапазоне температур 10–300 К [2]. На основе анализа спектров фотолюминесценции можно заключить, что прямозонный материал GeSn соответствует содержанию олова 6,7 % для ненапряжённой плёнки. Введением деформации растяжения в слое GeSn достигли содержания олова 5,4 %, соответствующего переходу к прямозонному полупроводнику [6].

С использованием такого материала были изготовлены макеты лазеров, работающие на длине волны 2,5 мкм в виде микродисков с латеральным размером около 9 мкм. Изменяя состав и напряжённое состояние GeSn, можно регулировать рабочую длину волны в диапазоне от 1,55 мкм вплоть до 5 мкм [3, 7, 8]. Разработка фотонных устройств на основе материалов GeSiSn, совместимых с кремниевой технологией в инфракрасном диапазоне вблизи 2 мкм и выше, открывает возможности применений этих приборов в таких областях, как сенсорика (газовые и биологические сенсоры), биомедицинская диагностика и мониторинг окружающей среды, а также астрофизика. В [9] в исследовательской лаборатории ВВС США GeSiSn рассматривается как стратегический материал для создания экономичных, совместимых с кремниевой технологией фотоприёмников среднего, а также дальнего инфракрасного (ИК) диапазонов. Помимо одиночных толстых слоёв GeSn разработаны структуры, содержащие двойные гетеропереходы и множественные квантовые ямы. В качестве барьерных слоёв используются слои Ge или GeSiSn. Несмотря на то что в настоящее время ведутся разработки эффективных фотонных устройств, использующих соединения GeSiSn, в них чаще всего применяют толстые слои, осаждённые на виртуальную подложку Ge. Такие структуры не лишены дислокаций. Избежать формирования дислокаций можно, выращивая структуры на подложках Ge. Для структур с высоким содержанием олова предлагается растить ультратонкие квантовые ямы GeSn, используя для этого тонкие слои Sn толщиной несколько монослоёв и закрывая их слоем Ge [10]. В [11, 12] отработана технология роста многослойных структур с упругонапряжёнными бездислокационными слоями GeSiSn на кремнии. В представленной работе описываются оптические свойства многослойных периодических структур, содержащих разное количество периодов и разный состав квантовой ямы GeSiSn.

Цель работы заключалась в изучении оптических переходов в структурах с множественными квантовыми ямами (МКЯ) GeSiSn/Si различного состава.

**Эксперимент.** Структуры с МКЯ GeSiSn/Si были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). После выгрузки из ростовой камеры образцы отжигались в атмосфере аргона при температурах 500–700 °С. Многослойные периодические гетеро-структуры включали от 10 до 30 квантовых ям GeSiSn. Толщина слоя GeSiSn варьировалась от 0,5 до 2 нм. Содержание германия и олова в слое твёрдого раствора изменялось от 30 до 79 % и от 7 до 14 % соответственно. Слой GeSiSn зарастивался слоем кремния толщиной 7 нм. Контроль изменения морфологии поверхности во время роста проводился методом дифракции быстрых электронов. По изменению интенсивности рефлексов на картине дифракции определялся момент перехода между режимами двумерного и трёхмерного роста. При росте структур использовались кинетические диаграммы морфологического состояния плёнок GeSiSn, определяющие критические толщины 2D–3D-переходов [11]. Для оценки степени сегрегации Sn во время роста брались полученные ранее фазовые диаграммы изменения сверхструктуры при отжиге плёнки Sn на Si [11, 12]. Для измерения кривых дифракционного отражения применялась симметричная двухкристальная схема с дифрактометром DSO-1T и кристаллическим монохроматором Ge(004). Элементный состав в структурах с МКЯ GeSiSn/Si анализировался с помощью карт распределения элементов, полученных на энергодисперсионном спектрометре, который встроен в электронный микроскоп JEOL (JEM-2200FS-CS). Оптические свойства структур исследовались методом фотолюминесценции (ФЛ) с помощью измерительной установки на базе фурье-спектрометра VERTEX 80. Охлаждение образцов вплоть до температуры  $T = 11$  К достигалось с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла Janis CCS-150. Для наблюдения спектров ФЛ в ближнем и среднем ИК-диапазонах осуществлялась накачка лазерным диодом, работающим на длине волны 405 нм. Для регистрации сигнала ФЛ применялся фотодетектор InSb, охлаждаемый жидким азотом.

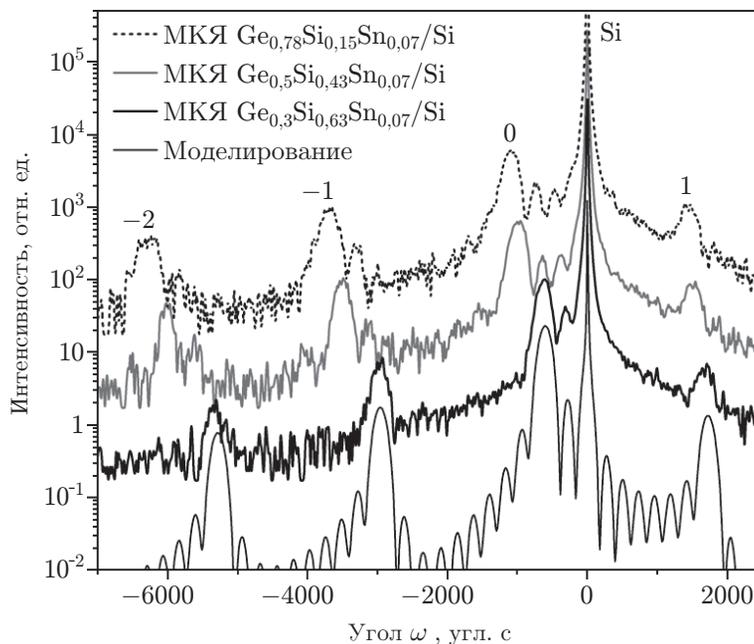


Рис. 1. Кривые дифракционного отражения (004) для нескольких образцов, включающих МКЯ GeSiSn/Si различного состава. Цифрами обозначены дифракционные максимумы

**Результаты и их обсуждение.** Напряжённое состояние, состав слоёв твёрдого раствора, а также периодичность и качество гетерограниц в структурах с МКЯ GeSiSn/Si анализировались методом рентгеновской дифрактометрии. На рис. 1 представлены кривые дифракционного отражения от образцов с десятью квантовыми ямами GeSiSn с содержанием германия 30, 50 и 78 %. Наличие сателлитов от  $-2$  до  $+1$  на кривых качания подтверждает упругонапряжённое состояние слоёв GeSiSn толщиной 1 нм. Для структуры с МКЯ Ge<sub>0,3</sub>Si<sub>0,63</sub>Sn<sub>0,07</sub>/Si приведена расчётная кривая, которая соответствует экспериментальной. Было проведено сравнение люминесцентных свойств структур с различным составом твёрдого раствора GeSiSn в МКЯ. Исследовались как серии образцов, в которых изменялось только содержание Ge (30, 50 и 78 %) за счёт уменьшения доли кремния, так и образцы с повышенным содержанием олова. Исходные образцы демонстрируют сигнал ФЛ, связанный с вакансионными комплексами, которые образуются при низкотемпературном росте [13, 14]. Для получения межзонной ФЛ все образцы отжигались в течение 10 мин в атмосфере аргона. Отжиг структур с МКЯ GeSiSn/Si приводит к уменьшению сигнала ФЛ от вакансионных комплексов и появлению сигнала ФЛ, вызванной межзонными оптическими переходами [13]. Такое поведение можно объяснить уменьшением концентрации вакансионных комплексов вследствие увеличения диффузии атомов с ростом температуры. Полученные спектры фотолюминесценции указанных серий образцов приведены на рис. 2, а, б.

Как можно видеть на рис. 2, а, положение пика на спектрах ФЛ, полученных от МКЯ Ge<sub>0,93-x</sub>Si<sub>x</sub>Sn<sub>0,07</sub>/Si, смещается в длинноволновую область с увеличением содержания Ge в твёрдом растворе и наблюдается в диапазоне энергий 0,85–0,68 эВ для содержания германия от 30 до 78 %. Таким образом, смещение пика по длине волны наблюдалось от 1,46 до 1,82 мкм, а общий спектральный диапазон люминесценции МКЯ, перекрываемый данными структурами, составлял 1,3–2,1 мкм. Расчёт положения подзон, а также построение зонных диаграмм для гетероструктур Ge<sub>0,93-x</sub>Si<sub>x</sub>Sn<sub>0,07</sub>/Si проводились с использованием

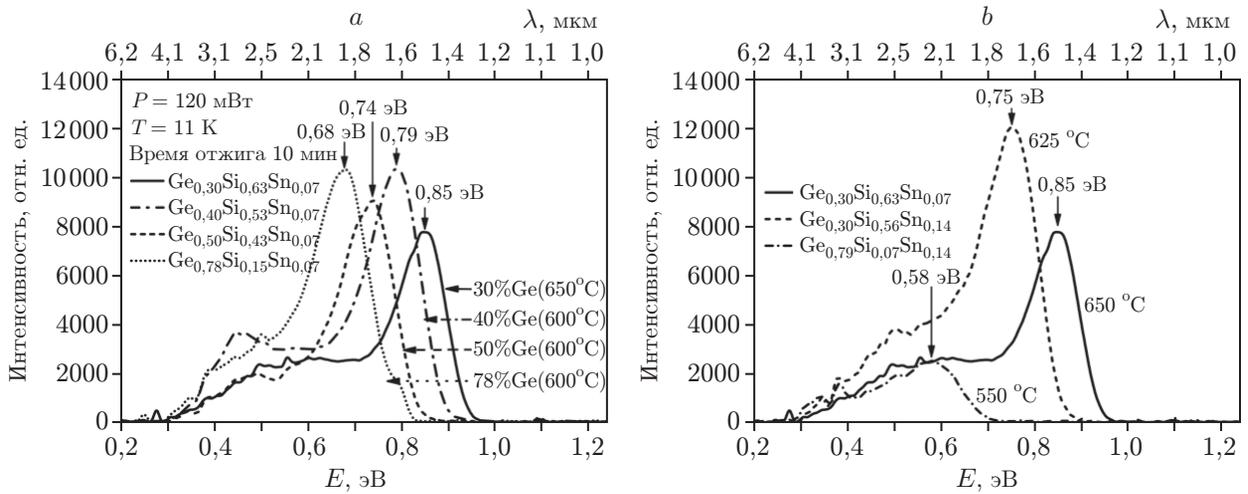


Рис. 2. Сравнение спектров фотолуминесценции МКЯ различного состава: для серии структур с различным содержанием германия (30, 40, 50 и 78 %) (a) и структур с увеличенной до 14 % долей олова (b). Толщина квантовых ям во всех структурах составляла 1 нм

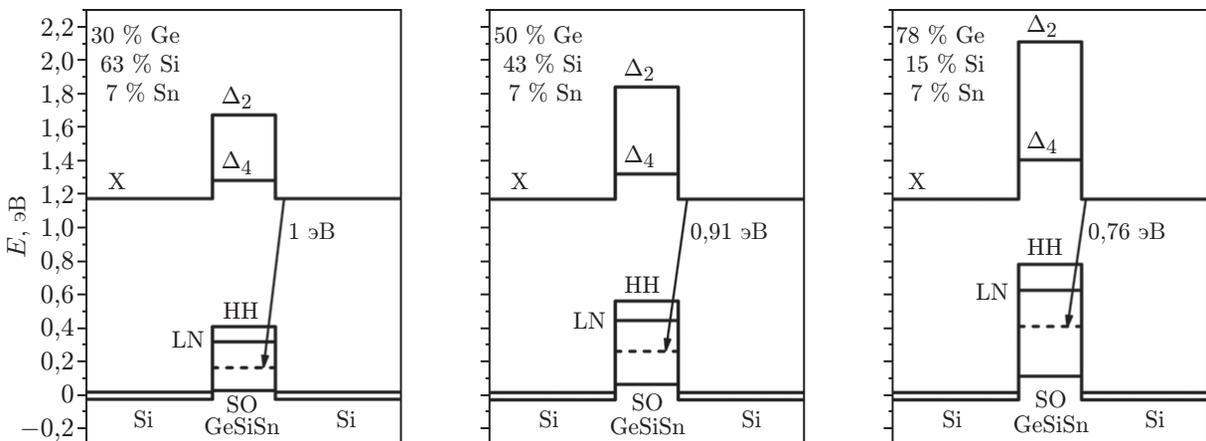


Рис. 3. Зонные диаграммы для одиночных квантовых ям GeSiSn в гетероструктуре Si/GeSiSn/Si с содержанием Ge 30, 50 и 78 %

подхода model solid theory [10]. Эффекты размерного квантования учитывались с использованием метода эффективной массы. Оптические переходы, наблюдаемые на спектрах ФЛ (см. рис. 2, a), указаны стрелками на зонных диаграммах (рис. 3) и соответствуют переходам из X долины в кремнии в подзону тяжёлых дырок в слое GeSiSn. Расчётные данные энергий оптических переходов качественно соответствуют экспериментальным результатам. Однако экспериментально полученные положения пика ФЛ меньше расчётных. Такой результат можно объяснить размытием гетерограницы, связанным с сегрегацией олова, что приводит к уменьшению энергии перехода. Ещё более существенного смещения пика ФЛ МКЯ в длинноволновую область удалось добиться за счёт повышения содержания олова (см. рис. 2, b). За счёт увеличения доли Sn с 7 до 14 % при неизменной доле Ge 30 % продемонстрирован сдвиг пика от 0,85 до 0,75 эВ. Одновременное повышение содержания как олова, так и германия в твёрдом растворе (до 14 и 79 % соответственно) позволило получить пик ФЛ с энергией 0,58 эВ, что соответствует длине волны излучения 2,14 мкм.

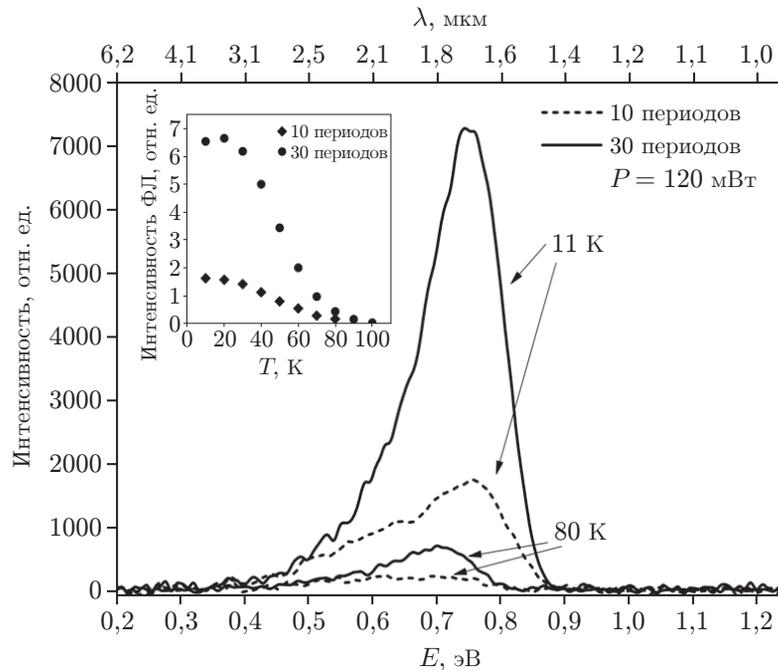


Рис. 4. Температурные зависимости ФЛ для образцов с 10 и 30 квантовыми ямами  $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,63}\text{Sn}_{0,07}$ . На фрагменте представлены зависимости интегральной интенсивности ФЛ для тех же образцов в диапазоне температур от 11 до 100 К

Одним из подходов для усиления сигнала ФЛ является увеличение числа периодов в структуре с МКЯ  $\text{GeSiSn}/\text{Si}$ . На рис. 4 показаны температурные зависимости ФЛ для образцов с 10 и 30 квантовыми ямами  $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,63}\text{Sn}_{0,07}$ . Спектры были измерены с шагом 10 К вплоть до 100 К. На графике сравниваются образцы, отожжённые при 700 °С, где менее заметна полоса ФЛ от дефектов, связанных с вакансионными комплексами [13]. Фрагмент демонстрирует температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ. Наблюдается четырёхкратное увеличение сигнала ФЛ для образца с 30 периодами.

Для более детального изучения оптических свойств полученных структур были рассмотрены мощностные и температурные зависимости их люминесценции. Типичная мощностная зависимость фотолюминесценции исследуемых структур с МКЯ  $\text{GeSiSn}/\text{Si}$  показана на рис. 5 на примере образца, отожжённого при 700 °С с применением мощности накачки от 1,4 до 120 мВт. Также на фрагменте рис. 5 представлена зависимость положения пика ФЛ МКЯ от мощности накачки, полученная на основе показанных спектров. При повышении мощности возбуждения люминесценции лазером наблюдался выраженный «синий» сдвиг пика ФЛ МКЯ в область больших энергий. Приведённая на вставке к рис. 5 мощностная зависимость его положения хорошо аппроксимируется корневой зависимостью третьей степени. Такая зависимость типична для квантовых ям в гетеропереходах второго рода [15], что подтверждает ранее представленные расчёты, согласно которым в МКЯ наблюдается переход между зоной проводимости в кремнии и дырочным уровнем в слое  $\text{GeSiSn}$  [13].

Результаты анализа температурной зависимости люминесценции типичных структур с МКЯ  $\text{GeSiSn}/\text{Si}$  при различных мощностях накачки представлены на рис. 6. При рассмотрении температурной зависимости пиков ФЛ был отчётливо заметен резкий «красный» сдвиг положения пика при увеличении температуры, величина которого составляла до 50 мэВ при изменении температуры нагрева образца с 11 до 60–80 К. Величина данного сдвига более чем на порядок превосходит ожидаемое температурное изменение энергии

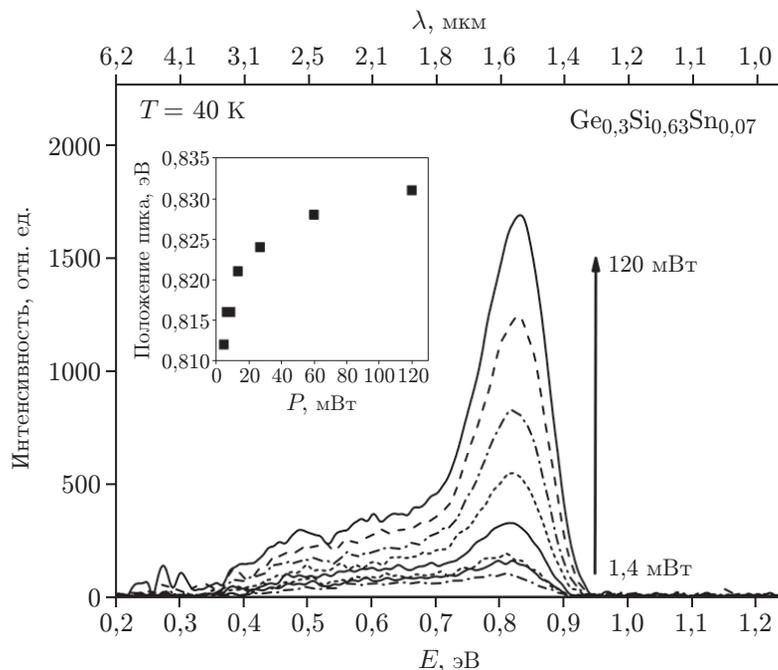


Рис. 5. Мощностная зависимость ФЛ образца с МКЯ  $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,63}\text{Sn}_{0,07}/\text{Si}$  толщиной 1 нм, отожжённого при  $700^\circ\text{C}$ . На фрагменте показан сдвиг положения коротковолнового пика люминесценции МКЯ

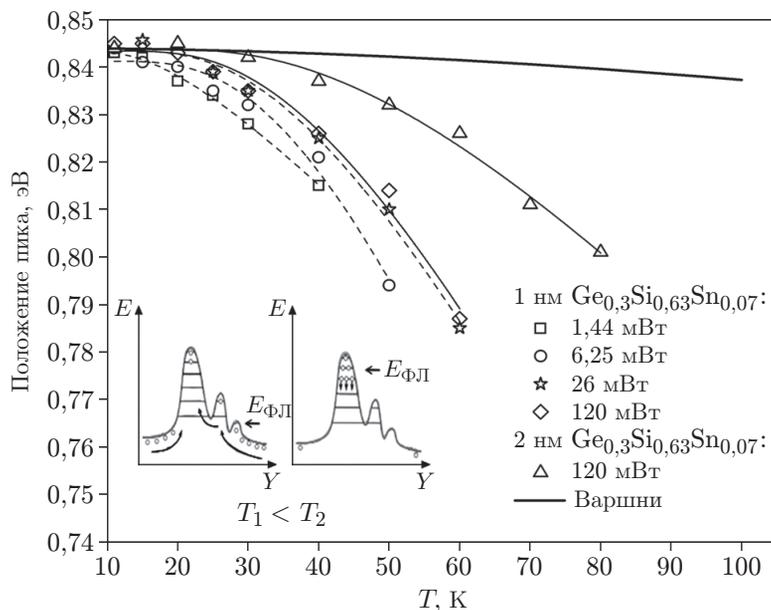


Рис. 6. Температурные зависимости положения пика ФЛ для отожжённых образцов с квантовыми ямами  $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,63}\text{Sn}_{0,07}$  шириной 2 и 1 нм (при разных мощностях накачки), показанные в сравнении с температурным изменением ширины запрещённой зоны твёрдого раствора с использованием формулы Варшни. На фрагменте приведены схематические диаграммы, иллюстрирующие механизм перераспределения носителей в неоднородных МКЯ при повышении температуры

межзонного перехода для твёрдого раствора  $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,63}\text{Sn}_{0,07}$ , рассчитанное по известной эмпирической формуле Варшни [16, 17]  $E(T) = E(0) - \alpha T^2(T + \beta)^{-1}$  (сплошная линия на рис. 6). Оценочные значения параметров  $\alpha$  и  $\beta$  были получены на основе соответствующих параметров для Si, Ge и  $\alpha$ -Sn. Начальное значение энергии для наглядности было выбрано соответствующим энергии низкотемпературного пика ФЛ. Для определения природы сдвига было рассмотрено влияние мощности возбуждения на температурную зависимость фотолюминесценции, показанное на рис. 6 на примере образца с толщиной слоя  $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,63}\text{Sn}_{0,07}$  1 нм. Замечено, что скорость сдвига для разных мощностей накачки существенно различалась, а именно сдвиг замедлялся при более высокой мощности. Столь существенная величина сдвига положения пика ФЛ МКЯ с температурой может быть объяснена в рамках модели [18, 19], предполагающей, что при малых температурах носители заряда (в данном случае дырки) случайным образом локализованы в неких локальных минимумах, образуемых вследствие пространственной неоднородности МКЯ, т. е. находятся в термодинамически неравновесном состоянии. При повышении температуры происходит их перераспределение и они постепенно переходят к термодинамически равновесному распределению (см. вставку к рис. 6), переходя в состояние с наименьшей энергией, что приводит к выраженному «красному» сдвигу положения пика излучения. При более высоких мощностях возбуждения носителей эффект локализации становится менее выраженным, поэтому крутизна сдвига положения пика на рис. 6 менее резкая [20].

Согласно модели [18], подобные локализованные состояния могут возникать вследствие различных неоднородностей структуры. В случае рассматриваемых МКЯ существенную роль может играть состав олова в твёрдом растворе GeSiSn. Это предположение подтверждается данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 7), из которых видно, что в структурах наблюдается заметный разброс в распределении олова по сравнению с германием, являющийся следствием диффузии Sn. При этом на рис. 6 заметно, что сдвиг положения пика с увеличением температуры для образца с толщиной слоёв GeSiSn 2 нм менее выражен, чем для образца с малой толщиной ям (1 нм). Это объясняется тем, что относительное уширение ямы из-за диффузии олова более заметно в тонких слоях. В результате оказывается сильнее выражена неоднородность структуры и возникает больше локализованных состояний, влияющих на распределение носителей заряда в квантовых ямах и, как следствие, на наблюдаемую энергию пика люминесценции структур.

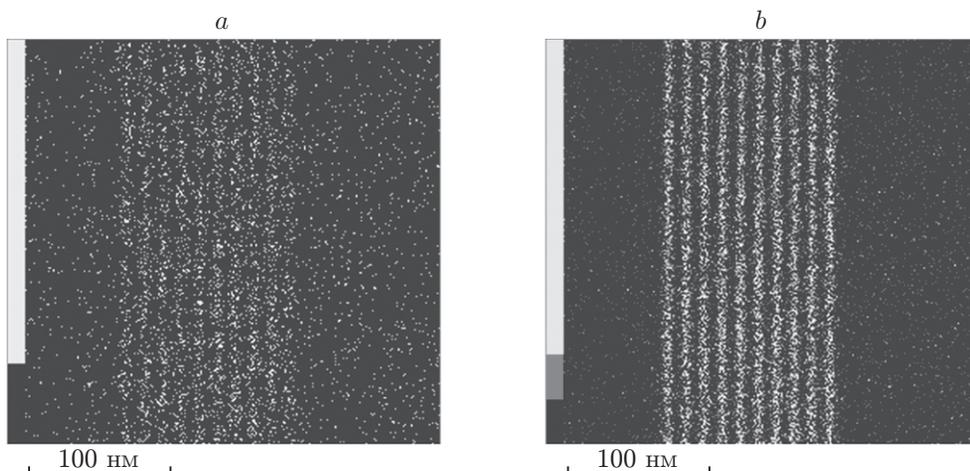


Рис. 7. Карты распределения элементов, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для МКЯ  $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,63}\text{Sn}_{0,07}/\text{Si}$  с шириной квантовой ямы 2 нм: Sn (a) и Ge (b)

**Заключение.** Изучены спектры фотолюминесценции от структур с МКЯ GeSiSn/Si с различным содержанием германия и олова. Увеличение содержания германия и олова приводит к смещению пика ФЛ в длинноволновую инфракрасную область до 2,14 мкм. Обнаружен резкий «красный» сдвиг положения пика ФЛ при увеличении температуры, величина которого составляла до 50 мэВ при изменении температуры нагрева образца с 11 до 60–80 К. Столь существенная величина сдвига положения пика ФЛ МКЯ объяснена в рамках модели, предполагающей, что при малых температурах носители заряда случайным образом локализованы в минимумах, образуемых вследствие пространственной неоднородности МКЯ.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-79-10092).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Якимов А. И.** Гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками Ge для фотоприёмников среднего ИК-диапазона // *Автометрия*. 2013. **49**, № 5. С. 57–67.
2. **Harris T. R., Ryu M. Y., Yeo Y. K. et al.** Direct bandgap cross-over point of Ge<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub> grown on Si estimated through temperature dependent photoluminescence studies // *Journ. Appl. Phys.* 2016. **120**, Iss. 8. 085706.
3. **Moutanabbir O., Assali S., Gong X. et al.** Monolithic infrared silicon photonics: The rise of (Si)GeSn semiconductors // *Appl. Phys. Lett.* 2021. **118**, Iss. 11. 110502.
4. **Lan H. S., Chang S. T., Liu C. W.** Semiconductor, topological semimetal, indirect semimetal, and topological Dirac semimetal phases of Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> alloys // *Phys. Rev. B*. 2017. **95**. 201201(R).
5. **Su S., Cheng B., Xue C. et al.** GeSn p-i-n photodetector for all telecommunication bands detection // *Opt. Exp.* 2011. **19**, Iss. 7. P. 6400–6405.
6. **Elbaz A., Buca D., von den Driesch N. et al.** Ultra-low-threshold continuous-wave and pulsed lasing in tensile-strained GeSn alloys // *Nat. Photonics*. 2020. **14**. P. 375–382.
7. **Tran H., Pham T., Margetis J. et al.** Si-based GeSn photodetectors toward mid-infrared imaging applications // *ACS Photonics*. 2019. **6**, N 11. P. 2807–2815.
8. **Wang X., Covian A. C., Je L. et al.** GeSn on insulators (GeSnOI) toward mid-infrared integrated photonics // *Front. Phys.* 2019. **7**. 134. DOI: 10.3389/fphy.2019.00134.
9. **Reyner C. J., Ariyawansa G., Clafin B. et al.** Approaches to low-cost infrared sensing // *Appl. Opt.* 2021. **60**, Iss. 25. P. G162–G169.
10. **Fischer I. A., Clausen C.J., Schwarz D. et al.** Composition analysis and transition energies of ultrathin Sn-rich GeSn quantum wells // *Phys. Rev. Materials*. 2020. **4**. 024601.
11. **Timofeev V., Nikiforov A., Tuktamyshev A. et al.** Morphology, structure, and optical properties of semiconductor films with GeSiSn nanoislands and strained layers // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. **13**. 29.
12. **Timofeev V., Nikiforov A., Yakimov A. et al.** Studying the morphology, structure and band diagram of thin GeSiSn films and their mid-infrared photoresponse // *Semiconductor Sci. Tech.* 2019. **34**, N 1. 014001.
13. **Timofeev V. A., Mashanov V. I., Nikiforov A. I. et al.** Tuning the structural and optical properties of GeSiSn/Si multiple quantum wells and GeSn nanostructures using annealing and a faceted surface as a substrate // *Appl. Surface Sci.* 2022. **593**. 153421.
14. **Zaima S., Nakatsuka O., Taoka N. et al.** Growth and applications of GeSn-related group-IV semiconductor materials // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2015. **16**, N 4. 043502.
15. **Ledentsov N. N., Böhrer J., Beer M. et al.** Radiative states in type-II GaSb/GaAs quantum wells // *Phys. Rev. B*. 1995. **52**. 14058.

16. **Via L., Höchst H., Cardona M.** Dielectric function of  $\alpha$ -Sn and its temperature dependence // Phys. Rev. B. 1985. **31**. 958.
17. **Madelung O.** Semiconductors: Group IV Elements and III-V Compounds. Springer Science & Business Media, 2012. 164 p.
18. **Eliseev P. G.** The red  $\sigma^2/kT$  spectral shift in partially disordered semiconductors // Journ. Appl. Phys. 2003. **93**, Iss. 9. 5404.
19. **Gurioli M., Vinattieri A., Martinez-Pastor J., Colocci M.** Exciton thermalization in quantum-well structures // Phys. Rev. B. 1994. **50**. 11817.
20. **Wang H., Ji Z., Qu S. et al.** Influence of excitation power and temperature on photoluminescence in InGaN/GaN multiple quantum wells // Opt. Express. 2012. **20**, Iss. 4. 3932.

*Поступила в редакцию 23.09.2022*

*После доработки 14.10.2022*

*Принята к публикации 21.10.2022*

---