

# Процесс захвата дырок в гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками Ge

© А.А. Блошкин<sup>¶\*</sup>, А.И. Якимов\*, В.А. Тимофеев\*, А.В. Двуреченский<sup>\*+</sup>

\* Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

+ Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 19 декабря 2013 г. Принята к печати 25 декабря 2013 г.)

Методом спектроскопии адмиттанса определены сечения захвата и энергетические уровни дырок в гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками Ge, выращенных с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. Установлено, что в слоях квантовых точек, полученных при низкой температуре роста  $T_g \leq 450^\circ\text{C}$ , сечение захвата дырок в квантовые точки экспоненциально растет с увеличением энергии связи дырок (правило Мейера–Нельделя) с одинаковой, не зависящей от  $T_g$  характерной энергией  $\sim 25$  мэВ. Показано, что правило Мейера–Нельделя нарушается в структурах, выращенных при более высоких температурах, а также в образцах, подвергнутых обработкам в водородной плазме. Для нанокластеров, синтезированных при низких температурах, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют об электрон-фононном механизме захвата носителей заряда в квантовые точки Ge с участием структурных дефектов.

## 1. Введение

Процессы генерации и рекомбинации носителей заряда в полупроводниковых гетероструктурах с квантовыми точками (КТ) лежат в основе функционирования широкого класса полупроводниковых приборов, таких как лазеры и фотодетекторы, принцип действия которых основан на межуровневых переходах в низкоразмерных системах. При эмиссии носителей заряда из связанных состояний КТ в разрешенные зоны должна поглощаться энергия, а при захвате на связанные состояния в КТ — выделяться. Основной вопрос состоит в том, откуда берется эта энергия и по каким возбуждениям осуществляется передача энергии в процессе захвата и эмиссии дырок и электронов в КТ. В случае глубоких уровней в полупроводниках такими механизмами могут быть: многофононный захват, оже-процессы и каскадный механизм захвата через промежуточные состояния (см. [1] и ссылки в ней). Одной из наиболее важных характеристик процессов захвата и эмиссии дырок в квантовые точки является зависимость сечения захвата на уровни в КТ от энергии. Так, в более ранних работах было установлено, что в КТ Ge/Si зависимость сечения захвата дырок  $\sigma_{p0}$  от энергии подчиняется правилу Мейера–Нельделя [2]:

$$\sigma_{p0}(E) = \sigma_{00} \exp(E/E_0), \quad (1)$$

где  $\sigma_{00}$  — предэкспоненциальный множитель сечения захвата дырок на уровни в КТ.

В работе [2] эксперименты проводились для КТ Ge, выращенных при одной и той же температуре  $300^\circ\text{C}$ , но разного размера. Было обнаружено, что характерная энергия  $E_0$  в выражении (1) не зависит от размера КТ и составляет величину  $27 \pm 3$  мэВ.

В настоящей работе методом спектроскопии адмиттанса были изучены процессы захвата и эмиссии дырок

в наноструктурах Ge/Si со слоями квантовых точек Ge, синтезированных при различных температурах. Установлено, что при температуре роста КТ менее  $500^\circ\text{C}$  определяющую роль в процессах захвата дырок играют структурные дефекты, возникающие при гетероэпитаксии германия на кремнии.

## 2. Методика эксперимента

Образцы были изготовлены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках  $p^+$ -Si(001), легированных бором. Объемное сопротивление кремниевых пластин составляло  $0.05 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Слой Ge вводился внутрь эпитаксиальной пленки  $p$ -Si (концентрация бора в Si  $(2-10) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , толщина слоя Si  $0.8 \text{ мкм}$ ) на расстоянии  $0.3 \text{ мкм}$  от поверхности образца. Температура осаждения Ge  $T_g$  варьировалась от образца к образцу в диапазоне  $300-500^\circ\text{C}$ . Контроль зарождения нанокластеров Ge осуществлялся по дифракции быстрых электронов. Формирование диодов Шоттки завершалось напылением в вакууме пленки Al на поверхность образцов.

После роста ряд образцов был подвергнут обработке в водородной плазме для пассивации структурных дефектов, возникающих в результате гетероэпитаксии. Обработка осуществлялась в высоковакуумной камере с рабочим остаточным давлением  $10^{-3} \text{ Па}$ . Для разложения поступающего в камеру молекулярного водорода на атомарный использовался высокочастотный реактор мощностью  $70 \text{ Вт}$ , работающий на частоте  $40.7 \text{ МГц}$ . Расстояние от области горения плазмы до предметного столика с образцами составляло  $8 \text{ см}$ . Для контроля температуры образцов столик был оснащен термопарой и нагревателем, что позволяло проводить обработку образцов при температурах  $100-400^\circ\text{C}$ .

<sup>¶</sup> E-mail: bloshkin@isp.nsc.ru

Для определения энергии связи дырок и сечения захвата был использован метод спектроскопии адмиттанса. Суть метода состоит в измерении проводимости системы на переменном токе, возникающей при перезарядке КТ вследствие эмиссии носителей заряда из КТ и их обратного захвата [3–5]. Здесь используется то обстоятельство, что проводимость должна иметь максимальное значение при температуре  $T_{\max}$ , удовлетворяющей условию:

$$e_n(T_{\max}) \approx \omega/2, \quad (2)$$

где  $e_n$  — темп термической эмиссии носителей заряда,  $\omega$  — частота зондирующего переменного напряжения. При более низких температурах дырки „заморожены“ на уровнях в КТ и проводимость мала, а при более высоких температурах состояния на КТ опустошены и не принимают участия в проводимости. Исходя из принципа детального равновесия [3,6,7] темп активации эмиссии может быть записан в виде

$$e_n(T) = \frac{1}{g_t} \sigma_p(T) v_{th}(T) N_v(T) \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где  $T$  — температура,  $g_t$  — фактор вырождения уровня,  $\sigma_p$  — сечение захвата дырки на уровень в квантовой точке,  $N_v$  — эффективная плотность состояний в валентной зоне кремния,  $v_{th}$  — средняя тепловая скорость дырки,  $E_i$  — энергия связи дырки в КТ, отсчитанная от потолка валентной зоны Si,  $k_B$  — постоянная Больцмана. В общем случае сечение захвата может зависеть от температуры по активационному закону [1,8,9]:

$$\sigma_p(T) = \sigma_{p0} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где  $E_\sigma$  — энергия активации сечения захвата. Принимая во внимание выражение (4), а также выражения для эффективной плотности состояний в валентной зоне  $N_v = 2(2\pi m^* k_B T / (2\pi \hbar)^2)^{3/2}$  и средней тепловой скорости  $v_{th} = \sqrt{8k_B T / \pi m^*}$ , можно написать

$$e_n(T) = \frac{16\pi k_B^2 m^*}{g_t (2\pi \hbar)^3} \sigma_{p0} T^2 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (5)$$

где  $E_a = E_i + E_\sigma$ . В эксперименте измеряется температурная зависимость проводимости  $G$  для различных обратных смещений  $U_b$  и частот  $\omega$ . Из положений максимумов  $G(T)$  можно получить зависимость  $e_n(T)$ . А из линейной аппроксимации  $e_n(T)$  в координатах  $\ln(e_n/T^2) \rightarrow 1/T$  восстанавливается величина энергии активации и предэкспоненциальный множитель сечения захвата. При фиксированном напряжении  $U_b$  происходит перезарядка состояний дырок, энергия которых совпадает с энергией Ферми в подложке. Увеличение обратного смещения приводит к тому, что в процесс перезарядки вовлекаются все более глубокие уровни в КТ.

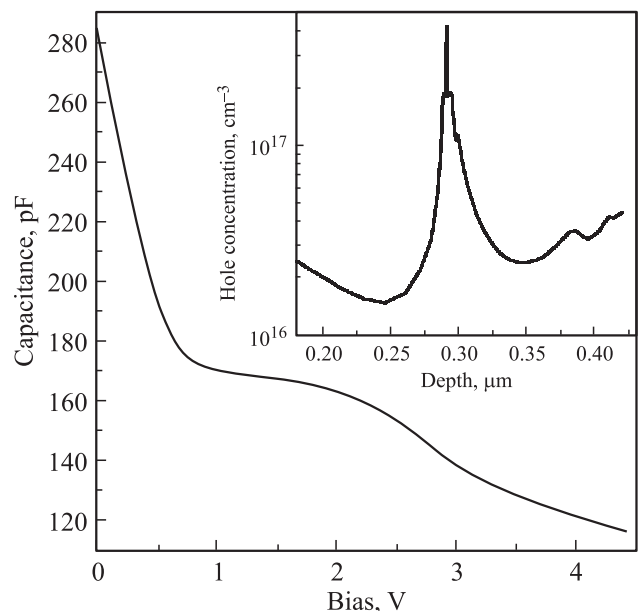
Для измерения температурной зависимости комплексной проводимости диодов Шоттки использовалась установка на базе измерителя импеданса Fluke PM6306 в

диапазоне частот 1–1000 кГц и температур 80–260 К. Амплитуда переменной компоненты приложенного напряжения составляла 50 мВ. Низкотемпературные измерения осуществлялись в сосуде Дьюара в парах азота. Для стабилизации температуры держатель образца был оборудован печкой и температурным контроллером, который позволял стабилизировать температуру в процессе измерений с точностью порядка 0.5 К.

### 3. Результаты

На рис. 1 представлена типичная вольт-фарадная ( $C-V$ ) характеристика одного из образцов. На  $C-V$ -характеристике видно „плато“, которое связано с накоплением заряда в слое КТ. На вставке к рис. 1 показан профиль распределения концентрации дырок вдоль направления роста структуры, полученный из анализа низкочастотной вольт-фарадной характеристики по методу, описанному в [10]. При нулевом смещении КТ содержат дырки и заряжены положительно. С увеличением обратного смещения плотность дырок в слое КТ уменьшается и при смещении  $U_b > 3$  В КТ становятся нейтральными.

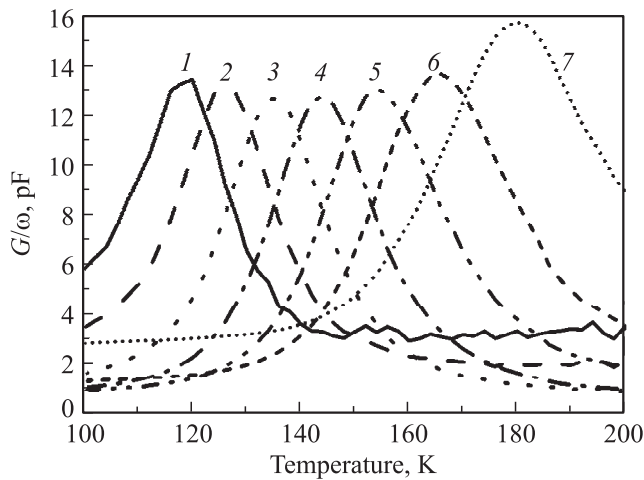
Типичные кривые температурной зависимости проводимости для различных частот приложенного сигнала показаны на рис. 2. После нахождения температуры, соответствующей максимуму проводимости, в полулгарифмических координатах строилась зависимость



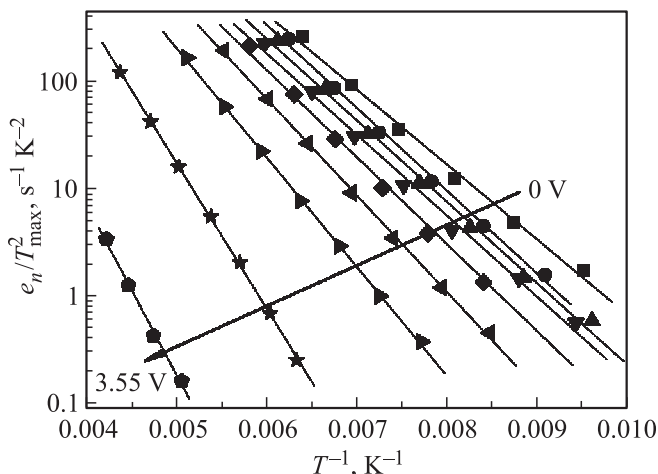
**Рис. 1.** Вольт-фарадная характеристика диода Шоттки со встроенными в область пространственного заряда квантовыми точками. Температура формирования квантовых точек 400°C. Измерения проводились на частоте 10 кГц. На вставке показан профиль концентрации дырок в такой структуре. Видно, что на глубине 0.3 мкм, соответствующей залеганию квантовых точек, происходит накопление положительного заряда дырок. Зависимости для остальных образцов имеют схожий вид.

$\omega/T_{\max}^2(T_{\max}^{-1})$ . На рис. 3 представлены результаты такого построения. Из угла наклона аппроксимирующих прямых определялась энергия активации, а по точке пересечения с осью ординат — сечения захвата  $\sigma_{p0}$ . На рис. 4 приведены значения сечения захвата как функция энергии связи дырки для образцов с различной температурой формирования квантовых точек.

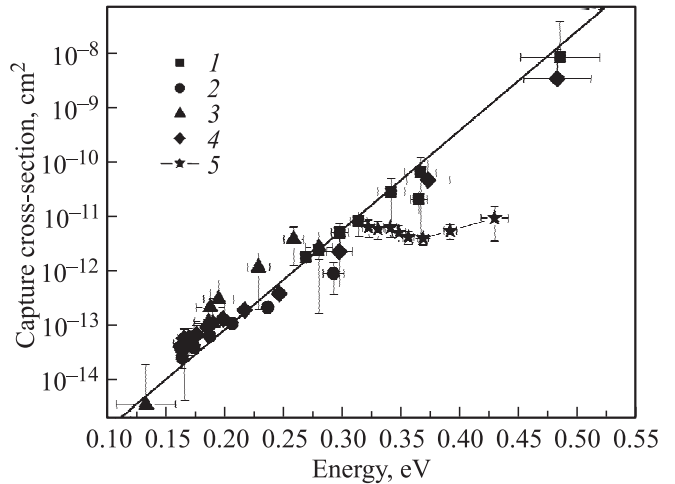
Из рисунка видно, что для образцов, в которых КТ были выращены при низкой температуре  $T_g \leq 450$  К, на протяжении 6 порядков изменения  $\sigma_{p0}$  выполняется соотношение Мейера–Нельделя (1).



**Рис. 2.** Температурные зависимости проводимости образца, содержащего квантовые точки, сформированные при температуре 400°C, снятые при различных частотах. Смещение  $U_b$ , приложенное к образцу, составляло 2.2 В. Частоты измерения составляли: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 10, 4 — 30, 5 — 100, 6 — 300 кГц и 7 — 1 МГц.



**Рис. 3.** Температурные зависимости темпа эмиссии, нормированные на квадрат температуры, построенные в координатах Аррениуса для различных смещений. Температура формирования квантовых точек в данном образце составляла 400°C. Смещения, приложенные к образцу, составляли 0, 0.44, 0.88, 1.33, 1.77, 2.22, 2.66, 3.11, 3.55 В.



**Рис. 4.** Зависимость сечения захвата дырки на уровне в квантовых точках от связи уровня для образцов с различной температурой формирования квантовых точек. Температура роста германиевых КТ на данном рисунке: 1 — 300, 2 — 350, 3 — 400, 4 — 450, 5 — 500°C. Прямая линия на рисунке демонстрирует универсальный характер зависимости сечения захвата дырки на уровень в квантовой точке от энергии связи.  $\sigma_{p0}(E) = 1.67 \cdot 10^{-17} \exp(E/0.0237)$  (см<sup>2</sup>).

Причем зависимости  $\sigma_{p0}(E_a)$ , полученные для образцов с различной  $T_g$ , можно описать одной универсальной формулой (1) с  $E_0 = 23.7 \pm 11.3$  мэВ и  $\sigma_{00} = 1.67 \cdot 10^{-17} \pm 3.74 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>.

Правило Мейера–Нельделя было установлено для порошкообразных полупроводников [11], однако выполняется для широкого класса процессов, протекающих по активационному закону, таких как захват дырок и электронов на локальные уровни ([12] и ссылки в ней), поверхностная диффузия осажденных атомов [13], отжиг метастабильных дефектов в *a*-Si:H [14], темп выброса электронов с ловушек, связанных с дефектами в двойных и тройных сплавах [15], зависимость темнового тока в солнечных элементах [16].

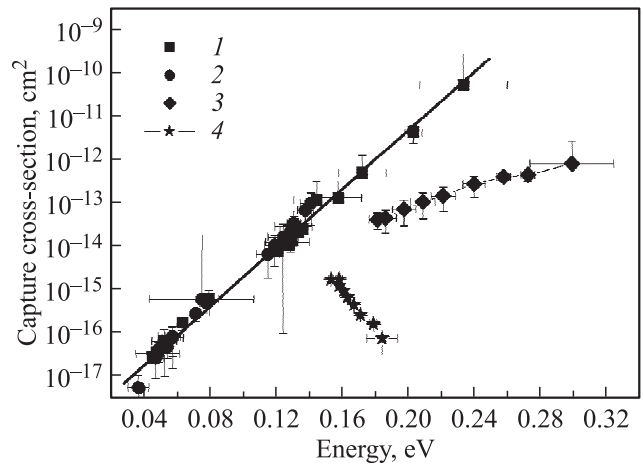
В рамках самых разных механизмов, таких как дисперсионный транспорт [14], релаксация, контролируемая дефектами [12], выполнение соотношения Мейера–Нельделя требует экспоненциального распределения плотности состояний ловушек [17]. Между тем в случае квантовых точек плотность состояний является осциллирующей функцией распределения энергии, а не экспоненциальной. Поэтому для квантовых точек такое объяснение существования экспоненциальной зависимости  $\sigma_{p0}(E)$  в процессах захвата дырок не применимо. В работе [2] было показано, что для объяснения существования правила Мейера–Нельделя в процессах захвата дырок на уровне в КТ наилучшим образом подходит модель, которую предложили Yelon с соавт. [13,18,19]. В рамках этой модели существование экспоненциальной зависимости между энергией связи и предэкспоненциальным множителем сечения захвата было объяснено с помощью механизма многочастичных возбуждений и

являлось прямым следствием линейной связи между свободной энергией, энтальпией и энтропией системы многих частиц. Если такими возбуждениями являются фононы, то  $E_0 = E_{ph}/\ln N$ , где  $E_{ph}$  — энергия фонона, а  $N$  — число фононов, участвующих в захвате. Экспериментально определенное значение  $E_0$  составило  $23 \pm 11$  мэВ, что согласуется с ранее полученным значением  $E_0 = 27$  мэВ [2], для КТ с температурой формирования  $300^\circ\text{C}$ . Исходя из того, что энергия оптического фонона в Ge составляет 38 мэВ, можно получить оценку числа фононов, участвующих в захвате  $N \approx 5$ .

Вопрос о том, почему для образца с  $T_g = 500^\circ\text{C}$  правило Мейера–Нельделя не выполняется, остается неясным. Для объяснения данного результата была выдвинута следующая гипотеза. Известно, что в процессе низкотемпературной гетероэпитаксии образуется большое количество структурных дефектов [20,21]. Захват дырок на состоянии в квантовых точках может идти с участием дефектов. Для образцов с  $T_g \leq 450^\circ\text{C}$  плотность структурных дефектов велика, захват дырок на уровни в квантовых точках идет с их участием. Для такого процесса выполняется соотношение Мейера–Нельделя (1). Для образца с  $T_g = 500^\circ\text{C}$  плотность дефектов в квантовых точках мала, и захват дырок на уровни в КТ идет по другому механизму. Таким образом, сечение захвата не зависит от энергии.

Для проверки предположения о роли дефектов в процессах захвата носителей заряда был изготовлен образец с квантовыми точками, выращенными при температуре  $300^\circ\text{C}$ , но с повышенной концентрацией легирующей примеси (концентрация бора составляла  $10^{17}\text{ см}^{-3}$ ). После этого образец был обработан в плазме водорода при температурах 100, 150 и  $200^\circ$  в течение 30 мин. Как известно, обработка в плазме водорода приводит к пассивации дефектов в различных полупроводниках [22,23]. Кроме того, гидрогенизация кремния снижает концентрацию электрически-активной легирующей примеси [24–26]. Поэтому после воздействия плазмы на образец концентрация ионизованных акцепторов в области пространственного заряда сократилась до значений порядка  $(3–4) \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ , необходимых для надежных измерений адмиттанса.

На рис. 5 представлены зависимости сечения захвата дырок на уровни в квантовых точках от энергии уровня в квантовой точке, обработанных в плазме водорода. Из рисунка видно, что обработка в плазме водорода при температуре  $100^\circ\text{C}$  не привела к существенному изменению зависимости  $\sigma_{p0}(E)$  по сравнению с исходным образцом. Отжиг в плазме с температурой  $150^\circ\text{C}$  привел к увеличению характерной энергии  $E_0$  до величины 87 мэВ, а воздействие плазмы с температурой  $200^\circ\text{C}$  изменило характер зависимости  $\sigma_{p0}(E)$ : сечение захвата дырок на уровни в квантовых точках уменьшается с ростом энергии уровня. Таким образом, можно заключить, что при низких температурах формирования квантовых точек в процессах захвата дырок участвуют точечные дефекты, которые появляются при формировании квантовых точек. Именно наличие дефектов ответственно



**Рис. 5.** Зависимость сечения захвата от энергии связи дырки на уровне для образца, обработанного в плазме водорода при различных температурах в течение 30 мин. Температуры обработки, представленные на рисунке: 1 — образец не обрабатывался в плазме, 2 —  $100^\circ$ , 3 —  $150^\circ$ , 4 —  $200^\circ\text{C}$ .

за выполнение правила Мейера–Нельделя в процессах захвата дырок на уровни в квантовых точках Ge/Si.

Таким образом, проведенное исследование процессов захвата дырок на уровни квантовых точек Ge/Si при различных температурах формирования квантовых точек позволило установить, что для квантовых точек с температурой формирования менее  $500^\circ\text{C}$  существует экспоненциальный рост сечения захвата дырки на уровень в квантовых точках при увеличении энергии уровня (правило Мейера–Нельделя). Для квантовых точек с температурой формирования  $500^\circ\text{C}$  наблюдается отклонение от данного правила. При увеличении температуры отжига в плазме водорода происходит постепенный переход от экспоненциального роста к экспоненциальному спаду  $\sigma_{p0}$  в зависимости от энергии уровня. Полученные результаты свидетельствуют о вкладе структурных дефектов в процесс захвата дырок на уровни в квантовых точках.

В заключение авторы хотели бы поблагодарить В.В. Кириенко и В.А. Армбристера за помощь в приготовлении образцов, Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку проекта (грант 13-02-90619 Арм\_а).

## Список литературы

- [1] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (СПб., Петербургский ин-т ядерной физики РАН, 1979).
- [2] А.И. Якимов, А.В. Двуреченский, А.И. Никифоров, Г.Ю. Михалев. *Письма ЖЭТФ*, **80**, 367 (2004).
- [3] D.L. Losse. *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 54 (1972).
- [4] V.I. Zubkov, C.M.A. Kapteyn, A.V. Solomonov, D. Bimberg. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 2435 (2005).
- [5] Th. Asperger, Ch. Miesner, K. Bruner, G. Abstreiter. *Phys. Status Solidi b*, **224**, 237 (2001).

- [6] D.V. Lang. J. Appl. Phys., **45**, 3023 (1974).
- [7] K. Dmowski, B. Lepley, E. Losson, M.El. Bouabdellati. J. Appl. Phys., **74**, 3936 (1974).
- [8] C.H. Henry, D.V. Lang. Phys. Rev. B, **15**, 989 (1977).
- [9] H.L. Wang, F.H. Yang, H.J. Zhu, D. Ning, H. Wang, X.D. Wang. Phys. Rev. B, **61**, 5530 (2000).
- [10] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) кн. 1, ч. 2, гл. 2, с. 86.
- [11] W. Meyer, H. Neldel. Z. Tech. Phys., **B12**, 588 (1937).
- [12] R.S.Crandall. Phys. Rev. B, **43**, 4057 (1991).
- [13] G. Boiswert, L. Lewis, A. Yelon. Phys. Rev. Lett., **75**, 469 (1995).
- [14] W. Jakson. Phys. Rev. B, **38**, 3595 (1988).
- [15] K.L. Narashiman, B.M. Arota. Sol. St. Commun., **55**, 615 (1985).
- [16] T.J. Coutts, N.M. Pearsall. Appl. Phys. Lett., **44**, 134 (1984).
- [17] Y.F. Cheng, S.F. Huang. Phys. Rev. B, **44**, 13 775 (1991).
- [18] A. Yelon, B. Movaghar. Phys. Rev. Lett., **65**, 618 (1990).
- [19] A. Yelon, B. Movaghar, H.M. Brantz. Phys. Rev. B, **46**, 12 244 (1992).
- [20] I. Buyanova, W. Chen, G. Pozina et al. Appl. Phys. Lett., **71**, 3676 (1997).
- [21] Yu.B. Bolkhovityanov, A.S. Deryabin, A.K. Gutakovskii et al. J. Appl. Phys., **96**, 7665 (2004).
- [22] J.L. Benton, C.J. Doherty, S.D. Ferris et al. Appl. Phys. Lett., **36**, 670 (1980).
- [23] Y. Park, J. Lu, G. Rozgoni. Appl. Phys. Lett., **105**, 014 912 (2009).
- [24] J.I. Pankove, R.O. Wance, J.E. Berkenheizer. Appl. Phys. Lett., **45**, 110 (1984).
- [25] N.M. Jonson, C. Herring, D.J. Chadi. Phys. Rev. Lett., **56**, 769 (1986).
- [26] N.M.Jonson. Phys. Rev. B, **31**, 5525 (1985).

Редактор Т.А. Полянская

## Process of hole capture in Ge/Si heterostructure with Ge quantum dots

A.A. Bloskin<sup>\*+</sup>, A.I. Yakimov<sup>\*</sup>, V.A. Timofeev<sup>\*</sup>,  
A.V. Dvurechenskii<sup>\*+</sup>

<sup>\*</sup> Institute of Semiconductor Physics,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

<sup>+</sup> Novosibirsk State University,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** The holes energy levels and cross sections for hole capture to the bound states in Ge/Si heterostructures with Ge quantum dots grown by molecular-beam epitaxy, are determined by admittance spectroscopy. The capture cross sections and activation energies for thermal emission rate are related to each other by Meyer–Neldel rule with characteristic energy  $E_0 \approx 25$  meV, for growth temperature  $T_g \leq 450^\circ\text{C}$ . It was shown that Meyer–Neldel rule is violated in heterostructures grown at higher temperatures or treated in hydrogen plasma. For the nanoclusters synthesized by low temperature epitaxy the experimental data are evidence of electron-phonon interaction mechanism for hole capture into Ge quantum dots assisted by structural defects.