

Исследование влияния отжига и состава на инфракрасную фотолюминесценцию наногетероструктур GeSiSn/Si с множественными квантовыми ямами

© Д.В. Коляда¹, Д.Д. Фирсов¹, В.А. Тимофеев², В.И. Машанов²,
А.А. Караборчев¹, О.С. Комков¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197022 Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: kolyada.dima94@mail.ru, d.d.firsov@gmail.com

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Представлены результаты исследования фотолюминесценции наногетероструктур с множественными квантовыми ямами $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Si}$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевых подложках и отожженных при различных температурах. Обнаружено, что вследствие отжига структур достигается многократное увеличение интенсивности пика излучения, близкого по энергии к оптическим переходам в множественных квантовых ямах. Определены оптимальные температура и продолжительность отжига с точки зрения интенсивности фотолюминесценции. Исследованы люминесцентные свойства серии отожженных структур $\text{Ge}_{0.93-x}\text{Si}_x\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$ с разным составом по Ge. В результате показан сдвиг пика низкотемпературной фотолюминесценции в сторону меньших энергий с увеличением доли германия в твердом растворе. Таким образом, продемонстрирована возможность управления спектром излучения наногетероструктур $\text{Ge}_{0.93-x}\text{Si}_x\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$ в диапазоне длин волн 1.3–2.0 мкм.

Ключевые слова: наногетероструктуры, фотолюминесценция, молекулярно-лучевая эпитаксия, инфракрасные излучатели.

DOI: 10.21883/FTP.2022.08.53142.28

1. Введение

В настоящее время ведутся активные исследования по созданию полупроводниковых соединений на основе элементов 4 группы (Si, Ge и Sn), поскольку благодаря таким соединениям возможно реализовать совместимые с кремниевой технологией устройства, работающие в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах [1,2]. Для изготовления излучателей и фотоприемников в среднем ИК диапазоне перспективным материалом является твердый раствор GeSn, который, согласно теоретическим расчетам, обладает прямозонной структурой при содержании олова 6.5–10% [3,4]. На основе этого материала уже были изготовлены *p-i-n*-фотоприемники [5], светоизлучающие диоды [6] и лазеры с оптической [7], а также с электрической накачкой, излучающие на длине волны 2.3 мкм [8]. В то же время GeSn обладает определенными недостатками, поскольку высокое содержание олова приводит к его сегрегации, что неизбежно ведет к увеличению количества дефектов и усложняет контролируемый рост подобных структур [9]. Большое рассогласование постоянных решеток (~ 15%) требует подбора оптимального соотношения между Ge и Sn для получения псевдоморфных слоев на Si-подложках.

Альтернативой GeSn может стать применение твердого раствора GeSiSn, близкого по постоянной решетки

к Si, что открывает широкие возможности для создания фотонных устройств. На сегодняшний день удается получить излучающие и фотоприемные структуры на основе GeSiSn, выращиваемые на буферном слое германия большой толщины [10,11]. Однако подобные структуры содержат достаточно большое количество дислокаций, в то время как, варьируя состав $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, возможно выращивать бездислокационные напряженные слои на кремнии. Ввиду малой критической толщины псевдоморфного роста тройного раствора $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, создание излучающих структур на его основе целесообразно посредством формирования квантовых ям. В частности, в работах [12,13] были теоретически рассмотрены гетероструктуры $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, на примере которых была предсказана возможность получения инфракрасных лазерных диодов с длиной волны излучения 1.55 и 2.3 мкм.

Нами был предложен и реализован на практике оригинальный подход к созданию излучающих структур на кремниевой подложке, заключающийся в формировании множественных квантовых ям (МКЯ) $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Si}$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [14]. В предшествующих работах [14,15] было показано, что данные структуры демонстрируют люминесценцию в средневолновом ИК диапазоне (1.55–3.3 мкм). В на-

шей недавней работе [16] была проведена оптимизация параметров эпитаксии гетероструктур с МКЯ $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$, включая скорость и температуру роста. В этой работе также было обнаружено, что существенное влияние на люминесцентные свойства данных гетероструктур может оказывать отжиг, использование которого позволило, в частности, выявить зависимость сигнала фотолюминесценции от толщины узкозонных слоев.

Настоящая работа посвящена более детальному исследованию влияния отжига и состава твердого раствора на фотолюминесцентные свойства структур на основе множественных квантовых ям $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Si}$ и подбору их оптимальных параметров с точки зрения люминесцентных характеристик.

2. Образцы и методика эксперимента

В работе исследовались наногетероструктуры с множественными квантовыми ямами (МКЯ) $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Si}$, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке Катунь в условиях сверхвысокого вакуума 10^{-7} – 10^{-8} Па. В качестве источника кремния использовался электронно-лучевой испаритель, а источниками германия и олова являлись эффузионные ячейки Кнудсена [17]. Контроль роста осуществлялся методом дифракции быстрых отраженных электронов. Схематичное расположение слоев в полученных наногетероструктурах представлено на рис. 1. Рост происходил на кремниевых подложках КДБ-10 ориентации (100) с буферным слоем эпитаксиального кремния толщиной 150 нм. На буферном слое выращивалось 10 периодов чередующихся слоев $\text{Ge}_{0.93-x}\text{Si}_x\text{Sn}_{0.07}$ и Si, при этом толщина d узкозонного слоя $\text{Ge}_{0.93-x}\text{Si}_x\text{Sn}_{0.07}$ в различных структурах составляла 1, 2 или 3 нм. Толщина слоя кремния между квантовыми ямами была равна 7 нм. Для исследования влияния состава тройного соединения на фотолюминесценцию были получены наногетероструктуры с одинаковой толщиной МКЯ ($d = 1$ нм) и различным номинальным содержанием германия в узкозонном слое: 30, 40, 50 и 78%.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых структур были получены с помощью измерительной схемы [18] на основе фурье-спектрометра VERTEX 80 и гелиевого криостата замкнутого цикла CCS-150. Оптическая накачка производилась с помощью лазера с длиной волны 405 нм. Детектирование осуществлялось фотоприемником InSb, охлаждаемым жидким азотом. Сигнал ФЛ усиливался с помощью синхронного усилителя SR-830, настроенного на частоту модуляции возбуждающего лазера 2.5 кГц.

3. Результаты и обсуждение

Исследуемые образцы отжигались при различных температурах с целью уменьшения влияния дефектов на их

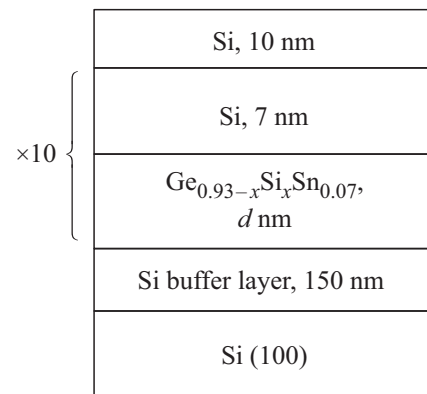


Рис. 1. Схема расположения слоев в структуре исследуемых образцов, где d — толщина узкозонных слоев, x — содержание кремния в твердом растворе.

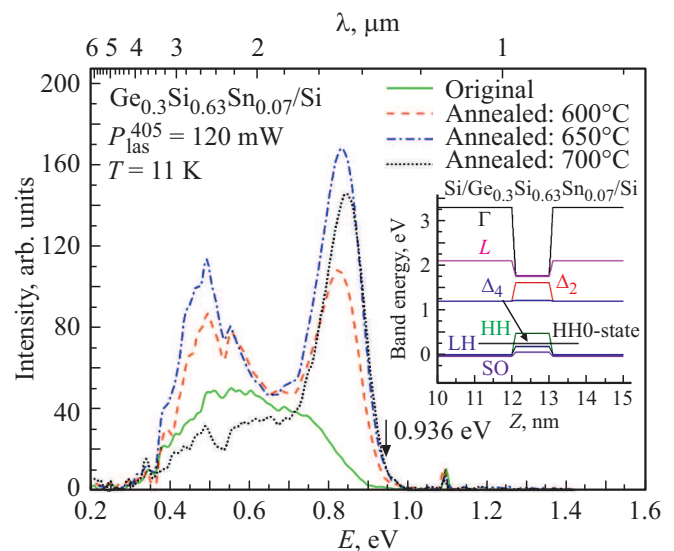


Рис. 2. Зависимость спектров фотолюминесценции структуры с множественными квантовыми ямами $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$ от температуры отжига. Время отжига 30 мин. Стрелкой обозначена расчетная энергия переходов в МКЯ. На вставке представлено расположение энергетических зон в квантовой яме $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$, рассчитанное в работе [16].

люминесцентные свойства. Отжиг проводился в атмосфере аргона при температурах 600, 650 и 700°C. Типичная динамика трансформации спектров ФЛ с температурой отжига представлена на рис. 2 на примере структуры с толщиной слоев $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}$, равной 1 нм.

В спектре ФЛ исходного неотожженного образца наблюдается широкая полоса люминесценции в диапазоне энергий от 0.35 до 0.9 эВ, в пределах которой в результате отжига выделяются два отдельных пика. Длинноволновый пик, лежащий в диапазоне энергий от 0.35 до 0.65 эВ с максимумом ~ 0.5 эВ, находится существенно ниже по энергии, чем расчетная ширина запрещенной зоны E_g для напряженного $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}$,

Положение пика ФЛ МКЯ при различных толщинах узкозонных слоев

Толщина узкозонного слоя, нм	Положение пика ФЛ по энергии, эВ
1	0.83
2	0.72
3	0.68

составляющая 0.75 эВ [17]. Для выявления природы этого пика нами была рассмотрена температурная зависимость ФЛ исследуемых структур [16]. В спектрах не наблюдалось смещения положения данного сигнала при изменении температуры измерений от 11 до 220 К. В то же время анализ мощностных зависимостей люминесценции выявил сублинейный рост интенсивности ФЛ с увеличением мощности накачки. Перечисленные особенности спектра наряду с положением полосы люминесценции существенно ниже E_g , указывают на излучательную рекомбинацию с участием дефектов — вероятно, через возникающие в твердом растворе $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}$ комплексы, образуемые с участием вакансий (подобно комплексам „олово—вакансия“ в кремнии [19], типичная энергия залегания которых лежит в диапазоне 0.3–0.6 эВ). Рост их фотолюминесценции при отжиге связан с уменьшением концентрации дефектов, способствующих безызлучательной рекомбинации. При температуре отжига 700°C интенсивность данной полосы люминесценции существенно снижается, что может свидетельствовать о снижении концентрации соответствующего типа излучающих дефектов.

В коротковолновой области спектра в результате отжига становится выражен отдельный пик с энергией ~ 0.83 эВ, интенсивность которого возрастает при повышении температуры отжига вплоть до 650°C. Учитывая, что положение пика близко к расчетным значениям энергии оптического перехода в напряженной структуре $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$ [16], данный сигнал может соответствовать люминесценции множественных квантовых ям. Это предположение подтверждается сопоставлением результатов для серии структур с разной толщиной узкозонных слоев, которое показало, что данный пик сдвигается в сторону меньших энергий с увеличением толщины слоев $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}$ от 1 до 3 нм (см. таблицу). Более детально данный результат рассмотрен в работе [16], где показано, что этот пик соответствует переходам в гетероструктуре второго типа, происходящим между подзоной Δ_4 в кремнии и уровнем тяжелых дырок в узкозонном слое $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}$, как показано на вставке к рис. 2.

Увеличение интенсивности коротковолнового пика ФЛ с ростом температуры отжига можно объяснить снижением концентрации точечных дефектов в слоях структуры, способствующих безызлучательной рекомбинации. На рис. 2 также заметен небольшой сдвиг пика люминес-

ценции МКЯ в коротковолновую область с повышением температуры отжига. Этот сдвиг может быть вызван снижением концентрации олова в слое $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}$ вследствие диффузии Sn в соседние области [20]. Данный эффект, приводящий к размытию гетерограниц, может также объяснить и спад интенсивности пика МКЯ при высокой температуре отжига (700°C), что делает температуру отжига 650°C оптимальной.

Далее нами были проведены эксперименты, направленные на поиск оптимального времени отжига при температуре 650°C с точки зрения интенсивности коротковолнового пика. Образец с толщиной слоев $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}$, равной $d = 1$ нм, был отожжен в течение 5, 10, 15, 30 и 45 мин (рис. 3).

Сравнение спектров ФЛ показало, что коротковолновый пик при отжиге 5 и 10 мин имеет почти одинаковую интенсивность и при этом в 1.5 раза более интенсивный, чем при отжиге в течение 15 мин. В случае отжига продолжительностью 30 и 45 мин интенсивность этого пика только снижалась. Снижение интенсивности коротковолнового пика, который мы соотносим с переходами в МКЯ $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$, можно объяснить размытием гетерограниц [20] вследствие столь длительного отжига. Длинноволновый пик, соответствующий люминесценции дефектов, при отжиге в течение 5 мин имеет наибольшую интенсивность, а после 10 мин отжига его интенсивность снижается в ~ 1.5 раза. После отжига продолжительностью 15 мин этот пик снижается еще в ~ 1.5 раза и далее его изменение незначительно. Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальным временем отжига является 10 мин: в этом случае коротковолновый пик ФЛ достигает максимальной интенсивности, при этом пик от излучающих дефектов относительно него заметно уменьшается.

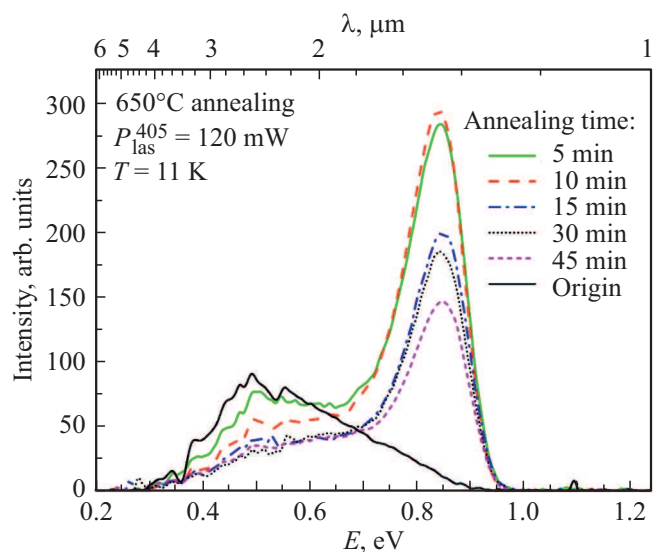


Рис. 3. Фотолюминесценция образца с толщиной слоев $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}$ 1 нм после отжига при температуре 650°C в течение 5, 10, 15, 30 и 45 мин.

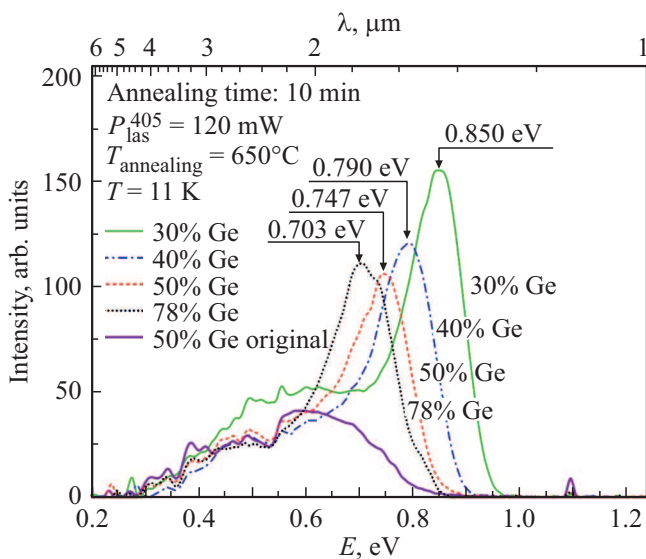


Рис. 4. Фотолюминесценция образцов с содержанием Ge 30, 40, 50 и 78% после отжига при температуре 650°C в течение 10 мин.

Далее было проведено сравнение люминесцентных свойств для серии образцов с различным содержанием Ge в твердом растворе GeSiSn. Исследовались образцы с содержанием Ge: 30, 40, 50 и 78% (толщина слоев GeSiSn в МКЯ также составляла 1 нм), спектры ФЛ которых приведены на рис. 4.

Спектры ФЛ исходных неотожженных образцов имели малую интенсивность и очень большую ширину на полувысоте (для примера на рис. 4 приведен спектр структуры с 50% Ge до отжига). В данных спектрах наблюдалось коротковолновое плечо, которое с увеличением содержания Ge сдвигалось в длинноволновую область. После отжига во всех образцах проявлялся выраженный пик фотолюминесценции МКЯ $\text{Ge}_{0.93-x}\text{Si}_x\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$, который смещался в длинноволновую область с увеличением содержания Ge в твердом растворе: 30% ~ 0.850 эВ, 40% ~ 0.790 эВ, 50% ~ 0.747 эВ, 78% ~ 0.703 эВ. Таким образом, смещение пика по длине волны наблюдалось от 1.46 до 1.76 мкм, а общий спектральный диапазон люминесценции МКЯ, перекрываемый данными структурами, составлял 1.3–2.0 мкм (см. рис. 4).

Интенсивность пика ФЛ от МКЯ у образца с 30% Ge в 1.2–1.3 раза выше, чем у образцов с 78, 50 и 40% Ge. Возможно, это связано с тем, что температурная стабильность при отжиге для структур с большим составом по Ge меньше, чем у образцов с 30% Ge. Подтверждением последнего вывода является тот факт, что при отжиге в течение 30 мин интенсивность люминесценции образцов с 40 и 50% Ge становится более чем в 2 раза ниже, чем у образца с 30% Ge. В дальнейшем планируется также провести оптимизацию параметров отжига для структур с МКЯ с содержанием германия > 30%.

4. Заключение

Была исследована фотолюминесценция множественных квантовых ям $\text{Ge}_{0.93-x}\text{Si}_x\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$, выращенных на кремниевых подложках. Было показано, что отжиг таких структур позволяет многократно усилить пик ФЛ, соответствующий по энергии переходам в множественных квантовых ямах. Определены оптимальные время и температура отжига с точки зрения интенсивности пика люминесценции МКЯ, которые составили 10 мин и 650°C соответственно. Также было показано, что отжиг при более высокой температуре 700°C позволяет существенно снизить интенсивность полосы люминесценции, связанной с дефектами структуры. Исследования ФЛ серии образцов с разным содержанием Ge в твердом растворе GeSiSn продемонстрировали существенный сдвиг пика ФЛ МКЯ в сторону меньших энергий с увеличением доли Ge, что открывает перспективы для создания многослойных структур, излучающих в спектральном диапазоне 1.3–2.0 мкм.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ № 20-79-10092.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Soref. *Nature Photonics*, **4**, 495 (2010).
- [2] C. Xu, L. Jiang, J. Kouvetakis, J. Menendez. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 072111 (2013).
- [3] K.L. Low, Y. Yang, G. Han, W. Fan, Y.-C. Yeo. *J. Appl. Phys.*, **112**, 103715 (2012).
- [4] S. Gupta, B. Magyari-Kope, Y. Nishi, K.C. Saraswat. *J. Appl. Phys.*, **113**, 073707 (2013).
- [5] M. Oehme, M. Schmid, M. Kaschel, M. Gollhofer, D. Widmann, E. Kasper, J. Schulze. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 141110 (2012).
- [6] Y. Zhou, W. Dou, W. Du, T. Pham, S.A. Ghetmiri, S. Al-Kabi, A. Mosleh, M. Alher, J. Margetis, J. Tolle, G. Sun, R. Soref, B. Li, M. Mortazavi, H. Naseem, S.-Q. Yu. *J. Appl. Phys.*, **120**, 023102 (2016).
- [7] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonic, M. Luysberg, S. Chiussi, J.M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, D. Grützmacher. *Nature Photonics*, **9**, 88 (2015).
- [8] Y. Zhou, Y. Miao, S. Ojo, H. Tran, G. Abernathy, J.M. Grant, S. Amoah, G. Salamo, W. Du, J. Liu, J. Margetis, J. Tolle, Y.-H. Zhang, G. Sun, R.A. Soref, B. Li, S.-Q. Yu. *Optica*, **7**, 924 (2020).
- [9] P.R. Pukite, A. Harwit, S.S. Iyer. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2142 (1989).
- [10] I. Fischer, T. Wendav, L. Auge, S. Jitpakdeebodin, F. Oliveira, A. Benedetti, S. Stefanov, S. Chiussi, G. Capellini, K. Busch, J. Schulze. *Opt. Express*, **23**, 25048 (2015).

- [11] J.D. Gallagher, C. Xu, C.L. Senaratne, T. Aoki, P.M. Wallace, J. Kouvetakis, J. Menéndez. *J. Appl. Phys.*, **118**, 135701 (2015).
- [12] G. Sun, R.A. Soref, H.H. Cheng. *Opt. Express*, **18**, 19957 (2010).
- [13] G. Sun, R.A. Soref, H.H. Cheng. *J. Appl. Phys.*, **108**, 033107 (2010).
- [14] V. Timofeev, A. Nikiforov, A. Tuktamyshev, V. Mashanov, M. Yesin, A. Bloshkin. *Nanoscale Res. Lett.*, **13**, 65 (2018).
- [15] V.A. Timofeev, V.I. Mashanov, A.I. Nikiforov, I.D. Loshkarev, I.V. Skvortsov, D.V. Gulyaev, I.V. Korolkov, D.V. Kolyada, D.D. Firsov, O.S. Komkov. *Rus. Phys. J.*, **64**, 1505 (2021).
- [16] V.A. Timofeev, V.I. Mashanov, A.I. Nikiforov, I.V. Skvortsov, A.E. Gayduk, A.A. Bloshkin, I.D. Loshkarev, V.V. Kirienko, D.V. Kolyada, D.D. Firsov, O.S. Komkov. *Appl. Surf. Sci.*, **593**, 153421 (2022).
- [17] V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, A.R. Tuktamyshev, V.I. Mashanov, I.D. Loshkarev, A.A. Bloshkin, A.K. Gutakovskii. *Nanotechnology*, **29**, 154002 (2018).
- [18] D.D. Firsov, O.S. Komkov, V.A. Solov'ev, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49**, 285108 (2016).
- [19] L. Scheffler, M.J. Hastrup, S. Roesgaard, J.L. Hansen, A. Nylandsted Larsen, B. Julsgaard. *Nanotechnology*, **29**, 055702 (2018).
- [20] N. von den Driesch, S. Wirths, R. Troitsch, G. Mussler, U. Breuer, O. Moutanabbir, D. Grutzmacher, D. Buca. *Phys. Rev. Matter*, **4**, 033604 (2020).

Редактор Г.А. Оганесян

Investigation of the effect of annealing and composition on infrared photoluminescence of GeSiSn/Si multiple quantum well nanoheterostructures

D.V. Kolyada¹, D.D. Firsov¹, V.A. Timofeev²,
V.I. Mashanov², A.A. Karaborchev¹, O.S. Komkov¹

¹ St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197022 St. Petersburg, Russia

² Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The results of studying the photoluminescence of nanoheterostructures with multiple $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Si}$ quantum wells grown by molecular beam epitaxy on silicon substrates and annealed at different temperatures are presented. As a result of the annealing of the structures, a multifold increase in the intensity of the luminescence peak close in energy to the optical transitions within the multiple quantum wells is observed. The optimal annealing temperature and duration are determined in terms of the intensity of photoluminescence. The luminescent properties of a series of annealed $\text{Ge}_{0.93-x}\text{Si}_x\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$ structures with different Ge compositions are investigated. As a result, a shift of the low-temperature photoluminescence peak towards lower energies with an increase in the fraction of germanium in the alloy composition is shown. Thus, the possibility of controlling the luminescence spectrum of $\text{Ge}_{0.93-x}\text{Si}_x\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$ nanoheterostructures in the wavelength range of 1.3–2.0 μm is demonstrated.