

03,16

Влияние Ge нанослоев и квантовых точек на фотолюминесцентные свойства гетероструктур с множественными квантовыми ямами GeSiSn/Si

© Д.В. Коляда¹, Д.Д. Фирсов¹, О.С. Комков¹, И.В. Скворцов², В.И. Машанов²,
И.Д. Лошкарев², В.А. Тимофеев²

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики полупроводников СО РАН им. А.В. Ржанова, Новосибирск, Россия

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

Поступила в Редакцию 11 августа 2025 г.

В окончательной редакции 2 сентября 2025 г.

Принята к публикации 7 сентября 2025 г.

В работе исследованы гетероструктуры, включающие множественные квантовые ямы GeSiSn/Si с тонкими германиевыми слоями. Отдельно были рассмотрены структуры с германиевыми квантовыми точками, размещенными поверх квантовых ям. Рост гетероструктур осуществлялся на кремниевых подложках методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Структурные исследования с использованием метода рентгеновской дифракции подтвердили упругонапряженное состояние слоев. Методом спектроскопии фотолюминесценции выявлено, что увеличение толщины германиевого слоя приводит к смещению пика излучения множественных квантовых ям в длинноволновую область, при этом экспериментальные значения энергетических переходов хорошо коррелируют с теоретическими расчетами. Использование германиевых квантовых точек, выращенных поверх квантовых ям GeSiSn/Si, позволяет добиться дальнейшего длинноволнового сдвига излучения. Полученные результаты демонстрируют эффективность точной настройки энергетических характеристик гетероструктур посредством вариации параметров добавляемых слоев и открывают перспективы для разработки высокоэффективных инфракрасных излучающих устройств.

Ключевые слова: множественные квантовые ямы, инфракрасная Фурье-спектроскопия, квантовые точки, германиевые нанослои, молекулярно-лучевая эпитаксия, рентгеновская дифрактометрия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61615.228-25

1. Введение

Непрерывное развитие полупроводниковой промышленности требует создания новых материалов, совместимых с кремниевой технологией, для решения задач современной оптоэлектроники. Полупроводниковые соединения IV группы, в частности твердые растворы GeSiSn, вызывают значительный интерес благодаря своему потенциалу для интеграции фотонных и электронных устройств на единой кремниевой платформе [1,2]. Возможность регулировать ширину запрещенной зоны и параметры решетки за счет изменения содержания олова и кремния делает эти материалы подходящими для широкого спектра приложений, включая создание фотоприемных и светоизлучающих устройств в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах [3–7]. Добавление олова в матрицу Ge(Si) позволяет эффективно модифицировать зонную структуру материала. При определенных составах GeSn и GeSiSn проявляют прямозонные свойства, что делает их крайне перспективными для излучательных приборов [8,9]. Для ненапряженных слоев GeSn прямозонная структура реализуется при содержании олова более 6.5%, в то время как растягивающие напряжения

равные 1.4% снижают этот порог до 5.4% [10]. Эти уникальные свойства позволили создать лазеры на основе GeSn, работающие на длинах волн до 2.7 μm [11,12]. Несмотря на данные успехи, высокое содержание олова в сплавах GeSn вызывает сложности, такие как сегрегация и образование дефектов, что негативно влияет на структурные и оптические свойства материалов [13–15]. Эти ограничения привели к изучению растворов GeSiSn, которые предлагают улучшенную термическую стабильность и уменьшение плотности дефектов благодаря увеличенной энтропии смешивания [16,17]. В то время как в объемных слоях GeSiSn повышение доли Si затрудняет достижение прямозонных составов, что снижает вероятность излучательной рекомбинации, гетероструктуры с множественными квантовыми ямами (МКЯ) GeSiSn/Si становятся перспективными кандидатами для оптоэлектронных применений благодаря их способности локализовать носители заряда и усиливать излучательную рекомбинацию. Эти структуры демонстрируют фотолюминесценцию (ФЛ) в среднем ИК диапазоне (1.55–3.3 μm) и при этом наилучшие излучательные характеристики и снижение концентрации дефектов достигаются вследствие постростовой термооб-

работки [18–20]. Современные методы роста, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), позволяют изготавливать бездислокационные гетероструктуры с МКЯ GeSiSn на кремниевых подложках, значительно улучшая их оптоэлектронные свойства [21]. Практическое применение таких гетероструктур включает разработку инфракрасных сенсоров и излучателей для промышленности и технологий двойного назначения, таких как тепловизионное изображение и обнаружение целей [22,23]. Их совместимость с кремниевой технологией делает их идеальными для интеграции в существующие платформы CMOS (complementary metal–oxide–semiconductor), обеспечивая экономически эффективное производство высокопроизводительных устройств [12,24]. Следующим этапом развития исследований подобных гетероструктур становится создание квантовых точек (КТ) на основе твердого раствора GeSiSn. Такие структуры позволяют эффективно локализовать носители заряда, что увеличивает вероятность излучательной рекомбинации и улучшает характеристики фотолюминесценции (ФЛ) [25,26]. Методы МЛЭ и химического осаждения из паровой фазы (chemical vapor deposition, CVD) позволяют создавать высокоплотные массивы КТ GeSn с низким уровнем дефектов, что делает их подходящими для применения в излучательных приборах и фотоприемниках, работающих в среднем инфракрасном диапазоне [27,28].

Данная работа посвящена изучению структурных и оптических свойств МКЯ GeSiSn/Si различного состава и геометрии, в том числе содержащих слои Ge над слоем твердого раствора. Добавление Ge слоев может позволить подавить диффузию олова и сместить спектр излучения в длинноволновую область, что представляет собой важный этап для последующего создания более сложных гетероструктур, таких как квантовые точки Ge, сформированные поверх квантовых ям GeSiSn/Si. Добавление квантовых точек осуществляется с целью дальнейшего смещения длины волны в еще более длинноволновую инфракрасную область, что важно для расширения рабочего спектрального диапазона устройств нового поколения. Оптимизация параметров роста данных структур откроет новые возможности для разработки излучающих и фотоприемных устройств на основе GeSiSn/Si, способных найти широкое применение в современных оптоэлектронных системах.

2. Эксперимент

Гетероструктуры, включающие 10 периодов с квантовыми ямами GeSiSn/Si и Ge/GeSiSn/Si, а также с квантовыми точками Ge поверх квантовых ям GeSiSn/Si, выращивались на подложках Si(100) методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии. Добавление слоя Ge позволяет снизить сегрегацию олова при росте многослойной периодической структуры. Камера роста МЛЭ была оснащена электронно-лучевым испарителем для Si и эффузионными ячейками для Sn и Ge.

Параметры исследуемых образцов

	Серия 1			Серия 2		
Номер образца	S329	S397	S386	S335	S387	S337
Толщина слоя $\text{Ge}_{0.84}\text{Si}_{0.076}\text{Sn}_{0.084}$, nm	1	1	1	0.5	0.5	0.5
Толщина слоя Ge, nm	–	0.25	0.5	–	0.25	0.5

Слои GeSiSn и Ge осаждались при температуре 150 °С. Спейсерные прослойки Si осаждались в два этапа: сначала 2 nm при 150 °С, затем 5 nm при 500 °С. Скорости осаждения: Ge — 0.128–0.222 Å/s, Si — 0.017–0.24 Å/s, Sn — 0.019–0.062 Å/s. В образцах, содержащих квантовые точки, Ge осаждался при температуре 200 °С до момента появления КТ. В процессе роста морфология поверхности контролировалась методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ). На картинах ДБЭ наблюдались тяжи, соответствующие сверхструктурам, и рефлексы от квантовых точек Ge. Качество гетерограниц, напряженное состояние и состав слоев GeSiSn в структурах изучались методом рентгеновской дифрактометрии. Для измерения кривых дифракционного отражения использовался двухкристальный рентгеновский дифрактометр DCO-1T с монохроматором Ge(004) в излучении Cu $K_{\alpha 1}$.

Оптические свойства гетероструктур с МКЯ GeSiSn/Si исследовались методом спектроскопии фотолюминесценции. Была задействована измерительная установка на базе ИК Фурье-спектрометра Vertex 80 [29]. Возбуждение люминесценции структур осуществлялось диодным лазером, работающим на длине волны 405 nm, что обеспечивало эффективное поглощение в пределах эпитаксиальных слоев с квантовыми ямами. Регистрация сигнала ФЛ проводилась с помощью фотодетектора InSb, охлаждаемого жидким азотом. Для исключения влияния фонового теплового излучения на измерения ФЛ выходной сигнал фотодетектора поступал на синхронный усилитель, настроенный на частоту модуляции возбуждающего лазерного излучения.

3. Результаты и обсуждение

Были исследованы две серии гетероструктур с МКЯ $\text{Ge}_{0.84}\text{Si}_{0.076}\text{Sn}_{0.084}/\text{Si}$, содержащие поверх квантовых ям нанослой Ge различной толщины. В каждой серии были структуры без слоев Ge, со слоем Ge толщиной 0.25 и 0.5 nm. Образцы обеих серий отличались только толщиной КЯ, в серии 1 толщина КЯ составила 1 nm, в серии 2—0.5 nm. На рис. 1 представлена кривая дифракционного отражения (004) для образца S397 (таблица).

Наблюдается серия дифракционных максимумов от SL–3 до SL+1. Наличие серии сателлитов подтверждает упругонапряженное состояние слоев в многослойной периодической структуре.

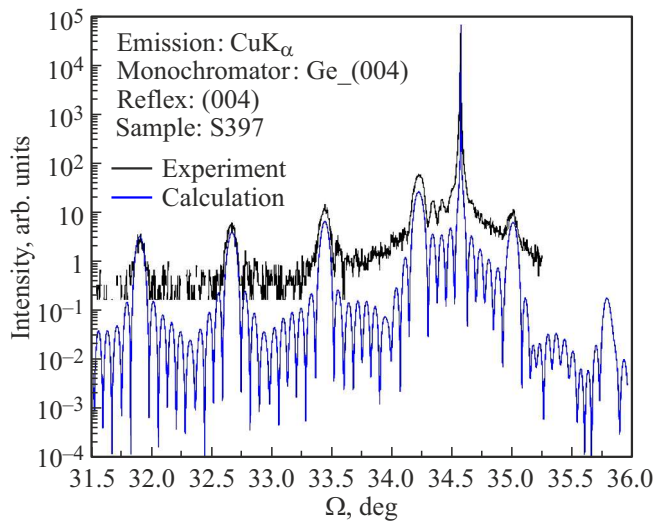


Рис. 1. Полученная экспериментально кривая дифракционного отражения (004) для структуры S397 в сравнении с результатами моделирования.

Все структуры были подвергнуты высокотемпературному отжигу в интервале температур 550–650 °C в течение 10 min в атмосфере аргона, что позволяет существенно снизить вклад дефектов структуры в люминесценцию [19]. Как было показано ранее, основным дефектом в такого рода структурах являются комплексы вакансия-олово [20].

Спектры фотолюминесценции образцов первой серии представлены на рис. 2, *a*, для второй — на рис. 2, *b*. Наблюдаемые пики ФЛ соответствуют переходам из Δ -долины Si на уровень размерного квантования тяжелых дырок в КЯ $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.84}\text{Si}_{0.076}\text{Sn}_{0.084}/\text{Si}$, как показано

на зонной диаграмме (рис. 3). Расчет зонной диаграммы проводился методом, описанным в работе [30].

Для структуры первой серии, не содержащей слой Ge, положение пика ФЛ соответствует энергии 0.677 eV, что хорошо совпадает с расчетным значением (0.66 eV). Для структуры со слоем Ge толщиной 0.25 nm пик ФЛ наблюдается при энергии 0.615 eV (расчетное значение 0.61 eV), а в случае структуры с толщиной слоя Ge 0.5 nm — 0.58 eV (расчетное значение 0.57 eV). Отчетливо наблюдается тенденция к смещению ФЛ в сторону длинноволновых значений по мере увеличения толщины Ge слоев, при этом для первой серии наблюдается отличная согласованность экспериментальных и теоретических значений.

Для второй серии образцов, содержащей более тонкие (0.5 nm GeSiSn) КЯ, наблюдается аналогичная тенденция — смещение положения пика ФЛ в длинноволновую область при увеличении толщины слоев Ge. Для структуры, не содержащей слой Ge, положение пика ФЛ соответствует энергии 0.8 eV (расчетное значение 0.89 eV). Для структуры со слоем Ge толщиной 0.25 nm пик ФЛ наблюдается при энергии 0.777 eV (расчетное значение 0.7 eV), и в случае толщины слоя Ge 0.5 nm — 0.68 eV (расчетное значение 0.69 eV). Согласие эксперимента с теоретическими расчетами для структур с меньшей толщиной КЯ оказалась хуже, чем для более широких КЯ, что можно объяснить тем, что в более узких КЯ вследствие высокотемпературного отжига диффузия олова более выражена.

Таким образом, на основании спектров структур, приведенных на рис. 2, можно сделать вывод, что добавление Ge слоя поверх МКЯ GeSiSn/Si позволяет сместить излучение от структур в более длинноволновую область спектра. Однако интенсивность люминесценции образца

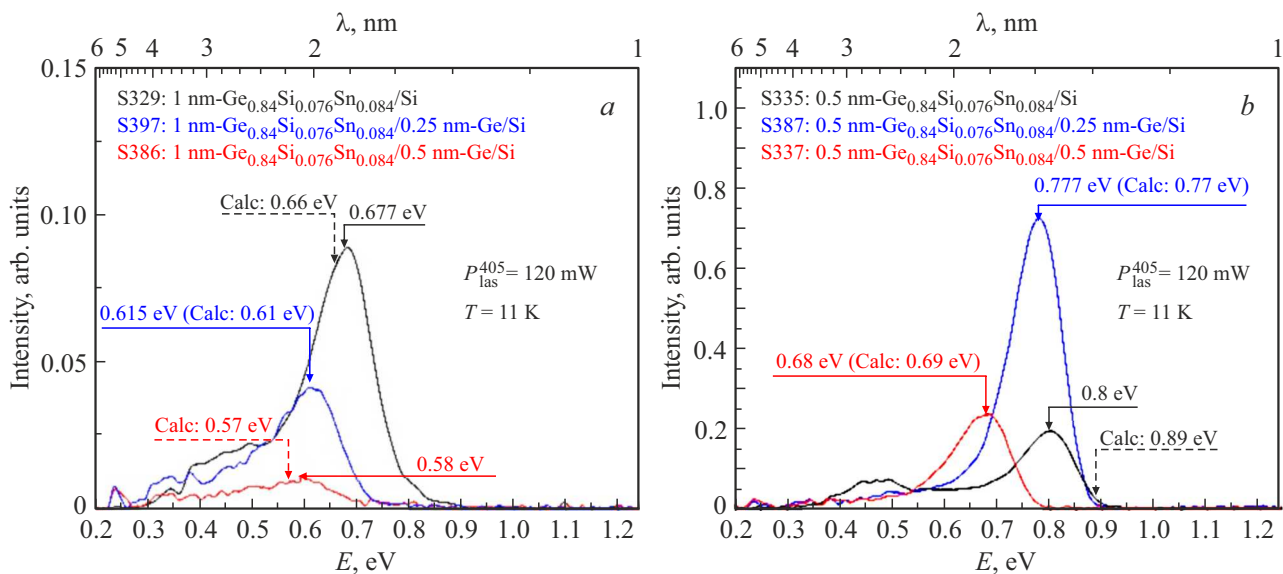


Рис. 2. ФЛ структур, содержащих МКЯ $\text{Ge}_{0.84}\text{Si}_{0.076}\text{Sn}_{0.084}/\text{Si}$ толщиной 1 nm (*a*) и толщиной 0.5 nm (*b*). Корректное сопоставление интенсивности возможно только для спектров, приведенных на одном графике.

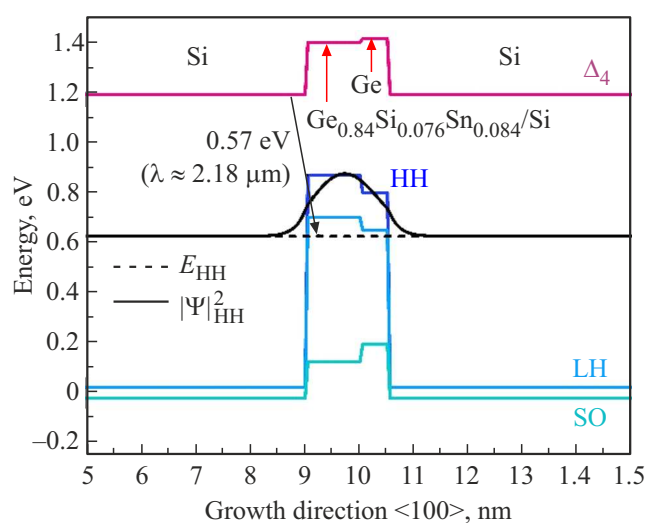


Рис. 3. Зонная диаграмма образца S386, содержащего МКЯ $\text{Ge}_{0.84}\text{Si}_{0.076}\text{Sn}_{0.084}/\text{Si}$ толщиной 1 nm со слоем Ge толщиной 0.5 nm.

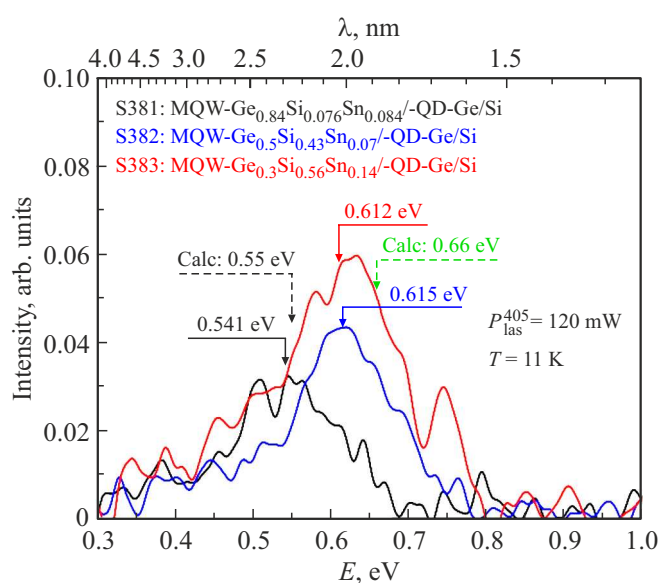


Рис. 4. ФЛ структур, содержащих Ge квантовые точки поверх квантовых ям GeSiSn/Si . Зеленым цветом обозначены расчетное значение переходов в КЯ для обеих структур S382 и S383.

со слоем GeSiSn толщиной 1 nm при этом снижается, что может быть вызвано уменьшением интеграла перекрытия волновых функций электронов в Si и дырок в более широких КЯ $\text{Ge}/\text{GeSiSn}/\text{Si}$. С целью уменьшения влияния данного недостатка нами была выращена следующая серия структур, которые вместо нанослоев Ge поверх квантовых ям GeSiSn/Si содержали Ge квантовые точки (рис. 4). Структуры в серии отличались только составами квантовых ям, толщина КЯ составляла 1 nm.

Структура S381 имеет состав КЯ $\text{Ge}_{0.84}\text{Si}_{0.076}\text{Sn}_{0.084}$, S382 — $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.43}\text{Sn}_{0.07}$ и структура S383 —

$\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.56}\text{Sn}_{0.14}$. Положение пиков ФЛ этих структур определялось путем вписывания кривых Гаусса. Для всех структур наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и расчетных положений энергетических переходов. Для структуры S381 экспериментальное значение E_g составило 0.541 eV (расчетное 0.55 eV), для S382 $E_g = 0.615$ eV (расчетное 0.66 eV) и для S383 $E_g = 0.612$ eV (расчет 0.66 eV). Таким образом видно, что качественное поведение структур достаточно хорошо соответствует теоретическим предсказаниям. При этом удалось достичь еще более существенного сдвига люминесценции в длинноволновую область по сравнению со структурами первой серии, наибольшая длина волны пика ФЛ составила $2.29 \mu\text{m}$.

4. Заключение

В ходе проведенных исследований нами были получены сложные структуры, включающие германиевые нанослои, а также структуры содержащие германиевые квантовые точки, размещенные поверх множественных квантовых ям GeSiSn , способные излучать в широком спектральном диапазоне. Полученные экспериментальные данные демонстрируют, что добавление тонкого слоя Ge к структурам МКЯ GeSiSn/Si приводит к сдвигу пика фотолюминесценции в длинноволновую область спектра. Измеренные спектры ФЛ для образцов с различной толщиной Ge слоя находятся в хорошей корреляции с теоретическими расчетами, что подтверждает возможность точной настройки зонной структуры посредством изменения толщины добавляемых слоев. Однако более тонкие квантовые ямы оказались более чувствительны к эффектам диффузии олова, что приводит к некоторым расхождениям между экспериментальными значениями и расчетными данными. Наблюдаемая тенденция к смещению энергетических переходов указывает на эффективное влияние дополнительных Ge компонентов на параметры квантовых ям, что является значимым фактором для разработки оптоэлектронных устройств на кремниевой основе. Дальнейшее совершенствование технологических параметров, включая контроль толщины слоев, регулирование процессов диффузии олова и оптимизацию методик термообработки, позволит улучшить эффективность излучения.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук № FWGW-2024-0001 „Физико-технологические основы создания гетероструктур на базе элементов IV группы, совместимых с современной кремниевой технологией, для устройств фотоники“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

Список литературы

- [1] G. Daligou, R. Soref, Anis Attiaoui, Md.J. Hossain, M.R.M. Atalla, P.D. Vecchio, O. Moutanabbir. *IEEE JPV* **13**, 5, 728 (2023).
- [2] C. Xu, L. Jiang, J. Kouvetakakis, J. Menendez. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 7, 072111 (2013).
- [3] G. Sun, R. Soref, J. Khurgin, S. Yu, G. Chang. *Technical Digest Series (Optica Publishing Group) JW2A119* (2023).
- [4] M.R.M. Atalla, S. Assali, G. Daligou, A. Attiaoui, S. Koelling, P. Daoust, O. Moutanabbir. *ACS Photonics* **11**, 3, 1335 (2024).
- [5] K.L. Low, Y. Yang, G. Han, W. Fan, Y.-C. Yeo. *J. Appl. Phys.* **112**, 10, 103715 (2012).
- [6] M. Oehme, M. Schmid, M. Kaschel, M. Gollhofer, D. Widmann, E. Kasper, J. Schulze. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 14, 141110 (2012).
- [7] S. Gupta, B. Magyari-Kope, Y. Nishi, K.C. Saraswat. *J. Appl. Phys.* **113**, 7, 073707 (2013).
- [8] T.R. Harris, M.Y. Ryu, Y.K. Yeo, B. Wang, C.L. Senaratne, J. Kouvetakakis. *J. Appl. Phys.* **120**, 8, 085706 (2016).
- [9] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonik, M. Luysberg, S. Chiussi, J.M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, D. Grützmacher, *Nature Photonics* **9**, 88 (2015).
- [10] A. Elbaz, D. Buca, N. von den Driesch, K. Pantzas, G. Patriarche, N. Zerounian, E. Herth, X. Checoury, S. Sauvage, I. Sagnes, A. Foti, R. Ossikovski, J.-M. Hartmann, F. Boeuf, Z. Ikonik, P. Boucaud, D. Grützmacher, M. El Kurdi. *Nat. Photonics* **14**, 375 (2020).
- [11] Y. Zhou, S. Ojo, C.-W. Wu, Y. Miao, H. Tran, J.M. Grant, G. Abernathy, S. Amoah, J. Bass, G. Salamo, W. Du, G.-En Chang, J. Liu, J. Margetis, J. Tolle, Y.-H. Zhang, G. Sun, R.A. Soref, B. Li, S.-Q. Yu. *Photon. Res.* **10**, 1, 222 (2022).
- [12] 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. Zhang, G. Sun, R.A. Soref, B. Li, S.-Q. Yu. *Optica* **7**, 8, 924 (2020).
- [13] J. Nicolas, S. Assali, S. Mukherjee, A. Lotnyk, O. Moutanabbir. *Cryst. Growth Des.* **20**, 5, 3493 (2020).
- [14] P.R. Pukite, A. Harwit, S.S. Iyer. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 21, 2142 (1989).
- [15] J. Xie, A.V.G. Chizmeshya, J. Tolle, V.R. D'Costa, J. Menendez, J. Kouvetakakis. *Chemistry of Materials* **22**, 3779 (2010).
- [16] V. Timofeev, A. Nikiforov, A. Tuktamyshev, V. Mashanov, M. Yesin, A. Bloshkin. *Nanoscale Res. Lett.* **13**, 29 (2018).
- [17] S. Assali, J. Nicolas, O. Moutanabbir. *J. Appl. Phys.* **125**, 2, 025304 (2019).
- [18] V. 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).
- [19] D.V. Kolyada, D.D. Firsov, V.A. Timofeev, V.I. Mashanov, A.A. Karaborchev, O.S. Komkov. *Semiconductors* **56**, 8, 547 (2022).
- [20] V. Timofeev, I. Skvortsov, V. Mashanov, A. Nikiforov, D. Kolyada, D. Firsov, O. Komkov, S. Samadov, A. Sidorin, O. Orlov. *J. Vac. Sci. Technol. B* **42**, 8, 030601 (2024).
- [21] N. von den Driesch, D. Stange, D. Rainko, I. Povstugar, P. Zaumseil, G. Capellini, T. Schröder, T. Denneulin, Z. Ikonik, J.-M. Hartmann, H. Sigg, S. Mantl, D. Grützmacher, D. Buca. *Adv. Sci.* **5**, 6, 1700955 (2018).
- [22] R. Soref. *Nature Photonics* **4**, 495 (2010).
- [23] G. Sun, R.A. Soref, H.H. Cheng. *Opt. Express* **18**, 19, 19957 (2010).
- [24] 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).
- [25] R. Bar, A.K. Katiyar, R. Aluguri, S.K. Ray. *Nanotechnology* **28**, 29, 2095201 (2017).
- [26] V. Schlykow P. Zaumseil, M.A. Schubert, O. Skibitzki, Y. Yamamoto, W.M. Klesse, Y. Hou, M. Virgilio, M. De Seta, L. Di Gaspare, T. Schroeder, G. Capellini. *Nanotechnology* **29**, 41, 415702 (2018).
- [27] F. Oliveira, I.A. Fischer, A. Benedetti, M.F. Cerqueira, M.I. Vasilevskiy, S. Stefanov, S. Chiussi, J. Schulze. *J. Appl. Phys.* **117**, 12, 125706 (2015).
- [28] V. Timofeev, I. Skvortsov, V. Mashanov, A. Nikiforov, I. Loshkarev, A. Bloshkin, V. Kirienko, D. Kolyada, D. Firsov, O. Komkov. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **31**, 1, 8200108 (2025).
- [29] D.D. Firsov, O.S. Komkov, V.A. Solov'ev, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 28, 285108 (2016).
- [30] V.A. Timofeev, I.V. Skvortsov, V.I. Mashanov, A.E. Gayduk, A.A. Bloshkin, V.V. Kirienko, D.E. Utkin, A.I. Nikiforov, D.V. Kolyada, D.D. Firsov, O.S. Komkov. *Appl. Surf. Sci.* **659**, 159852 (2024).

Редактор В.В. Емцев