

Связывание электронных состояний в многослойных напряженных гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками 2-го типа

А. И. Якимов¹⁾, А. В. Двуреченский, А. А. Блошкин, А. В. Ненашев

Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 10 января 2006 г.

В модели поля валентных сил с использованием межатомного потенциала Китинга рассчитаны механические напряжения в многослойной гетероструктуре Ge/Si(001) с вертикально совмещенными нанокластерами (квантовыми точками) Ge. Обнаружено, что неоднородное пространственное распределение упругих деформаций в такой среде приводит к появлению в напряженных слоях Si вблизи нанокластеров Ge трехмерной потенциальной ямы для электронов. Глубина потенциальной ямы достигает величины 100 мэВ, а ее пространственные размеры определяются диаметром нанокластеров Ge. Для структуры, состоящей из 4-х островков Ge диаметром 23 нм, расположенных один над другим, определены энергии связи электронов в этой яме и пространственное распределение плотности электронного заряда. Основное состояние имеет *s*-образную симметрию и характеризуется энергией связи электрона ~ 95 и ~ 60 мэВ для элементного состава Ge в нанокластерах $c = 1$ и $c = 0.7$, соответственно. Существование в зоне проводимости напряженного Si связанных электронных состояний должно приводить к ослаблению правил отбора, определяющих низкую эффективность излучательной рекомбинации в непрямозонных полупроводниках, и позволяет объяснить наблюдающееся на опыте высокое значение силы осциллятора для межзонных переходов в многослойных структурах Ge/Si(001) с вертикальной корреляцией расположения нанокластеров Ge.

PACS: 73.20.Mf, 73.50.Pz

Если в современной микроэлектронике используется практически только кремний, то в оптоэлектронике одним только этим материалом обойтись, к сожалению, не удастся. Проблема заключается в низкой эффективности излучательной рекомбинации в Si вследствие непрямозонной природы его электронной структуры. Если бы удалось значительно повысить эффективность излучательной рекомбинации, это бы сделало возможным интеграцию на одной кремниевой подложке приборов и опто- и микроэлектроники. Определенные надежды на решение этой проблемы возлагались на гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками (КТ) Ge, в которых ожидалось ослабление правил отбора по квазиимпульсу как следствие размерного ограничения движения носителей заряда во всех трех измерениях [1]. Однако оказалось, что в реальных структурах Ge/Si(001), полученных в результате роста упруго напряженных гетеросистем, граница Ge/Si является гетеропереходом 2-го типа [2, 3] (рис.1а). Разрывы зон валентной (VB) и проводимости (CB) на гетерограницах здесь имеют одинаковый знак, в результате чего дырки локализуются в нанокластерах Ge, а электроны находятся в делокализованных состояниях зоны проводимости Si.

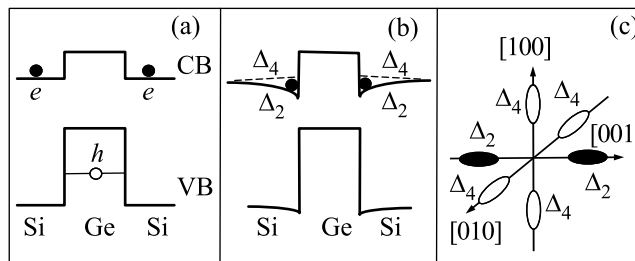


Рис.1. Схематическое изображение зонной диаграммы ненапряженной (а) и напряженной (б) гетероструктуры Ge/Si. (с) Изоэнергетическая поверхность дна зоны проводимости в Si

Таким образом, межзонные переходы в такой системе оказываются непрямыми не только в пространстве волновых векторов, но и в реальном пространстве.

Первые обнадеживающие результаты были получены в многослойных структурах Ge/Si с вертикально совмещенным расположением КТ Ge. Было обнаружено, что в таких системах удастся добиться эффективной фото- [4, 5] и электролюминесценции [6], а также значительного коэффициента межзонного поглощения света в фотоприемниках [7] и солнечных элементах [8] даже при комнатной температуре. Так, квантовый выход в области телекоммуникационных длин волн (1.3–1.5 мкм) в светодиодах с 10-ю слоями

¹⁾e-mail: yakimov@isp.nsc.ru

вертикально совмещенных КТ Ge/Si составил около 0.02% [6], квантовая эффективность фотоприемника с 20-ю слоями КТ Ge на длине волны 1.3 мкм была достигнута на уровне 10% [7].

Для объяснения наблюдаемого роста эффективности излучательной рекомбинации в многослойных структурах с вертикальной корреляцией расположения КТ Ge была предложена модель, суть которой состоит в образовании минизоны для электронов в направлении роста, формируемой туннельно-связанными двумерными квантовыми ямами [9]. При этом возникает возможность межзонных переходов прямых в реальном пространстве. Однако появление минизоны крайне чувствительно к толщине слоев Ge, являющихся потенциальными барьерами для электронов. Образование минизоны должно подавляться при увеличении толщины слоев Ge вследствие уменьшения интеграла перекрытия волновых функций, а этого как раз и не наблюдается на опыте. В этом состоит недостаток существующей в настоящее время минизонной модели. Отсутствие адекватного понимания электронной структуры и механизма межзонных переходов сильно затрудняет проектирование эффективных излучающих и принимающих излучение устройств на основе гетеросистем Ge/Si.

Мы предлагаем альтернативный механизм, позволяющий объяснить высокую эффективность фото- и электролюминесценции, а также вероятность межзонного поглощения света в многослойных структурах Ge/Si с вертикально совмещенным расположением КТ Ge. Суть гипотезы состоит в следующем. Существенным фактором, приводящим к модификации структуры энергетических зон и совершенно не рассмотренным в приведенной выше картине, является неоднородное распределение упругих деформаций в среде, неизбежно сопровождающее формирование самоорганизующихся КТ в процессе эпитаксии упруго напряженных гетеросистем. Так, в работе [10] с помощью локальной сканирующей туннельной микроскопии было обнаружено, что в прилегающем к вершинам островков Ge слое Si ширина запрещенной зоны на 0.16 эВ меньше ее объемного значения. Численное моделирование распределения напряжений в такой системе показывает, что максимальная деформация в Si достигается именно в окрестности вершины островков Ge и представляет собой сжатие в направлении роста [001] (ось z) и растяжение в плоскости структуры [11]. Такая деформация приводит к расщеплению Δ -минимумов зоны проводимости Si, в результате которого низшими минимумами в деформированном Si оказываются две из шести Δ -долин (назовем их Δ_2 -долинами, оставшиеся обозначим как

Δ_4 -долины), расположенные на оси z в зоне Бриллюэна (рис.1b и 1c). Поскольку напряжения в Si спадают по мере удаления от слоя Ge, то в Si вблизи вершин германиевых нанокластеров должны существовать трехмерные треугольные потенциальные ямы для электронов (рис.1b), в которых могут находиться связанные электронные состояния. Для одного слоя КТ такие потенциальные ямы являются мелкими, а энергия связи электрона в них по оценкам, сделанным в работе [12], составляет всего несколько мэВ. Однако в многослойных структурах Ge/Si с вертикально совмещенным расположением островков Ge дальнедействующие поля упругих напряжений над нанокластерами Ge будут накапливаться в направлении роста, и глубина потенциальной ямы для электронов в зоне проводимости Si увеличится. Как следствие размерного ограничения, в такой потенциальной яме должны существовать локализованные электронные состояния с энергией связи электрона, заметно превышающей тепловую энергию при комнатной температуре (26 мэВ).

Для связанного состояния волновой вектор \mathbf{k} не является "хорошим" квантовым числом: состояние, локализованное в пространстве, можно представить как смесь делокализованных состояний с различными \mathbf{k} . В результате, межзонные переходы в такой системе становятся прямыми в \mathbf{k} -пространстве, поскольку средний импульс и электрона в связанном состоянии в зоне проводимости Si, и дырки, локализованной в КТ Ge, равны нулю. Целью данной работы являлось выяснение возможности и условий существования локализованных электронных состояний, определение энергии связи электронов и электронной конфигурации электронных состояний в многослойных напряженных гетероструктурах Ge/Si с КТ Ge.

Структура с вертикально совмещенными КТ моделировалась стеклом из четырех нанокластеров $\text{Ge}_c\text{Si}_{1-c}$, расположенных один над другим в направлении роста структуры z и разделенных прослойками Si (рис.2). Каждый нанокластер имел форму усеченной пирамиды с ориентацией основания вдоль направлений [100] (ось x) и [010] (ось y). Длина основания пирамиды составляла 23 нм, высота 1.5 нм. Каждая пирамида располагалась на тонком (4.5 монослоя) смачивающем слое $\text{Ge}_c\text{Si}_{1-c}$ (рис.2). Расстояние между первой и второй КТ, так же как между третьей и четвертой КТ составляло 3 нм, между второй и третьей – 5 нм. Выбранные геометрические параметры структуры (форма островков Ge и их размеры) соответствуют реальной, часто встречающейся экспериментальной ситуа-

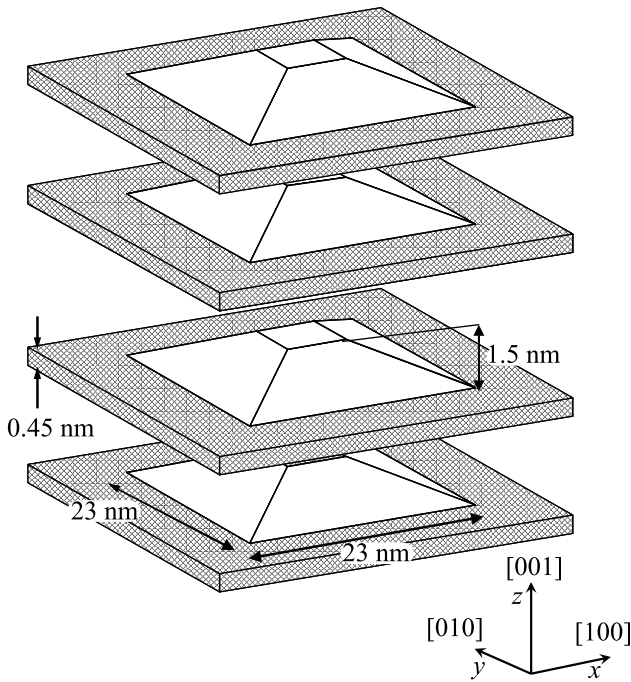


Рис.2. Схематическое изображение стека, состоящего из четырех пирамидальных нанокластеров Ge_cSi_{1-c} , расположенных один над другим в направлении роста структуры z и разделенных прослойками Si. Серые области соответствуют сплошным смачивающим слоям Ge_cSi_{1-c} , на которых расположены квантовые точки Ge

ции [13, 14]. Расчеты проводились для двух случаев, в первом считалось, что островки состоят из чистого Ge ($c = 1$), во втором – элементный состав Ge в нанокластерах был выбран равным $c = 0.7$ (30% составляют атомы Si, случайным образом расположенные внутри островка и смачивающего слоя). Последний случай соответствует условиям синтеза, при которых молекулярно-лучевая эпитаксия гетероструктур Ge/Si проводится при стандартных температурах роста порядка 500°C , когда становится заметным перемешивание Ge и Si вследствие взаимной диффузии. Островки с элементным составом Ge, близким к единице, формируются только при пониженной температуре роста ($\sim 300^\circ\text{C}$) [15].

Область кристалла, вовлеченная в вычислительный процесс при расчете деформаций для одиночной КТ (нанокластер Ge и окружающая матрица Si), имела форму прямоугольного параллелепипеда и типичные размеры $50a \times 50a \times 50a$ вдоль направлений x , y и z , соответственно. Здесь $a = 5.431 \text{ \AA}$ – постоянная решетки ненапряженного Si. Размеры основания усеченных пирамид Ge_cSi_{1-c} составляли $28a \times 28a$, высота пирамид $2a$. После определения трехмерного распределения механических напряжений в та-

кой структуре применялся принцип подобия, и все геометрические размеры увеличивались в 1.5 раза для того, чтобы получить требуемые размеры КТ ($23 \times 23 \times 1.5 \text{ нм}$).

В дальнейшем мы использовали модель поля валентных сил (valence-force-field model), в которой учитывается взаимодействие атома только с ближайшими соседями и предполагается, что упругая энергия кристалла определяется только положением атомов, составляющих решетку. Для описания взаимодействия между атомами использовался потенциал Китинга [16, 17], в котором упругая энергия записывается в виде

$$W = \frac{3}{16} \sum_i \sum_j \frac{\alpha_{ij}}{d_{ij}^2} [(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 - d_{ij}^2]^2 + \frac{3}{8} \sum_i \sum_{j>k} \frac{\beta_{ijk}}{d_{ij}d_{ik}} [(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) + \frac{d_{ij}d_{ik}}{3}]^2, \quad (1)$$

где индексы i, j, k нумеруют атомы, причем индекс i пробегает по всем атомам, j в первой сумме – по всем ближайшим соседям i -го атома, а пара индексов (j, k) во второй сумме соответствует всем парам ближайших соседей i -го атома, \mathbf{r} – положение атома, d_{ij} – длина ненапряженной связи, а α_{ij} и β_{ijk} – силовые константы. Параметры модели Китинга, необходимые для расчета деформаций, приведены в работах [11, 18]. Для вычисления деформаций был использован подход, основанный на применении аппарата функций Грина, развитый Ненашевым и Двуреченским для “атомистической” задачи теории упругости [11, 19]. Деформации многослойной структуры получались алгебраическим сложением деформаций от каждой точки с учетом их взаимного расположения в пространстве. При таком подходе величина деформации оказывается завышенной не более чем на 10% [20]. Важной проблемой, требующей дополнительного внимания, являлся размер области, внутри которой вычисляются деформации: слишком маленькая область даст неточный результат, слишком большая потребует огромных затрат машинного времени. Для того чтобы убедиться в правильности подхода, нами были найдены компоненты тензора деформации в областях кристалла с различными размерами областей: $32a \times 32a \times 32a$, $32a \times 32a \times 50a$ и $50a \times 50a \times 50a$. Оказалось, что распределение деформаций не зависит от размера “ящика” с точностью до 5%.

На рис.3 приведены профили компонент тензора деформации многослойной структуры $Ge_{0.7}Si_{0.3}$ вдоль вертикальной оси z и горизонтальной оси x , проходящих через центр симметрии стека, состоящего из четырех вертикально совмещенных островков

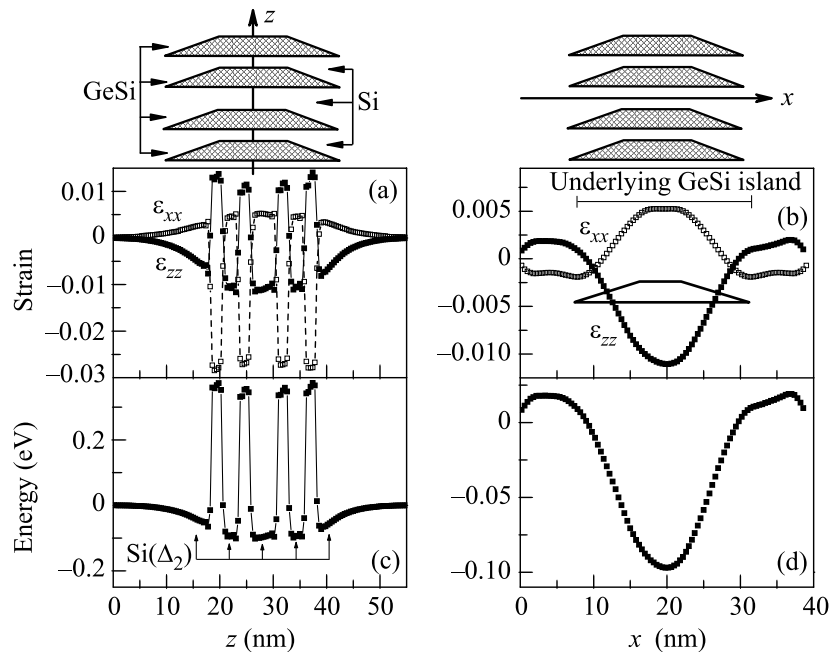


Рис. 3. Профили компонент тензора напряжений (a), (b) и дна зоны проводимости (c), (d) вдоль осей z и x , проходящих через центр симметрии стека, состоящего из четырех нанокластеров $\text{Ge}_c\text{Si}_{1-c}$ ($c = 0.7$). На панелях (b) и (d) значение $x = 20$ нм соответствует центру основания островков GeSi

GeSi (рис.2). Для состава $c = 1$ наблюдается качественно похожая картина. Положительные значения компонент тензора напряжений соответствуют растяжению кристалла, отрицательные – сжатию. Из рисунка видно, что слой Si под и над КТ Ge растянут в плоскости xy . В латеральном направлении деформации затухают на расстоянии порядка диаметра нанокластера Ge. В вертикальном направлении механические напряжения релаксируют на расстоянии порядка 15 нм.

Перейдем к рассмотрению распределения потенциальной энергии электрона. Потенциальная энергия электрона в зоне проводимости напряженной гетероструктуры может быть записана в виде [21]

$$V(\mathbf{r}) = \Delta E_c x(\mathbf{r}) + \Xi_d \text{Tr}[\epsilon(\mathbf{r})] + \Xi_u \epsilon_{zz}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где ϵ_{ij} – соответствующие компоненты тензора напряжений, ΔE_c – разрыв зоны проводимости между ненапряженными слоями Si и GeSi; функция $x(\mathbf{r}) = 1$, если радиус-вектор \mathbf{r} указывает на точку внутри области GeSi, и $x(\mathbf{r}) = 0$ в противном случае. Константы Ξ_d и Ξ_u называются деформационными потенциалами. Величина $(\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u) = a_c$ представляет собой гидростатический деформационный потенциал. $\text{Tr}[\epsilon(\mathbf{r})]$ – след тензора напряжений, который отвечает гидростатической части тензора напряжений. Величины констант a_c и Ξ_u были взяты нами

из работы [21]. Разрыв зон между Si и $\text{Ge}_c\text{Si}_{1-c}$ для случая $c = 1$ известен и равен 0.34 эВ [21]. Однако поскольку величина ΔE_c не является линейной функцией состава, ее определение для $c < 1$ требует дополнительного комментария. Для произвольного элементного состава Ge значение ΔE_c может быть найдено из соотношения

$$\Delta E_c = E_g^{\text{GeSi}} + \Delta E_v - E_g^{\text{Si}}, \quad (3)$$

где E_g^{Si} – ширина запрещенной зоны Si, E_g^{GeSi} – ширина запрещенной зоны твердого раствора $\text{Ge}_c\text{Si}_{1-c}$, ΔE_v – разрыв валентной зоны. Для валентной зоны линейная связь между составом Ge и разрывом зоны в гетероструктурах Ge/Si все-таки справедлива и обоснована в работах [22, 23]. Различные теоретические и экспериментальные исследования показали, что разрыв валентной зоны для чистого Ge на Si составляет величину вблизи 0.7 эВ [23–26]. Поэтому

$$\Delta E_v = 0.7 \times c \text{ [эВ]}. \quad (4)$$

Авторы работы [27] с помощью спектроскопии фотолюминисценции получили, что величина запрещенной зоны для ненапряженных $\text{Ge}_c\text{Si}_{1-c}$ в Δ -долине при температуре 4.2 К может быть аппроксимирована формулой

$$E_g^{\text{GeSi}} = 1.155 - 0.43c + 0.206c^2 \text{ [эВ]}. \quad (5)$$

Тогда из выражений (3)–(5) находим $\Delta E_c = 0.29$ эВ для $c = 0.7$. На рис.3 показаны соответствующие профили дна зоны проводимости вдоль тех же направлений z и x . Важным результатом здесь является то, что глубина потенциальной ямы, сформированная отщепленными вниз по энергии Δ_2 -долинами, в плоскости xy достигает значения порядка 100 мэВ. Поскольку эта яма мельче той, которая формируется в вертикальном направлении (в направлении z), то именно глубина потенциальной ямы в латеральном направлении и определяет энергию связи электронов.

Энергии связи электрона E_i и пространственная конфигурация электронных волновых функций находились на основе численного решения трехмерного уравнения Шредингера в приближении эффективной массы:

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2}{2m_{xy}} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m_z} \right) \psi + V\psi = E\psi, \quad (6)$$

где потенциал $V = V(\mathbf{r})$ (см. выражение(2)). Значения продольной и поперечной масс электрона в Δ -долинах Si выбирались как $m_{xy} = 0.19m_0$ и $m_z = 0.92m_0$, где m_0 – масса свободного электрона. Размер области пространства в процессе вычислительного эксперимента составлял $62b \times 62b \times 120b$, где b – половина постоянной решетки объемного Si. Для расчета энергий электрона и огибающих волновых функций был использован метод свободной релаксации [28, 29]. В нестационарном уравнении Шредингера $i\hbar\partial\psi/\partial t = H\psi$, сделав формальную замену $\tau = it$, получаем уравнение для “мнимого” времени τ :

$$-\hbar\partial\psi/\partial\tau = H\psi. \quad (7)$$

Уравнение (7) решалось методом конечных разностей для положительных τ с начальными условиями $\psi|_{\tau=0} = \psi_0$, где ψ_0 – произвольная “затравочная” волновая функция. Волновую функцию ψ можно разложить по собственным функциям Гамильтониана, удовлетворяющими решению уравнения $H\phi = E\phi$, а эволюцию функции ψ от τ представить в виде $\psi(\tau) = \sum_i C_i \phi_i \exp(-E_i\tau/\hbar)$. При $\tau \rightarrow \infty$ слагаемые с большими энергиями обращаются в нуль, и во всей сумме остаются только компоненты, соответствующие основному состоянию. Если начальную волновую функцию ψ_0 взять ортогональной основному состоянию, то алгоритм сойдется к первому возбужденному состоянию, однако для исключений ошибок счета производилась дополнительная ортогонализация каждые 20 шагов. Такая процедура может повторяться последовательно для нахождения и других возбужденных состояний.

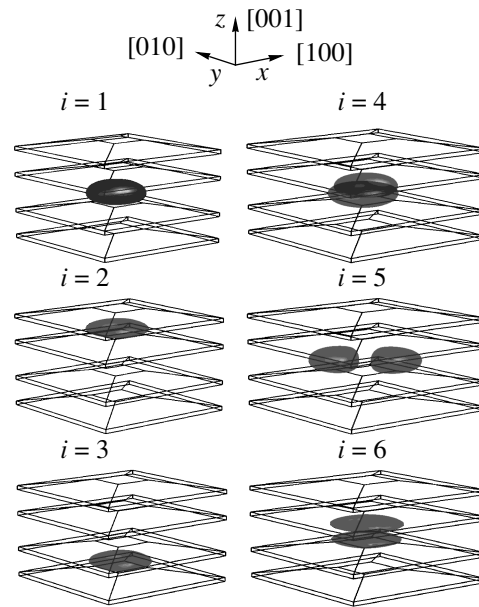


Рис.4. Пространственное распределение плотности электронного заряда для первых шести связанных состояний. Индекс i нумерует электронные состояния. Поверхность волновых функций выбиралась равной $|\psi_{\max}|/e$, где $|\psi_{\max}|$ – максимальное значение волновой функции, e – основание натурального логарифма. При таком выборе внутри изображенной поверхности $|\psi|^2$ сосредоточено приблизительно 75% электронного заряда. Данные приведены для состава Ge в квантовых точках, равного 0.7

На рис.4 представлено пространственное распределение плотности электронного заряда для первых шести связанных состояний. Значения энергии связи электронов E_i ($i = 1, \dots, 6$) для этих же состояний показаны на рис.5 для составов $c = 1$ и $c = 0.7$.

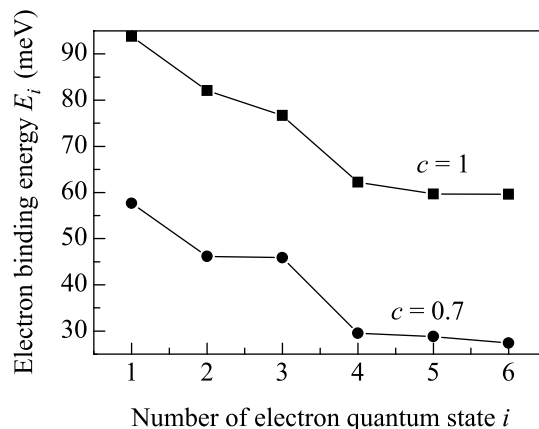


Рис.5. Энергия связи электронов E_i ($i = 1, \dots, 6$) для первых шести связанных состояний и составов Ge в нанокластерах $c = 1$ и $c = 0.7$

Поверхность волновых функций выбиралась равной $|\psi_{\max}|/e$, где $|\psi_{\max}|$ – максимальное значение волновой функции, e – основание натурального логарифма. При таком выборе внутри изображенной поверхности $|\psi|^2$ сосредоточено приблизительно 75% электронного заряда. Из рисунка видно, что три состояния с наименьшими энергиями электрона имеют s -образную симметрию, в то время как следующие три состояния характеризуются p -образной симметрией и ориентированы вдоль направлений $[001]$, $[110]$ и $[\bar{1}10]$. Радиус локализации электрона имеет величину около 10 нм, что намного превышает радиус локализации дырки внутри островков Ge (2–3 нм) [30].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 06-02-16143), А. В. Ненашев благодарит фонд “Династия” за поддержку.

1. T. Takagahara and K. Takeda, Phys. Rev. B **46**, 15578 (1992).
2. V. Ya. Aleshkin and N. A. Bekin, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 4841 (1997).
3. A. I. Yakimov, N. P. Stepina, A. V. Dvurechenskii et al., Semicond. Sci. Technol. **15**, 1125 (2000).
4. N. D. Zakharov, V. G. Talalaev, P. Werner et al., Appl. Phys. Lett. **83**, 3084 (2003).
5. K. W. Sun, S. H. Sue, and C. W. Liu, Physica E **28**, 525 (2005).
6. W.-H. Chang, A. T. Chou, W. Y. Chen et al., Appl. Phys. Lett. **83**, 2958 (2003).
7. M. El. Kurdi, P. Boucaud, S. Sauvage et al., Physica E **16**, 523 (2003).
8. A. Alguno, N. Usami, T. Ujihara et al., Appl. Phys. Lett. **83**, 1258 (2003).
9. В. А. Егоров, Г. Э. Цырлин, А. А. Тонких и др., ФТП **46**, 53 (2004).
10. T. Meyer, M. Klemenc, and H. von Kanel, Phys. Rev. B **60**, R 8493 (1999).
11. А. В. Ненашев, А. В. Двуреченский, ЖЭТФ **118**, 570 (2000).
12. А. И. Якимов, А. В. Двуреченский, Н. П. Степина и др., ЖЭТФ **119**, 574 (2001).
13. K. Brunner, Rep. Prog. Phys. **65**, 27 (2002).
14. A. G. Milekhin, A. I. Nikiforov, M. Yu. Ladanov et al., Physica E **21**, 464 (2004).
15. A. Milekhin, N. P. Stepina, A. I. Yakimov et al., Eur. Phys. Journal **16**, 355 (2000).
16. P. N. Keating, Phys. Rev. **145**, 637 (1966).
17. R. Martin, Phys. Rev. B **1**, 4005 (1970).
18. J. H. Seok and J. Y. Kim, Appl. Phys. Lett. **78**, 3124 (2001); J. Y. Kim and J. H. Seok, Mater. Sci. Eng. B **89**, 176 (2002).
19. A. V. Dvurechenskii, A. V. Nenashev, and A. I. Yakimov, Nanotechnology **13**, 75 (2002).
20. O. G. Schmidt, K. Eberl, and Y. Rau, Phys. Rev. B **62**, 16715 (2000).
21. C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **39**, 1871 (1989).
22. C. G. Van de Walle and R. M. Martin, Phys. Rev. B **34**, 5621 (1986).
23. L. Colombo, R. Resta, and S. Baroni, Phys. Rev. B **44**, 5572 (1991).
24. C. G. Van de Walle and R. M. Martin, J. Vac. Sci. Technol. B **4**, 1055 (1986).
25. G. P. Schwartz, M. S. Hybertsen, J. Bevk et al., Phys. Rev. B **39**, 1235 (1989).
26. J. F. Morar, P. E. Batson, and J. Tersoff, Phys. Rev. B **47**, 4107 (1993).
27. J. Weber and M. I. Alonso, Phys. Rev. B **40**, 5683 (1989).
28. A. A. Kiselev and U. Rössler, Phys. Rev. B **19**, 14283 (1994).
29. F. B. Pedersen and Yia-Chung Chang, Phys. Rev. B **53**, 1507 (1996).
30. A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. V. Nenashev, and A. I. Nikiforov, Phys. Rev. B **68**, 205310 (2003).