# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO DIODE PHÁT QUANG TRÊN NỀN VẬT LIỆU Ge/Si PHA TẠP ĐIỆN TỬ MẬT ĐỘ CAO ỨNG DỤNG TRONG LĨNH VỰC QUANG ĐIỆN TỬ TÍCH HỢP

Lương Thị Kim Phượng Đại học Hồng Đức

TÓM TẮT

Là một chất bán dẫn chuyển tiếp xiên nhưng cấu trúc vùng năng lượng của Ge có thể thay đổi khi đồng thời tạo ra ứng suất căng và pha tạp điện tử với mật độ cao trong màng Ge. Khi đó hiệu suất phát quang của lớp Ge được tăng lên đáng kể và việc hiện thực hoá nguồn sáng dựa trên nền Ge/Si tương thích với công nghệ CMOS trở nên rõ nét. Trong nghiên cứu này, pha tạp loại n vào màng Ge bằng kỹ thuật đồng pha tạp từ hai nguyên tố P và Sb với mật độ điện tử đã kích hoạt cao (4,2x10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>). Diode phát quang dựa trên chuyển tiếp p-n được nghiên cứu chế tạo. Trong đó lớp n được tăng trưởng từ vật liệu Ge pha tạp điện tử mật độ cao bằng kỹ thuật epitaxy chùm phân tử (MBE). Cấu trúc của diode được quan sát bằng kính hiển vi quang học và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Các đặc trưng quang, điện của diode được khảo sát thông qua các phép đo: đường đặc trưng vôn- ampe; phổ điện phát quang ở nhiệt độ phòng.

Từ khóa: Germani; đồng pha tạp; diode phát quang; P và Sb; phổ điện phát quang

Ngày nhận bài: 14/5/2019; Ngày hoàn thiện: 21/5/2019; Ngày đăng: 26/7/2019

# INVESTIGATE AND FABRICATE A LIGHT EMITTING DIODE BASED ON Ge/Si CO-DOPED WITH P AND Sb FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

Luong Thi Kim Phuong Hong Duc University

#### ABSTRACT

Ge is well-known an indirect band gap material, however its energy band structure could be modified by inducing a tensile strain combination with highly n-type doping. Thus, the photoluminescence efficiency of Ge thin-film increases significantly and provides an oppotunity application of Ge-on-Si light source, which compatible with CMOS technology. In this work, P and Sb, n-type dopants, are doped Ge thin-film with high activated electron concentration  $(4,2x10^{19}\text{cm}^{-3})$ . The light emitting diode based on p-n junction was fabricated and investigated. The *n*-type layer was grown based on the highly-doped *n*-type Ge material by Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique. The device structure of diode was observed by optical microscopy and scanning electron microccopy (SEM). The optical and electrical characteristics of diode were studied by current-voltage characteristic, electroluminescence spectrum at room temperature. **Keywords:** *Germanium; co-doping; light emitting diode; P and Sb; electroluminescence* 

Received: 14/5/2019; Revised: 21/5/2019; Published: 26/7/2019

Email: luongthikimphuong@hdu.edu.vn

http://jst.tnu.edu.vn; Email: jst@tnu.edu.vn

## 1. Mở đầu

Laser tích hợp nguyên khối dựa trên Si từ lâu đã là một thách thức lớn đối với việc tích hợp quang- điên tử trên nền Si [1]. Các nghiên cứu trước đây đã đưa ra nhiều hướng tiếp cân để giải quyết vấn đề này như nghiên cứu về Si và SiGe có cấu trúc nano [2-4], vật liệu trên cơ sở Si pha tạp ion Er<sup>3+</sup> [5-6], GeSn [7-8], β-FeSi<sub>2</sub> [9] và laser tổ hợp từ nhóm III-V trên Si [10-11]. Tuy nhiên, vẫn chưa có cách tiếp cận nào làm cho Si có hiệu suất phát quang manh ở nhiệt đô phòng. Vì vậy, các nguồn phát laser hiện nay đều dựa trên nền vật liệu bán dẫn nhóm III-V như GaAs, InGaAs và chưa thể tích hợp được với công nghê vi điên tử hiên thời. Một số nghiên cứu gần đây về khả năng phát quang của màng Ge đã chỉ ra rằng, khi thay đổi cấu trúc vùng năng lương của nguyên tử Ge bằng cách tao ra ứng suất căng đồng thời pha tạp điện tử trong màng Ge thì cấu trúc vùng năng lượng của nó bi thay đổi. Từ đó làm cho Ge từ một vật liệu bán dẫn chuyển tiếp xiên thành vật liệu bán dẫn chuyển tiếp thẳng với hiệu suất phát quang cao [12-14].

So với việc tạo ra ứng suất căng thì pha tạp điện tử trong màng Ge đóng vai trò chủ đạo để tăng khả năng phát quang của lớp Ge. Tuy nhiên, pha tạp điện tử với mật độ lớn vào Ge là một thách thức bởi vì tính tan châm và khuếch tán nhanh của chất pha tạp. Các nguyên tố thuộc nhóm V trong bảng hệ thống tuần hoàn như, nguyên tố P, As hoặc Sb thường được lựa chọn để pha tạp điện tử vào màng Ge. Chú ý rằng sự thay đổi nồng độ điện tử sẽ làm thay đổi tính chất quang của vật liệu. Bởi, trong hầu hết các trường hợp, sư phát quang xảy ra do các hạt tải đã kích hoạt. Để tăng nồng độ điện tử chúng ta có thể có nhiều cách trong đó đồng pha tap hai nguyên tố khác nhau là một phương án mới. Vì độ hòa tan của mỗi nguyên tố trong vật liệu nền là hoàn toàn xác định cho nên ta có thể tăng mật độ tổng cộng các nguyên tố bằng cách sử dụng đồng thời hai nguyên tố pha tạp. Trên cơ sở đó chúng tôi đã nghiên cứu màng Ge pha tạp điện tử mật độ cao từ kỹ thuật đồng pha tạp P và Sb. Trong nghiên cứu này, diode phát quang được tập chung nghiên cứu, chế tạo và khảo sát các tính chất quang-điện đặc trưng. Diode được chế tạo dựa trên chuyển tiếp p-n, trong đó lớp bán dẫn p được tăng trưởng từ màng Ge pha tạp mạnh điện tử từ P và Sb còn lớp n là bán dẫn Si pha tạp B.

## 2. Thực nghiệm

Màng Ge được lắng đọng trên đế Si bằng cách sử dụng hệ thống MBE tiêu chuẩn với áp suất nền thấp hơn  $3\div5x10^{-10}$ torr. Nhiệt được cung cấp ở hai vùng trên nguồn Knudsen làm cho Ge bay hơi với tốc độ bốc bay khoảng từ 2 đến 5nm/phút. Đế Si phẳng có định hướng (100) và được pha tạp từ nguyên tử B (loại n).

Bề mặt để được làm sạch qua 2 giai đoạn, giai đoạn thứ nhất nhằm tấy lớp oxit SiO<sub>2</sub> thô ráp tự nhiên được hình thành trên bề mặt Si đồng thời loại bỏ các nguyên tử C đã nhiễm bẩn trên bề mặt đế. Trong bước xử lý này, đế được ôxy hoá bề mặt trong dung dịch axit  $HNO_3$  đặc nóng nồng độ 63% và sau đó lớp oxit SiO<sub>2</sub> được tẩy đi bởi dung dịch axit HF nồng đô 10%. Bước này được lặp đi lặp lại khoảng 3 lần để đảm bảo bề mặt Si mới hình thành có chất lượng tốt. Sau khi lớp oxit thô ráp trên bề mặt Si được loại bỏ, để được ngâm trong hỗn hợp HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O để hình thành một lớp SiO<sub>2</sub> mỏng mịn có tác dụng bảo vệ bề mặt khỏi sự nhiễm bẩn bởi các phân tử hydro carbon trong quá trình đưa mẫu vào buồng MBE. Với giai đoan thứ hai, mẫu được làm sạch bởi nhiệt độ cao trong buồng MBE để bốc bay lớp SiO<sub>2</sub> mỏng đã được hình thành trước đó. Nhiệt độ ban đầu được thiết lập ở 650°C trong thời gian khoảng 30 phút để môi trường chân không trong buồng MBE được ổn định. Sau đó mẫu được nung nhiệt nhanh khoảng 5 lần ở 900°C trong vòng 5÷10 giây. Sau khi hoàn thiện quy trình làm sạch mẫu, quan sát RHEED cho thấy sự xuất hiện rõ nét của vach (2x1) đặc trưng cho sư tái cấu trúc bể mặt của Si (không trình bày ở đây). Một công tắc cặp nhiệt được gắn ở mặt phía sau của đế Si để xác định nhiệt độ tăng trưởng với độ chính xác khoảng  $\pm 20^{\circ}$ C.

Diode phát quang được chế tạo dựa trên chuyển tiếp p-n, trong đó lớp bán dẫn loại p là đế Si pha tạp B với mật độ lỗ trống cỡ  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, còn lớp n là bán dẫn Ge pha tạp điện tử từ hai nguồn rắn khác nhau GaP và Sb. Các điện cực được tạo ra ở lớp p và lớp n, điện cực ở lớp p được làm từ Ti/Al và điện cực ở lớp n được làm từ Ni/Au. Chi tiết cấu trúc của diode được mô tả như hình 1.

Kính hiển vi quang học và kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscopy) được dùng để quan sát chi tiết diode sau khi đã chế tạo.



Hình 1. Cấu tạo của diode phát quang dựa trên chuyển tiếp p-n

Phổ huỳnh quang trong vùng hồng ngoại của màng Ge được khảo sát nhờ một nguồn kích laser có bước sóng 523 nm được hội tụ trên bề mặt mẫu. Tín hiệu huỳnh quang được đo bằng đầu thu InGaAs và các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

Tính chất điện của diode được khảo sát qua phép đo I-V và đo phổ điện phát huỳnh quang trong vùng hồng ngoại. Các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

#### 3. Kết quả và thảo luận

Trước hết cần đánh giá khả năng phát quang của lớp bán dẫn n trong chuyển tiếp p-n của diode. Lớp bán dẫn n được tạo thành từ màng Ge pha tạp điện tử mật độ cao từ hai nguồn rắn khác nhau là GaP và Sb. Lớp Ge được

http://jst.tnu.edu.vn; Email: jst@tnu.edu.vn

tăng trưởng trên đế Si theo mô hình tăng trưởng hai bước nhằm tạo được màng Ge có chất lượng tinh thể tốt với mật độ sai hỏng thấp [15]. Trong đó, lớp đệm Ge được tăng trưởng ở 270°C với độ dày khoảng 50 nm. Lớp Ge pha tạp điện tử được lắng đọng ở nhiệt độ đế cỡ 170°C. Nhiệt độ nguồn GaP và nguồn Sb được giữ cố định ở các nhiệt độ tương ứng là 725°C và 257°C. Đây là điều kiện tăng trưởng để màng Ge có hiệu suất phát quang lớn nhất [16].



Hình 2. Phổ huỳnh quang của màng Ge pha tạp điện tử mật độ cao từ P và Sb (đường màu xanh) và của màng Ge tinh khiết (đường màu đen)

Hình 2 là phổ huỳnh quang ở nhiệt độ phòng của mẫu Ge pha tạp điện tử mật độ cao (đường màu xanh) và của mẫu Ge tinh khiết (đường màu đen). Sau khi tăng trưởng, các mẫu được xử lý nhiệt ở 650°C trong thời gian 60 giây để tạo ra ứng suất căng trong màng Ge, cải thiện chất lượng tinh thể và kích hoạt các nguyên tố pha tạp. Kết quả cho thấy, cường độ huỳnh quang của màng Ge khi pha tạp mạnh điện tử cao hơn 150 lần so với cường độ huỳnh quang của mẫu chưa pha tạp.



Hình 3. Ảnh hiển vi quang học của diode phát quang với cấu trúc mesa. Cực ST được làm từ Ni/Au với độ dày khoảng 20 nm

Lưu ý rằng đầu thu InGaAs bị cắt ở bước sóng 1600 nm nên vị trí đỉnh phổ của màng Ge chưa được xác định chính xác. Để xác định mật độ điện tử đã được pha tạp trong lớp Ge, phép đo hiệu ứng Hall đã được sử dụng (không được trình bày ở đây). Mật độ các nguyên tố pha tạp đã kích hoạt đạt tới giá trị cỡ  $4,2x10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Khi áp dụng phương pháp xử lý nhiệt nhanh ở nhiệt độ 650°C với thời gian 60 giây thì ứng suất căng trong màng Ge đồng pha tạp các nguyên tố P và Sb đạt được cỡ  $\varepsilon_{l/}=0,20\%$ . Trong đó, giá trị của ứng suất căng được xác định qua phép đo phổ nhiễu xạ tia X và được tính theo công thức:

 $e_{//} = (a_{//} - a_0)/a_0$ . Với  $a_{//}$  là hằng số mạng của Ge trong màng Ge/Si và  $a_0$  là hằng số mạng của vật liệu khối Ge.

Để tạo ra diode phát quang, cần tạo ra một cấu trúc dựa trên chuyển tiếp n-p. Ở đây lớp p chính là để Si được pha tạp lỗ trống với mật độ pha tạp cỡ  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. Hình 3 là ảnh chụp bằng kính quang học của diode có cấu trúc mesa. Cấu trúc chi tiết của diode được quan sát rõ hơn bằng kính hiển vi điện tử quét SEM ở hình 4. Từ hình vẽ ta thấy lớp n được tao thành từ màng Ge có độ đồng đều, mịn và độ dày cỡ gần 1µm. Tính chất điện của diode được khảo sát qua phép đo I-V thực hiện ở nhiệt độ phòng. Kết quả quan sát từ hình 5a cho thấy mối quan hệ của I-V tuân theo đường đặc trưng Von- ampe của diode. Để xác định điện áp ngưỡng cho diode, ta đặt vào lớp tiếp giáp p-n một điện áp ngược và thực hiên phép đo I-V. Kết quả cho thấy điên áp ngưỡng ứng với giá tri cỡ 0,5V (hình 5b).



Hình 4. Ảnh kính hiển vi điện tử SEM của chuyển tiếp p-n. Bề dày lớp màng Ge pha tạp điện tử cỡ 1 µm



**Hình 5.** Đường đặc trưng Vôn- Ampe của diode phát quang. Điện thế ngưỡng đạt giá trị cỡ 0,5V



Hình 6. Phổ điện phát quang của diode ở nhiệt độ phòng. Đỉnh phố đạt được ứng với bước sóng cỡ 1630 nm

Để khảo sát tính chất quang của diode, chúng tôi tiến hành đo phổ điện phát huỳnh quang trong vùng hồng ngoại. Phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Kết quả đo phổ điện phát huỳnh quang ở hình 6 cho thấy, đỉnh phổ đạt được ứng với vị trí bước sóng cỡ 1630 nm. Đây là bước sóng ứng với sự tái hợp bức xạ của chuyển tiếp thẳng đối với Ge. Đối với Ge tinh khiết thì khả năng phát quang của nó là rất yếu và bước sóng phát xạ ứng với chuyển mức thẳng cỡ 1550 nm. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng khi Ge được pha tạp điện tử nồng độ cao từ 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> thì khe năng lượng

http://jst.tnu.edu.vn; Email: jst@tnu.edu.vn

bị thu hẹp lại. Hiện tượng này được gọi là hiên tương co hẹp vùng cấm [17-19]. Từ vi trí đỉnh phổ của Ge trong phép đo phổ điện phát huỳnh quang chúng ta cũng có thể suy ra nồng độ điện tử pha tạp trong màng Ge. Chú ý rằng cường độ phổ điện phát quang quan sát được trong hình 6 là chưa đủ lớn cho các ứng dụng thực tế và đường cong phổ chưa sắc nét. Có hai lý do để giải thích cho điều này, thứ nhất là vùng tái hợp của điện tử và lỗ trống xảy ra ở lớp tiếp giáp p-n. Đây cũng chính là lớp tiếp giáp giữa lớp đệm Ge và để Si. Tuy nhiên do sư chênh lêch hằng số mang giữa Ge và Si là khá lớn cỡ 4,2 % nên trong quá trình lắng đọng lớp đệm Ge lên để Si không thể tránh khỏi sư hình thành của các sai hỏng. Các sai hỏng này tập trung chủ yếu ở lớp tiếp giáp này và trở thành các tâm tán xạ gây nên sự suy giảm huỳnh quang của diode. Thứ hai là nồng đô lỗ trống của lớp p (chính là đế Si) khá thấp, chỉ cỡ 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>. Điều này ảnh hưởng đến số lượng điện tử và lỗ trống tái hợp phát xa ở vùng chuyển tiếp p-n.

## 4. Kết luận

Diode phát quang dựa trên chuyển tiếp p-n với lớp n được lắng đọng từ màng Ge pha tạp điện tử mật độ cao đã được chế tạo thành công. Lớp Ge được pha tạp điện tử bằng phương pháp đồng pha tạp từ P và Sb với cường độ huỳnh quang tăng gấp 150 lần so với màng Ge tinh khiết. Diode có đường đặc trưng vôn- ampe với điện thế ngưỡng cỡ 0,5 V. Phổ điện phát huỳnh quang ở nhiệt độ phòng của diode cho thấy đỉnh phổ ứng với bước sóng cỡ 1630nm. Bước sóng này tương ứng với tái hợp bức xạ của chuyển mức thẳng đối với Ge.

#### Lời cảm ơn

Xin chân thành cảm ơn nhóm nghiên cứu "Heterostructure" của viện CINaM ,Trường Đại học Aix- Marseille, Cộng hoà Pháp vì sự giúp đỡ trong quá trình thực hiện nghiên cứu này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. D. J. Lockwood and L. Pavesi, *Silicon fundamentals for photonic applications*, in Silicon

Photonics (Springer-Verlag, Berlin, 2004), pp 1-50, 2004.

[2]. N. Koshida and H. Koyama, "Visible electroluminescence from porous silicon", *Appl. Phys. Lett.* 60, pp. 347, 1992.

[3]. L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo and F. Priolo, "Optical gain in silicon nanocrystals", *Nature*, 408, pp. 440, 2000.

[4]. C. S. Peng, Q. Huang, W. Q. Cheng, J. M. Zhou, Y. H. Zhang, T. T. Sheng, and C. H. Tung, "Optical properties of Ge self-organized quantum dots in Si", *Phys. Rev. B*, 57, pp. 8805, 1998.

[5]. B. Zheng, J. Michel, F. Y. G. Ren, L. C. Kimerling, D. C. Jacobson and J. M. Poate, "Room-temperature sharp line electroluminescence at  $\lambda$ =1.54 µm from an erbiumdoped silicon light-emitting diode", *Appl. Phys. Lett.*, 64, pp. 2842, 1994.

[6]. A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, M. Federighi and C.W. Pitt, "Optical properties of PECVD erbiumdoped silicon-rich silica: evidence for energy transfer between silicon microclusters and erbium ions", *J. Phys.: Condens. Matter*, 6, pp. L319 1994.

[7]. Richard A.SorefLionelFriedman, "Direct-gap Ge/GeSn/Si and GeSn/Ge/Si heterostructures", Superlattices and Microstructures", 14, pp. 18, 1993.

[8]. Gang He and Harry A. Atwater, "Interband Transitions in SnxGe1-xAlloys", *Phys. Rev. Lett.*, 79, pp. 1937, 1997.

[9]. D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson & K. P. Homewood, "A silicon/iron-disilicide lightemitting diode operating at a wavelength of 1.5μm", *Nature*, 387, pp. 686–688, 1997.

[10]. Michael E. Groenert, Christopher W. Leitz, Arthur J. Pitera, and Vicky Yang, "Monolithic integration of room-temperature cw GaAs/AlGaAs lasers on Si substrates via relaxed graded GeSi buffer layers", *Journal of Applied Physics* 93, pp. 362, 2003.

[11]. Alexander W. Fang, Hyundai Park, Oded Cohen, Richard Jones, Mario J. Paniccia, and John E. Bowers, "Electrically pumped hybrid AlGaInAs-silicon evanescent laser," Opt. Express 14, 9203-9210 (2006)

[12]. X. Sun, J. F. Liu, L. C. Kimerling, and J. Michel, "Direct gap photoluminescence of n-type tensile strained Ge-on-Si", *Appl. Phys. Lett.*, 95, pp. 011911, 2009.

[13]. M. El Kurdi, T. Kociniewski, T.P. Ngo, J. Boulmer, D. Débarre, P. Boucaud, J. F. Damlencourt, O. Kermarrec, and D. Bensahel, "Enhanced photoluminescence of heavily n-doped

http://jst.tnu.edu.vn; Email: jst@tnu.edu.vn

germanium", Appl. Phys. Lett., 94, pp. 191107 2009.

[14]. X. Sun, J. F. Liu, L. C. Kimerling and J. Michel, "Toward a germanium laser for integrated silicon photonics", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 16, pp. 124, 2010.

[15]. Lương Thị Kim Phượng, "Phương pháp xử lý bề mặt ở nhiệt độ thấp ứng dụng trong kỹ thuật tăng trưởng epitaxy chùm phân tử", *Tạp chí khoa học và công nghệ Đại học Thái Nguyên*, 185(09), 2018.

[16]. T. K. P. Luong et al, "Enhanced Tensile Strain in P-doped Ge Films Grown by Molecular Beam Epitaxy Using GaP and Sb Solid Sources", *Journal of Electronics Materials*, 2019. [17]. R. Camacho-Aguilera, Z. Han, Y. Cai, L.C. Kimerling and J. Michel, "Direct Band Gap Narrowing in Highly Doped Ge". *Appl. Phys. Lett.*, 102 (2013), pp. 152106, 2013.

[18]. S. C. Jain and D. J. Roulston, "A Simple Expression for Band Gap Narrowing (BGN) In Heavily Doped Si, Ge, GaAs and GexSi1-x Strained Layers", *Solid State Electron*, 34 (1991), pp. 453, 1991.

[19]. M. Oehme, M. Gollhofer, D. Widmann, M. Schmid, M. Kaschel, E. Kasper, and J. Schulze, "Direct Bandgap Narrowing in Ge LED's On Si Substrates", *Opt. Exp.*, 21 (2013), pp. 2206, 2013.