

УДК 535.375.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВОВ
НАНОСИСТЕМ GeSi
МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОМ ИМПУЛЬСНОМ ОТЖИГЕ***

А. В. Двуреченский^{1,2}, В. А. Володин^{1,2}, Г. К. Кривякин¹,
А. А. Шкляев^{1,2}, С. А. Кочубей¹, И. Г. Неизвестный¹, J. Stuchlik³

¹*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13*

²*Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

³*Institute of Physics ASCR,
16200, Czech Republic, Praha 6, Střešovice, Cukrovarnická, 112/10
E-mail: volodin@isp.nsc.ru*

Анализ фазового и элементного составов гетероструктур GeSi, изготовленных на нетугоплавких подложках, проведён с помощью экспрессной и неразрушающей методики — спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что применение импульсных лазерных отжигов позволяет варьировать элементный состав и размеры нанокристаллов, формируемых из твёрдых растворов германия и кремния.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, фононы, кремний, германий.

DOI: 10.15372/AUT20160511

Введение. Прогресс физики и технологии полупроводников связан с полупроводниковыми наногетероструктурами, среди которых наиболее перспективными являются квантовые точки [1–3]. Квантовые точки на основе германия и кремния могут применяться как в детекторах, так и в источниках излучения [3, 4]. Создание источника излучения в монолитном исполнении на подложке кремния остаётся одной из актуальных задач. Это объясняется тем, что быстродействие вычислительных схем на основе многоядерных процессоров значительно возрастает при использовании оптической связи для передачи информации между ядрами процессора. Продемонстрировано, что все оптоэлектронные элементы за исключением источника света могут быть изготовлены в рамках планарной кремниевой технологии [5]. Колебательный спектр наноструктур определяется их составом, размерами, формой, механическими напряжениями в системе [6–8].

Задача данной работы — исследование фазового и элементного составов гетероструктур GeSi, которые получены по низкотемпературной технологии и могут быть масштабированы для создания структур большой площади в целях применения в широкоформатной микроэлектронике.

Аппаратура. Методы измерений. Плёнки аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) были изготовлены методом плазмохимического осаждения из смеси моносила (SiH₄) и водорода (H₂) при температуре 220 °С на нетугоплавких стеклянных подложках. Толщина плёнок определялась временем осаждения, контролировалась по данным

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проекты № 14-12-01037 и № 14-12-00931).

эллипсометрии и электронной микроскопии и составляла 60 нм. Плёнки содержали около 25 ат. % водорода, что оценивалось согласно соотношению интенсивностей пиков комбинационного рассеяния света на колебаниях связей Si-H и Si-Si по методике, изложенной в [9]. Поверх слоёв a-Si:H *ex situ* из ячейки Кнудсена со скоростью около 0,5 нм/мин осаждались плёнки аморфного германия (a-Ge) на установке молекулярно-лучевой эпитаксии производства фирмы «Омикрон». Слои a-Ge толщиной 10 нм были выращены при температурах в диапазоне от 300 до 350 °С.

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались при комнатной температуре при возбуждении линией аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм. Использовалось оборудование научно-образовательного комплекса «Наносистемы и современные материалы» Новосибирского государственного университета — спектрометр T64000 производства фирмы «Horiba Jobin Yvon». В качестве детектора применялись кремниевая матрица фотоприёмников, охлаждаемая жидким азотом, и приставка для микроскопических исследований комбинационного рассеяния света на базе микроскопа фирмы «Olympus». Мощность излучения, достигающего до образца, составляла 2 мВт. Чтобы избежать локального нагрева в процессе измерений, диаметр лазерного пучка был увеличен до 10 мкм. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при комнатной температуре с помощью спектрометра СДЛ-1. Для возбуждения ФЛ использовался твердотельный лазер с длиной волны 473 нм. Для импульсных лазерных отжигов применялся эксимерный XeCl-лазер с длиной волны 308 нм и длительностью импульса 15 нс. В области пятна размерами 5 × 3 мм однородность по плотности энергии составляла 5 %.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Для определения фазового состава гетероструктур GeSi проводился анализ спектров комбинационного рассеяния света. Из-за отсутствия трансляционной симметрии и нарушения закона сохранения квазиимпульса спектр комбинационного рассеяния света аморфных материалов характеризуется эффективной плотностью колебательных состояний. Особенности, наблюдаемые в спектрах аморфных материалов, связаны с максимумами плотности состояний поперечных акустических (ТА), поперечных оптических (ТО), продольных акустических (ЛА) и продольных оптических (ЛО) фононов. Наиболее интенсивные полосы дают ТО-моды. Для аморфного кремния — это широкий пик с положением 480 см⁻¹, для аморфного германия — пик с положением 275 см⁻¹.

На рис. 1 видно, что гетероструктура GeSi, полученная при температуре осаждения 300 °С (кривая 2), содержит только аморфные фазы как кремния, так и германия. Для сравнительного анализа на рисунке приведён спектр монокристаллического германия (кривая 1). Для удобства восприятия спектры представлены в логарифмическом масштабе по оси ординат. Кристаллический германий характеризуется узким пиком 301,3 см⁻¹ однофононного рассеяния на оптических модах (при обратном рассеянии от поверхности (001) разрешённым является ЛО-фонон) и особенностями, связанными с двухфононным рассеянием. Видно, что гетероструктура GeSi, полученная при температуре осаждения 350 °С (кривая 3), содержит аморфный кремний и нанокристаллический германий (НК Ge). Пик, обусловленный рассеянием на фононах в германии, находится между аморфным и кристаллическим пиками, его положение составляет 295 см⁻¹. По сдвигу пика можно определить средний размер НК Ge. Из анализа спектра следует, что с учётом уточнённой модели локализации фононов [10] он составляет ~3 нм. Для нанокристаллов такого малого размера сечения комбинационного рассеяния света нанокристаллической и аморфной фаз почти равны (по аналогии с кремнием [11]). Поскольку интегральная интенсивность аморфного пика в 5 раз меньше интегральной интенсивности нанокристаллического пика, можно сделать вывод, что объёмная доля нанокристаллической фазы германия превышает 80 %.

Получить плёнки, содержащие НК Ge, можно не только повышая температуру осаждения германия, но и используя *ex situ* отжиги. В данной работе применялись импульс-

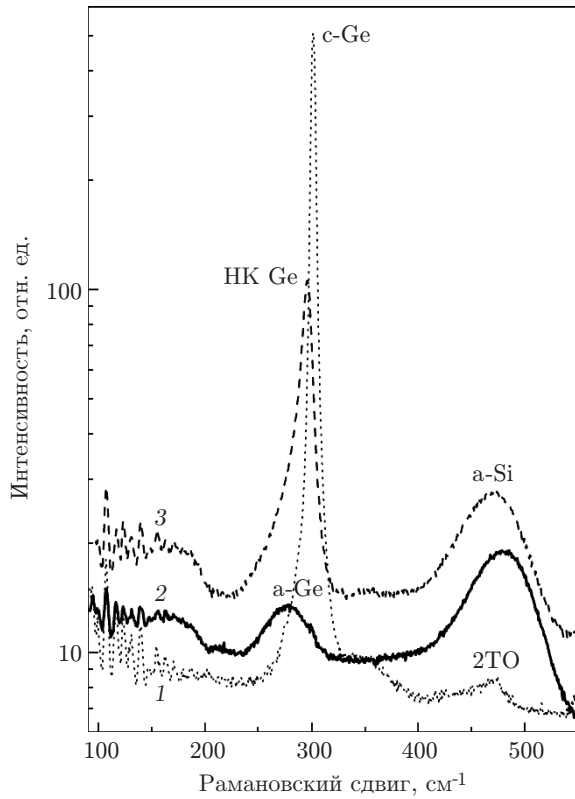


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света образцов до лазерных отжигов: кривая 1 — монокристаллический германий (эталонный образец); кривые 2, 3 — плёнки германия, осаждённые на аморфный кремний при температурах 300 и 350 °С соответственно

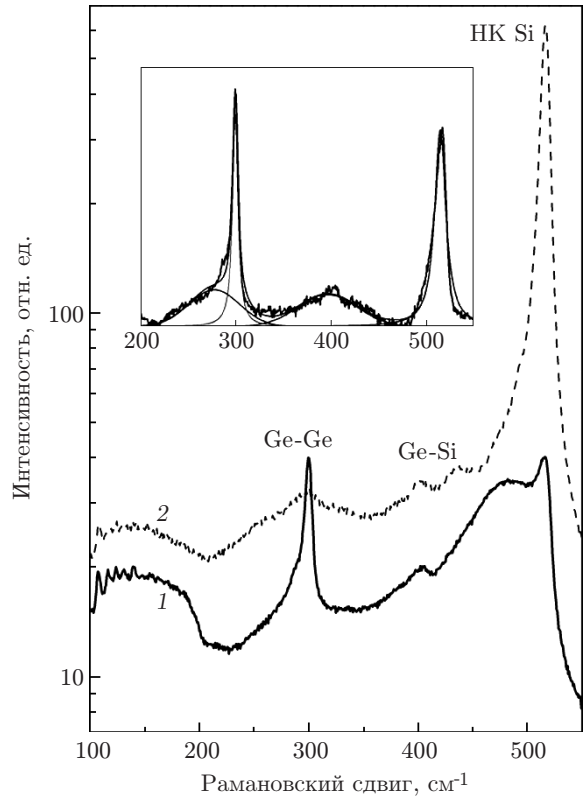


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света плёнки германия, осаждённой на аморфный кремний при температуре 300 °С, после импульсных лазерных отжигов: кривые 1, 2 — плотности энергий 120 и 150 мДж/см². На вставке показан результат вычитания из кривой 1 спектра аморфного кремния и разложения его на пики (контуры Фойгта)

ные лазерные отжиги, поскольку они позволяют использовать нетугоплавкие подложки, не предназначенные для высокотемпературных печных отжигов. На рис. 2 показаны спектры комбинационного рассеяния света гетероструктур a-Ge—a-Si:H, осаждённых при температуре 300 °С, после импульсных лазерных отжигов с различными плотностями энергии. Для удобства восприятия спектры представлены в логарифмическом масштабе по оси ординат. Видно, что импульсные лазерные отжиги с плотностью энергии 120 мДж/см² (кривая 1) приводят к практически полной кристаллизации германия. Помимо этого, появляется пик с положением 400 см⁻¹, который обусловлен рассеянием на колебаниях связей Ge-Si. Также происходит частичная кристаллизация плёнки кремния и возникает пик с положением 515 см⁻¹, вызванный рассеянием на колебаниях оптических фононов, локализованных в нанокристаллах кремния (НК Si). По соотношению интенсивностей пиков $I_{\text{Ge-Ge}}$ и $I_{\text{Ge-Si}}$ можно определить атомарный состав полученной гетероструктуры. В предположении, что атомы германия и кремния в твёрдом растворе расположены в сетке узлов кристаллической решётки случайно, относительное количество связей различного типа зависит от параметра состава x для твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ как

$$N_{\text{Ge-Ge}} = x^2; \quad N_{\text{Ge-Si}} = 2x(1-x); \quad N_{\text{Si-Si}} = (1-x)^2. \quad (1)$$

Считая, что интегральные интенсивности пиков комбинационного рассеяния света на соответствующих связях пропорциональны их числу, получим следующее отношение:

$$\frac{I_{\text{Ge-Ge}}}{I_{\text{Ge-Si}}} = B \frac{x}{2(1-x)}. \quad (2)$$

Параметр B зависит от производной поляризуемости связей по смещению, индуцированному фононами. В работе [12] показано, что этот параметр обусловлен составом. Для упрощения модели, если пренебречь зависимостью от состава (для состава $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с $x > 0,5$ параметр B примерно равен 2), доля германия может быть вычислена как

$$x \cong \frac{I_{\text{Ge-Ge}}}{I_{\text{Ge-Si}}} / \left(1 + \frac{I_{\text{Ge-Ge}}}{I_{\text{Ge-Si}}} \right). \quad (3)$$

Из спектра 1 на рис. 2 была вычтена фоновая составляющая аморфного кремния и найдены интегральные интенсивности пиков $I_{\text{Ge-Ge}}$ и $I_{\text{Ge-Si}}$ (вставка на рис. 2, масштаб по оси ординат линейный). Затем по формуле (3) определялся состав, равный $\text{Ge}_{0,7}\text{Si}_{0,3}$, при котором относительное количество связей Si-Si в нанокристаллах GeSi составляло 9 % (согласно (1)). Исходя из работы [12] при таком составе интенсивность пика рассеяния на связях Si-Si должна быть в 3 раза меньше интенсивности $I_{\text{Ge-Si}}$. Однако, как показано на вставке рис. 2, соотношение между $I_{\text{Si-Si}}$ и $I_{\text{Ge-Si}}$ составляет примерно 2. Это означает, что основной вклад в экспериментально наблюдаемый пик вносят не локальные колебания связей Si-Si в нанокристаллах GeSi, а локализованные в НК Si фононы, т. е. полученная гетеросистема трёхфазна: включает в себя нанокристаллы $\text{Ge}_{0,7}\text{Si}_{0,3}$, нанокристаллы Si и аморфный кремний.

Зная состав и положение пиков, можно оценить деформацию в гетероструктурах GeSi. Согласно модели, изложенной в работе [12], при составе $\text{Ge}_{0,7}\text{Si}_{0,3}$ положение пика Ge-Ge в полностью релаксированном твёрдом растворе должно быть 293 см^{-1} , а при уменьшении размеров нанокристаллов — смещаться в сторону меньших частот. В эксперименте наблюдается положение 300 см^{-1} . При такой разнице по формулам (6) и (7) из [12] деформация сжатия в нанокристаллах равна 1,6 %. Максимально возможные деформации сжатия в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на подложке из кремния составляют $4,2x$ %, т. е. примерно 3 %. Механические напряжения в нашем случае релаксированы почти наполовину.

Что касается структуры после импульсного лазерного отжига с плотностью энергии 150 мДж/см^2 (кривая 2), то видна произошедшая кристаллизация практически всей гетероструктуры (в том числе и слоёв аморфного кремния), при этом германий сильно перемешался с кремнием, образовав твёрдый раствор $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Высота пика Ge-Ge уменьшилась, а его ширина увеличилась. Точно определить состав затруднительно, можно лишь оценить, что $x < 0,5$.

На рис. 3 представлен спектр ФЛ гетероструктуры GeSi при температуре осаждения германия $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Как было определено выше, структура содержит НК Ge размером 3 нм. Согласно расчётам [13] квантово-размерный эффект приводит к увеличению оптической щели до 2 эВ в нанокристалле германия диаметром 3 нм. В эксперименте наблюдается широкий пик с максимумом $\sim 2 \text{ эВ}$ (600–650 нм), что достаточно близко к расчётам [13]. Однако расчёты были сделаны для НК Ge в плёнках SiO_2 , т. е. барьеры для электронов и дырок предполагались высокими. В нашем случае НК Ge не изолированы барьерами. Структуры покрыты слоем естественного оксида кремния (SiO_x), образующегося во время переноса образцов со слоем Si по воздуху в камеру молекулярно-лучевой эпитаксии для роста слоя Ge. Известно, что слои SiO_x содержат уровни высокоэнергетических электронных состояний, возникающих на структурных дефектах. Можно предположить, что

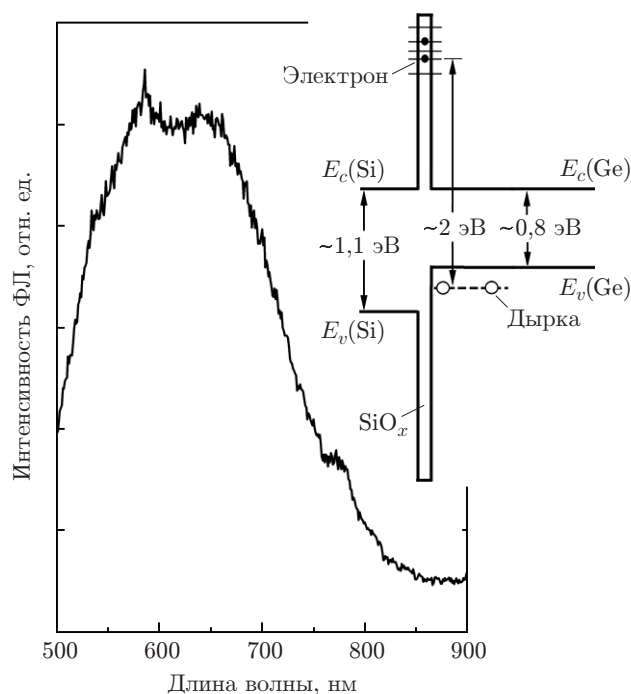


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции плёнки германия, осаждённой на аморфный кремний при температуре 350 °С. На вставке дана схема возможных оптических переходов (E_c — дно зоны проводимости в Si и Ge, E_v — потолок валентной зоны в Si и Ge)

излучение с энергией около 2 эВ происходит в результате рекомбинации электронов, захваченных на эти состояния в SiO_x , и дырок, локализованных в Ge вблизи границы Si — SiO_x [14, 15]. Наблюдаемый широкий пик ФЛ (см. рис. 3) согласуется с тем фактом, что электронные состояния на дефектах в SiO_x характеризуются широким спектром распределения по энергии. Поскольку рассматриваемые структуры содержат также границу Si — SiO_x , возможна рекомбинация электронов из состояний на дефектах в SiO_x и дырок из слоя кремния. Однако такие переходы менее вероятны из-за отсутствия условий для локализации электронов в Si вблизи границы Si — SiO_x , при этом дырки из кремния могут диффундировать в Ge, имеющий более узкую запрещённую зону (см. вставку на рис. 3).

Заключение. Установлено, что фазовый и элементный составы гетероструктур GeSi, изготовленных на нетугоплавких подложках, можно модифицировать, применяя импульсные лазерные отжиги. Изучение моделей для определения фазового и элементного составов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяет проводить неразрушающий экспресс-анализ таких структур, что важно для развития широкоформатной микроэлектроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферов Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // Физ. и техн. полупроводников. 1998. **32**, вып. 1. С. 3–18.
2. Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Шукин В. А. и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. Обзор // Физ. и техн. полупроводников. 1998. **32**, вып. 4. С. 385–398.
3. Пчеляков О. П., Болховитянов Ю. Б., Двуреченский А. В. и др. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства. Обзор // Физ. и техн. полупроводников. 2000. **34**, вып. 11. С. 1281–1299.

4. **Степина Н. П., Зиновьева А. Ф., Дерябин А. С. и др.** Формирование и структурные свойства квантовых точек кремния в германии // *Автометрия*. 2013. **49**, № 5. С. 18–24.
5. **Sun C., Wade M. T., Lee Y. et al.** Single-chip microprocessor that communicates directly using light // *Nature*. 2015. **528**, Is. 7583. P. 534–538.
6. **Light Scattering in Solids V: Superlattices and Other Microstructures** /Eds. M. Cardona, G. Güntherodt. Berlin — Heidelberg: Springer-Verlag, 1989. 353 p.
7. **Рассеяние света в твердых телах. Вып. IV. Электронное рассеяние, спиновые эффекты, морфические эффекты** /Под ред М. Кардоны, Г. Гюнтеродта. М.: Мир, 1986. 408 с.
8. **Володин В. А.** Электрон-фононное взаимодействие и комбинационное рассеяние света в легированных сверхрешётках GaAs/AlAs // *Автометрия*. 2014. **50**, № 3. С. 68–73.
9. **Volodin V. A., Koshelev D. I.** Quantitative analysis of hydrogen in amorphous silicon using Raman scattering spectroscopy // *Journ. Raman Spectrosc.* 2013. **44**, Is. 12. P. 1760–1764.
10. **Volodin V. A., Marin D. V., Sachkov V. A. et al.** Applying of improved phonon confinement model to the analysis of Raman spectra of germanium nanocrystals // *ЖЭТФ*. 2014. **145**, вып. 1. С. 77–83.
11. **Bustarret E., Natchicha M. A., Brunel M.** Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 1988. **52**, N 20. P. 1675–1677.
12. **Володин В. А., Ефремов М. Д., Дерябин А. С., Соколов Л. В.** Определение состава и механических деформаций в $\text{Ge}_x\text{Si}_{(1-x)}$ -гетероструктурах из данных спектроскопии комбинационного рассеяния света: уточнение параметров модели // *Физ. и техн. полупроводников*. 2006. **40**, вып. 11. С. 1349–1355.
13. **Niquet Y. M., Allan G., Delerue C., Lannoo M.** Quantum confinement in germanium nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* 2000. **77**, N 8. P. 1182–1184.
14. **Shklyayev A. A., Ichikawa M.** Visible photoluminescence of Ge dots embedded in Si/SiO₂ matrices // *Appl. Phys. Lett.* 2002. **80**, N 8. P. 1432–1434.
15. **Das S., Aluguri R., Manna S. et al.** Optical and electrical properties of undoped and doped Ge nanocrystals // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. **7**, N 1. P. 143.

Поступила в редакцию 30 марта 2016 г.
