

06

Модификация нанокластеров Ge в пленках GeO_x при изохронных печных и импульсных отжигах

© Д.В. Марин, В.А. Володин, Е.Б. Горохов, Д.В. Щеглов,
А.В. Латышев, М. Vergnat, J. Koch, V.N. Chichkov

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: marin@isp.nsc.ru, volodin@isp.nsc.ru
Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM), Nancy-Université, CNRS,
Boulevard des Aiguillettes B.P. 239, 54506 Vandoeuvre lés Nancy, France
Laser Zentrum Hannover, Hollerithallee 8, 30419 Hannover, Germany

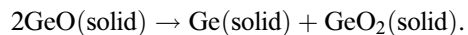
Поступило в Редакцию 14 декабря 2009 г.

Изучалось формирование и модификация нанокластеров Ge в пленках GeO_x под воздействием импульсных и изохронных печных отжигов. Импульсные отжики проводились титан-сапфировым лазером с длиной волны излучения 800 nm и длительностью импульса порядка 30 fs и KrF эксимерным лазером с длиной волны излучения 248 nm и длительностью импульса 25 ns. Импульсные отжики стимулировали как кристаллизацию исходных аморфных нанокластеров Ge в пленках GeO_x, так и формирование новых нанокластеров. Для предотвращения испарения пленок при воздействии лазерного излучения на них наносился защитный слой SiN_xO_y. Апробированный подход может быть использован для модификации размера и фазового состава нанокластеров Ge в пленках GeO_x.

Полупроводниковые кристаллы нанометрового размера (нанокристаллы — НК), внедренные в широкозонную диэлектрическую матрицу, привлекают большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и ввиду возможности их практического применения в наноэлектронных и оптоэлектронных приборах. Важным обстоятельством является то, что квантово-размерный эффект наблюдается в них уже при комнатной температуре. При этом, как показали данные спектроскопии фотолуминесценции, одиночные НК кремния обладают дельта-функциональным энергетическим спектром [1], поэтому они могут быть названы квантовыми точками. Сравнение полупроводников IV группы (Ge и Si)

показывает, что для некоторых применений германий обладает рядом преимуществ по сравнению с кремнием [2].

Твердые пленки GeO_x являются метастабильными и распадаются на Ge и GeO_2 согласно следующей химической реакции:



В зависимости от условий роста можно получать либо однородные пленки GeO_x , либо пленки $\text{Ge}:\text{GeO}_x$ различного состава и структуры. В данной работе было использовано два метода роста: 1) испарение GeO_2 под воздействием электронного луча в камере высокого вакуума и напыление на холодную ($\sim 100^\circ\text{C}$) подложку, приводящие к образованию неразложившейся пленки GeO_x с параметром x (определялся из данных ИК-спектроскопии) примерно 1.2 [3,4]; 2) осаждение пересыщенных паров монооксида германия на подложки с различными температурами. В данном методе при высоких температурах осаждения формируются пленки GeO_2 , содержащие НК Ge с размером от 2 до 10 nm, при низких температурах образуются пленки GeO_2 , содержащие аморфные кластеры германия, а при комнатной температуре образуются пленки неразложившегося GeO [5–8]. В настоящей работе все исследуемые пленки были осаждены на подложку Si с ориентацией (100), а их толщина составляла 300 nm. Для модификации структуры пленок GeO_x после осаждения обычно используется стационарный (долговременной печной) отжиг [3,4], но импульсный лазерный отжиг обладает рядом преимуществ, основным из которых является то, что длина диффузии атомов германия за время импульса мала. Это может помочь сформировать НК с размерами меньшими, чем при стационарных отжигах. Основной задачей данной работы являлось изучение процесса формирования аморфных кластеров германия и их кристаллизация при стационарных и импульсных лазерных отжигах.

Для модификации структуры пленок использовались нано- и фемтосекундные импульсные воздействия. В первом случае использовался KrF эксимерный лазер, длина волны излучения которого 248 nm, длительность импульса 25 ns, частота повторений импульсов 100 Hz. Плотность энергии лазерного импульса при обработках варьировалась в пределах 130–170 mJ/cm². Во втором случае использовался титан-сапфировый лазер, средняя длина волны излучения которого составляла 800 nm, а длительность импульса была менее 30 fs, частота повторений

импульсов 1000 Hz. Плотность энергии лазерного луча была неоднородна и распределена по гауссу:

$$E(r) = E_0 \exp(-2r^2/\omega_0^2),$$

где E_0 — максимальная плотность энергии и ω_0 — радиус лазерного луча (примерно $10 \mu\text{m}$). Обработка поверхности осуществлялась путем сканирования (перемещения образца), при этом скорость образца была такова, что перекрытие лазерных пятен при сканировании составляло 96%. Плотность энергии обработки F_0 при этом зависела от энергии импульса E_{pulse} следующим образом: $F_0 = \frac{2E_{pulse}}{\pi\omega_0^2}$, и при обработках она варьировалась в пределах $5-70 \text{ mJ/cm}^2$. Стационарные отжиги проводились в кварцевом реакторе в вакууме 10^{-8} Торр.

Обработанные образцы исследовались с применением спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния. Для возбуждения КРС использовалась линия 514.5 nm Ar^+ -лазера. Регистрировались спектры КРС с помощью спектрофотометров ДФС-52 и T64000 Horiba Yvon с микроприставкой. В последнем случае диаметр лазерного луча был увеличен до $4-5 \mu\text{m}$, его мощность на образце составляла $2-3 \text{ mW}$, что позволило избежать перегрева образцов. Все измерения проводились при комнатной температуре. Также следует отметить, что спектры регистрировались в $Z(XY)\bar{Z}$ поляризационной геометрии: падающий свет был поляризован вдоль кристаллографической оси (001), из рассеянного света выделялась поляризация вдоль направления (010), ориентация Si подложки была (100). Такая геометрия регистрации КРС является разрешенной для регистрации колебаний в произвольно ориентированных кластерах Ge, но является запрещенной для двухфононного рассеяния на поперечных акустических (ТА) фонах от объемного кремния с ориентацией (100). Выбранная геометрия регистрации позволяет избежать ошибки в интерпретации спектров КРС от Ge-Ge колебаний, находящихся вблизи двухфононного пика от подложки. Для изучения топографии пленок использовался атомно-силовой микроскоп Solver P-47H, NT-MDT, Russia.

Спектры КРС пленок $\text{GeO}_{1.2}$ как исходной, так и после стационарного отжига показаны на рис. 1. Время всех отжигов составляло 30 min (изохронный отжиг). Спектры регистрировались в диапазоне оптических колебаний Ge-Ge. Из рис. 1 видно, что у неотожженных

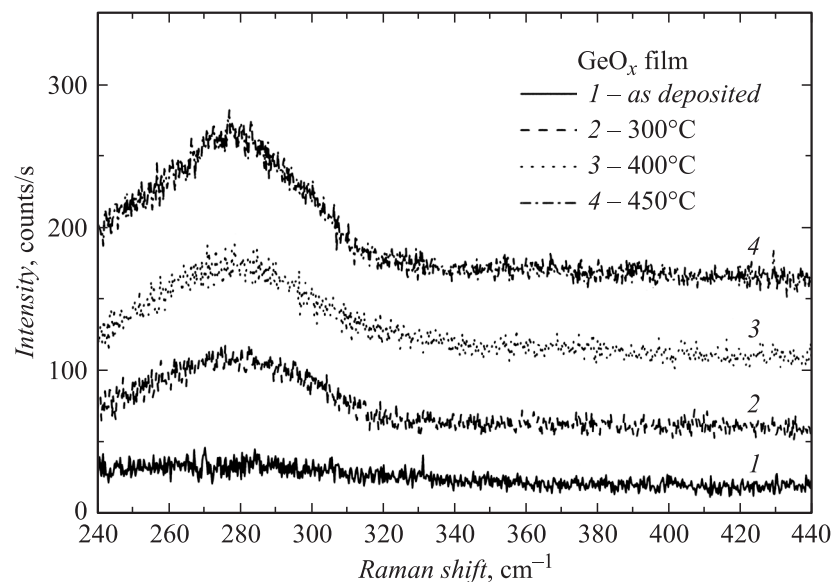


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света исходной пленки GeO_{1,2} (линия 1) и пленок, отожженных при различных температурах (линии 2–4).

пленок отсутствует пик КРС в диапазоне 275–280 cm⁻¹ это говорит об отсутствии связей Ge–Ge в данных пленках. После изохронного отжига с ростом температуры отжига наблюдается рост интенсивности данного пика. Такое поведение говорит о появлении связей Ge–Ge в отжигаемых пленках, а ширина и положение пика указывают на появление только аморфных кластеров германия, при этом возрастание его интенсивности свидетельствует о повышении количества кластеров германия при увеличении температуры отжига. Также можно отметить, что аморфные кластеры германия появляются в пленках GeO_{1,2} уже после отжига в 300°C. Таким образом, уточнены пределы нестабильности этих пленок по температуре, ведь в работе [3] использовались отжижки при температурах 400°C и более.

Как видно из рис. 2, топография поверхности пленок модифицируется после стационарного отжига. До отжига пленки были атомарно-гладкими (рис. 2, *a*), после отжига 450°C, как это видно из рисунка 2, *b*,

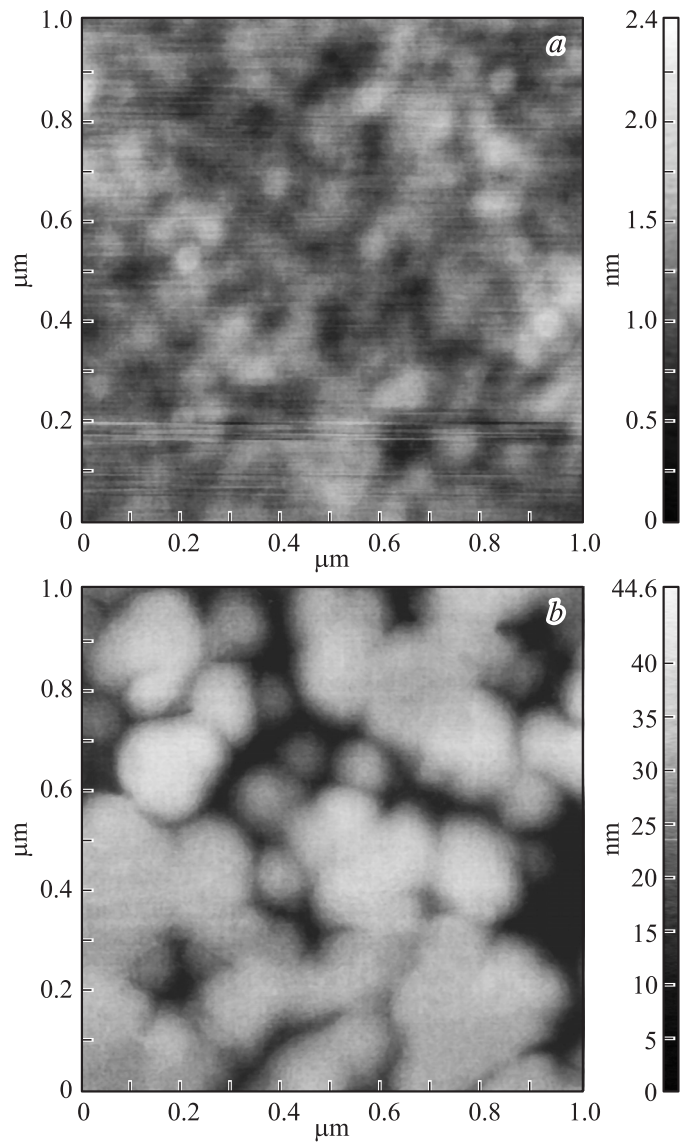


Рис. 2. АСМ-топография исходной пленки $\text{GeO}_{1.2}$ (а) и пленки, отожженной при температуре 450°C (б).

шероховатости возросли до 10–20 nm, а их латеральные размеры при этом составляли 100–200 nm. Как показано в работах [3,4], для кристаллизации аморфных кластеров Ge нужен отжиг при температуре 500°C и выше, но при такой температуре формируются уже довольно большие НК Ge с диаметром около 10 nm, это является следствием высокой диффузии атомов германия в пленках GeO_x. Для формирования НК Ge с размерами меньше чем 10 nm надо диффузию германия подавить, и для этого мы использовали фемто- и наносекундный лазерный отжиг. Вследствие высокой летучести монооксида германия в обоих случаях, и при наносекундном и при фемтосекундном отжиге, пленки испарялись под действием лазерного излучения. Поэтому для предотвращения испарения на исследуемые образцы был нанесен защитный слой SiN_xO_y. Отметим, что это были пленки, полученные вторым методом осаждения, в которых уже содержались нанокластеры германия. Изменение структуры этих пленок при лазерных воздействиях также исследовалось по данным КРС. На спектрах КРС в оптическом и акустическом диапазоне видны два широких пика от аморфного Ge в районе 280 и 80 см⁻¹, которые характеризуются эффективной плотностью колебательных состояний от поперечных оптических и поперечных акустических колебательных мод соответственно (рис. 3, *a* и *b*). Узкие пики в диапазоне 110 см⁻¹ и менее связаны с рассеянием на молекулах азота в атмосфере.

Сигнал КРС от объемного кристалла является следствием сохранения квазиимпульса при взаимодействии фотонов и фононов. Вследствие малого, по сравнению с фононом, импульса фотона он может рассеиваться только фононами из центра зоны Бриллюэна, поэтому на спектрах КРС от кристаллов видны узкие пики, положение которых зависит от материала, для Ge 300.5 см⁻¹. В случае НК импульс фононов ввиду ограниченности их размеров не определен, что приводит к возможности взаимодействия фотонов с большим, чем в случае объемного материала, количеством фононов. А это, в свою очередь, отражается на спектрах КРС как сдвиг пика в сторону более низких частот по сравнению с объемным материалом. Из нового положения пика можно определить размер НК [2,7].

На рис. 3 можно видеть, что исходные осажденные пленки Ge:GeO₂ уже содержат как НК, так и аморфные кластеры Ge. Согласно зависимости положения пика КРС от диаметра НК [7], диаметр НК в исходных пленках примерно 1.5 nm. Наносекундный лазерный отжиг привел к

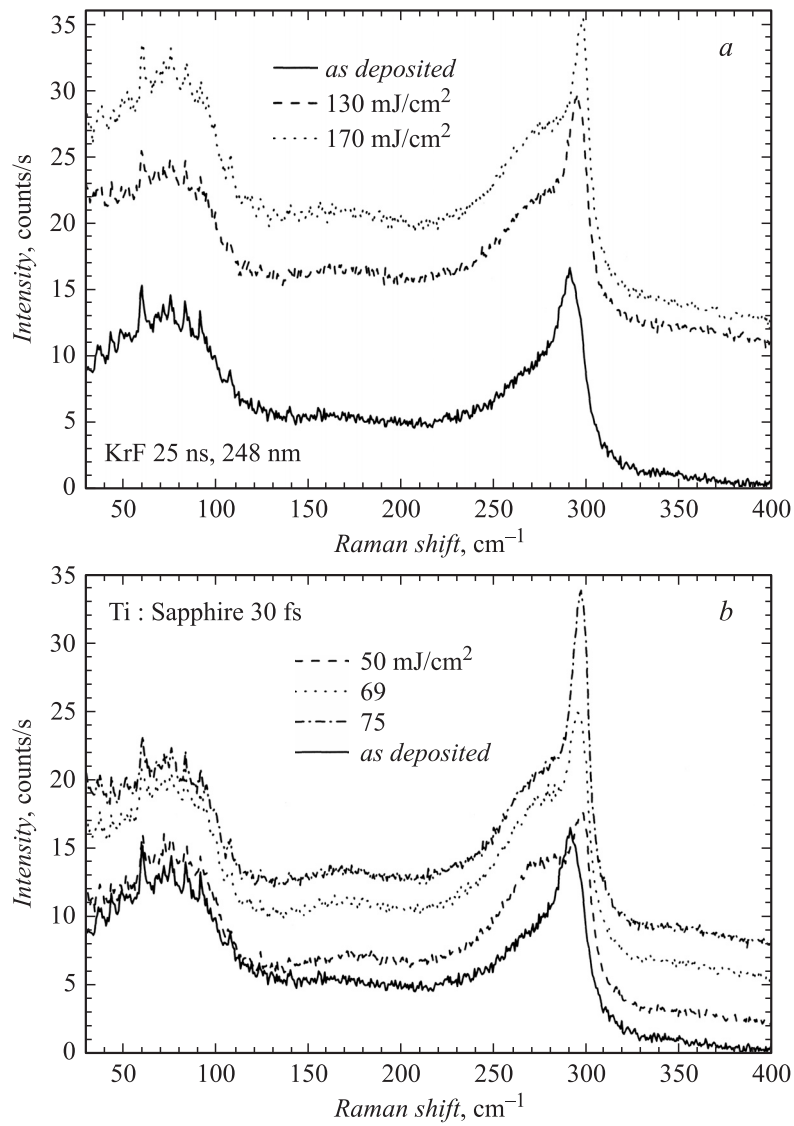


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света исходной пленки Ge:GeO_x и пленок, отожженных лазерными импульсами: *a* — наносекундные воздействия; *b* — фемтосекундные воздействия.

росту НК Ge до 2 nm при плотности энергии 130 mJ/cm² и до 3 nm при 170 mJ/cm², положение пика 295 и 297.5 cm⁻¹ соответственно (рис. 3, *a*). Широкий пик, соответствующий аморфным кластерам Ge, возрастает по интенсивности. Из этого можно сделать вывод, что лазерный отжиг также приводит к диссоциации GeO_x на Ge и GeO₂.

Фемтосекундный лазерный отжиг приводит к похожим изменениям структуры пленок. Согласно данным КРС спектроскопии (рис. 3, *b*), лазерный отжиг вызывает рост НК Ge также до размеров 2–3 nm и приводит к диссоциации GeO_x на Ge и GeO₂. Отметим немонотонную зависимость размеров НК Ge от плотности энергии в импульсе. При плотности энергии 50 mJ/cm² положение пика составляет 297 cm⁻¹, что соответствует размерам примерно 3 nm (рис. 3, *b*). С увеличением плотности энергии в импульсе до 69 mJ/cm² положение пика составляет 295 cm⁻¹, что соответствует размерам 2 nm. Уменьшение средних размеров (а положение пика определяется именно средними размерами нанокристаллов), вероятно, определяется следующим. Плотность мощности излучения растет, роль нелинейных эффектов в поглощении возрастает и излучение поглощается, в том числе и исходно очень маленькими нанокластерами, которые при этом кристаллизуются. При дальнейшем увеличении плотности энергии в импульсе, по-видимому, происходит изменение механизма образования и роста нанокристаллов. Кристаллизуются не только уже существующие аморфные нановключения, но и возможен их рост в процессе относительно длительного (по оценкам десятки наносекунд) остывания пленки после лазерного импульса.

Из анализа рис. 3, *a* и *b* видно, что лазерный отжиг приводит к большому изменению структуры нанокластеров Ge. Стоит отметить, что лазерный отжиг приводит не только к росту доли германия в нанокристаллической фазе, но и в аморфной. Это связано с тем, что не весь германий в исходных пленках выделился в нанокластеры, а лазерное излучение стимулирует дальнейший развал матрицы GeO_x на диоксид германия и нанокластеры германия. Фемто- и наносекундные импульсные отжики приводят как к росту аморфных нанокластеров, так и к кристаллизации аморфных нанокластеров германия, при этом размер НК германия возрастает, но не превышает 3 nm. Развитие данного метода позволяет надеяться на получение из пленок GeO_x пленок GeO₂, в которых весь излишний германий выделится в виде НК с размерами не более 3–4 nm. Подобные гетероструктуры могут

быть перспективным материалом для оптоэлектроники и наноэлектроники [9].

В качестве заключения можно сказать, что предложен и развит метод модификации структуры пленок GeO_x с помощью печного отжига и фемтосекундного и наносекундного лазерных отжигов. Установлено, что лазерный отжиг приводит к изменению размера НК Ge и фазового состава пленок GeO_x .

Работа поддержана РФФИ (грант № 07-08-00438). В.А. Володин благодарен администрации Universite de Nancy за предоставленную возможность краткосрочного визита и фонду DAAD за стипендию для визита в Лазерный центр Ганновера.

Список литературы

- [1] *Sychugov I., Juhasz R., Valenta J., Linnros J.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 087405.
- [2] *Volodin V.A., Gorokhov E.B., Marin D.V., Rinnert H., Miska P., Vergnat M.* // JETP Lett. 2009. V. 89. P. 76.
- [3] *Ardyanian M., Rinnert H., Devaux X., Vergnat M.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 011902.
- [4] *Ardyanian M., Rinnert H., Vergnat M.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 113106.
- [5] *Ovsyuk N.N., Gorokhov E.B.* // JETP Lett. 1988. V. 47. P. 298.
- [6] *Volodin V.A., Gorokhov E.B., Marin D.V., Orekhov D.A.* // JETP Lett. 2003. V. 77. P. 485.
- [7] *Gorokhov E.B., Volodin V.A., Marin D.V., Orekhov D.A., Cherkov A.G., Gutakovskii A.K., Shwets V.A., Borisov A.G., Efremov M.D.* // Semiconductors. 2005. V. 39. P. 1210.
- [8] *Sheglov D.V., Gorokhov E.B., Volodin V.A., Astankova K.N., Latyshev A.V.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 245302.
- [9] *Volodin V.A., Gorokhov E.B.* Quantum Dots: Research, Technology and Applications — Ge Nanoclusters in GeO_2 Films: Synthesis, Structural Researches and Optical Properties. Ch. 9. / Ed. by Randolph W. Knoss. New York: Nova Science Publishers Inc., 2008. P. 333–372.