

О влиянии гетерограниц и толщины на кинетику кристаллизации пленок аморфного германия

© Г.К. Кривякин^{1,2}, В.А. Володин^{1,2,¶}, Г.Н. Камаев¹, А.А. Попов³

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

³ Ярославский филиал Физико-технологического института Российской академии наук, 150007 Ярославль, Россия

¶ E-mail: volodin@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 20 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 28 февраля 2020 г.

Принята к публикации 28 февраля 2020 г.

Исследованы процессы кристаллизации пленок аморфного германия различной толщины и многослойных наноструктур германий/кремний, выращенных на стеклянных подложках методом плазмохимического осаждения, при изотермических отжигах 440°C. Фазовый состав пленок определялся из анализа спектров комбинационного рассеяния света. Установлено, что пленка германия толщиной 200 нм практически полностью кристаллизуется уже после двухчасового отжига, при этом в пленке германия толщиной 6 нм только возникают кристаллические зародыши с объемной долей < 1%. Четырехчасовой отжиг тонкой пленки приводит к заметному росту их размеров и доля кристаллическости увеличивается до 40%. Отжики наноразмерных слоев *a*-Ge (6 нм), внедренных в матрицу *a*-Si в тех же условиях продолжительностью 2 и 4 ч, не приводят даже к частичной кристаллизации, слои остаются аморфными. Обсуждается влияние гетерограниц на кристаллизацию слоев германия.

Ключевые слова: германий, гетерограницы, кинетика кристаллизации.

DOI: 10.21883/FTP.2020.07.49504.9376

1. Введение

Наногетероструктуры, состоящие из включений узкозонного полупроводника, внедренных в более широкозонный полупроводник (например, Ge/Si), вызывают как фундаментальный, так и прикладной интерес [1,2]. Не прекращаются попытки повысить КПД солнечных элементов путем внедрения в *p-i-n*-структуры на основе пленок аморфного и микрокристаллического кремния включений из узкозонных полупроводников, таких как германий и олово [3–6]. Положительным эффектом от внедренных нановключений является расширение длинноволнового порога солнечных элементов и фотодиодов [7], однако зачастую данные нановключения сами являются центрами рекомбинации и это снижает КПД. Для создания подобных структур на широкоформатных нетугоплавких подложках используются плазмохимические методы осаждения и последующие импульсные лазерные отжики [8]. Данная работа является попыткой применения низкотемпературных отжигов для кристаллизации пленок аморфного германия различной толщины, а также наноразмерных слоев германия, внедренных в матрицу из аморфного кремния.

2. Описание эксперимента

Пленки *a*-Ge:H с толщинами 6 и 200 нм и многослойная наногетероструктура германий (6 нм)/крем-

ний (20 нм) были выращены на стеклянных подложках методом низкочастотного (55 кГц) плазмохимического осаждения. Рост германия осуществлялся при разложении германа (GeH₄), а рост кремния — при разложении силана (SiH₄). Температура осаждения составляла 225°C. Более подробно условия роста приведены в работе [8]. Скорость осаждения составляла 0.22 нм/с, толщины слоев определялись временем осаждения. Многослойная наногетероструктура Ge/Si содержала три пары слоев и была покрыта слоем аморфного кремния толщиной 20 нм.

Исходные образцы подвергались отжигу в атмосфере аргона при температуре 440°C. Структура образцов была исследована с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния, в качестве источника возбуждения использовалась линия Ag⁺-лазера с длиной волны 514.5 нм. Для регистрации спектров использовался спектрометр T64000 (Horiba Jobin Yvon) в режиме одинарной моды, спектральное разрешение было не хуже 2 см⁻¹. Чтобы избежать локального нагрева пленки, лазерный луч был расфокусирован, диаметр пятна составлял 10 мкм, мощность излучения на поверхности образцов составляла ~ 2 мВт. В случае контроля положения „кристаллического“ пика, для того чтобы точно избежать заметного нагрева, лазерное излучение ослаблялось в 10 раз специальным фильтром. Однако так как подложки были непроводящими, невозможно бы-

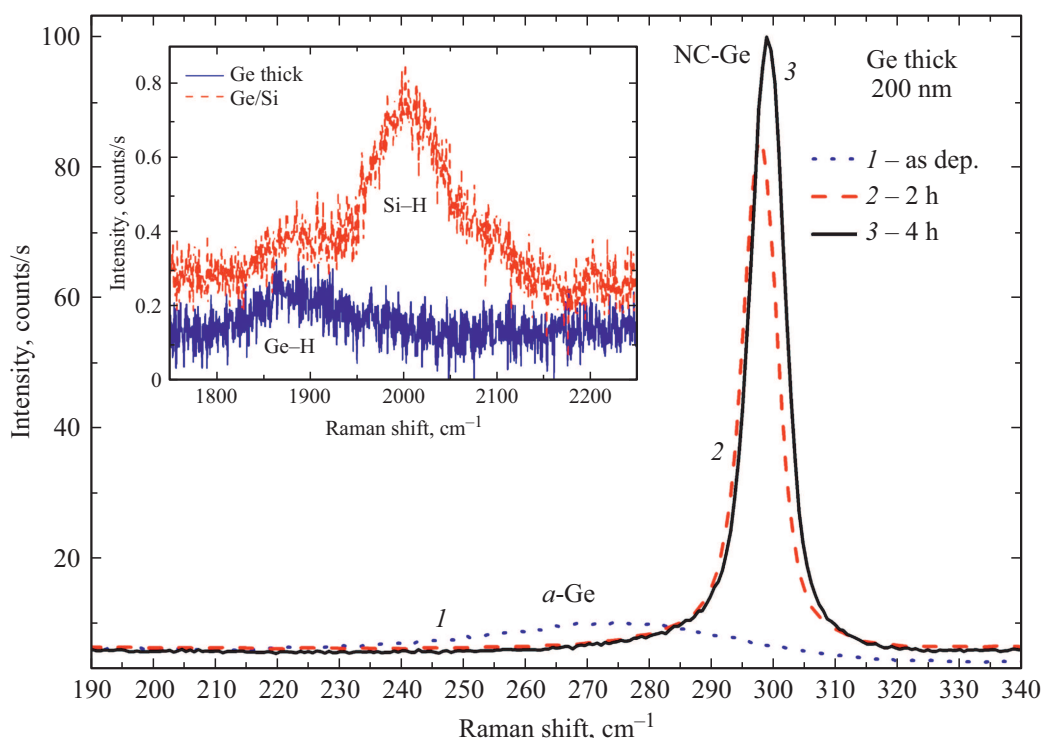


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света толстой пленки германия: 1 — исходная, 2 — после отжига 2 ч, 3 — после отжига 4 ч. На вставке — спектры колебаний Ge–H (для пленки Ge) и Si–H связей (для многослойной структуры Ge/Si).

ло исследовать пленки с использованием электронного микроскопа.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры КРС как исходной пленки германия 200 нм („толстая“ пленка), так и спектры после отжига продолжительностью 2 и 4 ч. В спектре исходной пленки присутствует широкий пик с максимумом $\sim 275 \text{ см}^{-1}$. Этот пик связан с максимумом плотности колебательных состояний в аморфном германии [9]. Были также исследованы спектры КРС в области частот колебаний связей германий–водород (спектры показаны на вставке к рис. 1). Для толстой пленки германия обнаружен слабый пик с положением $\sim 1890 \text{ см}^{-1}$. Положение пика хорошо совпадает с пиком поглощения ИК-излучения на колебаниях связей германий–водород [10]. Если оценить концентрацию водорода по соотношениям интегральных интенсивностей пиков Ge–H и Ge–Ge (аналогично тому, как это сделано для кремния в работе [11]), то она составляет 5–6 ат%. Это весьма грубая оценка в предположении, что отношения сечений рассеяний связей Ge–H и Ge–Ge близки к этому соотношению для гидrogenизированного кремния. На вставке также приведен спектр для исходной многослойной наногетероструктуры Ge/Si, из которого видно, что присутствуют полосы, соответствующие колебаниям связей Si–H (2000 см^{-1}), а также Si–H₂ (2100 см^{-1}). Из соотношения их интенсивностей к интенсивности пика

Si–Si в данной структуре (спектр будет показан далее) концентрация водорода составляет 20–25 ат%.

На рис. 1 видно, что отжижки привели к полной трансформации спектра — „аморфный“ пик практически полностью отсутствует. Вместо него возник узкий пик (с положением $\sim 300 \text{ см}^{-1}$) от нанокристаллического германия, который соответствует рассеянию на локализованных оптических фононах в нанокристаллах (НК) Ge [12,13]. Наблюдается смещение положения „нанокристаллического“ пика в сторону пика монокристаллического германия (301.5 см^{-1} [14]) с увеличением времени отжига, что свидетельствует о том, что увеличивается размер НК согласно улучшенной модели локализации фононов [13] от 5.5 до 6 нм.

Несколько иную кинетику кристаллизации демонстрирует пленка германия толщиной 6 нм („тонкая“ пленка), спектры КРС которой показаны на рис. 2. Отжиг в течение 2 ч привел только к появлению едва заметного „нанокристаллического“ пика (показан стрелкой), а отжиг в течение 4 ч не привел к полной кристаллизации пленки. Согласно оценкам интенсивности пиков (сделанным по методике, изложенной в работе [15]), доля кристаллической фазы составляет $\sim 40\%$. Но при этом положение „нанокристаллического“ пика отличается от положения пика в монокристалле германия всего на 0.2 см^{-1} , что говорит о том, что по крайней мере латеральные размеры НК превышают 10 нм. Следует отметить, что толщина пленки составляет 6 нм. Это говорит о том, что в тонкой пленке подавлено зародышеобразование, время ожидания устойчивых зародышей больше, чем в толстой

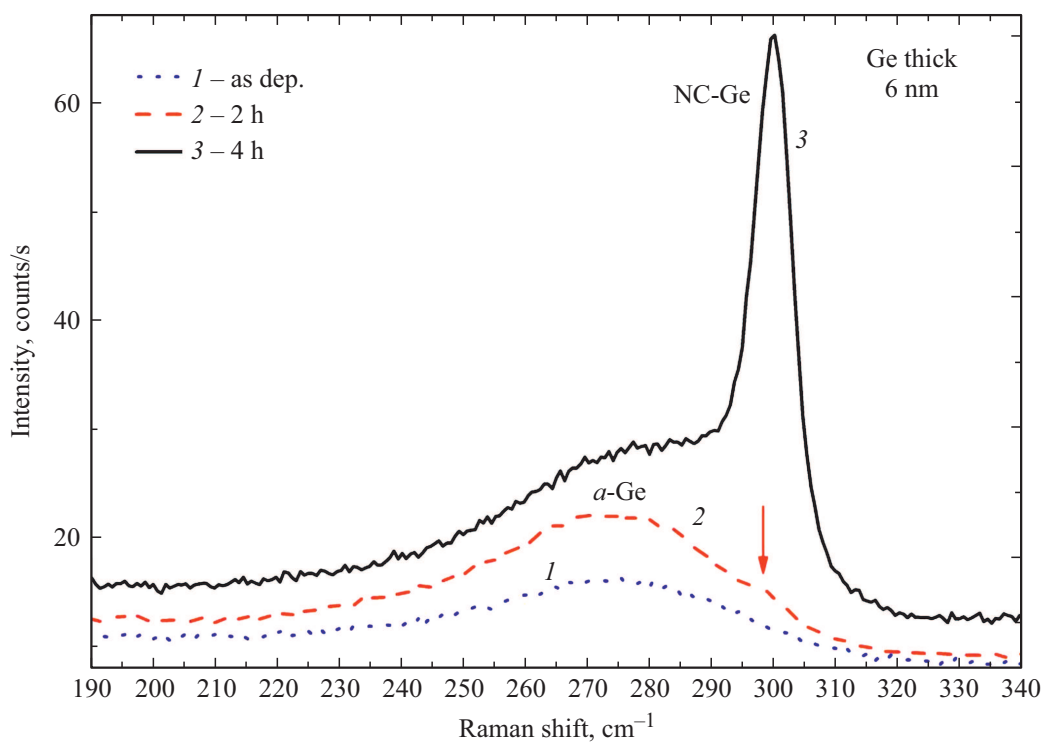


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света тонкой пленки германия: 1 — исходная, 2 — после отжига 2 ч, 3 — после отжига 4 ч.

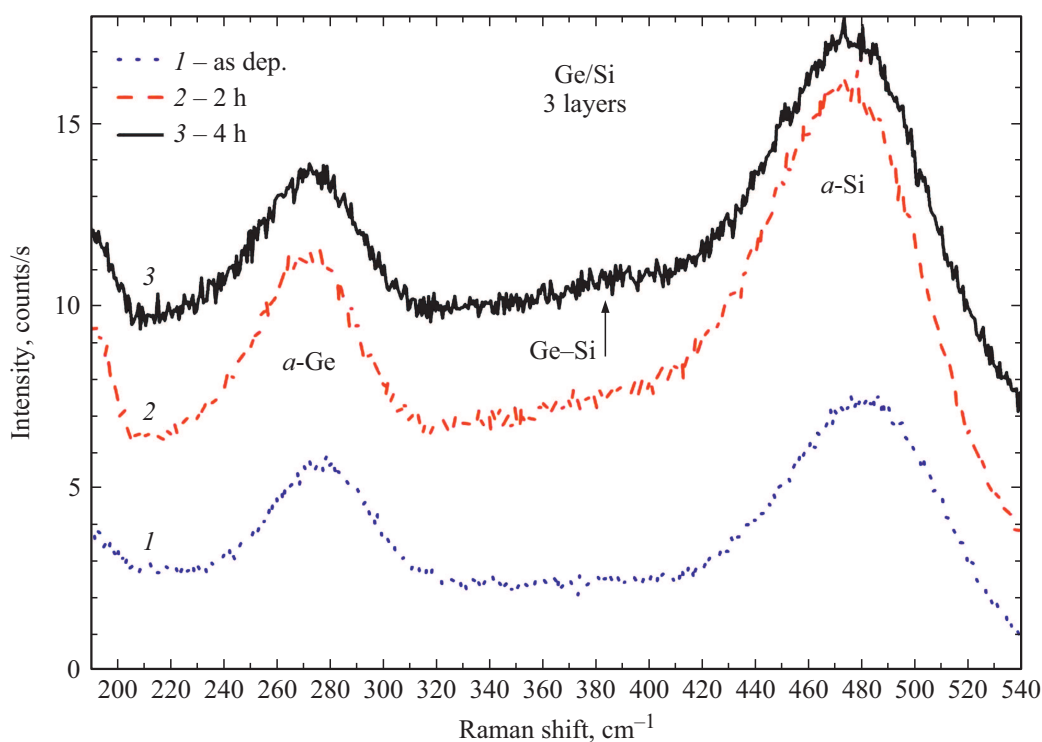


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света многослойных наногетероструктур Ge/Si: 1 — исходная, 2 — после отжига 2 ч, 3 — после отжига 4 ч.

пленке. Однако времена кристаллизации сравнимы, и за 2 ч кристаллиты успевают вырасти до относительно больших размеров.

На рис. 3 приведены спектры КРС многослойной наногетероструктуры Ge/Si. В спектрах видна широкая полоса от аморфного германия ($\sim 275 \text{ см}^{-1}$). Кроме этого, присутствует полоса от аморфного кремния $\sim 480 \text{ см}^{-1}$ и очень слабая особенность от рассеяния на колебаниях связей германий–кремний $\sim 385 \text{ см}^{-1}$ (показана стрелкой). Очевидно, что эти связи имеются на гетерограницах слоев кремний–германий и их количество несколько возрастает при отжигах вследствие дегидрогенизации при отжигах.

Видно, что в результате отжигов кристаллизации слоев германия не происходит, вид полосы остается аморфной. Известно, что кинетика кристаллизации аморфных слоев германия (и кремния), в случае если они помещены в более тугоплавкую аморфную матрицу (например, в аморфный SiO_2), зависит от толщины слоев [16–18]. В нашем случае легкоплавкие слои германия помещены в более тугоплавкие слои кремния. Захариас с соавт. предложила следующую формулу для зависимости температуры кристаллизации от толщины слоя [16–18]:

$$T_{c \text{ layer}} = T_{c \text{ bulk}} + (T_{\text{melt}} - T_{c \text{ bulk}}) \cdot \exp^{-d/c},$$

где $T_{c \text{ layer}}$ — температура кристаллизации слоя, $T_{c \text{ bulk}}$ — температура кристаллизации объемного материала (в нашем случае германия), T_{melt} — температура плавления матрицы (в нашем случае это кремний), d — толщина слоя, c — константа, имеющая размерность толщины. Необходимо отметить, что, так как мы имеем дело с твердофазной кристаллизацией, представляется, что в нашем случае в формуле Захариас возможно более правильно применить не T_{melt} , а $T_{c \text{ matrix}}$ (температуру кристаллизации матрицы). Это предположение будет являться предметом дальнейших исследований. Согласно литературным [19] и нашим данным для толстой пленки германия, температуры 440°C вполне достаточно для кристаллизации в течение 2 ч. Конечно, так как температурная зависимость скоростей зародышеобразования и кристаллизации имеет активационный характер, то время кристаллизации экспоненциально зависит от обратной температуры. Для кристаллизации кремния в течение 2 ч требуется температура отжига (по оценкам) $\sim 650^\circ\text{C}$ [20]. Эффект замедления кристаллизации наблюдался также не только для слоев, но и для шарообразных нанокластеров аморфного германия [21], в данном случае формула для температуры кристаллизации будет подобна формуле Захариас, но вместо толщины слоя войдет диаметр нанокластера.

4. Заключение

На основе анализа спектров КРС исследована кристаллизация пленок аморфного германия различной толщины (200 и 6 нм) и многослойных структур $a\text{-Ge}/a\text{-Si}$.

Обнаружено влияние толщины пленок на скорость зародышеобразования. Также обнаружен эффект затруднения кристаллизации тонких (6 нм) слоев $a\text{-Ge}$, помещенных в матрицу $a\text{-Si}$. Результаты могут быть использованы при создании $p-i-n$ -структур на основе аморфного кремния с включениями из нанообъектов германия.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП „ВТАН“ НГУ за предоставленное оборудование для регистрации спектров комбинационного рассеяния света.

Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию Министерства образования и науки РФ: в части кристаллизации и исследования спектров КРС — Программа фундаментальных исследований ИФП СО РАН № 0306-2019-0019; в части роста структур — Программа фундаментальных исследований ФТИ РАН № 0066-2019-0003.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. ФТП, **34**, 1281 (2000).
- [2] E.G. Barboglioanni, D.J. Lockwood, P.J. Simpson, L.V. Gongcharova. Appl. Phys. Rev., **1**, 011302 (2014).
- [3] Z. Liu, T. Zhou, L. Li, Y. Zuo, C. He, C. Li, C. Xue, B. Cheng, Q. Wang. Appl. Phys. Lett., **103**, 082101 (2013).
- [4] N.G. Galkin, K.N. Galkin, I.M. Chernev, R. Fajgar, T.H. Stuchlikova, Z. Remes, J. Stuchlik. Phys. Status Solidi C, **10**, 1712 (2013).
- [5] Г.К. Кривякин, В.А. Володин, С.А. Кочубей, Г.Н. Камаев, А. Purkr, Z. Remes, R. Fajgar, T. H. Stuchliková, J. Stuchlik. ФТП, **50**, 952 (2016).
- [6] Г.К. Кривякин, В.А. Володин, А.А. Шкляев, V. Mortet, J. More-Chevalier, P. Ashcheulov, Z. Remes, T.H. Stuchliková, J. Stuchlik. ФТП, **51**, 1420 (2017).
- [7] C. Li, J. Ni, X. Sun, X. Wang, Z. Li, H. Cai, J. Li, J. Zhang. J. Phys. D: Appl. Phys., **50**, 045108 (2017).
- [8] В.А. Володин, Г.К. Кривякин, Г.Д. Ивлев, С.Л. Прокопьев, С.В. Гусакова, А.А. Попов. ФТП, **53**, 423 (2019).
- [9] M. Wihl, M. Cardona, J. Tauc. J. Non-Cryst. Sol., **8-10**, 172 (1972).
- [10] K.W. Jobson, J.-P.R. Wells, R.E.I. Schropp, D.A. Carder, P.J. Phillips, J.I. Dijkhuis. Phys. Rev. B, **73**, 155202 (2006).
- [11] V.A. Volodin, D.I. Koshelev. J. Raman Spectroscopy, **44**, 1760 (2013).
- [12] Y. Maeda. Phys. Rev. B, **59**, 1658 (1995).
- [13] V.A. Volodin, D.V. Marin, V.A. Sachkov, E.B. Gorokhov, H. Rinnert, M. Vergnat. ЖЭТФ, **145**, 77 (2014).
- [14] J.H. Parker, jr., D.W. Feldman, M. Ashkin. Phys. Rev., **155**, 712 (1967).

- [15] D.M. Zhigunov, G.N. Kamaev, P.K. Kashkarov, V.A. Volodin. Appl. Phys. Lett., **113**, 023101(1-4) (2018).
- [16] M. Zacharias, J. Blasing, P. Veit, L. Tsybeskov, K. Hirschman, P.M. Fauchet. Appl. Phys. Lett., **74**, 2614 (1999).
- [17] M. Zacharias, J. Blasing, K. Hirschman, L. Tsybeskov, P.M. Fauchet. J. Non-Cryst. Sol., **266-269**, 640 (2000).
- [18] M. Zacharias, P. Streitenberger. Phys. Rev. B, **62**, 8391 (2000).
- [19] P. Germain, K. Zeliama, S. Squelard, J.C. Bourgoin, A. Gheorghiu. J. Appl. Phys., **50**, 6986 (1979).
- [20] C. Spinella, S. Lombardo, F. Priolo. J. Appl. Phys., **84**, 5383 (1998).
- [21] Zhang Fan, C.A. Кочубей, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat, B.A. Володин. ФТП, **54**, 251 (2020).

Редактор А.Н. Смирнов

Effect of interfaces and thickness on the crystallization kinetics of amorphous germanium films

G.K. Krivyakin^{1,2}, V.A. Volodin^{1,2}, G.N. Kamaev¹, A.A. Popov³

¹ Pzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

³ Yaroslavl Branch of the Institute
of physics and technology,
Russian Academy of Sciences,
150007 Yaroslavl, Russia

Abstract The processes of crystallization of amorphous germanium films of various thicknesses and multilayer germanium/silicon nanostructures under isothermal annealing ($T = 440^\circ\text{C}$) were studied. Samples were grown on glass substrates using the method of plasma-chemical deposition. The phase composition of the structures was determined from the analysis of Raman spectra. It was found that 200 nm thick germanium film almost completely crystallizes after two hours of annealing, while crystalline nuclei with a volume fraction of less than 1% only appear in a 6 nm thick germanium film. Four-hour annealing of a thin film leads to a noticeable increase in the nuclei size and the crystallinity fraction increases to 40%. Annealing of *a*-Ge (6 nm) nanolayers embedded in *a*-Si matrix under the same conditions for 2 and 4 hours does not even lead to partial crystallization, the layers remain amorphous. The influence of interfaces on the crystallization of germanium layers is discussed.