

Формирование нанокристаллов германия в пленках $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ и $\text{GeO}[\text{SiO}]$

© Zhang Fan¹, С.Г. Черкова², В.А. Володин^{1,2,*}

¹ Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

* E-mail: volodin@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 5 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 15 февраля 2021 г.

Принята к публикации 15 февраля 2021 г.

Пленки нестехиометрических германосиликатных стекол $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}_2]_{0.5}$ и $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}]_{0.5}$ получены испарением порошков GeO_2 и SiO_2 , либо GeO_2 и SiO , соответственно, и напылением на холодные подложки $\text{Si}(100)$ и плавленного кварца в высоком вакууме. Затем пленки подвергались печным отжигам при температуре до 900°C . Наличие и фазовый состав нанокластеров германия в пленках были исследованы с применением метода спектроскопии комбинационного рассеяния света. Трансформация после отжигов окружающей нанокластеры матрицы GeSi_xO_y была исследована с применением фурье-инфракрасной спектроскопии. Как показал анализ спектров комбинационного рассеяния света, отжиг при температуре 800°C привел к образованию нанокристаллов германия (НК-Ge), но содержание аморфной фазы германия составляло до половины объема. После отжига при температуре 900°C аморфные нанокластеры практически полностью кристаллизовались. Размеры НК-Ge зависели от температуры отжигов, состава пленок и от подложки, при этом не наблюдалось формирования нанокристаллов Ge-Si.

Ключевые слова: нанокристаллы германия, германосиликатные стекла, кристаллизация.

DOI: 10.21883/FTP.2021.06.50918.9628

1. Введение

Первые работы, обнаружившие квантово-размерные эффекты в нанокристаллах (НК) CuCl [1], Si [2] и Ge [3], побудили исследователей во всем мире искать им практическое применение. Настоящий бум работ по поискам светоизлучающих НК полупроводников IV группы начался после работы Кэнхэма [4]. Гигантский скачок в быстродействию процессоров будет осуществлен, если удастся передавать информацию внутри чипа между ядрами процессора в оптическом виде, а не по шинам — электрическим проводникам. При этом практически все элементы этой цепочки (быстрый модулятор, приемник, волноводы) уже созданы на базе планарной кремниевой технологии, а основной проблемой остается создание интегрированных в данную технологию источников света [5]. Таким образом, интерес к созданию и исследованию светоизлучающих полупроводниковых НК не ослабевает [6,7]. Окна прозрачности в оптоволокне лежат в диапазоне $1.3\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ ($0.8\text{--}0.9\ \text{эВ}$), а запрещенная зона кремния составляет $1.1\ \text{эВ}$. Это объясняет интерес к НК германия либо к НК из твердых растворов германий—кремний [8–15]. Недавно в пленках нестехиометрического германосиликатного стекла GeSi_xO_y была обнаружена фотолюминесценция (ФЛ) в ИК диапазоне, предположительно, обусловленная как дефектами, так и аморфными нанокластерами и НК-Ge [16–18]. Диэлектрические пленки с аморфными нанокластерами или НК-Ge также перспективны для применения в энергоне-

зависимой памяти на основе мемристоров [19,20]. В настоящей работе исследуется формирование НК-Ge при высокотемпературных печных отжигам пленок нестехиометрических германосиликатных стекол.

2. Описание эксперимента

Две пленки нестехиометрического германосиликатного стекла $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}_2]_{0.5}$ и $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}]_{0.5}$ были получены путем совместного испарения электронными пучками порошков GeO_2 и SiO_2 (либо GeO_2 и SiO) в высоком вакууме (10^{-8} мм рт.ст.) и осаждения на подложки $\text{Si}(100)$ и плавленного кварца, находящихся при температуре 100°C . Далее мы будем обозначать исследуемые пленки как $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ и $\text{GeO}[\text{SiO}]$. При испарении мишени GeO_2 на подложку осаждается слой GeO_y , со стехиометрическим параметром ~ 1 [16–18]. Толщина пленок составляла $\sim 400\ \text{нм}$, они покрывались защитным слоем SiO_2 толщиной $10\ \text{нм}$. Затем образцы отжигали в атмосфере аргона при температурах 800 и 900°C , время отжига составляло $30\ \text{мин}$.

Для анализа структуры пленок применялась спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Использовался спектрометр T64000 (Horiba Jobin Yvon), спектральное разрешение было не хуже $2\ \text{см}^{-1}$. Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния, источником возбуждения являлась линия Ar^+ -лазера с длиной волны $514.5\ \text{нм}$. В условиях записи спектров не происходило локального разогрева пленок,

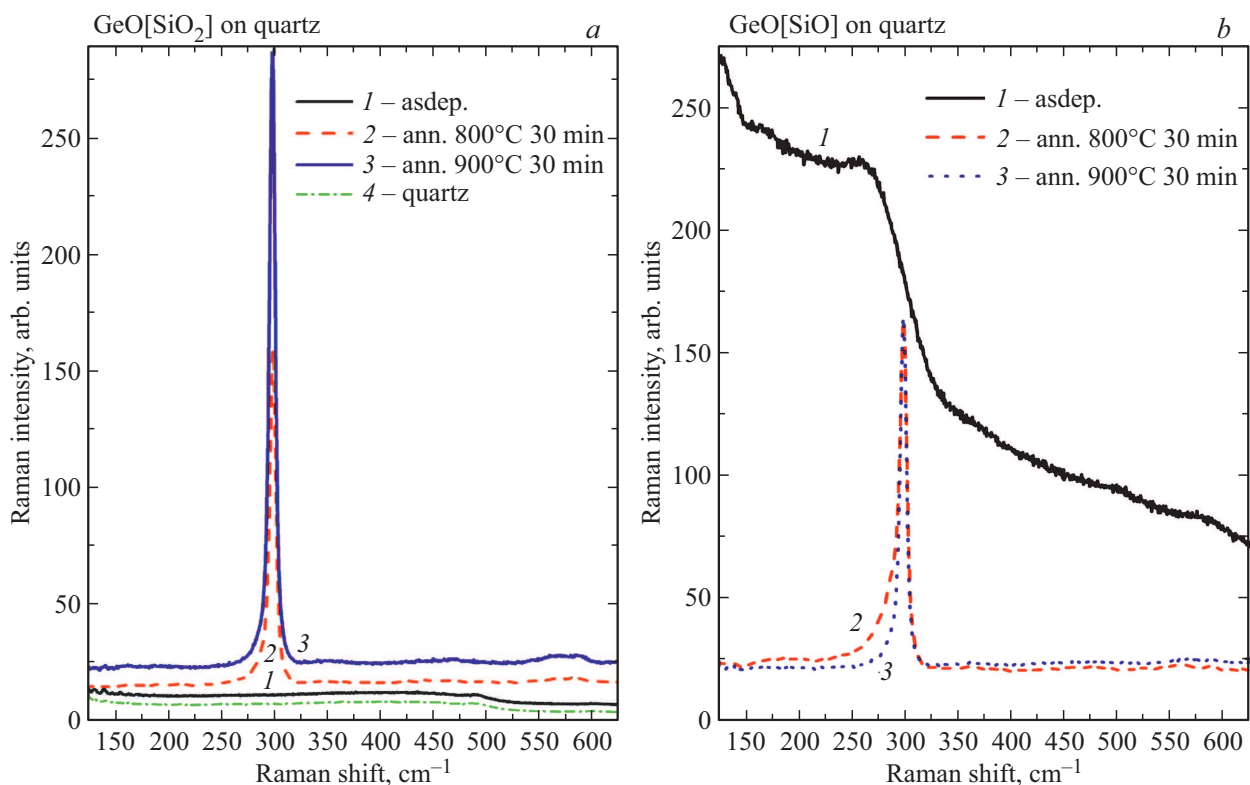


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света пленок, осажденных на кварцевых подложках: исходных и после соответствующих отжигов: *a* — GeO[SiO₂], *b* — GeO[SiO].

их температура оставалась комнатной. Для исследования с помощью инфракрасной фурье-спектроскопии поглощения (FTIR) применялся спектрометр ФТ-801 (ООО НПФ „СИМЕКС“, Новосибирск) со спектральным разрешением 4 см⁻¹.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлена эволюция спектров КРС исследуемых пленок после серии отжигов. На рис. 1, *a* видно, что в спектре исходной пленки GeO[SiO₂] (кривая 1) нет никаких особенностей, ее спектр совпадает со спектром кварца, так как пленка прозрачна. Значит, в исходной пленке нет кластеров германия или НК-Ge в количестве, достаточном для их регистрации. Видно, что отжиги при температурах 800 и 900°C (кривые 2 и 3) приводят к возникновению сигнала от НК-Ge. В спектрах возникает относительно узкий пик, характерный для нанокристаллического германия. Спектр КРС от монокристаллического германия впервые был зарегистрирован Паркером с соавт. [21], в дальнейшем было уточнено его положение, которое составляет 301.5 см⁻¹. Сдвиг положения наблюдаемого нами пика, в сравнении с пиком от монокристаллического германия, говорит о том, что оптические фононы локализованы в НК-Ge. Для определения размеров НК-Ge из анализа данных КРС применялась улучшенная модель локализации фо-

нонов [22]. Для анализа содержания кристаллической фазы спектр разлагался на аморфную и кристаллические составляющие, также учитывалась разница сечений КРС от аморфной и нанокристаллической фаз (как изложено в работе [23]). Объемная доля кристаллической фазы ρ_c определялась по следующей формуле:

$$\rho_c = I_c / (I_c + yI_a), \quad (1)$$

где I_c и I_a — интегральные интенсивности „кристаллического“ и „аморфного“ пиков КРС, а y — отношение сечений КРС для кристаллической и аморфной фаз. Параметр y был определен в работе [23]. Данные о размерах НК-Ge и о фазовом составе приведены в таблице для всех образцов.

Обратимся к пленке GeO[SiO] на кварцевой подложке (рис. 1, *b*). В исходной пленке (кривая 1) проявляется широкий пик (~275 см⁻¹), который характерен для аморфного германия [24]. Нанокластеры аморфного германия (~3 нм) уже наблюдались в подобных пленках ранее, по данным электронной микроскопии и КРС [17]. Предполагалось, что они формируются в результате твердотельной реакции восстановления германия из субоксида при окислении монооксида кремния до диоксида [17–19]. Отжиги привели к кристаллизации кластеров германия, стоит обратить внимание на то, что их размеры были несколько меньше, чем для пленки GeO[SiO₂] (см. таблицу). Однако отметим, что для обеих пленок не

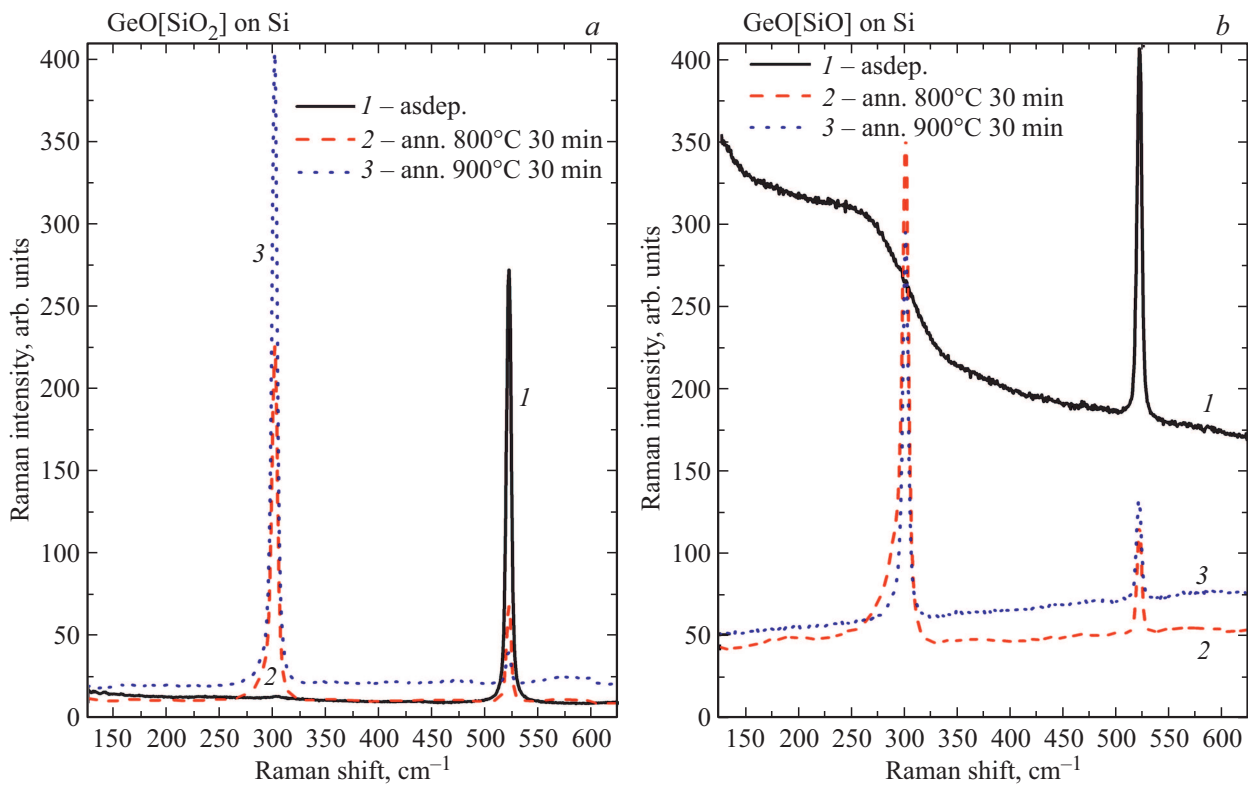


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света пленок, осажденных на кремнии: исходных и после соответствующих отжигов: *a* — GeO[SiO₂], *b* — GeO[SiO].

было обнаружено пиков КРС, соответствующих колебаниям Ge-Si-связей, а значит, не происходило формирование НК германий-кремний, как в случае отжига периодических мультислоев GeO/SiO₂ на кремниевой подложке при тех же температурах [25]. Можно предположить, что в этом случае связи Ge-Si образуются не в самой пленке, а вблизи поверхности кремниевой подложки, вследствие диффузии атомов германия к подложке Si в результате отжигов [15,25]. Однако в случае пленок GeO[SiO₂] и GeO[SiO] на подложке кремния (рис. 2)

в спектрах КРС также не наблюдается Ge-Si-связей. Пик 520.5 см⁻¹ возникает от подложки кремния, так как пленки полупрозрачны. Причина отсутствия связей Ge-Si в случае отжигов твердого раствора GeO[SiO₂], тогда как они образуются при отжиге периодических мультислоев GeO/SiO₂ при тех же температурах, пока не ясна и является предметом дальнейших исследований.

Как видно из таблицы, фазовый состав и размеры НК-Ge для отожженных пленок зависят не только от температуры отжига и состава пленок, но и от подложки.

Фазовый состав нанокластеров и средний размер НК-Ge

Образец	Отжиг		Разница положения НК пика и пика от моно-Ge, см ⁻¹	Средний размер НК, нм	Доля кристаллической фазы, %
GeO[SiO]	Исходный		—	—	0
	800°C, 30 мин	Кварц	3.3	4.2	63
		Si	1.1	7	52
	900°C, 30 мин	Кварц	3.16	4.4	~ 100
Si		0.98	7.5	~ 100	
GeO[SiO ₂]	Исходный		—	—	—
	800°C, 30 мин	Кварц	2.4	5	72
		Si	0.9	7.5	65
	900°C, 30 мин	Кварц	2.83	4.6	~ 100
Si		0.84	7.7	~ 100	

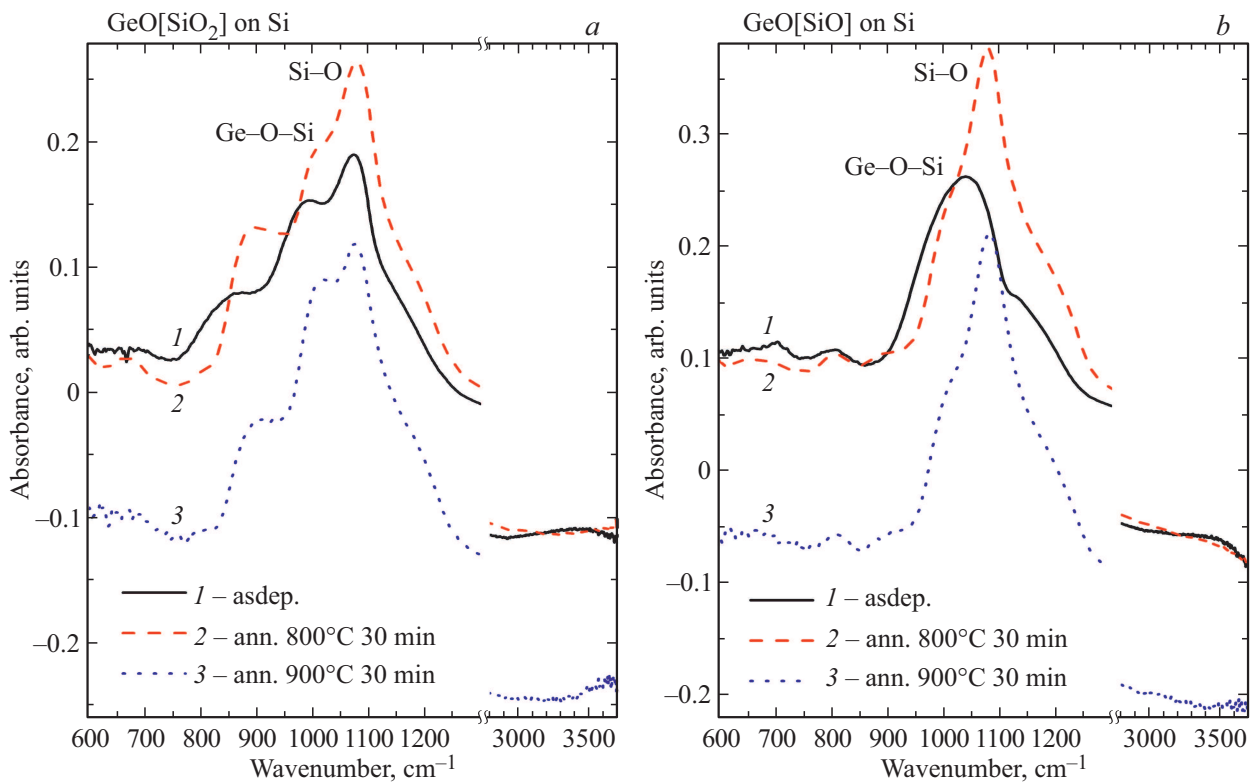


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения пленок, осажденных на кремнии: исходных и после соответствующих отжигов: *a* — $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$, *b* — $\text{GeO}[\text{SiO}]$.

Возможно, на кинетику кристаллизации нанокластеров германия влияют механические деформации, возникающие вследствие различных коэффициентов термического расширения у различных подложек. Содержание аморфной фазы германия после отжига при температуре 800°C было больше для пленок, выращенных на подложке кремния, и составляло до половины объема. Отжиг при температуре 900°C привел к практически полной кристаллизации аморфных нанокластеров во всех пленках.

На рис 3, *a* и *b* показаны спектры ИК-поглощения образцов в области частот колебаний Ge-O- и Si-O-связей, а также в области частот колебаний O-H-связей. Подложка кремния без пленок использовалась как эталон. Так как в некотором спектральном диапазоне пленка являлась просветляющим покрытием, то абсолютное значение поглощения в этом диапазоне могло принимать отрицательные значения. Частота валентных колебаний связей O-H составляет $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. Пик поглощения от O-H-связей наблюдался для исходных пленок и исчезал после отжигов. Возможны две причины наличия O-H-связей в исходных пленках. Первая — в процессе осаждения в вакуумной камере присутствует некоторое количество водорода, и он соединяется с кислородом в пленках. Вторая — вода проникает в нанопоры пленок уже после их хранения в атмосфере в процессе роста. Вероятно, отжиги приводят к удалению воды из пор и к исчезновению самих пор.

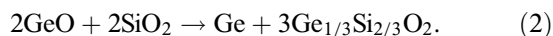
На рис. 3, *a* и *b* также видно, что отжиги привели к трансформации спектра поглощения в области частот колебаний Ge-O- и Si-O-связей в сравнении с исходной пленкой. Вместе с тем нет большой разницы в спектрах для пленок, отожженных при 800 и 900°C . Наиболее интенсивный пик в поглощении наблюдается от валентных колебаний связей Si-O-Si, его положение в SiO_x зависит от стехиометрического параметра x [26]. В пленке $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ его положение ($1075\text{--}1080\text{ см}^{-1}$) практически не меняется, что говорит о том, что включения SiO_x в данной пленке являются практически стехиометрическим диоксидом кремния ($x \sim 2$). В пленке $\text{GeO}[\text{SiO}]$ положение данного пика несколько сдвигается (в исходной пленке включения SiO_x не являются стехиометрическим диоксидом кремния). При этом, как видно из анализа спектров КРС, отжиги не приводят к формированию НК Si или GeSi. Значит, источником кислорода для окисления кремния является реакция восстановления субоксида германия $\text{SiO}_{(2-y)} + \text{GeO}_y \rightarrow \text{SiO}_2 + y\text{Ge}$.

В спектрах ИК-поглощения пленок также наблюдается пик от валентных колебаний связей Ge-O-Ge, его положение во включениях GeO_x также зависит от стехиометрического параметра x [27]. Его положение также меняется при отжигах, в соответствии с реакцией $2\text{GeO}_{(2-y)} \rightarrow (2-y)\text{GeO}_2 + y\text{Ge}$.

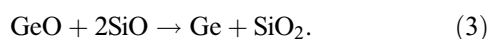
В пленках также наблюдается пик от валентных колебаний связей Ge-O-Si, его положение составляет $\sim 1000\text{ см}^{-1}$ [28]. Более явно он наблюдается в пленке

$GeO[SiO_2]$, а в пленке $GeO[SiO]$ он наблюдается как низкочастотное плечо у пика Si-O-Si.

Из анализа спектров КРС (формирование НК-Ge) и спектров ИК-поглощения (состав окружающей НК матрицы), можно сделать следующие выводы. Реакция диспропорционирования пленки $GeO[SiO_2]$ при высокотемпературных отжигах:



Реакция диспропорционирования пленки $GeO[SiO]$ при высокотемпературных отжигах:



Однако в последнем случае также наблюдаются связи Ge-O-Si, возможно, на границе НК-матрица, либо реакция диспропорционирования даже при отжиге $900^\circ C$ прошла не до конца.

4. Заключение

Исследована трансформация структуры пленок $GeO[SiO_2]$ и $GeO[SiO]$ на подложках кварца и кремния в процессе высокотемпературных отжигов. Отжиг при температуре $800^\circ C$ привел к образованию НК-Ge, но содержание аморфной фазы германия составляло до половины объема. Отжиг при температуре $900^\circ C$ привел к практически полной кристаллизации аморфных нанокластеров во всех пленках. Размеры НК-Ge зависели от температуры отжигов, состава пленок и от подложки, при этом не наблюдалось формирования нанокристаллов Ge-Si.

Благодарности

Авторы благодарны проф. Michel Vergnat (Университет Лотарингии) за рост образцов. Авторы выражают благодарность ЦКП „ВТАН“ НГУ за предоставленное оборудование для регистрации спектров КРС.

Финансирование работы

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИФП СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. Письма ЖЭТФ, **34**, 363 (1981).
- [2] Shoji Furukawa, Tatsuro Miyasato. Phys. Rev. B, **38**, 5726 (1988).
- [3] Shinji Hayashi, Minoru Fujii, Keiichi Yamamoto. Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L1464 (1989).
- [4] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [5] Chen Sun, Mark T. Wade, Yunsup Lee, Jason S. Orcutt, Luca Alloatti, Michael S. Georgas, Andrew S. Waterman, Jeffrey M. Shainline, Rimas R. Avizienis, Sen Lin, Benjamin R. Moss, Rajesh Kumar, Fabio Pavanello, Amir H. Atabaki, Henry M. Cook, Albert J. Ou, Jonathan C. Leu, Yu-Hsin Chen, Krste Asanović, Rajeev J. Ram, Miloč A. Popović, Vladimir M. Stojanović. Nature, **528**, 534 (2015).
- [6] Zhenyi Ni, Shu Zhou, Shuangyi Zhao, Wenbing Peng, Deren Yang, Xiaodong Pi. Mater. Sci. Engin. R, **138**, 85 (2019).
- [7] Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, Р.В. Соколов, Д.А. Кирилenco, А.А. Левин, А.В. Парфеньева, В.П. Улин. ФТП, **55**, 373 (2021).
- [8] E.G. Barbagiovanni, D.J. Lockwood, P.J. Simpson, L.V. Goncharova. Appl. Phys. Rev., **1**, 011302 (2014).
- [9] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, Y. Masumoto. Appl. Phys. Lett., **59**, 3168 (1991).
- [10] R. Venkatasubramanian, D.P. Malta, M.L. Timmons, J.A. Hutchby. Appl. Phys. Lett., **59**, 1603 (1991).
- [11] Yoshihiko Kanemitsu, Hiroshi Uto, Yasuaki Masumoto, Yoshihito Maeda. Appl. Phys. Lett., **61**, 2187 (1992).
- [12] В.А. Володин, Е.Б. Горохов, М.Д. Ефремов, Д.В. Марин, Д.А. Орехов. Письма ЖЭТФ, **77**, 485 (2003).
- [13] Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, Д.А. Орехов, А.Г. Черков, А.К. Гутаковский, В.А. Швец, А.Г. Борисов, М.Д. Ефремов. ФТП, **39**, 1210 (2005).
- [14] M. Ardyanian, H. Rinnert, M. Vergnat. J. Luminesc., **129**, 729 (2009).
- [15] M.S. Tokay, E. Yasar, S. Ağan, A. Aydınli. J. Luminesc., **147**, 121 (2014).
- [16] S.G. Cherkova, V.A. Volodin, V.A. Skuratov, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat. J. Luminesc., **207**, 209 (2019).
- [17] М.П. Гамбарян, Г.К. Кривякин, С.Г. Черкова, М. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat, В.А. Володин. ФТТ, **62**, 434 (2020).
- [18] Zhang Fan, С.А. Кочубей, М. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat, В.А. Володин. ФТП, **54**, 251 (2020).
- [19] V.A. Volodin, G.N. Kamaev, V.A. Gritsenko, A.A. Gismatulin, A. Chin, M. Vergnat. Appl. Phys. Lett., **114**, 233104(1-5) (2019).
- [20] V.A. Volodin, P. Geydt, G. N. Kamaev, A.A. Gismatulin, G.K. Krivyakin, I.P. Prosvirin, I.A. Azarov, Zhang Fan, M. Vergnat. Electronics, **9**, 2103(1-17) (2020).
- [21] J.H. Parker, jr., D.W. Feldman, M. Ashkin. Phys. Rev., **155**, 712 (1967).
- [22] V.A. Volodin, D.V. Marin, V.A. Sachkov, E.B. Gorokhov, H. Rinnert, M. Vergnat. ЖЭТФ, **145**, 77 (2014).
- [23] Zhang Hao, S.A. Kochubei, A.A. Popov, V.A. Volodin. Sol. St. Commun., **313**, 113897(1-4) (2020).
- [24] W. Wihl, M. Cardona, J. Tauc. J. Non-Cryst. Sol., **8–10**, 172 (1972).
- [25] V.A. Volodin, M.P. Gambaryan, A.G. Cherkov, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat. Mater. Res. Express, **3**, 085019 (2016).
- [26] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. & Technol. A, **4**, 689 (1986).
- [27] D.A. Jishiashvili, E.R. Kutelia. Phys. Status Solidi B, **143**, K147 (1987).
- [28] M. Seck, R.A.B. Devine, C. Hernandez, Y. Campidelli, J.-C. Dupuy. Appl. Phys. Lett., **72**, 2748 (1998).

Редактор Г.А. Оганесян

Formation of germanium nanocrystals in $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ and $\text{GeO}[\text{SiO}]$ films

Zhang Fan¹, S.G. Cherkova², V.A. Volodin^{1,2}

¹ Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

² Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Films of nonstoichiometric germanosilicate glasses $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}_2]_{0.5}$ and $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}]_{0.5}$ were obtained by co-evaporation of GeO_2 and SiO_2 or GeO_2 and SiO powders, respectively, and by deposition on cold $\text{Si}(100)$ and fused quartz substrates in a high vacuum. Then the films were annealed at temperatures up to 900°C . The presence and phase composition of germanium nanoclusters in the films was investigated using Raman spectroscopy technique. The transformation after annealing of the GeSi_xO_y matrix surrounding the nanoclusters was investigated using Fourier transform infrared spectroscopy. Analysis of the Raman spectra showed that annealing at a temperature of 800°C led to the formation of germanium nanocrystals (NC-Ge), but the content of the amorphous germanium phase remains up to half of the volume. Annealing at a temperature of 900°C led to almost complete crystallization of amorphous nanoclusters in all films. The sizes of the NC-Ge depended on the annealing temperature, the composition of the films, and on the substrate; in this case, the formation of Ge-Si nanocrystals was not observed.