

# Модификация структурно-морфологических свойств германия в многослойной нанопериодической структуре $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ с промежуточными слоями Si при отжиге

© М.В. Байдакова<sup>1</sup>, Н.А. Берт<sup>1</sup>, В.Ю. Давыдов<sup>1</sup>, А.В. Ершов<sup>2,†</sup>, А.А. Левин<sup>1</sup>, А.Н. Смирнов<sup>1</sup>,  
Л.А. Сокура<sup>1</sup>, О.М. Сресели<sup>1</sup>, И.Н. Ясиевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

† E-mail: ershov@phys.unn.ru

Поступила в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

С применением просвечивающей электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света и методов рентгеновской дифракции выполнено исследование многослойных наноразмерных структур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$ , полученных методом электронно-лучевого испарения и подвергнутых отжигу в диапазоне температур 700–900°С. Показано, что после термообработки вплоть до наиболее высокой температуры 900°С в образце сохраняется периодическая структура и удовлетворительная планарность слоев. При температуре отжига выше 700°С в исходно аморфных слоях Ge имеет место формирование наноразмерных кристаллитов с бимодальным распределением по размерам. Размер мелких кристаллитов определяется толщиной слоя Ge и температурой отжига. Обнаружена существенная потеря Ge из многослойной структуры после отжига при 900°С и образование в кристаллитах твердого раствора  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  с  $x$  до 0.07.

**Ключевые слова:** многослойные наноструктуры, нанокристаллиты Ge, диэлектрическая матрица  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

DOI: 10.21883/FTP.2021.10.51438.37

## 1. Введение

Зависимость электронной структуры нанокристаллов от их размеров позволяет управлять оптическими и электронными свойствами, что в свою очередь открывает перспективы для различных применений, таких как нанокристаллические солнечные элементы [1], фотодетекторы [2], светоизлучающие приборы [3] и устройства энергонезависимой памяти [4]. Наряду с полупроводниками  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ,  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  групп и Si в последнее время возрастающий интерес привлекают нанокристаллы Ge (*nc-Ge*), погруженные в диэлектрическую матрицу [5–7] и представляющие собой с точки зрения электронной структуры квантовые точки. Привлекательной особенностью Ge является большой боровский радиус экситона (24 нм) по сравнению с Si (5 нм), что означает более сильный квантово-размерный эффект в *nc-Ge*. С технологической точки зрения для формирования *nc-Ge* может использоваться более низкотемпературный отжиг: температура плавления Ge (939°С) существенно ниже, чем кремния (1414°С).

Хотя объемный Ge имеет непрямую структуру зон и обладает крайне низкой эффективностью люминесценции, в нанокристаллах, вследствие неопределенности импульса из-за сильной локализации носителей заряда, вероятность прямых оптических переходов существенно возрастает. Наряду с привлекательными оптическими свойствами *nc-Ge* в диэлектрической матрице

рассматриваются в качестве перспективного материала для ячеек памяти на МДП-структурах с плавающим затвором [8,9].

Дополнительный интерес вызывают нанокристаллические частицы типа „ядро/оболочка“, в которых Ge заключен в оболочку Si [10]. Как показано посредством моделирования на основе полуэмпирического метода сильной связи в [11], в такой системе можно ожидать локализацию электрона в Si-оболочке и *L–X* переключение минимума зоны проводимости, что может оказывать существенное влияние на вероятность переходов с участием фононов.

Кроме того, кремний, отделяющий *nc-Ge* от непосредственного взаимодействия с окружающей кислородсодержащей матрицей, препятствует их окислению [12].

На свойства структур с *nc-Ge* сильное влияние оказывает материал диэлектрической матрицы, в которую погружены нанокристаллы [13,14]. Традиционной средой, в которой формируют *nc-Ge*, является двуокись кремния. В качестве перспективной альтернативы  $\text{SiO}_2$  в последнее время рассматриваются аморфные пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающие более высокой диэлектрической проницаемостью, широкой запрещенной зоной, лучшими механическими и тепловыми свойствами. Первые результаты по экспериментальному получению *nc-Ge* в матрице аморфного оксида алюминия посредством магнетронного распыления с последующим отжигом представлены в работах [15,16]. В дальнейшем методом поочередного

магнетронного распыления были изготовлены многослойные структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}/\text{Ge}$ , в которых к наноразмерным слоям Ge с одной стороны примыкал тонкий слой Si, что имело целью получение квантовых точек типа „ядро-оболочка“ [10]. Авторы обнаружили, что еще до отжига слои Ge и Si имеют различную морфологию: в структурах  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  образуются аморфные кластеры, в то время как для последовательности  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}/\text{Ge}$  слои Ge и Si остаются сплошными.

Подобные многослойные нанопериодические структуры (МНС)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  были получены нами альтернативным методом электронно-лучевого испарения с последующим отжигом и изучены с помощью оптических методов и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [17,18]. В полученных МНС подтверждено образование *nc*-Ge, размеры и плотность которых определяются толщиной напыленных слоев аморфного Ge и температурой отжига, и в которых имеют место квантово-размерные эффекты.

Цель данной работы состояла в выяснении особенностей формирования и структурно-морфологических свойств нанокристаллитов в присутствии пленки Si, покрывающей слой Ge в МНС  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$ .

## 2. Методика эксперимента

Образцы МНС  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  напылялись из отдельных тиглей методом электронно-лучевого испарения в вакууме на подложку Si(001) марки КДБ-4.5 при температуре  $310 \pm 5^\circ\text{C}$ , в установке (TORR Int, USA), оснащенной безмасляной системой откачки. Давление остаточной атмосферы в установке составляло  $5.0 \cdot 10^{-6}$  Торр. Испаряемыми материалами служили поликристаллический корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (марки ВК-100-1), Ge *p*-типа с удельным сопротивлением  $\approx 50 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и кристаллический Si (марки КДБ-40). Давление паров веществ при напылении не превышало  $6.0 \cdot 10^{-5}$  Торр. Толщина слоев контролировалась с помощью кварцевого датчика. На подложку последовательно осаждались слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 5 нм, слой Ge толщиной 3 нм и слой Si толщиной 1 нм. Набор слоев повторялся 16 раз. Осаждение завершалось покровным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 8 нм. После приготовления образец разрезался на части размером  $\sim 48 \text{ мм}^2$ , и каждая часть подвергалась изохронному отжигу в течение 60 мин в трубчатой печи Nabertherm RS 120/500/13 (Germany) в атмосфере осушенного азота (марки ОСЧ 5.0) при одной из температур: 700, 800, 850, 900°C.

Для характеристики структурно-морфологических свойств МНС  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  использовались методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), комбинационного рассеяния света (КРС), рентгенодифракционного (XRD) и рентгенофлюоресцентного (XRF) анализа.

Для электронно-микроскопических исследований использовался просвечивающий электронный микроскоп

JEM 2100F (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ в режиме изображения с дифракционным контрастом, изображения с атомным разрешением и в режиме дифракции электронов. Образцы для исследования ПЭМ подготавливались в геометрии поперечного сечения в соответствии со стандартной процедурой, с предварительным механическим утончением и финишным распылением скользящим пучком ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 4 кэВ.

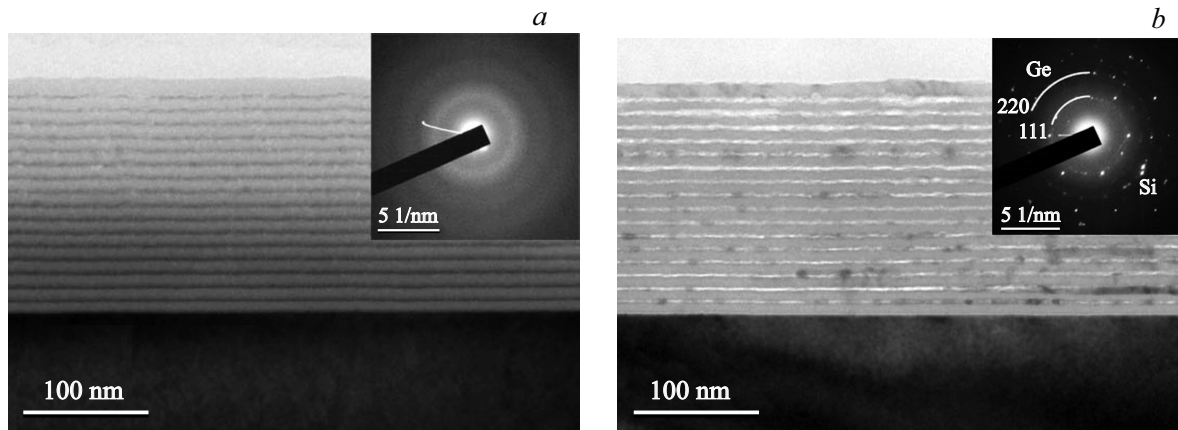
Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на спектрометре T64000 (Horiba Jobin Yvon, France), снабженной конфокальным микроскопом Olympus BX41. Для возбуждения спектров КРС использовался непрерывный твердотельный лазер с диодной накачкой Nd:YAG ( $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$ ). Лазерный луч направлялся на поверхность образца с помощью объектива  $100\times$  ( $\text{NA} = 0.9$ ), что позволило фокусировать его в пятно диаметром  $\sim 1 \text{ мкм}$ . Для того чтобы исключить локальный нагрев образца плотность возбуждения на его поверхности не превышала  $P = 25 \text{ кВт/см}^2$ .

XRD измерения проводились в симметричном режиме  $2\theta-\theta$  сканирования на рентгеновском порошковом дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Germany) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -рентгеновского излучения, монохроматизированного Ni-фильтром, и линейного полупроводникового детектора LYNXEYE (Bruker AXS).

Для введения в полученные дифрактограммы угловых поправок на смещение нуля счетчика и корректировки угловых позиций рефлексов на смещение из-за возможного непопадания в фокальную плоскость проводились дополнительные XRD измерения одного из образцов, утопленного в порошок NaCl, сертифицированном с помощью стандартного порошкового материала Si640d (NIST, USA). В этих измерениях поверхность образцов выставлялась на один уровень с поверхностью порошка NaCl, и в рентгеновский пучок при измерениях попадали и поверхность образца, и поверхность NaCl-порошка. Остальные детали эксперимента аналогичны изложенным в [19].

Параметры элементарных ячеек наблюдаемых фаз после введения угловых поправок в полученные значения углов Брэгга проиндексированных рефлексов фаз и вычитания вклада  $\text{CuK}\alpha_2$ -излучения вычислялись с помощью программы *CelSiz* [20].

Анализ параметров микроструктуры (средних размеров кристаллитов  $D$  и абсолютной величины микродеформаций  $\varepsilon = \Delta d/d$  в них, где  $d$  — межплоскостное расстояние) из XRD данных проводился с помощью программы *SizeCr* графическим методом „Размер кристаллита — величина микродеформации (Size-Strain plot, SSP)“ [21] по параметрам рефлексов, исправленным на вклад фона и  $\text{CuK}\alpha_2$ -излучения. Для расчетов использовался коэффициент  $k_{\text{Scherrer}} = 0.94$  [22] в уравнении Шеррера и коэффициент  $k_{\text{kstrain}} = 4$  в уравнении Стокса [23]. Расчеты проводились с использованием экспериментальной полуширины рефлекса на половине максимальной интенсивности  $\text{FWHM}_{\text{corr}}$ , исправленной



**Рис. 1.** Светлопольные ПЭМ-изображения поперечного сечения образца МНС, отожженного при температурах 700 (а) и 900°С (b). На вставках приведены соответствующие картины дифракции электронов.

на инструментальное уширение согласно процедуре из [24] для рефлексов с псевдо-Войтовским (pV) профилем, наблюдаемым в эксперименте (для pV рефлексов  $0.64 < \text{FWHM}/B_{\text{int}} < 0.94$ , где FWHM и  $B_{\text{int}}$  — наблюдаемые, нескорректированные на инструментальное уширение, полуширина рефлекса на половине максимума интенсивности и интегральная ширина рефлекса соответственно [25]). В методе SSP средние значения  $D$  и  $\varepsilon$  и их стандартные отклонения определяются из коэффициентов линейного аппроксимирующего графика SSP,  $y = A + B \cdot x$ , и их стандартных отклонений. Для рефлексов pV типа  $D = 1/B$ ,  $\varepsilon = A^{1/2} \cdot 2/k_{\text{strain}} \cdot 100\%$ .

В случае отсутствия микродеформаций, подтверждаемого методом SSP ( $\varepsilon = 0$ , если  $A \leq 0$ ), размер кристаллита для каждого рефлекса оценивался программой *SizeCr* из уравнения Шеррера и методом наименьших квадратов рассчитывалось среднее значение  $D$ .

Для XRR измерений использовался дифрактометр D8 Discover (Bruker AXS, Germany), настроенный в режим рефлектометра. Использовался монохроматический параллельный пучок  $\text{CuK}\alpha$ -излучения трубки с вращающимся медным анодом. Интенсивности регистрировались с помощью линейного полупроводникового детектора LYNXEYE (Bruker AXS), работающего в режиме точечного детектора. Плотность пленки  $\rho$  оценивалась, согласно [26], из величины критического угла  $\theta_{\text{cr}}$ , измеренного на кривых XRR.

### 3. Результаты и обсуждение

На обзорных светлопольных ПЭМ-изображениях МНС отчетливо наблюдается многослойная структура, содержащая чередующиеся слои со светлым и темным контрастом, соответствующим массовой плотности (т.е. слои Ge на изображении имеют темный контраст). Пример таких изображений для МНС, отожженных при температурах 700 и 900°С, приведен на рис. 1. Из электронно-микроскопических изображений следует,

что после отжига вплоть до наиболее высокой температуры 900°С в образце сохраняется периодическая структура и удовлетворительная планарность слоев.

После низкотемпературного отжига (700°С) на изображении с дифракционным контрастом *nc*-Ge не выявляются, что означает их отсутствие либо весьма малый размер ( $< 2$  нм). Это подтверждается характером дифракционной картины электронов (на вставке), которая имеет вид концентрических диффузных колец.

После отжига при 900°С обращает на себя внимание инверсия контраста на слоях Ge, имеющая место преимущественно в приповерхностной области. Яркий светлый контраст, возникший на месте слоев Ge, предполагает сильное уменьшение его концентрации вплоть до полного отсутствия атомов Ge и образования пустот в этих участках. Подобное явление исчезновения *nc*-Ge обнаружено ранее в [27]. Тем не менее наблюдаются отдельные кристаллиты Ge (темный контраст), расположенные в основном на месте германиевых слоев, хотя имеются и редкие кристаллиты в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Дифракционная картина (см. вставку на рис. 1, b) при этом имеет точно-кольцевой вид, свидетельствующий о наличии массива *nc*-Ge, имеющих произвольную ориентацию. Диаметры дифракционных колец хорошо совпадают с величиной векторов обратной решетки кубического Ge.

На рис. 2 представлены типичные ПЭМ-изображения, полученные в режиме высокого разрешения (ВРПЭМ) от образцов МНС, отожженных при 700 и 900°С. На изображении образца с отжигом при 700°С атомные плоскости в слоях Ge не обнаруживаются. После отжига при 900°С на отдельных частицах проявляется полосчатый контраст с периодом, близким к межплоскостному расстоянию *nc*-Ge кубической модификации. Например, измерение периода полос на изображении кристаллита в верхнем левом углу рис. 2, b дает значение 3.18(5) Å при табличном значении межплоскостного расстояния объемного Ge(111) 3.27 Å. Кристаллические включения в окружении аморфной матрицы имеют преимущественно овальную форму со средним латеральным размером

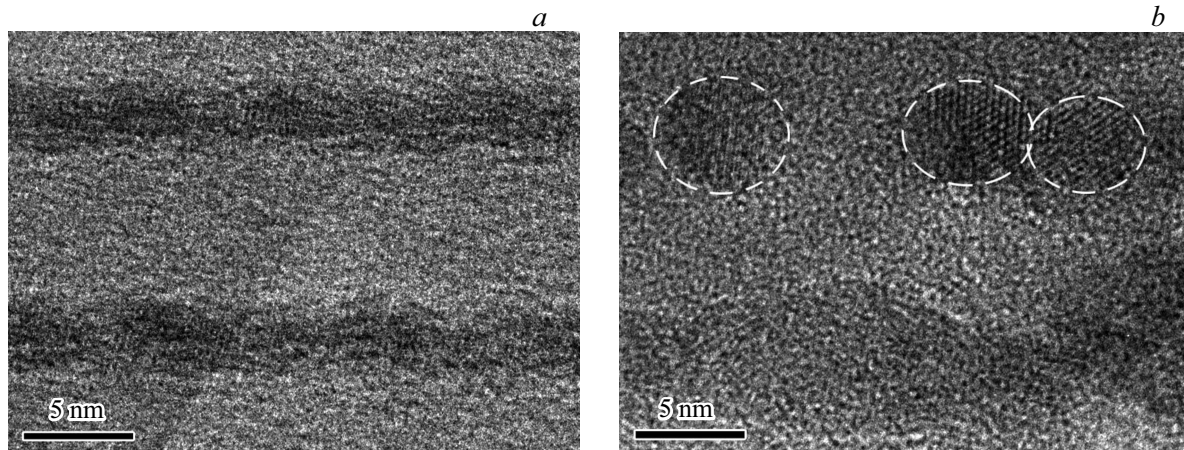


Рис. 2. ВРПЭМ-изображения поперечного сечения участка образца МНС, отожженного при температурах 700 (а) и 900°С (b).

8 нм и средним размером в направлении роста МНС 5 нм, что соответствует толщине исходно осажденного слоя Ge. Следует отметить, что на некоторых участках исследуемой МНС наблюдались отдельные кристаллиты с размером 20-30 нм, намного превышающим средний по основному массиву кристаллитов. Один из таких больших кристаллитов можно видеть в правой нижней части МНС на рис. 1, b.

Спектры КРС тех же МНС показаны на рис. 3. На всех спектрах на  $520\text{ см}^{-1}$  присутствует резкий пик от кристаллической подложки Si, означающий, что сигнал КРС содержит информацию со всей толщины МНС.

В спектре неотожженного образца наблюдаются две широкие полосы с максимумами на  $70$  и  $270\text{ см}^{-1}$ , что характерно для колебательных мод аморфного Ge [28]. Низкочастотный максимум относится к поперечным акустическим (ТА) колебаниям, более высокочастотный — поперечным оптическим (ТО) колебаниям. По мере повышения температуры отжига интенсивность обеих полос снижается, что свидетельствует о последовательном уменьшении объемной доли аморфной фазы Ge в исследуемой МНС. Одновременно на высокочастотном плече полосы с максимумом на  $270\text{ см}^{-1}$  возникает резкий пик, соответствующий рассеянию на локализованных оптических фонах в *nc*-Ge. Следует отметить, что этот пик сдвоенный, что может быть обусловлено бимодальным распределением нанокристаллитов по размерам. С повышением температуры отжига пик *nc*-Ge обостряется и испытывает сдвиг в сторону высоких частот, что является признаком увеличения размеров нанокристаллитов. При наиболее высокой температуре отжига  $900^\circ\text{C}$  максимум этой линии расположен на  $300\text{ см}^{-1}$ , что указывает на существенное увеличение размеров кристаллитов.

После наиболее высокотемпературного отжига при  $900^\circ\text{C}$  спектр КРС отображает преимущественно фазу *nc*-Ge. Эти данные вполне согласуются с наблюдениями в ПЭМ, из которых следует, что кристаллизация начи-

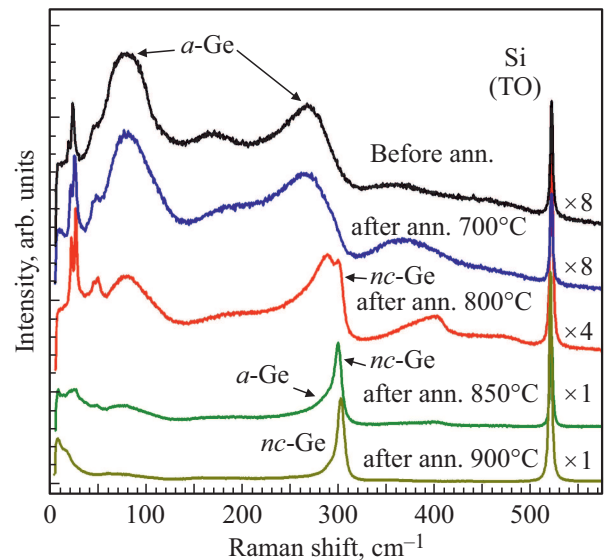


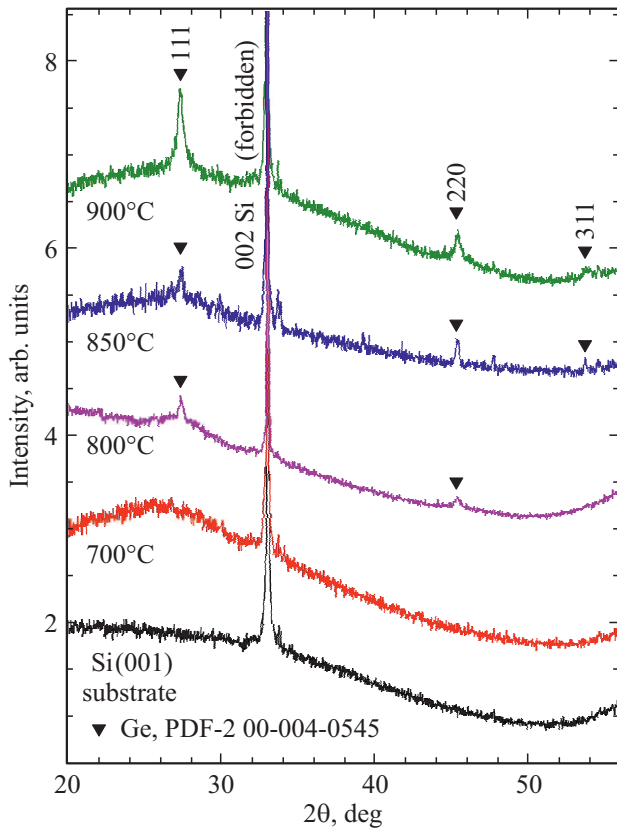
Рис. 3. Спектры КРС от МНС, отожженных при различных температурах (*a*-Ge — аморфная фаза Ge).

нается при температуре отжига, превышающей  $700^\circ\text{C}$ , а после отжига при  $900^\circ\text{C}$  Ge в аморфной фазе практически отсутствует.

Рентгеновские дифрактограммы образцов после отжига при различных температурах представлены на рис. 4. Рентгенофазовый анализ дифрактограмм показал, что образцы после отжига при  $700^\circ\text{C}$  являются рентгеноаморфными, подтверждая данные ПЭМ и КРС об отсутствии *nc*-Ge. Образцы, отожженные при температурах от  $800$  до  $900^\circ\text{C}$ , обнаруживают формирование фазы *nc*-Ge кубической модификации. С ростом температуры отжига интенсивность в максимуме и интегральная интенсивность рефлексов фазы *nc*-Ge растут наиболее заметно при повышении температуры отжига до  $900^\circ\text{C}$ , что говорит о значительном увеличении объемной доли *nc*-Ge в МНС в соответствии с данными ПЭМ и КРС.

Количественные результаты XRD для *nc*-Ge в МНС после отжигов

Температура отжига, $T_{\text{ann}}$ , °C	Постоянная решетки кристаллитов $a$ , Å	Мольная доля Si в кристаллитах $x$ , %	Размер кристаллитов $D$ , нм	Величина деформации в кристаллитах $\epsilon$ , %
700			Рентгеноаморфный	
800	5.654(3)	2(1)	11.4(9)	0
850	5.648(4)	4(2)	22.3	0.07
900	5.643(2)	6.5(6)	22.36(6)	0.103(4)



**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы образцов, отожженных при разных температурах. Типичная дифрактограмма подложки показана для сравнения. Для удобства обзора дифрактограммы сдвинуты по вертикальной оси.

Параметры фазы *nc*-Ge после отжигов при разных температурах, рассчитанные программой *CelSiz* по индексированным рефлексам, суммированы в таблице. Зависимость полученной постоянной решетки  $a$  *nc*-Ge от температуры отжига представлена графически на рис. 5, *a*. Как видно из представленных данных, уже при температуре 800°C, когда эта кристаллическая фаза только начинает формироваться, постоянная решетки *nc*-Ge заметно меньше ее табличного значения для объемного Ge, что может являться как следствием поверхностного натяжения, так и присутствием Si в кристаллитах. С ростом температуры отжига к 900°C постоянная решетки *nc*-Ge продолжает уменьшаться по закону, близкому к линейному, что может означать

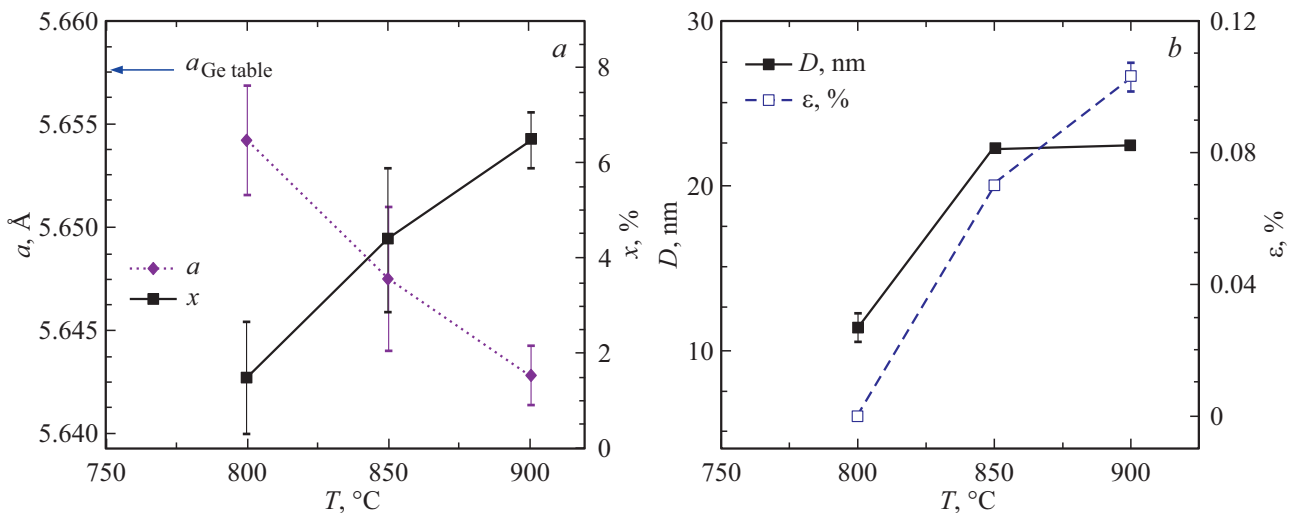
образование в кристаллитах твердого раствора  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ . Мольная доля Si  $x$ , оцениваемая в предположении справедливости закона Вегарда с табличными значениями постоянной решетки из порошковой базы данных PDF-2 [29] (Ge  $a = 5.6576$  Å, PDF-2 карта 00-004-0545 и Si  $a = 5.4301$  Å, PDF-2 карта 00-005-0565), увеличивается и составляет 2(1), 4(2) и 6.5(7)% после отжигов при 800, 850 и 900°C соответственно.

Малое содержание Si в кристаллитах может объясняться соотношением кинетики диффузии Ge-Si и происходящей одновременно кристаллизацией. Диффузия Si из аморфной фазы в сформированный кристаллит представляется существенно замедленной по сравнению с диффузией в аморфной среде, о чем можно судить по коэффициентам самодиффузии в аморфных Ge [30] и Si [31], которые оказываются на 5 порядков больше, чем в кристаллических.

Полученные методом SSP значения размеров кристаллитов (области когерентного рассеяния)  $D$  и величины деформации  $\epsilon$  в них представлены в таблице и графически отображены на рис. 5, *b*.

Как видно из таблицы и рис. 5, *b*, повышение температуры отжига приводит к увеличению среднего размера кристаллитов, который без учета деформации возрастает от  $D = 11.4(9)$  нм после отжига при 800°C до  $D = 22.36(6)$  нм после отжига при 900°C. Полученные значения размеров кристаллитов существенно превышают размеры, полученные ПЭМ даже для температуры отжига 900°C ( $D = 5-8$  нм). Однако в ПЭМ обнаруживаются также отдельные кристаллиты больших (20–30 нм) размеров. Различие в данных по размерам между ПЭМ и XRD может объясняться тем, что, как показывает моделирование [18], при накладывающихся рефлексах в XRD присутствие больших кристаллитов ( $D \approx 10-20$  нм) может маскировать наличие ансамбля мелких кристаллитов ( $D \approx 3-5$  нм).

Рис. 5, *b* иллюстрирует тенденции роста размера  $D$  кристаллитов и деформаций  $\epsilon$  в них после отжигов. В образце после отжига при 900°C SSP уверенно показал наличие деформаций в кристаллитах:  $D = 22.36(6)$  нм,  $\epsilon = 0.103(4)\%$  (см. таблицу). В образце после 850°C отжига SSP также показывает наличие микронапряжений, причем оценки величин  $D$  и  $\epsilon$  примерно такие же, как и для образца после 900°C отжига:  $D = 22.3$  нм,  $\epsilon = 0.07\%$ . Однако большее значение стандартного отклонения, превышающее



**Рис. 5.** Зависимости величины постоянной решетки  $a$  и мольной доли кремния  $x$  в кристаллитах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  (а) и размера кристаллитов  $D$  и деформаций  $\epsilon$  в них (b) от температуры отжига. Линии приведены как „гид для глаз“.

значения оценок, не позволяет уверенно утверждать справедливость модели с ненулевыми деформациями в этом образце. Можно говорить лишь о возможности присутствия микронапряжений в нем.

Наличие микронапряжений в  $nc$ -Ge может объясняться формированием на  $nc$ -Ge тонкой оболочки Si (которая рентгеноаморфна из-за малого количества атомов Si) и (или) проникновением атомов Si в приповерхностную область кристаллитов с образованием твердого раствора замещения  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ .

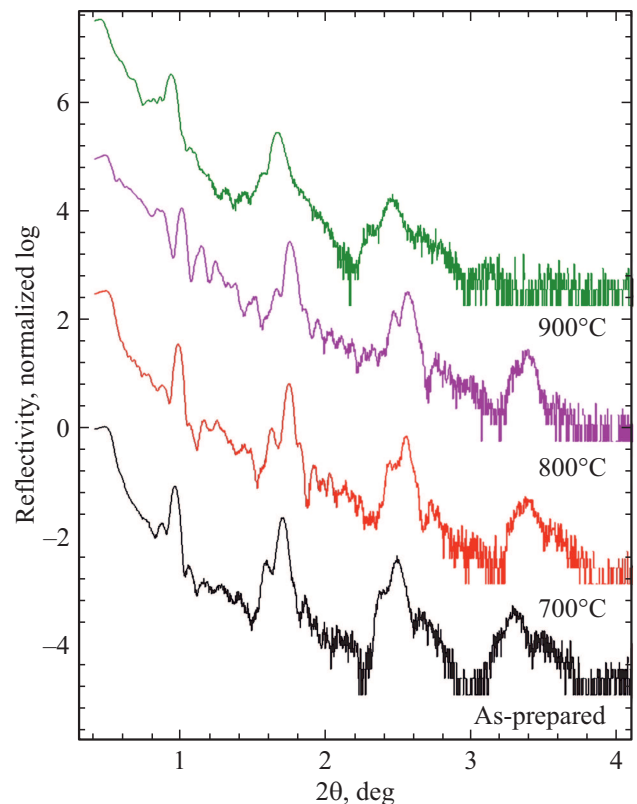
На рис. 6 представлены кривые XRR от МНС до и после отжига при температурах от 700 до 900°C. Для удобства сравнения, измеренные кривые XRR на рис. 6 нормированы на интенсивность при критическом угле.

Как видно, XRR кривые даже после отжига при 900°C демонстрируют как Брэгговские пики, так и осцилляции Киссига, что говорит о том, что в МНС сохраняется периодичность слоев и планарность всей структуры.

Средняя плотность  $\rho$  МНС, оцененная из экспериментального значения критического угла  $2\theta_{\text{cr}}$  внешнего отражения рентгеновских лучей, представлена на рис. 7. Там же для сравнения воспроизведены данные XRD для доли Si в кристаллите  $x$ . На графике приведены также значения  $x_{\text{calc-from-}\rho}$ , оцененные по экспериментальным значениям  $\rho$  из XRR измерений, и наоборот, значения  $\rho_{\text{calc-from-}x}$ , вычисленные по экспериментальным значениям  $x$  из XRD исследований.

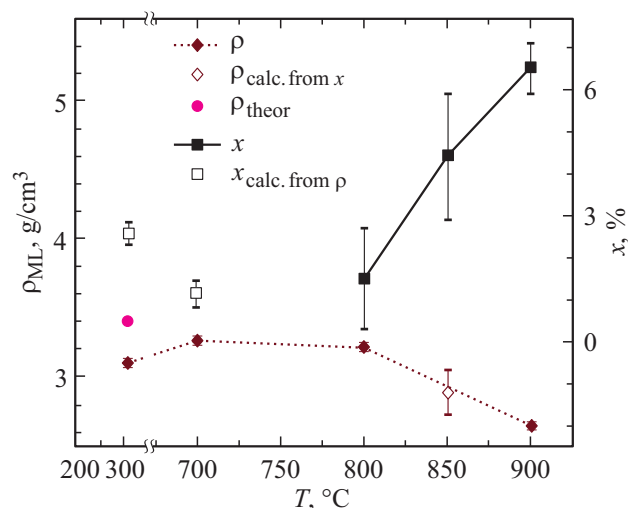
Измеренная плотность МНС оказывается меньше, чем плотность, рассчитанная из толщин и табличных плотностей слоев МНС (для плотности аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  принято значение  $2.5 \text{ г/см}^3$  [32]). С ростом температуры отжига плотность сначала несколько возрастает, после же отжига при 900°C существенно падает.

При отжигах при температурах до 800°C брэгговские пики на XRR кривых сдвигаются в сторону больших



**Рис. 6.** XRR кривые от МНС до и после отжига при различных температурах. Для наглядности XRR кривые сдвинуты по вертикальной оси.

углов  $2\theta$  тем сильнее, чем выше температура отжига (рис. 4), что в соответствии с законом Брэгга означает уменьшение периода МНС, т.е. ее сжатие. Этот эффект, по всей видимости, обусловлен уплотнением исходно аморфного Ge и его кристаллизацией. После же отжига



**Рис. 7.** Зависимости средней массовой плотности МНС (по XRR) и доли Si в твердом растворе  $Ge_{1-x}Si_x$  (по XRD) от температуры отжига. Линии приведены как „гид для глаз“.

при 900°C брэгговские пики заметно сдвигаются в обратном направлении — в сторону меньших  $2\theta$ , т.е. период МНС увеличивается, и ее общая толщина возрастает. Такое поведение плотности и толщины коррелирует с уходом атомов Ge из МНС, обнаруженным в ПЭМ при температуре 900°C (рис. 1, б).

#### 4. Заключение

Суммируя полученные результаты, можно утверждать, что МНС  $Al_2O_3/Ge/Si$  с удовлетворительной планарностью слоев сохраняется при всех температурах отжига вплоть до 900°C. Формирование *nc*-Ge обнаруживается в МНС после изохронного (60 мин) отжига, начиная с температуры 800°C. Характерный размер кристаллитов, определенный по XRD, возрастая от  $D \sim 11$  нм после 800°C отжига, остается примерно постоянным ( $D \sim 22$  нм) при дальнейшем повышении температуры отжига до 850 и 900°C. При этом наряду с редкими крупными кристаллитами Ge, которыми определяется размер в XRD измерениях, ПЭМ обнаруживает в МНС после отжига при 900°C массив мелких ( $\sim 5$  нм) *nc*-Ge.

С ростом температуры отжига от 800 к 900°C происходит последовательное уменьшение постоянной кристаллической решетки нанокристаллов по сравнению с ее величиной для чистого Ge, что предполагает образование твердого раствора  $Ge_{1-x}Si_x$  с содержанием Si до 7%.

Начиная с температуры отжига 850°C, в *nc*-Ge детектируется развитие деформаций  $\varepsilon \sim 0.07-0.10\%$ , вклад которых в уширение XRD рефлексов *nc*-Ge после отжига МНС при температуре 900°C является определяющим.

В МНС с отжигом наблюдается взаимосвязанное изменение средней плотности и общей толщины. В результате отжига в диапазоне 700–800°C плотность возрастает, а толщина уменьшается, что, очевидно, является следствием кристаллизации Ge. Отжиг же при 900°C приводит к понижению средней плотности МНС, возможно, из-за частичной потери Ge из МНС с образованием пустот на месте слоев Ge.

#### Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K. Lin. *Thin Sol. Films*, **511–512**, 654 (2006).
- [2] D.C. Oertel, M.G. Bawendi, A.C. Arango, V. Bulović. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 213505 (2005).
- [3] Y. Shirasaki, G.J. Supran, M.G. Bawendi, V. Bulović. *Nature Photonics*, **7**, 13 (2013).
- [4] A. Dana, I. Akca, A. Aydinli, R. Turan, T.G. Finstad. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 510 (2008).
- [5] S. Siontas, D. Li, H. Wang, A.V.P.S. Aravind, A. Zaslavsky, D. Pacifici. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **92**, 19 (2019).
- [6] D. Lehninger, J. Beyer, J. Heitmann. *Phys. Status Solidi A*, **215**, 1701028 (2018).
- [7] A.M. Lepadatu, A. Slav, C. Palade, I.M. Dascalescu, M. Enculesku, S. Iftimie, S. Lazanu, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, T. Stoica. *Sci. Rep.*, **8**, 4898 (2018).
- [8] S.H. Hong, M.C. Kim, P.S. Jeong, S.-H. Choi, Y.-S. Kim, K.J. Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 093124-1-3 (2008).
- [9] S.H. Hong, M.C. Kim, P.S. Jeong, S.H. Choi, K.J. Kim. *Nanotechnology*, **19**, 305203 (2008).
- [10] M. Buljan, N. Radić, J. Sancho-Paramon, V. Janicki, J. Grenzer, I. Bogdanović-Radović, Z. Sikić, M. Ivanda, A. Utrobičić, R. Hübner, R. Weidauer, V. Valeš, J. Endres, T. Car, M. Jerčinović, J. Roško, S. Bernstorff, V. Holý. *Nanotechnology*, **26**, 065602 (2015).
- [11] M.O. Nestoklon, A.N. Poddubny, P. Voisin, K. Dohnalova. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 18901 (2016).
- [12] N. Nekić, J. Sancho-Paramon, I. Bogdanović-Radović, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Ivanda, M. Buljan. *Nanophotonics*, **6**, 1055 (2017).
- [13] Y.Q. Wang, J.H. Chen, W.J. Yoo, Y.-C. Yeo, S.J. Kim, R. Gupta, Z.Y.L. Tan, D.-L. Kwong, A.Y. Du, N. Balasubramanian. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 5407 (2004).
- [14] S. Parola, E. Quesnel, V. Muffato, J. Bartringer, A. Slaoui. *J. Appl. Phys.*, **113**, 053512 (2013).
- [15] P. Caldelas, A.G. Rolo, M.J.M. Gomes, E. Alves, A.R. Ramos, O. Conde, S. Yerci, R. Turan. *Vacuum*, **82**, 1466 (2008).

- [16] M. Buljan, S.R.C. Pinto, A.G. Rolo, J. Martín-Sánchez, M.J.M. Gomes, J. Grenzer, A. Mücklich, S. Bernstorff, V. Holý. *Phys. Rev. B*, **82**, 235407 (2010).
- [17] О.М. Сресели, Н.А. Берг, В.Н. Неведомский, А.И. Лихачев, И.Н. Ясиевич, А.В. Ершов, А.В. Нежданов, А.И. Машин, Б.А. Андреев, А.Н. Яблонский. *ФТП*, **54**, 129 (2020).
- [18] L.A. Sokura, V.N. Nevedomskiy, M.V. Baidakova, A.A. Levin, A.V. Belolipetsky, I.N. Yassievich, A.V. Ershov, N.A. Bert. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1697**, 012135 (2020).
- [19] Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, Р.В. Соколов, Д.А. Кириленко, А.А. Левин, А.В. Парфеньева, В.П. Улин. *ФТП*, **55**, 373 (2021).
- [20] C. Maunders, J. Etheridge, N. Wright, H.J. Whitfield. *Acta Crystallogr. B*, **61**, 154 (2005).
- [21] B. Terlan, A.A. Levin, F. Börrnert, J. Zeisner, V. Kataev, M. Schmidt, A. Eychemüller. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 3460 (2016).
- [22] P. Scherrer. *Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen*, **26**, 98 (1918).
- [23] A.R. Stokes, A.J.C. Wilson. *Proc. Phys. Soc. (London)*, **56**, 174 (1944).
- [24] B.R. Rehani, P.B. Joshi, K.N. Lad, A. Pratap. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **44** 157 (2006).
- [25] J.I. Langford, R.J. Cernik, D. Louer. *J. Appl. Phys.*, **24**, 913 (1991).
- [26] K. Stoev, K. Sakurai. *Rigaku J.*, **14**, 22 (1997).
- [27] S.R.C. Pinto, A.G. Rolo, M.J.M. Gomes, M. Ivanda, I. Bogdanović-Radović, J. Grenzer, A. Mücklich, D.J. Barber, S. Bernstorff, M. Buljan. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 173113 (2010).
- [28] M. Wihl, M. Cardona, J. Tauc. *J. Non-Cryst. Sol.*, **8–10**, 172 (1972).
- [29] S. Gates-Rector, T. Blanton. *Powder Diffr.*, **34**, 1 (2019).
- [30] E. Hüger, F. Strauß, J. Stahn, J. Deubener, M. Bruns, H. Schmidt. *Sci. Rep.*, **8**, 17607 (2018).
- [31] F. Strauß, L. Dörrer, T. Geue, J. Stahn, A. Koutsioubas, S. Mattauch, H. Schmidt. *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 025901 (2016).
- [32] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliett. *Thin Sol. Films*, **339**, 240 (1999).

Редактор Г.А. Оганесян

## Modification of Ge structural-morphological properties in multi-layered nanoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ge structure with intermediate Si layers

M.V. Baidakova<sup>1</sup>, N.A. Bert<sup>1</sup>, V.Yu. Davydov<sup>1</sup>, A.V. Ershov<sup>2</sup>, A.A. Levin<sup>1</sup>, A.N. Smirnov<sup>1</sup>, L.A. Sokura<sup>1</sup>, O.M. Sreseli<sup>1</sup>, I.N. Yassievich<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia  
<sup>2</sup> Lobachevsky State University,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** Multi-layered nanosized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ge/Si structures manufactured by electron-beam evaporation and annealed at a temperature within the range 700–900°C are examined using transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction techniques. The periodic structure with a good layer planarity is confirmed to retain after heat treatment up to 900°C. At an annealing temperature above 700°C, nanocrystallites with a bimodal size distribution start to form within initially amorphous Ge layers, the mean size of small crystallites being determined by Ge layer thickness and annealing temperature. An essential loss of Ge from multi-layered structure after 900°C anneal and development of Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> solid solution with *x* up to 0.07 in the nanocrystallites is revealed.