

08,10

Структура и кинетика диспропорционирования тонких пленок GeO

© К.Н. Астанкова¹, Н.А. Кислухин², И.А. Азаров^{1,3}, И.П. Просвирин⁴, В.А. Володин^{1,3}¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия² Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия³ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия⁴ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: astankova-kn@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2024 г.

В окончательной редакции 9 июля 2024 г.

Принята к публикации 10 июля 2024 г.

Объектом исследования являются тонкие пленки ($\sim 10\text{--}15\text{ nm}$) монооксида германия, полученные методом термического испарения в вакууме композитных слоев GeO_2 , содержащих нанокластеры Ge, и осаждения паров GeO на холодную подложку. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что структуру ближнего порядка пленок монооксида германия можно описать моделью неупорядоченной случайной сетки. Стехиометрический параметр x в пленках GeO_x составил 1.07 ± 0.05 . Данные спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии свидетельствуют о разной глубине протекания процесса диспропорционирования GeO при отжиге от 5 до 30 min и температуре 200–400°C в вакууме. Отжиги продолжительностью 45 min и более при тех же температурах приводили к частичному окислению аморфных кластеров Ge в матрице оксида.

Ключевые слова: монооксид германия, нанокластеры германия, модель неупорядоченной случайной сетки, реакция диспропорционирования, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, комбинационное рассеяние света, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58784.181

1. Введение

В научном сообществе интерес к оксидам германия не угасает. В литературе приводятся данные о перспективности применения пленок GeO_2 и GeO_x в качестве анодных слоев в аккумуляторных батареях [1,2] и антиотражающих покрытий в солнечных элементах [3]. Благодаря высокой плотности дефектов (вакансий кислорода) в оксидах германия наблюдается мемристинный эффект [4,5]. Как известно, аморфный монооксид германия существует в метастабильном состоянии и при $T > 200^\circ\text{C}$ начинает диспропорционировать на термодинамически устойчивые фазы германия и диоксида германия по реакции: $2\text{GeO} \rightarrow \text{Ge} + \text{GeO}_2$. Выделяющиеся германиевые включения в пленках GeO_x образуют глубокие ловушки для носителей заряда и демонстрируют фото- и катодолуминесценцию при комнатной температуре [6].

Структура ближнего порядка в аморфном монооксиде германия долгое время остается предметом дискуссии. Это связано с высокой чувствительностью GeO к внешним воздействиям (термическому, пучком электронов, ионов, фотонов), которые могут приводить к локальному диспропорционированию монооксида германия и вносить искажения в результаты исследования структуры. Различие методов и условий синтеза пленок монооксида германия также может обуславливать неодинаковость

структуры в данном материале. Авторы работ [7–9] ранее предлагали использовать модель неупорядоченной случайной сетки (random bonding (RB) model) для описания структуры аморфного монооксида германия. Модель RB предполагает статистическое распределение пяти типов тетраэдров $\text{GeO}_v\text{Ge}_{4-v}$ ($v = 0, 1, 2, 3, 4$) в решетке GeO. Однако экспериментальные подтверждения этого предположения в данных работах, как и, вообще, в литературе отсутствуют.

Монооксид германия, находящийся на разных стадиях диспропорционирования, представляет значительный интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и в прикладном отношении. Управление глубиной диспропорционирования GeO (например, с помощью печных отжигов) дает возможность получения композитного материала с нанокластерами (НК) германия контролируемого размера. Однако кинетика формирования нанокластеров Ge в тонких пленках GeO в процессе отжига изучена слабо [10–13], особенно на начальных этапах диспропорционирования. В работах [10,11] авторы, используя рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), либо эллипсометрию, определили энергию активации диспропорционирования (E_a) пленок GeO_x после серии отжигов. Для монооксида германия стехиометрического состава, выращенного на Si подложке, величина E_a составила 0.7 eV [10], а для сильно гидратированного

GeO_x на Ge — 0.8 eV [11]. F. Zhan и др. регистрировали спектры комбинационного рассеяния света (КРС) пленок GeO_x ($x = 1.1-1.2$) на подложке кремния, либо кварца после серии отжигов. Было установлено, что кинетика формирования нанокластеров Ge описывается моделью Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами с энергией активации 0.9–1 eV [12,13]. Очевидно, что величина E_a зависит от состава и, возможно, от толщины пленок монооксида германия, а также от типа подложки.

В настоящей работе были определены состав и структура ближнего порядка в тонких пленках GeO с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Также исследовано влияние температуры на кинетику формирования нанокластеров Ge в тонких пленках GeO с помощью КРС- и ИК-спектроскопии. Установлены параметры отжига для начала протекания процесса диспропорционирования пленки GeO и начала процесса кристаллизации кластеров германия в ней.

2. Методика эксперимента

Пленки монооксида германия были получены путем быстрой конденсации паров GeO на холодную подложку Si в вакууме (10^{-3} Pa) при термическом восстановлении GeO_2 германием: $\text{Ge} + \text{GeO}_2 \rightarrow 2\text{GeO}$. Испаряемый за счет резистивного нагрева образец представлял собой Si подложку с композитной пленкой (100–500 nm), состоящей из смеси нанокластеров германия и диоксида германия, с предельно точным соотношением компонент $\text{Ge}:\text{GeO}_2 = 1:1$ mol [6]. В экспериментах исследовали пленки GeO толщиной ~ 10 и ~ 15 nm.

Энергетический спектр электронов и стехиометрический состав свеженанесенной пленки GeO толщиной 10 nm определяли с помощью РФЭС. Спектры были измерены на фотоэлектронном спектрометре SPECS, оборудованном рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и полусферическим анализатором RHOIBOS-150-MCD-9. Узкий спектральный регион Ge3d был записан с использованием монохроматического излучения AlK α -линии ($h\nu = 1486.74$ eV), при этом энергия пропускания анализатора составляла 10 eV. Для калибровки использовалась линия C1s ($E_{\text{связи}} = 284.8$ eV) от углерода в составе углеводородов, присутствующих на поверхности образцов. Стоит отметить, что поверхность пленки GeO не подвергалась травлению ионами аргона для удаления загрязнений перед проведением РФЭС исследований, так как это могло привести к его распаду. Математическая обработка спектров выполнялась с использованием программного обеспечения XPS Peak 4.1. С помощью программы Fityk 0.9.8 проводили разложение региона Ge3d на отдельные спектральные компоненты и определяли вклад каждого из состояний германия в общий спектр.

Пленки GeO толщиной 15 nm отжигали в инфракрасной цилиндрической печи MIRA-5000-UHV при температуре от 200 до 400°C с шагом 50°C в вакууме

(10^{-2} Pa). Время отжигов варьировалось от 5 до 120 min. Диапазон температур был выбран с учетом того, что тонкие пленки монооксида германия начинают диспропорционировать при $T \geq 200^\circ\text{C}$ и испаряться при температуре выше 420°C [14].

Наличие нанокластеров Ge и их фазовое состояние в пленках GeO после серии отжигов регистрировалось с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Спектры КРС записывали, используя спектрометр „Т64000 Horiba Yobin Yvon“ с микро-приставкой, в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре. Детектор охлаждался жидким азотом. Для возбуждения КРС применялся Ar^+ лазер с длиной волны 514.5 nm. Лазерный луч был слегка расфокусирован так, что его диаметр составлял ~ 10 μm . Это позволяло избежать заметного нагрева образцов и кристаллизации нанокластеров Ge под лазерным пучком. Спектральное разрешение было не хуже, чем 1.5 cm^{-1} . Интегральная интенсивность пика КРС от колебаний связей Ge-Ge пропорциональна объемной доли нанокластеров германия. Для исследования кинетики формирования нанокластеров аморфного германия строилась зависимость интегральной интенсивности пика КРС от времени отжига. Обработку спектров проводили в программе Fityk 0.9.8: вычитали фон (сигнал от подложки кремния), разлагали спектр на кривые Гаусса, считали интегральную интенсивность как сумму площадей всех кривых Гаусса. Затем интегральные интенсивности нормировались на единицу по значению самого максимального пика для каждой температуры отжига. Чтобы избежать ошибок, связанных с флуктуациями мощности возбуждающего лазера, сигнал КРС от образца каждый раз сравнивался с сигналом от подложки монокристаллического Si.

В работе с помощью ИК-спектроскопии исследовалась эволюция матрицы GeO до и после серии отжигов. Спектры ИК-поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре „Инфралом ФТ-801“ при спектральном разрешении 4 cm^{-1} . Обработку ИК-спектров проводили в программе ZaIR 3.5 и Fityk 0.9.8. В качестве опорного образца выступала подложка Si без пленки.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Состав и структура ближнего порядка в тонких пленках GeO

На рис. 1 представлен РФЭС-спектр 3d-электронов германия в свеженанесенной пленке GeO толщиной 10 nm на подложке Si. Доля германия в состоянии GeGe_4 („чистый“ Ge) составила 4% (максимум при 29.4 ± 0.1 eV). Значение энергии связи наиболее интенсивного пика — 31.2 ± 0.1 eV и характерно для германия в состоянии GeO_2Ge_2 (стехиометрический оксид GeO) с долей 54%. Кроме двух указанных пиков, в РФЭС-спектре имеется максимум при 33 ± 0.1 eV, который можно приписать германию, связанному с четырьмя атомами кислорода в составе GeO_2 (тетраэдр GeO_4) с долей 7%. Также в

спектре выявлены компоненты, отвечающие промежуточным оксидам: тетраэдры GeOGe_3 (13%) и GeO_3Ge (22%) с максимумами при 30.2 ± 0.1 и 32 ± 0.1 eV соответственно [14]. Ширина всех пиков на полувысоте составила 1.4 eV.

Для определения состава свежеприготовленных пленок GeO_x использовалась формула из работы [15]:

$$x = \frac{1}{2} \frac{\sum_{v=1}^4 v W_v}{\sum_{v=0}^4 W_v},$$

где $v = 0, 1, 2, 3, 4$, а W_v — доля тетраэдров в пленке (определяется из спектра РФЭС). В нашем случае

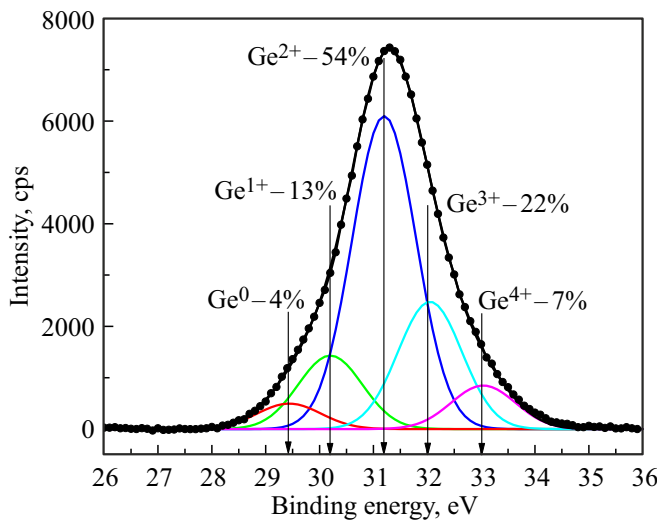


Рис. 1. РФЭС-спектр атомного Ge3d-уровня в свежеприготовленной пленке GeO (10 nm)/Si. Показана деконволюция спектра на компоненты.

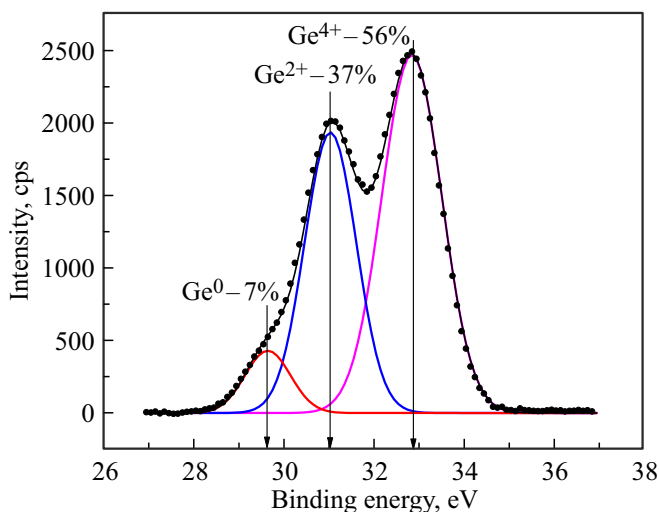


Рис. 2. РФЭС-спектр атомного Ge3d-уровня в пленке GeO (10 nm)/Si после ее хранения на воздухе в течение четырех лет. Показана деконволюция спектра на отдельные спектральные компоненты.

параметр x составил величину 1.07 ± 0.05 , из чего можно сделать вывод, что полученные пленки GeO высокостехиометричны.

Экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что атомную структуру аморфного монооксида германия с составом близким к стехиометрическому можно описать моделью неупорядоченной случайной сетки (random bonding (RB) model) [16]. В рамках данной модели структура GeO состоит из сочлененных тетраэдров типа GeGe_4 , GeOGe_3 , GeO_2Ge_2 , GeO_3Ge , GeO_4 , при этом вероятность обнаружить тетраэдр каждого состава соответствует случайному распределению избыточных (по сравнению с диоксидом германия) атомов германия в атомной сетке.

Для сравнения на рис. 2 представлен РФЭС-спектр Ge3d-уровня в аналогичной пленке GeO (~ 10 nm) на Si подложке после ее хранения на воздухе в течение 4 лет. Доля GeO (тетраэдры GeO_2Ge_2) в пленке уменьшилась с 53 до 37%, доля диоксида германия значительно возросла с 7 до 56%, а доля чистого Ge изменилась с 4 до 7%. Это можно объяснить тем, что исследуемая пленка GeO при длительном хранении на воздухе может окисляться до GeO_2 в приповерхностном слое (предположительно, до 1–3 nm). Как известно, метод РФЭС собирает сигнал с верхнего слоя пленки толщиной ~ 3 –5 nm, что и могло повлиять на полученные результаты.

3.2. Исследование кинетики формирования нанокластеров Ge в тонких пленках GeO

На рис. 3 приведены спектры КРС пленки GeO до и после отжига при температуре 400°C продолжительностью от 5 до 120 min. В спектре КРС исходной пленки GeO отсутствовали сигналы от аморфных кластеров Ge (рис. 3, черный спектр). После отжига во всех спектрах появляется слабая широкая полоса вблизи 270 – 280 cm^{-1} , которая соответствует рассеянию света на локальных колебаниях связей Ge-Ge в аморфном германии. Стоит отметить, что отжиг пленки GeO при температуре 400°C в течение 2 h привел к частичной кристаллизации кластеров Ge, на что указывает узкий пик вблизи 301.4 cm^{-1} (рис. 3, оранжевый спектр). Температура начала процесса кристаллизации кластеров германия в тонкой пленке GeO (400°C) оказалась ниже, чем описано в литературе (500 – 550°C) [17,18].

Анализ зависимости нормированной интенсивности пика КРС аморфных кластеров Ge от времени отжига пленки GeO показал, что процесс диспропорционирования пленки GeO начинается с 200°C и времени отжига 5 min (рис. 4). При увеличении температуры от 200 до 400°C и времени отжига от 5 до 30 min интенсивность сигнала КРС возрастает, что указывает на увеличение количества аморфных кластеров Ge в пленке GeO (рис. 4). Отжиги в течение 45 min при тех же температурах приводили к заметному уменьшению сигнала КРС от аморфных кластеров Ge (рис. 4), что,

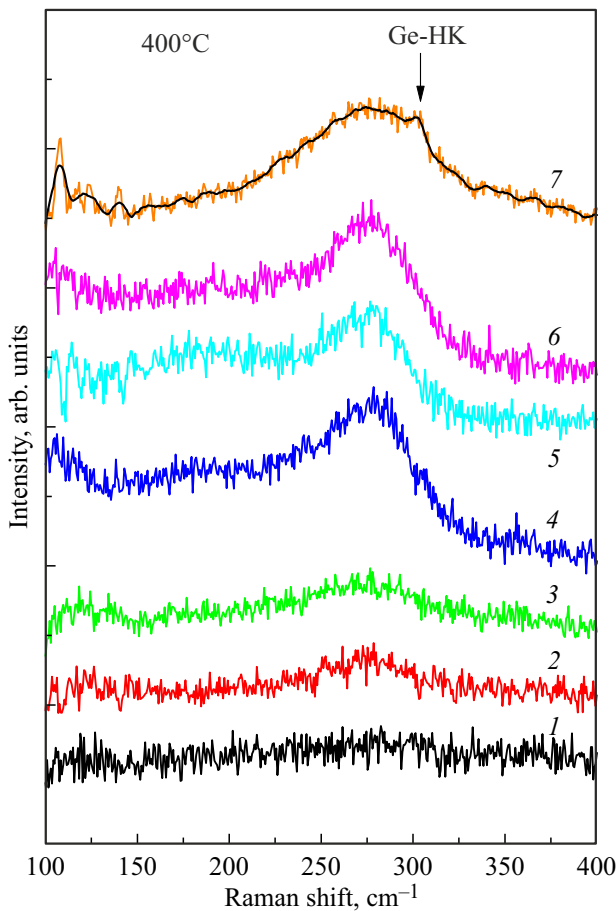


Рис. 3. КРС-спектры пленки $\text{GeO}_{1.07}$ до (1) и после серии отжига при $T = 400^\circ\text{C}$: 2 — 5, 3 — 15, 4 — 30, 5 — 45, 6 — 60, 7 — 120 min.

вероятно, связано с их частичным окислением в низком вакууме (10^{-2} Pa). При дальнейших отжигах пленок монооксида германия эта тенденция в целом сохранялась. Небольшой рост сигнала КРС после отжига при температуре 400°C в течение 60 min, возможно, связан с приборной ошибкой измерений или конкуренцией процессов диспропорционирования GeO и окисления кластеров Ge в ней.

На рис. 5 приведены спектры ИК-поглощения пленки GeO до и после отжига при температуре 400°C продолжительностью от 5 до 120 min. В ИК-спектре поглощения исходной пленки GeO присутствовала полоса в области $770\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ (рис. 5, кривая 1), которая соответствует валентным колебаниям мостика Ge-O-Ge монооксида германия. После отжига в течение 5–30 min интенсивность данной полосы заметно возросла, и она монотонно смещалась в сторону больших частот (рис. 5, кривые 2–4). Подобная тенденция наблюдалась для всех температур отжига (рис. 6). Это связано с тем, что частота валентных колебаний связей Ge-O-Ge зависит от окружения атомов Ge, а окружение зависит от стехиометрического параметра x . В процессе диспропорци-

онирования монооксида германия ($2\text{GeO} \rightarrow \text{Ge} + \text{GeO}_2$) происходит тотальная перегруппировка его решетки путем трансляции оборванных связей между соседними

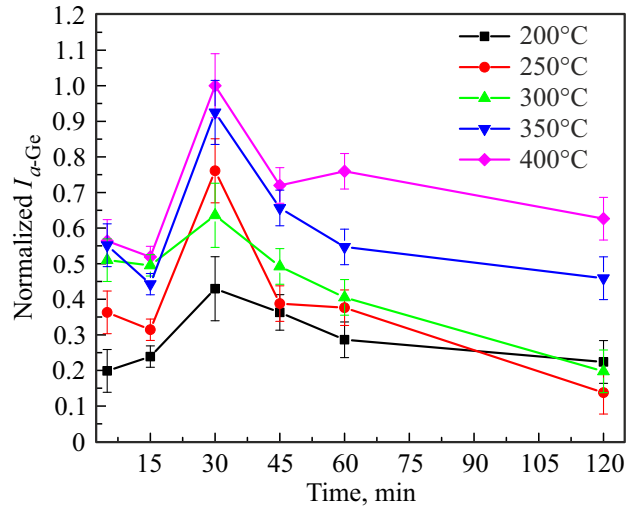


Рис. 4. Зависимость нормированной интенсивности пика КРС аморфных кластеров Ge от времени отжига пленки GeO при температурах $200\text{--}400^\circ\text{C}$.

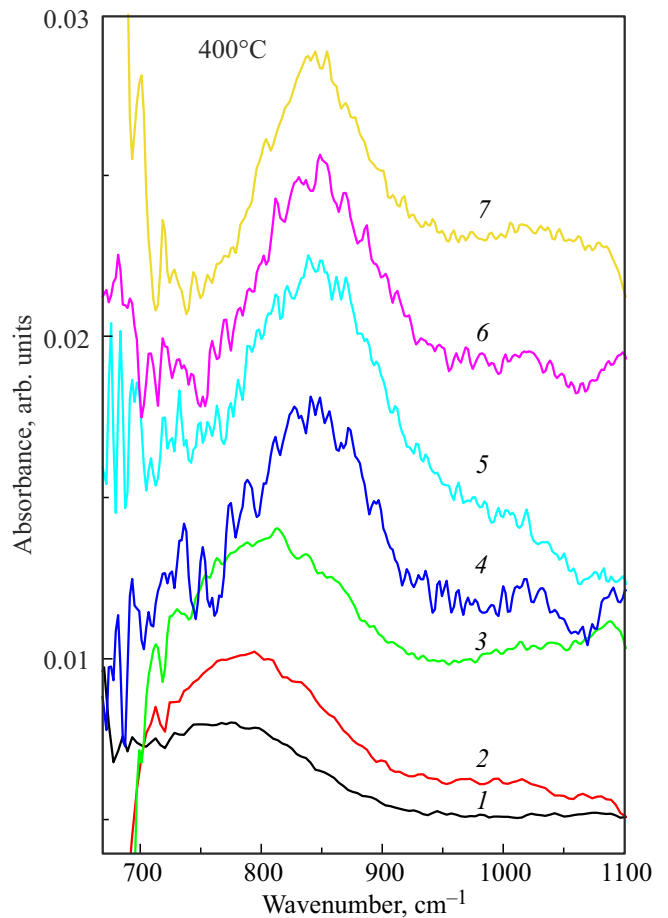


Рис. 5. Спектры ИК-поглощения пленки GeO до (1) и после серии отжига при $T = 400^\circ\text{C}$: 2 — 5, 3 — 15, 4 — 30, 5 — 45, 6 — 60, 7 — 120 min.

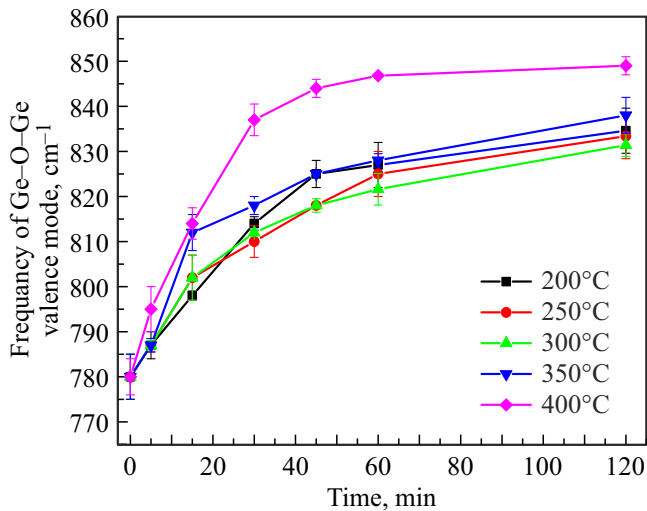


Рис. 6. Зависимость положения пика ИК-поглощения на валентных колебаниях связей Ge-O-Ge в пленке GeO от времени отжига при температурах 200–400°C.

атомами, что характерно для стекол GeO₂ и SiO₂ при $T < 400^\circ\text{C}$. С ростом времени и температуры отжига концентрация кислорода постепенно в одних областях должна приближаться к стехиометрии GeO₂ (это нанобласти матрицы GeO₂), а в других — снижаться до нуля (это Ge нанокластеры). В промежуточных состояниях состав вещества нанобластей обоих типов описывает формула GeO_x, где $0 \leq x \leq 2$. С ростом стехиометрического параметра x полоса ИК-поглощения постепенно должна смещаться в область 870–880 cm⁻¹ (частота валентных колебаний мостика Ge–O–Ge в аморфном GeO₂). Стоит отметить, что ни один из отжигов не привел к преобразованию матрицы пленки GeO в стехиометрический диоксид германия, т.е. полного диспропорционирования монооксида германия не происходит. Смещение обсуждаемой полосы ИК-поглощения замедляется после отжига в течение 45 min и более для температур 200–350°C, а для $T = 400^\circ\text{C}$ кривая выходит в насыщение (рис. 6). Это обусловлено тем, что со временем процесс выделения избыточного Ge в окружающей матрице и формирования нанокластеров ослабевает, а при температуре 400°C практически прекращается. Ранее было установлено, что поверхностная плотность Ge нанокластеров в однослойном покрытии GeO_x может составлять от $\sim 10^{10}$ до $\sim 10^{14}$ НК/см² в зависимости от глубины диспропорционирования [19]. Вероятно, вокруг кластеров Ge образуется некоторый переходной слой GeO_x, который дает весомый вклад в общий спектр ИК-поглощения, отличный от ИК-спектра аморфного GeO₂.

Данные КРС-спектроскопии коррелируют с данными ИК-спектроскопии и свидетельствуют о протекании процесса диспропорционирования GeO при отжиге от 5 до 30 min и $T = 200\text{--}400^\circ\text{C}$. Отжиги продолжительностью 45 min и более при тех же температурах приводят к

тому, что процесс окисления аморфных кластеров Ge начинает доминировать над процессом диспропорционирования пленки монооксида германия. Это не позволило посчитать энергию активации реакции диспропорционирования GeO из анализа данных КРС. Очевидно, что необходимо нанесение защитного покрытия, например из SiO₂ ($\sim 10\text{--}20$ nm), для предотвращения окисления тонких пленок GeO и кластеров Ge при отжигах.

4. Заключение

Структура пленки GeO_{1.07} состоит из 5 сортов тетраэдров GeO_xGe_{4-v} ($v = 0, 1, 2, 3, 4$) и описывается моделью RB. Установлены температуры начала диспропорционирования тонких пленок GeO_{1.07} и начала процесса кристаллизации нанокластеров германия в них. Обнаружено, что пленки GeO_{1.07} при длительном хранении на воздухе могут окисляться до GeO₂ в приповерхностном слое. В зависимости от времени отжига пленок GeO_{1.07} при температурах от 200 до 400°C в невысоком вакууме доминирует либо процесс диспропорционирования монооксида германия (5–30 min), либо окисления кластеров Ge в матрице (45–120 min). Путем отжига можно менять глубину диспропорционирования пленок GeO и варьировать размер аморфных нанокластеров, образующихся при выделении избыточного германия. Результаты исследований могут быть применены для создания мемристоров на основе окислов Ge с требуемыми свойствами.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП „ВТАН“ НГУ за предоставленное оборудование для синтеза, отжига и регистрации спектров комбинационного рассеяния света пленок GeO.

Финансирование работы

Исследования пленок GeO с помощью РФЭС и ИК-спектроскопии проводились в рамках выполнения государственного задания № FWGW-2022-0007. Работа по регистрации спектров КРС осуществлялась в рамках выполнения государственного задания № FWGW-2022-0011.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Shang, X. Chen, B. Li, J. Niu. ACS Nano **14**, 3678 (2020).
- [2] J. Hwang, C. Jo, M. G. Kim, J. Chun, E. Lim, S. Kim, S. Jeong, Y. Kim, J. Lee. ACS Nano **9**, 5, 5299 (2015).
- [3] V.G. Dyskin, M.U. Dzhanlych. Appl. Sol. Energy **57**, 252 (2021).

- [4] A.V. Shaposhnikov, T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko, C.H. Cheng, A. Chin. Appl. Phys. Lett. **100**, 243506 (2012).
- [5] V.A. Volodin, G.N. Kamaev, M. Vergnat. Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett. **14**, 2000165 (2020).
- [6] К.Н. Астанкова, Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, И.А. Азаров, А.В. Латышев. Российские нанотехнологии **11**, 5–6, 59 (2016).
- [7] Д.А. Джишиашвили, В.В. Гобронидзе, З.В. Беришвили, З.Н. Шиолашвили, Г.А. Схиладзе, Л.Г. Сахвадзе. Тр. Международн. конф. „Современные информационные и электронные технологии“. Одесса, Украина, 2005, с. 371.
- [8] F.A. Nazarenkov, V.A. Sterligov. Thin Solid Films **254**, 164 (1995).
- [9] К.Н. Астанкова, В.А. Володин, И.А. Азаров. ФТП **54**, 12, 1296 (2020).
- [10] S.K. Wang, H.-G. Liu, A. Toriumi. Appl. Phys. Lett. **101**, 061907 (2012).
- [11] Е.Б. Горохов, В.В. Грищенко. В сб.: *Эллипсометрия: теория, методы, приложения*. Новосибирск, Наука, 1987, с. 147.
- [12] F. Zhang, V.A. Volodin, K.N. Astankova, P.V. Shvets, A.Yu. Goikhman, M. Vergnat. J. Non-Cryst. Solids **631**, 122929 (2024).
- [13] F. Zhang, M. Vergnat, В.А. Володин. ЖТФ **93**, 8, 1209 (2023).
- [14] K. Prabhakaran, F. Maeda, Y. Watanabe, T. Ogino. Appl. Phys. Lett. **76**, 16, 2244 (2000).
- [15] Ю.Н. Новиков, В.А. Грищенко. ФТП **54**, 3, 465 (2012).
- [16] В.А. Грищенко. УФН **178**, 7, 727 (2008).
- [17] K. Vijayarangamuthu, S. Rath, D. Kabiraj, D.K. Avasthi, P.K. Kulriya, V.N. Singh, B.R. Mehta. J. Vac. Sci. Technol. A **27**, 731 (2009).
- [18] F. Zhang, V.A. Volodin, K.N. Astankova, G.N. Kamaev, I.A. Azarov, I.P. Prosvirin, M. Vergnat. Results in Chem. **4**, 100461 (2022).
- [19] Laser Pulses — Theory, Technology, and Applications / Ed. I. Peshko, INTECH, Rijeka (2012). Chap. 13. P. 383.

Редактор Т.Н. Василевская