

08.2

## Вертикальное упорядочение аморфных нанокластеров Ge в многослойных гетероструктурах $a\text{-Ge}/a\text{-Si:H}$

© Г.Н. Камаев<sup>1</sup>, В.А. Володин<sup>1,2</sup>, Г.К. Кривякин<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: kamaev@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 8 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 11 марта 2021 г.

Принято к публикации 17 марта 2021 г.

Исследована многослойная гетеронаноструктура, состоящая из трех пар слоев аморфного кремния и аморфного германия ( $a\text{-Ge}/a\text{-Si:H}$ ), выращенная на подложке кремния методом низкочастотного плазмохимического осаждения при температуре 225°C. На основе анализа спектров комбинационного рассеяния света определен фазовый состав слоев кремния и германия, который показал, что слои полностью аморфны. На изображениях, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, наблюдаются упорядоченные в вертикальном направлении аморфные нанокластеры Ge, формирование которых инициировано локальными неоднородностями нанометрового масштаба в первом слое германия, латеральные размеры которых растут от нижнего слоя к верхнему.

**Ключевые слова:** германий, кремний, гетерограница, самоорганизация, нанокластер.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51060.18728

Гетероструктуры Ge/Si, а также многослойные наноструктуры, состоящие из включений германия, внедренных в более широкозонный кремний, вызывают как фундаментальный, так и прикладной интерес [1–3]. Гетероструктуры с квантовыми точками германия в кремниевой матрице, встроенные в различные резонаторы, позволяют достигать квантовой эффективности, достаточной для использования в кремниевой оптоэлектронике [4]. Эпитаксиальные гетероструктуры SiGe/Si(001) рассматриваются как один из вариантов неоксидных мемристоров с филаментарным механизмом проводимости, в которых прорастающие дислокации в эпитаксиальном слое твердого раствора SiGe выступают в качестве проводящих каналов [5]. Внедрение наночастиц германия и олова в нелегированный слой  $p-i-n$ -структур на основе пленок аморфного и микрокристаллического кремния позволяют повысить КПД солнечных элементов [6–9] и расширить спектр поглощения в длинноволновой области для солнечных элементов и фотодиодов [10]. Для создания подобных структур на широкоформатных нетугоплавких подложках используются плазмохимические методы осаждения и последующие импульсные лазерные отжиги [11]. Известно, что различие постоянных решеток германия и кремния играет большую роль в механизмах самоорганизации наноструктур (квантовых точек) германия [2,12,13]. Настоящая работа является попыткой исследовать эффекты самоорганизации аморфных нанокластеров в многослойных гетероструктурах на основе аморфных гидрогенизированных слоев германия и кремния.

Многослойная гетеронаноструктура  $a\text{-Ge}/a\text{-Si:H}$ , состоящая из трех пар слоев аморфного германия

(по 15 nm) и аморфного кремния (по 40 nm), была выращена методом низкочастотного (55 kHz) плазмохимического осаждения на подложке кремния с ориентацией (001) при температуре 225°C. Рост слоев германия осуществлялся путем разложения германа ( $\text{GeH}_4$ ), а рост слоев кремния — силана ( $\text{SiH}_4$ ). Первый и последний слои — аморфный кремний. Более подробно условия роста приведены в работе [11].

Исследования проводились с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), инфракрасной фурье-спектроскопии поглощения (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR), просвечивающей электронной микроскопии (Transmittance electron microscopy, TEM). Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния, в качестве источника возбуждения использовалась линия  $\text{Ar}^+$ -лазера с длиной волны 514.5 nm. Использовался спектрометр T64000 (Horiba Jobin Yvon) в одинарной моде, спектральное разрешение было не хуже  $2\text{ cm}^{-1}$ . Чтобы избежать локального нагрева пленки, лазерный луч был расфокусирован, диаметр пятна составлял  $20\ \mu\text{m}$ , мощность излучения на поверхности образцов около 2 mW. Анализ состояний водорода в слоях проведен на основании данных FTIR-спектроскопии, полученных на спектрометре ФТ-801 (ООО НПФ „СИМЕКС“, Новосибирск) со спектральным разрешением  $4\text{ cm}^{-1}$ . ТЕМ-изображения получены на микроскопе JEM-2200FS.

На рис. 1 приведен спектр КРС исходной многослойной гетеронаноструктуры  $a\text{-Ge}/a\text{-Si:H}$ . В спектре присутствует широкий пик с максимумом  $\sim 480\text{ cm}^{-1}$ , обусловленный максимумом плотности колебательных состояний в аморфном кремнии [14], так называемый

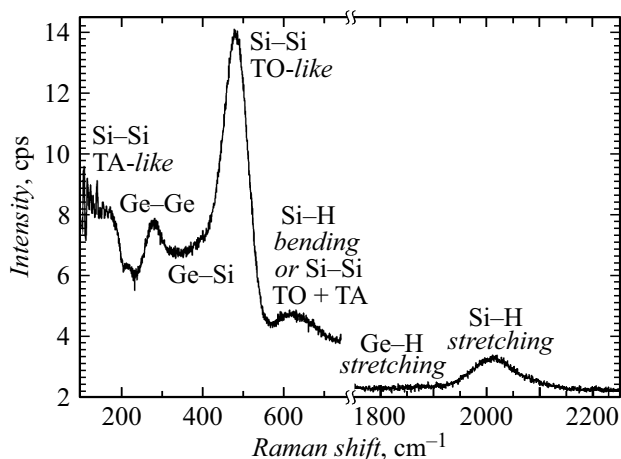


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света многослойной гетеронаноструктуры  $a$ -Ge/ $a$ -Si:H.

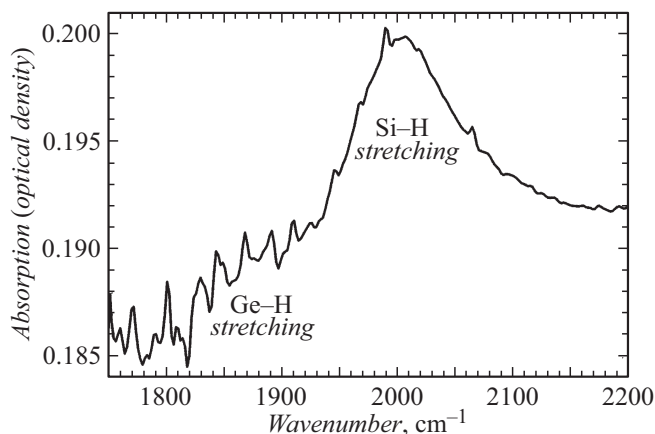


Рис. 2. FTIR-спектр многослойной гетеронаноструктуры  $a$ -Ge/ $a$ -Si:H.

ТО-пик, образованный колебаниями типа поперечных оптических мод — transverse optical (ТО). Наблюдаемый широкий пик с максимумом  $\sim 275 \text{ cm}^{-1}$  связан с максимумом плотности колебательных состояний в аморфном германии [15]. Частоты колебаний связей германий—кремний составляют  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  [16], однако особенностей в спектре с данной частотой практически не видно. По-видимому, концентрация таких связей мала, хотя они должны присутствовать на гетерограницах слоев германий—кремний. В районе  $620 \text{ cm}^{-1}$  проявляется слабый пик, который может быть обусловлен как двухфононным рассеянием на поперечных оптических и поперечных акустических модах (ТО + ТА), так и однофононным рассеянием на изгибных модах (bending) колебаний связей Si—H [17]. В спектре КРС также присутствует пик от валентных (stretching) колебаний связей Si—H [18].

Обратимся к валентным колебаниям связей Si—H и Ge—H в диапазоне частот  $1800\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$  (FTIR-спектры, рис. 2). Видно, что присутствует пик,

соответствующий колебаниям связей Si—H ( $2000 \text{ cm}^{-1}$ ), и слабое высокочастотное „плечо“, которое относится к колебаниям связей Si—H<sub>2</sub> ( $2100 \text{ cm}^{-1}$ ) [18]. Значит, водород в пленках содержится в основном в форме связей Si—H. Определенная исходя из отношения их интенсивностей к интенсивности пика Si—Si в данной структуре [19] концентрация водорода в слоях кремния составляет  $\sim 20 \text{ at.}\%$ . Известно, что частота пика валентных колебаний связей Ge—H составляет  $\sim 1890 \text{ cm}^{-1}$  [20]. Однако в этом диапазоне видна лишь небольшая особенность (на уровне шумов) в виде „плеча“. Это свидетельствует о том, что концентрация водорода в слоях германия не превышает  $1\text{--}2 \text{ at.}\%$ . Таким образом, данные FTIR (рис. 2) подтверждают данные КРС (рис. 1).

На рис. 3, *a, b* приведены ТЕМ-изображения многослойной гетеронаноструктуры  $a$ -Ge/ $a$ -Si:H в различных масштабах. На рис. 3, *a* с меньшим увеличением на фоне сплошных слоев наблюдаются нанокластеры, которые образованы в слоях германия. Обращает на себя внимание тот факт, что нанокластеры размещены в вертикальном направлении друг над другом, т.е. наблюдается их взаимное упорядочение в вертикальном направлении. Яркое выраженного упорядочения кластеров в слое в латеральной плоскости не наблюдается. Кластеры имеют разный диаметр. Наряду с крупными кластерами, отстоящими друг от друга на  $\sim 250 \text{ nm}$  (помечены на рисунке как 1 и 2), в слоях присутствуют более мелкие кластеры (помечены как 3 и 4). Однако можно обратить внимание на то, что диаметр кластеров увеличивается при переходе от нижнего слоя к верхнему. Так, если в нижнем слое внешний радиус изгиба кластера германия составляет  $\sim 50 \text{ nm}$ , то в верхнем слое он достигает  $\sim 100 \text{ nm}$ .

Первый осажденный слой кремния плоский, однородный по толщине. Второй и последующие слои кремния уже имеют разный рельеф и неоднородности в зависимости от размера кластеров германия. При этом они все накрывают имеющие куполообразную форму кластеры германия. Это ярко прослеживается на верхнем слое кремния (рис. 3, *b*).

Известно, что у кристаллического германия постоянная решетки на 4.2% больше, чем у кристаллического кремния, и это играет большую роль в механизмах роста германия на кремнии [2,12,13]. Так, установлено, что на начальной стадии формирования пленки Ge возникают двумерные островки высотой не более 1 nm. В квазиравновесных условиях роста островки разрастаются в латеральных направлениях, сохраняя постоянную высоту. При последующем росте на поверхности смачивающего слоя формируются пирамидальные островки, которые могут выступать в качестве напряженных затравок для управления пространственным расположением растущих нанокристаллов Ge с вертикальным совмещением в многослойных структурах Ge/Si. Наличие локальных неоднородностей в пленках аморфного кремния также приводит к формированию нановключений при осаждении германия [9]. В плоских слоях германия

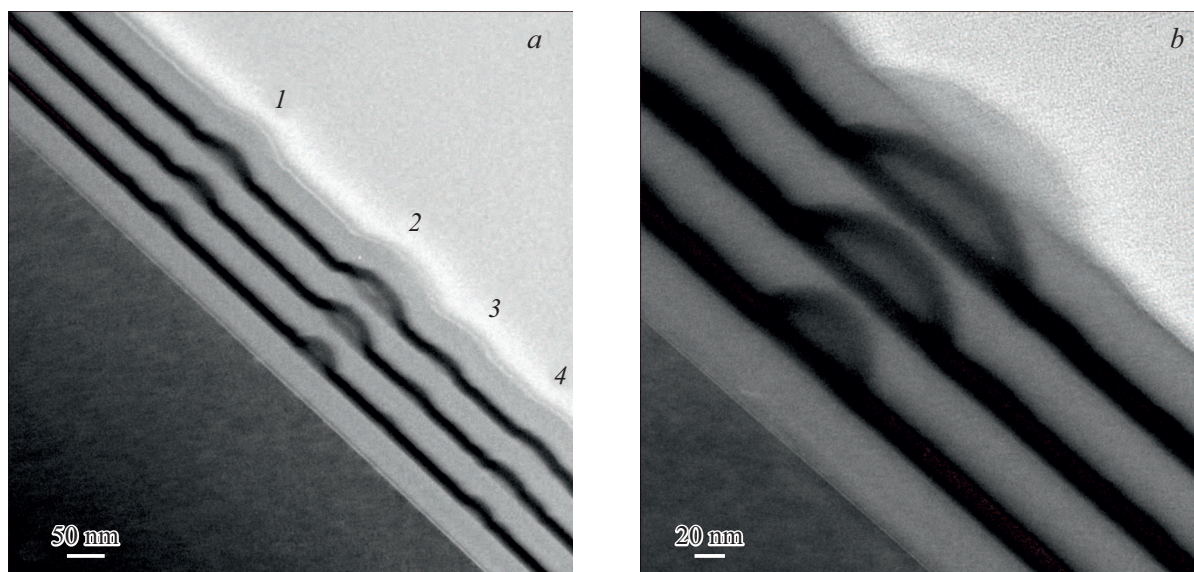


Рис. 3. ТЕМ-изображения многослойной гетеронаноструктуры  $a$ -Ge/ $a$ -Si:H.

могут присутствовать деформации сжатия, а в изогнутых слоях деформации неоднородны, при внешнем радиусе кривизны 50 nm и толщине слоя 15 nm (внутренний радиус 35 nm) неоднородность такова, что внешний слой германия уже не сжат, а растянут. При росте слоя кремния на такой поверхности энергия деформации должна влиять на рост: в области растянутого германия осаждение кремния невыгодно, поэтому наблюдается некоторое выравнивание рельефа. Германию же, наоборот, более выгодно осаждалась на область растянутого кремния. Вероятно, это и является основным фактором для взаимного упорядочения кластеров в вертикальном направлении. Требуется дальнейшее изучение, направленное на вариацию толщины осаждаемых слоев, с целью исследования возможности формирования многослойных структур со встроенными нанокластерами Ge в аморфной матрице Si с взаимным вертикальным упорядочением.

В многослойной гетеронаноструктуре  $a$ -Ge (15 nm)/ $a$ -Si:H (40 nm) обнаружено взаимное вертикальное упорядочение в расположении аморфных нанокластеров германия, формирование которых инициировано наличием островков нанометрового масштаба в первом слое германия. В последующих слоях германия формируются кластеры, высота и латеральные размеры которых растут от нижнего слоя к верхнему.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП „ВТАН“ НГУ за предоставление оборудования для регистрации спектров КРС и получения ТЕМ-изображений.

### Финансирование работы

Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (программа фундаментальных исследований ИФП СО РАН).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J. Liu, R. Camacho-Aguilera, J.T. Bessette, X. Sun, X. Wang, Y. Cai, L.C. Kimerling, J. Michel, *Thin Solid Films*, **520**, 3354 (2012). DOI: 10.1016/j.tsf.2011.10.121
- [2] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер, *ФТП*, **34** (11), 1281 (2000). <http://journals.ioffe.ru/articles/37278> [Пер. версия: 10.1134/1.1325416].
- [3] E.G. Barbagiovanni, D.J. Lockwood, P.J. Simpson, L.V. Goncharova, *Appl. Phys. Rev.*, **1**, 011302 (2014). DOI: 10.1063/1.4835095
- [4] Ж.В. Смагина, А.В. Новиков, М.В. Степихова, В.А. Зиновьев, Е.Е. Родякина, А.В. Ненашев, С.М. Сергеев, А.В. Перетокин, П.А. Кучинская, М.В. Шалеев, С.А. Гусев, А.В. Двуреченский, *ФТП*, **54** (8), 708 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.08.49639.9392 [Пер. версия: 10.1134/S1063782620080230].
- [5] О.Н. Горшков, В.Г. Шенгуров, С.А. Денисов, В.Ю. Чалков, И.Н. Антонов, А.В. Круглов, М.Е. Шенина, В.Е. Котомина, Д.О. Филатов, Д.А. Серов, *Письма в ЖТФ*, **46** (2), 44 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48953.18075 [Пер. версия: 10.1134/S106378502001023X].
- [6] Z. Liu, T. Zhou, L. Li, Y. Zuo, C. He, C. Li, C. Xue, B. Cheng, Q. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 082101 (2013). DOI: 10.1063/1.4818999

- [7] 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). DOI: 10.1002/pssc.201300362
- [8] Г.К. Кривякин, В.А. Володин, С.А. Кочубей, Г.Н. Камаев, A. Purkrt, Z. Remes, R. Fajgar, T.H. Stuchliková, J. Stuchlik, *ФТП*, **50** (7), 952 (2016).  
<http://journals.ioffe.ru/articles/43297>  
[Пер. версия: 10.1134/S1063782616070101].
- [9] 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** (10), 1420 (2017). DOI: 10.21883/FTP.2017.10.45024.8547  
[Пер. версия: 10.1134/S1063782617100128].
- [10] C. Li, J. Ni, X. Sun, X. Wang, Z. Li, H. Cai, J. Li, J. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 045108 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/aa4f93
- [11] В.А. Володин, Г.К. Кривякин, Г.Д. Ивлев, С.Л. Прокопьев, С.В. Гусакова, А.А. Попов, *ФТП*, **53** (3), 423 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.03.47298.8997  
[Пер. версия: 10.1134/S1063782619030217].
- [12] А.В. Ненашев, А.В. Двуреченский, *ЖЭТФ*, **118** (3), 570 (2000).  
<http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/index/r/118/3/p570?a=list>  
[Пер. версия: 10.1134/1.1320083].
- [13] Е.М. Труханов, С.А. Тийс, *Письма в ЖТФ*, **45** (22), 28 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.22.48645.17893  
[Пер. версия: 10.1134/S1063785019110282].
- [14] J.E. Smith, Jr., M.H. Brodsky, B.I. Crowder, M.I. Nathan, *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 642 (1971). DOI: 10.1103/PhysRevLett.26.642
- [15] M. Wihl, M. Cardona, J. Tauc, *J. Non-Cryst. Solids*, **8-10**, 172 (1972). DOI: 10.1016/0022-3093(72)90132-9
- [16] A.V. Kolobov, *J. Appl. Phys.*, **87**, 2926 (2000). DOI: 10.1063/1.372279
- [17] D.M. Zhigunov, G.N. Kamaev, P.K. Kashkarov, V.A. Volodin, *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 023101 (2018). DOI: 10.1063/1.5037008
- [18] M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo, *Phys. Rev. B*, **16**, 3556 (1977). DOI: 10.1103/PhysRevB.16.3556
- [19] V.A. Volodin, D.I. Koshelev, *J. Raman Spectr.*, **44**, 1760 (2013). DOI: 10.1002/jrs.4408
- [20] 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). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.155202