

УДК 539.216.2 + 539.23 + 535.37

## ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ОТОЖЖЕННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СИСТЕМ $\text{Ge}/\text{SiO}_2$ , СОДЕРЖАЩИХ НАНОКРИСТАЛЛЫ ГЕРМАНИЯ

© 2014 г. Д.А. Грачев, А.В. Ершов, Е.А. Суравегина, А.В. Нежданов, А.В. Пирогов, Д.А. Павлов

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

grachov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 24.09.2013

Методом электронно-лучевого испарения из отдельных источников осаждены многослойные нанопериодические системы  $a\text{-Ge}/\text{SiO}_2$ . Методами электронной микроскопии установлен фазовый переход  $a\text{-Ge}$ -слоев в слои с массивом нанокристаллов (НК) Ge под действием отжига. По спектрам ИК-пропускания, комбинационного рассеяния света установлены температуры образования НК 600–900°C. Обнаружена полоса люминесценции при комнатной температуре в диапазоне 450–600 нм.

*Ключевые слова:* нанокристаллы германия, многослойные нанопериодические системы, высокотемпературный отжиг.

### Введение

В настоящее время практически достигнут предел возможности повышения быстродействия за счет уменьшения размеров активных элементов чипа [1]. Назревает переход от кремниевой микроэлектроники к интегральной оптоэлектронике, когда в одном технологическом процессе наряду с электронными функциональными элементами выполняются оптоэлектронные элементы на основе кремния. Проблема заключается в низкой излучательной способности используемых непрямозонных материалов микроэлектроники: кремния и германия. С другой стороны, было показано [2], что наноразмерные кристаллические включения кремния проявляют интенсивную фотолюминесценцию при комнатной температуре в видимом и ближнем ИК-диапазонах. В результате, структуры с массивами нанокристаллов кремния (НК Si) в диэлектрике как комбинированный гетерогенный материал становятся одним из основных материалов для интегральной оптоэлектроники. Изучение оптических и структурных свойств НК Ge (или НК  $\text{GeSi}_x$ ) представляет интерес в связи с тем, что во многих технологических аспектах эти материалы можно использовать без принципиальных изменений стандартной кремниевой технологии. Существует несколько методов создания структур с нанокристаллами. В данной работе мы синтезировали ансамбли НК Ge в матрице  $\text{SiO}_2$  путем отжига аморфных многослойных нанопериодических структур (МНС)  $a\text{-Ge}/\text{SiO}_2$ . Вариация температуры отжига и толщин германиевых сло-

ев исходной структуры позволяет модифицировать размеры НК Ge и, соответственно, оптические свойства исследуемых структур.

### Экспериментальная часть

Аморфные многослойные нанопериодические структуры  $a\text{-Ge}/\text{SiO}_2$  были осаждены на подложке из кремния  $p$ -типа (КДБ-12) методом поочередного электронно-лучевого испарения соответствующих исходных материалов: германия (марки ГЭС-1) и плавленого кварца (С5-1) – из двух независимых источников. Напыление образцов осуществлялось на комбинированной вакуумной установке 2G11G2-ElBeam-OQ-03 (производства фирмы Torr Int, США) с безмасляной системой откачки и системой кварцевого контроля толщины. Давление остаточной атмосферы перед напылением не превышало  $2 \cdot 10^{-6}$  Торр, температура подложки поддерживалась равной  $200 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Толщина германиевых слоев МНС  $a\text{-Ge}/\text{SiO}_2$  варьировалась от образца к образцу в пределах 2–7 нм, тогда как толщина слоев  $\text{SiO}_2$  составляла в основном  $\sim 4$  нм. Во всех случаях первым на подложку наносился германиевый слой, затем слой оксида кремния, следующим – германия и т.д., покровным слоем был  $\text{SiO}_2$ . В таблице 1 приведены прогнозируемые (на основании предварительных тестовых экспериментов) толщины слоев полученных серий наноструктур. Обозначение серии, состоящее из пары чисел, отражает округленные до единиц нанометров толщины одной пары слоев  $a\text{-Ge}/\text{SiO}_2$ .

Таблица 1

Геометрические параметры исходных МНС  $a\text{-Ge/SiO}_2$ 

| № серии | Обозначение | Толщина Ge, нм | Толщина SiO <sub>2</sub> , нм | Число слоев |
|---------|-------------|----------------|-------------------------------|-------------|
| 1       | 7/4         | 7 ± 1          | 4 ± 1                         | 19          |
| 2       | 4/4         | 4 ± 1          | 4 ± 1                         | 19          |
| 3       | 2/4         | 2 ± 1          | 4 ± 1                         | 19          |
| 4       | 2/3         | 2 ± 1          | 3 ± 1                         | 21          |

Затем образцы разделялись на чипы, которые термически отжигались в атмосфере азота в течение часа в стандартной трубчатой печи. Каждый чип был отожжен при своей температуре в диапазоне 500–1000°C с шагом 100°C.

Картины поперечных сечений многослойных структур с характерной площадью 50×50 нм<sup>2</sup> были получены на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ВР ПЭМ) JEM-2100 F (JEOL, Япония). Для приготовления образцов, последующего анализа экспериментальных данных ВР ПЭМ применялись методики, рассматриваемые ранее для систем SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> [3].

Измерение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в диапазоне 400–600 см<sup>-1</sup> проводилось с помощью сканирующего конфокального спектрометра зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra. Для возбуждения использовался твердотельный лазер с длиной волны 474 нм и мощностью несфокусированного пучка ~ 1 мВт. Спектры ИК-пропускания снимались при комнатной температуре на спектрометре Varian 4100 Excalibur со спектральным разрешением 2 см<sup>-1</sup> по методике многократного накопления сигнала. Диапазон измерений составил 400–1400 см<sup>-1</sup>.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при комнатной температуре в диапазоне длин волн 350–900 нм при возбуждении импульсным (частота следования 26 Гц) азотным лазером (ИЛГИ-503) с длиной волны излучения 337 нм. Сигнал ФЛ детектировался с помощью ФЭУ-62 при использовании решетчатого монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems). Все измерения были выполнены в одинаковых условиях, с учетом спектральной чувствительности оптической схемы.

### Результаты и их обсуждение

Исследование структурно-морфологических свойств наноструктур Ge/SiO<sub>2</sub> на кремнии проводилось с помощью ВР ПЭМ для структур 4/4 до и после отжига при температуре 800°C. На рисунке 1 представлено ПЭМ-изображение по-

перечного среза МНС Ge/SiO<sub>2</sub> для этих двух случаев. Нижняя пара рисунков представляет собой увеличенные фрагменты (выделено штрихпунктиром) верхних рисунков. Светло-серый оттенок участков ПЭМ-изображений соответствует слоям SiO<sub>2</sub>, а более темный, контрастный оттенок – слоям германия. Нижний слой изображений рисунка 1 а и б – кремниевая кристаллическая подложка.

Обработка и анализ ПЭМ-изображений позволили определить среднюю толщину слоев Ge и SiO<sub>2</sub>, которые составили 3.6 ± 0.2 нм и 4.2 ± 0.2 нм для неотожженных структур и 3.7 ± 0.2 нм и 4.0 ± 0.2 нм для отожженных при 800°C соответственно. Эти данные находятся в хорошем согласии с прогнозируемыми данными (см. табл. 1). Отметим, что до отжига слои германия МНС  $a\text{-Ge/SiO}_2$ , как следует из рис. 1а, являются сплошными и в основном аморфными, хотя увеличенный фрагмент (рис. 1б) отражает наличие кристаллических включений. Как следует из рис. 1б, отжиг при 800°C приводит к полной кристаллизации слоев аморфного германия. При этом слой представляется как составленный, подобно поликристаллическому материалу, из нанокристаллов разной ориентации, разделенных границами двойникования. Подобная ситуация наблюдалась для МНС Si/SiO<sub>2</sub> с большим периодом [4].

Методами двумерного дискретного фурье-анализа фрагментов ПЭМ-изображений с НК проведены измерения межплоскостных расстояний для кристаллических областей, что представлено в таблице 2. Дополнительно указаны литературные значения межплоскостных расстояний для объемного германия с решеткой алмаза [5]. Видно, что все кристаллические нановключения – это НК Ge. Отметим, что калибровка экспериментальных значений проводилась относительно ненапряженной кремниевой подложки, межплоскостные расстояния для которой считались известными априорно, как это описано в [6].

На рисунке 2 представлено распределение НК Ge по размерам до и после отжига 800°C, полученное из результатов просвечивающей

Таблица 2

Межплоскостные расстояния НК

| <i>hkl</i> -индексы плоскостей | Ge [5], нм | До отжига, нм | Отжиг 800°C, нм |
|--------------------------------|------------|---------------|-----------------|
| 111                            | 0.327      | 0.33 ± 0.02   | 0.32 ± 0.02     |
| 200                            | –          | –             | 0.25 ± 0.02     |
| 220                            | 0.200      | 0.21 ± 0.01   | 0.20 ± 0.01     |
| 311                            | 0.171      | 0.18 ± 0.01   | 0.17 ± 0.01     |

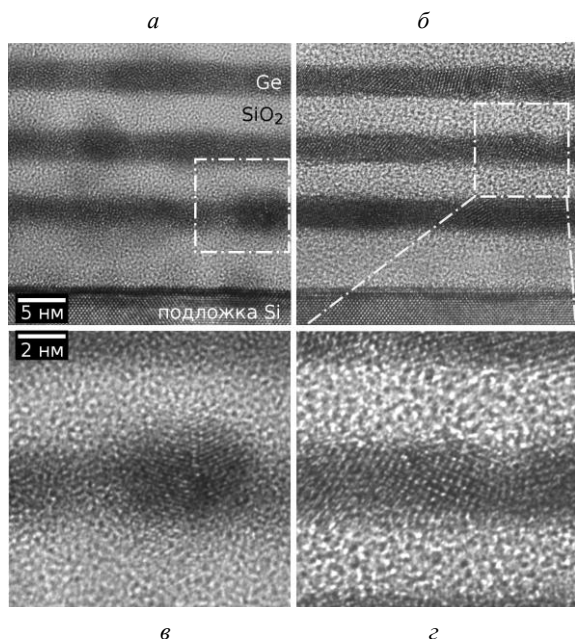


Рис. 1. ПЭМ-изображение поперечного среза МНС Ge/SiO<sub>2</sub> 4/4: а и в – до отжига, б и г – после отжига при 800°C

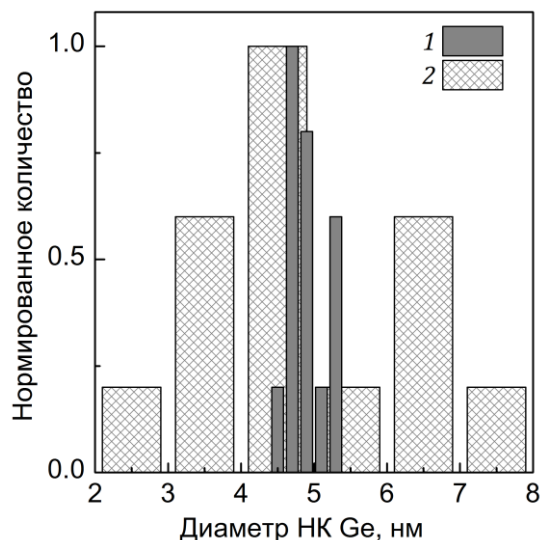


Рис. 2. Распределение НК Ge по размерам (эквивалентным диаметрам), полученное в результате статистической обработки ПЭМ-изображений поперечного среза МНС Ge/SiO<sub>2</sub> 4/4: 1 – до отжига, 2 – после отжига 800°C

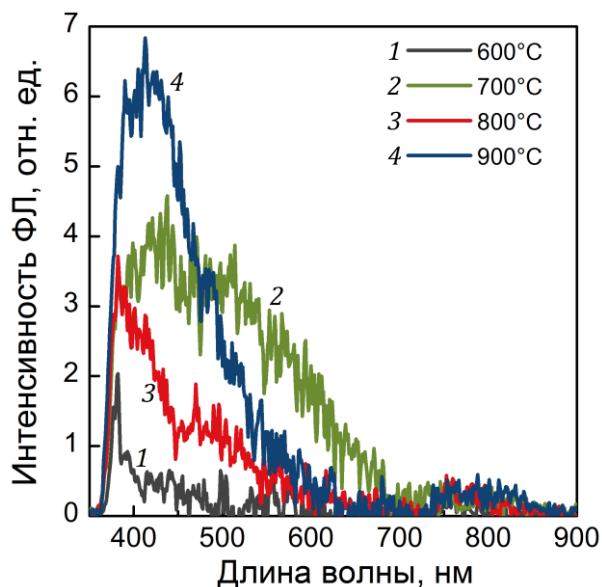


Рис. 3. Спектры ФЛ МНС Ge/SiO<sub>2</sub> 4/4 после отжига в диапазоне температур 600–900°C

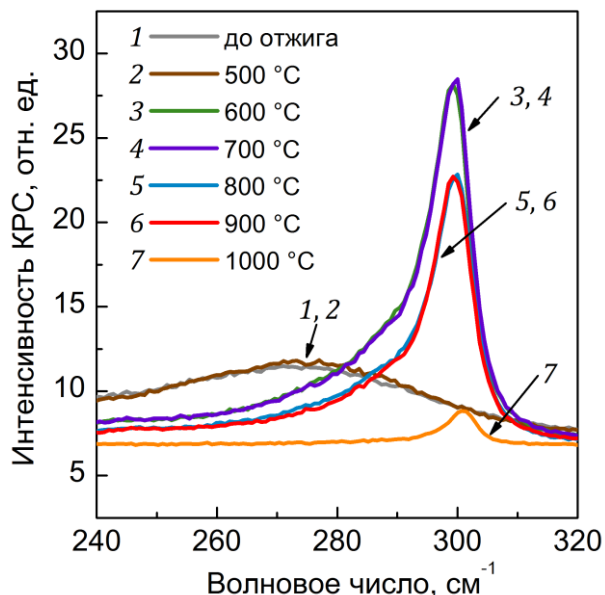


Рис. 4. Спектры КРС МНС Ge/SiO<sub>2</sub> 2/4 до отжига (1) и после отжига в диапазоне температур 500–1000°C (2–7)

электронной микроскопии путем статистической обработки ПЭМ-изображений (рис. 1), площадью 40×40 нм<sup>2</sup>. Близость среднего разме-

ра НК к исходной толщине германиевых слоев свидетельствует о том, что диэлектрические слои SiO<sub>2</sub> для использованного нами метода

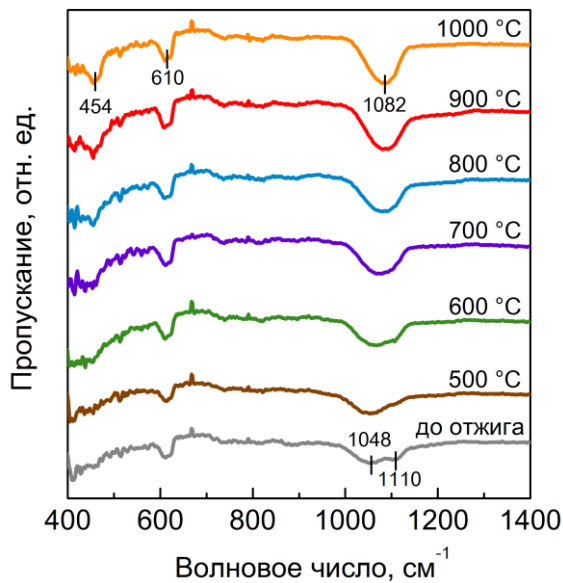


Рис. 5. Спектры ИК-пропускания МНС Ge/SiO<sub>2</sub> 2/4 до и после отжига в диапазоне температур 500–1000 °С

формирования МНС при высокотемпературном отжиге выступают в роли ограничителей роста размеров НК Ge. Возрастание дисперсии распределения после отжига может быть связано с несферичностью нановключений германия за счет диффузии германия в SiO<sub>2</sub> и возможным нарушением стехиометрии диоксида кремния.

Характерные спектры ФЛ для МНС Ge/SiO<sub>2</sub> 4/4, подвергнутых отжигу в диапазоне температур 600–900 °С, представлены на рисунке 3. На спектрах различимы две полосы ФЛ: 400–500 нм и 500–600 нм. Свечение в области 400–500 нм, по-видимому, вызвано дефектами в SiO<sub>2</sub>, как это неоднократно сообщалось (см., например, [7]). Интерес же представляет полоса с пиком при ~ 530 нм. В работе [8] предполагается, что ее наблюдение вызвано рекомбинацией электронов с дефектных уровней на поверхности НК Ge и дырок, локализованных внутри нанокристаллов. Однако данный вопрос нуждается в дальнейшем уточнении. В целом, можно сделать вывод, что для данной серии оптимальная температура отжига лежит вблизи 700 °С.

Структурно-фазовые модификации МНС Ge/SiO<sub>2</sub> под влиянием отжига в диапазоне температур 500–1000 °С были исследованы методом КРС. Характерные спектры интенсивности рамановского рассеяния для структур МНС Ge/SiO<sub>2</sub> 2/4 приведены на рисунке 4. Отжиг до 500 °С включительно не приводит к структурно-фазовому переходу германия, так как на спектрах КРС наблюдается широкий пик с максимумом при ~ 275 см<sup>-1</sup>, что свойственно аморфному германию [9]. Появление узкого и острого

пика при ~ 300 см<sup>-1</sup> при температурах отжига свыше 600 °С свидетельствует о кристаллизации германия [10]. Уменьшение интенсивности данного пика при повышении температуры отжига предположительно связано с уменьшением объема фазы германия за счет диффузии в слой SiO<sub>2</sub>.

На рисунке 5 представлены инфракрасные (ИК) спектры пропускания образцов серии МНС Ge/SiO<sub>2</sub> 2/4 на кремниевых подложках. В исследуемом диапазоне волновых чисел 400–1400 см<sup>-1</sup> отчетливо наблюдаются три полосы поглощения: 435–460 см<sup>-1</sup>, 600–620 см<sup>-1</sup>, 1000–1150 см<sup>-1</sup>. Первая из них связана с поперечными оптическими колебаниями качения Si–O–Si-групп в SiO<sub>2</sub> [3]. Средняя полоса (~ 610 см<sup>-1</sup>) соответствует колебаниям изгиба связи Ge–O–Ge [10]. Последняя вызвана колебаниями растяжения группы Si–O–Si [3], наблюдение «тонкой» структуры полосы при низких температурах отжига связано с возникающими асимметричными колебаниями Si–O–Si. Интенсивность поглощения трех данных полос возрастает при увеличении температуры отжига.

### Заключение

Показана возможность синтеза вертикально упорядоченных массивов нанокристаллов германия в диэлектрической матрице SiO<sub>2</sub> путем высокотемпературного отжига многослойной нанопериодической системы Ge/SiO<sub>2</sub>, полученной методами последовательного испарения в вакууме из отдельных источников Ge и плавленого кварца SiO<sub>2</sub>. Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено, что все нанокристаллы имеют решетку алмаза, выделенная их ориентация отсутствует. Средний размер нанокристаллов соответствовал исходной толщине аморфных слоев Ge. Также обнаружено формирование уединенных нанокристаллов Ge в структурах до отжига. Продемонстрирована фотолюминесценция в диапазоне длин волн 520–550 нм, связанная с нанокристаллами Ge. По спектрам фотолюминесценции, ИК-пропускания и комбинационного рассеяния света установлены процессы фазового перехода Ge и SiO<sub>2</sub> при термическом отжиге. Установлено, что оптимальная температура отжига составляет 700 °С.

Авторы выражают искреннюю признательность И.А. Карабановой и А.И. Белову за методическую помощь при выполнении экспериментов.

*Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»).*

*Список литературы*

1. Khriachtchev L. Silicon nanophotonics. Basic Principles, Present Status and Perspectives. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2009. 470 p.
2. Wang M., Anopchenko A., Marconi A., et al. // Physica E. 2009. V.41. P. 912–915.
3. Ершов А.В., Чугров И.А., Тетельбаум Д.И. и др. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. В. 4. С. 460–465.
4. Lockwood D.J., Lu Z.H., Baribeau J.-M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V.76. P. 539–541.

5. Горелик С.С. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. Справочно-расчетные таблицы и типовые рентгенограммы. М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черн. и цв. металлургии, 1963. 92 с.
6. Ершов А.В., Павлов Д.А., Грачев Д.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. В. 1. С. 44–48.
7. Kartopua G., Baylissa S.C., Karavanskii V.A. // J. of Luminescence. 2003. V. 101. P. 275–283.
8. Das S., Aluguri R., Manna S., et al. // Nanoscale Research Lett. 2012. V.7. P.143.
9. Zhang B., Shrestha S., Aliberti P., et al. // Proc. of SPIE. 2009. V. 7411. P. 741103-1.
10. Mestanza S.N.M., Doi I., Swart J.W., Frateschi N.C. // J. of Materials Science. 2007. V. 42. I. 18. P. 7757–7761.

**OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF ANNEALED MULTILAYERED NANOPERIODIC STRUCTURES Ge/SiO<sub>2</sub> CONTAINING GERMANIUM NANOCRYSTALS**

*D.A. Grachev, A.V. Ershov, E.A. Surovegina, A.V. Nezhdanov, A.V. Pirogov, D.A. Pavlov*

Multilayer nanoperiodic structures *a*-Ge/SiO<sub>2</sub> have been deposited by electron-beam evaporation from separate sources. A phase transition of *a*-Ge layers into Ge nanocrystal (NC) arrays under annealing conditions has been found by electron microscopy. NC formation temperatures 600 - 900 °C have been obtained by IR-transmission and Raman scattering. The luminescence band in the range of 450 - 600 nm at room temperature has been detected.

*Keywords:* germanium nanocrystals, multilayer nanoperiodic structures, high temperature annealing.

*References*

1. Khriachtchev L. Silicon nanophotonics. Basic Principles, Present Status and Perspectives. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2009. 470 p.
2. Wang M., Anopchenko A., Marconi A., et al. // Physica E. 2009. V.41. P. 912–915.
3. Ershov A.V., Chugrov I.A., Tetel'baum D.I. i dr. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. В. 4. С. 460–465.
4. Lockwood D.J., Lu Z.H., Baribeau J.-M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V.76. P. 539–541.
5. Gorelik S.S. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. Справочно-расчетные таблицы и типовые рентгенограммы. М.: Гос.

- nauch.-tehn. izd-vo lit. po chem. i cv. metallurgii, 1963. 92 с.
6. Ershov A.V., Pavlov D.A., Grachev D.A. i dr. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. В. 1. С. 44–48.
7. Kartopua G., Baylissa S.C., Karavanskii V.A. // J. of Luminescence. 2003. V. 101. P. 275–283.
8. Das S., Aluguri R., Manna S., et al. // Nanoscale Research Lett. 2012. V.7. P.143.
9. Zhang B., Shrestha S., Aliberti P., et al. // Proc. of SPIE. 2009. V. 7411. P. 741103-1.
10. Mestanza S.N.M., Doi I., Swart J.W., Frateschi N.C. // J. of Materials Science. 2007. V. 42. I. 18. P. 7757–7761.