

**ФОРМИРОВАНИЕ КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ GeSn**

Using transmission electron microscopy and Rutherford backscattering the formation of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  nanocrystals in SiGeSn/Si and GeSn/Si was investigated after the treatment in dry nitrogen or oxygen. The structures were deposited by molecular beam epitaxy on Si (001) wafers at 170 °C, followed by thermal treatment at 700÷1000 °C for 10÷180 min in dry nitrogen or oxygen. The  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  nanocrystals are of nanometer size and of lens-like or sphere-like faceted shape.

В настоящее время ведется интенсивный поиск новых прямозонных материалов, совместимых с кремниевой технологией, в частности, сплавов на основе полупроводников IV группы:  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ , и  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ . Установлено, что в определенных композиционных интервалах указанные сплавы имеют прямую запрещенную зону, обладают варизонностью при изменении состава и в некоторых случаях – высокой подвижностью свободных носителей заряда. Так, в теоретических работах [1, 2] показано, что сплавы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  обладают прямой запрещенной зоной при  $x < 0,15$ , в [3] с использованием метода измерения коэффициента поглощения ИК-излучения экспериментально подтверждено наличие прямой зоны для данных сплавов в интервале от 0,035 до 0,115. Кроме того, в [1–4] проводилось исследование зависимости ширины запрещенной зоны от композиционного состава сплавов. Было установлено [4], что увеличение  $x$  от 0,035 до 0,115 приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны в диапазоне 0,8÷0,35 эВ. В совокупности с прямой запрещенной зоной это позволяет считать указанные сплавы перспективными для разработки излучающих приборов с управляемой длиной волны в ближнем ИК-диапазоне.

Следует отметить, что предел равновесной растворимости Sn как в Ge, так и в Si не превышает соответственно  $\sim 10^{19}$  и  $5 \cdot 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup> [3, 5]. Как следствие, основной проблемой, связанной с выращиванием сплавов GeSn, является тенденция Sn к сегрегации из растущего слоя [4, 6, 7]. Для подавления эффекта сегрегации в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) слоев GeSn-сплавов необходимо поддерживать очень низкую температуру (около 100÷150 °C), что позволяет выращивать тонкие, упруго деформированные слои сплавов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ . В то же время только недеформированные (упруго релаксированные) слои могут иметь прямозонную структуру электронного спектра.

Как было установлено [8, 9], термическая обработка сплавов  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  в окисляющей среде приводит к формированию  $\text{SiO}_2$  и выталкиванию фракции Ge из оксидного слоя, что обусловлено большими различиями энтальпии формирования  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  и очень низким пределом равновесной растворимости Ge в  $\text{SiO}_2$ . Аналогичные причины характерны и для оксидирования сплавов  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ , в результате чего происходит сегрегационное выталкивание атомов Sn из слоя  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, можно предположить, что в процессе окисления сплавов SiGeSn атомы Ge и Sn будут сегрегировать и накапливаться на границе раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , что, в свою очередь, создаст неравновесные условия для формирования новых структурно-фазовых состояний сплавов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

В настоящей работе исследованы возможности формирования сплавов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  с использованием процессов сегрегации атомов Ge и Sn на границе раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  при оксидировании структур Si/SiGeSn/Si и Si/GeSn/Si.

**Методика эксперимента**

Исследовались пластины кремния со структурами Si/Si<sub>0,4</sub>Ge<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,1</sub>/Si (далее – структуры SiGeSn) и Si/Ge<sub>0,93</sub>Sn<sub>0,07</sub>/Si (далее – структуры GeSn). В качестве подложек для SiGeSn и GeSn использовались пластины кремния ориентации (001) *p*- и *n*-типов проводимости. Структуры создавались методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Сначала после десорбции  $\text{SiO}_2$  с поверхности пластин при 850 °C выращивался буферный слой Si толщиной 100 нм. Затем осаждался сплав Si<sub>0,4</sub>Ge<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,1</sub> толщиной 3 нм или сплав Ge<sub>0,93</sub>Sn<sub>0,07</sub> толщиной 1 нм. Температура подложки при осаждении выбиралась достаточно низкой (~170 °C), чтобы предотвратить сегрегацию Sn за пределы формируемого слоя уже в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии. Процесс МЛЭ завершался осаждением предохраняющего поверхностного слоя Si толщиной 20 нм. Скорость осаждения слоев составляла 0,2 нм/с и 0,022 нм/с при выращивании соответственно Si и сплавов Si<sub>0,4</sub>Ge<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,1</sub> (Ge<sub>0,93</sub>Sn<sub>0,07</sub>). Готовые пластины структур разрезались на образцы 10×10 мм<sup>2</sup>, которые затем термически отжигались в трубчатой печи при температуре 700÷1000 °C в течение 10÷180 мин в среде сухого азота или кислорода. Химический состав образцов и перераспределение элементов исследовались с помощью резерфордского обратного рассеяния (РОР) или РОР каналированных ионов (РОРКИ) с использованием ионов He<sup>+</sup> с

энергией 2,0 МэВ. Структурно-фазовый состав образцов изучался методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием прибора ЭМ-125, работающего при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для ПЭМ-исследований готовились как в виде планарных (параллельных поверхности – Р-ПЭМ), так и поперечных (перпендикулярных поверхности – Х-ПЭМ) сечений. Образцы препарировались для ПЭМ стандартными методами химико-динамического (Р-ПЭМ) или ионно-лучевого (Х-ПЭМ) травления.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 *a* представлены спектры РОРКИ, полученные от образца структуры SiGeSn непосредственно после выращивания (кривая 1), а также после дополнительной термообработки при 805 °С в течение 10 мин в атмосфере сухого азота (кривая 2). Первый спектр РОР содержит два узких пика в области каналов 460–500, которые соответствуют рассеянию на атомах Ge и Sn, содержащихся в скрытом слое SiGeSn толщиной 2,7 нм.

Дополнительная термообработка приводит к существенному уменьшению выхода РОР для обоих пиков, но по различным причинам. Так, из анализа спектров РОРКИ следует, что уменьшение пика от Ge связано с отжигом дефектов структуры и частично с образованием SiGe-сплава и его рекристаллизацией эпитаксиально подложке. Об этом свидетельствует и тот факт, что наряду с уменьшением выхода РОРКИ от атомов Ge происходит существенное снижение выхода деканализированных частиц от атомов кремния, локализованных в приповерхностных слоях (область каналов 420–450), и особенно в скрытом слое SiGeSn-сплава (каналы 420–435). Вместе с тем в области каналов 490–505 появляется новый пик, который, как показали результаты моделирования, обусловлен рассеянием ионов  $He^+$  на атомах Sn, находящихся на поверхности образца. Таким образом, из результатов РОР-измерений следует, что при термическом отжиге структур Si/SiGeSn/Si в инертной среде происходит сегрегационное разделение компонентов скрытого слоя SiGeSn-сплава, а именно большая часть атомов Sn диффундирует на поверхность, в то время как атомы Ge образуют сплав с Si, при этом происходит

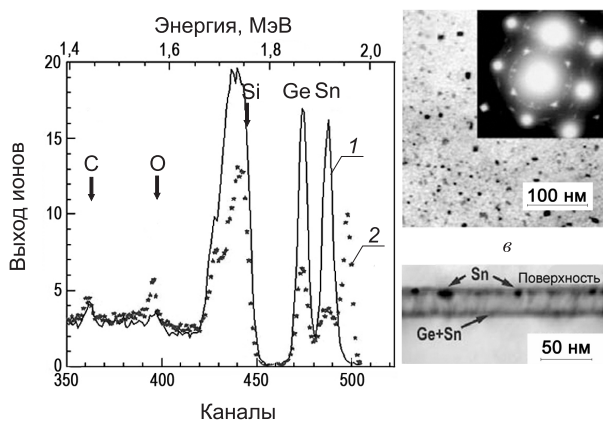


Рис. 1. Спектры РОРКИ (*a*), полученные от образцов структуры Si/SiGeSn/Si после выращивания (1) и последующей термообработки при 805 °С в течение 10 мин в атмосфере  $N_2$  (2); светлопольные ПЭМ-изображения структуры (*b*, *в*) и картина дифракции (вставка на *b*), полученные от образцов, отожженных при 805 °С в течение 10 мин в атмосфере  $N_2$

упорядочение кристаллической решетки и частичный отжиг дефектов структуры. Эти процессы заметны уже при достаточно низкой температуре отжига (менее 700 °С) и по мере ее роста существенно ускоряются.

Дополнительная информация о структурно-фазовых превращениях получена из ПЭМ-исследований. Типичные светлопольные микрофотографии структуры отожженного образца, полученные в планарном и поперечном сечениях, а также соответствующая картина микродифракции приведены на рис. 1 *b*, *в*. Установлено, что термообработка в температурном интервале 700–900 °С приводит к формированию кристаллических частиц размером 1–5 нм (700 °С), 3–10 нм (805 °С, см. рис. 1 *b*, *в*) и до 5–20 нм (925 °С). Как видно из Х-ПЭМ-изображений (см. рис. 1 *в*), частицы меньшего размера имеют форму, близкую к сферической, и расположены в слое первоначального сплава SiGeSn, тогда как большие по размеру частицы имеют преимущественно линзообразную форму и локализованы на поверхности образца. Из Х-ПЭМ-исследований в различных дифракционных условиях, а также из картины микродифракции (см. рис. 1 *b*, вставка) следует, что промежуточный слой содержит высокую плотность дефектов структуры – дислокаций, дислокационных петель, микродвойников и дефектов упаковки. Методами РОР и микродифракции также установлено, что частицы, расположенные на глубине, состоят из атомов Sn и Ge (т. е. являются сплавом  $Ge_{1-x}Sn_x$ ), тогда как поверхностные кристаллы – из атомов Sn.

Совершенно иной сценарий структурно-фазовых превращений и перераспределения атомов Ge и Sn имеет место при высокотемпературной термообработке образцов структуры Si/SiGeSn/Si в атмосфере сухого кислорода. Как следует из результатов сравнительных РОР-исследований (рис. 2 *a*), та-

кая термообработка приводит к одинаковому (как по величине, так и по направлению) смещению обоих пиков в область каналов 440–470. При этом амплитуда пиков несколько снижается при одновременном их уширении, так что общее количество атомов Ge и Sn в слое сохраняется. Сравнение экспериментальных и моделированных спектров РОР показало, что величина смещения пиков Ge и Sn хорошо коррелирует с толщиной окисленного кремния. Из анализа представленных экспериментальных результатов следует, что при термическом окислении структур Si/SiGeSn/Si происходит смещение концентрационных профилей Sn и Ge на глубину, соответствующую толщине окисленного слоя, т. е. сегрегационное отеснение примесей движущимся фронтом окисления.

Результаты элементного анализа структур хорошо коррелируют с данными ПЭМ-исследований. В частности, светлоскопические ПЭМ-изображения свидетельствуют о формировании преципитатов, размер которых составляет около  $5 \div 15$  нм и плотность –  $(5 \div 30) \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> (см. рис. 2 б). Однако, в отличие от термообработки в инертной среде, все преципитаты оказались локализованными в тонком слое между сформированным оксидом и Si-подложкой (см. рис. 2 з). Очевидно, что в состав преципитатов входят атомы как Ge, так и Sn. Имеется ряд аргументов в пользу того, что преципитаты являются сплавом GeSn. Во-первых, как это следует из спектров РОР, положение пиков соответствует одной и той же глубине локализации Ge и Sn. Во-вторых, на X-ПЭМ-изображениях не обнаружено иных дефектных образований кроме ярко выраженных точек темного контраста, которые по своей форме, размеру и интенсивности выглядят идентичными. Дополнительно к этому на ПЭМ-изображениях, полученных в условиях со слабыми дифракционными рефлексами (преобладание абсорбционного контраста не показано), преципитаты более контрастны по сравнению с окружающей их матрицей (более темные). Этот факт свидетельствует о том, что в состав преципитатов входят более тяжелые по сравнению с матрицей атомы. Наконец, как это рассчитано по данным Р-ПЭМ (см. рис. 2 б, в), общее количество атомов, входящих в преципитаты, хорошо коррелирует с количеством Ge и Sn в исходных образцах до термообработки.

В поперечном сечении (см. рис. 2 з) преципитаты имеют почти линзообразную форму; некоторые из них имеют ярко выраженное фасетирование и проникают в подложку (как ограненные алмазы в оправу). Верхняя часть преципитатов частично проникает в слой SiO<sub>2</sub> и имеет округлую форму. Эти особенности строения преципитатов по форме связаны, очевидно, с кристаллическим или аморфным строением Si-подложки и слоя SiO<sub>2</sub> соответственно. В планарном сечении (см. рис. 2 б) преципитаты имеют форму квадрата с гранями, расположенными вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$ . На соответствующих X-ПЭМ-изображениях вдоль направлений  $[110]$  преципитаты фасетированы преимущественно вдоль  $\{111\}$ -плоскостей. Однако у некоторых преципитатов более сглаженная, линзообразная форма поверхности раздела с матрицей.

Методом ПЭМ исследовалась эволюция нанокристаллов GeSn в зависимости от температуры и длительности окисления, а также от состава исходного скрытого слоя (Ge<sub>0,93</sub>Sn<sub>0,07</sub> или Si<sub>0,4</sub>Ge<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,1</sub>-структуры). Установлено, что размеры нанокристаллов GeSn возрастают, а их плотность снижается при увеличении как температуры (более сильная зависимость, рис. 3 а, б), так и длительности окисления (слабая зависимость). Эти закономерности могут быть интерпретированы в рамках теории вызревания Оствальда [10], согласно которой при диффузионном распаде пересыщенных твердых растворов происходит рост больших преципитатов за счет поглощения малых (капиталистический принцип).

Проведены сравнительные ПЭМ-исследования размеров и плотности нанокристаллов GeSn, сформированных в различных структурах в зависимости от их исходного композиционного состава. На рис. 3 в, г представлены гистограммы распределения нанокристаллов по размерам, построенные на

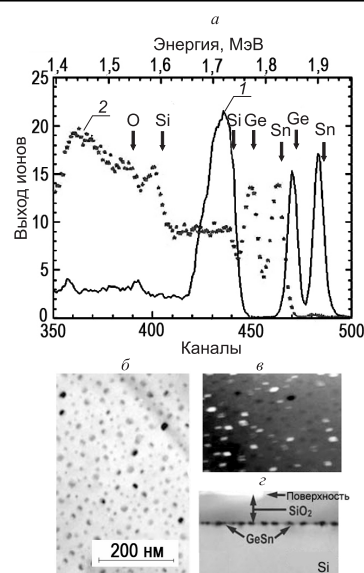


Рис. 2. Спектры РОРКИ (а), полученные от образцов структуры Si/SiGeSn/Si после выращивания (1) и последующей термообработки при 925 °С в течение 60 мин в окисляющей среде (2); светлоскопические (б, з) и темнопольные (в) ПЭМ-изображения структуры в планарной (б, в) и поперечной (з) геометриях, полученные от образцов, отожженных при 925 °С в течение 60 мин в атмосфере O<sub>2</sub>

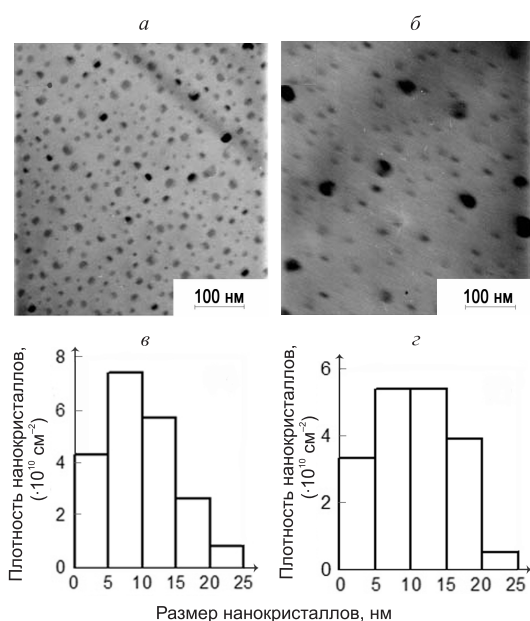


Рис. 3. Светлопольные Р-ПЭМ-микрофотографии структуры, полученные от образцов Si/Si<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.1</sub>/Si, после термообработки при 925 °С (а) или 950 °С (б) в течение 60 мин в атмосфере сухого кислорода; гистограммы распределения нанокристаллов GeSn по размерам в зависимости от исходного композиционного состава сплавов: (в) – исходная структура Si/Ge<sub>0.93</sub>Sn<sub>0.07</sub>/Si, (г) – исходная структура Si/Si<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.1</sub>/Si

МЛЭ и подвергнутых высокотемпературному отжигу в атмосфере сухого азота или кислорода. Преципитаты Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> имеют нанометровые размеры и линзообразную или сферическую фасетированную форму. При окислении структур Si/SiGeSn/Si формирование нанокристаллов Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> является результатом сегрегационного оттеснения атомов Sn и Ge движущейся границей раздела SiO<sub>2</sub>/Si с учетом механизма вызревания Оствальда. В зависимости от исходного состава структур, а также от режимов термического окисления средние размеры нанокристаллов GeSn варьируются от 5 до 20 нм при их поверхностной плотности около  $(4 \div 30) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Установлено, что композиционный состав нанокристаллов близок к Ge<sub>0.79</sub>Sn<sub>0.21</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ в рамках проекта T05-020, а также за счет гранта NATO СВР.EAP.CLG 982384.

1. He G., Atwater H.A. // Phys. Rev. Lett. 1997. 79. P. 1937.
2. Jenkins D.W., Dow J.D. // Phys. Rev. 1987. B 36. P. 7994.
3. Ragan R., Atwater H.A. // Appl. Phys. Lett. 2000. 77. P. 3418.
4. Ragan R., Min K.S., Atwater H.A. // Mat. Sci. Eng. 2001. 87. P. 204.
5. Swalin R. Thermodynamics of Solids. 2nd. New York, 1972. P. 141.
6. Gurdal O., Desjardins R., Carlsson J.R.A. et al. // J. Appl. Phys. 1998. 83. P. 162.
7. Wegscheider W., Olajos J., Menezigar U. et al. // J. Cryst. Growth. 1992. 123. P. 75.
8. Lim Y.S., Jeong J.S., Lee J.Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. 79. P. 3606.
9. Nakaharai S., Tezuka T., Sugiyama N. et al. // Ibid. 2003. 83. P. 3516.
10. Ostwald W. // Z. Phys. Chem. 1897. 22. P. 289.

Поступила в редакцию 27.12.07.

**Петр Иванович Гайдук** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники.

**Станислав Леонидович Прокопьев** – младший научный сотрудник кафедры физической электроники.

**Джон Лундсгаард Хансен** – магистр Института физики и астрономии Орхусского университета.

**Арне Нуландстед Ларсен** – доктор наук, профессор Института физики и астрономии Орхусского университета.

основании данных ПЭМ-исследований структур GeSn (см. рис. 3 в) и SiGeSn (см. рис. 3 з). Гистограммы содержат максимумы в области 5÷10 нм для структуры Si/Ge<sub>0.93</sub>Sn<sub>0.07</sub>/Si и 5÷15 нм для структуры Si/Si<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.1</sub>/Si. Кроме того, в случае структуры Si/Ge<sub>0.93</sub>Sn<sub>0.07</sub>/Si распределение нанокристаллов по размерам имеет более узкий профиль с преобладающей фракцией нанокристаллов меньшего размера над фракцией нанокристаллов большего размера. Как и в случае температурной зависимости, такое изменение профиля можно интерпретировать в рамках механизма Оствальда для вызревания преципитатов, согласно которому можно полагать, что структура Si/Si<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.1</sub>/Si в исходном состоянии имеет более высокую концентрацию атомов Sn, что улучшает возможности их объединения в более крупные нанокристаллы.

По результатам ПЭМ- и РОРКИ-исследований проведена оценка композиционного состава нанокристаллов, сформированных в структурах Si/Ge<sub>0.93</sub>Sn<sub>0.07</sub>/Si и Si/Si<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.1</sub>/Si после термического окисления. Установлено, что в предположении атомной плотности внутри преципитатов  $4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  химический состав преципитатов близок к формуле Ge<sub>0.79</sub>Sn<sub>0.21</sub>.

Сформированы кристаллические преципитаты Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> в слоях SiGeSn, выращенных с помощью