

УДК 537.311.33:621.38

А.Г. НОВИКОВ, Н.М. КАЗЮЧИЦ, П.И. ГАЙДУК

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОЕВ АНОДНО-ОКИСЛЕННОГО $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -СПЛАВА

In this work, a new approach has been proposed and developed to enhance luminescence efficiency using an anodic oxidation procedure of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy layers. The cathodoluminescence (CL) spectra consist of two principal strong bands whose peak energies are in red region ($\sim 1,9$ eV) and in a blue-violet region ($\sim 2,9$ eV), respectively. The following possible reasons for intensive CL are discussed: a) the Ge clusters incorporated in the oxide layer; b) defect-related luminescence.

В настоящее время все больше внимания уделяется перспективным для разработки новых приборов микро- и нанoeлектроники наноразмерным полупроводниковым структурам, в частности, широко исследуются нанокристаллы таких непрямозонных полупроводников, как Si и Ge. Использование нанокластеров указанных материалов открывает новые возможности в опто- и нанoeлектронике при сохранении совместимости с кремниевой микроэлектронной технологией. В последние несколько лет активно изучалась интенсивная люминесценция в видимом диапазоне пористого кремния [1], а также нанокристаллов Si и Ge [2, 3], сформированных различными методами. В случае нанокристаллов Ge большинство работ посвящено наноразмерным кластерам, внедренным в матрицу SiO_2 [3, 4, 9], в которой был получен высокий выход люминесценции в красной и сине-фиолетовой областях видимого диапазона.

Известно, что Ge бесконечно растворим в Si [7], но в то же время предел равновесной растворимости атомов Ge в слоях SiO_2 составляет менее 0,1 ат. % [4]. Принимая во внимание различие в энтальпии образования диоксидов Si и Ge, можно ожидать, что при термическом окислении сплавов SiGe происходит формирование чистого SiO_2 с концентрацией захваченного Ge вблизи предела равновесной растворимости. Остальная часть Ge отгесняется фронтом окисления и сегрегирует на границе раздела SiO_2/SiGe [8]. Напротив, анодное окисление (АО) в силу низкой (комнатной) температуры процесса приводит к полному захвату атомов Ge в слой SiO_2 , т. е. образуется пересыщенный твердый раствор $\text{SiO}_2(\text{Ge})$ [5, 6]. Естественно поэтому ожидать, что последующая равновесная термообработка приведет к выделению неравновесного Ge в преципитаты, которые при определенных условиях могут иметь нанометровые размеры.

В настоящей работе исследуются процессы формирования и распада пересыщенных слоев $\text{SiO}_2(\text{Ge})$ при анодном окислении и термообработке; изучается влияние различных режимов окисления, термообработки и облучения ионами He^+ на интенсивность катодолюминесценции.

Материал и методика

В работе были использованы структуры $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}/\text{Si}$, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках (001)-Si с помощью установки VG Semicon V80. Образцы подвергали анодному окислению при комнатной температуре и при постоянной плотности тока $0,2 \text{ mA/cm}^2$ до достижения разности потенциалов 25 В, что соответствовало толщине анодного окисла $\sim 30 \text{ nm}$. Их термообработка (ТО) проводилась при температуре 800°C в течение $30\div 120$ мин в атмосфере сухого O_2 . Дополнительно часть образцов облучалась ионами He^+ с энергией 2 МэВ до флюенсов $1,2 \cdot 10^{15}\div 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ в режиме неупругих потерь энергии, что может приводить к появлению дефектов радиационного типа.

Элементный состав исходных структур SiGe/Si и перераспределение Ge после анодного окисления и термообработок определяли из анализа спектров резерфордского обратного рассеяния (ROP) ионов He^+ (1,5 МэВ). Структурно-фазовое состояние образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной дифракции (ПЭД) на электронном микроскопе Philips CM-20 с ускоряющим напряжением до 200 кВ. Спектры катодолуминесценции (КЛ) регистрировали при температуре 80 К с использованием решеточного монохроматора МДР-23 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-100.

Результаты и их обсуждение

Структурно-фазовые превращения при окислении исходных образцов исследовали методами ПЭМ в режиме светлого и темного поля, а также просвечивающей электронной дифракции (ПЭД). На рис. 1 приведена светлопольная ПЭМ-микрофотография структуры после ТО, на которой видны темные пятна нанометровых ($3\div 5 \text{ nm}$) размеров, контрастирующие с серым фоном. Более темный по сравнению с фоном абсорбционный ПЭМ-контраст пятен указывает на то, что соответствующие им структурные образования являются преципитатами, включающими в свой состав более тяжелые по сравнению с окружающей матрицей атомы, а именно атомы Ge. Сравнительные исследования в режимах светлого и темного поля позволили сделать вывод, что данные преципитаты обладают кристаллической структурой. С помощью ПЭД установлено, что окружающая кластеры матрица имеет диффузную структуру дифракционных колец, характерную для аморфных материалов.

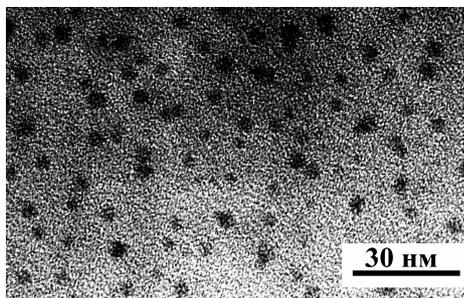


Рис. 1. Светлопольная ПЭМ-микрофотография, полученная от образца $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}/\text{Si}$ после анодного окисления и ТО при 800°C в течение 30 мин

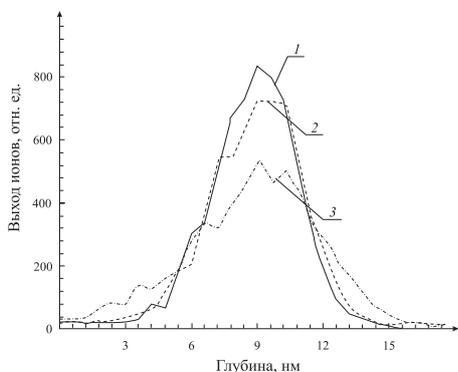


Рис. 2. Концентрационные профили Ge, полученные после обработки спектров ROP высокого разрешения в области локализации пика Ge от структур Si/SiGe после их выращивания (1), анодного окислирования (2), а также после ТО при 800°C , 30 мин (3)

Следует отметить, что плотность нанокристаллов и их размер зависят от условий ТО и последовательности анодного и термического окисления. Таким образом, из анализа результатов ПЭМ установлено, что после анодного и термического окисления структур $\text{Si}/\text{SiGe}/\text{Si}$ формируются нанокристаллы Ge со средним размером $3\div 5 \text{ nm}$ и плотностью $\sim (4\div 6) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, вкрапленные в матрицу аморфного SiO_2 .

С использованием метода ROP проведены исследования процессов пространственного перераспределения атомов Ge в структурах Si/SiO_2 после анодного окисления и термообработки. На рис. 2 представлены полученные после обработки соответствующих спектров ROP концентрационные профили распределения Ge, из сравнения которых следует, что в процессе АО не происходит существенного изменения как положения, так и формы концентрационного профиля Ge по глубине. Дополнительный термический отжиг слоя анодно-выращенного SiO_2 при температуре 800°C в течение 30 мин не приводит к видимому диффузионному перераспределению атомов Ge в слое SiO_2 .

Поскольку пространственное положение атомов Ge после окисления сохранилось, приготовление образцов для исследования методом КЛ проводилось в две стадии. На первой стадии анодное окисление структур $\text{Si}/\text{SiGe}/\text{Si}$ проводилось при комнатной температуре, что позволяло достигать достаточно полного захвата атомов Ge в слой SiO_2 , на второй стадии – при высокой температуре в потоке сухого O_2 . Вторая стадия была обусловлена необходимостью, во-первых, активации процесса терми-

ческого распада пересыщенного раствора $\text{SiO}_2(\text{Ge})$ и, во-вторых, улучшения структурного качества слоев путем формирования термического SiO_2 .

На рис. 3 представлены спектры КЛ многослойной структуры $\text{SiO}_2(\text{Ge})/\text{Si}$ после АО и последующего ТО. Для сравнения приведен спектр КЛ анодно-окисленного слоя пластины Si. Спектры КЛ содержат две основные полосы, находящиеся в красной (с максимумом около ~ 660 нм) и фиолетовой (~ 420 нм) областях оптического диапазона. Из сравнения этих спектров видно, что на интенсивность КЛ оказывает влияние как содержание в образцах Ge, так и термообработка. При наличии Ge в образцах в спектрах КЛ появляется полоса в фиолетовой области. Дополнительная ТО при 800°C сопровождается перераспределением интенсивностей полос КЛ: существенным усилением красной и подавлением фиолетовой.

Интенсивную КЛ анодно-окисленного кремния в диапазоне длин волн $640\div 700$ нм в работах [9, 10] связывают с наличием в SiO_2 «немостиговых» атомов кислорода. Полоса в области $400\div 480$ нм ассоциируется с кислородными моновакансиями и на образцах кремния после АО без Ge отсутствует. Полоса КЛ в диапазоне длин волн $400\div 480$ нм проявляется в слоях SiO_2 , содержащих Ge. Исследования таких слоев методом POP показали, что при АО происходит захват атомов Ge слоем анодного оксида. Равновесный предел растворимости Ge в SiO_2 составляет менее 0,1 ат. % [4], следовательно, такие слои являются пересыщенными и в них велика вероятность непосредственного взаимодействия атомов Ge между собой и образования так называемых кислородных моновакансий ($\text{O}\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv\text{O}$), с которыми связывают интенсивную фиолетовую люминесценцию [10–12]. Большая ширина этой полосы (~ 100 нм) во многом обусловлена тем, что при вводе в слой оксида избыточной концентрации Ge увеличивается общая концентрация кислородных дефектов, образование которых облегчается благодаря меньшей энергии связи Ge–O по сравнению со связью Si–O.

Увеличение интенсивности полосы КЛ в красной области после ТО соответствует данным ряда исследований (см., например, [11, 13, 14]), в которых излучательную рекомбинацию связывают как с наличием квантовых эффектов в точках Ge, окруженных высоким потенциальным барьером SiO_2 , так и с возможной рекомбинацией дырок из нанокластера Ge и электронов на дефектных уровнях, возникающих из-за наличия границы раздела нанокристалл /Ge/SiO₂ [12, 13]. Распад пересыщенных растворов $\text{SiO}_2(\text{Ge})$ при ТО лимитируется преимущественно диффузионными потоками атомов Ge к центрам преципитации. Эти закономерности подтверждаются данными ПЭМ-исследований (см. рис. 1), которые показали изменение фазового состояния Ge в образцах после АО и ТО, а именно формирование преципитатов нанометрового размера.

Представленные на рис. 4 спектры КЛ образцов после АО и облучения He^+ демонстрируют зависимость интенсивности КЛ, имеющую выраженный немонотонный характер, от дозы облучения. При малых дозах наблюдается одновременный рост интенсивности полос КЛ как в красной, так и в фиолетовой областях. Далее, интенсивность КЛ в области $400\div 480$ нм растет по мере увеличения дозы облучения и достигает максимума при $5\cdot 10^{15}$ см⁻². В последующем набор дозы до 10^{16} см⁻² приводит к уменьшению интенсивности красной полосы до уровня необлученного образца, а фиолетовой полосы – до уровня образца с наименьшей дозой облучения.

Известно, что ионное облучение модифицирует дефектно-примесную структуру и за счет выбивания атомов из узлов может привести к усилению и значительному уширению (из-за увеличения плот-

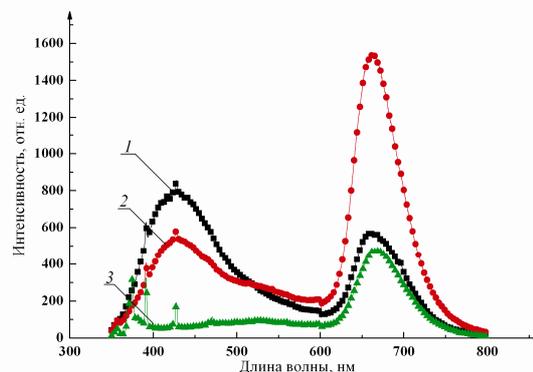


Рис. 3. Спектры КЛ, полученные от многослойной структуры $\text{SiO}_2(\text{Ge})/\text{Si}$:

1 – $\text{SiGe}+\text{AO}$, 2 – $\text{SiGe}+\text{AO}+\text{TO}$, 3 – $\text{Si}+\text{AO}$

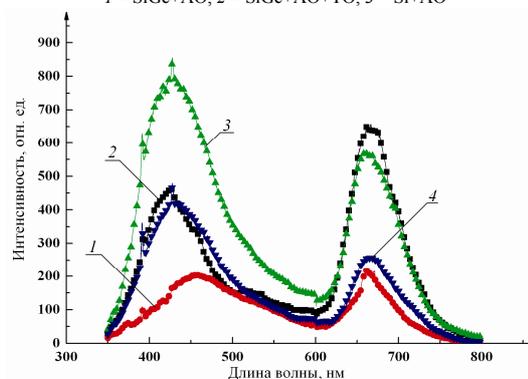


Рис. 4. Дозовая зависимость выхода КЛ от многослойных структур $\text{SiO}_2(\text{Ge})/\text{Si}$. После АО структуры облучались ионами He^+ с энергией 2 МэВ:

1 – АО без облучения He^+ , 2 – $1,2\cdot 10^{15}$ см⁻², 3 – $5\cdot 10^{15}$ см⁻², 4 – $2\cdot 10^{16}$ см⁻²

ности дефектов) всех полос КЛ, связанных с дефектами, а также может вызвать тушение КЛ при смещении атомов из своего первоначального положения. Учитывая, что такие дефекты, как германиевые кислородно-обедненные центры и «немостиковые» атомы кислорода, ответственны за КЛ в фиолетовой и красной областях соответственно, можно сделать вывод об их радиационной природе, что согласуется также с работами [13, 14]. Превышение порогового значения дозы приводит к гашению КЛ во всей области спектра, что, вероятно, связано с накоплением безызлучательных дефектов типа *E*-центров (трехкоординированный атом кремния $O_3\equiv Si$).

* * *

С использованием методов ПЭМ и РОР показано, что при анодном окислении слоев $Si_{0,5}Ge_{0,5}/Si$ происходит захват атомов Ge в слой анодного оксида, а последующая термообработка при 800 °С и длительностях до 120 мин приводит к формированию массива нанокристаллов Ge в матрице SiO_2 . Методами катодолюминесценции исследованы анодно- и термически окисленные SiGe-сплавы после облучения ионами He^+ (2 МэВ, $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Выявлена зависимость интенсивности полос КЛ и спектрального состава излучения от формирования структур $SiO_2/SiGe/Si$: типа и условий окисления, наличия и фазового состояния атомов Ge в слое SiO_2 . Установлено, что интенсивность полос КЛ существенно увеличивается при анодном окислении SiGe-сплавов по сравнению с анодно-окисленным кремнием. Используя облучение ионами He^+ , можно управлять интенсивностью и спектральным составом люминесценции слоев. Таким образом, исследованные структуры представляют интерес для разработки опто- и наноэлектронных устройств на основе совместимой с существующей кремниевой SiGe-технологии как за счет высокой интенсивности всех полос КЛ, так и за счет возможности управления интенсивностью и спектральным составом люминесценции.

1. Лейер А.Ф., Сафронов Л.Н., Качурин Г.А. // ФТП. 1999. Т. 33. Вып. 4.
2. Rebohle L., Borany J. von, Fröb H., Skorupa W. // Appl. Phys. 2000. Vol. B 71. P. 131.
3. Тыщенко И.Е., Реболе Л. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 7.
4. Fukuda H. et al. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. № 7. P. 3524.
5. Rappich J., Fussel W. // Micr. Rel. 2000. Vol. 40. P. 825.
6. Rappich J. // Solid-State Electr. 2001. Vol. 45. P. 1465.
7. Alferov Zh.I. // Rev. Modern Physics. 2001. Vol. 73. № 3. P. 767.
8. Tsutsu H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 64 (3). P. 297.
9. Kolobov A.V., Wei S.Q., Yan W.S. et al. // Phys. Rev. 2003. Vol. B 67.
10. Stevens Kalceff M.A., Phillips M.R. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. № 5. P. 3122.
11. Shklyayev A.A., Masakazu I. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 80. № 8. P. 1432.
- 12 Горшков О.Н., Дудин Ю.А. и др. // ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 12.
13. Качурин Г.А., Реболе Л., Тыщенко И.Е. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 1.
14. Lee W.S., Jeong J.Y. et al. // Appl. Surf. Sc. 2001. Vol. 169-170. P. 463.

Поступила в редакцию 17.01.08.

Андрей Геннадьевич Новиков – аспирант кафедры физической электроники. Научный руководитель – П.И. Гайдук.
Николай Михайлович Казюциц – заведующий НИЛ кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.
Петр Иванович Гайдук – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники.