*УДК 535.375.54*

# СДВИГ ПОЛОС В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЙ – ГЕРМАНИЙ, ОБРАБОТАННЫХ В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

***В. С. ВОЛОБУЕВ***[1)]***, А. В. ГИРО***[2)]

[1)]*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

***Аннотация.*** Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы пленки твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ ($0{,}006 \le x \le 0{,}5$), выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке с использованием переходного слоя, а затем подвергнутые обработке в водородной плазме и термообработке при 275 °C. Получены спектры комбинационного рассеяния света, записанные при комнатной температуре с помощью микрорамановского спектрометра с разрешением 0,8 $см^{-1}$. Обнаружено, что обработка в водородной плазме приводит к сдвигу полос Si — Si, Ge — Ge и Si — Ge в спектрах в сторону более низких частот. Показано, что данный эффект связан с тем, что в процессе плазменной обработки атомы водорода проникают в междоузлия кристаллической решетки и вызывают ее растяжение. Рассчитанные величины коррелируют со значениями параметров решетки, найденными прямым методом рентгеновской дифракции. Полосы Si — H, наблюдаемые в спектрах чистого кремния, невозможно четко выделить в спектрах твердых растворов кремний – германий. Полученные результаты означают, что релаксация упругих напряжений в рассматриваемом случае происходит за счет изменения как длины связей Si — Si, так и угла между ними.

***Ключевые слова:*** твердые растворы кремний – германий; водородная плазма; комбинационное рассеяние света.

# BANDS SHIFTING IN THE RAMAN SPECTRA OF SILICON – GERMANIUM SOLID SOLUTIONS TREATED IN HYDROGEN PLASMA

***V. S. VOLOBUEV***[a]***, A. V. GIRO***[b]

[a]*Belarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus*
[b]*Belarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
*Corresponding author: V. S. Volobuev (vlasname@mail.ru)*

***Abstract.*** Silicon – germanium solid solution films with different compositions, treated in hydrogen plasma and also heat-treated at 275 °C, were studied by Raman spectroscopy. It was found that treatment in hydrogen plasma leads to a shift of the Si — Si, Ge — Ge and Si — Ge bands in the Raman spectrum towards lower frequencies. The Si — H bands observed in the spectra of pure silicon are not observed in the spectra of silicon – germanium solid solutions.

***Keywords:*** silicon – germanium solid solutions; hydrogen plasma; Raman scattering.

**Образец цитирования:**
Волобуев ВС, Гиро АВ. Сдвиг полос в спектрах комбинационного рассеяния света твердых растворов кремний – германий, обработанных в водородной плазме. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024;2: 93–98.
EDN: DMJHCG

**For citation:**
Volobuev VS, Giro AV. Bands shifting in the Raman spectra of silicon – germanium solid solutions treated in hydrogen plasma. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:93–98. Russian.
EDN: DMJHCG

**Авторы:**
***Влас Сергеевич Волобуев*** – кандидат физико-математических наук, доцент; старший преподаватель кафедры физико-химических методов и обеспечения качества факультета технологии органических веществ.
***Алексей Владимирович Гиро*** – старший преподаватель кафедры физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета.

**Authors:**
***Vlas S. Volobuev***, PhD (physics and mathematics), docent; senior lecturer at the department of physical-chemical methods and quality assurance, faculty of organic substances technology.
*vlasname@mail.ru*
***Alexei V. Giro***, senior lecturer at the department of solid state physics and nanotechnologies, faculty of physics.
*giro@bsu.by*

CC BY NC

## Введение

Интерес к получению и исследованию пленок твердых растворов кремний – германий на подложках из кремния обусловлен возможностью применения данных структур для создания приборов микро- и оптоэлектроники на основе кремниевой технологии. Водород в кремнии и твердых растворах кремний – германий является важной технологической примесью, влияющей на оптические, электрические, структурные и другие свойства материала. Одним из способов контроля состава и структуры пленок твердых растворов служит метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), который был основным методом данного исследования. Цель настоящей работы заключалась в анализе влияния компонентного состава твердых растворов кремний – германий и их обработки в водородной плазме на структурные свойства исследуемых образцов.

## Материалы и методы исследования

В работе исследовались пленки твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ ($0{,}006 \le x \le 0{,}5$) толщиной 1–2 мкм, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке с использованием переходного слоя. Часть образцов были обработаны в высокочастотной (13,56 МГц, 50 Вт) водородной плазме при температуре 150 °С. Длительность обработки структур составляла до 10 ч. В качестве образца для сравнения дополнительно использовался кремний марки КДБ-10.

Спектры КРС записывались при комнатной температуре с помощью микрорамановского спектрометра Nanofinder High End (*LOTIS TII*, Беларусь – Япония). Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния при разрешении спектрометра 0,8 $см^{-1}$. Подводимая к образцу мощность была равна 2 мВт, а диаметр возбуждающего пучка составлял около 1 мкм. Применялось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм.

Параметр решетки ($a$) твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ определялся методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Ultima IV (*Rigaku*, Япония) с использованием излучения $CuK_\alpha$ ($\lambda = 0{,}154$ нм).

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС пленок твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$. На приведенных спектрах можно выделить пики, обусловленные колебаниями связей Ge—Ge (I) и Si—Si (III), а также пики, соответствующие различным конфигурациям связи Si—Ge (II) [1]. Спектры нормированы на максимум интенсивности пика III. Максимумы полос Si—Si и Ge—Ge в спектрах исходных образцов смещены в область более низких частот по сравнению с таковыми в спектрах чистого кремния и германия. Обработка образцов в водородной плазме также приводит к сдвигу полос в сторону более низких частот, тогда как термообработка при 250 °С не оказывает существенного влияния на положение полос. Данный эффект обусловлен тем, что в процессе плазменной обработки относительно небольшие атомы водорода проникают в междоузлия кристаллической решетки и вызывают ее растяжение (это можно проверить с использованием формулы Грюнайзена [2]). В то же время термообработка при 275 °С не влияет на состояние внедренного водорода и кристаллическую решетку.

Смещение максимумов полос в спектрах КРС в зависимости от содержания германия приведено на рис. 2. Как видно из рис. 2, частоты колебаний связи Si—Ge не зависят от концентрации компонентов твердого раствора. Вместе с тем частоты колебаний связи Si—Si линейно убывают с ростом содержания германия, что связано с растяжением связей Si—Si в кристаллической решетке. Также видно, что внедренный водород оказывает влияние на колебание всех рассматриваемых связей в кристаллической решетке вне зависимости от концентрации германия.

Механические напряжения растяжения связей Si—Si, вызванного присутствием в растворе атомов германия [3], вследствие ангармонизма приводят к снижению частоты колебаний. Увеличение параметра решетки (в нм), найденное на основе результатов измерений дифракции рентгеновских лучей, хорошо описывается выражением $a = 0{,}544 + 0{,}018x$.

Для расчета величины $a$ можно использовать соотношение Грюнайзена [1]

$$\frac{\nu^0_{Si-Si}}{\nu_{Si-Si}} = \frac{V}{V_0}\gamma_{Si},$$

где $\nu^0_{Si-Si}$ – частота колебаний связи Si—Si в недеформированной элементарной ячейке; $\nu_{Si-Si}$ – частота колебаний связи Si—Si в элементарной ячейке в твердом растворе; $V_0$ – объем недеформированной элементарной ячейки; $V$ – объем элементарной ячейки в твердом растворе; $\gamma_{Si}$ – параметр Грюнайзена.

Для кремния эти параметры имеют следующие значения: параметр решетки $a_{Si} = 0{,}543$ нм [4; 5], параметр Грюнайзена для связи Si—Si в диапазоне $0 < x < 0{,}3$ $\gamma_{Si} = 1{,}05$–$1{,}20$, $\nu^0_{Si-Si} = 520$ $см^{-1}$.

Таким образом, измерение частоты максимума полосы Si—Si позволяет определить состав твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$, используя вышеприведенные соотношения.

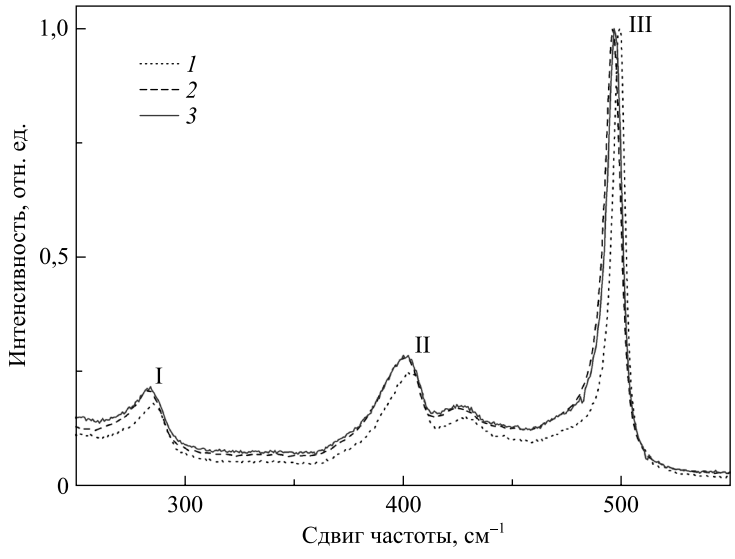


*Рис. 1.* Спектры КРС образцов твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ при $x = 0{,}3$
(*1* – исходные образцы; *2* – образцы после обработки в водородной плазме;
*3* – образцы после обработки в водородной плазме и термообработки при 275 °C в течение 20 мин)

*Fig. 1.* Raman spectra of samples of the $Si_{1-x}Ge_x$ solid solution at $x = 0.3$
(*1* – initial samples; *2* – samples after treatment in hydrogen plasma;
*3* – samples after treatment in hydrogen plasma and heat treatment at 275 °C for 20 min)

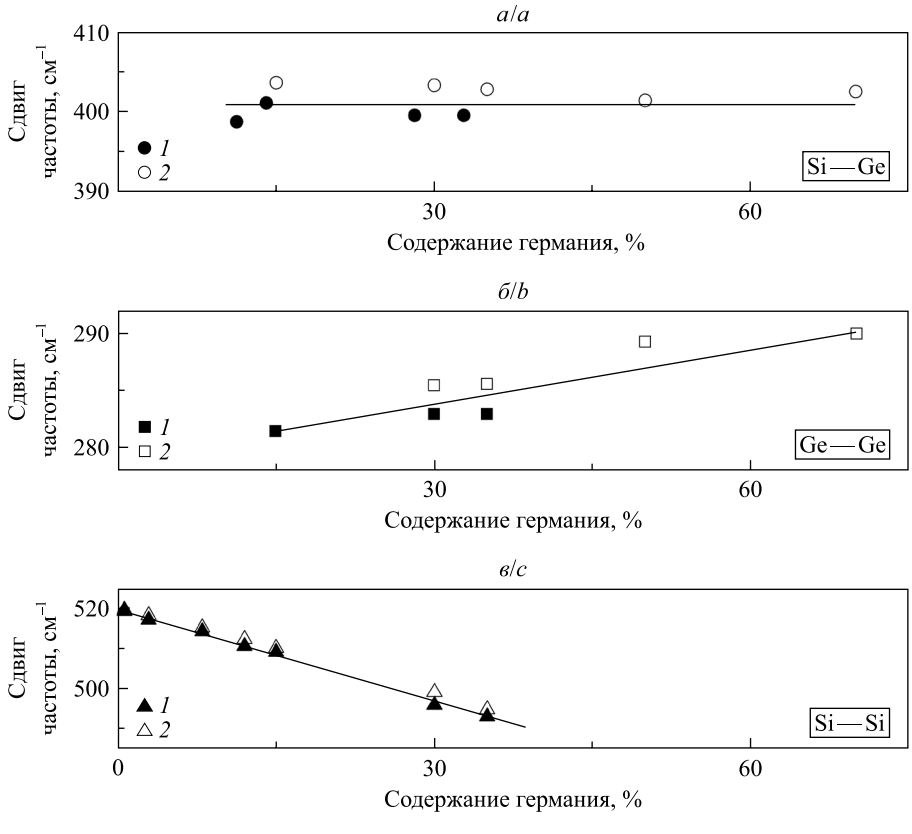


*Рис. 2.* Смещение максимумов полос в спектрах КРС
образцов твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ в зависимости от содержания германия
(*а* – колебание связи Si—Ge; *б* – колебание связи Ge—Ge; *в* – колебание связи Si—Si;
*1* – исходные образцы; *2* – образцы после обработки в водородной плазме)

*Fig. 2.* Shift of band maxima in the Raman spectra
of samples of the $Si_{1-x}Ge_x$ solid solution depending on the germanium content
(*a* – vibration of the Si—Ge bond; *b* – vibration of the Ge—Ge bond; *c* – vibration of the Si—Si bond;
*1* – initial samples; *2* – samples after treatment in hydrogen plasma)

На рис. 3 представлены спектры КРС кремния и твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ при $x = 0{,}006$. Видно, что в спектрах чистого кремния наблюдаются полосы, связанные с колебаниями связи Si—H [6], в то же время в спектрах твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ их нельзя четко выделить на уровне шума. В образцах с большим содержанием германия отмечается аналогичная картина. Можно предположить, что атомы германия в твердом растворе препятствуют образованию связей Si—H, однако данное предположение требует дальнейшего изучения.

На рис. 4 представлены спектры, демонстрирующие положение пика КРС твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ в зависимости от содержания германия.

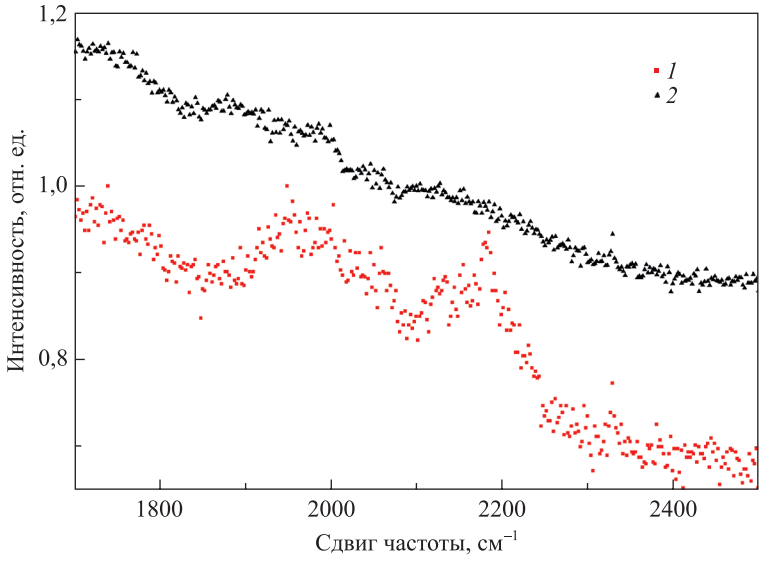


*Рис. 3.* Спектры КРС кремния (*1*) и твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ при $x = 0{,}006$ (*2*)

*Fig. 3.* Raman spectra of silicon (*1*) and the $Si_{1-x}Ge_x$ solid solution at $x = 0.006$ (*2*)

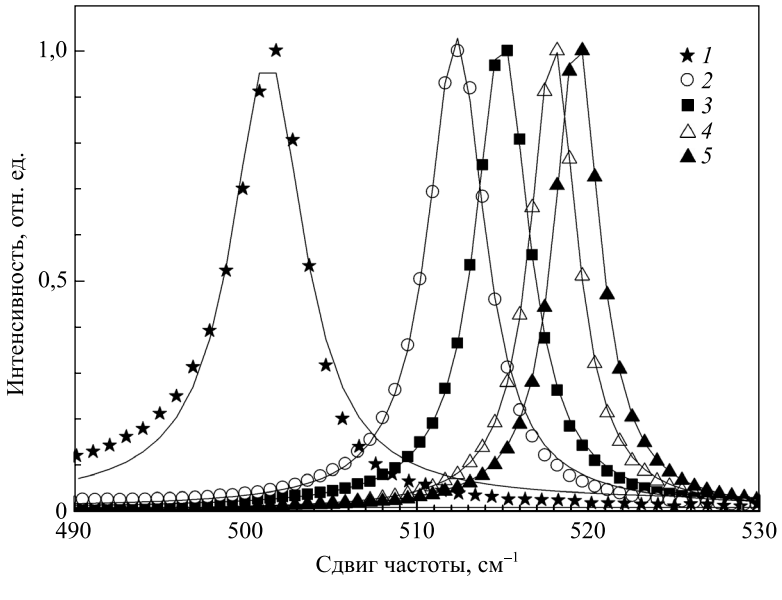


*Рис. 4.* Положение пика КРС твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ в зависимости от содержания германия (*1* – при $x = 0{,}3$; *2* – при $x = 0{,}12$; *3* – при $x = 0{,}08$; *4* – при $x = 0{,}029$; *5* – при $x = 0{,}006$). Сплошные линии соответствуют аппроксимации функцией Лоренца

*Fig. 4.* Position of the Raman peak of the $Si_{1-x}Ge_x$ solid solutions depending on the germanium content (*1* – at $x = 0.3$; *2* – at $x = 0.12$; *3* – at $x = 0.08$; *4* – at $x = 0.029$; *5* – at $x = 0.006$). Solid lines correspond to the approximation by the Lorentz function

Зависимость частоты наблюдаемого пика, обусловленного колебаниями связи Si — Si, от содержания германия может быть объяснена с помощью модели ангармонического кристалла за счет изменения длины связи между атомами при релаксации решетки в процессе образования твердого раствора. Действительно, в ангармоническом приближении возвращающая сила не подчиняется закону Гука, а нелинейно зависит от смещения [3]. В этом случае для определения параметра решетки из полученных данных можно использовать соотношение Грюнайзена. Результаты расчета приведены на рис. 5.

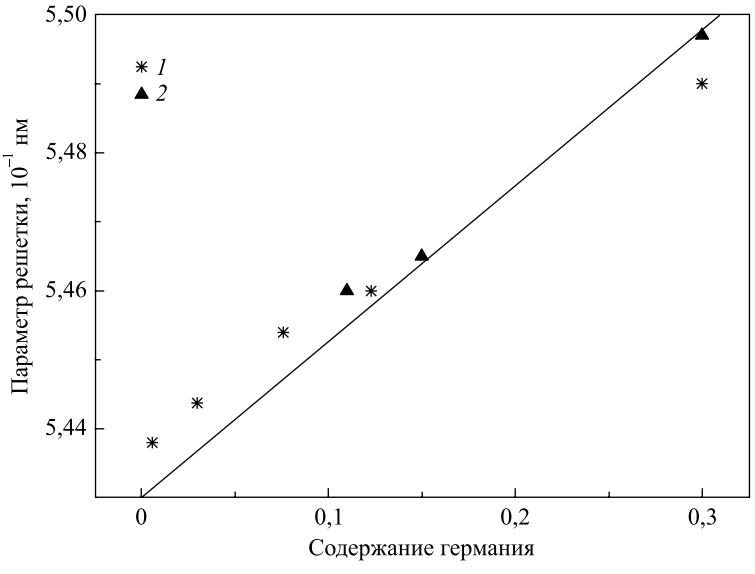


*Рис. 5.* Зависимость параметра решетки
твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ от содержания германия
(*1* – расчетные данные; *2* – результаты рентгенофазового анализа).
Сплошная линия соответствует зависимости Вегарда

*Fig. 5.* Dependence of the lattice parameter
of the $Si_{1-x}Ge_x$ solid solutions on the germanium content
(*1* – calculated data; *2* – results of X-ray diffraction analysis).
The solid line corresponds to the Vegard dependence

Вычисленные величины достаточно хорошо коррелируют со значениями параметров решетки, найденными прямым методом рентгеновской дифракции. На рис. 5 сплошной линией показана зависимость Вегарда [7], рассчитанная по формуле $a(x) = a_{Si} - (a_{Ge} - a_{Si})x$ и недостаточно хорошо описывающая экспериментальные данные. Известно [1; 4], что релаксированный твердый раствор $Si_{1-x}Ge_x$ является термодинамически стабильным случайным раствором. Полученные результаты означают, что релаксация упругих напряжений в нашем случае происходит за счет изменения как длины связей Si — Si (предел Вегарда [7]), так и угла между ними (предел Полинга).

## Заключение

Таким образом, показано, что обработка в водородной плазме приводит к сдвигу полос Si — Si, Ge — Ge и Si — Ge в спектрах КРС твердых растворов кремний – германий в сторону более низких частот, что может быть связано с влиянием на кристаллическую решетку внедренного водорода. Последующая термообработка при 275 °C не вызывает существенных изменений в спектрах КРС. Полосы Si — H, наблюдаемые в спектрах КРС чистого кремния, не могут быть четко выделены в спектрах твердых растворов кремний – германий.

## Библиографические ссылки

1. Гайслер ВА, Кузнецов ОА, Неизвестный ИГ, Орлов ЛК, Синюков МП, Талочкин АБ. Комбинационное рассеяние света на локальных колебаниях твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$. *Физика твердого тела.* 1989;31(11):292–297.

2. Васин АС, Вихрова ОВ, Василевский МИ. Расчет спектров комбинационного рассеяния света сплава $Si_{1-x}Ge_x$. *Вестник Нижегородского университета имени Н. И. Лобачевского.* 2011;5(1):62–68. EDN: PJFAAZ.

3. Ансельм АИ. *Введение в теорию полупроводников.* 2-е издание. Москва: Наука; 1978. 616 с.

4. Васин АС. Моделирование локальных структурных свойств твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ с использованием эмпирических потенциалов. *Вестник Нижегородского университета имени Н. И. Лобачевского.* 2010;5(2):371–375. EDN: NCBHQF.

5. Stein HJ, Hahn SK. Hydrogen introduction and hydrogen-enhanced thermal donor formation in silicon. *Journal of Applied Physics.* 1994;75(7):3477–3481. DOI: 10.1063/1.356109.

6. Leitch AWR, Weber J, Alex V. Formation of hydrogen molecules in crystalline silicon. *Materials Science and Engineering B.* 1999;58(1–2):6–12. DOI: 10.1016/S0921-5107(98)00265-7.

7. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik.* 1921;5(1):17–26. DOI: 10.1007/BF01349680.

## References

1. Gaisler VA, Kuznetsov OA, Neizvestnyi IG, Orlov LK, Sinyukov MP, Talochkin AB. [Raman light scattering from local vibrations in $Ge_{1-x}Si_x$ solid solutions]. *Fizika tverdogo tela.* 1989;31(11):292–297. Russian.

2. Vasin AS, Vikhrova OV, Vasilevskiy MI. Calculation of the Raman spectra of the $Si_{1-x}Ge_x$ alloy. *Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod.* 2011;5(1):62–68. Russian. EDN: PJFAAZ.

3. Ansel'm AI. *Vvedenie v teoriyu poluprovodnikov* [Introduction to semiconductor theory]. 2nd edition. Moscow: Nauka; 1978. 616 p. Russian.

4. Vasin AS. Simulation of local structural properties of $Si_{1-x}Ge_x$ alloy using empirical potentials. *Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod.* 2010;5(2):371–375. Russian. EDN: NCBHQF.

5. Stein HJ, Hahn SK. Hydrogen introduction and hydrogen-enhanced thermal donor formation in silicon. *Journal of Applied Physics.* 1994;75(7):3477–3481. DOI: 10.1063/1.356109.

6. Leitch AWR, Weber J, Alex V. Formation of hydrogen molecules in crystalline silicon. *Materials Science and Engineering B.* 1999;58(1–2):6–12. DOI: 10.1016/S0921-5107(98)00265-7.

7. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik.* 1921;5(1):17–26. DOI: 10.1007/BF01349680.

*Получена 28.02.2024 / исправлена 15.03.2024 / принята 19.03.2024.*
*Received 28.02.2024 / revised 15.03.2024 / accepted 19.03.2024.*