

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2019 г. Д. Л. Алфимова¹, Л. С. Лунин¹, *, М. Л. Лунина¹,
И. А. Сысоев², А. С. Пашенко¹, Э. М. Данилина¹

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

²Северо-Кавказский федеральный университет,
355009 Ставрополь, Россия

*E-mail: lunin_ls@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2018 г.

После доработки 23.06.2018 г.

Принята к публикации 23.06.2018 г.

Методом ионно-лучевого осаждения получены наногетероструктуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$. Структурные характеристики, морфология поверхности и химический состав выращенных гетероструктур исследованы с использованием методов спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской дифракции, сканирующей зондовой микроскопии, а также оже-спектроскопии. Показано, что содержание Ge в нанослоях $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в целом влияет на структурное совершенство и морфологию поверхности выращенного слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$. Наногетероструктуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ могут быть использованы в качестве дешевых искусственных подложек для высокоэффективных каскадных фотопреобразователей на основе соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$.

Ключевые слова: наногетероструктуры, ионно-лучевое осаждение, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.1134/S0207352819060039

ВВЕДЕНИЕ

Гетероструктуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ привлекают внимание исследователей и технологов своими свойствами, они совместимы с материалами, используемыми в кремниевой технологии [1]. Их применение открывает новые перспективы развития нанoeлектроники [2]. Интенсивно исследуются методы получения и свойства наногетероструктур Ge/Si и объемных кристаллов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [3–9]. Ширина запрещенной зоны таких кристаллов в зависимости от состава может варьироваться от 0.7 до 1.1 эВ, что позволяет использовать их в качестве светоизлучающих и фотоприемных устройств, работающих в спектральном диапазоне 0.5–1.8 мкм в волоконно-оптических линиях связи [2]. Особое внимание уделяют получению бездислокационных эпитаксиальных слоев германия на кремнии в качестве искусственных подложек германия для каскадных фотопреобразователей [10–12]. Однако рассогласование постоянных решеток ($\Delta a = 4.2\%$) при выращивании гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ приводит к значительной концентрации дислокаций несоответствия на границе раздела [9]. За последние годы были предприняты многочисленные попытки уменьшить плотность пронизывающих дислокаций [13]. Так, молеку-

лярно-лучевая [14] и газофазная эпитаксия из металлорганических соединений [15] стали классическими методами получения наногетероструктур. Наряду с ними развиваются альтернативные методы: магнетронное распыление, электронно-лучевое и ионно-лучевое осаждение. Ранее авторами была показана возможность получения нанокластеров Ge на Si и многослойных наноструктур Ge/Si методом ионно-лучевого осаждения [4, 7].

Цель настоящей работы заключалась в изучении особенностей ионно-лучевого осаждения наногетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ и исследовании их структурного совершенства, морфологии поверхности и химического состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанослои $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на подложках из кремния выращивали в установке ионно-лучевого осаждения, сконструированной на базе стандартной роторной камеры с двухуровневой вакуумной системой и источников ионов “КЛАН-53М”. Вакуум в роторной камере создавали с помощью турбомолекулярного насоса с криогенной ловушкой. Первоначальное давление составляло 10^{-8} Па, при работе ионных пучков вакуум был не хуже

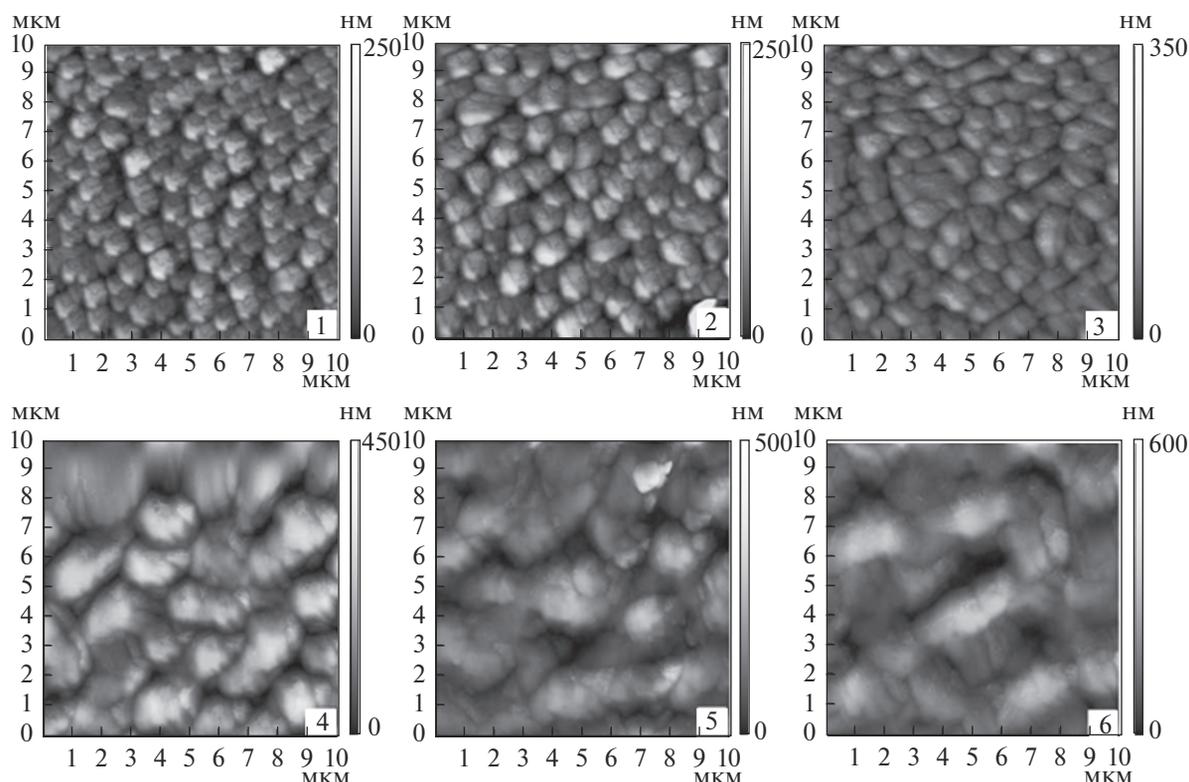


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности наноструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ № 1–6. Область сканирования 10×10 мкм.

10^{-6} Па. В методе ионно-лучевого осаждения направленный поток частиц ростового вещества формировался в процессе распыления монокристаллических подложек $\text{Ge}(100)$ и $\text{Si}(100)$ ионами Ar^+ с энергией 200–300 эВ. Начало нанесения материала на подложку и его завершение регулировали с помощью молибденового стоп-крана, вводимого в область между мишенью и подложкой кремния. Германиевые и кремниевые мишени закрепляли в подвижном молибденовом держателе револьверного типа.

Подложками служили пластины кремния (100) с разориентацией менее 0.5° . Для удаления оксидов кремния, углеводородов и адсорбированных паров воды с целью получения атомарно-чистой поверхности использовали следующую методику очистки подложек. Подложки кремния обезжиривали, естественный оксид снимали в плавиковой кислоте, а на поверхности кремния химическим способом создавали пассивирующий слой двуокиси кремния толщиной 2–3 нм. После сушки подложку помещали в ростовую камеру. Нагрев подложки с защищенным оксидом в ростовой камере при 800°C в течение 10 мин приводил к восстановлению SiO_2 до монооксида кремния, который десорбировался с поверхности. Атомы углерода десорбировались на начальном этапе нагрева без образования карбидных частиц, являющихся центрами структурных дефектов. На подготовленные подложки $\text{Si}(100)$ при температурах

450 и 550°C методом ионно-лучевого осаждения на кремний наносили слои $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ толщиной 20–800 нм.

Морфологию поверхности наногетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(100)$ исследовали в растровом электронном микроскопе Quanta 200 и вакуумном атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver HV в полуконтактном режиме при температуре 20°C и остаточном давлении в рабочих камерах микроскопов не ниже 10^{-3} Па. Состав выращенных наногетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(100)$ анализировали на спектрометре Varian Raman. Методом масс-спектрокопии вторичных нейтральных частиц были получены концентрационные профили нанослоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, выращенных на подложках $\text{Si}(100)$.

Несоответствие параметров решеток подложки и слоя и кристаллическое совершенство наногетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(100)$ оценивали методом рентгеновской дифракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В гетеросистеме $\text{GeSi}-\text{Si}(100)$ при увеличении эффективной толщины ϕ наносимого слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ наблюдались эволюционные структурные переходы. Процесс массопереноса при ионно-лучевом осаждении включает три этапа: выбивание атомов мишени (Si , Ge) бомбардирующими ионами; трансфер атома от мишени к подложке;

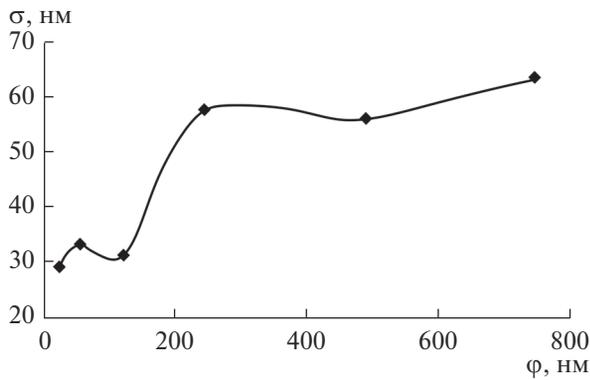


Рис. 2. Зависимость параметра шероховатости σ от эффективной толщины ϕ слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

появление адатомов на подложке. В связи с тем, что в гетеросистеме $\text{GeSi}-\text{Si}$ на начальных стадиях формировалась не пленка, а нанокластеры различной формы, параметр ϕ является весьма условным и определяется как произведение скорости роста $V = V_{\text{Ge}} + V_{\text{Si}}$ на время процесса ионно-лучевого осаждения τ :

$$\phi = V\tau. \quad (1)$$

Напыление слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ происходило при суммарном, соответствующем эффективной скорости роста $V \approx 8$ нм/мин потоке Ge и Si. Скорость каждого компонента рассчитывали так: $V_{\text{Ge}} = v x$ для германия и $V_{\text{Si}} = v(1-x)$ для кремния.

В экспериментах при неизменной скорости процесса v варьировался параметр ϕ . В процессе осаждения $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на подложку Si наблюдалось несколько этапов формирования островковых кластеров: hut, dom, superdome, возникновение которых зависит от эффективной толщины. Увеличение эффективной толщины кристаллизующего слоя привело к эволюционной трансформации hut-нанокластеров в dome- и superdome-наноструктуры (рис. 1). Последней стадией

эволюции структуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на Si является образование пластически деформированной пленки с дислокациями несоответствия на границе раздела с подложкой.

Результаты анализа АСМ-сканов показали, что вследствие рассогласования параметров решеток материалов Ge и Si (~4%) на поверхности полученных слоев наблюдается развитый рельеф. Шероховатость поверхности σ нелинейно зависит от эффективной толщины слоя (рис. 2) и концентрации в пленках (табл. 1). Наблюдается резкое ее увеличение в интервале между значениями $\phi_3 = 125$ и $\phi_4 = 250$ нм.

При эффективной толщине 125 нм и выше 250 нм прослеживается плавное увеличение параметра σ , что можно объяснить преимущественным проявлением эффекта пластической релаксации, т.е. увеличивается число дислокаций несоответствия. При изменении эффективной толщины от 0 до 25 нм реализуется механизм упругой релаксации. С увеличением концентрации германия в эпитаксиальных слоях увеличивается рассогласование параметров решеток подложки Si и слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

Эпитаксиальный слой $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ постепенно упруго релаксирует. Степень релаксации пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ можно оценить с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) — быстрым и неразрушающим бесконтактным методом, который не требует предварительной подготовки образца и обеспечивает высокую степень глубины и пространственного разрешения.

Анализ положения пика Ge—Ge относительно частоты $\nu = 291 \text{ см}^{-1}$, соответствующей квазиаморфному слою ($\rho = 0\%$) [16], и частоты $\nu = 301 \text{ см}^{-1}$, соответствующей монокристаллическому германию ($\rho = 100\%$) [17] в спектре КР образца (рис. 3), позволяет судить о степени релаксации ρ пленки. Погрешность при ее определении составляет (в среднем) 10% [18]. Положения пиков Ge—Ge указаны на рис. 3 в левой ко-

Таблица 1. Статистика 3D-островков для полученных образцов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$

Образец №	Время осаждения, t , мин	Эффективная толщина слоя, ϕ , нм	Средняя высота, h , нм	Средний латеральный размер, d , нм	Шероховатость, σ , нм	Среднее расстояние между островками, s , нм	Концентрация Ge, x , ат. доли
1	3	25	131	750	29.1	5	0.1
2	7	60	144.6	950	33.4	27	0.2
3	15	125	163.8	1100	31.4	42	0.3
4	30	250	271	1400	57	50	0.4
5	60	500	278	1700	56	85	0.5
6	90	750	330	2000	63.4	90	0.6

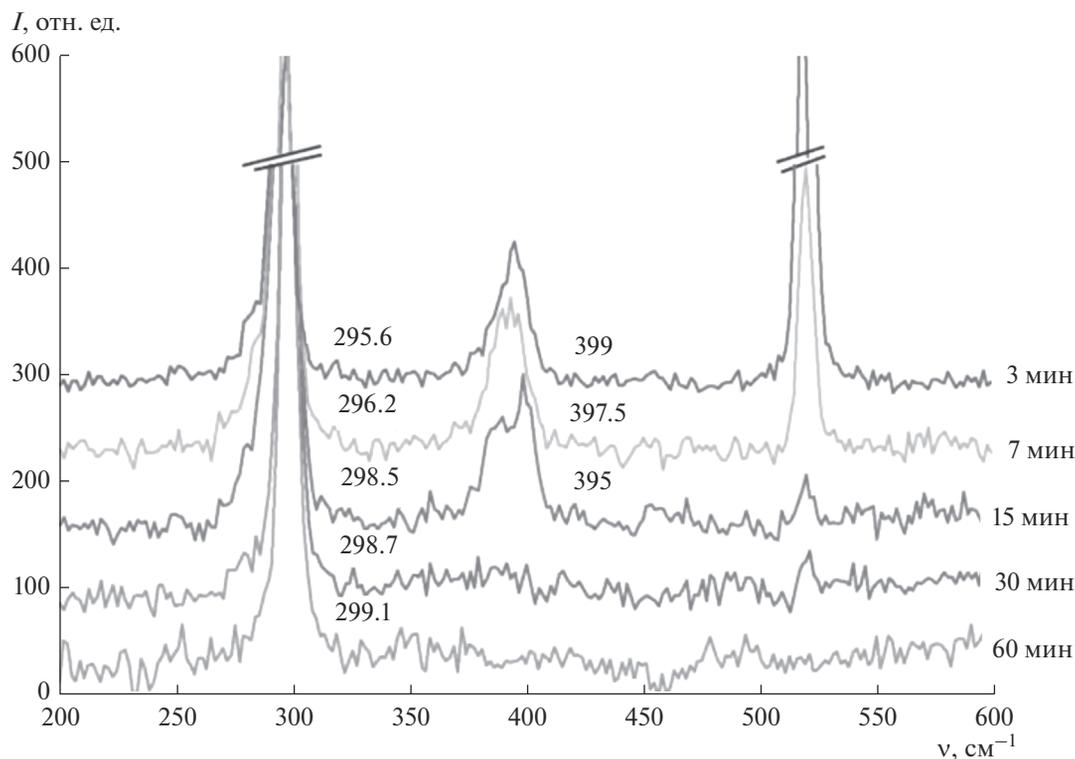


Рис. 3. Спектры КРС (514.5 нм) для образцов пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(100)$.

лонке. Видно, что с ростом эффективной толщины слоя положение пика Ge–Ge смещается в сторону больших значений. Это подтверждает предположение о том, что слой германия в процессе роста постепенно упруго релаксирует. Если принять зависимость ρ от положения пика Ge–Ge линейной, то график $\rho(\varphi)$ будет иметь вид, который показан на рис. 4. Можно заметить, что до толщины 125 нм слой активно релаксирует, причем на начальных стадиях роста при проявлении механизма упругой релаксации процесс снятия механических напряжений идет интенсивнее.

На рис. 3 приведены спектры КРС полученных образцов. Пик на частотах 295–300 cm^{-1} соответствует связи Ge–Ge. Он присутствует в спектрах всех образцов, указывая на наличие слоя германия. Пик, соответствующий связи Si–Si, расположен на частоте $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, однако в спектре образца 5 ($t = 60$ мин) он не проявляется. Следовательно, в этом образце минимальная толщина пленки германия больше, чем глубина проникновения лазерного луча. Также в первых трех спектрах ($t = 3, 7, 15$ мин) присутствует пик в диапазоне частот 390–410 cm^{-1} . Это говорит о наличии связи Si–Ge. В последних двух спектрах этот пик отсутствует. Таким образом, глубины проникновения лазерного луча в этих случаях недостаточно, чтобы обнаружить гетерограницу Ge–Si. Для образца 4 ($t = 30$ мин) можно также заключить, что взаимодиффузия материала подложки и

осаждаемого слоя незначительна, так как гетерограница (связь Ge–Si) не детектирована прибором, в то время как подложку (связь Si–Si) прибор еще определяет.

Анализируя морфологию поверхности и спектр КРС образца 4 ($t = 30$ мин), можно определить глубину проникновения лазерного луча с длиной волны $\lambda = 514.5$ нм. Так как при большей эффективной толщине слоя германия ($t = 60$ мин) пик, соответствующий связи Si–Si, не проявляется, то можно предположить, что толщина области между островками Ge в образце 4 (минимальная

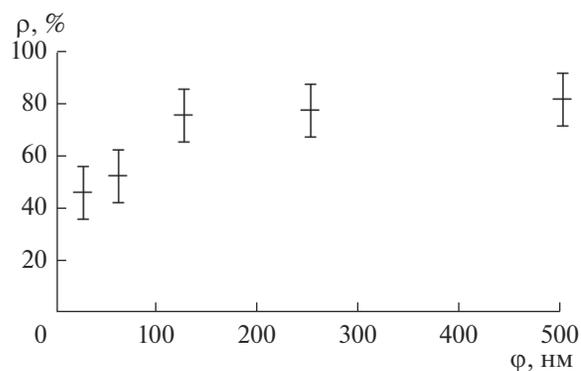


Рис. 4. Зависимость релаксации от эффективной толщины слоя $\rho(\varphi)$.

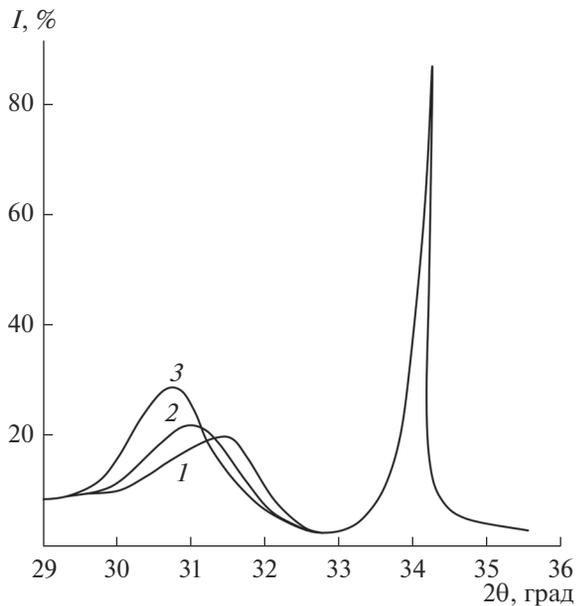


Рис. 5. Кривые дифракционного отражения для наногетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на подложке $\text{Si}(100)$, x : 1 – 0.3; 2 – 0.4; 3 – 0.5.

толщина гетерослоя) и является глубиной проникновения лазерного луча ($\lambda = 514.5$ нм). Она составляет приблизительно 50 нм.

На рис. 5 показаны кривые дифракционного отражения гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ для различных концентраций германия. Интенсивность пиков германия возрастает с увеличением x и смещается от основного пика Si в сторону увеличения углового расстояния $\Delta\theta$. Состав эпитаксиальных слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ можно определить по угловому расстоянию $\Delta\theta$ между положениями пиков дифракционного отражения [9]. Однако таким методом можно определить основной элемент Ge на поверхности, причем упругие напряжения, существующие в гетероструктурах, сказываются на точности определения концентрации германия. Для более точного измерения химического состава в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ использовали метод рентгеновской спектроскопии. На рис. 6 приведены профили распределения химического состава в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ по толщине эпитаксиального слоя, исследованные с помощью оже-спектрометра ЭСО-3 [19].

На поверхности гетероструктуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, выращенной при $T = 550^\circ\text{C}$, кроме углеродных и кислородных загрязнений присутствует Ge и Si. До глубины 400 нм концентрация Ge (кривая 2) и Si (кривая 1) остается практически постоянной, после 400 нм концентрация германия уменьшается с глубиной, а кремния возрастает. По всей толщине структуры наблюдается кислород O (кривая 3) и углерод C (кривая 4), причем это не адсорбированные элементы. Форма пиков и характеристи-

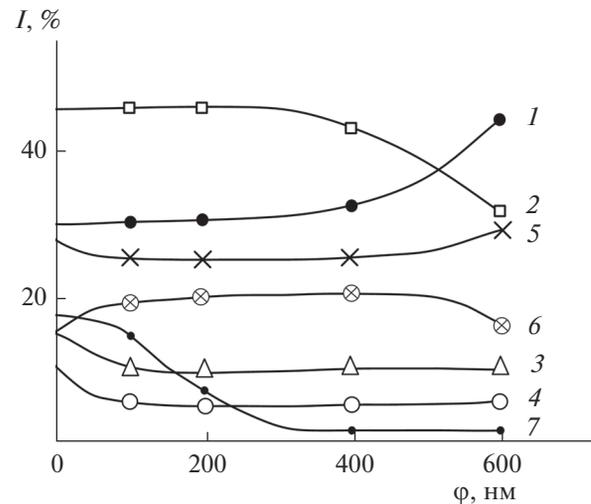


Рис. 6. Профиль распределения элементов по глубине эпитаксиального слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ при $T = 550^\circ\text{C}$: 1 – Si, 2 – Ge, 3 – O, 4 – C; при $T = 540^\circ\text{C}$: 5 – Si, 6 – Ge, 7 – O.

ческие значения энергии свидетельствуют о присутствии в образце оксидных и карбидных соединений. Аналогичное поведение Ge (кривая 6) и Si (кривая 5) наблюдается в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, выращенных при 450°C . Концентрация углерода оказалась за пределами чувствительности метода, а кислорода – на порядок меньше, чем в первом случае. Исследования гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с помощью рентгеновского микроанализатора (рис. 7) показали высокую однородность распределения Ge и хорошее соответствие стехиометрического состава пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

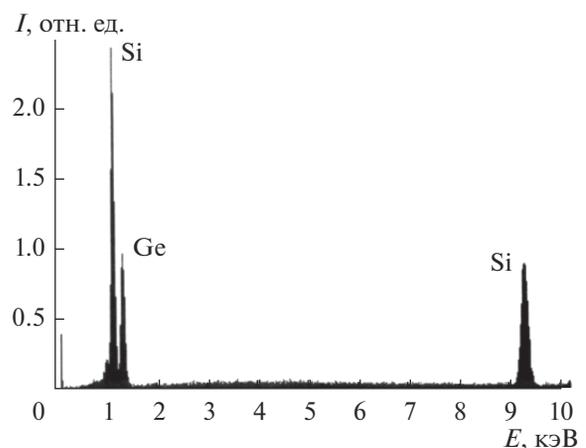


Рис. 7. Состав наногетероструктуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, полученной при $T = 550^\circ\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования процесса роста наногетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ и структурных характеристик показали возможность получения совершенных гетероструктур с заданной концентрацией германия и управляемой толщиной. Использование двух ионных пучков позволило получить равномерные пленки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ толщиной от 5 до 500 нм, шероховатость которых нелинейно зависит от эффективной толщины и состава. Резкое увеличение шероховатости наблюдается при толщине слоев от 125 нм и концентрации германия $x > 0.5$. Также показано, что при достижении некоторого критического значения эффективной толщины 125 нм начинает резко усиливаться влияние упругой релаксации гетерослоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на формирование эпитаксиальных структур. Преобладание упругих релаксаций наблюдается вплоть до $h = 250$ нм. До значений $h = 125$ нм основную роль в формировании слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ играет пластическая релаксация.

Исследование распределения содержания германия в эпитаксиальных слоях $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ по толщине и поверхности показали относительно высокую однородность и хорошее соответствие стехиометрического состава пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

Можно заключить, что полученные наногетероструктуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ могут быть использованы в качестве дешевых искусственных подложек для высокоэффективных каскадных фотопреобразователей на основе соединений $A^{III}B^V$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-19-01676).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ismail K., Nelson S.F., Chu J.O., Meyerson B.S.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. № 5. P. 660.
2. *Чеботарев С.Н., Лунина М.Л., Алфимова Д.Л.* Наноструктуры $A^{IV}B^{IV}$ и $A^{III}B^V$ для устройств оптоэлектроники. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2014. 275 с.

3. *Пчеляков О.П., Болховитянов Ю.Б., Двуреченский А.В. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. № 11. С. 1281.
4. *Лунин Л.С., Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Болобанова Л.Н.* // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 5. С. 517.
5. *Лунин Л.С., Сысоев И.А., Бавижев М.Д. и др.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 3. С. 501.
6. *Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунин Л.С., Ирха В.А.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 16. С. 30.
7. *Лунин Л.С., Чеботарев С.Н., Пащенко А.С.* // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 5. С. 457.
8. *Пащенко А.С., Чеботарев С.Н., Лунин Л.С., Ирха В.А.* // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 4. С. 553.
9. *Сизов Ф.Ф., Козырев Ю.Н., Кладько В.П. и др.* // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 37. № 8. С. 922.
10. *Luque A.L., Andrejev V.M.* Concentrator Photovoltaic. Berlin–Heidelberg: Springer, 2007. 345 p.
11. *Андреев В.М., Грилихес В.А., Румянцев В.Д.* Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. Л.: Наука, 1989. 310 с.
12. *Емельянов Е.А., Василенко А.П., Лошкарев И.Д.* // Автономная энергетика: технический прогресс и экономика. 2014. № 34. С. 3.
13. *Chen H., Guo L.W., Cui Q.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 2. P. 1167.
14. *Hermann M.A., Sitter H.* Molecular Bean Epitaxy. Berlin–Heidelberg: Springer, 1996. 638 p.
15. *Молдавская Л.Д., Востоков Н.В., Гапонова Д.М. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 82. № 1. С. 101.
16. *Dana A., Agan S., Tokay S. et al.* // Phys. Status Sol. C. 2007. V. 4. № 2. P. 288.
17. *Tripathi S., Brajpuria R., Sharma A., Chaudhari S.M.* // J. Electron Spectr. Related Phenomena. 2006. V. 151. № 3. P. 165.
18. *Володин В.А., Ефремов М.Д., Дерябин А.С., Соколов Л.В.* // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 11. С. 1349.
19. *Благин А.В., Валухов Д.П., Лунин Л.С.* // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 8. С. 903.

Investigation of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ Nanoheterostructures Grown by Ion-Beam Deposition

D. L. Alfimova, L. S. Lunin, M. L. Lunina, I. A. Sysoev, A. S. Pashchenko, E. M. Danilina

Nanoheterostructures $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ were obtained by the ion-beam deposition method. Crystal structure, surface morphology, and chemical composition were investigated by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning probe microscopy, and Auger electron spectroscopy. The germanium content was shown to affect the structural perfection and surface morphology of the grown $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ layer. These $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ nanoheterostructures can be used as cheap synthetic substrates for high efficiency cascade solar cells based on $A^{III}B^V$ compounds.

Keywords: nanoheterostructures, ion-beam deposition, Raman spectroscopy, X-ray diffraction.