

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ GeSn ПЛІВОК З ВИСОКИМ ВМІСТОМ Sn

**Юхимчук В.О.^{1*}, Мазур Н.В.¹, Тарасов Г.Г.¹, Капуш О.А.¹, Сабов Т.М.¹, Корчовий А.А.,
Литвин П.М.¹, Гудименко О.Й.¹, Косуля О.В.¹, Дубіковський О.В.¹, Дмитрук І.М.²**

¹*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України*

²*Інститут фізики НАН України*

[*v.yukhmchuk@gmail.com](mailto:v.yukhmchuk@gmail.com)

На сьогодні понад 90% електронних приладів, що виробляються у світі, базуються на добре розвинутій та дешевій Si технології [1], яка згідно з прогнозами буде домінувати ще багато років. Водночас Si має суттєвий недолік, а саме, він є непрямозонним напівпровідником, що не дозволяє використовувати його в ролі ефективного випромінювача світла. Пошук фундаментальних та технологічних рішень, які б дозволили реалізувати прямозонні структури на основі Si, триває вже давно. В останні 10 років інтенсивно досліджуються плівки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, які при певному значенні x переходять з непрямозонного напівпровідника в прямозонний. Ge, як і Si, є непрямозонним напівпровідником, проте Ge набагато легше трансформується в прямозонний через малу (~ 136 меВ) різницю між мінімумами долин зони провідності в точках L та Γ зони Бріллюена, які визначають непрямозонні та прямозонні переходи, відповідно. Теоретично було розраховано, що коли в ненапружену кристалічну ґратку Ge інкорпоровано більше 6 ат.% Sn, GeSn може стати прямозонним напівпровідником [2]. Слід зазначити, що за нормальних умов у Ge розчиняється не більше 0,5 ат.% Sn, що пов'язано з їх значно більшим (162 пм) ковалентним радіусом в порівнянні з Ge (137 пм). Тому формування плівок GeSn з $x \geq 6\%$ передбачає використання нерівноважних методів, зокрема, МПЕ. Однак остання не є промисловим методом отримання плівок, що зумовлює необхідність пошуку інших технологічних рішень їх формування, зокрема за допомогою магнетронного розпилення або термічного осадження. Плівки, сформовані такими методами, зазвичай є аморфними і потребують подальшого відпалу для їх кристалізації. Традиційний термічний відпал призводить до значної сегрегації атомів Sn та їх дифузії до поверхні та межі розділу плівка/підкладка. Тому для запобігання таких процесів більш ефективно використати короточасні фотонний або лазерний відпали. Інша ідея, реалізація якої може зменшити сегрегацію атомів Sn під час відпалу, полягає у додатковому вбудовуванні в GeSn плівку атомів, які мають значно менший ковалентний радіус порівняно з атомами Ge та Sn, зокрема атомів вуглецю або бору. Невеликий відсоток таких атомів, вбудованих у ґратку GeSn, дозволяє компенсувати локальні напруження, які створюються атомами Sn. Тому метою нашої роботи було вивчення впливу лазерного відпалу на властивості плівок GeSn та GeSn:C, GeSn:B, сформованих термічним осадженням та магнетронним розпиленням мішеней Ge, Sn та GeSn.

Плівки GeSn вирощували методом термічного випаровування мішеней Ge та Sn у вакуумі ($6,7 \cdot 10^{-4}$ Па) та методом магнетронного розпилення GeSn мішеней на буферні шари Ge товщиною 100 нм на підкладках Si(100). Після осадження Sn та Ge пластини розрізали на 2 частини, одну з яких імплантували іонами C^+ або B^+ , а іншу залишали неімплантованою та використовували для порівняння. Зразки згодом розрізали на менші шматки та піддали термічному або лазерному відпалам. Термічний відпал проводився протягом 15 хвилин при кількох температурах у діапазоні від 300 до 550 °C в атмосфері Ar. Лазерний відпал проводився фемтосекундним (фс) лазером 800 нм або безперервним випромінюванням 455 нм. Під час фс-відпалу зразків потужність випромінювання становила 135 мВт, швидкість сканування змінювалася від 0,1 до 1 мм/с, а фокусування променів на зразках підбиралося експериментально. У середньому густина потужності фс-лазерного випромінювання становила 0,065 кВт/см².

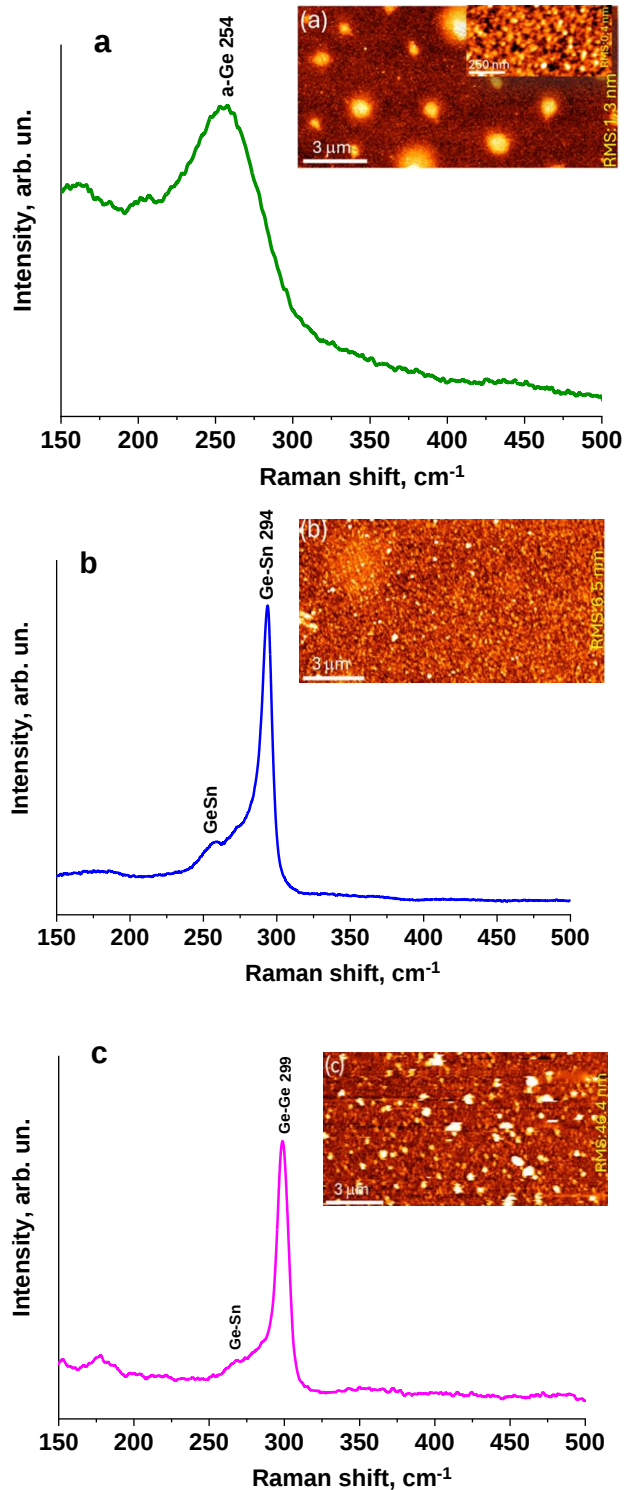


Рис. 1. Раманівські спектри Ge/Sn структури безпосередньо після осадження (а); після фс-лазерного відпалу з мінімальною густиною потужності випромінювання – 0,064 кВт/см² (b); після фс-лазерного відпалу з густиною потужності 0,066 кВт/см² (с).

відпаленої за допомогою фс лазера, з імплантованими іонами С⁺ або В⁺, показали, що остання є дещо стабільнішою. Тобто, для досягнення такого ж ефекту, як і на плівках без імплантації, необхідно збільшити густину потужності лазерного випромінювання. Таким чином, вимірювання раманівського розсіювання вказують на необхідність ретельного підбору густини потужності фс лазерного випромінювання, щоб отримати кристалічні плівки GeSn з максимальним вмістом Sn у кожному конкретному випадку.

На рис. 1,а показано раманівський спектр 10-шарової Ge/Sn структури безпосередньо після її осадження, частотне положення Ge-Ge смуги (254 см⁻¹) та велика напівширина (~44 см⁻¹) вказують, що плівка є аморфною. На вставці до рис. 1,а наведено АСМ зображення поверхні цієї плівки, з якого видно, що вона неоднорідна. Світлі виступи на поверхні відповідають кластерам Sn. Після її відпалу фс лазерним випромінюванням з мінімальною густиною потужності (0,064 кВт/см²) (рис. 1,б) плівка GeSn кристалізується. Як видно з АСМ зображення поверхні плівки стає однорідною з незначною шорсткістю. Частотне положення Ge-Ge смуги (~294 см⁻¹) вказує на те, що, згідно з формулою:

$\omega_{GeSn(x)}^{Ge-Ge} = \omega_{Ge bulk}^{Ge-Ge} - \alpha x$, вміст Sn у наших плівках ~9 ат.%, де — частотне положення смуги Ge-Ge в плівках GeSn; $\omega_{Ge bulk}^{Ge-Ge}$ — частота в об'ємному Ge, яке дорівнює 301 см⁻¹, а $\alpha = 75,4 \pm 4,5$ см⁻¹ [3]. Подальше збільшення густини потужності лазерного потоку призводить до зміщення смуги Ge-Ge у високочастотний бік (299 см⁻¹), що зумовлено частковою сегрегацією Sn. Дійсно, на АСМ зображенні спострігається збільшення концентрації світлих острівців, які відповідають сформованим кластерам Sn.

Подальше збільшення густини потужності лазерного потоку призводить не тільки до значної сегрегації Sn, але й до десорбції плівки GeSn з Si підкладки. Стискаючи напруження, які наявні в GeSn плівці, призводять до її скручування в мікротрубку.

Дослідження раманівського розсіювання структури Ge/Sn,

При використанні випромінювання фс-лазера в межах густини потужності від 0,064 до 0,069 кВт/см², але при зменшенні швидкості сканування з 0,5 до 0,1 мм/с, на поверхні плівки формуються періодичні структури (рис. 2), так звані LIPSS (з англ. лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури).

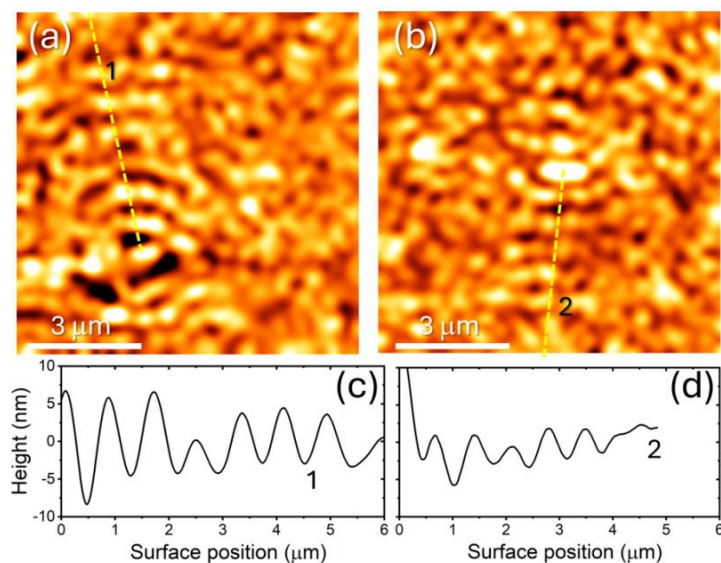


Рис. 2. АСМ-зображення типового низько-просторового LIPSS, отриманого «малими» (а) та «великими» (б) нанозернами. Відповідні поперечні перерізи рельєфу поверхні вздовж пунктирних ліній показано на (с, d).

фемтосекундного лазерного випромінювання з плівками GeSn при варіюванні густини потужності лазерного випромінювання та швидкості сканування. Встановлено, що залежно від щільності потужності фс лазерного випромінювання може бути реалізовано кілька сценаріїв: абляція плівки; відрив її від підкладки та скручування в мікротрубку, відпал плівки та формування так званих LIPSS (лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур). У роботі проаналізовано фізичні механізми, що призводять до певних морфологічних змін під час взаємодії лазерного випромінювання з плівкою GeSn. Морфологічні зміни в плівці GeSn під дією фс-лазерної обробки при підвищених потужностях зумовлені синергією абляції, перекристалізації та лазерно-індукованого фазового розділення.

Таким чином в роботі були проведені комплексні дослідження плівок GeSn, GeSn:C, GeSn:B, сформовані шляхом термічного осадження або магнетронного розпилення відповідних мішеней на буферний шар Ge на підкладках Si та подальшій імплантації в них іонів C⁺ або B⁺. Було продемонстровано, що лазерний відпал сформованих аморфних плівок GeSn, GeSn:C та GeSn:B є ефективнішим за термічний відпал, оскільки призводить до значно меншої сегрегації Sn. Було встановлено, що включення іонів C⁺ або B⁺ у плівки GeSn сприяє їх термічній стабільності. Були досліджені процеси взаємодії

1. Margalit, N.; Xiang, C.; Bowers, S.M.; et al. Perspective on the future of silicon photonics and electronics. Appl. Phys. Lett. 2021, 118, 220501.

2. Gupta, S.; Magyari-Köpe, B.; Nishi, Yo.; Saraswat, K.C. Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain. J. Appl. Phys. 2013, 113, 073707.

3. D'Costa, V.R.; Tolle, J.; Roucka, R.; et al. Raman scattering in Ge_{1-y}Sn_y alloys. Solid State Commun. 2007, 144, 240–244.

Робота була підтримана Національним фондом досліджень України проєкт № 2023.03/0186 «Деформаційна інженерія електронної структури тонких плівок GeSn для ІЧ-оптоелектроніки нового покоління».