

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

В. С. ВОЛОБУЕВ¹⁾, А. В. ГИРО²⁾

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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0,006 \leq x \leq 0,5$), 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 микро-рамановского спектрометра с разрешением $0,8 \text{ см}^{-1}$. 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

^aBelarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian 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

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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0,006 \leq x \leq 0,5$) 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 III*, Беларусь – Япония). Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния при разрешении спектрометра $0,8 \text{ см}^{-1}$. 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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ определялся методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Ultima IV (*Rigaku*, Япония) с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 0,154 \text{ нм}$).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС пленок твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. 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]

$$\frac{v_{\text{Si—Si}}^0}{v_{\text{Si—Si}}} = \frac{V}{V_0} \gamma_{\text{Si}},$$

где $v_{\text{Si—Si}}^0$ – частота колебаний связи Si—Si в недеформированной элементарной ячейке; $v_{\text{Si—Si}}$ – частота колебаний связи Si—Si в элементарной ячейке в твердом растворе; V_0 – объем недеформированной элементарной ячейки; V – объем элементарной ячейки в твердом растворе; γ_{Si} – параметр Грюнайзена.

Для кремния эти параметры имеют следующие значения: параметр решетки $a_{\text{Si}} = 0,357 \text{ нм}$ [4; 5], параметр Грюнайзена для связи Si—Si в диапазоне $0 < x < 0,3$ $\gamma_{\text{Si}} = 1,05\text{--}1,20$, $v_{\text{Si—Si}}^0 = 520 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, измерение частоты максимума полосы Si—Si позволяет определить состав твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, используя вышеприведенные соотношения.

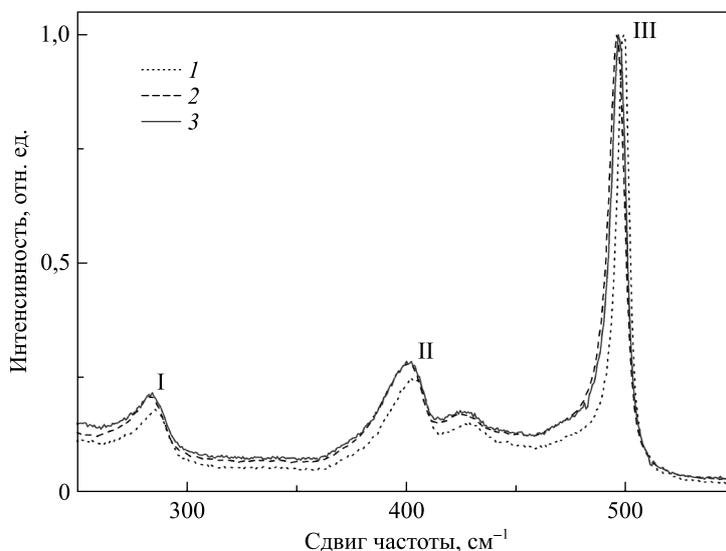


Рис. 1. Спектры КРС образцов твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при $x = 0,3$
(1 – исходные образцы; 2 – образцы после обработки в водородной плазме;
3 – образцы после обработки в водородной плазме и термообработки при 275°C в течение 20 мин)

Fig. 1. Raman spectra of samples of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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)

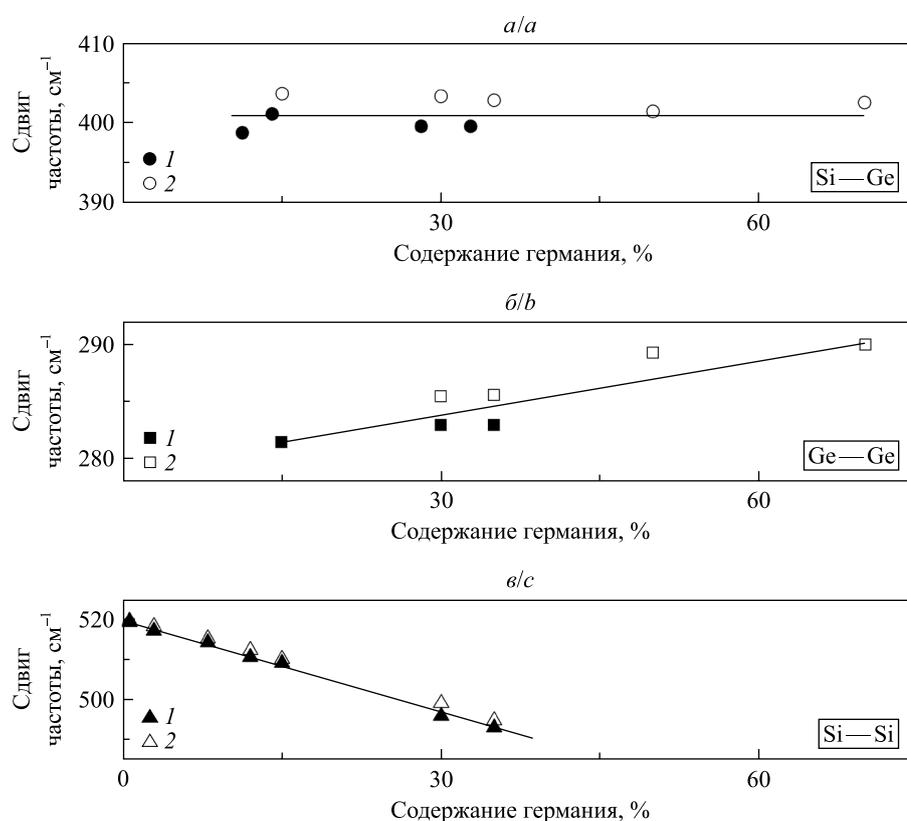


Рис. 2. Смещение максимумов полос в спектрах КРС образцов твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в зависимости от содержания германия (a – колебание связи Si—Ge; b – колебание связи Ge—Ge; v – колебание связи Si—Si; 1 – исходные образцы; 2 – образцы после обработки в водородной плазме)

Fig. 2. Shift of band maxima in the Raman spectra of samples of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ solid solution depending on the germanium content (a – vibration of the Si—Ge bond; b – vibration of the Ge—Ge bond; v – 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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в зависимости от содержания германия.

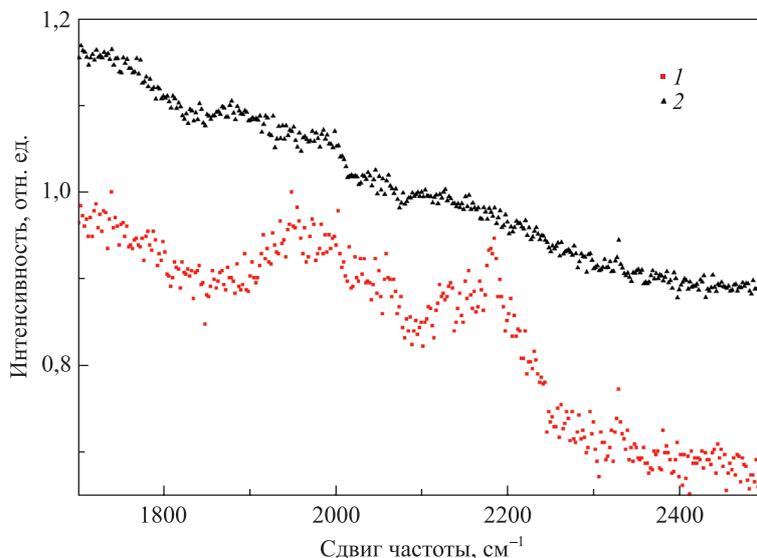


Рис. 3. Спектры КРС кремния (1) и твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при $x = 0,006$ (2)

Fig. 3. Raman spectra of silicon (1) and the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ solid solution at $x = 0.006$ (2)

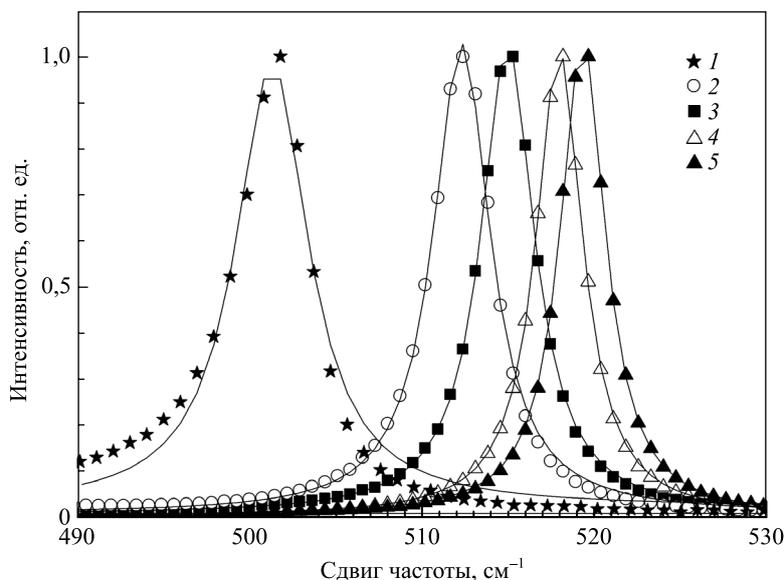


Рис. 4. Положение пика КРС твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в зависимости от содержания германия (1 – при $x = 0,3$; 2 – при $x = 0,12$; 3 – при $x = 0,08$; 4 – при $x = 0,029$; 5 – при $x = 0,006$). Сплошные линии соответствуют аппроксимации функцией Лоренца

Fig. 4. Position of the Raman peak of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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.

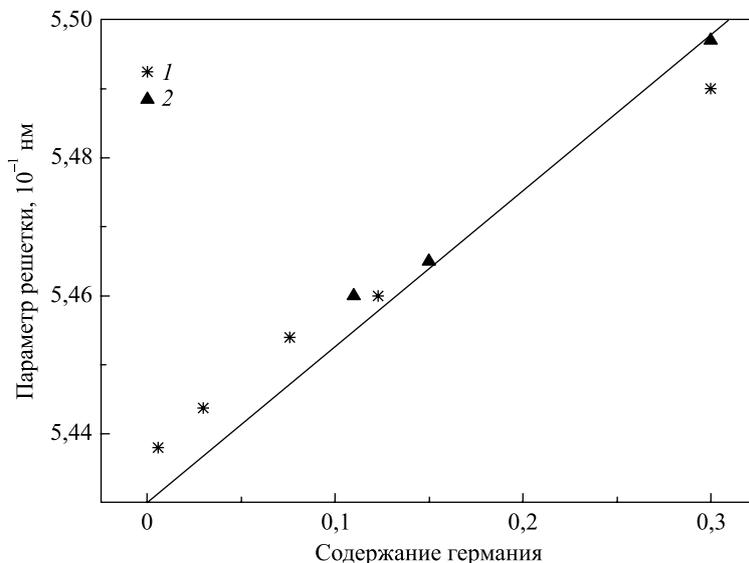


Рис. 5. Зависимость параметра решетки твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от содержания германия (1 – расчетные данные; 2 – результаты рентгенофазового анализа). Сплошная линия соответствует зависимости Вегарда

Fig. 5. Dependence of the lattice parameter of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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 $a(x) = a_{\text{Si}} - (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})x$ и недостаточно хорошо описывающая экспериментальные данные. Известно [1; 4], что релаксированный твердый раствор $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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 °С 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 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$. *Физика твердого тела*. 1989;31(11):292–297.
2. Васин АС, Вихрова ОВ, Василевский МИ. Расчет спектров комбинационного рассеяния света сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. *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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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.