

УДК 535.015

ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ В НАНОКРИСТАЛЛАХ InSb, ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА Si/SiO₂ СТРУКТУР КРЕМНИЙ-НА-ИЗОЛЯТОРЕ

© Ж. Чжан^{1,2}, И. Е. Тыщенко¹, А. К. Гутаковский¹,
В. А. Володин^{1,2}, В. П. Попов¹

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

²Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
E-mail: tys@isp.nsc.ru

Изучены свойства оптических фононов в нанокристаллах InSb, ионно-синтезированных на границе раздела Si/SiO₂ структуры кремний-на-изоляторе (КНИ). Формирование нанокристаллов InSb происходило в результате диффузии атомов In и Sb из имплантированных областей SiO₂ и Si к границе сращивания структуры КНИ при температурах отжига 1000 и 1100 °С в течение 0,5–5 ч. Спектры комбинационного рассеяния света возбуждались излучением лазера с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 514,5$ нм при комнатной температуре. В спектрах отожжённых структур наблюдались полосы рассеяния, положение которых соответствовало ТО- и LO-модам в InSb. Обнаружен эффект высокочастотного смещения ТО- и LO-мод в нанокристаллах InSb, который имел обратную зависимость от времени отжига по мере увеличения температуры. Природа наблюдаемого эффекта связывается с деформациями в нанокристаллах. В нанокристаллах, формирующихся после отжига при температуре 1000 °С, присутствуют негидростатические деформации, а после отжига при 1100 °С деформации наблюдаются лишь на начальных стадиях роста и близки к гидростатическим.

Ключевые слова: ионная имплантация, SiO₂, InSb, нанокристаллы, оптические фононы.

DOI: 10.15372/AUT20250309

EDN: WJNWOF

Введение. С конца 1990-х гг. коммерческое использование подложек кремний-на-изоляторе (КНИ) постоянно увеличивалось, и в последние два десятилетия они стали базой для создания сверхбольших интегральных схем (ИС), основанных на интеграции КМОП-транзисторов [1]. Однако, несмотря на все преимущества структур КНИ, дальнейшее повышение скорости работы микросхем и передачи сигналов в рамках одного кристалла за счёт уменьшения размера активных областей ИС достигло своего физического предела. Решением этой проблемы может быть создание гибридных ИС, состоящих из различных функциональных элементов, которые объединены в единую кремниевую платформу и позволяют достигнуть больших скоростей передачи сигналов за счёт оптической связи внутри отдельных частей ИС. В качестве многофункционального материала, наиболее подходящего для реализации таких элементов, предложены низкоразмерные кристаллы A₃B₅ [2–8]. Среди всех соединений A₃B₅ InSb обладает наиболее примечательными свойствами: прямозонный полупроводник с шириной запрещённой зоны 0,17 эВ при комнатной температуре, максимальная из всех полупроводников подвижность электронов (около 80 000 см²/В · с), высокая диэлектрическая проницаемость (17,8), малые значения эффективной массы электронов и дырок (0,015 и 0,39 m_0 соответственно), а также большая величина спин-орбитального расщепления (~0,8 эВ) [9].

Однако формирование нанокристаллов InSb в структурах КНИ является очень сложной задачей. Эта проблема вызвана большим несоответствием постоянных кристалличе-

ской решётки Si и InSb, а также сильно различающимися свойствами атомов In и Sb в матрицах Si и SiO₂. Несоответствие между решётками Si и InSb составляет около 19 %. Это не позволяет создавать высококачественные нанокристаллы InSb на кремнии из-за высокой плотности дислокаций несоответствия [10], что приводит к ухудшению электрических и оптических свойств выращиваемых структур. Разработка новых методов создания гетероструктур на основе кремния, содержащих нанокристаллы InSb, остаётся очень важной задачей.

Ранее нами была установлена возможность синтеза нанокристаллов InSb на границе раздела Si/SiO₂ во время отжига при 1100 °C структуры КНИ, содержащей области Si и SiO₂, имплантированные ионами Sb⁺ и In⁺ соответственно [11]. Затем мы обнаружили изменение направления роста нанокристаллов при увеличении времени отжига с 1 до 90 мин [12].

Цель данной работы — изучение эволюции оптических фононов в синтезированных на границе раздела Si/SiO₂ нанокристаллах InSb в зависимости от температуры и времени отжига, определяющих их структурные свойства.

Методика экспериментов. В наших экспериментах для создания структур КНИ, в которых области Si и SiO₂ по обе стороны от границы раздела Si/SiO₂ содержат атомы Sb и In соответственно, применены ионная имплантация и последующее сращивание имплантированных пластин. Детали эксперимента описаны в [11, 12]. В качестве исходных подложек были использованы две пластины Si *p*-типа проводимости с ориентацией (100). Сначала на первой пластине был термически выращен слой SiO₂ толщиной 300 нм, в который затем имплантировали ионы In⁺ с энергией 100 кэВ и дозой $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Во вторую пластину кремния были имплантированы ионы Sb⁺ с такими же параметрами. Затем с целью создания внутренних гидрофобных плоскостей с ослабленными связями на глубине около 640 нм во вторую пластину имплантировали ионы H₂⁺ с энергией 130 кэВ и дозой $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. После соответствующей химической обработки первая и вторая пластины соединялись имплантированными сторонами, и при температуре 450 °C в течение 1 ч происходило расщепление по слою, имплантированному водородом, и перенос плёнки кремния на SiO₂. Последующий отжиг проводили при температуре 1000 и 1100 °C в течение 0,5–5 ч в потоке паров N₂.

Перед измерениями спектров комбинационного рассеяния света, для того чтобы снизить поглощение излучения лазера в плёнке кремния, толщина слоя КНИ была уменьшена с 640 до 70 нм путём анодного окисления [13], которое проводили электролитически. В качестве электролита использовали раствор, состоящий из 0,04 % Na(KNO₃), 0,5 % H₂O и C₂H₄(ОН)₂. Окисленные слои последовательно удаляли в растворе HF : H₂O = 1 : 50.

Структурные свойства образцов изучались с помощью электронной микроскопии в сканирующем (STEM) и высокоразрешающем просвечивающем (HRTEM) режимах на поперечных срезах. Использовали микроскоп Titan 80–300 (FEI). Ускоряющее напряжение равно 300 кВ. Разрешение по точкам составляло 0,1 нм.

Свойства оптических фононов изучались методом комбинационного рассеяния света (КРС) с применением спектрометра с тройным монохроматором HORIBA Jobin Yvon T64000 (Япония). Спектральное разрешение было не хуже 2 см^{-1} . Спектры КРС возбуждались излучением лазера GFL-515-0200-FS (компания «Инверсия-Файбер», г. Новосибирск, Россия) с длиной волны 514,5 нм при комнатной температуре. Диаметр лазерного пятна на поверхности образца составлял около 10 мкм, а мощность падающего света — около 1 мВт. Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния с вектором поляризации падающего излучения, направленным вдоль кристаллографического направления кремния $\langle 011 \rangle$. Рассеянный свет измерялся в поляризации $\langle 0\bar{1}1 \rangle$.

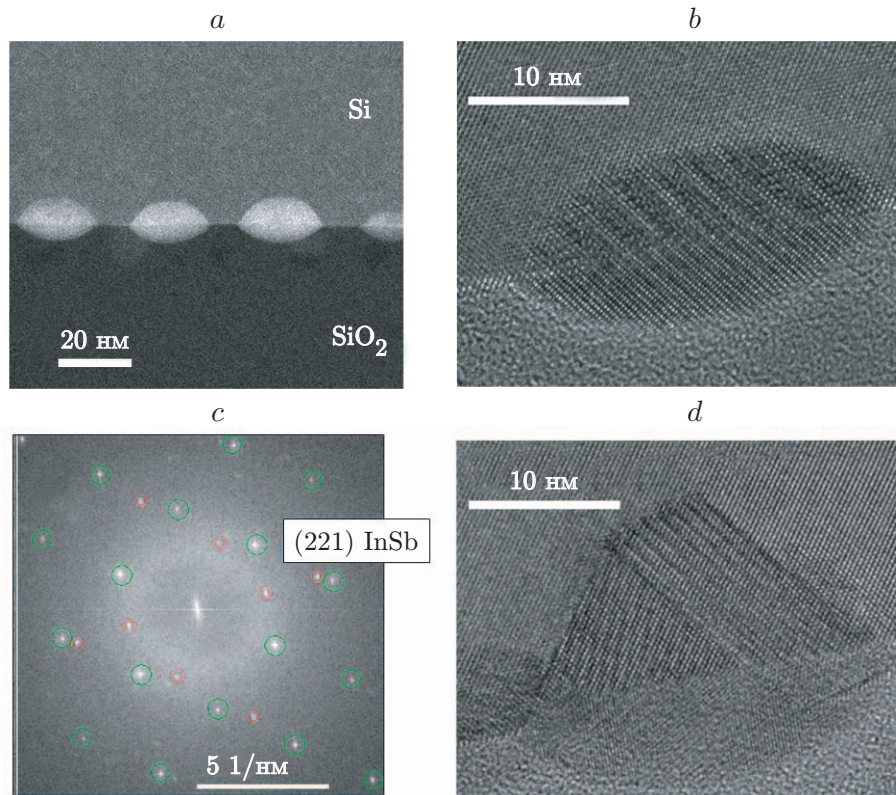


Рис. 1. STEM-изображение поперечного среза структуры КНИ после отжига при 1100 °C в течение 0,5 ч (а), HRTEM-изображения единичных нанокристаллов InSb на границе раздела Si/SiO₂ (b, d) и дифракционная картина нанокристалла, представленного на рис. 1, b (c)

Результаты и обсуждение. Ранее нами было показано, что отжиг при температуре 1100 °C в течение 1 мин сопровождается формированием нанокристаллов InSb, которые растут от границы раздела Si/SiO₂ в матрицу Si. При этом нанокристаллы растут ориентированно и не имеют дефектов структуры [12]. На рис. 1 представлено STEM-изображение структуры КНИ с имплантированными областями Si и SiO₂ после отжига при температуре 1100 °C в течение 0,5 ч (рис. 1, а), а также HRTEM-изображения высокого разрешения единичных нанокристаллов (рис. 1, b, d). Видно, что нанокристаллы частично расположены в матрице Si, а частично — в плёнке SiO₂. Нанокристаллы имеют чёткую кристаллическую структуру. В верхней половине нанокристаллов наблюдается муар, образованный суперпозицией решёток Si и InSb (см. рис. 1, b). Фурье-анализ (рис. 1, c) нанокристалла показал, что существуют согласованные плоскости решёток Si и InSb. К таковым в данном случае относятся (221) InSb/(220) Si. Из рис. 1, d видно, что отдельные нанокристаллы имеют фасетированную форму и содержат границы двойникования.

На рис. 2 представлены спектры КРС имплантированных структур КНИ после отжига при температуре 1100 °C в течение 0,5; 1,5 и 5 ч. Для сравнения также приведён спектр КРС монокристалла InSb *p*-типа проводимости с ориентацией (100). Из рис. 2, а видно, что после отжига 0,5 ч в спектре фононов наблюдается широкая полоса рассеяния, максимум которой сдвинут в область низких частот относительно LO-моды в объёмном монокристалле InSb, которая по разным данным составляет от $\omega_{LO} = 185,5 \text{ см}^{-1}$ [14] до $\omega_{LO} = 190,7 \text{ см}^{-1}$ [15]. В высокочастотной области спектра наблюдается также асимметрия

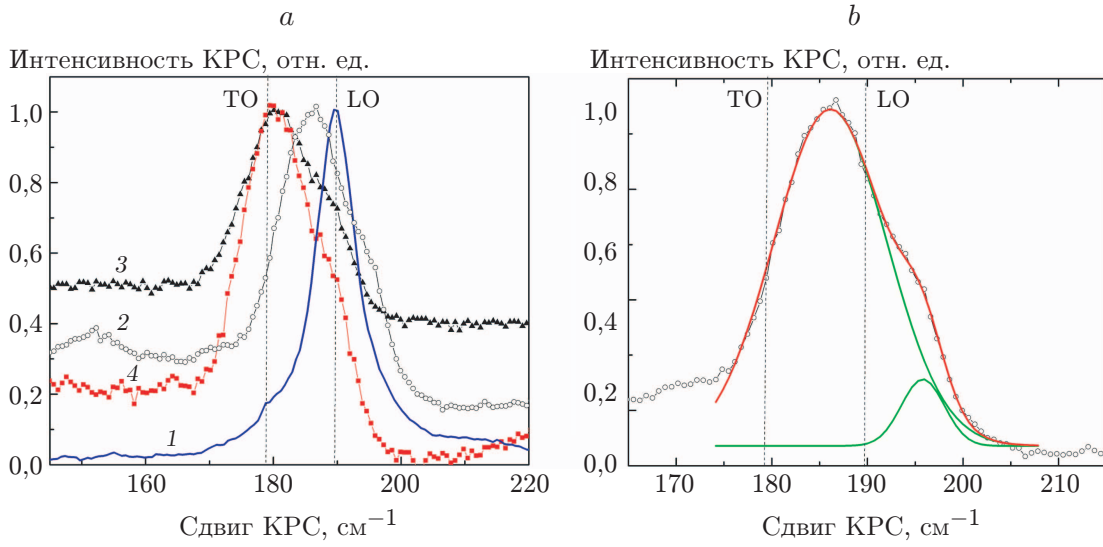


Рис. 2. Спектры КРС (кривая 1) монокристалла InSb (100) и структур КНИ (кривые 2–4), отожжённых при температуре 1100 °C в течение 0,5 (кривая 2), 1,5 (кривая 3) и 5 ч (кривая 4) (a); разложение спектра (кривая 2) на составляющие в форме распределения Гаусса (b) (вертикальными линиями показаны частоты TO- и LO-мод в монокристалле InSb)

в виде плеча в области частот, близкой к 195 см^{-1} . Разложение этого спектра на составляющие в виде распределения Гаусса (рис. 2, b) показывает, что полоса рассеяния является суперпозицией двух симметричных полос с максимумом около 186 и 195 см^{-1} . Каждый из этих пиков сдвинут относительно частот TO-моды ($\omega_{\text{TO}} = 177,2 \text{ см}^{-1}$ по данным работы [14] или 179,7 см^{-1} по данным работы [15]) и LO-моды в монокристалле InSb в высокочастотную область. Поскольку в наших экспериментах частота продольного оптического фонона нанокристаллов InSb совпадает с данными работы [15], то мы будем ориентироваться на значения частот продольного и поперечного оптических фононов $\omega_{\text{LO}} = 190,7 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{TO}} = 179,7 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, сдвиг соответствующих фононных мод в наших экспериментах составляет 5–6 см^{-1} . Это может свидетельствовать о наличии в плёнке после отжига в течение 0,5 ч гидростатически сжатых нанокристаллов InSb. Связь между частотой смещения TO- и LO-мод в InSb и величиной гидростатических деформаций получена в [15]:

$$\omega_{\text{TO}} = 179,7 - 761(\Delta a/a_0), \quad (1)$$

$$\omega_{\text{LO}} = 190,7 - 668(\Delta a/a_0), \quad (2)$$

где частота поперечного ω_{TO} и продольного ω_{LO} оптических фононов выражена в см^{-1} ; $\Delta a/a_0$ — относительная постоянная решётки, которая характеризует величину деформаций в кристалле. Значения $\Delta a/a_0$, оценённые из сдвигов ω_{LO} и ω_{TO} (см. рис. 2, b), составляют –0,64 и –0,82 % соответственно. Эти значения близки друг к другу, и поэтому деформации в нанокристалле после отжига в течение 0,5 ч близки к гидростатическим.

Вклад в смещение фононных линий может давать и эффект размерного ограничения фононов. Однако, как показано нами ранее в [16], в нанокристаллах InSb размерное ограничение TO- и LO-мод становится заметным, когда размеры нанокристалла меньше 10 нм.

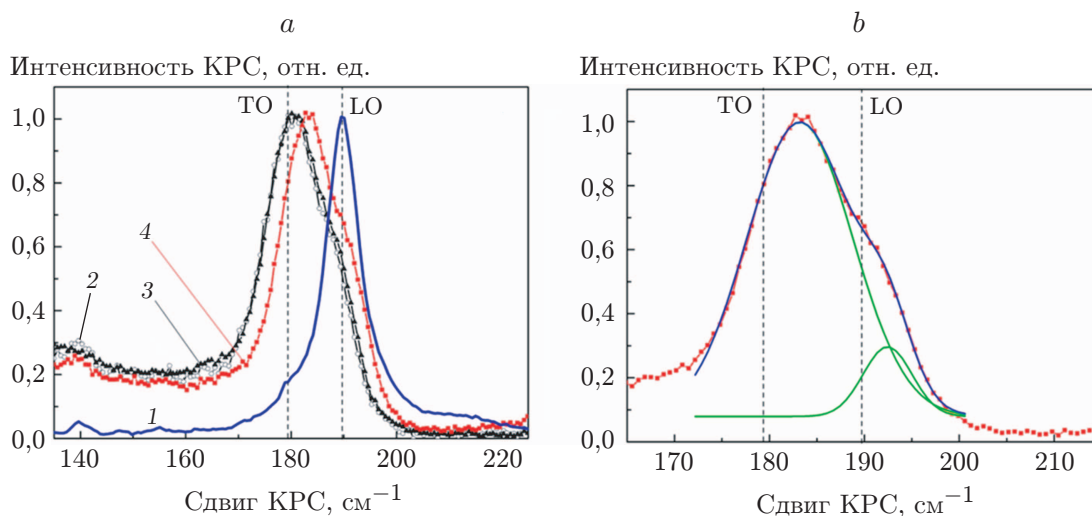


Рис. 3. Спектры КРС (кривая 1) монокристалла InSb (100) и структур КНИ (кривые 2–4), отожжённых при температуре 1000 °C в течение 0,5 (кривая 2), 1,5 (кривая 3) и 5 ч (кривая 4) (a); разложение спектра (кривая 4) на составляющие в форме распределения Гаусса (b) (вертикальными линиями показаны частоты TO- и LO-мод в монокристалле InSb)

По мере роста времени отжига до 1,5 ч в спектрах КРС наблюдается сдвиг максимума полосы рассеяния к частоте 180 см⁻¹, которая соответствует моде поперечного оптического фонона в монокристалле InSb (см. рис. 2, a). При этом асимметрия в виде плеча рассеяния достаточно чётко проявляется на частоте около 190 см⁻¹. Её положение соответствует частоте продольного оптического фонона в монокристалле InSb. Дальнейшее увеличение времени отжига до 5 ч не приводит к сдвигу фононных линий, а лишь сопровождается сужением полосы рассеяния. Отсутствие сдвига фононных линий относительно их значений в объёмном монокристалле свидетельствует об отсутствии деформаций кристаллической решётки. Этот эффект может быть достигнут за счёт появления дефектов типа границ двойникования по мере роста нанокристалла (см. рис. 1, d). Уменьшение ширины полосы рассеяния может быть обусловлено уменьшением разброса нанокристаллов InSb по размерам.

Снижение температуры отжига до 1000 °C приводит к обратной зависимости частоты мод оптических фононов от времени отжига. При отжиге длительностью 0,5–1,5 ч никаких изменений ни в положении TO- и LO-мод, ни в ширине полосы рассеяния не наблюдается (рис. 3, a). В спектрах КРС видна достаточно широкая полоса, аналогичная той, которая наблюдалась при отжиге 1100 °C в течение 5 ч, а именно: максимум полосы соответствует частоте TO-фонона, а плечо в высокочастотной области — частоте LO-фонона в объёмном монокристалле InSb. Увеличение длительности отжига до 5 ч в этом случае сопровождается высокочастотным сдвигом всей полосы рассеяния. Разложение этой полосы (кривая 4 на рис. 3, b) на составляющие в форме распределения Гаусса даёт два пика с максимумами на частотах 183 и 192 см⁻¹. Величина деформаций, полученная с использованием выражений (1) и (2), составляет в этом случае –0,43 и –0,19 % для TO- и LO-мод соответственно. Таким образом, при более низких температурах и длительном отжиге формируются нанокристаллы, в которых возникают негидростатические деформации.

Полученные результаты указывают на то, что для создания напряжённых наночастиц InSb на границе раздела Si/SiO₂ более эффективным является кратковременный отжиг при температуре не менее 1100 °C. Увеличение длительности отжига, скорее всего, приводит

к снятию напряжений за счёт формирования дефектов в виде границ двойникования. Доминирование в спектре КРС ТО-моды является свидетельством того, что нанокристаллы разупорядочены друг относительно друга. При более низких температурах нанокристаллы растут разупорядоченными и ненапряжёнными, и лишь после длительного отжига (5 ч) формируются напряжённые нанокристаллы.

В наших экспериментах температура отжига всегда была выше температуры плавления InSb, которая составляла 525 °С. Это означает, что зарождение и рост наночастиц происходит в жидкой фазе, а формирование нанокристаллов — за счёт кристаллизации расплава. Поэтому влияние температуры и времени отжига на свойства формирующегося нанокристалла проявляется через свойства расплава, а именно через его состав и размеры. Стехиометрический состав зародыша может также определять как скорость плавления зародыша, так и последующего затвердевания [17]. В результате кинетика роста зародыша при разных температурах отжига может отличаться. При остывании расплава происходит согласование решёток InSb и Si. В результате в нанокристалле возникают напряжения из-за различий в постоянных решётки Si и InSb. По мере роста нанокристалла напряжения могут сниматься за счёт формирования дефектов структуры. Этот эффект требует дальнейшего изучения.

Заключение. Нанокристаллы InSb создавались на границе раздела Si/SiO₂ структуры кремний-на-изоляторе в результате высокотемпературного отжига за счёт диффузии атомов In и Sb из областей имплантации Si и SiO₂, которые находились по обе стороны от границы раздела на расстоянии около 40 нм. Отжиг проводился при температурах 1000 и 1100 °С в течение 0,5–5 ч. После отжига при температуре 1000 °С длительностью 0,5–1,5 ч наблюдаются ТО- и LO-моды, положение которых совпадает с частотами соответствующих мод в объёмном монокристалле. Увеличение длительности отжига до 5 ч приводит к высокочастотному сдвигу мод, что указывает на появление деформаций в нанокристалле. Оценки показали, что эти деформации в поперечном и продольном направлениях отличаются в два раза. Увеличение температуры отжига до 1100 °С сопровождается высокочастотным сдвигом пиков КРС уже после 0,5 ч. Значения деформаций сжатия, оценённые из смещения ТО- и LO-мод, близки в поперечном и продольном направлениях. Увеличение длительности отжига приводит к снятию напряжений в нанокристаллах, что может быть обусловлено формированием границ двойникования.

Благодарности. Спектры КРС измерялись на оборудовании ЦКП ВТАН НГУ, исследования методами STEM и HRTEM проводились на оборудовании ЦКП «Наноструктуры».

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FWGW-2025-0010) и Российского научного фонда (проект № 19-72-30023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Colinge J.-P. Silicon-on-Insulator Technology: Materials to VLSI. 3rd Ed. N. Y.: Springer, 2004. 366 p.
2. Tomioka K., Fukui T. Recent progress in integration of III–V nanowire transistors on Si substrate by selective-area growth // Journ. Phys. D: Appl. Phys. 2014. **47**, N 39. 394001.
3. Hnida K. E., Bäßler S., Mech J. et al. Electrochemically deposited nanocrystalline InSb thin films and their electrical properties // Journ. Mater. Chem. C. 2016. **4**, Iss. 6. P. 1345–1350.
4. Mauthe S., Baumgartner Y., Sousa M. et al. High-speed III–V nanowire photodetector monolithically integrated on Si // Nat. Commun. 2020. **11**. 4565.
5. Cao V., Park J.-S., Tang M. et al. Recent Progress of Quantum Dot Lasers Monolithically Integrated on Si Platform // Front. Phys. 2022. **10**. 839953.

6. **Jia B. W., Tan K. H., Loke W. K. et al.** Monolithic Integration of InSb Photodetector on Silicon for Mid-Infrared Silicon Photonics // ACS Photonics. 2018. **5**, Iss. 4. P. 1512–1520.
7. **Menon H., Morgan N. P., Hetherington C. et al.** Fabrication of Single-Crystalline InSb-on-Insulator by Rapid Melt Growth // Phys. Stat. Sol. A. 2022. **219**, Iss. 4. 2100467.
8. **Menon H., Jeddi H., Morgan N. P. et al.** Monolithic InSb nanostructure photodetectors on Si using rapid melt growth // Nanoscale Adv. 2023. **5**, Iss. 4. P. 1152–1162.
9. **Hilsum C., Rose-Innes A. C.** Semiconducting III-V compounds / Eds. by H. R. Henisch // Oxford: Pergamon Press, 1961. Vol. 1. 254 p.
10. **Lim J. Y., Song J. D., Choi W. J. et al.** Growth of high-quality InSb layer on (001) Si substrate with an initial intermediate-layer of InAs quantum dots // Phys. Stat. Sol. A. 2011. **208**, Iss. 9. P. 2104–2107.
11. **Tyschenko I., Zhang R., Volodin V., Popov V.** Ion-beam synthesis of InSb nanocrystals at the Si/SiO₂ interface // Mater. Lett. 2022. **306**. 131027.
12. **Tyschenko I., Gutakovskii A., Zhang R. et al.** Change in the InSb nanocrystal growth direction at the Si/SiO₂ interface during ion-beam synthesis // Mater. Lett. 2024. **373**. 137114.
13. **Antonov V. A., Spesivtsev E. V., Tyschenko I. E. et al.** Anodization of nanoscale Si layers in silicon-on-insulator structures // Semiconductors. 2011. **45**, Iss. 8. P. 1089–1093.
14. **Chen D., Li C., Zhu Z. et al.** Interface effect of InSb quantum dots embedded in SiO₂ matrix // Phys. Rev. B. 2005. **72**. 075341.
15. **Aoki K., Anastassakis E., Cardona M.** Dependence of Raman frequencies and scattering intensities on pressure in GaSb, InAs, and InSb semiconductors // Phys. Rev. B. 1984. **30**. P. 681–687.
16. **Tyschenko I. E., Volodin V. A., Cherkov A. G. et al.** Raman shifts and photoluminescence of the InSb nanocrystals ion beam-synthesized in buried SiO₂ layers // Journ. Luminescence. 2018. **204**. P. 656–662.
17. **Sharma R. C., Ngai T. L., Chang Y. A.** The In-Sb (Indium-Antimony) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. **10**, Iss. 6. P. 657–664.

Поступила в редакцию 20.12.2024

После доработки 11.03.2025

Принята к публикации 29.04.2025
