

В.О. ЮХИМЧУК,¹ П.М. ЛИТВИН,¹ Н.В. МАЗУР,¹ С.В. АНТОНІН,¹ О.А. КАПУШ,¹ О.Ф. ІСАЄВА,¹ О.Й. ГУДИМЕНКО,¹ В.М. ДЖАГАН,¹ А.М. ДМИТРУК²

¹ Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України

(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

² Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ БАГАТОШАРОВИХ АМОРФНИХ ПЛІВОК Ge/Sn

УДК 539

Проведено порівняльний аналіз структурно-морфологічних та оптичних властивостей полікристалічних плівок GeSn товщиною 150 нм, сформованих методом лазерного відпалу аморфних багатошарових гетероструктур на буферному шарі Ge/Si(100) з використанням двох типів випромінювання: імпульсного наносекундного ($\lambda = 355$ нм) і фемтосекундного ($\lambda = 800$ нм). За даними спектроскопії раманівського розсіювання світла та X-променевої дифрактометрії (XRD) встановлено, що імпульсний наносекундний УФ-відпал у вузькому діапазоні густини енергії імпульсу 0,2–0,3 Дж/см² є найефективнішим для збереження планарності поверхні та досягнення максимального замісного вбудовування олова у вузли ґратки германію (до 10,3 ат.% Sn). Фемтосекундний відпал забезпечує дещо нижчий рівень інкорпорації олова (7,5 ат.%) унаслідок міжфазного перемішування елементів Sn та Ge між плівкою та буферним шаром, що підтверджено профілями SIMS. Показано, що морфологія поверхні плівок за умов використання цих двох типів лазерної обробки також суттєво відрізняється: зокрема, фемтосекундний відпал спричиняє самоорганізацію поверхневих періодичних структур (LIPSS), які є перспективними для використання в спеціальних оптоелектронних пристроях.

Ключові слова: плівки GeSn, лазерний відпал, наносекундний лазер, фемтосекундний лазер, XRD, CEM, SIMS, раманівська спектроскопія, сегрегація.

1. Вступ

Останніми роками інтенсивно досліджуються тонкі плівки GeSn, вирощені на кремнієвих підкладах [1–3]. Значний інтерес до них зумовлений можливістю трансформації непрямозонного германію в прямозонний твердий розчин GeSn шляхом інкорпорації в ґратку Ge близько 8–10 ат.% атомів олова [4, 5]. Оскільки Si, Ge і Sn належать до IV групи періодичної системи, матеріали GeSn легко інтегруються в добре розвинену Si-технологію, що відкриває широкі перспективи для

створення ефективних оптоелектронних пристроїв. Вибір GeSn для такої трансформації пояснюється тим, що енергетичний розрив між мінімумами зони провідності в центрі зони Бріллюена (Г-точка) та на її межі (L-долина) в Ge становить лише 140 меВ, тоді як у Si ця величина перевищує 2 еВ [4]. Олово є напівметалом, у якого максимум валентної зони розташований вище за мінімум зони провідності в Г-точці. Вбудовування атомів Sn у вузли кристалічної ґратки Ge зумовлює перебудову його електронного спектра: Г-мінімум зони провідності знижується значно швидше за L-мінімуми. У результаті за концентрації Sn 8–10 ат.% твердий розчин GeSn стає прямозонним напівпровідником.

За рівноважних умов за кімнатної температури розчинність Sn у Ge не перевищує 1 ат.% [6]. Тому для формування плівок GeSn із високим вмістом олова (≥ 8 ат.%) зазвичай застосовують нерівноважні методи росту, такі як молекулярно-променева

Цитування: Юхимчук В.О., Литвин П.М., Мазур Н.В., Антонін С.В., Капуш О.А., Ісаєва О.Ф., Гудименко О.Й., Джаган В.М., Дмитрук А.М. Лазерно-індукована кристалізація багатошарових аморфних плівок Ge/Sn. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 11, 910 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

епітаксія (МПЕ) [2, 7] і хімічне осадження з газової фази (CVD) [8]. Однак ці методи є високовартісними й використовуються переважно для отримання лабораторних зразків, що зумовлює актуальність розроблення більш доступних і масштабованих технологічних підходів.

Окрім вищезазначених методів МПЕ та CVD, для реалізації нерівноважного вбудовування атомів Sn у Ge застосовують й інші підходи, зокрема сумісне легування Ge атомами Sn і вуглецю [9]. Локальні механічні напруження, що виникають у ґратці Ge під час вбудовування атомів Sn через суттєву різницю їхніх атомних радіусів, можна частково компенсувати саме сумісним введенням атомів Sn і C. Водночас компенсація деформацій шляхом вбудовування вуглецю обмежена його екстремально низькою розчинністю в Ge, і будь-яке відхилення від оптимального співвідношення Sn/C спричиняє фазове розшарування вуглецю, що стає тригером гетерогенної сегрегації олова. З огляду на це, концентрацію вуглецю доцільно підтримувати на рівні, нижчому за межу повної деформаційної компенсації.

Відомо, що метастабільні гомогенні аморфні плівки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ можна отримувати в досить широкому діапазоні складу ($x \leq 0,25\text{--}0,35$). Водночас, щоб сформувати з них кристалічні плівки з високим вмістом вбудованого у вузли ґратки олова, необхідно реалізувати нерівноважний процес – надшвидкий відпал, який дав би змогу кристалізувати плівку й “заморозити” атоми Sn у вузлах кристалічної ґратки.

Як показано в роботах [9–11], ефективним інструментом для цього є імпульсний лазерний відпал, який дає змогу швидко розігріти приповерхневий шар і забезпечити стрімке охолодження матеріалу. Попри високу ефективність фемтосекундного (ФС) лазерного відпалу, продемонстровану в працях [10, 12, 13], висока вартість і складність експлуатації відповідних систем суттєво обмежують їхнє широке технологічне застосування.

Використання наносекундного (НС) лазерного відпалу ($\lambda = 355$ нм) у деяких випадках може стати обґрунтованою альтернативою. Завдяки малій глибині оптичного поглинання в GeSn, ультрафіолетове випромінювання здатне створювати високі температурні градієнти, що забезпечують швидкість руху фронту кристалізації, достатню для досягнення порогу захоплення атомів Sn. Якщо за

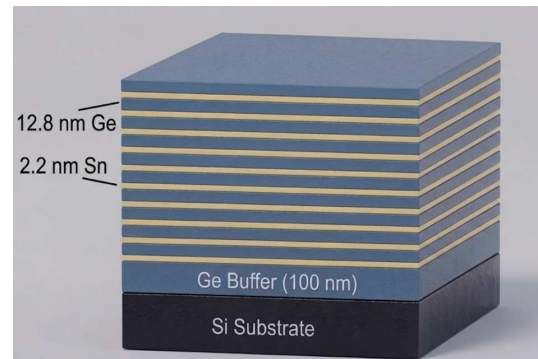


Рис. 1. Схематичне зображення вихідної 10-періодної структури Ge/Sn на 100-нм буферному шарі Ge, сформованому на підкладці Si

таких умов вміст замісного олова в ґратці Ge залишатиметься порівняним із показниками для ФС-відпалу, використання лазерів із НС-імпульсами дасть змогу суттєво здешевити й спростити технологію формування полікристалічних плівок GeSn.

Метою цієї роботи є вивчення особливостей відпалу аморфних плівок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ імпульсними НС-та ФС-лазерами, порівняльне дослідження властивостей сформованих покриттів, а також встановлення оптимальних режимів лазерної обробки для досягнення максимального вбудовування атомів Sn у вузли кристалічної ґратки Ge.

2. Методика експерименту

Плівки GeSn завтовшки 150 нм вирощували шляхом термічного випаровування мішеней Ge і Sn у вакуумі ($6,7 \cdot 10^{-4}$ Па) на буферному шарі Ge завтовшки 100 нм, нанесеному на підкладку Si(100). Осадження Sn і Ge здійснювали не одночасно, а шляхом попарового чергування проміжних шарів Sn та Ge (10 періодів, рис. 1).

Лазерний відпал проводили наносекундним DPSS-лазером Seal-355-5SE (довжина хвилі випромінювання $\lambda = 355$ нм, тривалість імпульсу $\tau = 22$ нс, частота повторення імпульсів $f = 130$ кГц, потужність джерела $P_{\text{laser}} = 5,0$ Вт). Для запобігання абляції плівки та забезпечення твердофазного режиму кристалізації випромінювання послаблювали скляною пластинкою. Лазерний пучок фокусували в пляму діаметром $d = 20$ мкм. Сканування здійснювали гальванометричною системою зі швидкістю $v = 2000$ мм/с. Густина енергії імпульсу варіювали від 0,1 до 0,6 Дж/см². Під

час фемтосекундного відпалу зразків використовували лазерну систему Ti-sapphire ($\lambda = 800$ нм, $\tau = 150$ фс, $f = 1$ кГц, середня потужність $P_{\text{avg}} = 135$ мВт). Діаметр лазерної плями варіювали в межах 840–1040 мкм, а швидкість сканування – у діапазоні 0,1–1 мм/с. Структуру та властивості отриманих плівок досліджували за допомогою вторинно-іонної мас-спектрометрії (SIMS), X-променевої дифрактометрії (XRD), спектроскопії раманівського розсіювання світла, сканувальної електронної мікроскопії (SEM). Спектри раманівського розсіювання світла реєстрували за допомогою спектрометра МДР-23, оснащеного охолоджуваним CCD-детектором iDus 401A BR-DD (Andor). Спектри збуджували твердотільним лазером із довжиною хвилі $\lambda = 532$ нм; густина потужності випромінювання на поверхні зразків не перевищувала 10^3 Вт/см², що унеможливило їхнє термічне нагрівання і модифікацію. XRD-аналіз проводили у випромінюванні ліній Cu, $K\alpha$ з довжиною хвилі $\lambda = 0,15406$ нм на дифрактометрі Philips X'Pert PRO-MRD у симетричній геометрії ($2\theta - \omega$) із кроком сканування 0,025 град. Морфологію поверхні та елементний склад досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа Zeiss Sigma 500 VP FE-SEM, оснащеного EDS-детектором SmartEDX. Профілі елементів у плівках отримано за допомогою часопротітної мас-спектрометрії вторинних іонів на приладі TOF-SIMS IV (Німеччина) у режимі подвійного променя. Як аналітичний промінь використовували пучок первинних іонів Bi^+ з енергією 25 кеВ (1 пА), а як розпилювальний – пучок іонів O^{2+} з енергією 1 кеВ (250 нА). Спектри TOF-SIMS отримано з площі $101,56 \times 101,56$ мкм² з дном кратера 300×300 мкм². Роздільна здатність за глибиною становила ~ 1 нм.

3. Результати та їх обговорення

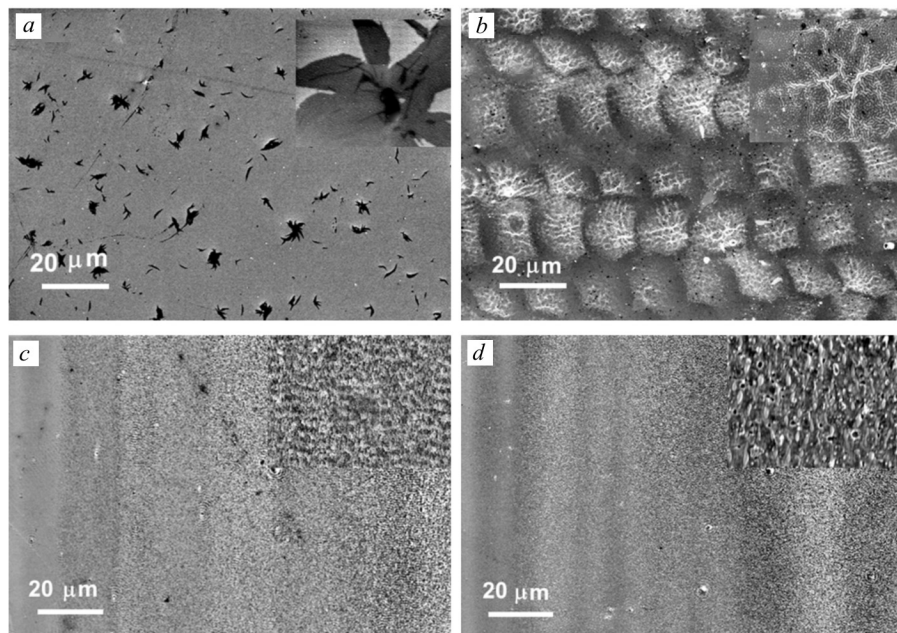
Зазвичай лазерний відпал напівпровідникових структур застосовують для здійснення надшвидкої локальної термічної обробки без нагрівання всієї підкладки [14]. Це критично важливо для субмікронного виробництва в сучасній мікроелектроніці, де класичний або швидкий термічний відпал призводить до деградації або суттєвої зміни властивостей елементів надмалих розмірів через небажану дифузію домішок. У нашому випадку

ключовим завданням було кристалізувати аморфну плівку GeSn і “заморозити” атоми Sn у вузлах кристалічної ґратки Ge. Для реалізації цього процесу необхідно, щоб час охолодження розігрітої лазером плівки був меншим за час дифузії атомів Sn під час їхньої сегрегації. До лазерного відпалу висувають і низку інших вимог, зокрема щодо запобігання формуванню розвиненої морфології поверхні (оплавленню, капілярним хвилям, ефектам Марангоні), що є критичним для подальшого формування контактів або гетероструктур. Утім, у цій роботі ми зосередилися на ефективності вбудовування атомів Sn у вузли кристалічної ґратки Ge. Пряме порівняння нано- та фемтосекундного відпалів є складним завданням, оскільки під час взаємодії НС- і ФС-випромінювання з плівкою в ній відбуваються фізично різні процеси. Проте можна охарактеризувати їхній вплив на кінцеві властивості обробленого матеріалу.

Для кристалізації аморфної плівки GeSn НС лазерними імпульсами основними параметрами є густина енергії ($F = E_p/S$, де E_p – енергія імпульсу, S – площа лазерної плями) та пікова потужність ($P_{\text{peak}} = E_p/\tau$, де τ – тривалість імпульсу). Під час дії на плівку ФС лазерних імпульсів важливішим параметром є сумарна (поглинута) густина енергії, оскільки густини енергії одного імпульсу недостатньо для її кристалізації. Тому для досягнення максимального вбудовування атомів Sn у ґратку Ge у цій роботі експериментально визначали густину енергії НС лазерного імпульсу, достатню для нагрівання аморфної плівки GeSn до температури кристалізації та вбудовування атомів Sn, а також сумарну густину енергії при взаємодії ФС-випромінювання з плівкою.

На рис. 2 наведено СЕМ-зображення поверхні плівок GeSn, оброблених НС лазерним випромінюванням ($\lambda = 355$ нм) з густиною енергії $F = 0,1$ (а) і $0,35$ Дж/см² (б), а також плівок, оброблених ФС лазерним випромінюванням ($\lambda = 800$ нм) із сумарною густиною енергії 150 Дж/см² (с) та 190 Дж/см² (д). З рис. 2, а, б видно, що збільшення густини енергії НС-випромінювання з $0,1$ до $0,35$ Дж/см² суттєво змінює морфологію плівки. За $F = 0,1$ Дж/см² (рис. 2, а) на поверхні плівки відсутні плями від лазерних імпульсів, натомість спостерігаються лише темні дендритоподібні структури. Вони можуть бути результатом поверхневої дифузії атомів і проявом так званого ефекту

Рис. 2. Репрезентативні СЕМ-зображення поверхні плівок GeSn, оброблених наносекундним лазерним випромінюванням з $\lambda = 355$ нм з густиною енергії $0,1$ Дж/см² (a) та $0,35$ Дж/см² (b); а також обробленої фемтосекундним лазерним випромінюванням з $\lambda = 800$ нм з поглинутою густиною енергії 150 Дж/см² (c) та 190 Дж/см² (d). На вставках показані збільшені ділянки поверхні плівки. Зображення отримані за енергії пучка 1 кеВ на робочій відстані 3 мм за допомогою внутрілінзового детектора



Соре (термодифузії). Після обробки поверхні з густиною енергії $F = 0,35$ Дж/см² (рис. 2, b) вже чітко видно плями від лазерних імпульсів, поверхня яких вкрита сіткою “зморшок”, які є проявом хвиль деформації стиснення, що формуються за швидкої структурної перебудови й наявності високого аксіального та радіального градієнтів температурного поля.

Зміни морфології поверхні плівки, обробленої ФС лазерним випромінюванням ($\lambda = 800$ нм) за варіювання сумарної густини енергії від 150 до 190 Дж/см², є менш помітними. В обох випадках спостерігається дрібнозерниста періодична рельєфна структура, сформована перекриттям лазерних імпульсів і поверхневими періодичними структурами (LIPSS – Laser-Induced Periodic Surface Structures) [15] (див. вставки на рис. 2, c, d). Зі збільшенням сумарної густини енергії на масштабованих СЕМ-зображеннях помітно, що за таких умов у плівці починають формуватися пори й нанокристали олова.

Для кількісного оцінювання вмісту атомів Sn, вбудованих у кристалічну ґратку Ge, ефективним методом є раманівська спектроскопія [3, 9–11, 15–16], оскільки аналіз спектрів дає змогу визначити саме концентрацію замісного олова, а не його загальну кількість у плівці, як у випад-

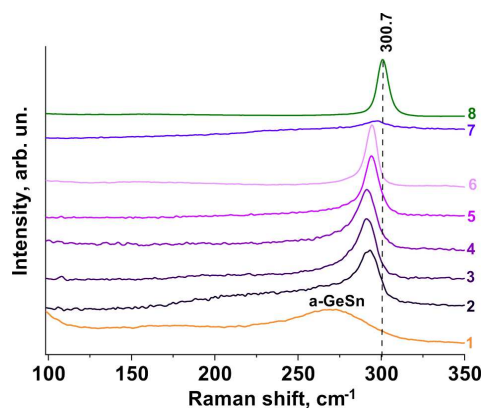


Рис. 3. Раманівські спектри плівок GeSn: вихідна плівка (1); відпалені випромінюванням наносекундного лазера ($\lambda = 355$ нм) за варіювання густини енергії імпульсу: $0,1$ (2); $0,2$ (3); $0,3$ (4); $0,35$ (5); $0,45$ (6); $0,6$ Дж/см² (7). Для порівняння наведено раманівський спектр монокристалічного Ge (8)

ку багатьох інших методів. На рис. 3 наведено спектри раманівського розсіювання світла вихідної плівки GeSn та плівок, відпалених імпульсним лазером за варіювання густини енергії від $0,1$ до $0,6$ Дж/см². Спектри реєстрували в центрах плям, сформованих лазерним відпалом. Спектр вихідного зразка GeSn відповідає повністю аморфній фазі.

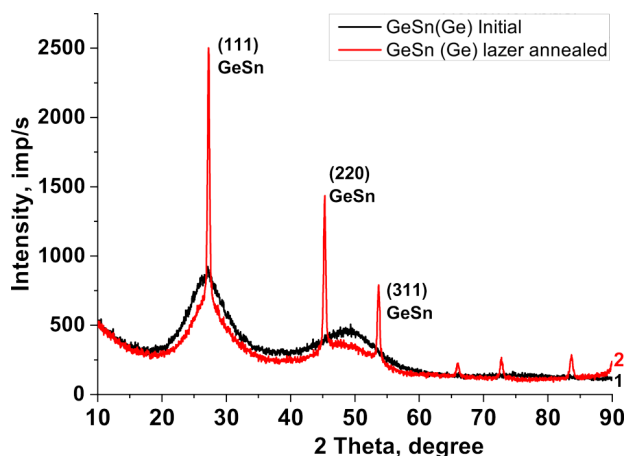


Рис. 4. X-променеві дифрактограми: вихідної плівки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ одразу після осадження (1); плівки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, відпаленої лазерним випромінюванням з $\lambda_{\text{exc}} = 355$ нм за густини енергії імпульсу $0,2$ Дж/см² (2)

Аналіз спектрів раманівського розсіювання світла відпаленої полікристалічної плівки GeSn свідчить про виражену залежність між параметрами лазерної обробки (густиною енергії імпульсу F) і мікроструктурними характеристиками матеріалу, зокрема ефективністю вбудовування атомів олова у вузли ґратки. За частотним зсувом смуги, що відповідає Ge–Ge коливній моді, можна оцінити вміст вбудованих атомів Sn у ґратці Ge згідно з формулою [16]:

$$\omega_{\text{GeSn}(x,\varepsilon)}^{\text{Ge-Ge}} = \omega_{\text{Ge bulk}}^{\text{Ge-Ge}} - \alpha \cdot x + \beta \cdot \varepsilon, \quad (1)$$

де $\alpha = 82 \pm 4$ см⁻¹, $\beta = -563 \pm 34$ см⁻¹, а ε – пружна деформація. Під час охолодження від температури початку кристалізації ($T_{\text{GeSn}} \approx 598$ K) до кімнатної (≈ 298 K) плівка GeSn стискається значно сильніше, ніж масивна підкладка Si, яка “утримує” плівку й не дає їй стиснутися до власного рівноважного об’єму. У результаті в площині інтерфейсу виникає двовісне термічне розтягування плівки. Оскільки плівка є полікристалічною, деформації, зумовлені неузгодженістю сталих ґратки GeSn плівки та Si підкладки, майже повністю релаксують на межах зерен і дислокаціях. Тому саме термічні напруження стають домінуючим джерелом залишкових макронапружень [17], які можна оцінити за формулою [18]:

$$\varepsilon = (\Delta\alpha \cdot \Delta T), \quad (2)$$

де $\Delta\alpha$ – різниця коефіцієнтів термічного розширення плівки GeSn і підкладки Si, у нашому випадку $\Delta\alpha \approx 5,1 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹; ΔT – різниця між температурою початку кристалізації та кімнатною температурою, що становить 300 K.

На частотне положення смуги Ge–Ge, окрім вмісту вбудованих у ґратку Ge атомів Sn і пружної деформації розтягу (ε), може також впливати ефект просторового обмеження (розмірний ефект), якщо розміри сформованих нанокристалів GeSn є суттєво меншими за 20 нм [19]. Щоб оцінити середній розмір нанокристалів GeSn, зареєстровано XRD-дифрактограми.

На рис. 4 наведено XRD-дифрактограми плівки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ одразу після осадження (крива 1) і після відпалу НС-лазером з $\lambda_{\text{exc}} = 355$ нм і $F = 0,2$ Дж/см² (крива 2). З дифрактограм видно, що вихідна плівка одразу після осадження є аморфною (крива 1). Дифрактограма після лазерного відпалу є суперпозицією сигналів від відпалених і невідпалених ділянок поверхні плівки GeSn (крива 2). Розміри областей когерентного розсіювання (які відповідають середньому розміру нанокристалів) визначали за формулою Шеррера [20]:

$$D = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos(\theta)), \quad (3)$$

де λ – довжина хвилі X-випромінювання, β – повна ширина рефлексу на його напіввисоті (FWHM, у радіанах), θ – брегтівський кут, а k – безрозмірний коефіцієнт форми нанокристалів ($k \approx 0,9$). Середнє значення діаметра нанокристалів, визначене за формулою (3) з використанням параметрів рефлексу (111) цієї плівки, становить ≈ 13 нм. Для нанокристалів GeSn з такими середніми розмірами низькочастотний зсув раманівської смуги Ge–Ge через ефект просторового обмеження не перевищує $0,2$ см⁻¹, що було враховано під час визначення вмісту вбудованого в ґратку олова.

Оцінка вмісту Sn, вбудованого в кристалічну ґратку Ge, за формулою (1), дає такі значення: коли $F = 0,2$ Дж/см² – $x = 10,3$ ат.%; коли $F = 0,3$ Дж/см² – $x = 9,7$ ат.%; коли $F = 0,35$ Дж/см² – $x = 6,8$ ат.%; коли $F = 0,45$ Дж/см² – $x = 6,3$ ат.%. Максимальний вміст Sn у ґратці спостерігається у разі НС лазерного відпалу (355 нм) з густиною енергії імпульсу в межах $0,2$ – $0,3$ Дж/см². Подальше збільшення густини енергії випромінювання призводить

до поступового посилення сегрегації атомів Sn. Зі зростанням густини енергії лазерного імпульсу до $0,6 \text{ Дж/см}^2$ плівка GeSn повністю випаровується (відбувається абляція), у результаті чого в раманівських спектрах реєструється лише низькоінтенсивна смуга другого порядку (2ТА) з частотою 297 см^{-1} від підкладки Si (рис. 3, крива 7). Зазначимо, що під час наносекундного відпалу з густиною енергії імпульсу $F = 0,1 \text{ Дж/см}^2$ в раманівському спектрі реєструється смуга (рис. 3, крива 2), яка є суперпозицією внесків від аморфної та кристалічної фаз.

Як показали дослідження методом раманівського розсіювання світла (спектри не наведено), унаслідок поширення теплового фронту в латеральних напрямках ділянки плівки GeSn, на які безпосередньо не потрапляло лазерне випромінювання, також відпалювалися на відстані до 2–3 мкм від межі зони дії лазерного імпульсу. Оцінити латеральну відстань, на яку поширюється тепловий фронт, можна за формулою:

$$L \approx \sqrt{D_{\text{th}} \cdot t_{\text{eff}}}, \quad (4)$$

де D_{th} – коефіцієнт температуропровідності матеріалу, а t_{eff} – ефективний час термічної релаксації гетеросистеми після лазерного імпульсу. Значення D_{th} для тонкої плівки GeSn і буферного шару Ge за високих температур становлять $0,1\text{--}0,25 \text{ см}^2/\text{с}$. Попри те, що тривалість імпульсу наносекундного лазера становить 22 нс, ефективний час (t_{eff}) розсіювання теплового поля у плівці протягом термічної релаксації міститься в діапазоні 100–250 нс. Підставляючи ці значення у формулу (4), отримуємо $L \approx 3,2 \text{ мкм}$, що добре узгоджується з експериментальними даними. Отже, температура теплової хвилі на відстані до $\approx 3 \text{ мкм}$ від межі лазерної плями перевищує поріг твердофазної кристалізації GeSn ($T > 300\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$), але залишається значно нижчою за поріг плавлення. Про це свідчать результати морфологічних СЕМ-досліджень: поверхня плівки залишається атомарно гладкою, а її кристалізація відбувається лише внаслідок поширення латерального теплового фронту.

На рис. 5 наведено спектри раманівського розсіювання світла 10-шарової структури Ge/Sn після ФС лазерного відпалу залежно від сумарної густини енергії. Зазначимо, що під час дослідження структур Ge/Sn, відпалених НС-лазером, ми ана-

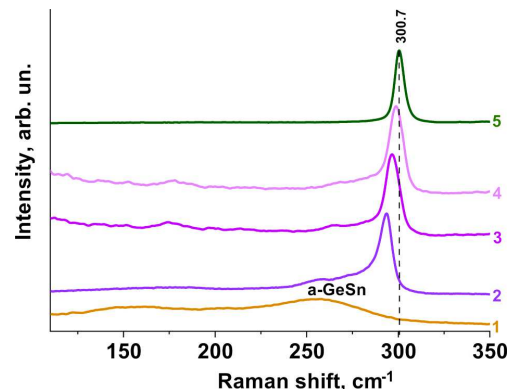


Рис. 5. Раманівські спектри 10-шарової структури Ge/Sn: вихідна структура одразу після осадження (1); після фемтосекундного лазерного відпалу залежно від накопиченої густини енергії: 150 Дж/см^2 (2), 170 Дж/см^2 (3), 190 Дж/см^2 (4). Для порівняння наведено раманівський спектр монокристалічної плівки Ge (5)

лізували раманівські спектри залежно від густини енергії одиничного лазерного імпульсу, оскільки його дії було достатньо для кристалізації аморфного шару. Для ФС-відпалу обрано режим, в якому густина енергії одиничного імпульсу є значно меншою, тому для реалізації процесу кристалізації в одну й ту саму область має потрапляти $\approx 10^4$ імпульсів. У результаті кумулятивний ефект забезпечує кристалізацію плівки, а визначальною величиною є сумарна густина енергії.

Вихідна плівка, як зазначалося вище, є аморфною, про що свідчить наявність у спектрі широкої безструктурної смуги з максимумом 256 см^{-1} (рис. 5, крива 1). За ФС лазерного відпалу із сумарною густиною енергії 150 Дж/см^2 у спектрі проявляється характерна для кристалічної плівки GeSn асиметрична смуга Ge–Ge з частотою $293,5 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, крива 2). Зазначимо, що за фемтосекундного відпалу із сумарною густиною енергії меншою за 150 Дж/см^2 , реєструється раманівський спектр, який є суперпозицією аморфної та кристалічної фаз (спектр не наведено). Оцінка вмісту олова, вбудованого в кристалічну ґратку Ge, на основі спектра 2 (рис. 5) за формулою (1), дає значення $\sim 7,5 \text{ ат.}\%$. Подальше збільшення сумарної густини енергії призводить до поступового зсуву смуги Ge–Ge у височастотну область, що свідчить про посилення процесів сегрегації олова. Вже за сумарної густини енергії 170 Дж/см^2 смуга Ge–Ge зміщується до частоти $296,6 \text{ см}^{-1}$, що, згідно

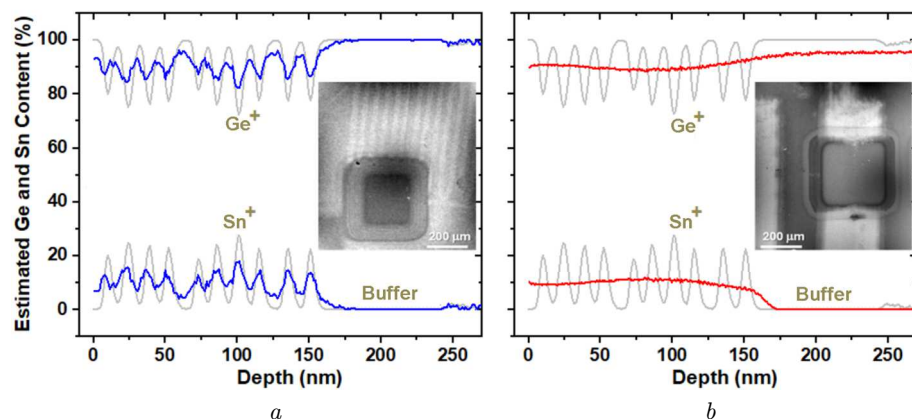


Рис. 6. Зміни профілів розподілу Ge і Sn у плівці GeSn, обробленій нс (а) та фс (b) лазерами. Профілі вихідної плівки продубльовані на (а, b). Профілі отримані за відношенням інтенсивностей SIMS сигналів Ge^+ та Sn^+ , нормованих на середній вміст Sn за даними EDS аналізу. На вставках показані положення SIMS кратерів відносно оброблених лазерами ділянок плівки

з оцінкою вмісту олова в ґратці за формулою (1), відповідає значенню 3,7 ат.%. Подальше зростання сумарної енергії супроводжується посиленням сегрегації олова.

Порівняння максимального вмісту Sn, вбудованого у вузли ґратки в разі НС- та ФС-відпалів, свідчить, що в першому випадку частка замісного олова є вищою: 10,3 проти 7,5 ат.%. Це відрізняється від теоретичних очікувань, згідно з якими ФС-відпал мав би ефективніше “заморожувати” атоми Sn у вузлах ґратки Ge. Для з’ясування причин такої поведінки було проведено мас-спектрометричні дослідження за допомогою вторинно-іонної мас-спектрометрії (SIMS) вихідних, а також НС- і ФС відпалених зразків.

На рис. 6, а, b наведено профілі розподілу Ge і Sn у плівках GeSn, оброблених НС-лазером (а) і ФС-лазером (b) (синя й червона криві відповідно), а також продубльовані профілі вихідної плівки GeSn (сірі криві). Усі профілі отримано як відношення інтенсивностей ToF-SIMS сигналів Ge^+ і Sn^+ , нормованих на середній вміст Sn за даними EDS-аналізу. На рис. 6, а у вихідній плівці чітко спостерігається пошарове чергування Ge і Sn. Після НС лазерного відпалу профілі розподілу атомів Ge і Sn залишаються подібними, і на перший погляд здається, що повного перемішування елементів не відбувається, однак амплітуда осциляцій концентрації атомів Sn у сусідніх шарах суттєво зменшується. Крім того, попри те, що глибина поглинання НС лазерного випромінювання з довжиною хвилі 355 нм у плівці GeSn становить лише 10–20 нм, з порівняння профілів випливає, що розподіл атомів Ge і Sn зазнає змін по всій

товщині плівки. Це свідчить про те, що спрямований тепловий фронт від лазерного імпульсу досягає міжфазної межі з підкладкою Si. Причина відсутності повного перемішування елементів між шарами на профілях полягає в методичних особливостях вимірювання: кратер під час SIMS-аналізу мав розміри 300×300 мкм², і, як видно зі вставки на рис. 6, а, він охоплював лише певну частину відпаленої плівки. Унаслідок суперпозиції сигналів з відпаленої і невідпаленої областей реєструється саме такий усереднений профіль. Інша картина розподілу атомів Ge і Sn спостерігається після ФС лазерного відпалу (рис. 6, b). У цьому випадку растр травлення під час SIMS-вимірювань майже повністю потрапляв на ФС оброблену ділянку (див. вставку на рис. 6, b), унаслідок чого міжшарові осциляції профілів Ge і Sn виражені вкрай слабо. Водночас спостерігається розмиття міжфазної межі між плівкою і буферним шаром Ge: частина атомів Sn дифундує в буфер, а атоми Ge, навпаки, дифундують у плівку. У результаті ефект збільшення кількості атомів Sn у вузлах ґратки під час ФС-обробки плівки завдяки їхньому надшвидкому “заморожуванню” компенсується їхнім перемішуванням з атомами Ge буферного шару. Вміст Ge на рис. 6, b не досягає 100% через дифузію кремнію в буфер.

Зазначимо, що дифузія Si з підкладки або буферного шару в плівку GeSn могла б спричинити зсув моди Ge–Ge. Однак, згідно з літературними даними, відчутний внесок Si у зміну частотного положення коливальної моди Ge–Ge проявляється лише за концентрації $\text{Si} \geq 1$ ат.%. За меншого вмісту Si цей зсув не перевищує розділь-

ної здатності спектрометра ($0,5 \text{ см}^{-1}$). Крім того, у зареєстрованих раманівських спектрах відсутні смуги, характерні для локальних коливань Si-Ge ($390\text{--}400 \text{ см}^{-1}$) і Si-Si ($500\text{--}520 \text{ см}^{-1}$), що підтверджує відсутність значного міжфазного перемішування кремнію в досліджуваному активному шарі GeSn.

4. Висновки

Проведено формування та дослідження полікристалічних плівок GeSn методом нано- та фемтосекундного лазерного відпалу аморфних шарів, вирощених на буферному шарі Ge на підкладці Si(100), за варіювання густини енергії імпульсів для НС- і сумарної густини енергії для ФС-випромінювання. Виконано порівняльний аналіз отриманих плівок і встановлено, що для НС-випромінювання найбільш ефективним діапазоном густини енергії імпульсу для забезпечення максимального вбудовування атомів Sn у вузли кристалічної ґратки Ge є $0,2\text{--}0,3 \text{ Дж/см}^2$, водночас вміст замісного олова становить $10,3 \text{ ат.}\%$, що добре узгоджується з даними EDS-аналізу. З подальшим зростанням густини енергії посилюється сегрегація олова, оскільки збільшення переданої матеріалу енергії зумовлює зростання часу охолодження і, відповідно, збільшення тривалості дифузії атомів Sn. Для ФС-випромінювання найефективнішою для вбудовування атомів Sn у ґратку є сумарна густина енергії 150 Дж/см^2 . Переваги надшвидких процесів нагрівання та кристалізації плівки під час ФС-відпалу, децю нівелюються міжфазним перемішуванням атомів із буферним шаром Ge та підкладкою Si, про що свідчать профілі, отримані методом SIMS. З іншого боку, відпал ФС-лазером дає змогу отримати суттєво іншу морфологію плівки, яка відрізняється від морфології після НС-обробки. Зокрема, для ФС лазерної обробки характерним є формування поверхневих періодичних структур (LIPSS), які є перспективними для використання в спеціальних оптоелектронних пристроях.

Робота була підтримана Національним фондом досліджень України (проект № 2023.03/0186 “Деформаційна інженерія електронної структури тонких плівок GeSn для ІЧ-оптоелектроніки нового покоління”).

1. J.M. Carmona-Sanchez, J. Tiscareno-Ramirez, V. Aca-Aca, A. Hern'andez-Flores *et al.* Formation and structural characterization of amorphous GeSn thin films via solid-state Sn diffusion into hydrogenated amorphous germanium. *J. Alloys and Compounds* **1074**, 189195 (2026).
2. S. Gougam, M.A. Schubert, G. Capellini, M.H. Zoellner. Delayed epitaxial breakdown in MBE-grown GeSn epitaxial layers by high deposition rate and temperatures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **59**, 275106 (2026).
3. A.A. Corley-Wiciak, I. Zaitsev, O. Concepcion, D. Buca *et al.* Shedding light on epitaxial SiGeSn alloys with Raman spectroscopy: local order and thermomechanical properties. *J. Phys.: Condens. Matter.* **37**, 493002 (2025).
4. S. Gupta, B. Magyari-Kope, Y. Nishi, K.C. Saraswat. Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain. *J. Appl. Phys.* **113**, 073707 (2013).
5. S. Zaima, O. Nakatsuka, N. Taoka *et al.* Growth and applications of GeSn-related group-IV semiconductor materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 043502 (2015).
6. R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian. The Ge-Sn (Germanium-Tin) system Bull. *Alloy Phase Diagrams* **5**, 265 (1984).
7. S.V. Kondratenko, Y.V. Hyrka, Y.I. Mazur, A.V. Kuchuk *et al.* Photovoltage spectroscopy of direct and indirect bandgaps of strained $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ thin films on a Ge/Si (001) substrate. *Acta Mater.* **171**, 40 (2019).
8. S. Acharya, A. Fischer, N. Rosson, A. Said, H. Stanchu *et al.* High-quality GeSn grown in foundry mode via chemical vapor deposition enabling lasing up to 235 K. *J. Appl. Phys.* **138**, 173101 (2025).
9. V.O. Yukhymchuk, G.G. Tarasov, M.Ya. Valakh, P.M. Lytvyn *et al.* Synthesis of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ and $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{C}_y$ films by magnetron sputtering followed by laser annealing. *Semicond. Phys., Quantum Electron. & Optoelectron.* **29** (1), 019 (2026).
10. V.O. Yukhymchuk, P.M. Lytvyn, A.A. Korchovy, O.Yo. Gudymenko *et al.* Laser-induced crystallisation of amorphous GeSn and GeSn:C films. *Mater. Res. Express* **12**, 115004 (2025).
11. V.O. Yukhymchuk, O.Yo. Gudymenko, T.M. Sabov, O.V. Dubikovskiy *et al.* Formation and properties of GeSn:C films on silicon substrates. *Semicond. Phys., Quantum Electron. & Optoelectron.* **27** (4), 412 (2024).
12. X. Wang, D. Qi, W. Zhou, H. Deng, Yu. Liu *et al.* Effect of Laser Pulse Width and Intensity Distribution on the Crystallographic Characteristics of GeSn Film. *Coatings* **13**, 453 (2023).
13. J. Zhang, S. Shangguan, W. Wang, W. Shi *et al.* Study on the Periodic Structure of Polycrystalline GeSn Prepared by Femtosecond Pulse Laser Direct Writing. SSRN Electronic Journal, <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4402223> (2023).
14. O. Aktas, A.C. Peacock. Laser thermal processing of group IV semiconductors for integrated photonic systems. *Adv. Photonics Res.* **2**, 2000159 (2021).

15. J. Bonse. Quo vadis LIPSS? – Recent and future trends on laser-induced periodic surface structures. *Nanomaterials* **10**, 1950 (2020).
16. H. Lin, R. Chen, Yi. Huo *et al.* Raman study of strained $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 261917 (2011).
17. T. Imajo, T. Suemasu, K. Toko. Strain effects on polycrystalline germanium thin films. *Sci. Rept.* **11**, 8333 (2021).
18. L.B. Freund, S. Suresh. *Thin Film Materials* (Cambridge Univ. Press, 2010).
19. Yi. Jie, A.T.S. Wee, C.H.A. Huan, Z.X. Shen, W.K. Choi. Phonon confinement in Ge nanocrystals in silicon oxide matrix. *J. Appl. Phys.* **109**, 033107 (2011).
20. J.I. Langford, A.J.C. Wilson. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.* **11** (2), 102 (1978).

Одержано 10.09.26

*V.O. Yukhymchuk, P.M. Lytvyn,
N.V. Mazur, S.V. Antonin, O.A. Kapush, O.F. Isaieva,
O.I. Gudymenko, V.M. Dzhagan, A.M. Dmytruk*

LASER-INDUCED CRYSTALLIZATION OF Ge/Sn MULTILAYER AMORPHOUS FILMS

A comparative analysis of the structural, morphological, and optical properties of 150-nm-thick polycrystalline GeSn films

formed by laser annealing of amorphous multilayer heterostructures on a Ge/Si(100) buffer layer using two types of radiation – pulsed nanosecond ($\lambda = 355$ nm) and femtosecond ($\lambda = 800$ nm) was carried out. According to Raman spectroscopy and X-ray diffraction data, pulsed nanosecond UV annealing within a narrow pulse energy density range of 0.2–0.3 J/cm² is most effective for preserving surface planarity and achieving maximum substitutional incorporation of tin (up to 10.3 at.% Sn). Femtosecond annealing provides a lower level of tin incorporation (7.5 at.%) due to intermixing of Sn and Ge elements at the interface between the film and the buffer layer, as confirmed by secondary ion mass spectrometry profiles. It is shown that the surface morphology of the films under these two types of laser processing also differs substantially; in particular, femtosecond annealing causes self-organization of laser-induced periodic surface structures (LIPSS), which are promising for application in specialized optoelectronic devices.

Keywords: GeSn thin films, laser annealing, nanosecond laser, femtosecond laser, XRD, SEM, SIMS, Raman spectroscopy, segregation.