

Формирование светоизлучающих в ИК-диапазоне нанокристаллов германия в пленках $\text{Ge} : \text{SiO}_2$

© В.А. Володин^{1,2}, Zhang Rui², Г.К. Кривякин^{1,2}, А.Х. Антоненко², М. Stoffel², Н. Rinnert³, М. Vergnat³

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского Отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

³ Université de Lorraine, Institut Jean Lamour UMR CNRS 7198, B.P. 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

E-mail: volodin@isp.nsc.ru

(Получена 11 января 2018 г. Принята к печати 19 февраля 2018 г.)

Проведены исследования светоизлучающих нанокристаллов германия, сформированных в процессе отжига пленок $\text{Ge}_x[\text{SiO}_2]_{1-x}$, полученных сораспылением в высоком вакууме мишеней германия и кварца на подложки, находящиеся при температуре 100°C. По условиям роста молярная доля германия менялась от 10 до 40%. С применением электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света в исходных пленках с содержанием германия выше 20 мол% обнаружены нанокластеры аморфного Ge с размерами $\sim 4\text{--}5$ нм. Для кристаллизации аморфных нанокластеров применялись отжиги при температурах до 650°C. Исследована кинетика кристаллизации нанокластеров германия, установлено, что в системе остается до $\sim 1/3$ аморфной фазы, предположительно, на границе нанокристалл/окружающая аморфная матрица SiO_2 . Обнаружено, что при отжигах в обычной атмосфере происходило частичное либо полное (при молярной доле германия 30% и менее) окисление нанокластеров германия. Обнаружены интенсивная фотолюминесценция, обусловленная комплексами дефектов — вакансия кислорода + избыточные атомы германия.

DOI: 10.21883/FTP.2018.09.46156.8815

1. Введение

Полупроводниковые нанокристаллы (НК) представляют интерес для исследования фундаментальных явлений, а также для использования в опто- и наноэлектронике [1,2]. Их свойствами можно управлять, используя квантово-размерные эффекты, примеси (включая изменение стехиометрии), дефекты и механические напряжения. Использование оптических линий связи (вместо электрических проводников) для передачи данных внутри микросхем (на одном чипе) приведет к гигантскому скачку в быстродействии микропроцессоров. Недавно был разработан микропроцессор с полностью оптической связью [3]. При этом к настоящему времени почти все оптоэлектронные устройства (электрооптические модуляторы, детекторы, волноводы и дифракционные решетки) уже разработаны на основе стандартной планарной кремниевой технологии, за исключением эффективных излучателей света.

Вследствие своей непрямозонной структуры объемный кремний (Si) и германий (Ge) не могут излучать свет с высокой эффективностью. Существуют несколько подходов к преодолению этого фундаментального ограничения и созданию светоизлучающих устройств на основе Si или Ge: снятие (либо смягчение) правил отбора по квазиимпульсу в квантово-размерных НК [4–8]; приложение деформаций, изменяющих зонную структуру [9–11]; модификация поверхности тонких слоев германия и сильное легирование [12]; включение редкоземельных элементов [13] и инженерия дефектов [14,15].

В то время как НК Si изучены достаточно полно, гораздо меньше работ было посвящено исследованию НК Ge [16–25], либо НК $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, встроенных в диэлектрические матрицы [26–32], или исследованию нанопорошков $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [33,34]. Стоит отметить, что НК Ge имеют ряд преимуществ. Температура кристаллизации германия ниже, чем у кремния, что позволяет снизить термический бюджет процессов. Разрыв зон в гетероструктурах Ge/GeO₂ и Ge/GeSiO₂ таков, что барьеры для инжекции электронов либо дырок не слишком велики, что важно для использования данных гетероструктур в приборах.

Недавно было продемонстрировано, что внешняя квантовая эффективность фотолюминесценции коллоидных растворов НК Si при подавлении безызлучательных каналов рекомбинации может достигать 60% [35]. Однако, максимум сигнала ФЛ для НК Si находится в диапазоне 1.5–1.7 эВ, поэтому для смещения максимума в длинноволновую область необходимо применять НК Ge, либо НК, состоящие из твердых растворов GeSi. В данной работе для получения светоизлучающих НК Ge мы использовали отжиги пленок $\text{Ge}_x[\text{SiO}_2]_{1-x}$ с различным содержанием Ge, полученные сораспылением мишеней германия и кварца в высоком вакууме и осаждением на подложки, находящиеся при температуре 100°C.

2. Описание эксперимента

Пленки $\text{Ge}_x[\text{SiO}_2]_{1-x}$ были получены путем совместного испарения электронными пучками мишеней Ge

Таблица 1. Предполагаемый молярный и атомарный состав пленок в соответствии с условиями осаждения, а также по данным EDS

Номер образца	Молярный состав	Атомы Ge, %	Атомы Si, %	Атомы O, %	Атомы Ge, %, по данным EDS
1	Ge _{0.1} [SiO ₂] _{0.9}	3.6	32.1	64.3	6
2	Ge _{0.2} [SiO ₂] _{0.8}	7.7	30.8	61.5	10
3	Ge _{0.3} [SiO ₂] _{0.7}	12.5	29.2	58.3	15
4	Ge _{0.4} [SiO ₂] _{0.6}	18.2	27.3	54.5	20

Таблица 2. Параметры отжига

№ отжига	Температура, °C	Время отжига/общее время при данной температуре, мин
1	450	60
2	500	60
3	550	60
4	550	100/160
5	600	30
6	600	60/90
7	650	45
8	650	45/90
9	650	60/150
10	650	60/210
11	650	90/300

и SiO₂ в высоком вакууме (10⁻⁸ мм рт.ст.) и осаждения на подложках Si(001), находящихся при температуре 100°C. Скорость осаждения каждого материала контролировалась с применением датчика кварцевого микробаланса, молярная доля германия (стехиометрический параметр x) зависела от отношения скоростей осаждения материалов. Толщина пленок составляла примерно 300 нм, они покрывались защитным слоем SiO₂ толщиной 10 нм. Были осаждены четыре образца с различным молярным содержанием Ge от 0.1 до 0.4 (см. табл. 1). Затем образцы отжигали в кварцевой лодочке в воздушной атмосфере. Для отжигов использовалась система MILA-5000-UHV с нагревом лампами накаливания. Скорость нагрева и охлаждения образцов до соответствующей температуры отжига составляла 10° в мин, параметры отжигов приведены в табл. 2.

Для контроля толщины и спектральных зависимостей коэффициентов преломления и поглощения пленок применялся метод спектральной эллипсометрии в диапазоне 250–900 нм. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа, спектральное разрешение составляло 2 нм. Применялся автоматический спектральный эллипсометр АСЭБ-5 (производство ИФП СО РАН, Новосибирск). Детали эллипсометрических измерений и использованные модели для интерпретации этих данных более подробно описаны в работе [36]. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались в геометрии обратного рассеяния, в

качестве источника возбуждения использовалась линия Ag⁺-лазера с длиной волны 514.5 нм. Измерения проводились с помощью спектрометра T64000 (Horiba Jobin Yvon) в одинарной моде. Спектральное разрешение было не хуже 2 см⁻¹. Образцы также были исследованы с использованием инфракрасной фурье-спектроскопии поглощения (FTIR), использовался спектрометр ФТ-801 (производство ООО НПФ „СИМЕКС“, Новосибирск) со спектральным разрешением 4 см⁻¹. Оптические свойства исходных и отожженных образцов были исследованы с помощью спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ). Лазерный диод (длина волны излучения 488 нм) использовался для возбуждения ФЛ в инфракрасной (ИК) области. Для исследования температурной зависимости ФЛ использовался гелиевый криостат с точностью установки температуры ±0.5 К. Спектры ФЛ измеряли с использованием монохроматора, снабженного решеткой 600 штр/мм, и охлаждаемым жидким азотом InGaAs-диодом в качестве детектора. Спектры ФЛ в этом случае были скорректированы с учетом спектральной чувствительности детектора. Длинноволновый край порога чувствительности составлял 1600 нм. Для исследования ФЛ в длинноволновом диапазоне применялся спектрометр с мультисканальным детектором на основе матрицы InGaAs-диодов. В этом случае длинноволновый край порога чувствительности составлял 2100 нм. Корректировка спектров в данном случае не проводилась. He–Cd-лазер ($\lambda = 325$ нм) использовался для возбуждения ФЛ в видимом и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах при комнатной температуре. В этом случае в качестве детектора использовался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ).

Структурные свойства образцов были исследованы с помощью электронного микроскопа (JEM-2200FS, ускоряющее напряжение 200 кВ) в режиме просвечивающей высокоразрешающей электронной микроскопии (ПВРЭМ, High resolution transmittance electron microscopy — HRTEM). Для анализа элементного состава пленок применялась электронная микроскопия в режиме энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС, Energy-dispersive X-ray spectroscopy — EDS). Образцы для исследования ПВРЭМ в поперечном сечении (cross-section) получали механической полировкой с использованием микроскопа Leica EM TXP с последующим утонением ионным пучком.

3. Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены молярный и атомарный составы пленок, вычисленные из данных по условиям роста и по результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Параметр x — это молярная доля Ge в пленках Ge _{x} [SiO₂]_{1- x} . Учитывая то, что число атомов кислорода в 2 раза больше числа атомов кремния, атомная доля всех элементов определяется как:

$$\text{атомная доля Ge} = x/[1 + 2(1 - x)] = x/(3 - 2x),$$

$$\text{атомная доля Si} = (1 - x)/[1 + 2(1 - x)] = (1 - x)/(3 - 2x),$$

$$\text{атомная доля кислорода} = 2(1 - x)/[1 + 2(1 - x)] = (2 - 2x)/(3 - 2x).$$

Таблица 3. Объемная доля кластеров германия в исходных и отожженных пленках (максимально возможная из условий роста и из анализа данных спектральной эллипсометрии)

Номер образца	Исходные образцы		После отжига (650°C, 300 мин) — по данным эллипсометрии
	Объемная доля Ge, % (из условий роста)	Объемная доля Ge, % (из анализа эллипсометрии)	Объемная доля Ge, % (из анализа эллипсометрии)
1	5.4	< 0.5	0
2	11.1	1.5	0
3	17.7	7	0
4	25	10	6

Из табл. 1 видно, что анализ данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии дает несколько завышенное содержание германия в пленках в сравнении с оценками, полученными из условий роста.

В табл. 2 приведены параметры отжига, в некоторых случаях при одной и той же температуре проводилось несколько отжигов, и в третьей колонке приведено, в том числе, полное время отжига при данной температуре.

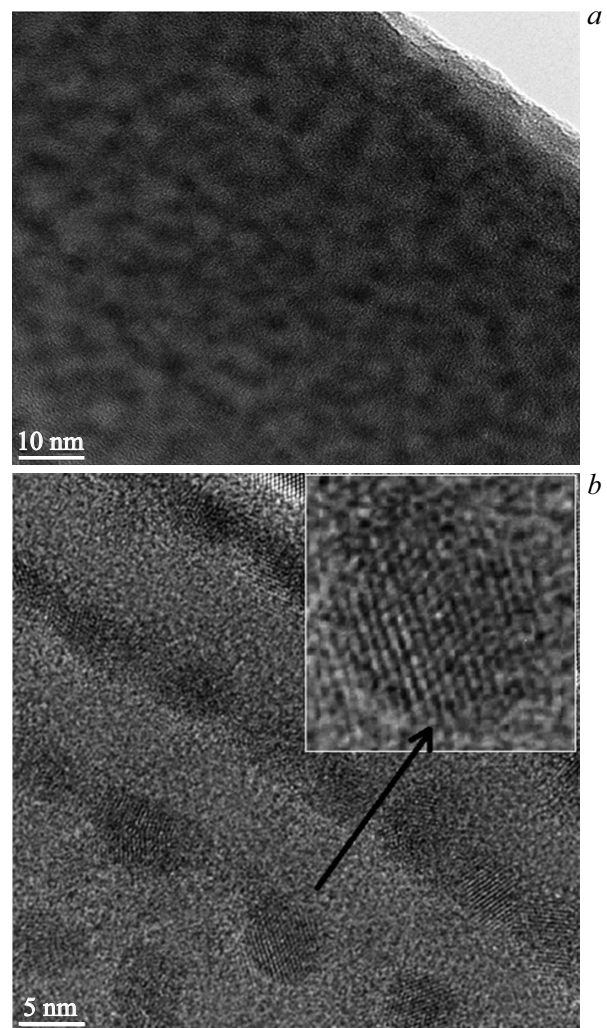
В табл. 3 приведены данные по объемной доле германия в пленках. Во второй колонке приведена объемная доля германия в предположении, что параметр x соответствует заданным условиям роста, а также что германий полностью собран в кластеры — это так называемая модель смеси фаз (random mixture — RM) [37]. Это максимально возможная объемная доля германия. Определяется она следующим образом. Если учесть молярную массу (72.6 для Ge и 60 для SiO₂) и плотности Ge и SiO₂ (5.3 г/см³ для Ge и 2.2 г/см³ для SiO₂), можно получить соответствующие молярные объемы: $v(\text{Ge}) = 13.7 \text{ см}^3$ и $v(\text{SiO}_2) = 27.3 \text{ см}^3$. Если пренебречь порами или пустотами, то получим:

$$\text{объемная доля Ge} = 13.7x / [13.7x + 27.3(1-x)],$$

$$\text{объемная доля SiO}_2 = 27.3(1-x) / [13.7x + 27.3(1-x)].$$

Объемная доля материалов, составляющих среду, определяется из аппроксимации показателя преломления, определяемого по данным спектральной эллипсометрии по формуле Бруггемана [38]. Согласно данным спектральной эллипсометрии (колонка 3 в табл. 3), объемная доля Ge ниже соответствующих значений, полученных из модели смеси фаз. Причиной этого является следующее: вероятность образования кластеров германия в пленках Ge_x[SiO₂]_{1-x}, очевидно, зависит от стехиометрического параметра x . Рассмотрим крайний случай, когда все атомы Ge беспорядочно распределены в матрице SiO₂. Эта ситуация описывается моделью случайной связи (random bonding — RB) [37]. В этом случае вероятность образования достаточно больших (с размерами от 2 нм и выше, содержащих более нескольких сотен атомов) кластеров германия низка. Действительно, при $x = 0.1$ такие кластеры германия практически не обнаружены. Как видно, объемная доля кластеров германия всегда ниже значения, полученного

из модели смеси фаз, но все же кластеры присутствуют в пленках по крайней мере, если стехиометрический параметр $x \geq 0.2$. Это означает, что реальная структура пленок не может быть описана только одной из моделей — RB либо RM. Структура может быть описана с

**Рис. 1.** Изображения ПВРЭМ поперечного среза образца 4 (Ge_{0.4}[SiO₂]_{0.6}): *a* — до отжига, *b* — после отжига 650°C, 300 мин.

использованием комбинации обеих моделей RB и RM. Следовательно, исходные пленки $\text{Ge}_x[\text{SiO}_2]_{1-x}$ содержат как смешанную матрицу $\text{Ge}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, так и достаточно большие кластеры Ge, встроенные в данную матрицу.

В последней колонке табл. 3 приведены данные объемной доли германия в пленках после всех отжигов. Видно, что нанокластеры кристаллического германия остались только в пленке с наибольшим содержанием германия (образец 4). Причиной этого, очевидно, является окисление пленок в процессе отжига, мы обсудим это далее.

Данные ПВРЭМ (рис. 1) подтвердили результаты, полученные из анализа данных спектральной эллипсомерии. В исходных пленках с большим содержанием германия (образцы 3 и 4) были обнаружены нанокластеры аморфного германия. На рис. 1 представлены данные для образца 4. Размер нанокластеров германия составляет 4–5 нм. В случае образца 3 их размер был почти таким же (см. работу [17]), в случае образца 2 нанокластеры практически не наблюдались, а в образце 1 они полностью отсутствовали. Отжиг при температуре 650°C привел к кристаллизации кластеров германия (рис. 1, b). На рисунке видны плоскости из атомов германия. Средний размер нанокристаллов составляет 5 нм.

На рис. 2 приведена эволюция спектров комбинационного рассеяния света образца 3 в процессе отжигов. Все спектры были измерены при комнатной температуре. Чтобы избежать нагрева пленки, лазерный луч был слегка расфокусирован. Диаметр лазерного пятна составлял 12 мкм, мощность излучения на поверхности была около 1 мВт. Так как все пленки были полупрозрачны, в их спектрах проявлялись особенности, связанные с КРС от подложки монокристаллического кремния. Известно, что двухфононное рассеяние на монокристаллическом кремнии имеет ряд особенностей. Это широкая полоса с максимумом 305 cm^{-1} , обусловленная рассеянием на двух поперечных акустических фононах (2 TA-пик), и широкая полоса при 420–430 cm^{-1} , обусловленная рассеянием на поперечном и продольном акустических фононах (TA–LA-пик) [39]. В двухфононном КРС участвуют фононы с различными волновыми векторами, и благодаря широкой дисперсии акустических и оптических фононов в кремнии, кроме двух упомянутых пиков, в спектре КРС монокристаллического кремния присутствуют особенности (фон) в диапазоне от 225 до 450 cm^{-1} [39]. Чтобы избавиться от этого фона, из каждого спектра КРС образца был вычтен спектр монокристаллического кремния, зарегистрированный в точно таких же условиях, что и спектры образца. В качестве эталонного образца использовалась подложка кремния без пленок.

В спектре исходного образца 3 присутствуют широкие особенности (с максимумом при 275 cm^{-1}), связанные с рассеянием на оптических колебаниях поперечного типа в аморфном германии. Видно, что отжиги при температуре до 500°C приводят к росту сигнала от

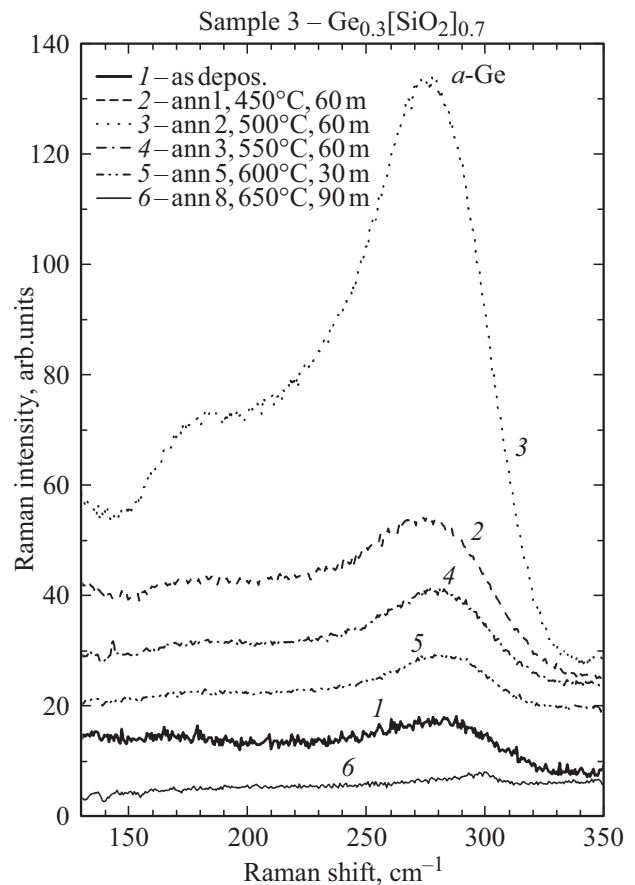


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света образца 3 ($\text{Ge}_{0.3}[\text{SiO}_2]_{0.7}$), исходного и после различных отжигов.

аморфного германия. Проявляется также особенность (180 cm^{-1}), связанная с рассеянием на оптических колебаниях продольного типа. По-видимому, отжиги способствуют собиранию германия в кластеры, растет их количество и размеры. Таким образом, структура смешанной пленки становится ближе к структуре, описываемой моделью смеси фаз. Однако после отжигов при температуре 550°C и выше происходит уменьшение и практически исчезновение сигнала, связанного с рассеянием на аморфном германии. Очень слабая особенность при 305 cm^{-1} в спектре 6 связана, скорее всего, с неполным вычитанием вклада от подложки кремния после описанной выше процедуры корректировки спектров. Мы предполагаем, что исчезновение в спектрах сигнала от аморфного германия происходит вследствие окисления кластеров германия. При этом в спектрах КРС не обнаружено вклада от НК Ge. Что касается образцов 1 и 2, то для образца 1 в спектрах КРС сигнала от германия не обнаружено совсем, а для образца 2 наблюдался слабый вклад от аморфного германия (так же как и в схожих образцах [17]), который также исчез после отжигов при температуре 550°C и выше.

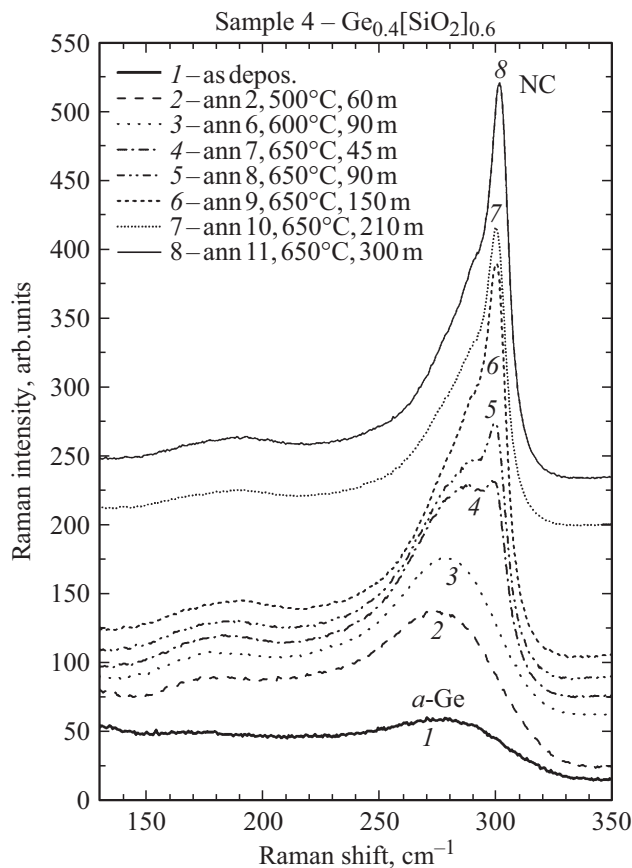


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света образца 4 ($\text{Ge}_{0.4}[\text{SiO}_2]_{0.6}$) исходного и после различных отжигов.

Иная картина наблюдалась для образца 4 с наибольшим содержанием германия (рис. 3). При отжигах с температурой до 600°C наблюдался рост вклада от аморфного германия, но не возникало узких полос (с положением $\sim 300\text{ cm}^{-1}$) от кристаллического германия. Данная полоса появляется в спектре только после отжига при 650°C (45 мин). По литературным данным, эта полоса соответствует рассеянию на локализованных оптических фононах в НК Ge, значит, аморфные нанокластеры начали кристаллизоваться. Видно, что с увеличением времени увеличивается интенсивность этой „нанокристаллической“ полосы, а значит, увеличивается степень кристалличности. Видно также, что с дальнейшим увеличением времени отжига интенсивности „аморфной“ и „нанокристаллической“ полос не растут и даже несколько уменьшаются, вероятно, это вызвано частичным окислением нанокластеров германия при отжигах в атмосфере воздуха.

На рис. 4 приведена кинетика роста кристаллической фазы германия от времени отжига при температуре 650°C . Мы определяли долю кристаллической фазы (ρ_{NC}) следующим образом. Экспериментальные спектры КРС были разложены на составляющие полосы (контуры Фойгта). Затем мы вычисляли интегральную интенсивность КРС от аморфной фазы (I_{am} — площадь полосы в диапазоне частот от 180 до 285 cm^{-1}). Затем, используя формулу 1, мы определяли долю кристаллической фазы:

$$\rho_{\text{NC}} = I_{\text{NC}} / (I_{\text{am}} + I_{\text{NC}}). \quad (1)$$

Из рис. 4 видно, что вначале с увеличением времени отжига степень кристалличности увеличивается. Однако после отжига в течение 210 мин степень кристалличности почти не увеличивается и выходит на насыщение.

При разложении спектров КРС на полосы мы определили также положение этих полос и установили, что уже на начальном этапе кристаллизации (после отжига 45 мин при температуре 650°C) положение „нанокристаллической“ полосы составляло 300 cm^{-1} и при дальнейших отжигах практически не изменялось. Известно, что частота локализованных в нанокристаллах оптических фононов уменьшается с уменьшением размеров нанокристаллов [40]. В нашем случае разница с частотой оптических фононов в монокристаллическом германии составляет 1.5 cm^{-1} , и, согласно модели локализации фононов [41], для такого сдвига размер нанокристаллов германия составляет 6 нм. Это несколько

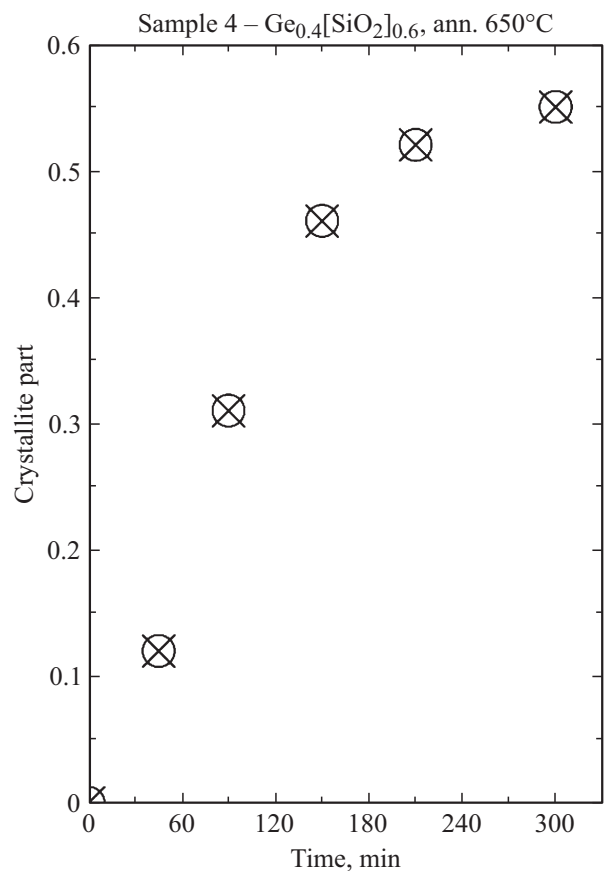


Рис. 4. Кинетика кристаллизации (объемная доля кристаллического германия от времени отжига) образца 4 ($\text{Ge}_{0.4}[\text{SiO}_2]_{0.6}$) при отжиге с температурой 650°C .

ко больше размеров в 5 нм, полученных из данных электронной микроскопии. Такое небольшое различие связано с тем, что в нашем случае НК Ge, предположительно, окружены не матрицей окисла, а переходным аморфным слоем германия. Это подтверждается тем фактом, что примерно 35% объемной доли германия остается аморфной (рис. 4). Даже при отжигах при температуре до 900°C заметная часть германия остается аморфной [17]. В аморфном германии длина затухания оптических фононов составляет 1–1.5 нм, поэтому необходима корректировка модели локализации фононов, предполагающая „жесткую“ локализацию фононов [41]. Итак, по косвенным данным КРС и электронной микроскопии кластеры Ge в нашем случае составляют нанокристаллическое ядро с диаметром 5 нм и аморфную оболочку толщиной в ~ 0.5 нм. В этом случае доля аморфной оболочки составляет ~ 40% объема, что хорошо совпадает с долей германия, оставшегося аморфным (рис. 4).

Были также проведены отжиги образца, для сравнения сплошной аморфной пленки германия толщиной 300 нм. При этом для ее полной кристаллизации было достаточно отжига длительностью 30 мин при температуре 550°C. Ранее также наблюдалось, что для кристаллизации нанокластеров Ge в оксиде кремния требовались большие температуры отжига, чем для кристаллизации сплошных аморфных пленок германия [42].

На рис. 5 показаны спектры ИК-поглощения образца 1 (молярная доля германия 10%) в области частот колебаний Ge–O- и Si–O- связей, а также в области частот колебаний O–H-связей. Известно, что валентные колебания связей O–H дают полосу поглощения в районе 3300 см⁻¹. Эта полоса в поглощении от воды наблюдалась для всех исходных образцов. По-видимому, вода содержалась в порах пленок. После отжигов данная полоса исчезла для всех пленок. Таким образом, отжиги приводили к удалению воды из пленок. В качестве эталонного образца при записи спектров ИК-поглощения использовалась подложка кремния без пленок. Так как в некотором спектральном диапазоне пленка являлась просветляющим покрытием, абсолютное значение поглощения в этом диапазоне могло принимать отрицательные значения.

На рис. 5 видно, что в области частот колебаний Ge–O- и Si–O-связей отжиг привел к некоторой трансформации спектра поглощения. Основная (самая интенсивная) полоса поглощения на антисимметричных валентных колебаниях (так называемая TO₃-мода [43]) сдвинулась с 1072 см⁻¹ в исходной пленке до 1077 см⁻¹ в отожженной. Пай с соавт. [44] установили, что положение данного пика (в см⁻¹) в пленках SiO_x практически линейно зависит от стехиометрического параметра x как

$$\nu(\text{TO}_3 \text{ SiO}_x) = 925 + 75x \text{ (см}^{-1}\text{)}. \quad (2)$$

В нашем случае сдвиг полосы обусловлен, по-видимому, отжигом дефектов (пор и вакансий) в образце 1.

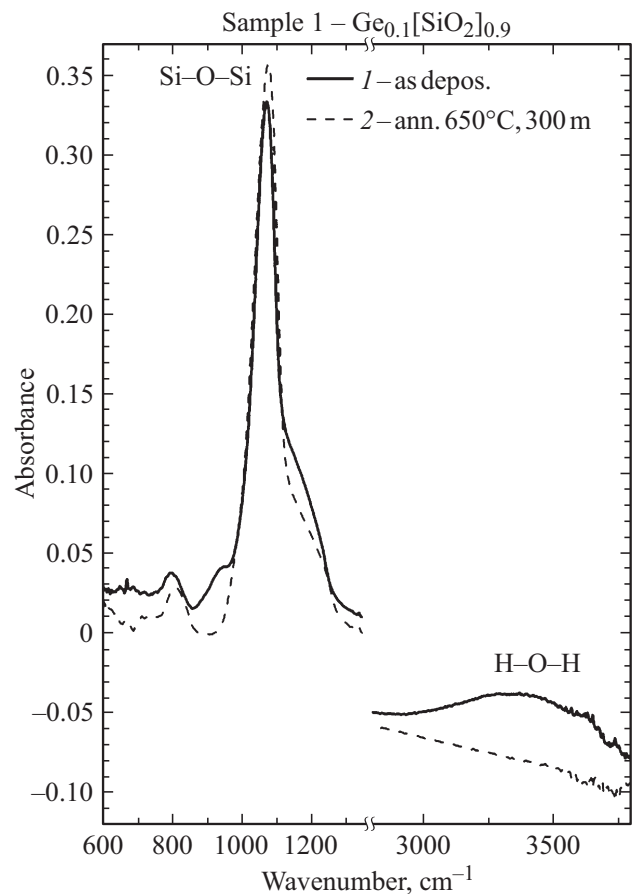


Рис. 5. Спектры ИК-поглощения (широкий диапазон) образца 1 (Ge_{0.1}[SiO₂]_{0.9}), исходного образца и образца после отжига 650°C, 300 минут.

Отжиг привел также к уменьшению поглощения на LO₃-моде — частота примерно 1200 см⁻¹ [43], что также говорит об улучшении структурного качества пленки после отжига. Небольшая полоса в районе 800 см⁻¹ обусловлена поглощением на деформационных („ножничных“ — scissoring) колебаниях Si–O-связей [43], отжиг также привел к небольшому сдвигу положения данной полосы. В исходной пленке также наблюдалась небольшая полоса при 940 см⁻¹. Природа этой полосы не вполне ясна. Возможно, она связана с валентными колебаниями Si–O-связей в присутствии вакансии кислорода в ближайшем окружении. Отжиг привел к исчезновению данной полосы. Возможно, при отжиге в атмосфере воздуха уменьшилось количество кислородных вакансий. Итак, заметного влияния германия в спектрах ИК-поглощения образца 1 (как и образца 2 — спектры не приведены здесь) не обнаружено.

Несколько иная картина наблюдалась для образцов 3 и 4. На рис. 6 показан спектр ИК-поглощения образца 3 (молярная доля германия 30%) в области частот колебаний Ge–O- и Si–O-связей. Кроме сдвига полосы поглощения на TO₃-моде в SiO₂, видно возникновение новых полос с положением примерно 890 и 990 см⁻¹.

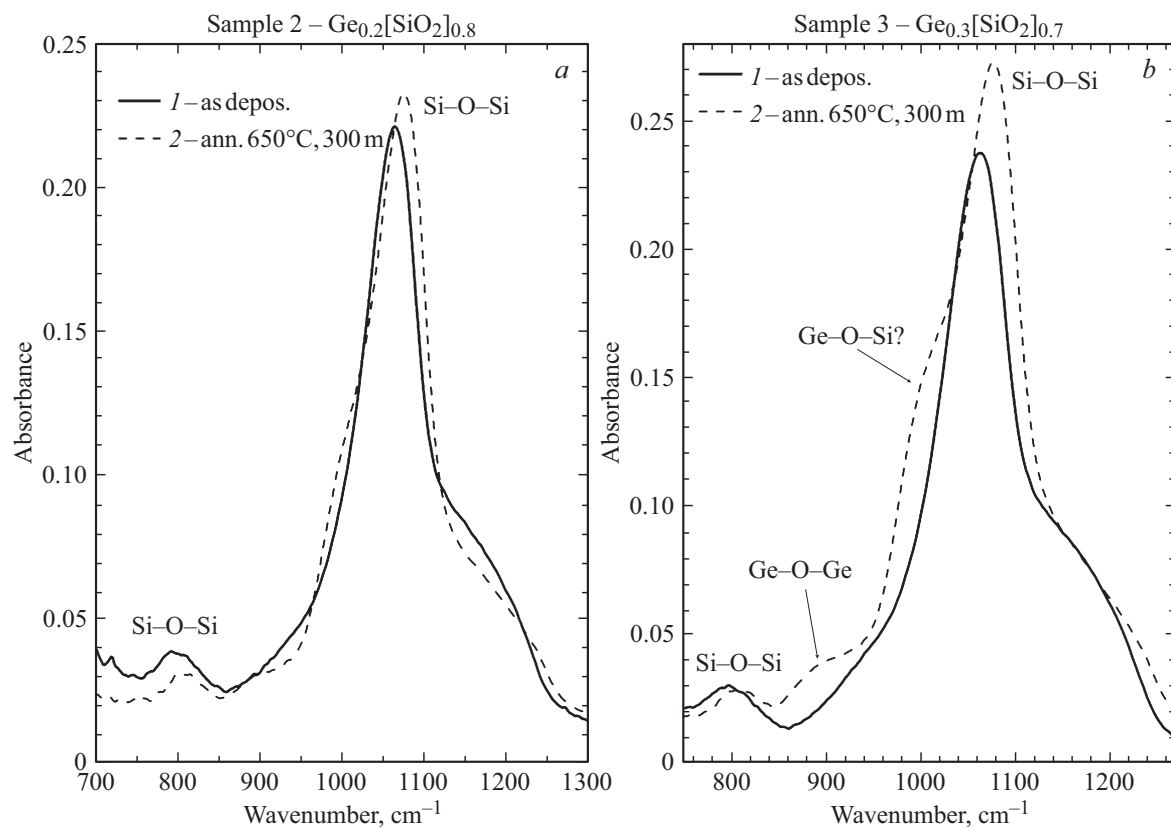


Рис. 6. Спектры ИК-поглощения образцов: *a* — образец 2 ($\text{Ge}_{0.2}[\text{SiO}_2]_{0.8}$); *b* — образец 3 ($\text{Ge}_{0.3}[\text{SiO}_2]_{0.7}$).

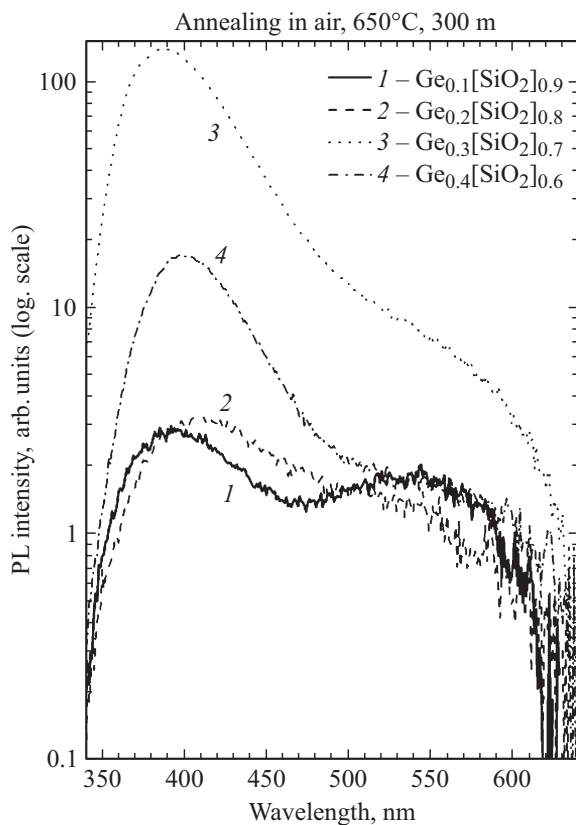


Рис. 7. Спектры фотолуминесценции образцов 1–4 после отжига 650°C , 300 мин в видимом и ближнем УФ-диапазонах при комнатной температуре.

Возможно, эти полосы связаны с валентными колебаниями Ge–O-связей. Одно из первых исследований ИК-спектров слоев GeO_x в зависимости от состава было проведено в 1984 г. Шабаловым и Фельдманом [45]. Варьируя скорости осаждения пленок и давление в камере, а затем, измеряя ИК-спектры, они наблюдали увеличение частоты полосы ИК-поглощения с увеличением доли кислорода (x). Позднее Джишиашвили и Кутелия [46], проводя подробное исследование, вывели эмпирическую формулу зависимости частоты колебания от x :

$$\nu(\text{TO}_3, \text{GeO}_x) = 743 + 72.4x \text{ (cm}^{-1}\text{)}. \quad (3)$$

Таким образом, возникшая полоса с положением $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$ может быть обусловлен поглощением на валентных колебаниях Ge–O-связей в почти стехиометрическом диоксиде германия. Возникшая после отжига и окисления полоса с положением $\sim 990 \text{ cm}^{-1}$ может быть обусловлена поглощением на валентных колебаниях Ge–O–Si в германосиликатном стекле.

Обратимся к светоизлучающим свойствам наших пленок. На рис. 7 приведены спектры ФЛ при комнатной температуре при возбуждении He–Cd-лазером с длиной волны 325 nm . Наблюдаемая полоса с максимумом $\sim 400 \text{ nm}$ обусловлена комплексами дефектов — вакансии кислорода + избыточные атомы германия (два соседних атома Ge в матрице SiO_2) [17,47,48]. Менее интенсивная полоса ФЛ имеет максимум $\sim 550 \text{ nm}$.

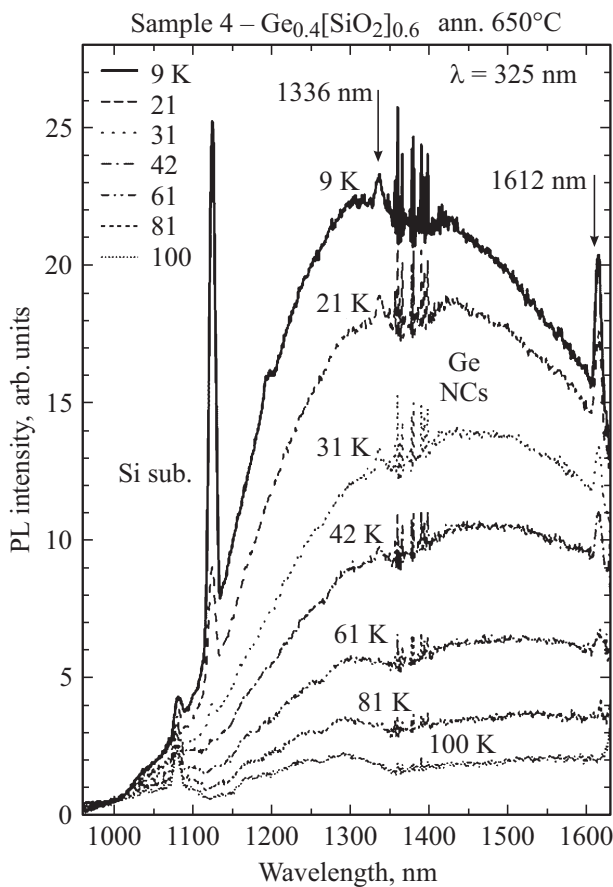


Рис. 8. Спектры фотолуминесценции образца 4 ($\text{Ge}_{0.4}[\text{SiO}_2]_{0.6}$) после отжига 650°C , 300 мин при низкой температуре в ИК-диапазоне.

В пленках SiO_2 , имплантированных ионами Ge^+ , также наблюдались две полосы ФЛ [47,48], но положение длинноволновой полосы в нашем случае составляет $\sim 550\text{ nm}$, а в случае имплантированных германием пленок SiO_2 наблюдалась полоса с максимумом $\sim 420\text{ nm}$. Это может быть связано с тем, что в нашем случае концентрация атомов Ge выше. Предположим, что эту полосу можно также отнести к дефектам, связанным с Ge, эти сложные дефекты, очевидно, содержат более двух соседних атомов Ge в матрице SiO_2 . Отметим, что в отличие от отжигов в вакууме интенсивность ФЛ в видимом диапазоне в наших образцах на порядки меньше (см. рис. 7 в работе [17]). При этом в случае отжигов в вакууме максимальный сигнал ФЛ наблюдался для образцов с содержанием германия 10–20% [17], а так как в нашем случае при отжигах происходило окисление пленок, максимальный сигнал ФЛ наблюдается для образца с молярным содержанием германия 30%. Итак, обе полосы ФЛ в видимом диапазоне связаны с комплексами дефектов, включающих кислородные вакансии.

Однако в отличие от отжигов в вакууме (см. рис. 6 в работе [17]) интенсивность ФЛ в ИК-диапазоне в нашем случае значительно увеличилась. Спектры ФЛ

в ИК-диапазоне образца 4 после отжига приведены на рис. 8 для различной температуры образца. Для возбуждения ФЛ использовался He–Cd-лазер, линия излучения с длиной волны 325 нм. Спектры были нормированы с учетом спектральной зависимости чувствительности детектора (InGaAs-фотодиод). Спектры были зарегистрированы при температурах от 9 до 100 К. В спектрах видны узкие линии с длиной волны 1124 нм и меньше — это сигнал от подложки кремния, так как излучение лазера достигает подложки. Самые интенсивные из них это линии на длине волны 1124 нм (линия излучения с участием ТО-фона в кремнии — Si–ТО) и 1081 нм (линия излучения с участием ТА-фона в кремнии — Si–ТА). Видны также широкие интенсивные полосы в диапазоне от 1150 нм до края чувствительности детектора — 1650 нм, а также 2 узкие полосы — 1336 и 1612 нм. Происхождение узких полос пока не до конца ясно — возможно, они связаны с дефектами либо примесями в подложке или в пленке. Некоторый шум в районе 1350 нм связан с особенностями процедуры корректировки спектров (деления на спектр чувствительности детектора). Широкие полосы, предположительно, связаны с излучательной рекомбинацией экситонов в нанокристаллах германия.

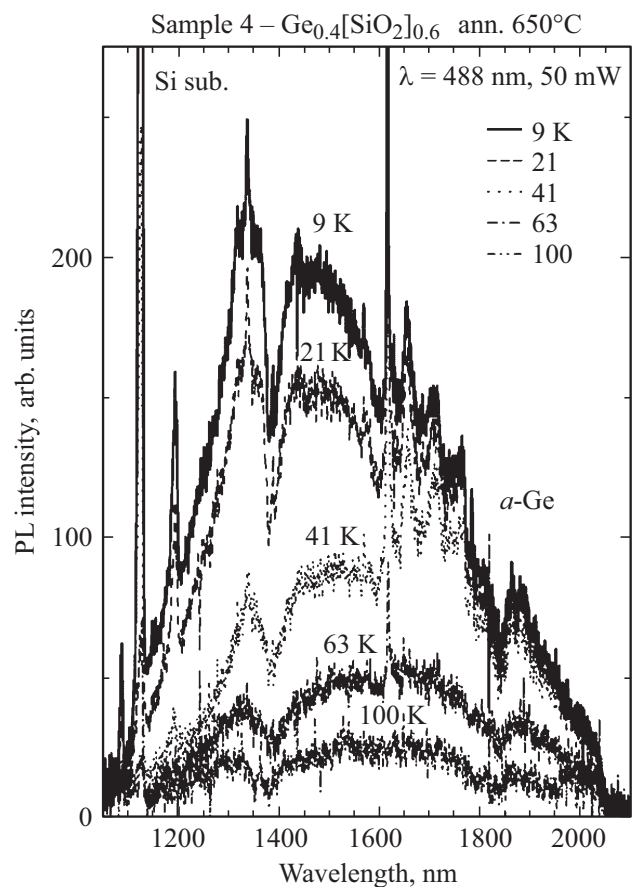


Рис. 9. Спектры фотолуминесценции образца 4 ($\text{Ge}_{0.4}[\text{SiO}_2]_{0.6}$) после отжига 650°C , 300 мин при низкой температуре в расширенном (до 2100 нм) ИК-диапазоне.

По оценкам, разность энергии между нижним уровнем для электронов и верхним уровнем для дырок в НК Ge диаметром 5 нм составляет ~ 1.1 эВ (1127 нм) [49,50]. Эта оценка хорошо совпадает с коротковолновым краем экспериментального сигнала ФЛ. Длинноволновый край ФЛ (который достигает 1650 нм и далее), по-видимому, обусловлен вкладом состояний в аморфном германии, который окружает нанокристаллы. Это хорошо известные „хвосты Урбаха“ в плотности состояний аморфных материалов. Видно, что интенсивность ФЛ уменьшается с ростом температуры. Это, по-видимому, связано с увеличением вероятности безызлучательных переходов с ростом температуры [51].

То, что спектр ФЛ простирается в длинноволновую область, продемонстрировано на рис. 9. Для возбуждения ФЛ здесь использовался твердотельный лазер с длиной волны 488 нм и детектор с краем чувствительности 2100 нм. Напомним, что в этом случае корректировка спектра не проводилась, вполне возможно, что ФЛ простирается и в еще более длинноволновую область. Отметим, что 2 узкие полосы — 1336 и 1612 нм, наблюдаемые при возбуждении ФЛ УФ лазером, также воспроизвелись и в случае возбуждения зелено-синим лазером. Наблюдаемая тонкая структура спектра ФЛ в длинноволновой области требует дальнейших исследований. Обратим внимание на то, что наблюдается многократный (более чем на порядок) рост интенсивности ФЛ в ИК-диапазоне в сравнении с образцами, прошедшими отжиг в вакууме [17]. Возможно, это связано с окислением пленок и пассивацией кислородом центров безызлучательной рекомбинации. Для дальнейшего подавления каналов безызлучательной рекомбинации предполагается использовать гидрогенизирующие обработки с целью пассивации дефектов (оборванных связей).

4. Заключение

Получена интенсивная фотолюминесценция при низкой температуре в ИК-диапазоне от нанокристаллов германия, сформированных в процессе отжига в атмосфере воздуха пленки $\text{Ge}_{0.4}[\text{SiO}_2]_{0.6}$, полученной сораспылением мишеней германия и кварца. Для увеличения квантового выхода фотолюминесценции и повышения температуры ее гашения необходимо подавление каналов безызлучательной рекомбинации.

Работа выполнена по государственному заданию — Программа фундаментальных исследований ИФП СО РАН № 0306-2016-0015.

Список литературы

- [1] D. Carolan. *Progr. Mater. Sci.*, **90**, 128 (2017).
- [2] E.G. Barbagiovanni, D.J. Lockwood, P.J. Simpson, L.V. Goncharova. *Appl. Phys. Rev.*, **1**, 011302 (2014).
- [3] C. Sun, M.T. Wade, Y. Lee, J.S. Orcutt, L. Alloattiet et al. *Nature*, **528**, 534 (2015).
- [4] Y. Maeda, N. Tsukamoto, N. Yazawa, Y. Kanemitsu, Y. Masumoto. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3168 (1999).
- [5] L. Pavesi, L.D. Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, F. Priolo. *Nature*, **408**, 440 (2000).
- [6] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, T.F. Krauss. *Nature Nanotechnol.*, **9**, 19 (2014).
- [7] Г.А. Качурин, А.Ф. Лейер, К.С. Журавлев, И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, В. Скорупа, Р.А. Янков. *ФТП*, **32**, 1371 (1998).
- [8] И.В. Антонова, М.Б. Гуляев, З.Ш. Яновицкая, В.А. Володин, Д.В. Марин, М.Д. Ефремов, Y. Goldstein, J. Jedrzejewski. *ФТП*, **40**, 1229 (2006).
- [9] X. Wang, L.C. Kimerling, J. Michel, J. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 131116 (2013).
- [10] В.А. Володин, Л.В. Соколов. *Письма ЖЭТФ*, **101**, 455 (2015).
- [11] В.А. Володин, В.А. Тимофеев, А.Р. Туктамышев, А.И. Никифоров. *Письма ЖЭТФ*, **105**, 305 (2017).
- [12] M. Fujii, H. Sugimoto, K. Imakita. *Nanotechnology*, **27**, 262001 (2016).
- [13] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, A. Axmann. *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 943 (1983).
- [14] Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. *Письма ЖЭТФ*, **23**, 651 (1976).
- [15] V. Kveder, M. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, M. Seibt, W. Schröter. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2106 (2004).
- [16] E.G. Barbagiovanni, D.J. Lockwood, P.J. Simpson, L.V. Goncharova. *J. Appl. Phys.*, **111**, 034307 (2012).
- [17] В.А. Володин, А.Г. Черков, А.Х. Антоненко, М. Stoffel, Н. Rinnert, М. Vergnat. *Mater. Res. Express*, **4**, 075010 (2017).
- [18] I. Sychugov, R. Juhasz, J. Valenta, J. Linnros. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 087405 (2005).
- [19] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. *Phys. Rev. B*, **58**, 7921 (1998).
- [20] G. Taraschi, S. Saini, W.W. Fan, L.C. Kimerling, E.A. Fitzgerald. *J. Appl. Phys.*, **93**, 9988 (2003).
- [21] M. Ardyanian, H. Rinnert, M. Vergnat. *J. Appl. Phys.*, **100**, 113106 (2006).
- [22] M. Ardyanian, H. Rinnert, X. Devaux, M. Vergnat. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 011902 (2006).
- [23] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, Y. Masumoto. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3168 (1991).
- [24] J.G. Zhu, C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, Y. Chen. *J. Appl. Phys.*, **78**, 4386 (1995).
- [25] Y. Park, C.C.S. Chan, B.P.L. Reid, L. Nuttall, R.A. Tayloret et al. *Sci. Rep.*, **6**, 25449 (2016).
- [26] A. Nyrow, C. Sternemann, C.J. Sahle, A. Hohl, M. Zschintzsch-Dias et al. *Nanotechnology*, **24**, 165701 (2013).
- [27] R. Gresback, Z. Holman, U. Kortshagen. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 093119 (2007).
- [28] Y. Gao, X.D. Pi, X. Wang, T. Yuan, Q. Jiang et al. *Part. Syst. Charact.*, **33**, 271 (2016).
- [29] S. Takeoka, K. Tshikiyo, M. Fujii, Sh. Hayashi, K. Yamamoto. *Phys. Rev. B*, **61**, 15988 (2000).
- [30] В.А. Володин, Д.В. Марин, Н. Rinnert, М. Vergnat. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**, 275305 (2013).

- [31] В.А. Володин, М.П. Гамбарян, А.Г. Черков, В.И. Вдовин, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat. *ЖЭТФ*, **148**, 1225 (2015).
- [32] V.A. Volodin, M.P. Gambaryan, A.G. Cherkov, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat. *Mater. Res. Express*, **3**, 085019 (2016).
- [33] K. Zhong, M. Lai, Y. Chen, B. Gu. *Physica B*, **407**, 3660 (2012).
- [34] X.D. Pi, U. Kortshagen. *Nanotechnology*, **20**, 295602 (2009).
- [35] M. Greben, P. Khoroshyy, X. Liu, X. Pi, J. Valenta. *J. Appl. Phys.*, **122**, 034304 (2017).
- [36] V.A. Volodin, K.O. Bugaev, A.K. Gutakovskiy, L.I. Fedina, M.A. Neklyudova, A.V. Latyshev, A. Misiuk. *Thin Sol. Films*, **520**, 6207 (2012).
- [37] В.А. Гриценко. *УФН*, **178**, 727 (2008).
- [38] D.A.G. Von Bruggeman. *Annalen der Physik*, **5**, 636 (1935).
- [39] A.V. Kolobov. *J. Appl. Phys.*, **87**, 2926 (2000).
- [40] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.*, **58**, 739 (1986).
- [41] V.A. Volodin, D.V. Marin, V.A. Sachkov, E.B. Gorokhov, H. Rinnert, M. Verghat. *ЖЭТФ*, **145**, 77 (2014).
- [42] Y. Maeda. *Phys. Rev. B*, **59**, 1658 (1995).
- [43] C.T. Kirk. *Phys. Rev. B*, **38**, 1255 (1988).
- [44] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. *J. Vac. Sci. Techn. A*, **4**, 689 (1986).
- [45] A.L. Shabalov, M.S. Feldman. *Phys. Status Solidi A*, **83**, K11 (1984).
- [46] D.A. Jishiashvili, E.R. Kutelia. *Phys. Status Solidi B*, **143**, K147 (1987).
- [47] L. Rebohle, J. von Borany, R.A. Yankov, W. Skorupa, I.E. Tyschenko, H. Fröb, K. Leo. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2809 (1997).
- [48] W. Skorupa, L. Rebohle, T. Gebel. *Appl. Phys. A*, **76**, 1049 (2003).
- [49] Y.M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1182 (2000).
- [50] Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, Д.А. Орехов, А.Г. Черков, А.К. Гутаковский, В.А. Швец, А.Г. Борисов, М.Д.Ефремов. *ФТП*, **39**, 1210 (2005).
- [51] D.V. Marin, V.A. Volodin, H. Rinnert, M. Vergnat. *Письма ЖЭТФ*, **95**, 472 (2012).

Редактор А.Н. Смирнов

Formation of IR-light-emitting Ge nanocrystals in Ge : SiO₂ films

V.A. Volodin^{1,2}, Zhang Rui², G.K. Krivyakin^{1,2}, A.Kh. Antonenko², M. Stoffel³, H. Rinnert³, M. Vergnat³

¹ Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

³ Université de Lorraine,
Institut Jean Lamour UMR CNRS 7198, B.P. 70239,
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

Abstract Investigations of light-emitting Ge nanocrystals formed during the furnace annealing of Ge_x[SiO₂]_{1-x} films obtained by co-sputtering of germanium and quartz targets in a high vacuum and deposition on substrates at 100°C were carried out. According to growth conditions, the molar fraction of germanium was varied from 10 to 40%. Using electron microscopy and Raman spectroscopy techniques, amorphous Ge nanoclusters with ~4–5 nm size were observed in as-deposited films with Ge molar fraction above 20%. For the crystallization of amorphous nanoclusters, furnace anneals were used with temperatures up to 650°C. The kinetics of the crystallization of Ge nanoclusters has been studied; it is obtained that approximately one third of the amorphous phase remains in the system, presumably at the nanocrystal interface with surrounding amorphous SiO₂ matrix. It was found that during annealing in the air atmosphere, the oxidation of Ge nanoclusters occurred partially or completely (for films with molar fraction of germanium 30% or less). Intensive photoluminescence in the IR range was obtained from quantum-sized Ge nanocrystals, and strong visible photoluminescence due to the complex of defects — oxygen vacancy + excess of germanium atoms was also observed.