

12,03

Влияние температуры осаждения и отжига на люминесценцию германиевых нанокристаллов, сформированных в пленках GeO_x и многослойных структурах Ge/SiO_2

© Д.А. Грачев, А.В. Ершов, И.А. Карабанова, А.В. Пирогов, А.В. Нежданов, А.И. Машин, Д.А. Павлов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: grachov@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2016 г.)

Методом физического осаждения в вакууме получены содержащие нанокристаллы германия пленки GeO_x и многослойные нанопериодические структуры Ge/SiO_2 , управление свойствами которых осуществлялось путем варьирования температуры осаждения ($35\text{--}590^\circ\text{C}$) и отжига ($400\text{--}1000^\circ\text{C}$). Проведено сравнительное исследование оптических и структурных характеристик наносистем методами комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии, фотолюминесценции и электронной микроскопии, показавшими качественное подобие наносистем. Установлено, что отжиг при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ приводит к образованию нанокристаллов германия с высокой плотностью ($\sim 10^{12}\text{ cm}^{-2}$), в то время как в неотожженных материалах их плотность составляет $\sim 10^{10}\text{ cm}^{-2}$. Средний размер нанокристаллов $5 \pm 2\text{ nm}$. Для обеих систем обнаружены три полосы люминесценции: при 1.2, 1.5–1.7 и 1.7–2.0 eV, происхождение которых связано с нанокристаллами Ge, кислородно-дефицитными центрами в GeO_x и дефектами границы Ge/диэлектрик соответственно.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 14-02-00119 и 15-02-05086).

DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44388.091

1. Введение

В настоящее время практически достигнут предел быстродействия приборов микроэлектроники за счет уменьшения их размеров. В связи с этим наблюдается постепенный переход к интегральной оптоэлектронике, когда в едином технологическом цикле наряду с зарядовыми элементами на чипе формируются оптические. На пути такого развития стоит проблема низкой излучательной способности кремния и германия — базовых материалов электроники. Однако было показано, что наноразмерные кристаллические включения кремния в широкозонной диэлектрической матрице проявляют интенсивную люминесценцию при комнатной температуре в видимом и ближнем ИК-диапазонах [1]. Благодаря открытию данного эффекта композитные материалы на основе кремния остаются в ряду основных для интегральной электроники ближайшего будущего.

Материалам, содержащим нанокристаллы (НК) германия, уделено меньшее внимание, чем системам с НК кремния, хотя они обладают некоторыми важными достоинствами. Так, процесс формирования НК Ge реализуется при более низких температурах [2], что расширяет возможности зонной инженерии. Германий обладает низкой реакционной способностью, это повышает стабильность полученных наноструктур. Различие в зонных структурах кремния и германия делает исследование систем с НК Ge в диэлектрической матрице фундаментально важным для более углубленного понимания квантово-размерных эффектов в квантовых точках из непрямозонных материалов в целом.

До сих пор нет устоявшегося мнения о механизмах люминесценции, споры вызывает и диапазон свечения НК Ge. В литературе обсуждается набор полос в области 1–3 eV. Высокоэнергетические полосы ($\geq 2\text{ eV}$) обладают большей интенсивностью, чем низкоэнергетические, поэтому первые работы были посвящены именно полосе около 3.1 eV [3]. Впоследствии внимание авторов было сконцентрировано на полосе с максимумом $\sim 2.0\text{ eV}$ [4]. В обоих случаях связь данных полос излучения с НК Ge не была однозначно подтверждена экспериментально. Дальнейший более детальный анализ показал, что полосы при 2–3 eV преимущественно являются результатом свечения дефектов [5–7]. В работах [8,9] было продемонстрировано управление энергетическим положением максимума люминесценции системы НК SiGe_x за счет изменения состава и размера нанокристаллов. Плавный переход от кремниевых наночастиц, спектр люминесценции которых достаточно хорошо изучен (см., например, [1]), к кремний-германиевым позволил утверждать, что „собственный“ спектр люминесценции НК Ge лежит в области 1.1–1.3 eV [8,9]. До сих пор, однако, появляются публикации, подвергающие сомнению эти результаты. Цель настоящей работы заключается в попытке получения композитных структур с НК Ge в диэлектрике и анализа полос люминесценции в видимом диапазоне.

2. Материалы и методика эксперимента

Аморфные тонкие пленки GeO_x и многослойные нанопериодические структуры $a\text{-Ge}/\text{SiO}_2$ — два различных

по составу типа структур — осаждались на подложки кремния и германия методом физического осаждения испарением в вакууме. Для получения пленок GeO_x испаряемым материалом служил монооксид германия GeO (II) марки хч. Многослойные наноструктуры получались поочередным испарением монокристаллического германия марки ГЭС-1 и плавленного кварца С5-1 электронным лучом из отдельных источников. Получение осуществлялось на комбинированной вакуумной установке 2G11G2-EIBeam-OQ-03 (Torr Int), оснащенной системой безмасляной откачки. Для контроля толщины пленок и структур использовалась система кварцевого контроля. Давление остаточной атмосферы перед напылением не превышало $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. В случае многослойных систем первым на подложку (200°C) наносился германиевый слой, затем слой диоксида кремния, следующим наносился германиевый и т.д. Покровным был слой SiO_2 . Общее число слоев равно 19. Различные серии структур $a\text{-Ge/SiO}_2$ имели одинаковую толщину слоев SiO_2 (4 nm), в то время как толщина $a\text{-Ge}$ варьировалась от 2 до 7 nm. Отдельные пленки GeO_x толщиной 390 nm были получены при различных температурах подложки в диапазоне $35\text{--}590^\circ\text{C}$.

После напыления образцы были разделены на чипы, которые отдельно отжигались в атмосфере азота при температуре $400\text{--}1000^\circ\text{C}$ в горизонтальной трубчатой печи. Время отжига многослойных структур составляло 60 min, а для пленок GeO_x — 30 min.

Измерение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в диапазоне $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ проводилось с помощью сканирующего конфокального спектрометра зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra (NT-MDT) с использованием твердотельного лазера с длиной волны 474 nm и мощностью несфокусированного луча $\sim 1\text{ mW}$. Спектры ИК-пропускания измерялись при комнатной температуре на спектрометре Varian 4100 Excalibur со спектральным разрешением 2 cm^{-1} по методике многократного накопления сигнала в диапазоне $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$.

Микроструктура образцов была установлена на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ВРПЭМ) JEM-2100F. Характерные исследуемые площади составляли $50 \times 50\text{ nm}$. Для препарирования образцов использовалась модифицированная методика Gatan [10].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при комнатной температуре в диапазоне длин волн $580\text{--}1100\text{ nm}$ на установке Nanometrics RPM PL Wafer Mapping System с использованием Nd:YAG-лазера мощностью 29.5 mW на длине волны 532 nm. Для детектирования сигнала ФЛ использовалась матрица CCD512-TE с фильтром 570LP.

3. Результаты

На рис. 1 представлена карта ФЛ отожженных многослойных нанопериодических структур Ge/SiO_2

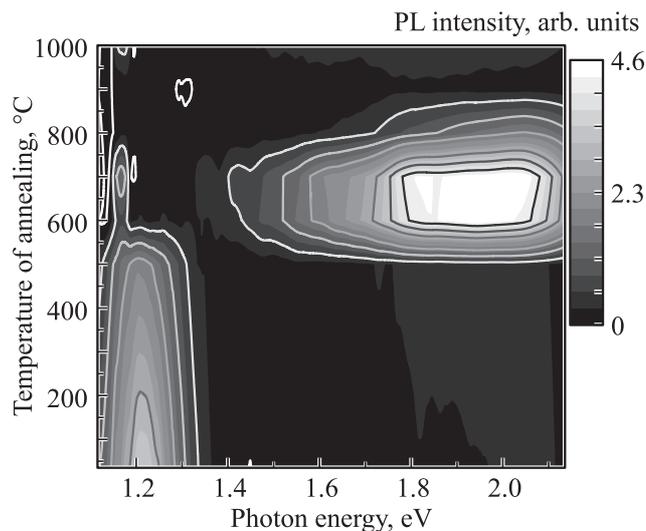


Рис. 1. Карта фотолюминесценции серии многослойных нанопериодических структур Ge/SiO_2 (4 nm/4 nm) в зависимости от температуры отжига.

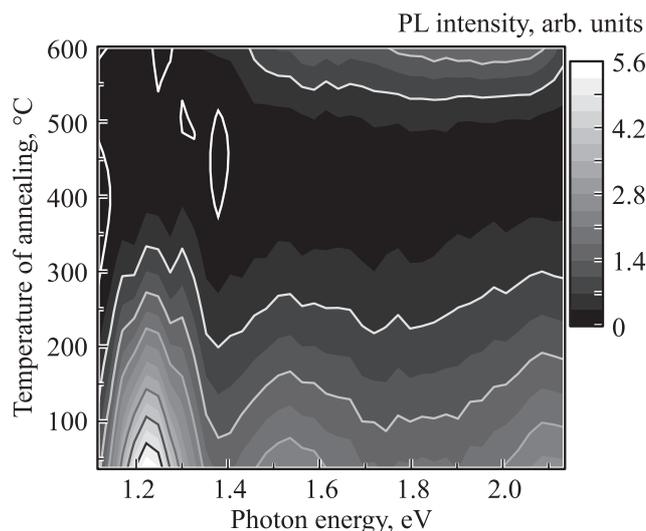


Рис. 2. Карта фотолюминесценции серии пленок GeO_x , осажденных при 130°C , в зависимости от температуры отжига.

(4 nm/4 nm). Белым цветом здесь обозначены наиболее интенсивные области свечения, снижение интенсивности отражено серым оттенком, а темно-серый цвет, переходящий в черный, соответствует люминесценции на уровне шума. В спектрах можно выделить две основные полосы, соответствующие разным температурам отжига. Так, в структурах, отожженных до 500°C , выделяется полоса при 1.2 eV, связываемая в [9,11,12] с излучением нанокристаллов германия. Для температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ наблюдается широкая и интенсивная полоса в области 1.7–2.0 eV, что в работах [5,13–15] объясняется люминесценцией поверхностных дефектов на границе НК Ge-SiO_2 .

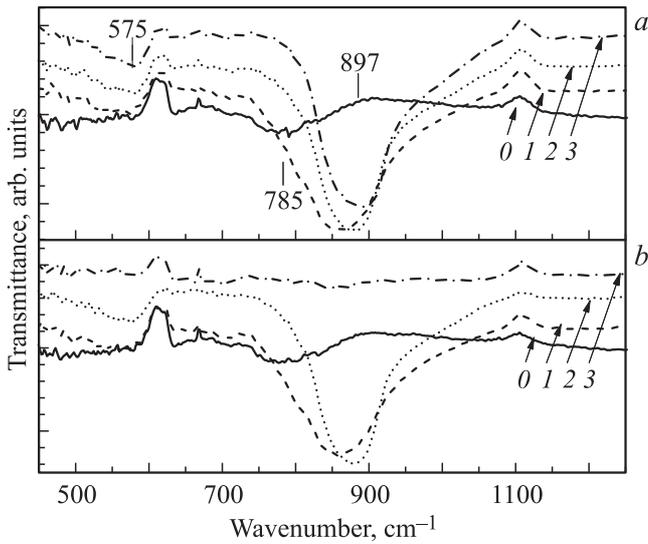


Рис. 3. Спектры ИК-пропускания пленок GeO_x , осажденных при температурах подложки 130 (a) и 220°C (b), до (0) и после отжига при температурах 400 (1), 500 (2) и 600°C (3).

На рис. 2 показана карта ФЛ для пленок GeO_x , температура подложки которых при осаждении составляла 130°C. Несмотря на структурные отличия от многослойных структур Ge/SiO_2 и разницу в химическом составе, пленки GeO_x в зависимости от температуры отжига демонстрируют качественно подобную картину ФЛ. И здесь присутствуют две интенсивные полосы люминесценции: 1.2 и 1.6–2.0 eV. Первая из них, постепенно слабея при повышении температуры отжига, исчезает при достижении 300°C, что немного меньше, чем для многослойных структур. Температура появления второй полосы также близка к случаю Ge/SiO_2 и составляет 500–600°C.

На рис. 3, a, b представлены ИК-спектры пленок, полученных при 130°C (люминесценция приведена на рис. 2) и при 220°C соответственно. В спектрах видны две основные полосы поглощения колебаний Ge–O: полоса колебаний, известных как колебания растяжения, в области 550–600 cm^{-1} и более ярко выраженная полоса колебаний изгиба при 750–900 cm^{-1} [7,11,14]. В обоих случаях имеет место смещение максимума поглощения в область больших энергий и усиление поглощения, свидетельствующие о фазово-структурной модификации при термообработке. Отметим, что отжиг при 600°C приводит к исчезновению указанных полос поглощения для случая пленок GeO_x , полученных при 220°C (кривая 3 на рис. 3, b).

Рис. 4 представляет поведение ИК-полосы изгибных колебаний Ge–O (750–900 cm^{-1}) в пленках GeO_x в зависимости как от температуры подложки, так и от температуры отжига. Обратим внимание на то, что температура подложки слабо влияет на положение полосы ИК-поглощения: изолинии почти параллельны оси абсцисс, тогда как при повышении во всей области

температуры отжига пик поглощения монотонно смещается от 780 до 890 cm^{-1} , что свидетельствует о трансформации связей Ge–O. Максимум интенсивности полос поглощения приходится на температуру отжига 500–600°C.

Влияние температуры подложки значительно лучше прослеживается на люминесцентных спектрах пленок GeO_x . На рис. 5 представлена карта ФЛ в зависимости от температуры подложки для пленок без отжига. На ней отчетливо различимы две полосы люминесценции: 1.2 и 1.5–1.7 eV. Полоса 1.2 eV, также видимая на рис. 2 для области низких температур отжига, обладает максимальной интенсивностью для пленок, полученных при 220°C. Дальнейший рост температуры подложки приводит к гашению люминесценции и появлению вто-

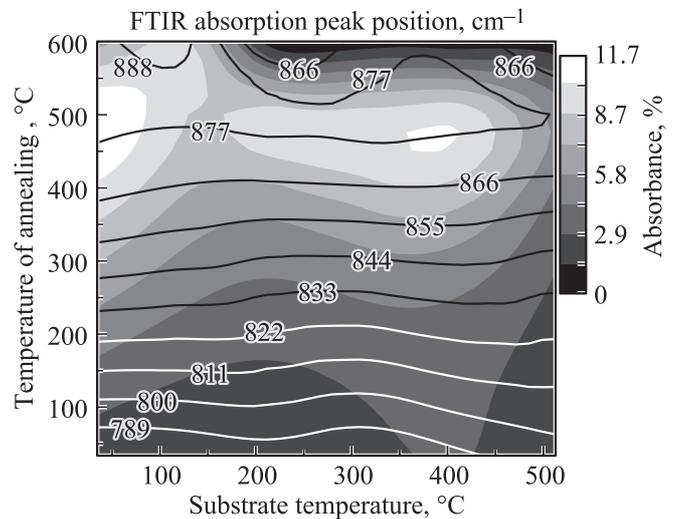


Рис. 4. Карта положения и интенсивности ИК-полосы поглощения колебаний изгиба Ge–O в зависимости от температуры подложки и отжига. Положение показано изолинией, интенсивность — тоном.

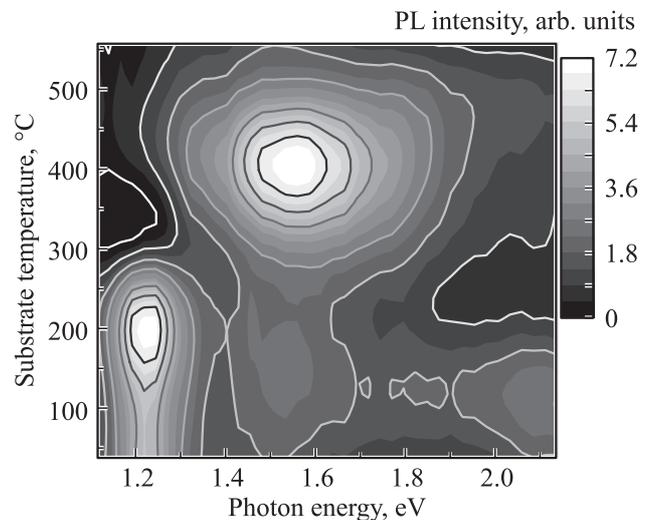


Рис. 5. Карта фотолуминесценции неотожженных пленок GeO_x , различающихся температурой подложки.

рой полосы 1.5–1.7 eV. Авторы [7,11] связывают ее происхождение с оптическими переходами $T_{II}' \rightarrow S_0$ центров окраски (780 nm) в GeO. В нашем случае максимум интенсивности этого свечения соответствует температуре подложки, равной 400°C. Примечательно, что такое поведение полосы ФЛ при температуре подложки 400 °C коррелирует с повышением интенсивности поглощения изгибных колебаний Ge–O, как это следует из рис. 4.

Влияние температуры подложки на фазовый состав было изучено также методом КРС (рис. 6). Форма спектров пленок GeO_x не зависит от температуры подложки: во всех случаях наблюдается широкий пик рассеяния при 275 см⁻¹, характерный для аморфной фазы германия [11,16]. Интенсивность рассеяния, напро-

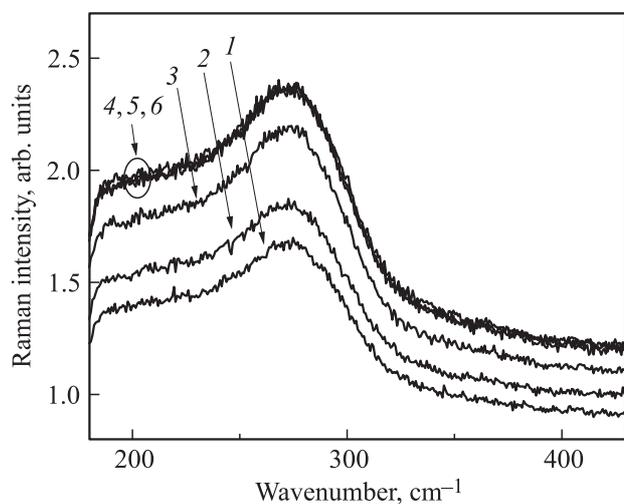


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния света неотожженных пленок GeO_x, различающихся температурой подложки. Кривые соответствуют следующим температурам осаждения: 35 (1), 130 (2), 220 (3), 300 (4), 410 (5), 510°C (6).

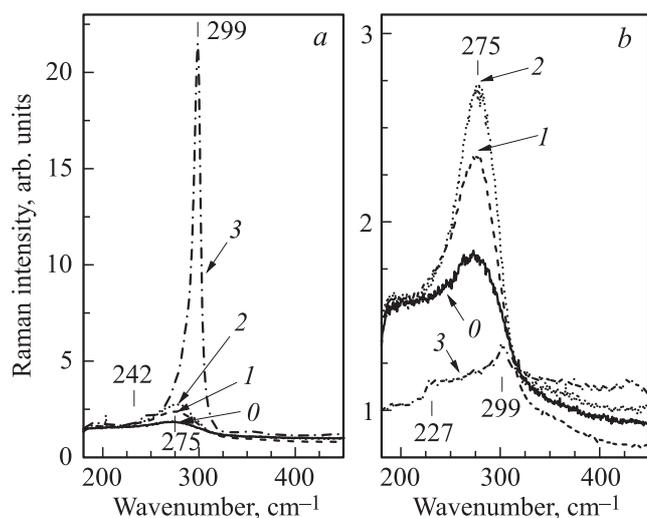


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния света пленок GeO_x, осажденных при температурах 130 (a) и 220°C (b), до (0) и после отжига при температурах 400 (1), 500 (2) и 600°C (3).

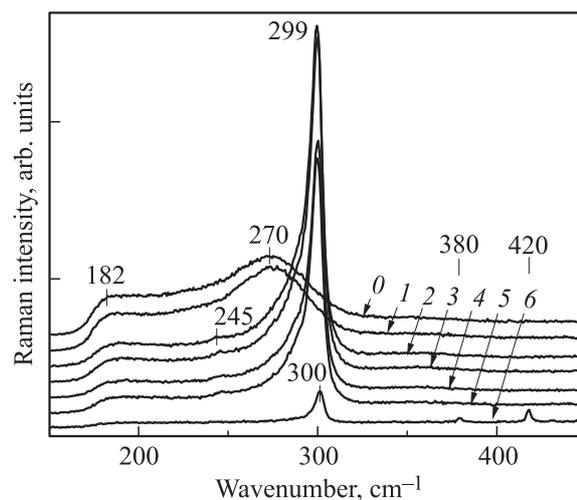


Рис. 8. Влияние температуры отжига на спектры комбинационного рассеяния света многослойной нанопериодической структуры Ge/SiO₂ (7 nm/4 nm). Кривая 0 — до отжига, кривые 1–6 — образцы, отожженные в диапазоне температур 500–1000°C с шагом 100°C.

тив, растет при повышении температуры формирования от 35 до 300°C и не изменяется в диапазоне температур подложки 300–510°C. Вновь обращаясь к карте ФЛ (рис. 5), видим, что как раз в области температур 300–500°C имеет место полоса ФЛ ~ 1.6 eV.

Спектры КРС пленок GeO_x в зависимости от температуры отжига представлены на рис. 7, где аналогично данным по ИК-пропусканию (рис. 3) спектры приведены для двух температур подложки: 130 и 220°C. Видно, что в обоих случаях интенсивность полосы рассеяния света аморфного германия (275 см⁻¹, кривые 0–2) находится в прямой зависимости от температуры отжига. Для пленки, осажденной при 130°C, отжиг при 600°C (рис. 7, a, кривая 3) приводит к появлению острого интенсивного пика с волновым числом 299 см⁻¹, свидетельствующего, согласно [11,16], о наличии кристаллической фазы германия. Для более высоких температур осаждения GeO_x интенсивный пик при 299 см⁻¹ не наблюдался. Следует обратить внимание на то, что в этом случае в ИК-спектре пропадали полосы поглощения связей Ge–O (рис. 3, b).

Вернемся к рассмотрению многослойных наноструктур. Согласно данным КРС (рис. 8), отжиг при температуре 600°C образца Ge/SiO₂ с периодом 7 nm/4 nm, как и в случае пленок GeO_x, приводит к кристаллизации германия. Отжиг же при температуре 800°C приводит к трансформации пика рассеяния от кристаллического германия (299 см⁻¹): он значительно уменьшается по интенсивности и уширяется. При температуре отжига 1000°C пик КРС почти полностью исчезает, при этом появляются два слабых экстремума при 380 и 420 см⁻¹.

На рис. 9 представлены микроскопические снимки структуры Ge/SiO₂ со слоями толщиной 4 nm каждый.

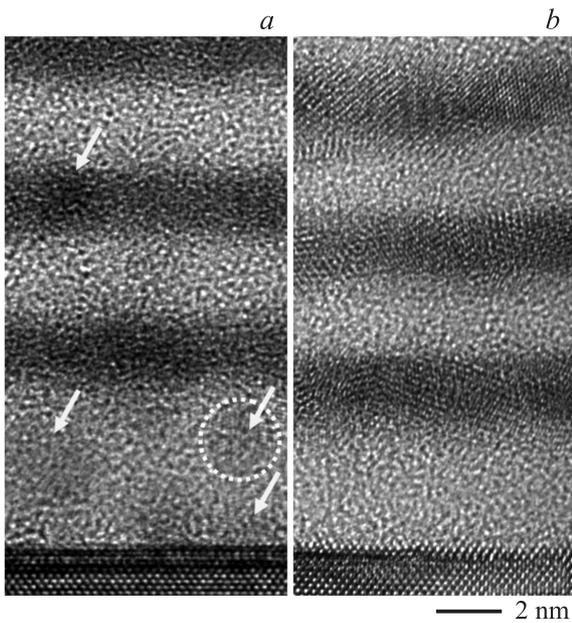


Рис. 9. ВРПЭМ-изображения поперечного среза нанопериодической структуры Ge/SiO₂ (4 нм/4 нм) до (а) и после отжига при 800°С (b).

Видно, что до отжига (рис. 9, а) многослойная структура состоит из аморфных германия и диоксида кремния (темно-серые и светло-серые области соответственно). Фрагментарно (на поперечном срезе) в слоях диоксида кремния встречаются темно-серые кристаллические образования (отмечены стрелками). Определение межплоскостных расстояний и сравнение их с литературными значениями [17,18] показали, что указанные редко расположенные кристаллические образования с видимой поверхностной плотностью $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ — нанокристаллы германия. Их средний размер в структурах до отжига составил $5 \pm 2 \text{ нм}$. После отжига при 800°С структур Ge/SiO₂ на ВРПЭМ-снимке (рис. 9, b) не было обнаружено изолированных нановключений, в то время как на месте исходных аморфных слоев германия формируются массивные скопления плотно расположенных германиевых нанокристаллов (плотность $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$) с размерами $\sim 5 \text{ нм}$. Интересно, что в целом периодичность структуры после отжига сохраняется, но толщина самих слоев несколько (на $\sim 2 \text{ нм}$) уменьшается.

4. Обсуждение результатов

Обсуждение результатов начнем с микроструктуры многослойных образцов Ge/SiO₂, для которых была выполнена электронная микроскопия высокого разрешения. Как до, так и после отжига в структурах содержатся нанокристаллы германия, но их порядок, расположение и поверхностная плотность различаются.

До отжига поверхностная плотность на ВРПЭМ-изображении сферических по форме кристаллических на-

ночастиц ненапряженного германия настолько мала (рис. 9, а), что их можно считать изолированными.

После отжига при температуре 800°С наблюдаются крупные массивы — конгломераты близкорасположенных, подобных по размеру и сложных по форме германиевых нанокристаллов (рис. 9, b). Наблюдаемая по ВРПЭМ-снимкам кристаллизация германия под действием отжига при температурах 600–900°С подтверждается и данными КРС (рис. 8, кривые 2–5): все спектры имеют острый характерный пик при $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ [11,16]. По-видимому, отжиг при максимальной температуре (1000°С) приводил к активной диффузии германия, растворению германиевых кристаллических частиц и образованию кремний-германиевых сплавов, о чем свидетельствует пик КРС в области 420 см^{-1} [19]. Заметим, что по результатам рамановской спектроскопии неотожженные многослойные образцы содержат лишь аморфную фазу германия (рис. 8, кривая 0): широкий пик при 270 см^{-1} [11,16], что противоречит данным электронной микроскопии. Это расхождение может быть объяснено малой поверхностной плотностью НК Ge, т.е. объемом кристаллической фазы германия, недостаточным для обнаружения КРС-спектрографом.

Интересно проследить корреляцию [5,13,14] поведения между интенсивностью ФЛ-полосы 1.7–2.0 eV (рис. 1) и интенсивностью пика рамановского рассеяния от фазы кристаллического германия при 300 см^{-1} (рис. 8). Так, ступенчатое уменьшение интенсивности пика рассеяния при температуре отжига образцов свыше 800°С (рис. 8, кривые 3 и 4) происходит одновременно с исчезновением высокоэнергетической полосы фотолюминесценции (рис. 1), отмеченной как дефектная в работе [20]. Полагая подобную интерпретацию происхождения этой полосы ФЛ в нашем случае, можно считать, что под действием высоких температур происходит отжиг дефектов, участвующих в процессе люминесценции, а также частичное растворение германиевых кристаллических нанообразований.

Аналогичные спектры КРС и ФЛ демонстрируют пленки GeO_x: острый рамановский пик при 299 см^{-1} (рис. 7, а, кривая 3) наблюдается совместно с полосой люминесценции в области 2.0 eV (рис. 2). Для меньших температур отжига имеется пик КРС от аморфной фазы германия ($\sim 275 \text{ см}^{-1}$) [11,16], интенсивность которого находится в прямой зависимости от температуры отжига, что указывает на увеличение доли металлического германия. В отличие от случая наноструктур Ge/SiO₂ предельная температура отжига пленок GeO_x составляет 600°С [2,21], выше этой температуры они сублимируют. В нашем случае процесс сублимации протекает интенсивнее для пленок, сформированных на более горячих подложках, что иллюстрируется исчезновением полосы ИК-поглощения в области температуры отжига 600°С на рис. 4.

Здесь необходимо отдельно обсудить положение полосы ИК-поглощения связей Ge–O, определяемое степенью нестехиометричности оксида германия GeO_x [11].

В нашем случае (рис. 3 и 4) максимум поглощения колебаниями изгиба неотожженных пленок GeO_x лежит в области 785 см^{-1} и смещается в область больших значений волнового числа с ростом температуры отжига. Это объясняется увеличением доли кислорода в GeO_x , т.е. ростом x от единицы к двум, сопровождаемым монотонным смещением и достижением максимумом поглощения значения 890 см^{-1} , типичного для стехиометрического диоксида германия.

Обобщая данные ИК-поглощения и КРС, можно заключить, что под действием отжига при температурах $400\text{--}600^\circ\text{C}$ в пленках GeO_x протекает процесс диссоциации на отдельные фазы Ge и GeO_2 , причем чем выше температура отжига, тем сильнее процесс. По-видимому, он идет по схеме $2\text{GeO} \rightarrow \text{Ge} + \text{GeO}_2$. Этот результат хорошо согласуется с данными по спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения отожженных пленок GeO_x из работы [22], где было показано, что распад GeO интенсифицируется в диапазоне температур отжига $260\text{--}480^\circ\text{C}$, а средняя температура образования небольших нанокристаллов германия составляет 509°C .

Следует также обсудить, как температура подложки влияет на состав и структуру пленок GeO_x . Выше по отдельности были отмечены три особенности поведения пленок. Во-первых, доля металлического германия в пленках GeO_x по данным КРС (рис. 7) увеличивается с ростом температуры подложки вплоть до 300°C . Во-вторых, в пленках с температурой формирования до 300°C наблюдается связываемая с НК Ge люминесценция в области 1.2 eV (рис. 5), а свыше 300°C — свечение центров окраски в GeO при 1.6 eV . В-третьих, отжиг при температуре 600°C пленок GeO_x , полученных при 220°C и выше, приводил к их сублимации: в спектрах КРС отсутствовали пики, связанные с металлической фазой германия (рис. 7, *b*, кривая 3), аналогично тому, как в ИК-спектрах не наблюдалось полос поглощения колебаний Ge—O (рис. 3, *b*, кривая 3; рис. 4).

В качестве объяснения мы полагаем, что на более „холодных“ подложках (до $\sim 300^\circ\text{C}$) формировался гетерогенный композит из смеси фаз металлического германия, в частности нанокристаллов, и его субоксидов. Повышение температуры подложки, препятствуя формированию фазовых неоднородностей, стимулировало образование гомогенного GeO_{x-1} . Подобные особенности фазового состава смеси германия и его оксидов отмечены в [21]. Разницу в поведении пленок при отжиге можно объяснить тем, что структуру пленок на „холодных“ подложках можно представить в виде смеси нерегулярных фазовых включений, образующих каркас, на разрушение которого требуется дополнительная энергия. Этим объясняется сравнительная устойчивость к сублимации при отжиге низкотемпературных пленок по сравнению с устойчивостью пленок, полученных при высоких температурах подложки.

5. Заключение

В работе получены структуры, содержащие нанокристаллы Ge в оксидной матрице, для которых экспериментально были обнаружены полосы люминесценции в области 1.2 , $1.5\text{--}1.7$ и $1.7\text{--}2.0\text{ eV}$. Полоса фотолюминесценции с пиком при 1.2 eV связана с изолированными германиевыми нанокристаллами с малой поверхностной плотностью. Световая эмиссия в более высокоэнергетической области (1.6 eV) объясняется оптическими переходами центров окраски GeO_x . Люминесценцию в диапазоне $1.7\text{--}2.0\text{ eV}$ мы связываем с конгломератами нанокристаллов германия, в излучении которых участвуют поверхностные дефекты границ НК Ge/SiO₂.

С технологической точки зрения сформированные структуры трудно назвать оптимальными, поскольку в наших условиях полученные пленки GeO_x сублимируют при температурах, меньших температуры кристаллизации германия, а отжиг многослойных нанопериодических структур Ge/SiO₂ ведет к формированию конгломератов дефектных нанокристаллов германия неправильной формы. Мы полагаем, что многослойная структура $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ может позволить получить воспроизводимое формирование сферических малодефектных нанокристаллов германия.

Авторы выражают признательность Н.В. Байдусю за методическую помощь в измерении спектров фотолюминесценции.

Список литературы

- [1] O.B. Gusev, A.V. Ershov, D.A. Grachev, B.A. Andreev, A.N. Yablonskiy. *ЖЭТФ* **145**, 830 (2014).
- [2] S. Kim, S.-W. Hwang, S.-H. Choi, R.G. Elliman, Y.-M. Kim, Y.-J. Kim. *J. Appl. Phys.* **105**, 106112 (2009).
- [3] M. Gallagher, U. Österberg. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2987 (1993).
- [4] Y. Maeda. *Phys. Rev. B* **51**, 1658 (1995).
- [5] A. Samavati, Z. Othaman, S.K. Ghoshal, S. Zare. *Chin. Opt. Lett.* **11**, 112502 (2013).
- [6] M. Zacharias, P.M. Fauchet. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 380 (1997).
- [7] J.K. Shen, X.L. Wu, R.K. Yuan, N. Tang, J.P. Zou, Y.F. Mei, C. Tan, X.M. Bao, G.G. Siu. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3134 (2000).
- [8] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. *Phys. Rev. B* **58**, 7921 (1998).
- [9] T. Kanno, M. Fujii, H. Sugimoto, K. Imakita. *J. Mater. Chem. C* **2**, 5644 (2014).
- [10] А.В. Ершов, Д.А. Павлов, Д.А. Грачев, А.И. Бобров, И.А. Карabanова, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум. *ФТП* **48**, 44 (2014).
- [11] M. Ardyanian, H. Rinnert, X. Devaux, M. Vergnat. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 011902 (2006).
- [12] R. Peibst, J.S. de Sousa, K.R. Hofmann. *Phys. Rev. B* **82**, 195415(2010).
- [13] C.N. Ye, X.M. Bao, N.Y. Tang, L.J. Zhuge, W.G. Yao, J. Chen, Y.M. Dong, Y.H. Yu. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **3**, 257 (2002).

- [14] X.L. Wu, T. Gao, G.G. Siu, S. Tong, X.M. Bao. Appl. Phys. Lett. **74**, 2420 (1999).
- [15] A.V. Kolobov, A.A. Shklyaeв, H. Oyanagi, P. Fons, S. Yamasaki, M. Ichikawa. Appl. Phys. Lett. **78**, 2563 (2001).
- [16] A.-M. Lepadatu, T. Stoica, I. Stavarache, V.S. Teodorescu, D. Buca, M.L. Ciurea. J. Nanopart. Res. **15**, 1981 (2013).
- [17] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электрооптический анализ: приложения. Металлургиздат, М. (1970). 366 с.
- [18] M.J. Hutch. Microscopy Microanalys. Microstruct. **8**, 41 (1997).
- [19] E. Tuğay, S. Ilday, R. Turan, T.G. Finstad. J. Lumin. **155**, 170 (2014).
- [20] Y. Sasaki, C. Horie. Phys. Rev. B **47**, 3811 (1993).
- [21] И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт. Химия германия. Химия, М. (1967). 452 с.
- [22] C.J. Sahle, C. Sternemann, H. Conrad, A. Herdt, O.M. Ferroughi, M. Tolan, A. Hohl, R. Wagner, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, A. Sakko, K. Hämmäläinen. Appl. Phys. Lett. **95**, 021910 (2009).