

# Квантовые точки „ядро–оболочка“ Ge/Si в матрице оксида алюминия: влияние температуры отжига на оптические свойства

© О.М. Сресели<sup>1</sup>, Н.А. Берт<sup>1</sup>, В.Н. Неведомский<sup>1</sup>, А.И. Лихачев<sup>1</sup>, И.Н. Ясиевич<sup>1</sup>, А.В. Ершов<sup>2</sup>,  
А.В. Нежданов<sup>2</sup>, А.И. Машин<sup>2</sup>, Б.А. Андреев<sup>3</sup>, А.Н. Яблонский<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup> Институт физики микроструктур Российской академии наук,  
603087 Нижний Новгород, Россия

E-mail: olga.sreseli@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 24 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2019 г.

Принята к публикации 30 сентября 2019 г.

Структуры с наночастицами (квантовыми точками) Ge/Si в матрице оксида алюминия интересны для исследователей благодаря сочетанию двух основных полупроводников, а также использованию матрицы с высокой диэлектрической проницаемостью и сильной связью кислорода с металлом. В работе изготовлены многослойные нанопериодические структуры в последовательности подложка/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ge/Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (период — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ge/Si, число периодов — до 20), которые затем отжигались при разных температурах. Показано, что после отжига в структурах наблюдаются кристаллические частицы и Ge, и Si, размеры и количество которых определяются толщиной напыленных слоев и температурой отжига. Полученные различными оптическими методиками результаты свидетельствуют о квантово-размерном эффекте в структурах, что подтверждено микроскопией высокого разрешения.

**Ключевые слова:** многослойные наноструктуры, квантовые точки ядро–оболочка, Ge/Si.

DOI: 10.21883/FTP.2020.02.48892.9264

## 1. Введение

Переход к квантово-размерным полупроводникам открывает новые возможности для развития фотоники и оптоэлектроники. Прежде всего речь идет об основном полупроводниковом материале — кремнии, непрямая зона которого существенно ограничивает его применение в оптоэлектронике. Для обхода этого ограничения применяются наноразмерные объекты. В настоящее время известно много работ по использованию кремниевых нанокристаллов в оптоэлектронике и фотовольтаике (см., например, [1–3]). К недостаткам кремниевых наноструктур можно отнести тот факт, что из-за расширения запрещенной зоны теряется фоточувствительность в инфракрасной (ИК) области спектра. Эту область спектра можно задействовать, используя германиевые наноструктуры, также неплохо исследованные в последние годы [4–6]. Боровский радиус экситонов в германии более чем в 3 раза превышает радиус в кремнии; следовательно, квантово-размерный эффект проявляется при больших размерах кристаллитов, а температура образования нанокристаллов германия ниже, чем у кремния. Эти особенности создают технологические преимущества при изготовлении наноструктур. Существенным недостатком нанокристаллов Ge является их окисление на воздухе, приводящее к образованию поверхностных дефектов, через которые осуществляется безызлучательная рекомбинация. Представляют интерес и структуры с

нанокристаллами Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> в диэлектрической матрице, поскольку возможно управлять величиной эффективной запрещенной зоны таких структур путем изменения не только размеров нанокристаллов, но и их состава [7,8].

Последние 10–15 лет внимание исследователей привлекают квантовые частицы типа „ядро/оболочка“ различных видов — квантовые точки и проволоки, причем разного состава: полупроводники A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> [9], A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> [10], металл/полупроводник [11] и даже органические/неорганические структуры [12]. Гетеронанокристаллы 2-го типа „ядро–оболочка“ использовались ранее для получения оптического умножения носителей (см., например, [9]) и сильной фотолюминесценции (ФЛ) [12].

Германий-кремниевые структуры ядро–оболочка были исследованы в виде нанопроволок, теоретические расчеты приведены в работе [13], а экспериментальная реализация представлена в [14]. В частности, в [13] было показано, что в качестве ядра германий предпочтительнее кремния.

Формирование нанокристаллов германия с оболочкой из атомов кремния было предложено для ослабления взаимодействия атомов Ge с кислородом [15]. В работе [15] показано, что в таких структурах должна наблюдаться локализация электронов в кремниевой оболочке и переключение минимума зоны проводимости L–X. Об экспериментальном получении квантовых точек Ge/Si „ядро–оболочка“ в матрице из аморфного оксида алюминия впервые было заявлено в работах [16,17]. Было

исследовано влияние размеров наночастиц на оптические свойства структуры, причем квантовые точки ядро–оболочка были исследованы методикой GISAXS (grazing-incidence small-angle X-ray scattering — рассеяние рентгеновских лучей, падающих под малыми углами). Была показана сильная зависимость величины оптической запрещенной зоны от толщины кремниевой оболочки. Для изготовления структур авторы этих работ использовали магнетронное последовательное распыление нанослоев  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  с последующим отжигом в вакууме при  $1000^\circ\text{C}$ .

Влияние диэлектрической матрицы на свойства нанокристаллов, особенно германия, очень велико [18,19]. По сравнению с матрицей из  $\text{SiO}_2$  матрица из оксида алюминия обладает, помимо широкой запрещенной зоны и высокого значения диэлектрической проницаемости, рядом дополнительных преимуществ. В частности, кислород энергичнее связывается с алюминием, чем с германием, а это препятствует окислению германиевых нанокристаллов.

Цель данной работы — получение методом, предложенным в [20–22] и модернизированным в работах [23–25], квантовых точек ядро–оболочка  $\text{Ge}/\text{Si}$  в матрице из оксида алюминия, аналогичных рассмотренным в работах [16,17], и исследование оптических свойств полученных структур при разных соотношениях компонентов и разных температурах отжига.

## 2. Эксперимент: изготовление структур и методики измерений

### 2.1. Изготовление структур

Формирование структур с массивами квантовых точек (КТ) ядро–оболочка  $\text{Ge}/\text{Si}$  в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  осуществлялось в два этапа. Первоначально поочередным электронно-лучевым испарением в вакууме на диэлектрической или полупроводниковой подложкеготавливались многослойные нанопериодические структуры (МНС) в последовательности подложка/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3 \dots \text{Al}_2\text{O}_3$  (период —  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$ , число периодов — до 20). На втором этапе структуры отжигались в атмосфере азота для формирования нановключений полупроводника в диэлектрической матрице.

Получение МНС  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  осуществляли электронно-лучевым испарением в вакууме соответственно кристаллических кремния, германия и поликристаллического корунда из отдельных тиглей. Напыление осуществляли с помощью вакуумной установки, оснащенной безмасляной системой откачки при температуре подложки  $(310 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Давление остаточной атмосферы не превышало  $5.0 \cdot 10^{-6}$  Торр. Давление испаряемых материалов не превышало  $6.0 \cdot 10^{-5}$  Торр. Толщину слоев контролировали с помощью кварцевого датчика. Толщина разделительных диэлектрических нанослоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$  формировалась одинаковой и равной 7 нм, тогда как для

**Таблица 1.** Номенклатура напыленных образцов МНС  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si} \dots \text{Al}_2\text{O}_3$

Серия	Период $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$ , нм/нм/нм	Число слоев	Количество периодов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$	$D_0$ , нм
#1	7/4/2	40	13 + $U_p$ -слой	$180 \pm 15$
#2	7/3/2	43	14 + $U_p$ -слой	$180 \pm 15$
#3	7/2/2	49	16 + $U_p$ -слой	$190 \pm 15$
#4	7/3/3	40	13 + $U_p$ -слой	$180 \pm 15$
#5	7/3/1	49	16 + $U_p$ -слой	$180 \pm 15$

*Примечание.* Во всех образцах 1-й слой —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $U_p$ -слой —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

разных серий толщина нанослоев германия варьировалась от 2 до 4 нм, а кремния от  $\sim 1$  до 3 нм. Верхний (наружный) слой МНС из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  делался большей толщины ( $U_p$ -слой,  $\sim 12$  нм) для снижения процессов окисления МНС из атмосферы. Подложками служили пластины кристаллического кремния КДБ-4.5, КДБ-12, плавленый кварц и лейкосапфир.

Набор полученных методом электронно-лучевого испарения образцов наноструктур представлен в табл. 1. Общая толщина структур  $D_0$  контролировалась оптическими измерениями с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

После осаждения все образцы многослойных наноструктур разрезались на чипы с размерами  $\sim 7 \times 10$  мм, которые были подвергнуты отжигу в течение 1 ч в атмосфере осушенного азота в трубчатой печи Nabertherm RS 120/500/13 при температурах 700, 800, 850 и  $900^\circ\text{C}$ .

### 2.2. Методики измерений

**2.2.1. Микроструктура.** Исследование микроструктуры изготовленных образцов осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе JEM2100F (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ в режимах светлопольных изображений, дифракции электронов и изображений с фазовым контрастом. Образцы для электронной микроскопииготавливались в поперечном сечении посредством стандартной процедуры предварительного утончения механической шлифовкой–полировкой с последующим финишным распылением ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 4 кэВ.

**2.2.2. Отражение и оптическая плотность.** Спектры оптического пропускания и зеркального отражения были измерены в диапазоне 400–800 нм с использованием спектрофотометрической установки на базе монохроматора МДР-23. С целью уменьшения шумов применялся метод синхронного детектирования. Между источником излучения, в качестве которого использовалась галогеновая лампа, и входной щелью монохроматора был расположен модулятор светового потока фирмы Scitec Instruments, который модулировал световой поток с заданной частотой 333 Гц. При измерении спектров

поглощения после выходной щели монохроматора помещалась диафрагма, за ней располагался образец, проходя через который свет попадал на детектор (ФЭУ-28). В случае измерения спектров отражения после выходной щели устанавливалась отражательная система. Она обеспечивала облучение образца и регистрацию отраженного сигнала под углом  $21^\circ$  к нормали. Синхронное детектирование осуществлялось с использованием нановольтметра Lock-in type 232.

**2.2.3. Коэффициент поглощения и ширина запрещенной зоны.** Измеренные величины оптической плотности ( $D$ ) образцов позволяют получить величину пропускания (прозрачности)  $T = 10^{-D}$ .

Расчет коэффициента поглощения  $\alpha$  проводился без учета интерференции в образце, вклада прозрачной подложки и довольно большого угла падения света при измерениях коэффициента отражения  $R$ .

Принималось, что пленки однородны по толщине. В работе [26] было показано, что варьирование показателя преломления кварцевой подложки  $n_{sub}$  от 1.4 до 1.5 не приводит к сколько-нибудь заметному изменению результатов, поэтому величина  $n_{sub}$  считалась не зависящей от длины волны и равной 1.46 [27]. При таком показателе преломления и использованных толщинах подложек поглощение в подложке не превышало 2–3%. Суммарный вклад двух последних факторов (подложки и угла падения света) не превышал 5% и в дальнейшем не учитывался.

Расчет  $\alpha$  проводился по формуле [28], учитывающей многократное отражение света в пленке толщиной  $d$ , для малых значений прозрачности ( $< 10\%$ ):

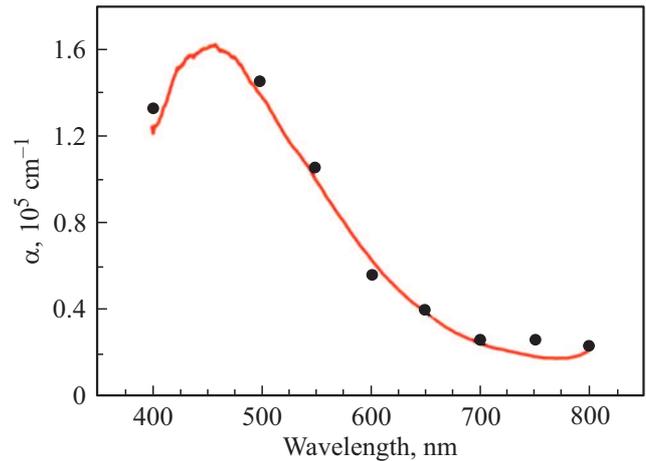
$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \frac{(1-R)^2}{T}. \quad (1)$$

При использовании более точной формулы, полученной в приближении  $n^2 \gg k^2$ , т.е. при достаточно больших  $T$  и  $R$ ,

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}. \quad (2)$$

На рис. 1 показаны величины коэффициента поглощения, рассчитанные по формуле (1) (сплошная кривая) и по формуле (2) (точки). Наблюдается достаточно хорошее согласие полученных значений, и дальнейшие расчеты проводились по формуле (1). Спектральные зависимости коэффициента поглощения позволяют оценить тип запрещенной зоны (прямая или непрямая) и ее величину.

**2.2.4. Спектры фотолюминесценции.** Спектры фотолюминесценции регистрировались в двух вариантах: при непрерывном и импульсном возбуждении. Непрерывная накачка осуществлялась диодным лазером мощностью  $\sim 200$  мВт на длине волны  $\lambda = 450$  нм. Запись спектров проводилась с помощью решеточного монохроматора Princeton Instruments Acton 2300i и диодной линейки InGaAs OMA-V (0.8–2.1 мкм) в качестве приемника излучения. Спектры измерены при двух температурах: 78 и 300 К. В качестве спектров сравнения



**Рис. 1.** Спектр коэффициента поглощения неотожженного образца серии #1, рассчитанный по формуле (1) (сплошная кривая) и по формуле (2) (точки).

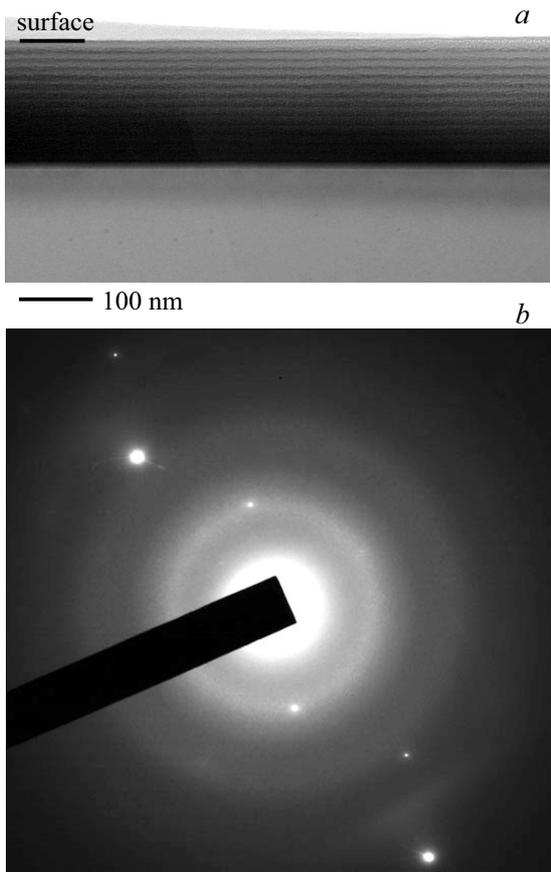
записывались спектры монокристаллического германия. Для импульсной накачки использовали излучение на второй гармонике пикосекундного импульсного лазера Nd:YAG, длина волны 532 нм, длительность импульса  $\sim 20$  пс, частота повторения 80 МГц (или 1 МГц с прореживателем импульсов), средняя мощность при частоте 80 МГц составляла 1.5 Вт. Запись спектров проводилась на решеточном монохроматоре с ФЭУ ИК диапазона Hamamatsu (0.9–1.7 мкм) и системой счета одиночных фотонов TimeHarp 260 (PicoQuant). При импульсном возбуждении измерялись одновременно спектры и кинетика ФЛ при 77 К, сравнивались с результатами для монокристаллического германия.

**2.2.5. Комбинационное (рамановское) рассеяние света.** Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) проводились на сканирующем конфокальном спектрометре зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra в диапазоне 78–820  $\text{cm}^{-1}$ . Для накачки использовался твердотельный лазер с длиной волны излучения 473 нм, мощностью 0.5 мВт; время экспозиции составляла 60 с. Отдельные эксперименты по снятию спектров КРС были выполнены при использовании других длин волны лазерного возбуждения — 633 и 785 нм. Спектры комбинационного рассеяния наноструктур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3 \dots \text{Al}_2\text{O}_3$  с разной толщиной пары Ge/Si и отоженных в исследуемой области температур измерялись для образцов на сапфировых подложках (R-срез).

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Микроскопия

На электронно-микроскопических изображениях образца серии #1, не подвергнутого отжигу, отчетливо видна многослойная структура, содержащая 13 слоев,

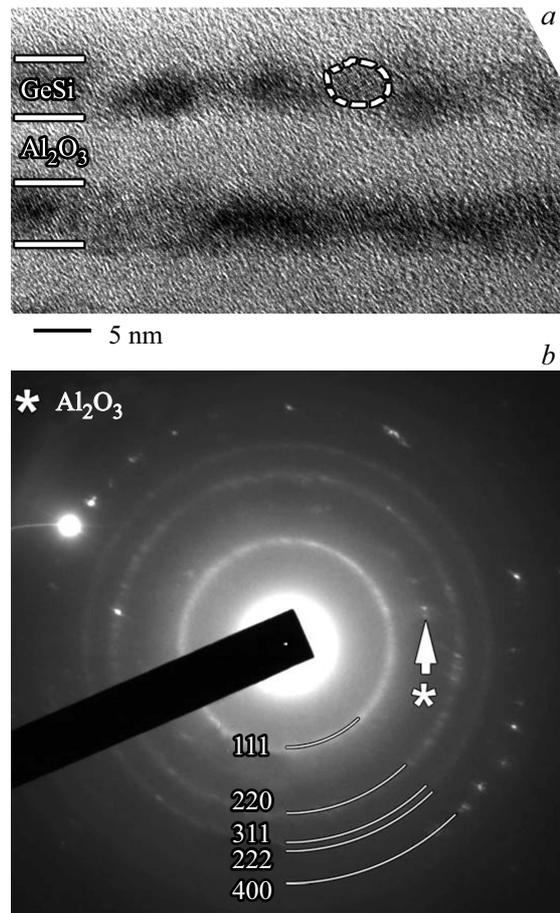


**Рис. 2.** Светлопольное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения неотожженного образца серии #1 (a) и соответствующая картина дифракции электронов (b).

отображающихся светлым и темным контрастом. Пример обзорного электронно-микроскопического изображения неотожженного образца приведен на рис. 2, a. Слои, отображающиеся темными, очевидно, содержат Ge, а светлые слои соответствуют  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поскольку контраст на изображении обусловлен массовой плотностью. Измеренные по изображениям общая толщина и период структуры составили  $(170 \pm 5)$  и  $(12 \pm 2)$  нм соответственно, что хорошо согласуется с технологически заданными значениями  $(180 \pm 15)$  и 13 нм. Можно заметить также, что по мере удаления от подложки планарность слоев несколько нарушается, и толщина слоев приобретает неоднородность, при этом такая волнистость не коррелирует от слоя к слою. На картине дифракции электронов от этого образца (рис. 2, b) присутствуют точечные рефлексы от кремниевой подложки и размытые диффузионные кольца, свидетельствующие о том, что осажденные слои наноструктуры находятся в аморфной фазе.

После отжига при 700 и 900°C в слоях Ge/Si обнаруживаются нанокристаллы, размеры которых в направлении роста определяются толщинами слоев (5–6 нм). На

рис. 3 представлены изображение с высоким разрешением поперечного сечения и картина дифракции электронов от образца серии #1, отожженного при 900°C. На изображении (рис. 3, a) наблюдаются наночастицы овальной формы, латеральный размер которых имеет заметный разброс и составляет 5–10 нм. На изображении некоторых частиц, находящихся, очевидно, в подходящей кристаллографической ориентации, проявляются наборы тонких полос, являющихся отображением кристаллографических плоскостей. На дифракционной картине при повышении температуры отжига от 700 до 900°C происходит уменьшение размытости диффузионных колец по сравнению с неотожженным образцом и появление на них внутренней структуры, образованной точечными отражениями, что свидетельствует о присутствии кристаллической фазы из мелких кристаллитов с произвольной ориентацией. Наиболее отчетливо это можно видеть на картине дифракции электронов от образца, отожженного при 900°C (рис. 3, b). Положение дифракционных колец совпадает с расчетными положениями отражений от



**Рис. 3.** Высокоразрешающее изображение нанокристаллов (a) и картина дифракции электронов (b) от образца серии #1, отожженного при 900°C. a — отмечен один из кристаллитов, в котором видны атомные плоскости. b — нанесены расчетные положения дифракционных отражений  $hkl$  для Ge, стрелкой со звездочкой отмечен рефлекс от  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

кристаллографических плоскостей Ge. Следует отметить, что на дифракционной картине также присутствуют отдельные редкие рефлексы, соответствующие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. е. имеет место его частичная кристаллизация.

### 3.2. Коэффициент поглощения и ширина запрещенной зоны

В исследованном диапазоне длин волн коэффициент поглощения  $\alpha$  изготовленных структур растет в коротковолновую область спектра. В спектрах практически всех многослойных структур наблюдается интерференция, что вносит погрешности в определение  $\alpha$ . Минимальные значения  $R$  характерны для серий #3 и #5 ( $R$  от 1 до 10%), обладающих максимальным числом периодов (слоев), и, возможно, что именно отмеченная в предыдущем разделе неоднородность верхних слоев структуры уменьшает интерференцию отражения.

На рис. 4 показаны спектры  $\alpha$  образцов одной серии #1 (период  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  7/4/2 нм, 13 периодов), без отжига (кривая 1) и отожженных при температурах 700 и 900 °С (кривые 2 и 3). В области максимума коэффициента поглощения (2.5–3.1 эВ) поглощение растет после отжига, а спектр сдвигается в область высоких энергий. Наблюдаемый спектр поглощения соответствует межзонным переходам в нанокристаллическом кремнии [29], и можно предположить, что из-за неоднородности отожженной структуры в направлении от поверхности к подложке рост температуры отжига приводит к увеличению числа более мелких кристаллитов кремния, к сдвигу распределения кристаллитов по размерам в сторону меньших размеров и к соответствующему росту ширины запрещенной зоны. При построении спектров в координатах  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  и  $(\alpha h\nu)^{0.5} = f(h\nu)$  спектры спрямляются, причем участок спрямления больше во втором случае (непрямые переходы). Продление прямолинейного участка до пересечения со шкалой энергий фотонов  $h\nu$  дает значение отсечки, соответствующее эффективной ширине запрещенной зоны. Это значение растет с увеличением температуры отжига и составляет от 1.4 до 1.8 эВ.

### 3.3. Спектры фотолюминесценции

Измерения ФЛ при непрерывной накачке лазером ( $\lambda = 450$  нм) в ИК области спектра 1.1–2.2 мкм при комнатной и азотной температурах показали, что спектр при комнатной температуре характеризуется широкой бесструктурной полосой в области 1.3–2.1 мкм. При температуре жидкого азота (рис. 5) интенсивность спектров возросла и появилась структура.

Были измерены 4 образца, по два из серий #1 и #5, одна пара отожжена при 700, а другая при 900 °С, с периодами  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$ , равными 7/4/2 нм для образцов #1 и 7/3/1 нм для #5. В спектрах образцов, отожженных при 700 °С, можно выделить максимум

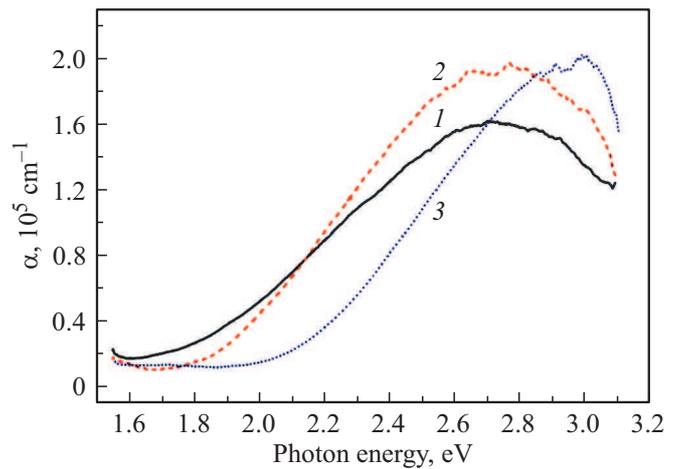


Рис. 4. Спектры коэффициента поглощения образцов серии #1: 1 — без отжига, температура подложки 310 °С; 2 — после отжига при 700 °С; 3 — после отжига при 900 °С.

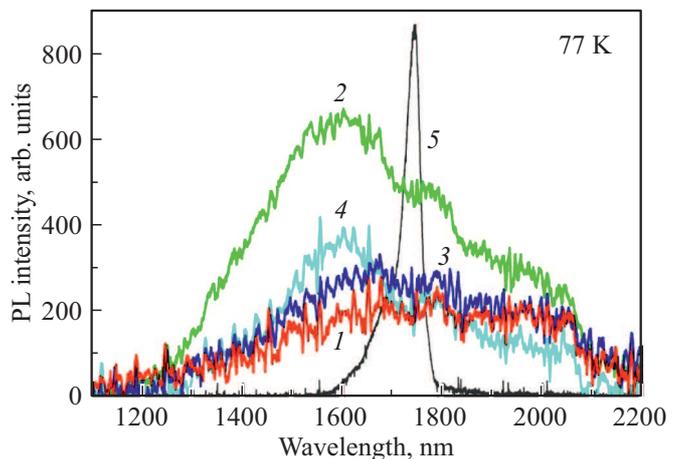
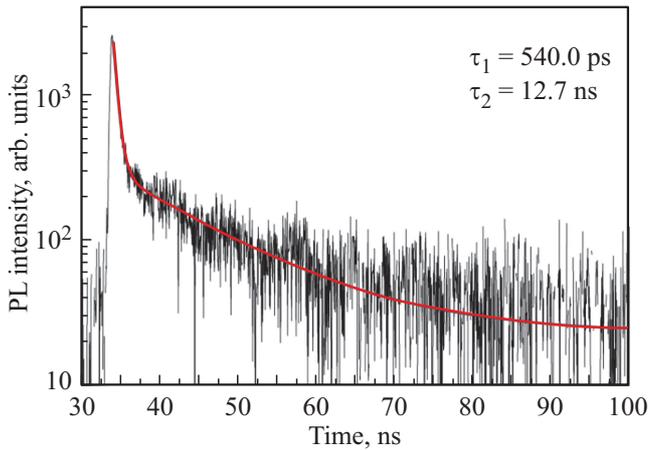
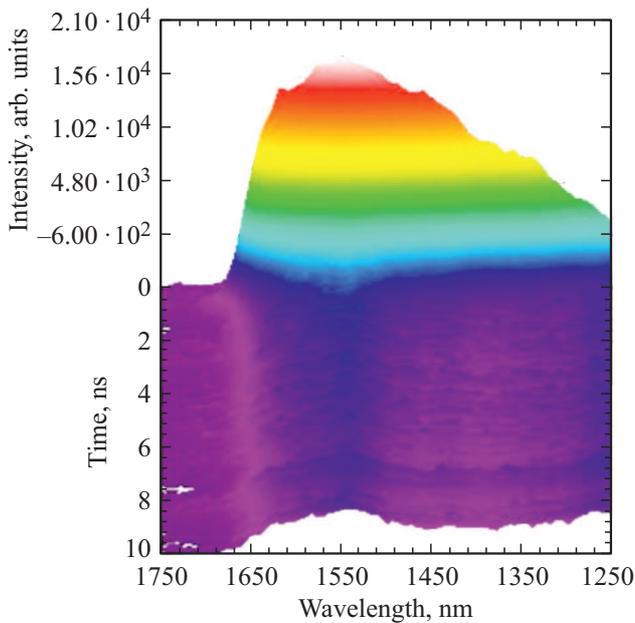


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции (PL) при непрерывной накачке образцов серий #1 (1, 2) и #5 (3, 4). Температура отжига: 700 (1, 3), 900 °С (2, 4). 5 — спектр монокристаллического германия. Температура измерений 77 К.

при 1.67–1.68 мкм и плечо (возможно, это широкая полоса в длинноволновой области с максимумом при  $\sim 1.8$  мкм). Спектры ФЛ структур, отожженных при 900 °С, обладают четким максимумом при 1.6 мкм (0.775 эВ) и экстремумом при  $\lambda \approx 1.78$  мкм (0.7 эВ), причем наиболее интенсивным оказался спектр ФЛ образца #1. Видно, что с увеличением температуры отжига наблюдается сдвиг максимумов ФЛ в коротковолновую область. Этот сдвиг довольно существенный для первого максимума, от 1.67–1.68 до 1.6 мкм, и слабый, не более 20 нм, для длинноволновых особенностей. Последние можно отнести к излучательной рекомбинации в больших кристаллитах без размерного квантования так как положение их близко к максимуму спектра монокристаллического Ge (кривая 5 на рис. 5).



**Рис. 6.** Кинетика фотолюминесценции (PL) образца серии #1, отожженного при  $900^\circ\text{C}$ , измеренная на длине волны  $1.56\ \mu\text{м}$  при  $77\ \text{K}$ . Сплошная кривая — результат экспоненциальной аппроксимации с двумя временами спада:  $\tau_1 = 540\ \text{пс}$ ,  $\tau_2 = 12.7\ \text{нс}$ .



**Рис. 7.** Спектр и кинетика того же образца, что на рис. 6 (возбуждение с частотой повторения  $80\ \text{МГц}$ , период  $12.5\ \text{нс}$ , температура измерений  $77\ \text{K}$ ). Лазерный луч сильно сфокусирован линзой для увеличения плотности мощности накачки и соответственно отношения „сигнал/шум“.

Если предположить, что максимум в области  $1.6\text{--}1.7\ \mu\text{м}$  вызван излучательной рекомбинацией носителей в квантово-размерных кристаллитах Ge, то по сдвигу максимума можно оценить средний размер кристаллитов. По простейшей формуле, полагая шарообразную форму частиц германия, отсутствие матрицы и эффективные массы электронов и дырок в Ge равными  $0.22m_0$  и  $0.34m_0$  ( $m_0$  — масса свободного электрона), получаем диаметр частиц  $8\ \text{нм}$  для наблюдаемого сдвига

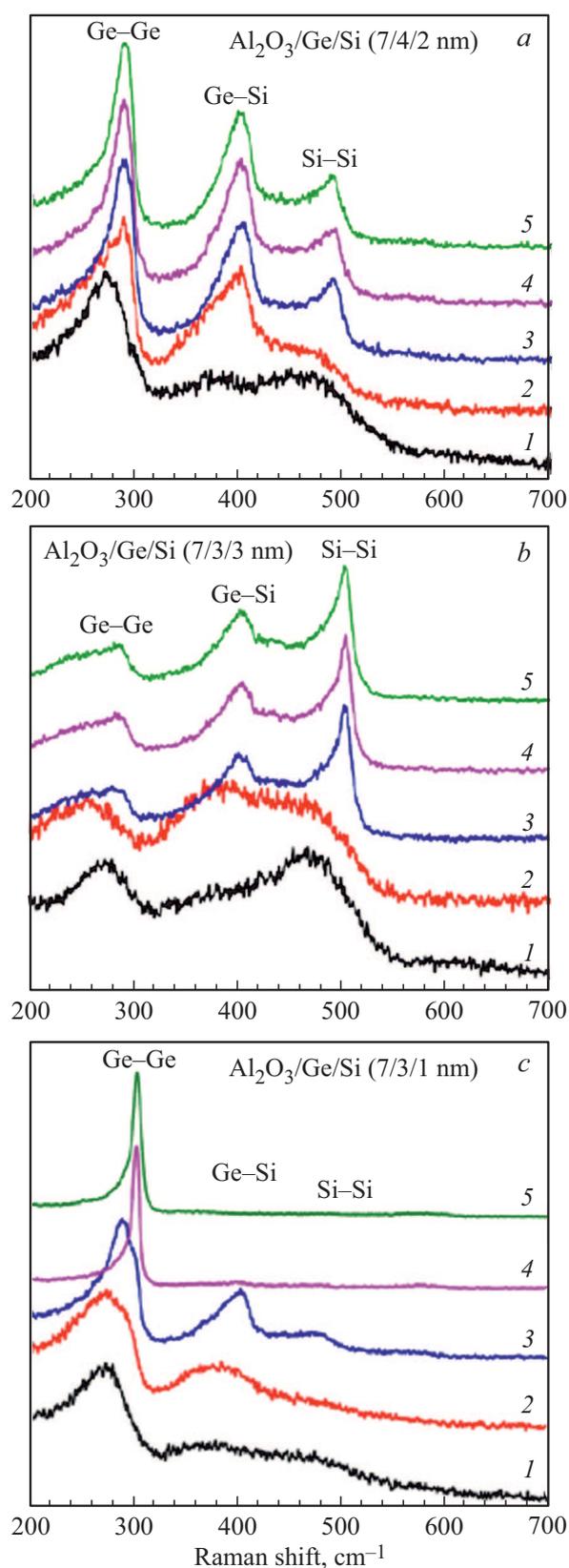
в  $35\ \text{мэВ}$ . Отметим, что нанокристаллиты в отожженных образцах представляют собой сплюснутые сфероиды (эллипсоиды вращения), размер которых в направлении роста структуры определяется толщиной нанесенного слоя Ge  $2\text{--}4\ \text{нм}$ , а два других размера в  $2\text{--}3$  раза больше (см. рис. 3, а). Исходя из этих данных можно считать полученную усредненную величину в  $8\ \text{нм}$  близкой к реальным размерам.

Измерения спектров и кинетики ФЛ образца серии #1, отожженного при  $900^\circ\text{C}$ , при мощной импульсной накачке пикосекундным лазером на длине волны  $532\ \text{нм}$  ( $77\ \text{K}$ ) показали наличие быстрой ( $540\ \text{пс}$ ) и медленной ( $12.7\ \text{нс}$ ) составляющих во временной зависимости сигнала ФЛ на длине волны  $1.56\ \mu\text{м}$ , близкой к коротковолновому максимуму в спектре (рис. 6). Полученный в аналогичных условиях спектр ФЛ монокристаллического Ge характеризуется двумя пиками с разными временами рекомбинации: „быстрым“ в диапазоне  $1.25\text{--}1.5\ \mu\text{м}$  и „медленным“ при  $\lambda > 1.65\ \mu\text{м}$ . „Быстрый“ пик относят к прямым переходам в  $\Gamma$ -точке импульсного пространства [30], а медленный — к непрямым переходам в Ge. Спектр импульсной ФЛ исследованного образца #1, отожженного при  $900^\circ\text{C}$ , характеризуется одним максимумом, фактически образованным наложением быстрой и медленной составляющих ФЛ (рис. 7). Изменения интенсивности накачки практически не меняют соотношение интенсивностей этих составляющих. Быстрая составляющая кинетики доминирует. Если медленную ФЛ на длине волны  $1.56\ \mu\text{м}$  можно отнести к излучательной рекомбинации на не прямых переходах носителей в кристаллитах Ge в отсутствие размерного квантования, в согласии с результатами, полученными при непрерывном возбуждении, то механизм быстрой импульсной ФЛ (доминирующей независимо от плотности мощности накачки), свойственной прямым или квазипрямым переходам в полупроводнике, требует более тщательного изучения.

### 3.4. Комбинационное (рамановское) рассеяние света

Результаты изучения спектров комбинационного рассеяния света хорошо согласуются с данными электронной просвечивающей микроскопии и рентгеновской дифракции, что обусловлено структурно-морфологическими преобразованиями в многослойных наноструктурах с разным соотношением толщин Ge и Si под действием термообработки. На рис. 8 представлены типичные спектры КРС структур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  для разных комбинаций толщин нанослоев Si и Ge и температур отжига.

Видно, что в спектрах КРС практически всегда имеются три полосы рассеяния, соответствующие колебательным модам Ge–Ge ( $260\text{--}300\ \text{см}^{-1}$ ), Ge–Si ( $380\text{--}400\ \text{см}^{-1}$ ) и Si–Si ( $480\text{--}504\ \text{см}^{-1}$ ) отдельных фаз кремния, сплава кремний–германий и германия [31]. Исключение составила лишь серия МНС #5 с толщинами



**Рис. 8.** Спектры комбинационного рассеяния МНС образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  серий #1 (a), #4 (b) и #5 (c) при вариации толщин германиевых и кремниевых слоев до (1) и после отжига при температурах 700, 800, 850 и 900 °C (2–5) соответственно.

**Таблица 2.** Положения (в  $\text{cm}^{-1}$ ) пиков КРС-мод Ge-Ge, Ge-Si и Si-Si

Мода	Образец	Температура обработки, °C				
		310	700	800	850	900
Ge-Ge	#1 (7/4/2 нм)	276	288	290	290	290
	#2 (7/3/2 нм)	273	265	283	283	288
	#3 (7/2/2 нм)	279	262	267	271	285
	#4 (7/3/3 нм)	272	262	267	285	285
	#5 (7/3/1 нм)	272	272	288	302	302
Ge-Si	#1 (7/4/2 нм)	380	400	400	400	400
	#2 (7/3/2 нм)	380	400	400	400	403
	#3 (7/2/2 нм)	375	380	382	392	403
	#4 (7/3/3 нм)	380	385	401	401	401
	#5 (7/3/1 нм)	375	385	400	402	–
Si-Si	#1 (7/4/2 нм)	470	480	490	490	490
	#2 (7/3/2 нм)	470	480	492	495	493
	#3 (7/2/2 нм)	460	460	492	492	501
	#4 (7/3/3 нм)	470	475	503	503	503
	#5 (7/3/1 нм)	470	470	470	–	–

слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  7/3/1 нм (рис. 8, c), в образцах которой отчетливо выявились только моды Ge-Ge, Ge-Si и исчезающе слабая интенсивность рассеяния Si-Si-колебаниями из-за малой толщины кремниевых слоев. В общем случае для исследованных образцов прослеживалась прямая качественная корреляция интенсивности пиков указанных полос рассеяния со значениями толщин кремния и германия в МНС  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$ , что легко увидеть при сравнении спектров рис. 8, a–c.

Влияние температуры отжига на спектры КРС, представленное спектральными кривыми 1–5 на рис. 8, сводится к закономерному сужению и увеличению интенсивности пиков КРС, а также к высокоэнергетическому смещению пиков „от аморфного к кристаллическому состоянию“ фаз германия, кремний-германиевого сплава и кремния [32].

В табл. 2 представлены волновые числа, соответствующие положениям максимумов интенсивности рассеяния мод Ge-Ge, Ge-Si и Si-Si-колебаний для полученных и отожженных в разных условиях МНС  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$  с разным периодом.

Из этих результатов следует, что после напыления при температуре 310 °C все серии образцов содержат аморфные нанослои германия и кремния, разделенные переходными аморфными слоями кремний-германиевого сплава, что соответствует пикам КРС при  $\sim 280$ ,  $\sim 470$  и  $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$  и хорошо согласуется с данными [17]. Отжиг образцов при 700–900 °C приводит к постепенному смещению пиков КРС по полосам соответственно к  $\sim 300$ ,  $\sim 400$  и  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  (при максимальной температуре).

Это хорошо согласуется с данными просвечивающей микроскопии об образовании нанокристаллов в полупроводниковых слоях МНС, поскольку положение пиков

ниже типичных значений волнового числа для „объемных“ фаз (например, для кристаллического объемного кремния  $521 \text{ см}^{-1}$  [33]).

#### 4. Заключение

Получены массивы квантовых толчек Ge–Si в матрице оксида алюминия с разным соотношением Ge и Si.

Показано, что после отжига в структурах наблюдаются кристаллические частицы и Ge, и Si, размеры и количество которых определяются толщиной напыленных слоев и температурой отжига. С увеличением температуры отжига возрастает количество более мелких кристаллитов, что приводит к росту коэффициента поглощения в коротковолновой части спектра.

Образование нанокристаллов германия и кремния в структурах подтверждено как микроскопией высокого разрешения, так и оптическими методами — спектрами коэффициента поглощения, ФЛ и КРС.

После высокотемпературного отжига в спектрах ФЛ в инфракрасной области наблюдается коротковолновый сдвиг основного максимума, что свидетельствует о квантово-размерном эффекте в нанокристаллах германия. Одновременное увеличение эффективной запрещенной зоны, соответствующей кристаллитам кремния, также объясняется квантово-размерным эффектом, но в нанокристаллах кремния.

#### Благодарности

Авторы выражают признательность А.И. Белову, Я.Д. Кузякину, Л.Н. Мартынову за методическую помощь и участие в подготовке экспериментальных образцов и М.О. Нестоклону, А.В. Белолипецкому за плодотворное сотрудничество по данной тематике.

#### Финансирование работы

Работа выполнялась в рамках программы совместных российско-вьетнамских исследований и поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований, № 18-52-54002.

Структурные исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] L. Pavesi. *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications*, 2nd edn. (John Wiley & Sons Ltd, 2010).
- [2] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. *Phys. Status Solidi B*, **215**, 871 (1999).

- [3] I. Balberg. *J. Appl. Phys.*, **110** (6), 061301 (2011).
- [4] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. *ФТП*, **34** (11), 1281 (2000).
- [5] M. Buljan, S.R.C. Pinto, A.G. Rolo, J. Martín-Sánchez, M.J.M. Gomes, J. Grenzer, A. Mücklich, S. Bernstorff, V. Holý. *Phys. Rev. B*, **82**, 235407 (2010).
- [6] Heqing Yanga, Ruili Yang, Xiuqin Wan, Wenliang Wan. *J. Cryst. Growth*, **261**, 549 (2004).
- [7] Ю.Б. Болховитянов, О.П. Пчеляков, С.И. Чикичев. *УФН*, **171** (7), 689 (2001).
- [8] E.M.F. Vieira, J. Martín-Sánchez, A. G. Rolo, A. Parisini, M. Buljan, I. Capan, E. Alves, N.P. Barradas, O. Conde, S. Bernstorff, A. Chahboun, S. Levichev, M.J.M. Gomes. *J. Appl. Phys.*, **111**, 104323 (2012).
- [9] V.I. Klimov, S.A. Ivanov, J. Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J.A. McGuire, A. Piryatinski. *Nature*, **447**, 441 (2007).
- [10] A.M. Mozharov, A.A. Vasiliev, A.D. Bolshakov, G.A. Sapunov, V.V. Fedorov, G.E. Cirlin, I.S. Mukhin. *ФТП*, **52** (4), 475 (2018).
- [11] Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, A.V. Nomoev, S.P. Bardakhanov. *J. Metastable Nanocrystalline Mater.*, **30**, 52 (2018).
- [12] K. Sharma, P. Kumar, G. Verma. *Appl. Phys. A*, **125** (5), 351 (2019).
- [13] L. Zhang, M. d’Avezac, Jun-Wei Luo, A. Zunger. *Nano Lett.*, **12**, 984 (2012).
- [14] Chao Zhang, D.G. Kvashnin, L. Bourgeois, J.F.S. Fernando, K. Firestein, P.B. Sorokin, N. Fukata, D. Golberg. *Nano Lett.*, **18** (11), 7238 (2018).
- [15] M.O. Nestoklon, A.N. Poddubny, P. Voisin, K. Dohnalova. *J. Phys. Chem. C*, **120** (33), 18901 (2016).
- [16] M. Buljan, N. Radić, J. Sancho-Paramon, V. Janicki, J. Grenzer, I. Bogdanović-Radović, Z. Siketić, M. Ivanda, A. Utrobičić, R. Hübner, R. Weidauer, V. Valeš, J. Endres, T. Car, M. Jerčinović, J. Roško, S. Bernstorff, V. Holy. *Nanotechnology*, **26** (6), 065602 (2015).
- [17] N. Nekić, J. Sancho-Paramon, I. Bogdanović-Radović, J. Grenzer, R. Huebner, S. Bernstorff, M. Ivanda, M. Buljan. *Nanophotonics*, **6** (5), 1055 (2017).
- [18] Yu.N. Novikov, V.A. Gritsenko, K.A. Nasyrov. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 222904 (2009).
- [19] M.-L. Wu, Y.-H. Wu, C.-C. Lin, L.-L. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 163503 (2012).
- [20] Z.H. Lu, D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau. *Nature*, **378**, 258 (1995).
- [21] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (4), 661 (2002).
- [22] T.Z. Lu, M. Alexe, R. Scholz, V. Talalaev, R.J. Zhang, M. Zacharias. *J. Appl. Phys.*, **100**, 014310 (2006).
- [23] С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, Д.А. Коюда, Д.Е. Спиринов, Е.В. Паринова, Д.Н. Нестеров, Д.А. Грачев, И.А. Карабанова, А.В. Ершов, А.И. Машин, Э.П. Домашевская. *ФТП*, **49** (3), 421 (2015).
- [24] А.В. Ершов, Д.А. Павлов, Д.А. Грачев, А.И. Бобров, И.А. Карабанова, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум. *ФТП*, **48**, 44 (2014).
- [25] A.F. Zatsopin, E.A. Buntov, D.A. Zatsopin, E.Z. Kurmaev, V.A. Pustovarov, A.V. Ershov, N.W. Johnson, A. Moewes. *J. Phys.: Condens. Matter*, **31**, 415301 (2019).
- [26] О.С. Ельцина, Д.А. Андроников, М.Ю. Семерухин, Д.А. Явсин, Ю.С. Вайнштейн, О.М. Сресели, С.А. Гуревич. *ФТП*, **47** (10), 1376 (2013).

- [27] E.D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids* (N.Y., Academic Press, 1985).
- [28] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [29] M.I. Alonso, I.C. Marcus, M. Garriga, A.R. Goñi, J. Jedrzejewski, I. Balberg. *Phys. Rev. B*, **82**, 045302 (2010).
- [30] L. Nataraj, Fan Xu, S.G. Cloutier. *Opt. Express*, **18** (7), 7085 (2010).
- [31] J.-H. Park, M. Kurosawa, N. Kawabata, M. Miyao, T. Sadoh. *Thin Sol. Films*, **520** (8), 3293 (2012).
- [32] T. Deschaines, J. Hodkiewicz, P. Henson. *Thermo Fischer Scientific. Application* (Madison, WI, USA, 2017) note: 51735.
- [33] J.H. Parker, D.W. Feldman, M. Ashkin. *Phys. Rev.*, **155**, 712 (1967).

Редактор Л.В. Шаронова

### Ge/Si core/shell quantum dots in alumina: influence of annealing conditions on the optical properties

O.M. Sreseli<sup>1</sup>, N.A. Bert<sup>1</sup>, V.N. Nevedomskii<sup>1</sup>,  
A.I. Lihachev<sup>1</sup>, I.N. Yassievich<sup>1</sup>, A.V. Ershov<sup>2</sup>,  
A.V. Nezhdanov<sup>2</sup>, A.I. Mashin<sup>2</sup>, B.A. Andreev<sup>3</sup>,  
A.N. Yablonsky<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,

194021 St.Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

<sup>3</sup> Institute for Physics of Microstructures,  
Russian Academy of Sciences,  
603087 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** Structures with Ge/Si nanoparticles (quantum dots) in an alumina matrix are interesting for researchers due to the combination of two main semiconductors, as well as the use of a matrix with high dielectric permittivity and strong oxygen–metal bonding. Nanoperiodic multilayer structures in the sequence substrate/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ge/Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (period — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ge/Si, the number of periods was up to 20) annealed at different temperatures were prepared in this work. It was shown that nanocrystalline particles of both Ge and Si were observed in the structures after annealing. Nanocrystal sizes and quantity were determined by the thicknesses of deposited layers and the annealing temperatures. The results obtained by various optical techniques indicate a quantum-size effect in the structures, which is confirmed by high-resolution microscopy.