

Формирование аморфных нанокластеров и нанокристаллов германия в пленках GeSi_xO_y на кварцевой подложке с использованием печных и импульсных лазерных отжигов

© Zhang Fan¹, С.А. Кочубей², М. Stoffel³, Н. Rinnert³, М. Vergnat³, В.А. Володин^{1,2,†}

¹ Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
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 .

Поступила в Редакцию 11 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2019 г.

Принята к публикации 15 ноября 2019 г.

Пленки нестехиометрических германосиликатных стекол $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}_2]_{0.5}$ и $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}]_{0.5}$ получены соиспарением порошков GeO_2 и SiO либо SiO_2 и напылением на холодную подложку из плавленного кварца в высоком вакууме. Затем пленки подвергались печным либо импульсным лазерным отжигам (XeCl лазер, $\lambda = 308$ нм, длительность импульса 15 нс). Свойства образцов были исследованы с применением методов спектроскопии пропускания и отражения, спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции. Как показал анализ спектров комбинационного рассеяния света, осажденная при температуре подложки 100°C пленка $\text{GeO}[\text{SiO}]$ содержала кластеры аморфного германия, а в спектрах комбинационного рассеяния света осажденной при той же температуре пленки $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ сигнала от колебаний связей Ge–Ge не обнаружено. Край оптического поглощения исходной пленки $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ составлял ~ 400 нм, а в пленке $\text{GeO}[\text{SiO}]$ наблюдалось поглощение вплоть до ближнего инфракрасного диапазона, очевидно, вследствие поглощения на германиевых нанокластерах. Отжиги приводили к длинноволновому сдвигу края поглощения. После отжига при 450°C в пленке $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ были обнаружены кластеры аморфного германия, а после отжига при 550°C , а также после импульсного лазерного отжига в ней обнаружены нанокристаллы германия. Для кристаллизации аморфных нанокластеров в пленке $\text{GeO}[\text{SiO}]$ потребовался отжиг при температуре 680°C . При этом размеры нанокластеров Ge в ней были меньше, чем в пленке $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$. С применением импульсного лазерного отжига не удалось кристаллизовать кластеры германия в пленке $\text{GeO}[\text{SiO}]$. Очевидно, чем меньше размер полупроводниковых нанокластеров в диэлектрической матрице, тем труднее их кристаллизовать. В спектрах фотолюминесценции отожженных пленок при низкой температуре обнаружены сигналы, которые обусловлены либо дефектами, либо кластерами германия.

Ключевые слова: германосиликатные стекла, нанокластеры германия, кристаллизация, импульсный лазерный отжиг.

DOI: 10.21883/FTP.2020.03.49029.9309

1. Введение

Пленки оксида кремния и германия с аморфными нанокластерами или нанокристаллами (НК) кремния и германия интересны с фундаментальной точки зрения, так как полупроводниковые наночастицы в диэлектрической матрице являются квантовыми точками [1], а также перспективны для применения в оптоэлектронике [2] и в энергонезависимой памяти на основе мемристоров [3]. Привлекательно то, что, используя квантово-размерный эффект, можно управлять их энергетическим спектром. Объемный германий (Ge) обладает непрямозонным энергетическим спектром, поэтому не может излучать свет с высокой эффективностью. Чтобы преодолеть это фундаментальное ограничение, исследователи используют несколько подходов, таких как смягчение правил от-

бора по квазиимпульсу в нанокластерах и НК [4–7]; приложение одноосных и двуосных деформаций, которые изменяют зонную структуру германия [8–10]; введение светоизлучающих дефектов [11–14]; формирование нанокластеров и НК $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [15–21]. К настоящему времени НК кремния изучены гораздо лучше, чем НК германия (НК-Ge), хотя последние обладают рядом преимуществ. Так, у германия температура кристаллизации ниже, чем у кремния, что позволяет снизить термический бюджет процессов [20–23].

Недавно в пленках нестехиометрического германосиликатного стекла GeSi_xO_y была обнаружена фотолюминесценция (ФЛ) в ИК диапазоне, предположительно обусловленная дефектами [13,14]. В работе [14] светоизлучающие дефекты и нанокластеры Ge формировались с применением печных отжигов в пленках $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}_2]_{0.5}$

и $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}]_{0.5}$, полученных сораспылением соответствующих мишеней в высоком вакууме и осаждением на подложку кремния. В настоящей работе мы предполагали исследовать оптическое поглощение в пленках нестехиометрического германосиликатного стекла, поэтому использовали кварцевые подложки, прозрачные в видимом, ближнем ИК и ближнем УФ диапазонах, а также помимо печных отжига мы использовали импульсные лазерные отжиги (ИЛО).

2. Описание эксперимента

Два различных по составу типа пленок нестехиометрических германосиликатных стекол $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}_2]_{0.5}$ и $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}]_{0.5}$ были получены путем совместного испарения электронными пучками порошков GeO_2 и SiO_2 (либо GeO_2 и SiO) в высоком вакууме (10^{-8} мм рт. ст.) и осаждения на подложках из плавленого кварца, находящихся при температуре 100°C . Условия осаждения были схожими с условиями, примененными в работе [14]. Мощность электронных пучков, испаряющих каждую мишень, была подобрана так, что скорость осаждения каждого вещества была одинаковой, в дальнейшем мы будем обозначать исследуемые пленки как $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ и $\text{GeO}[\text{SiO}]$. Как было установлено ранее [21–24], при испарении мишени GeO_2 на подложку осаждается слой GeO_y , со стехиометрическим параметром $y \sim 1$. Вероятно, это связано с большой летучестью GeO и его сравнительно низкой способностью к дальнейшему окислению (в сравнении с субоксидами кремния). Толщина пленок составляла ~ 400 нм, они покрывались защитным слоем SiO_2 толщиной 10 нм. Затем образцы отжигали в атмосфере аргона при температурах от 450 до 680°C , время отжига составляло 1 ч для всех температур, кроме самой низкой (450°C), параметры отжига описаны в таблице, отжиги велись последовательно. Для ИЛО использовался импульсный ХеСI эксимерный лазер с длиной волны 308 нм, длительность импульса составляла 15 нс. Для изменения плотности энергии (laser fluence) применялась кварцевая линза, однородность плотности энергии в пучке составляла $\pm 5\%$. ИЛО проводились в воздушной атмосфере.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) использовалась для анализа структуры образцов. Использовался спектрометр T64000 (Horiba Jobin Yvon) в одинарной моде, спектральное разрешение было не хуже 2 см^{-1} . Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния, источником возбуждения являлась линия Ar^+ -лазера с длиной волны 514.5 нм. Спектры пропускания и отражения пленок исследовались с применением спектрофотометра СФ-56 („ЛОМО-Спектр“, Санкт-Петербург).

Спектральное разрешение составляло 2 нм, диапазон измерений от 190 до 1100 нм. Для регистрации спектров отражения использовалась приставка для зеркального

Параметры отжига

№ образца	Температура, $^\circ\text{C}$	Время отжига, ч
0	Без отжига	–
1	450	4
2	500	1
3	550	1
4	600	1
5	650	1
6	680	1

отражения, угол падения составлял 9° от нормали. В качестве опорного спектра использовался спектр отражения от кремния с естественным окислом толщиной 3 нм, спектр отражения исследуемой пленки нормировался на опорный спектр. Оптические свойства отожженных образцов были также исследованы с помощью спектроскопии фотолуминесценции (ФЛ). He–Cd-лазер (длина волны излучения 325 нм) использовался для возбуждения ФЛ. Для исследования низкотемпературной ФЛ применялся гелиевый криостат с точностью установки температуры ± 1 К. Спектры ФЛ измеряли с помощью монохроматора, снабженного решеткой 600 линий/мм, и охлаждаемым жидким азотом InGaAs-диодом в качестве детектора. Спектры ФЛ не скорректированы с учетом спектральной чувствительности детектора, длинноволновый край порога чувствительности составлял 1600 нм.

3. Результаты и обсуждение

Вначале были исследованы прозрачность пленок и их край оптического поглощения (optical gap). В спектрах пропускания (Transmittance) и отражения (Reflectance) пленок, представленных на рис. 1, *a* и *b*, наблюдаются особенности, связанные с интерференцией в спектральной области, в которой поглощение слабо. При этом видно, что размах интерференции в спектрах отражения для пленки $\text{GeO}[\text{SiO}]$ гораздо больше, чем для пленки $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$. Очевидно, коэффициент преломления для пленки $\text{GeO}[\text{SiO}]$ больше, чем для пленки $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$. Наличие интерференции не позволяет точно определить край поглощения в пленках. Для определения края поглощения в пленках был применен подход, как в работе [25], результаты которого будут представлены далее.

На рис. 2, *a* и *b* приведена эволюция спектров КРС исследуемых пленок после серии отжига. Все спектры были измерены при комнатной температуре. Чтобы избежать нагрева пленки, лазерный луч был расфокусирован, диаметр пятна составлял 20 мкм, мощность излучения, доходящая до образца, составляла ~ 1 мВт. В спектрах проявляются слабые пики, связанные с рассеянием на молекулах воздуха, они же присутствуют в

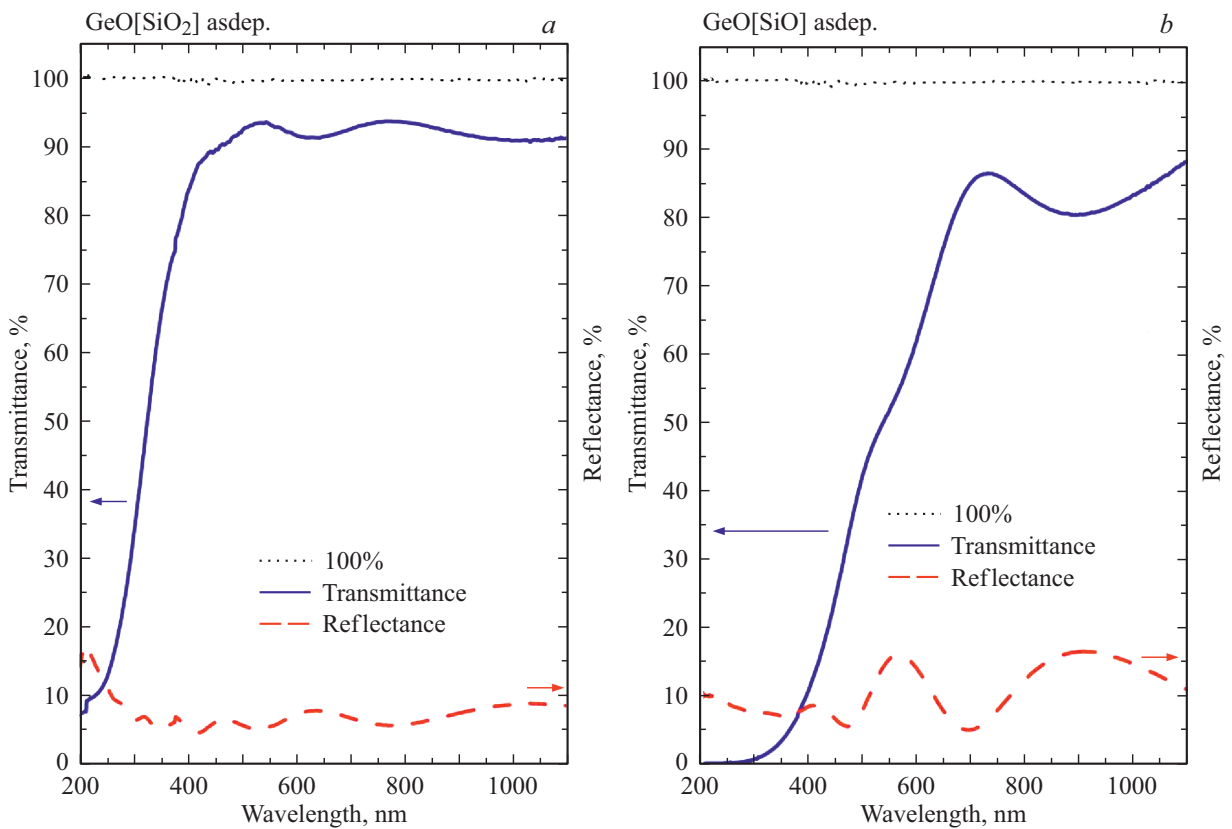


Рис. 1. Спектры пропускания и отражения исходных образцов: *a* — GeO[SiO₂]; *b* — GeO[SiO].

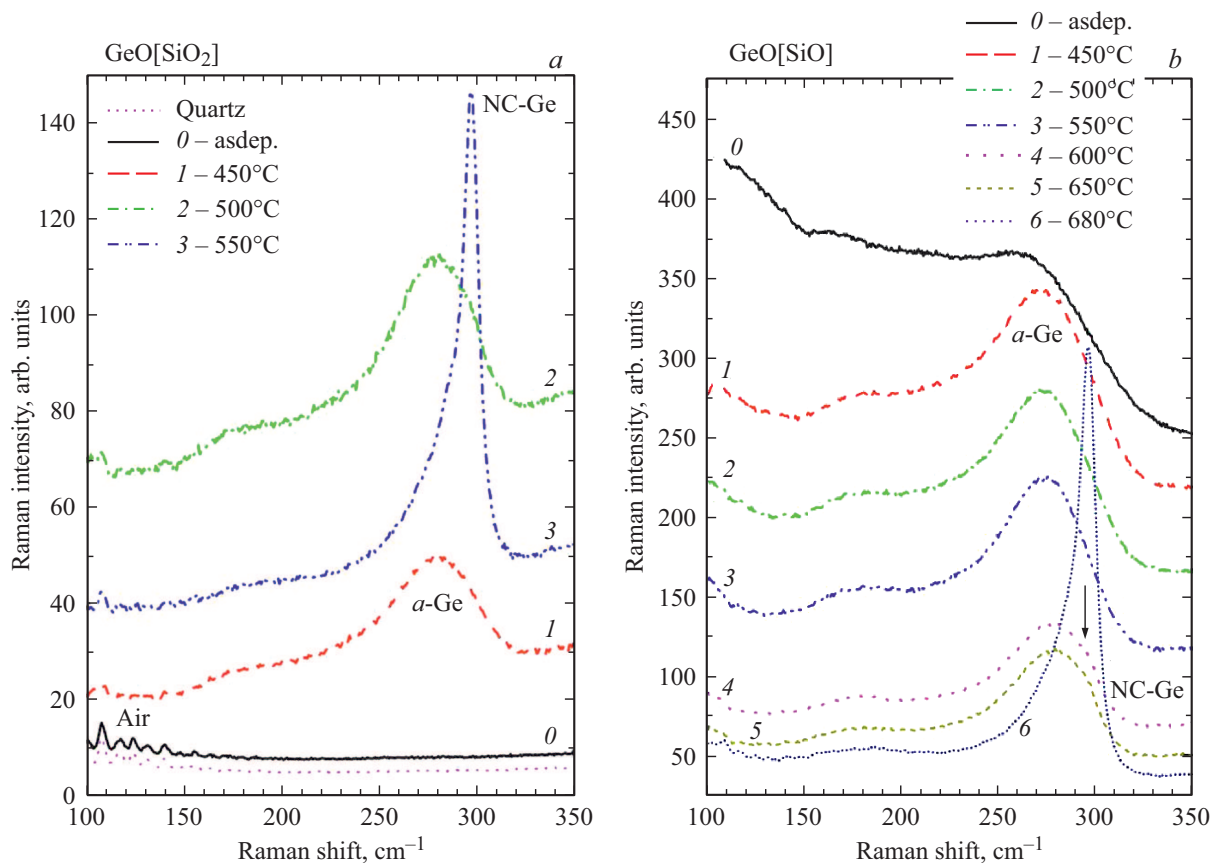


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света исходных образцов и после соответствующих отжигов (см. таблицу): *a* — GeO[SiO₂]; *b* — GeO[SiO].

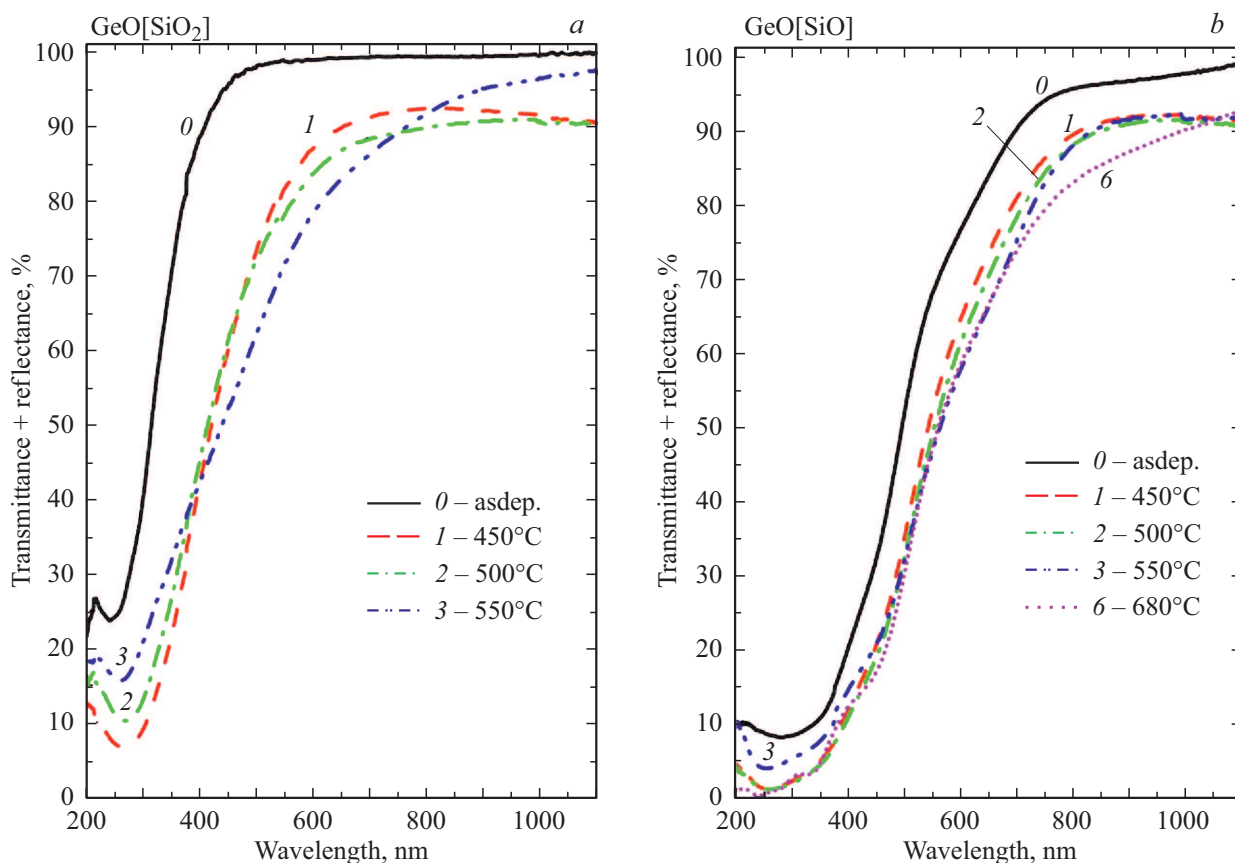
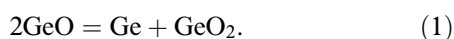


Рис. 3. Сумма спектров пропускания и отражения исходных образцов и после соответствующих отжигов (см. таблицу): *a* — GeO[SiO₂]; *b* — GeO[SiO].

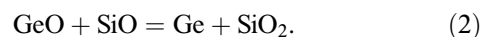
спектрах от подложки кварца (рис. 2, *a*). Как видно, других особенностей в спектре исходной пленки GeO[SiO₂] нет (кривая 0 на рис. 2, *a*), значит, в ней отсутствуют связи Ge–Ge. Видно, что отжиги при температурах 450 и 500°C приводят к возникновению сигнала от аморфного германия для пленки GeO[SiO₂] (кривые 1 и 2 на рис. 2, *a*), появляется широкий пик (с максимумом $\sim 275 \text{ см}^{-1}$), связанный с рассеянием на оптических колебаниях в аморфном германии [26]. Проявляется также слабая особенность (180 см^{-1}), связанная с рассеянием на оптических колебаниях связей Ge–Ge продольного типа. Таким образом, отжиги приводят к собиранию германия в кластеры в соответствии с твердотельной реакцией [7,22,27]:



После отжига при температуре 550°C в спектре пленки GeO[SiO₂] (кривая 3 на рис. 2, *a*) возникает относительно узкий пик (с положением $\sim 299.2 \text{ см}^{-1}$), характерный для нанокристаллического германия. Спектр КРС от монокристаллического германия впервые был зарегистрирован Паркером с соавт. [28], в дальнейшем было уточнено его положение, которое составляет 301.5 см^{-1} . Сдвиг положения наблюдаемого нами пика, в

сравнении с пиком от монокристаллического германия, говорит о том, что оптические фононы локализованы в НК-Ge. Для определения размеров НК-Ge из анализа данных КРС применялась улучшенная модель локализации фононов [29]. При этом, чтобы избежать эффектов ангармонизма, связанных с локальным нагревом образца, мощность излучения, доходящего до образца, ослаблялась фильтром в 10 раз и составляла 0.1 мВт. В этих условиях однозначно не происходило заметного локального нагрева пленок пучком лазера. Из анализа положения пика КРС — размер НК-Ge в нашем случае составил 5 нм.

Обратимся к пленке GeO[SiO] (рис. 2, *b*). В спектре исходного образца (кривая 0) присутствует широкий пик (с максимумом $\sim 275 \text{ см}^{-1}$), связанный с наличием нанокластеров аморфного германия. Как и в случае подложки кремния [3,14], в нашем случае при относительно низкой температуре осаждения происходит твердотельная реакция:



По ранее полученным данным электронной микроскопии, размер нанокластеров германия составлял примерно $\sim 3 \text{ нм}$ [14]. Как показали отжиги, не весь монооксид

германия прореагировал согласно реакции 2 с образованием кластеров германия. Видно, что отжиги при температурах 450–500°C приводят к росту сигнала от аморфного германия для пленки GeO[SiO] (кривые 1 и 2). Дальнейшие отжиги при температуре вплоть до 650°C не привели к значительной трансформации структуры пленки, можно только обратить внимание на небольшую особенность (показана стрелкой), которая связана с возникновением очень небольшого количества нанокристаллической фазы. Только после отжига при температуре 680°C в спектрах возник узкий пик (с положением 298.8 см⁻¹), характерный для НК-Ge (кривая б). Известно, что частота локализованных в НК-Ge оптических фононов уменьшается с уменьшением их размеров [29]. Как и в случае с кривой 3 на рис. 2, а, экспериментальные спектры КРС были разложены на составляющие пики (контуры Фойгта), и было определено положение пиков. В случае пленки GeO[SiO] (кривая б на рис. 2, б), согласно улучшенной модели локализации фононов [29], размер НК германия составляет ~ 4.5 нм. Причина различия температуры кристаллизации и размеров НК-Ge для отожженных пленок GeO[SiO₂] и GeO[SiO] будет обсуждена далее.

Чтобы получить край оптического поглощения, измеренные спектры пропускания и отражения суммировались, результаты сложения спектров представлены на рис. 3, а и б. Для удобства восприятия не все спектры приведены на рис. 3, б (отсутствуют спектры образцов после отжигов 4 и 5, так как они практически не отличаются от спектра образца после отжига 3). Отметим, что кварцевая подложка прозрачна во всем исследуемом диапазоне 200–1100 нм. Наблюдается значительный длинноволновый (redshift) сдвиг края поглощения в пленке GeO[SiO] (~ 800 нм) по сравнению с пленкой GeO[SiO₂] (~ 400 нм). Очевидно, это следствие наличия кластеров германия в пленке GeO[SiO]. Отжиги приводят к формированию и увеличению размера нанокластеров германия и, соответственно, как видно из рис. 3, а и б, к длинноволновому сдвигу края поглощения. При этом формирование НК-Ge приводит к увеличению поглощения в видимом диапазоне и к уменьшению поглощения в ближнем ИК диапазоне. Вероятно, это связано с уменьшением вклада от хвостов Урбаха, характерных для аморфных материалов [30].

На рис. 4 показаны спектры ФЛ обеих пленок в ИК диапазоне при температуре 10 К. В спектрах видна узкая паразитная линия от возбуждающего лазера (1080 нм). От обеих пленок видна полоса ФЛ, состоящая из двух широких пиков с максимумами примерно 1350 и 1450 нм. Для обоих образцов эта полоса, предположительно, связана с оптическими переходами в нанокластерах германия, либо с дефектами, предположительно вакансиями кислорода и избыточными атомами германия. Длинноволновая ФЛ (край которой обрезан вследствие длинноволнового порога чувствительности детектора),

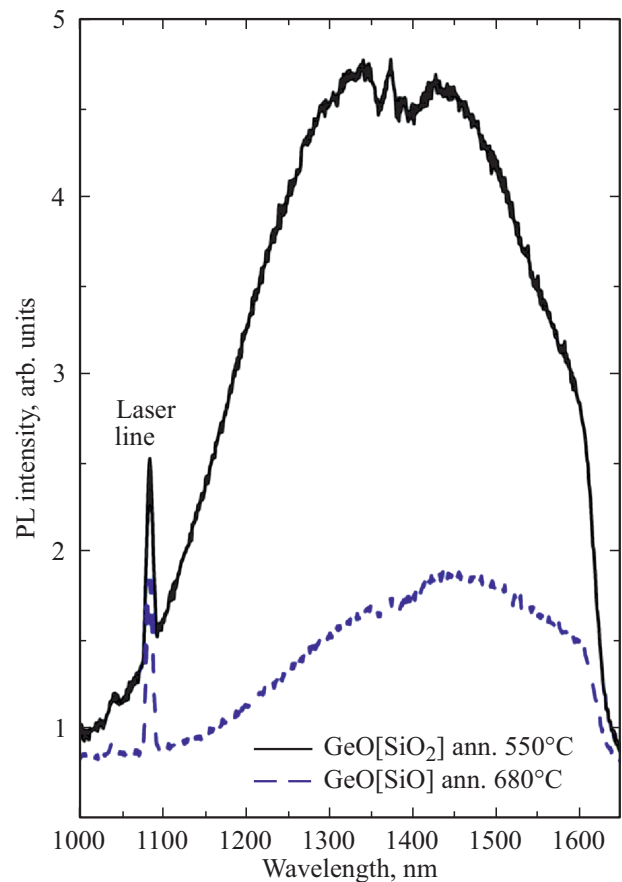


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции в ИК диапазоне при температуре 10 К образца GeO[SiO₂] после отжига 3 и образца GeO[SiO] после отжига 6.

возможно, обусловлена вкладом НК-Ge с различными размерами. Известно, что квантово-размерный эффект приводит к увеличению энергии оптических переходов для экситонов в НК-Ge. Стоит отметить, что форма полосы ФЛ весьма похожа на форму полосы ФЛ для похожих пленок, но выращенных на подложке кремния. Этот результат говорит о том, что центры свечения находятся в пленке, а не в подложке. Ранее при отжигах подобных структур на кремнии наблюдалась диффузия германия к поверхности кремния [14,20,31], поэтому возникали сомнения, что центрами свечения могли бы быть атомы (или кластеры) германия в подложке кремния.

На рис. 5 приведены спектры КРС пленок после ИЛО. На длине волны используемого импульсного лазера (308 нм) обе исходные пленки поглощают достаточно сильно, ~ 90% излучения поглощается в пленке GeO[SiO] (остальное отражается) и ~ 60% излучения поглощается в пленке GeO[SiO₂] (остальное отражается либо проходит). В спектре пленки GeO[SiO₂] уже после однократного ИЛО с плотностью энергии 360 мДж/см² обнаружены и аморфный, и нанокристаллический пики германия. Это означает, что времени импульса и по-

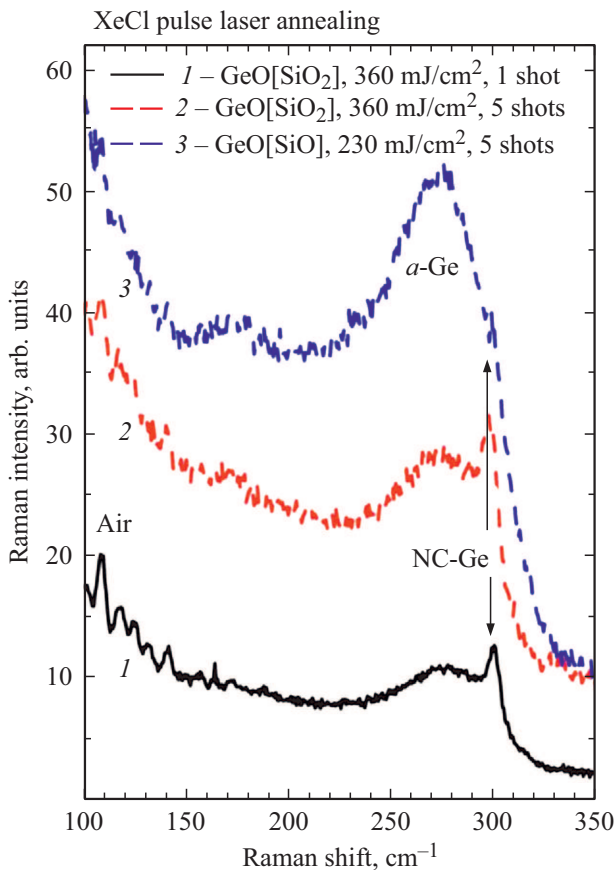


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света образцов $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ и $\text{GeO}[\text{SiO}]$ после ИЛО.

следующего остывания (по нашим оценкам ~ 100 нс) хватило для диффузии германия в кластеры и их частичной кристаллизации. Из анализа положения пика КРС (299.5 см^{-1}) — размер НК-Ge в этом случае составил 5.3 нм. Дальнейшие лазерные импульсы приводили к некоторой трансформации вида спектра (а значит, к трансформации структуры), немного увеличилось соотношение интенсивности „нанокристаллического“ пика к интенсивности „аморфного“ пика, а главное, при разложении на пики было обнаружено, что положение „нанокристаллического“ пика сдвинулось до 300.2 см^{-1} , а значит, размер НК-Ge увеличился до 6.5 нм. При дальнейшем увеличении числа импульсов или увеличении плотности энергии в импульсе не происходило заметной трансформации вида спектра (а значит, и трансформации структуры), но сигнал КРС ослаблялся. По-видимому, вследствие наличия НК-Ge, сформированных после первых импульсов, пленка сильнее поглощала излучение последующих импульсов, и происходило ее частичное испарение. На рис. 5 также представлен спектр пленки $\text{GeO}[\text{SiO}]$ после пятикратного ИЛО с плотностью энергии 230 мДж/см^2 . Видно, что не удалось кристаллизовать нанокластеры германия в данной пленке. Возник лишь очень слабый нанокристаллический пик, доля кристаллической фазы очень мала. Дальнейшее увели-

чение плотности энергии в импульсе либо увеличение количества импульсов приводило только к частичному испарению пленки.

Напомним что, по данным электронной микроскопии [14], размер аморфных нанокластеров в исходной пленке $\text{GeO}[\text{SiO}]$ составлял ~ 3 нм. При этом в окружающей нанокластеры матрице уже нет такого избытка германия, как в пленках со стехиометрией монооксида германия. Поэтому при отжигах их размер увеличивался незначительно. Температура кристаллизации аморфных наночастиц, находящихся в тугоплавкой матрице, должна быть тем выше, чем меньше размеры нанокластеров. В нашем случае размеры (3 нм), предположительно, меньше размеров устойчивого зародыша германия. Поэтому столь „мелкие“ нанокластеры кристаллизуются при температуре только 680°C . За схожие времена пленки германия кристаллизуются при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ [32]. В пленках $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ при отжигах 1 и 2, вследствие диффузии германия, образуются нанокластеры германия размеров, предположительно, больших, чем 3 нм. Поэтому они кристаллизуются при температуре 550°C с образованием НК-Ge с размерами 5.5 нм.

В процессе ИЛО в пленках $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ также образуются относительно крупные НК-Ge (6.5 нм). Отметим, что для их кристаллизации требуется плотность энергии несколько большая, чем для кристаллизации сплошных аморфных пленок германия в процессе наносекундных ИЛО [33,34]. Ранее ИЛО применялись для кристаллизации аморфных нанокластеров кремния в пленках SiN_x [35]. Отметим, что кристаллизация с использованием ИЛО позволяет использовать нетугоплавкие подложки [36]. Пленки $\text{GeO}[\text{SiO}]$, содержащие очень маленькие нанокластеры германия, не удалось кристаллизовать с применением ИЛО.

4. Заключение

Из анализа спектров КРС и пропускания обнаружено, что в пленках, полученных сораспылением оксида германия и монооксида кремния на кварцевую подложку при температуре 100°C , образуются нанокластеры аморфного германия. Отжиги при температуре 450°C приводят к увеличению доли аморфного германия в данной пленке и к возникновению аморфных нанокластеров Ge в пленке, полученной сораспылением оксида германия и диоксида кремния. Для кристаллизации аморфных нанокластеров в пленке $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ потребовался отжиг при температуре 550°C , а для кристаллизации аморфных нанокластеров в пленке $\text{GeO}[\text{SiO}]$ потребовался отжиг при температуре 680°C . При этом размеры НК-Ge в ней были меньше, чем в пленке $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$. В обоих типах пленок после финального отжига была обнаружена фотолюминесценция при низкой температуре в ИК диапазоне, предположительно, от дефектов и кластеров германия. С применением ИЛО удалось создать и кристаллизовать

кластеры германия в пленке $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$, но не удалось кристаллизовать кластеры германия в пленке $\text{GeO}[\text{SiO}]$. Очевидно, чем меньше размер полупроводниковых нанокластеров в диэлектрической матрице, тем труднее их кристаллизовать.

Благодарности

В.А. Володин благодарен администрации Университета Лотарингии за возможность визита. Авторы выражают благодарность ЦКП „ВТАН“ НГУ за предоставленное оборудование для регистрации спектров комбинационного рассеяния света.

Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию — Программа фундаментальных исследований ИФП СО РАН № 0306-2019-0019.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.G. Barbagioanni, D.J. Lockwood, P.J. Simpson, L.V. Goncharova. *Appl. Phys. Rev.*, **1**, 011302 (2014).
- [2] Zhenyi Ni, Shu Zhou, Shuangyi Zhao, Wenbing Peng, Deren Yang, Xiaodong Pi. *Mater. Sci. Engin. R.*, **138**, 85 (2019).
- [3] V.A. Volodin, G.N. Kamaev, V.A. Gritsenko, A.A. Gismatulin, A. Chin, M. Vergnat. *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 233104(1-5) (2019).
- [4] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, Y. Masumoto. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3168 (1991).
- [5] L. Pavesi, L.D. Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, F. Priolo. *Nature*, **408**, 440 (2000).
- [6] В.А. Володин, Е.Б. Горохов, М.Д. Ефремов, Д.В. Марин, Д.А. Орехов. *Письма ЖЭТФ*, **77**, 485 (2003).
- [7] 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).
- [8] X. Wang, L.C. Kimerling, J. Michel, J. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 131116 (2013).
- [9] В.А. Володин, Л.В. Соколов. *Письма ЖЭТФ*, **101**, 455 (2015).
- [10] В.А. Володин, В.А. Тимофеев, А.Р. Туктамышев, А.И. Никифоров. *Письма ЖЭТФ*, **105**, 305 (2017).
- [11] V. Kveder, M. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, M. Seibt, W. Schröter. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2106 (2004).
- [12] M. Ardyanian, H. Rinnert, M. Vergnat. *J. Luminesc.*, **129**, 729 (2009).
- [13] S.G. Cherkova, V.A. Volodin, V.A. Skuratov, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat. *J. Luminesc.*, **207**, 209 (2019).
- [14] М.П. Гамбарян, Г.К. Кривякин, С.Г. Черкова, М. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat, В.А. Володин. *ФТТ*, **62** (3), 434 (2020).
- [15] S. Takeoka, K. Toshiyuki, M. Fujii, Shinji Hayashi, Keiichi Yamamoto. *Phys. Rev. B*, **61**, 15988 (2000).
- [16] A. Nyrow, C. Sternemann, C.J. Sahle, A. Hohl, M. Zschintzsch-Diase, A. Schwamberger, K. Mende, I. Brinkman, M. Maretti Sala, R. Wagner. *Nanotechnology*, **24**, 165701 (2013).
- [17] X.D. Pi, U. Kortshagen. *Nanotechnology*, **20**, 295602 (2009).
- [18] V.A. Volodin, D.V. Marin, H. Rinnert, M. Vergnat. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**, 275305 (2013).
- [19] В.А. Володин, М.П. Гамбарян, А.Г. Черков, В.И. Вдовин, М. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat. *ЖЭТФ*, **148**, 1225 (2015).
- [20] V.A. Volodin, M.P. Gambaryan, A.G. Cherkov, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat. *Mater. Res. Express*, **3**, 085019 (2016).
- [21] V.A. Volodin, A.G. Cherkov, A.Kh. Antonenko, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat. *Mater. Res. Express*, **4**, 075010 (2017).
- [22] M. Ardyanian, H. Rinnert, M. Vergnat. *J. Appl. Phys.*, **100**, 113106 (2006).
- [23] M. Ardyanian, H. Rinnert, X. Devaux, M. Vergnat. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 011902 (2006).
- [24] Д.В. Марин, В.А. Володин, Е.Б. Горохов, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев, М. Vergnat, J. Koch, B.N. Chichkov. *Письма ЖЭТФ*, **36**, 102 (2010).
- [25] D.M. Zhigunov, G.N. Kamaev, P.K. Kashkarov, V.A. Volodin. *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 023101 (2018).
- [26] W. Wihl, M. Cardona, J. Tauc. *J. Non-Cryst. Sol.*, **8–10**, 172 (1972).
- [27] D.V. Marin, V.A. Volodin, H. Rinnert, M. Vergnat. *Письма ЖЭТФ*, **95**, 472 (2012).
- [28] J.H. Parker, jr, D.W. Feldman, M. Ashkin. *Phys. Rev.*, **155**, 712 (1967).
- [29] V.A. Volodin, D.V. Marin, V.A. Sachkov, E.B. Gorokhov, H. Rinnert, M. Vergnat. *ЖЭТФ*, **145**, 77 (2014).
- [30] F. Urbach. *Phys. Rev.*, **92**, 1324 (1953).
- [31] В.А. Володин, Zhang Rui, Г.К. Кривякин, А.Х. Антоненко, М. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat. *ФТП*, **52**, 1056 (2018).
- [32] S. Yamaguchi, N. Sugh, K. Nakagawa, M. Miyao. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **557**, 225 (1999).
- [33] В.А. Володин, Г.К. Кривякин, Г.Д. Ивлев, С.Л. Прокопьев, С.В. Гусакова, А.А. Попов. *ФТП*, **53**, 423 (2019).
- [34] F. Vega, R. Serna, C. N. Afonso, D. Bermejo, G. Tejada. *J. Appl. Phys.*, **75**, 7287 (1994).
- [35] V.A. Volodin, M.D. Efremov, V.A. Gritsenko, S.A. Kochubei. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1212 (1998).
- [36] V.A. Volodin, T.T. Korchagina, J. Koch, B.N. Chichkov. *Physica E*, **42**, 1820 (2010).

Редактор Г.А. Оганесян

Formation of amorphous nanoclusters and germanium nanocrystals in GeSi_xO_y films on quartz substrates using furnace and pulse laser annealing

Zhang Fan¹, S.A. Kochubey², M. Stoffel³, H. Rinnert³, M. Vergnat³, V.A. Volodin^{1,2}

¹ Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

² Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

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

Abstract The non-stoichiometric germanosilicate $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}_2]_{0.5}$ and $\text{GeO}_{0.5}[\text{SiO}]_{0.5}$ films were deposited in high-vacuum using evaporation of GeO_2 and either SiO or SiO_2 powders and cosputtering on a cold fused silica substrate. Then, the films were treated using furnace or pulsed laser annealing — PLA (XeCl laser, $\lambda = 308$ nm, pulse duration 15 ns). Samples were studied by transmittance and reflectance spectroscopy, Raman spectroscopy and photoluminescence (PL). From an analysis of Raman spectra, it was found that the as-deposited at 100°C $\text{GeO}[\text{SiO}]$ film contained amorphous germanium clusters, but no signal from Ge–Ge bond vibrations was observed in Raman spectra of as-deposited $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ film. The optical gap of the as-deposited $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ film was ~ 400 nm, but in the $\text{GeO}[\text{SiO}]$ film absorption was observed up to the near IR range, apparently due to absorption by germanium nanoclusters. The annealings lead to red-shift of optical gaps. After annealing at 450°C , amorphous germanium clusters were detected in $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ film, after annealing at 550°C or after PLA, germanium nanocrystals (Ge-NCs) were observed. Crystallization of amorphous nanoclusters in a $\text{GeO}[\text{SiO}]$ film required annealing at temperature 680°C . In this case, the size of Ge-NCs in it was smaller than in the $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ film. Using PLA, it was not possible to crystallize germanium clusters in the $\text{GeO}[\text{SiO}]$ film. Obviously, the smaller the size of the semiconductor nanoclusters in the dielectric matrix, the more difficult to crystallize them. In the PL spectra of films at low temperature, signals were detected that are caused either by defects or by germanium clusters.