03,04,10,16

Управление краем собственного поглощения тонких пленок GeO_x с помощью термического отжига

© К.Н. Астанкова[1], Н.А. Кислухин[1,2], А.Д. Самусь[3], А.А. Мацынин[3,4], С.В. Комогорцев[3,4], И.А. Азаров[1,5], В.А. Володин[1,5]

[1] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия
[2] Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
[3] Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия
[4] Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия
[5] Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: astankova-kn@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 12 февраля 2026 г.
В окончательной редакции 18 февраля 2026 г.
Принята к публикации 18 февраля 2026 г.

Представлены результаты исследования по изменению оптических свойств пленок GeO_x, подвергнутых термическому отжигу в диапазоне температур 280−400 °C на воздухе. Пленки GeO_x были получены термическим испарением в вакууме гранул монооксида германия и осаждением паров на холодную подложку из стекла. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено, что нагрев пленок монооксида германия до температуры 280 °C приводит к формированию наночастиц аморфного Ge, а при 380 °C начинается процесс их кристаллизации. Из полученных оптических спектров пропускания и отражения тонких пленок GeO_x до и после отжигов рассчитаны дисперсионные кривые для показателей преломления и поглощения, а из анализа спектральной зависимости коэффициента поглощения в координатах Тауца — величины оптической щели пленок GeO_x. Установлено, что, варьируя температуру отжига, можно управлять краем собственного поглощения в тонких пленках GeO_x.

Ключевые слова: монооксид германия, комбинационное рассеяние света, спектроскопия пропускания и отражения, модель Тауца, край собственного поглощения.

DOI: 10.61011/FTT.2026.02.62716.8833

1. Введение

Оксиды германия находят практическое применение при изготовлении линз, волноводов, фотодетекторов и окон, прозрачных в инфракрасном диапазоне, так как обладают хорошим сочетанием оптических и механических характеристик [1,2]. Кроме кристаллических и аморфных модификаций диоксида германия в твердом состоянии известен также аморфный монооксид германия. Некоторые исследования показывают потенциальную возможность применения GeO_x в качестве антиотражающих покрытий в солнечных элементах [3], а также в составе многослойных интерференционных фильтров [4,5]. Назаров и др. обнаружили в пленках GeO_x эффект фотостимулированного изменения показателя преломления и толщины, который позволяет получать на их основе голографические решетки [6].

Отдельный интерес представляет метастабильность монооксида германия. Пленки аморфного монооксида германия при нагреве выше 200 °C претерпевают диспропорционирование по реакции $2GeO_x \rightarrow (1-x/2)Ge + x/2GeO_2$. Выделяющиеся в матрице оксида кластеры германия могут быть электроактивными, выступая в качестве глубоких ловушек для носителей заряда. Благодаря этому в пленках GeO_x после отжига могут возникать сигналы фото- и катодолюминесценции при комнатной температуре в видимом и ИК диапазоне [7,8]. Путем нагрева можно контролировать концентрацию, размер и фазу Ge кластеров в пленках GeO_x (глубину диспропорционирования). Такие структурные модификации должны приводить к изменению их оптических характеристик. Данная работа посвящена изучению эволюции спектров оптического пропускания и отражения в тонких пленках GeO_x на стекле при отжигах, расчету их оптических констант с помощью моделирования и определению края собственного поглощения по модели Тауца.

2. Методика эксперимента

Пленки монооксида германия получали методом термической сублимации в вакууме ($\sim 10^{-3}$ Pa) гранул

GeO, нагретых в тигле конической формы из вольфрамовой проволоки до температуры ~ 2400 K в течение 1.5 min [9]. Подложки размещали на столике непосредственно под испарителем на расстоянии 9 cm. В качестве подложек для осаждения служили покровные стекла (марки Minimed) размером $25\times25\times0.17$ mm, прошедшие ультразвуковую очистку в мыльном растворе и перекиси водорода. Полученные пленки GeO_x имели толщину $\sim 150-200$ nm. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии стехиометрический параметр x в исследуемых пленках GeO_x составил 1.04 [9].

Термообработки образцов с пленками GeO_x проводили в температурном диапазоне $280-400\,^\circ$C в течение 2 min на воздухе. Нагрев осуществлялся путем подачи управляемого переменного напряжения на керамический нагреватель. Сверху на нагревателе размещалась алюминиевая пластина, на которой проводились отжиги образцов.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировали с помощью спектрометра T64000 Horiba Jobin Yvon при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния. В качестве возбуждающего излучения применялся волоконный лазер с длиной волны 514.5 nm. Спектральное разрешение было не хуже, чем $2\,\text{cm}^{-1}$. Диаметр лазерного пятна на поверхности образца составлял $\sim 30\,\mu$m, а мощность пучка была 1 mW. Это не приводило к значительному локальному нагреву области образца под пятном лазера и диспропорционированию пленок GeO_x в процессе измерения. Спектры пропускания пленок GeO_x регистрировались с применением спектрофотометра СФ-56 в диапазоне длин волн от 0.19 до $1.1\,\mu$m с шагом $0.001\,\mu$m. Спектральное разрешение составляло $0.002\,\mu$m. Для регистрации спектров зеркального отражения использовалась приставка ПЗО-9 с углом падения света к нормали 9°. В качестве эталонного зеркала служила полированная Si пластина. Измеренный спектр был нормирован на спектр отражения эталона. Аппроксимация экспериментальных спектров пропускания и отражения пленок GeO_x и расчет реальной и мнимой частей коэффициента преломления проводились с использованием программы для ЭВМ № 2022668094 от 04.10.2022: Егоров Д.А., Азаров И.А., Володин В.А. „Программа для моделирования спектров пропускания и отражения слоистых структур на толстой подложке с учетом интерференции в слоях“.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС пленок GeO_x до и после серии отжигов при различных температурах. В спектре КРС исходной пленки GeO_x на стекле не обнаружено каких-либо особенностей (рис. 1, спектр *1*). После отжига пленки при $T = 280\,^\circ$C в течение 2 min в спектре появляется слабая широкая полоса вблизи $275-280\,\text{cm}^{-1}$. В аморфных материалах отсутствует трансляционная симметрия и, следовательно, не выполняется закон сохранения квазиимпульса, поэтому спектр КРС определяется эффективной (с поправкой на фактор Бозе–Эйнштейна) плотностью колебательных состояний. Вследствие этого в спектре КРС аморфного германия присутствует полоса, соответствующая максимуму плотности состояний при частотах $275-280\,\text{cm}^{-1}$, которая связана с неупругим рассеянием света на локальных TO-образных колебаниях Ge–Ge связей (рис. 1, спектр *2*) [10]. Таким образом пленка GeO_x в процессе начала диспропорционирования трансформируется в композитную систему с нанокластерами Ge в матрице оксида германия. Также в спектре *2* наблюдается фон, нарастающий в области низких частот. Вероятно, это связано с широким бозонным пиком, который часто присутствует в КРС-спектрах стеклообразных материалов при частотах $< 100\,\text{cm}^{-1}$ [11,12]. Отжиги пленки GeO_x при более высоких температурах приводят к появлению в спектре КРС особенности (плеча) вблизи $180\,\text{cm}^{-1}$, связанной с неупругим рассеянием света на локальных LO-образных колебаниях Ge–Ge связей (рис. 1, спектр *3*). Интенсивность этой полосы гораздо меньше, чем интенсивность полосы при $275-280\,\text{cm}^{-1}$, поэтому она появляется тогда, когда интенсивность КРС, от кластеров аморфного германия становится заметно боль-

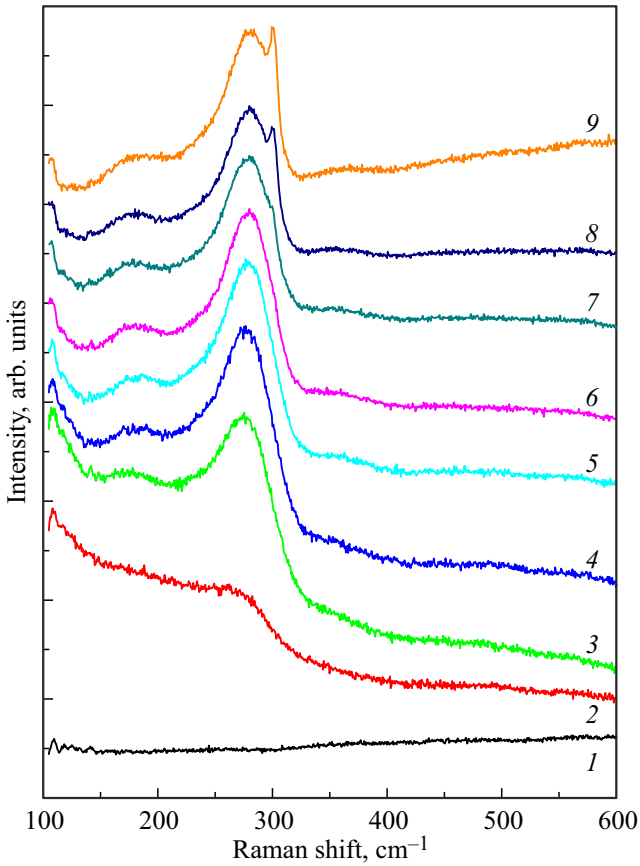

Рис. 1. Спектры КРС пленок GeO_x до (*1*) и после серии отжигов в течение 2 min при температуре T, °C: *2* — 280, *3* — 300, *4* — 320, *5* — 340, *6* — 360, *7* — 380, *8* — 390, *9* — 400.

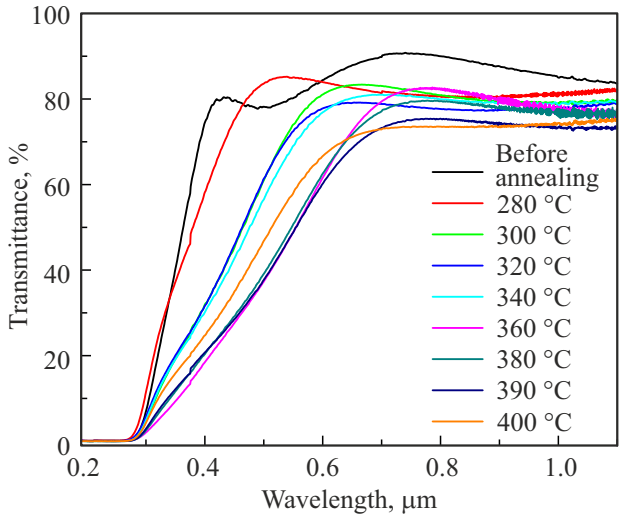

Рис. 2. Спектры пропускания пленок GeO_x до и после серии отжигов в течение 2 min.

шой. При этом растет интенсивность основной полосы КРС вблизи 280 cm^{-1}, так как при повышении температуры отжига увеличивается глубина диспропорционирования пленки GeO_x (возрастает количество выделившегося германия). Стоит отметить, что отжиги пленок GeO_x при температурах 380–400 °C в течение 2 min приводят к частичной кристаллизации кластеров Ge, на что указывает плечо при 300.2 cm^{-1} (рис. 1, спектр *7*) и узкие пики вблизи 301 cm^{-1} (рис. 1, спектры *8* и *9*). В кристаллическом германии выполняется закон сохранения квазиимпульса, и так как импульс фотона очень мал, то фотоны неупруго рассеиваются только на длинноволновых фононах. Частота этих фононов составляет $\sim 301.5\,cm^{-1}$ [13]. Сдвиг частоты фононов обусловлен их локализацией в нанокристаллах Ge. Применяя улучшенную модель локализации фононов в Ge нанокристаллах [14], по положению узкого пика КРС можно определить, что их средний диаметр составляет $\sim 6-7$ nm (после отжига пленки GeO_x при температуре

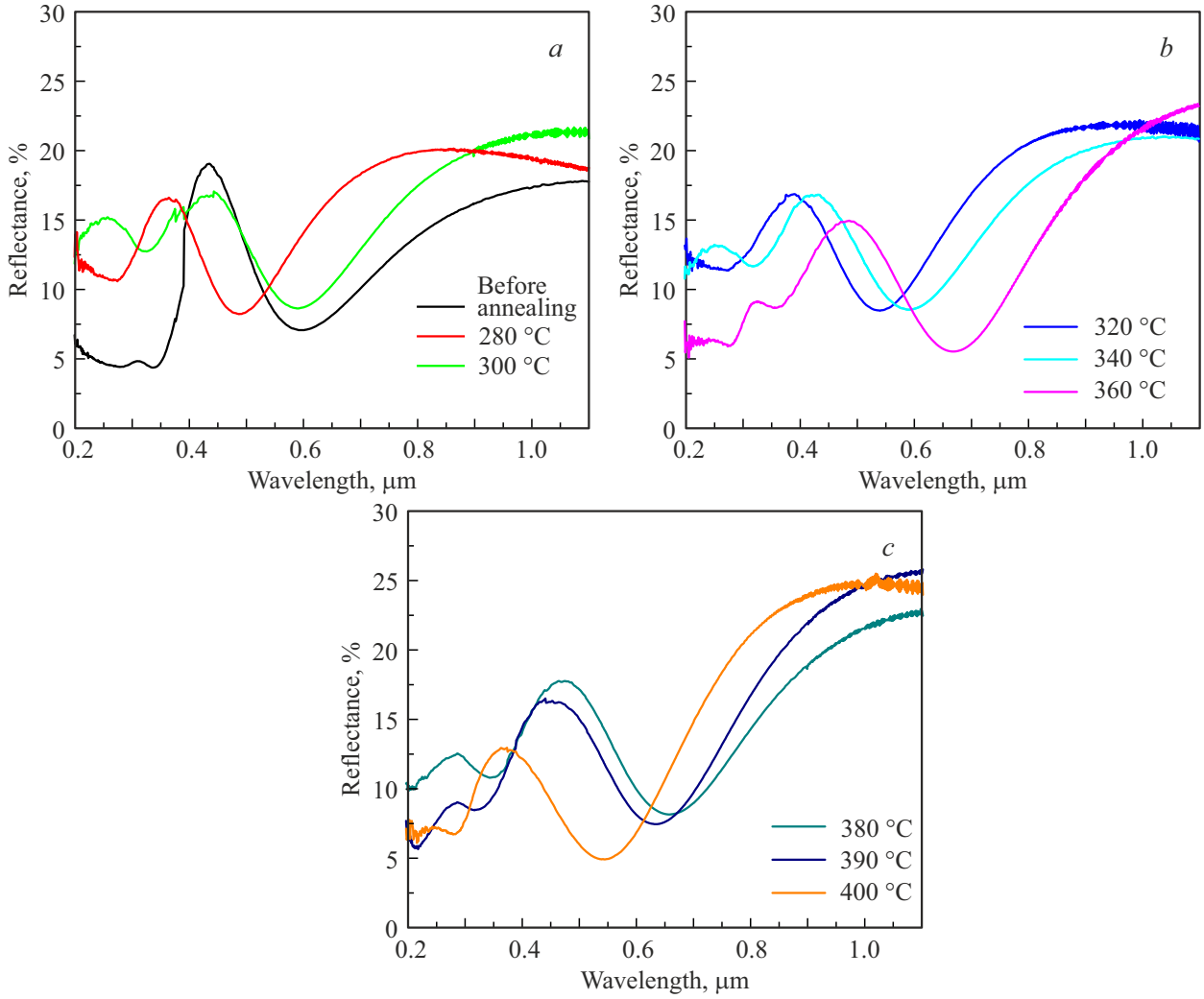

Рис. 3. Спектры отражения пленок GeO_x до и после серии отжигов в течение 2 min.

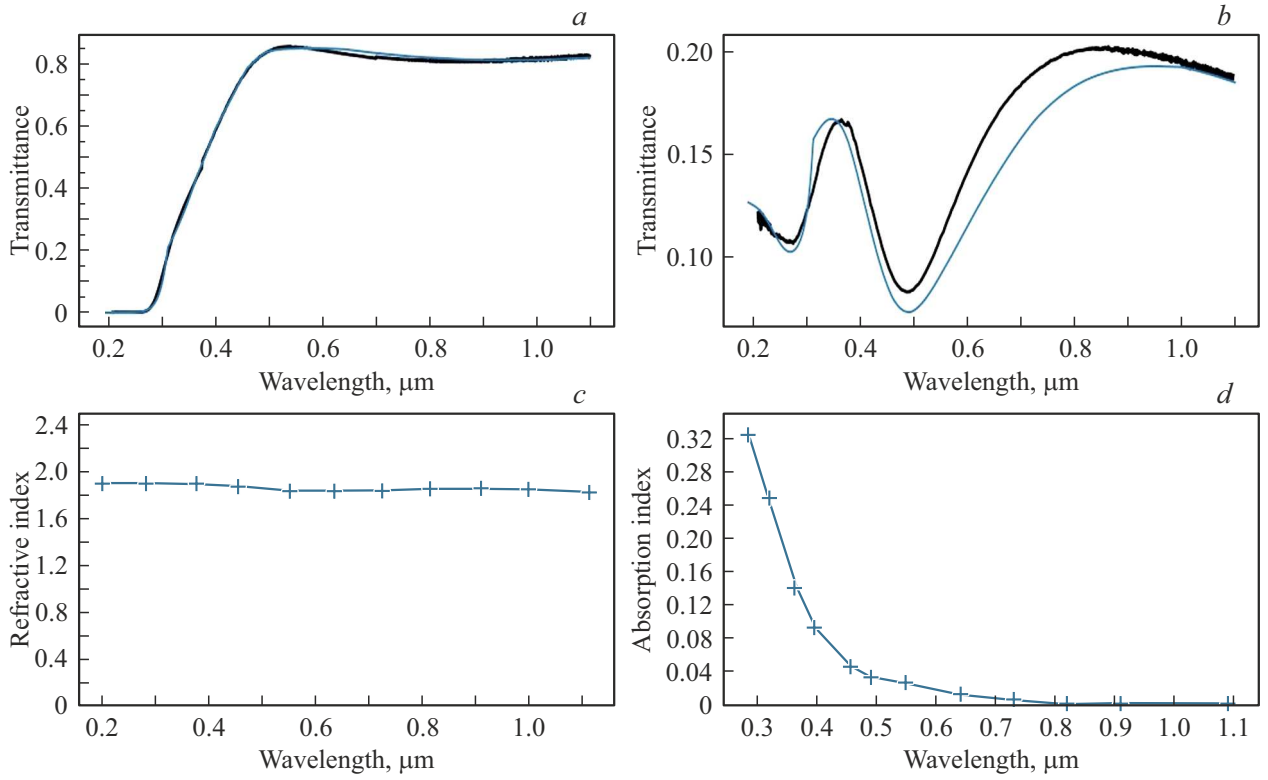

Рис. 4. Пример моделирования спектров пропускания (a) и отражения (b) пленок GeO_x после отжига при 280 °C: черные кривые — экспериментальные данные, синие кривые — результаты моделирования и расчет дисперсионных кривых для показателя преломления $n(c)$ и показателя поглощения $k(d)$. Синие крестики были установлены вручную так, чтобы добиться наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных спектров пропускания и отражения, при этом значения n и k между крестиками аппроксимировались линейно программой.

380 °C) и $\sim 9-10$ nm (при температурах отжига 390 и 400 °C). Температура начала процесса кристаллизации (T_c) кластеров германия в изучаемых пленках GeO_x (380 °C) оказалась значительно ниже, чем величина T_c в пленках GeO_x другого состава (500–550 °C) [15–17]. Впервые подобное наблюдали при отжиге пленок состава $GeO_{1.07}$ толщиной ~ 15 nm [18]. Причина этого пока не ясна и является предметом дальнейших исследований.

Для исследования края оптического поглощения были записаны спектры пропускания и отражения пленок GeO_x до и после отжигов (рис. 2 и 3). Во всех спектрах наблюдается интерференция в области длин волн, где поглощение является слабым. Резкое падение пропускания при длинах волн меньше $0.3\,\mu$m обусловлено поглощением света в стеклянной подложке. Наличие интерференции не позволяет точно определить край поглощения в пленках GeO_x. Для количественного анализа показателя поглощения и преломления спектры пропускания и отражения пленок GeO_x были аппроксимированы с помощью программы, упомянутой в разделе „Методика эксперимента“.

На рис. 4 приведен пример аппроксимации экспериментальных спектров пропускания и отражения пленок GeO_x после отжига при температуре 280 °C. В процессе моделирования подбирали показатель преломления (n) и поглощения (k), а также толщину пленки так, чтобы добиться совпадения экспериментальных и расчетных спектров пропускания и отражения. В результате были получены дисперсионные кривые для оптических констант n и k.

Из зависимости показателя поглощения (k) от длины волны (λ) можно рассчитать спектральную зависимость коэффициента поглощения (α) по формуле $\alpha(\mathrm{cm}^{-1}) = 4\pi \cdot 10^4 \cdot k/\lambda\,(\mu\mathrm{m})$. Эти данные в дальнейшем были использованы для расчета оптической щели по модели Тауца. В аморфных материалах отсутствует трансляционная симметрия, поэтому появляются энергетические области с высокой и низкой плотностью состояний. Собственное поглощение определяется плотностью состояний, а край поглощения определяется провалом в плотности состояний. Для процесса поглощения не обязательно участие фононов, т. к. не действует правило сохранения квазиимпульса. Для нахождения края поглощения можно воспользоваться уравнением [19,20]:

$$\alpha = B \cdot (E_{\mathrm{ph}} - E_{\mathrm{opt}})^2/E_{\mathrm{ph}},$$

где B — это константа, E_{ph} — энергия фотона, E_{opt} — оптическая щель. Если построить зависимость $(\alpha E_{\mathrm{ph}})^{1/2}$ от энергии фотона, то путем экстраполяции линейной

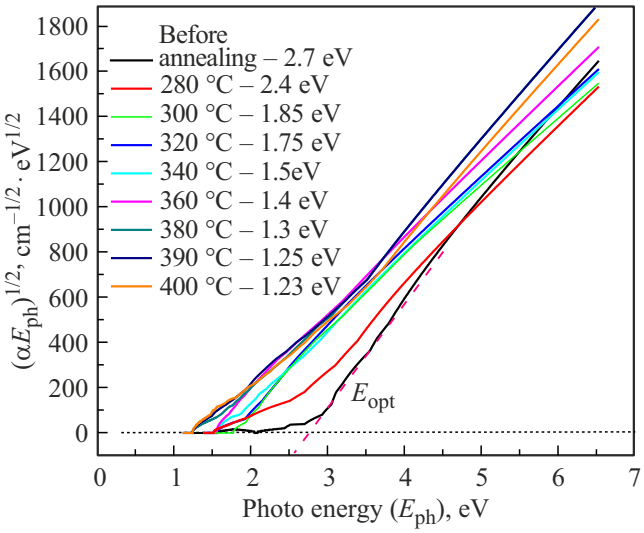

Рис. 5. Эволюция края собственного поглощения пленки GeO_x до и после серии отжигов в течение 2 min.

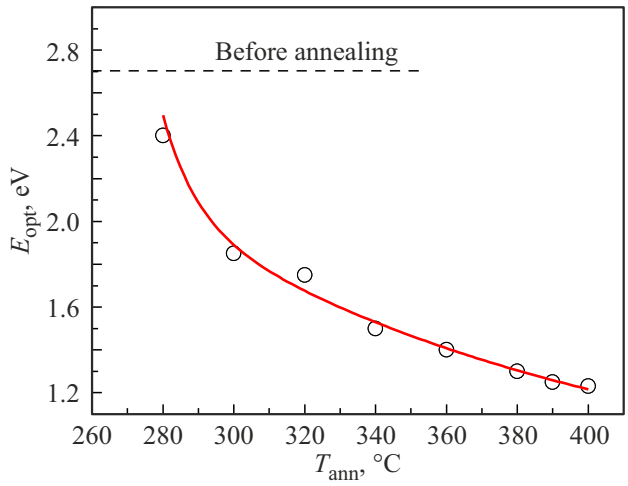

Рис. 6. Изменение величины оптической щели (E_{opt}) пленки GeO_x в зависимости от температуры отжига (T_{ann}).

части графика на ось абсцисс получаем величину оптической щели (E_{opt}) пленки GeO_x. На рис. 5 пунктирной линией показан пример экстраполяции графика для исходной пленки GeO_x. Край собственного поглощения пленки монооксида германия до отжига составил 2.7 eV. Аналогичным образом E_{opt} определялась при разных температурах отжига пленки. Из рис. 5 видно, что поглощение также присутствует при энергии фотона меньше, чем E_{opt}, что связано с наличием так называемых „хвостов“ Урбаха на краю щели плотности состояний [21]. При увеличении температуры отжига E_{opt} смещается в сторону меньших энергий (до 1.23 eV). Это связано с появлением в объеме пленки не связанного с кислородом Ge в виде нанокластеров, образовавшихся за счет диспропорционирования GeO_x, а также их ростом, что подтверждают данные спектроскопии КРС. Отметим, что если бы происходило окисление пленки GeO_x в процессе отжига, то E_{opt}, напротив, смещалась бы в сторону больших энергий [22]. Оптическая щель для пленки $GeO_{1.04}$ оказалась несколько больше, чем описано в литературе (2.4–2.5 eV) [6,9,23]. Очевидно, что эта величина зависит от состава, толщины и структуры пленки монооксида германия. Из рис. 6 видно, что величина оптической щели (E_{opt}) для пленки $GeO_{1.04}$ в зависимости от температуры отжига (T_{ann}) убывает по экспоненциальному закону. Таким образом, с помощью отжигов можно управлять краем собственного поглощения пленок GeO_x за счет вариации глубины диспропорционирования и получать структуры с требуемыми оптическими характеристиками.

4. Заключение

По данным спектроскопии КРС установлено, что в пленке $GeO_{1.04}$ толщиной $\sim 150-200$ nm при температуре отжига 280 °C начинается процесс диспропорционирования. Обнаружено, что температура начала процесса кристаллизации кластеров Ge (380 °C) в исследуемой пленке ниже, чем описано в литературе. Из анализа спектров пропускания и поглощения в спектральном диапазоне $0.19-1.1\,\mu$m рассчитаны дисперсионные зависимости для показателя преломления и поглощения пленок GeO_x до и после серии отжигов. Определен край собственного поглощения для пленки $GeO_{1.04}$, который составил 2.7 eV. Установлено, что отжиги приводят к длинноволновому сдвигу края поглощения, что связано с появлением и увеличением размеров нанокластеров Ge.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП „ВТАН“ НГУ за предоставленное оборудование для записи спектров комбинационного рассеяния света.

Финансирование работы

Работа по приготовлению и термической обработке пленок проводилась в рамках выполнения государственного задания № FWES-2024-0002. Работа по регистрации и анализу спектров пропускания и отражения пленок GeO_x на стекле проводились в рамках выполнения государственного задания № FWGW-2025-0014. Работа по записи спектров КРС пленок GeO_x проводилась в рамках выполнения государственного задания № FWGW-2025-0023.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Choudhury, A. Dalal, S.M. Manohar Dhar Dwivedi, A. Ghosh, N. Halder, S. Das, A. Mondal. Mater. Res. Bull. **142**, 111397 (2021). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111397

[2] A. Chiasera, C. Macchi, S. Mariazzi, S. Valligatla, L. Lunelli, C. Pederzolli, D.N. Rao, A. Somoza, R.S. Brusa, M. Ferrari. Opt. Mater. Express **3**, *9*, 1561 (2013). https://doi.org/10.1364/OME.3.001561

[3] V.G. Dyskin, M.U. Dzhanklych. Appl. Solar Energy **57**, 252 (2021). https://doi.org/10.3103/s0003701x2103004x.

[4] V.F. Zinchenko, V.P. Sobol, I.R. Magunov, O.V. Mozgova. Voprosy khimii I khimicheskoi tekhnologii **6**, 29 (2018). https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-29-33

[5] K.N. Astankova, A.N. Aksenov, E.B. Gorokhov, I.A. Azarov, D.V. Marin, V.A. Volodin. Proc. Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology" (Ekaterinburg, Russia, 2011) p. 87.

[6] Ф.А. Назаренков, Н.А. Растрененко. Оптика и спектроскопия **46**, *5*, 1013 (1979)

[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**, *10*, 1210 (2005).

[8] К.Н. Астанкова, Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, И.А. Азаров, А.В. Латышев. РН **11**, *5–6*, 59 (2016).

[9] G. Hamoud, A. Samus, A. Matsynin, S. Komogortsev, V. Zhandun, I. Prosvirin, K. Astankova, I. Azarov, P. Geydt, I. Milekhin, V. Volodin. Thin Solid Films **836**, 140869 (2026). https://doi.org/10.1016/j.tsf.2026.140869

[10] M. Wihl, M. Cardona, J. Tauc. J. Non-Cryst. Solids **8–10**, 172 (1972)

[11] Д. Арсова, Я. Булметис, К. Раптис, В. Памукчиева, Е. Скордева. ФТП **39**, *8*, 995 (2005). https://doi.org/10.1134/1.2010693

[12] J. Schroeder, W. Wu, J.L. Apkarian, M. Lee, L.-G. Hwa, C.T. Moynihan. J. Non-Cryst. Solids **349**, 88 (2004). https://doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.265

[13] J.H. Parker, D.W. Feldman, M. Ashkin. Phys. Rev. **155**, *3*, 712 (1967)

[14] V.A. Volodin, D.V. Marin, V.A. Sachkov, E.B. Gorokhov, H. Rinnet, M. Vergnat. JETP **118**, *1*, 65 (2014). https://doi.org/10.1134/S1063776114010208

[15] K. Vijayarangamuthu, S. Rath, D. Kabiraj, D.K. Avasthi, P.K. Kulriya, V.N. Singh, B.R. Mehta. J. Vac. Sci. Technol. A **27**, 731 (2009). http://dx.doi.org/10.1116/1.3155402

[16] F. Zhang, V.A. Volodin, K.N. Astankova, G.N. Kamaev, I.A. Azarov, I.P. Prosvirin, M. Vergnat. Results in Chem. **4**, 100461 (2022). https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100461

[17] Ю. Чен, В.А. Володин. Тезисы докладов Школы молодых ученых „Физика и технология квантовых систем" (Новосибирск, Россия, 2024) с. 50-51.

[18] К.Н. Астанкова, Н.А. Кислухин, И.А. Азаров, И.П. Просвирин, В.А. Володин. ФТТ **66**, *9*, 1585 (2024). http://dx.doi.org/10.61011/FTT.2024.09.58784.181

[19] B.P. Rai. Phys. Status Solidi A **100**, K189 (1987).

[20] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanou. Phys. Status Solidi **15**, 627 (1966).

[21] F. Urbach. Phys. Rev. **92**, 1324 (1953)

[22] J. Beynon, M.M.A,G. El-Samanoudy, S.K.J. Al-Ani. J. Mater. Sci. Lett. **8**, 786 (1988).

[23] E.B. Gorokhov, T. Easwarakhantan, D.V. Marin, V.A. Volodin, K.N. Astankova, I.A. Azarov, M. Vergnat. Proc. Int. Symp. „*Nanostructures: Physics and Technology*" (St. Petersburg, Russia, 2010) p. 329.

Редактор А.Н. Смирнов