

# Влияние квантово-размерного эффекта на оптические свойства нанокристаллов Ge в пленках GeO<sub>2</sub>

© Е.Б. Горохов, В.А. Володин<sup>¶</sup>, Д.В. Марин, Д.А. Орехов, А.Г. Черков, А.К. Гутаковский,  
В.А. Швец, А.Г. Борисов, М.Д. Ефремов

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 11 января 2005 г. Принята к печати 27 января 2005 г.)

Исследованы пленки GeO<sub>2</sub>, содержащие нанокристаллы германия, полученные двумя способами: осаждением пленок из пересыщенных паров GeO с последующим распадом метастабильного монооксида германия на гетерофазную систему Ge:GeO<sub>2</sub>; формированием аномально толстых естественных окислов германия химического состава GeO<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O) при его каталитически ускоренном окислении. Пленки на различных подложках исследованы с применением методик фотолюминесценции, спектроскопии комбинационного рассеяния света, спектральной эллипсометрии, высокоразрешающей электронной микроскопии. В пленках GeO<sub>2</sub> с нанокластерами Ge обнаружена интенсивная фотолюминесценция при комнатной температуре. Из положения пика спектра комбинационного рассеяния на локализованных оптических фонах оценены размеры нанокластеров. Получена корреляция между уменьшением размеров нанокластеров и сдвигом пиков фотолюминесценции в синюю область спектра при уменьшении доли кристаллического германия. Наличие нанокластеров подтверждено данными электронной микроскопии высокого разрешения. Наблюдается корреляция рассчитанной с учетом размерного квантования электронов и дырок оптической щели в нанокластерах с положением экспериментально наблюдаемого пика. Из полученных данных можно сделать вывод, что нанокластеры Ge в матрице GeO<sub>2</sub> являются квантовыми точками первого рода.

## 1. Введение

Возрастающий интерес к исследованию нанокластеров германия и кремния в диэлектриках обусловлен перспективами использования таких структур в оптоэлектронных приборах и в устройствах энергонезависимой памяти (non-volatile memory). Привлекает совместимость используемых для их формирования подходов с традиционной кремниевой технологией, а также возможность модификации их оптических свойств, определяемых квантово-размерными эффектами (band gap engineering). Оптические свойства нанокристаллов (НК) кремния и германия, созданных различными методами в пленках двуоксида кремния и нитрида кремния, были исследованы ранее [1–7]. Недавно была обнаружена фотолюминесценция (ФЛ) в пленках GeO<sub>2</sub>, содержащих НК германия [8]. В данной работе структура и свойства НК германия, полученных в пленках диоксида германия различными способами, исследовались с применением методик ФЛ, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и пропускания света, спектральной эллипсометрии и высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ).

## 2. Эксперимент

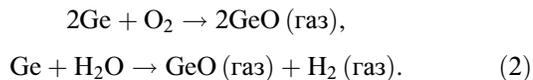
### 2.1. Приготовление образцов

В экспериментах использованы пленки Ge:GeO<sub>2</sub> двух типов, при изготовлении которых применяли общий технологический прием — декомпозицию термодинамиче-

ски неустойчивого твердофазного монооксида германия:



Для приготовления экспериментальных образцов двух типов применялись соответственно два метода: осаждение из пересыщенных паров монооксида германия на различные подложки и выращивание аномально толстых естественных окислов германия химического состава GeO<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O) при каталитически ускоренном окислении германия. Первым методом были изготовлены две серии образцов — А и В. Осаждение GeO проводилось в проточном кварцевом реакторе, имеющем две температурные зоны — испарения и осаждения. В зоне испарения, находящейся при температуре 600–700°C, устанавливаются чистые пластины германия (20 штук) параллельно пропускаемому сквозь реактор потоку инертного газа. Инертный газ (Ar или He) содержит в своем составе примеси кислорода и паров воды (10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> Торр), которые интенсивно реагируют с германием с образованием летучего монооксида германия:



Инертный газ, насыщенный парами GeO, поступает в зону осаждения, где из охлаждающегося газа — носителя осаждается избыток GeO в виде твердой фазы — тонкой прозрачной пленки. При определенной температуре на поверхности пленки происходит распад метастабильного монооксида германия на гетерофазную систему Ge:GeO<sub>2</sub> по реакции (1). Чем ниже температура конденсации и выше ее скорость, тем меньше средний размер наночастиц Ge и объем их кристаллизованной части.

<sup>¶</sup> E-mail: volodin@isp.nsc.ru

Ранее с применением методик эллипсометрии, электронной микроскопии, инфракрасной (ИК) спектроскопии и комбинационного рассеяния света [9] было показано, что пленки представляли собой стеклообразную матрицу GeO<sub>2</sub> с встроенными в нее аморфными или кристаллическими кластерами германия (в зависимости от условий осаждения). В серии А пленки осаждались на подложки из сапфира. Температура подложки варьировалась от 500 до 520°С. В серии В пленки осаждались на подложки из кремния, температура подложки при этом варьировалась от 540 до 580°С. Детали технологии осаждения подробно описаны в работе [10].

Образцы серии С представляли собой пленки аномально толстого естественного окисла германия на подложке германия с ориентацией (111). После травления пластин Ge в HF на них вырастали слои естественного окисла толщиной до ~ 0.5 мкм. Получение таких слоев основано на эффекте влияния качества химико-механической обработки пластин германия на скорость их окисления как в условиях нагрева, так и в процессе роста естественного окисла. Механизм такого роста до конца не изучен. Химический состав слоев аномально толстого естественного окисла германия, согласно данным просвечивающей ИК спектроскопии [11], представляет собой сильно гидратированный монооксид германия типа GeO<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O) с  $x \approx 1$ . Некоторые образцы были подвергнуты последующим термическим обработкам — отжиг в атмосфере He в течение 15 мин при температурах 630°С (образец С1) и 550°С (образец С2). Образец С3 не отжигался. Пленки всех типов хранили открытыми, не покрывая защитными слоями от влияния атмосферы.

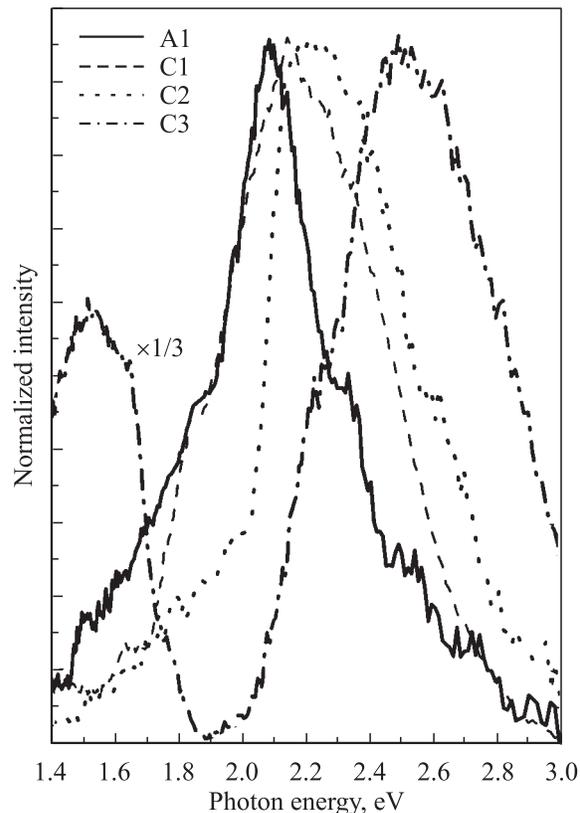
## 2.2. Методики исследования

Для возбуждения ФЛ использовался импульсный N<sub>2</sub>-лазер (длина волны излучения  $\lambda = 337$  нм), спектры регистрировали с применением спектрометра СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ-79 в качестве приемника. Для образцов, выращенных на прозрачных подложках (сапфир), регистрировали спектры пропускания, используя спектрометр СФ-20 в двухлучевой схеме. Для образцов, выращенных на непрозрачных подложках (германий и кремний), были измерены спектры эллипсометрических параметров образцов в диапазоне  $\lambda = 260$ –650 нм. Измерения проводились на спектральном эллипсометре производства Института физики полупроводников СО РАН. Ксеноновая лампа использовалась в качестве источника света. Спектры КРС получали при комнатной температуре, в качестве источника использовали Аг-лазер (линия 514.5 нм — 2.41 эВ). Установка спектроскопии КРС на базе спектрометра ДФС-52 автоматизирована в стандарте КАМАК. Применяли геометрию квазиобратного рассеяния  $Z\langle XY\rangle Z$ , когда плоскости поляризации падающего и рассеянного света перпендикулярны, а также геометрию, в которой поляризация рассеянного света не анализировалась. Структурные исследования

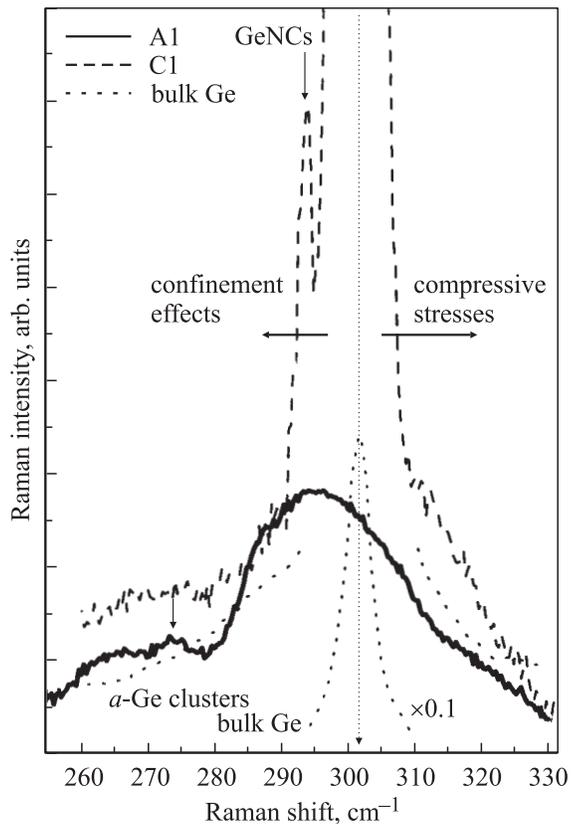
пленок были проведены на высокоразрешающем электронном микроскопе JEOL-4000EX при использовании ускоряющего напряжения 250 кэВ, для которого пространственное разрешение составляло 0.19 нм.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ФЛ одного образца из серии А (образец А1, температура сапфировой подложки при осаждении 500°С) и образцов из серии С. От образцов серии В сигнала ФЛ в видимой части спектра не обнаружено. Для удобства восприятия амплитуды спектров ФЛ приведены к одной величине. Виден сдвиг максимума сигнала ФЛ в образцах серии С в синюю область спектра, при этом интенсивность ФЛ возрастала. Так, для образца С3 она в несколько раз превышала интенсивность ФЛ образца А1. Из анализа спектра пропускания образца А1 с учетом интерференции света в структуре было получено значение энергии края поглощения [8]. Край поглощения (~ 1.8 эВ) сильно сдвинут от значения запрещенной зоны германия ( $E_g = 0.67$  эВ) [12]. Оптическая щель в GeO<sub>2</sub> составляет ~ 5.5 эВ [13], из чего следует, что поглощение обусловлено включениями германия. Возникновение интенсивной ФЛ при комнатной температуре и сильный сдвиг максимума ФЛ в синюю область спектра



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции пленок GeO<sub>2</sub> с нанокластерами германия из серии А и С. Интенсивность нормирована на максимум.



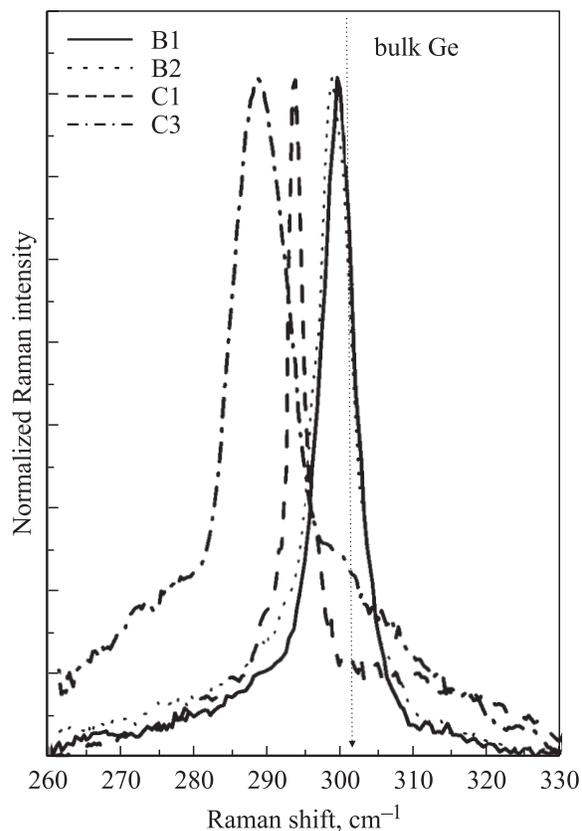
**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния света образцов A1 и C1. Для сравнения приведен спектр объемного германия.

(рис. 1) могут быть обусловлены квантово-размерными эффектами в нанокристаллах германия. Большая ширина и асимметрия пиков, по-видимому, связаны с дисперсией нанокристаллов по размерам. От используемых в качестве подложек сапфира, германия и кремния ФЛ в данном диапазоне не наблюдалось. Аргументом в пользу того, что наблюдаемые от исследуемых пленок сигналы ФЛ связаны с присутствием нанокристаллов германия, а не связаны с дефектами в  $\text{GeO}_2$ , является следующий экспериментальный факт. Были исследованы пленки  $\text{GeO}_2$ , выращенные термическим окислением германия. Сигнала ФЛ от этих пленок не было обнаружено.

Для анализа структуры германиевых включений был применен метод спектроскопии КРС. Экспрессный и неразрушающий метод КРС в сочетании с расчетами [14] является весьма информативным для исследования нанообъектов. Положение пика КРС на оптических фонах определяется размером нанокристаллов, и его можно определять, используя метод свертки эффективной плотности состояний [15]. Чем больше сдвинут пик КРС в сторону меньших волновых чисел по сравнению с пиком КРС на объемном германии, тем меньше размер НК германия. Механические напряжения сжатия, напротив, сдвигают пик в сторону больших волновых чисел. На рис. 2 приведены спектры КРС образцов A1, C1 и объемного германия. В спектре образца A1 виден широкий

пик при  $\sim 297 \text{ см}^{-1}$ . Данный пик обусловлен КРС на оптических фонах, локализованных в нанокристаллах германия. Виден также небольшой пик, связанный с КРС на кластерах аморфного германия (*a-Ge*). В спектре КРС образца C1 доминирует пик от германиевой подложки (положение около  $302 \text{ см}^{-1}$ ). На его фоне виден пик от НК германия (GeNCs, положение  $294 \text{ см}^{-1}$ ). Для сравнения приведен также спектр КРС подложки германия. Для образцов серии C из спектров КРС был вычтен пик, возникающий вследствие рассеяния на длинноволновых оптических фонах объемного германия. Эти данные и данные КРС от образцов серий В приведены на рис. 3.

Смещение положения пика КРС в сторону меньших волновых чисел (рис. 3) является следствием уменьшения средних размеров НК германия как вследствие понижения температуры подложки при синтезе из паров  $\text{GeO}$  (серия В), так и вследствие варьирования температуры отжига (серия С). В случае серии В понижение температуры подавляет диффузию германия по поверхности и атомы германия не успевают (при той же скорости осаждения) собраться в большие кластеры. В случае серии С повышение температуры отжига приводит к увеличению размеров кластеров германия, т.е. термические обработки стимулируют собирание германия в кластеры, при этом температуры таких обработок заметно выше температуры роста образцов серий А



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния света образцов серий В и С. Интенсивность нормирована на максимум.

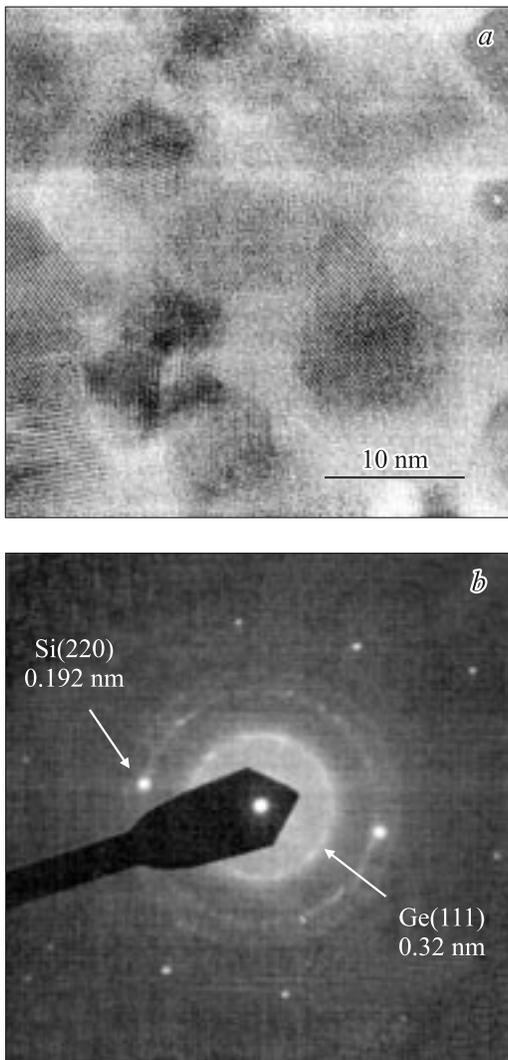
и В. Это свидетельствует о том, что диффузия атомов германия в объеме пленки подавлена по сравнению с поверхностной диффузией в процессе роста. В спектрах КРС образцов серии С также видны широкие пики в диапазоне 275–280 см<sup>-1</sup>. Это связано с наличием аморфных кластеров германия, так как этой спектральной области соответствует максимум плотности оптических колебательных состояний аморфного германия.

Для того чтобы убедиться в наличии НК германия в пленках GeO<sub>2</sub>, были проведены эксперименты по их прямому наблюдению с применением ВРЭМ. Наиболее просто было приготовить тонкие мембраны для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии из образцов серии В (выращенных на кремниевой подложке). На рис. 4 приведены ВРЭМ-изображение и соответствующая картина микродифракции для образца, выращенного в условиях, близких к условиям роста образца В1. Из рисунка видно, что в аморфной

матрице отчетливо визуализируются нанокристаллические включения, имеющие на изображении более темный контраст. Характерной особенностью изображения этих включений является наличие регулярной системы интерференционных полос, соответствующих следам атомных плоскостей {111}, ориентированных перпендикулярно плоскости изображения. Дифракция электронов на этих включениях приводит к формированию системы колец, характерной для поликристаллических материалов. Межплоскостные расстояния для первых трех колец, рассчитанные из картины микродифракции, составляют 0.32, 0.20 и 0.17 нм и совпадают с межплоскостными расстояниями для кубической кристаллической решетки германия. При вычислениях межплоскостных расстояний нанокристаллов в качестве репера использовалась картина дифракции от монокристаллической подложки кремния (см. рис. 4, б). Из рис. 4, а видно, что размеры нанокристаллов варьируются от 3 до 10 нм. В случае образцов серии В средний размер составлял ~ 10 нм.

Наличие включений германия в пленках серии С подтверждается также данными спектральной эллипсометрии. Были измерены спектры эллипсометрических параметров образцов ( $\Psi_\lambda$ ,  $\Delta_\lambda$ ) в диапазоне длин волн  $\lambda = 260\text{--}650$  нм. Для интерпретации этих измерений мы использовали модель «подложка германия»–«однородная пленка». В качестве первого шага мы рассчитывали оптические постоянные пленки в модели Бруггеманна [16] для смеси GeO<sub>2</sub> и аморфного Ge, используя для этих материалов справочные данные. Подгонными параметрами служили толщина пленки и объемное содержание обеих фаз. Эти параметры подбирались таким образом, чтобы рассчитанные для них спектральные зависимости эллипсометрических параметров максимально совпали с измеренными спектрами. Определенное таким образом для трех исследуемых образцов (С1–С3) объемное содержание германия в кластерах составляло 15, 14 и 9%, а толщины пленок лежали в диапазоне 80–90 нм.

Определив приближенные значения толщин пленок, мы смогли рассчитать спектральные зависимости оптических постоянных — показателей преломления  $n$  и поглощения  $k$ . В этом случае последовательно для всех длин волн численными методами решалось нелинейное уравнение  $\text{tg } \Psi_\lambda \exp(i\Delta_\lambda) = f(\lambda, n, k)$ . На рис. 5 показаны результаты этого расчета для одного из образцов (С2) — зависимость показателя преломления  $n$  (рис. 5, а) и показателя поглощения, называемого также коэффициентом экстинкции  $k$ , (рис. 5, б) от энергии фотона для пленки. Видно, что поглощение в слое возрастает в коротковолновую область спектра, обнаруживая при этом несколько максимумов. Широкий максимум при 3.7 эВ совпадает с максимумом поглощения аморфного Ge. Как уже отмечалось, по данным КРС в пленке присутствовали и аморфные кластеры. Более узкий максимум при 4.37 эВ связан скорее всего с краем поглощения в GeO<sub>2</sub>. Кроме того, на фоне широкого склона отчетливо наблюдается пик в поглощении при 2.28 эВ



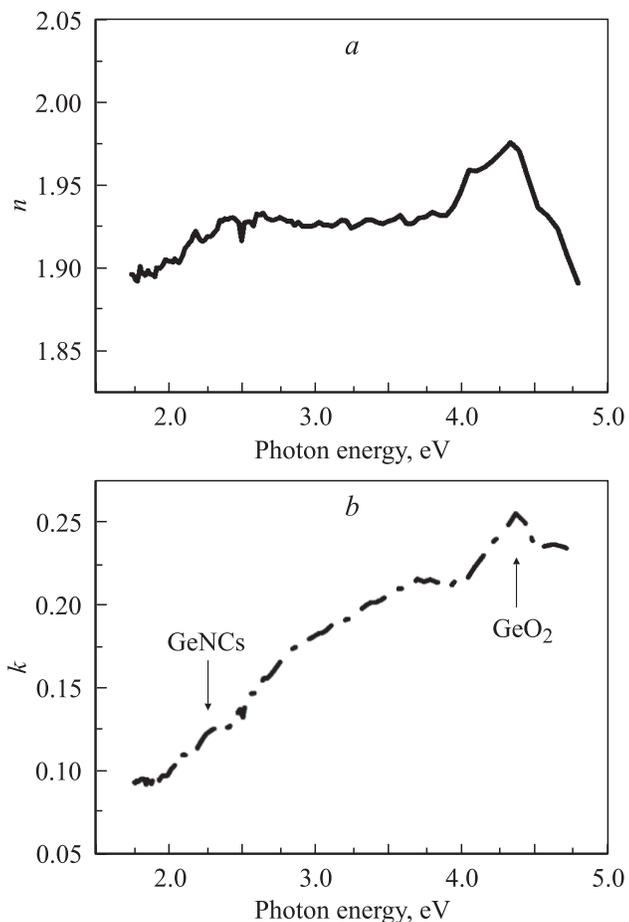
**Рис. 4.** ВРЭМ-изображение (а) и соответствующая микродифракционная картина (б) аморфной пленки GeO (из серии В) с нанокристаллами Ge на кремниевой подложке.

с полушириной 0.12 эВ. Мы связываем эту особенность спектра с поглощением на квантовых точках — нанокристаллах германия. Следует отметить, что максимум ФЛ для пленки С2 (рис. 1) также находится в диапазоне 2.2–2.3 эВ.

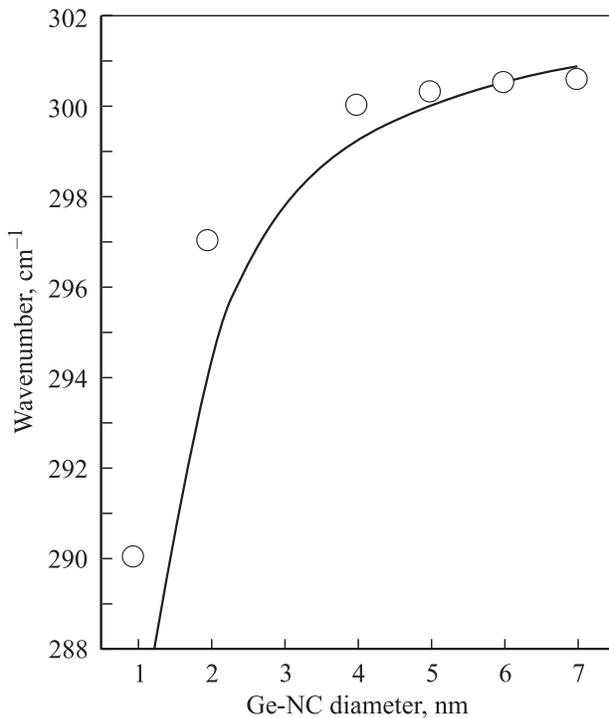
Перейдем к обсуждению полученных результатов. Для оценки среднего размера НК германия была использована модель эффективной свертки колебательных состояний (effective folding of vibration modes) [15,8]. Суть модели заключается в следующем. Вследствие снятия правил отбора по импульсу в нанокристаллах конечного размера в спектрах КРС проявляются колебательные моды с волновыми векторами, отличными от нуля. Если форма нанокристаллов близка к шаровой, интенсивность КРС можно записать как [15]

$$I(\omega) = A \sum_{i=1}^6 \int_0^1 [n(\omega_i(q)) + 1] \frac{4\pi q^2 \exp(-q^2 r_0^2/4)}{[\omega - \omega_i(q)]^2 + (\Gamma/2)^2} dq, \quad (3)$$

где  $n(\omega)$  — фактор заполнения Бозе–Эйнштейна,  $\omega_i(q)$  — дисперсия фононов  $i$ -й фононной ветви,  $\Gamma$  — ширина линии,  $r_0$  — радиус нанокристалла и  $q$  —



**Рис. 5.** Спектральные зависимости показателей преломления (а) и поглощения (б) пленки С2. Данные получены из результатов обсчета данных спектральной эллипсомерии.



**Рис. 6.** Рассчитанные положения пика КРС от размера нанокристаллов германия (Ge-NC). Точки — результаты работы [17]; линия — оригинальные данные, расчет в модели эффективной свертки колебательных состояний.

волновой вектор. Дисперсионные зависимости фононов  $\omega_i(q)$  были представлены в виде набора гармонических функций с параметрами, полученными из аппроксимации экспериментально измеренных дисперсионных зависимостей фононов в германии [17]. Таким образом были рассчитаны спектры КРС НК германия в зависимости от их диаметра. Рассчитанное положение максимума пика КРС в зависимости от размера нанокристаллов приведено на рис. 6. Наши оценки соответствуют расчетам частот локализованных оптических фононов в кластерах кристаллического германия, выполненных с использованием микроскопической модели валентных сил [18], которые также представлены на рис. 6. Таким образом, мы определили средний размер НК германия в пленках серий А, В и С.

Отметим, что для образцов серии А в соответствии с мольным соотношением  $\text{Ge}:\text{GeO}_2 = 1:1$  в гетеропленке, вытекающим из химизма ее синтеза, при учете различий плотности Ge и аморфного  $\text{GeO}_2$  среднее расстояние между сферическими наночастицами в оксиде всегда составляет  $\sim 1/2$  их диаметра, т.е. может достигать 1.5–2 нм. При диаметре  $\sim 3$  нм плотность нанокристаллов в сечении слоя составляет  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ .

Так как барьеры для электронов и дырок в германии, окруженном  $\text{GeO}_2$ , составляют  $\sim 2$  и  $\sim 3$  эВ соответственно [13], данный объект представляет собой квантовую точку первого рода. Вследствие сильной локализации электронов и дырок и снятия правил отбора

по импульсу можно предположить их эффективную излучательную рекомбинацию.

Были также проведены расчеты энергетических уровней локализованных состояний для электронов и дырок в нанокристаллах германия. Максимум валентной зоны германия находится в точке Г. Эффективная масса тяжелых дырок  $m_{hh}$  в германии составляет  $0.33m_0$ , масса легких дырок  $m_{lh}$  составляет  $0.042m_0$  ( $m_0$  — масса свободного электрона) [11]. Минимум зоны проводимости лежит вдоль направления (111), поперечная и продольная эффективные массы электрона:  $m_{e\perp} = 0.082m_0$ ,  $m_{e\parallel} = 1.58m_0$ .

Задача нахождения энергий  $E$  уровней в случае сферически симметричной ямы радиусом  $r_0$  с барьером высотой  $U_0$  решена следующим образом [19]. Разделение переменных в этом случае приводит к уравнению следующего вида для радиальной волновой функции:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r^2(\Psi(r))] - \frac{L(L+1)}{r^2} \Psi(r) + \frac{2m(r)}{\hbar^2} [E - U(r)] \Psi(r) = 0. \quad (4)$$

Нас интересует основное состояние, когда орбитальный момент  $L$  равен нулю, а уравнение преобразуется в одномерное для потенциальной ямы  $U(r)$ . Для бесконечного потенциала оно решается точно, и внутри ямы конечным решением при  $r = 0$  является

$$\Psi = A \frac{\sin(\alpha r)}{r}, \quad (5)$$

где  $\alpha = \sqrt{2mE}/\hbar = \pi/r_0$ .

Будучи локализованными, состояния с волновыми векторами как вдоль, так и поперек направления (111) будут „перемешаны“. Поэтому, следуя подходу, изложенному в работе [20], эффективную массу для электрона возьмем в виде  $m_e = 3m_{e\perp}m_{e\parallel}/(2m_{e\parallel} + m_{e\perp})$ , откуда  $m_e = 0.123$ . „Дырочный“ уровень рассчитывался для тяжелых дырок с  $m_{hh} = 0.33$  [12]. Тогда, если энергию измерять в эВ, а радиус ямы в нм, то энергия оптического перехода будет следующей:

$$E_{tr} = E_g + \frac{4.1}{r_0^2}. \quad (6)$$

Решение для конечного барьера находится из сшивки волновой функции и ее производной на границе ( $m_{well}$ ,  $m_{bar}$  — эффективные массы в яме и в барьере соответственно):

$$\Psi_{well} = \Psi_{bar}, \quad \frac{\Psi'_{well}}{m_{well}} = \frac{\Psi'_{bar}}{m_{bar}}. \quad (7)$$

Соответствующие уравнения были решены численно как без учета разрыва масс для электронов и дырок внутри ямы и в барьере, так и с учетом разрыва масс. Массы электронов и дырок в GeO<sub>2</sub> неизвестны, но, считая GeO<sub>2</sub> широкозонным материалом, как и в работе [20], мы предположили, что массы носителей близки к массе свободного электрона.

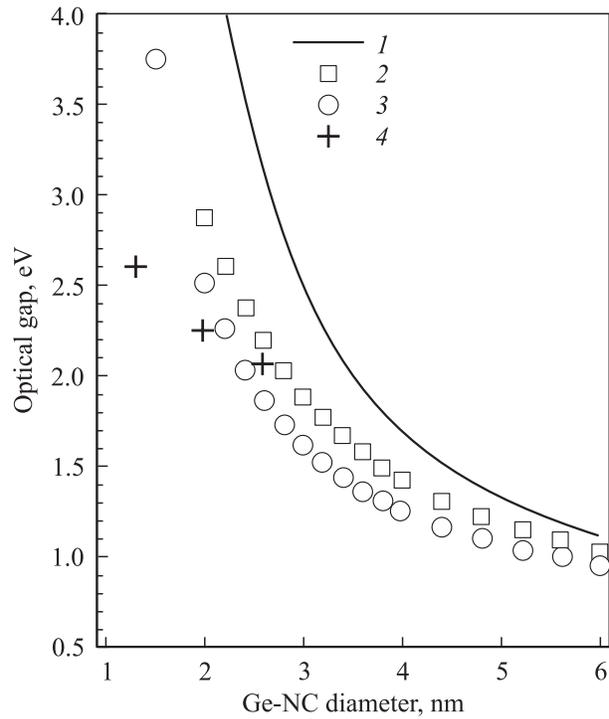


Рис. 7. Рассчитанные значения оптической щели в нанокристаллах германия (Ge-NC) шарообразной формы, окруженных GeO<sub>2</sub>, без учета (1) и с учетом (2) конечности барьеров, а также с учетом конечности барьеров и разрыва масс (3) в сравнении с экспериментальными данными (4).

Результаты расчетов представлены на рис. 7. Видно, что в случае учета конечности барьеров для электронов и дырок рассчитанная энергия оптического перехода для нанокристалла германия диаметром 2.6 нм (образец A1, данные КРС) совпадает с положением пика ФЛ. На рис. 7 приведены также экспериментальные данные для образцов С1 и С3, в которых, по данным КРС, средний размер нанокристаллов составлял 2 и 1.2 нм соответственно. Для этих образцов видно заметное отклонение экспериментальных и рассчитанных данных. По-видимому, для НК германия столь малых размеров подход эффективной массы уже не справедлив, и необходимо использовать *ab initio* расчетные модели. Уменьшение экспериментальной оптической щели в гетеросистеме нанокристалл–диэлектрик также может быть связано с наличием следующего механизма излучательной рекомбинации: возбужденный электрон, локализованный в нанокристалле, переходит на уровень, связанный с поверхностными состояниями на границе нанокристалл–диэлектрик, излучая фотон [21]. Уровень энергии поверхностного состояния уже не зависит от размеров нанокристалла, и соответственно величина квантово-размерного эффекта уменьшается. Еще одной причиной уменьшения оптической щели может быть то, что ширина барьеров между соседними НК туннельно мала. По оценкам, расстояние между соседними НК может достигать 1.3–2 нм [8]. При таких толщинах

барьеров эффекты туннелирования могут приводить к трансформации дискретного энергетического уровня в минизону и к заглужению нижнего уровня в минизоне. Возможно и следующее: структура барьера такова, что существует переходный слой  $\text{GeO}_x$  ( $0 < x < 2$ ), и соответственно яма оказывается не прямоугольной, а треугольной. Это также приводит к уменьшению оптической щели.

Как уже отмечалось, в образцах серии С (малые НК германия) интенсивность ФЛ в несколько раз больше, чем в образцах серии А (относительно большие НК германия). Возникновение эффективной излучательной рекомбинации при комнатной температуре в нанокристаллах непрямозонных материалов предположительно связано со смягчением правил отбора по импульсу в оптических переходах [22]. Чем меньше нанокристалл, тем больше неопределенность по импульсу, и, следовательно, тем больше вероятность излучательных переходов [23]. Подобную зависимость мы и наблюдали в эксперименте. Следует отметить, что столь малые размеры нанокристаллов, формируемых без термических обработок при комнатной температуре, связаны с метастабильностью пленок  $\text{GeO}$ . Известно, что из-за влияния поверхностной энергии критический размер кристаллического зародыша кремния в аморфной среде составляет 2–3 нм. В нашем случае вклад в свободную энергию от границы раздела  $\text{Ge-GeO}_2$  существует и для аморфного, и для кристаллического кластера германия. Однако кристаллическое состояние более энергетически выгодно, поэтому и происходит кристаллизация аморфных кластеров.

В образцах серии В, по данным КРС и ВРЭМ, размеры НК германия составляли 8 нм и выше. Поэтому от данных образцов не наблюдалось сигнала ФЛ в видимом спектральном диапазоне. По нашим расчетам сигнал ФЛ от НК германия таких размеров должен находиться в инфракрасном диапазоне. Необходимо также отметить, что в спектрах ФЛ образцов С3 и С2 наблюдался значительный рост сигнала в длинноволновой области спектра, а для образца С3 даже наблюдался интенсивный пик ФЛ с максимумом около 1.5 эВ. Этот пик может быть обусловлен оптическими переходами с участием либо поверхностных состояний на границе НК– $\Gamma$  окружающая матрица<sup>7</sup>, либо дефектов внутри НК. Дополнительный пик ФЛ в образце С3 может быть связан с существованием в НК неосновных (возбужденных) уровней и разрешенных оптических переходов с возбужденного на основной уровень. К сожалению, красная граница чувствительности фотоэлектронного умножителя не позволяла зарегистрировать сигнал в ИК диапазоне.

#### 4. Заключение

В заключение рассмотрим возможности управления структурой электронных уровней (band gap engineering) в гетеросистемах „квантовые точки в диэлектриче-

ской матрице“. Технологию пленочной гетеросистемы  $\text{Ge:GeO}_2$  отличает способность к вариациям ее оптических свойств различными путями [8]:

1) модификация размеров нанокристаллов Ge в процессе синтеза *in situ* за счет вариации температуры и скорости конденсации монооксида германия;

2) контролируемое увеличение размеров нанокристаллов Ge и ширины барьеров между ними *ex situ* — отжигом в инертной среде (без нарушения соотношения  $\text{Ge:GeO}_2$  в пленке), за счет диффузионно-лимитируемой трансформации малых кластеров Ge в большие;

3) контролируемое уменьшение размеров нанокристаллов Ge окислением (температуры всех процессов ниже 550°C);

4) изменение высоты потенциальных барьеров квантовых ям в гетеросистеме путем химических и фазовых превращений компонентов системы [24]; в частности, доля  $x$  в германосиликатном стекле  $\text{GeO}_{2(x)}:\text{SiO}_{2(1-x)}$  может меняться от 1 до 0, и вместе с ней непрерывно и практически линейно меняются оптические и электронные параметры диэлектрика [25–27]; для запрещенной зоны  $E_g$  это означает рост от  $\sim 5.5$  до  $\sim 9$  эВ;

5) возможность применения сложносоставных стекол и их кристаллизация при низких температурах (до 650–700°C [28,29]), что также приводит к изменению свойств диэлектрических барьеров; отметим, что при кристаллизации возрастает диэлектрическая проницаемость пленок (в среднем на  $\sim 20\%$ ), что благоприятно для приборов типа quasi-nonvolatile MOS memory на ловушках из квантовых точек [24].

Отметим, что в пленках  $\text{GeO}_2$ , содержащих нанокристаллы германия, обнаружен сигнал ФЛ при комнатной температуре. Обнаружен сдвиг максимума ФЛ при уменьшении размеров нанокристаллов (квантово-размерный эффект). Так как барьеры для электронов и дырок в гетероструктуре  $\text{Ge:GeO}_2$  существенно меньше, чем в случае структуры  $\text{Ge:SiO}_2$  (на основе которой уже созданы экспериментальные образцы оптоэлектронных приборов [30]), первая структура представляется более эффективной для инжекции электронов и дырок и, следовательно, перспективна в плане создания оптоэлектронных элементов на ее основе.

Авторы признательны С.В. Голоду за помощь в приготовлении образцов для ВРЭМ. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 04-02-16642 и № 04-02-16286).

#### Список литературы

- [1] T.T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, N. Itoh. J. Appl. Phys., **75**, 7779 (1994).
- [2] V.Yu. Timoshenko, M.G. Lisachenko, B.V. Kamenev, O.A. Shalygina, P.K. Kashkarov, J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias. Appl. Phys. Lett., **84**, 2512 (2002).
- [3] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. Phys. Rev. B, **58**, 7921 (1998).

- [4] И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, Л. Реболе, М. Фельсков, В. Скорупа. ФТП, **33**, 559 (1999).
- [5] N.-M. Park, C.-J. Choi, T.-Y. Seong, S.-J. Park. Phys. Rev. Lett., **86**, 1355 (2001).
- [6] D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis, I. Vineva, Z. Aneva, Z. Levi, S. Alexandrova, H. Hofmeister. J. Appl. Phys., **92**, 4678 (2002).
- [7] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, В.А. Володин, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, М.О. Руault. ФТП, **36**, 685 (2002).
- [8] В.А. Володин, Е.Б. Горохов, М.Д. Ефремов, Д.В. Марин, Д.А. Орехов. Письма ЖЭТФ, **77**, 485 (2003).
- [9] Н.Н. Овсяк, Е.Б. Горохов, В.В. Грищенко, А.П. Шебанин. Письма ЖЭТФ, **47**, 248 (1988).
- [10] Е.Б. Горохов, В.В. Грищенко, Н.Н. Овсяк, Л.И. Федина. Поверхность, № 10, 82 (1990).
- [11] Е.Б. Горохов, В.В. Грищенко. *Эллипсометрия: теория, методы, приложения*. Сб. ст., под ред. А.В. Ржанова (Новосибирск, Наука, 1987) с. 147.
- [12] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [13] А.М. Мищенко. Препринт ИФП СО РАН (1979).
- [14] М.Д. Ефремов, В.А. Володин, В.А. Сачков, В.В. Преображенский, Б.Р. Симягин, В.В. Болотов, Е.А. Галактионов, А.В. Кретинин. Письма ЖЭТФ, **70**, 73 (1999).
- [15] V. Pailard, P. Puech. J. Appl. Phys., **86**, 1921 (1999).
- [16] D.E. Aspnes. Thin Sol. Films, **89**, 249 (1982).
- [17] G. Nelin, G. Nilsson. Phys. Rev. B, **5**, 3151 (1972).
- [18] Shang-Fen Ren, Wei Cheng. Phys. Rev. B, **66**, 205 328 (2002).
- [19] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М., Наука, 1989).
- [20] В.А. Бурдов. ФТП, **36**, 1233 (2002).
- [21] T.V. Torchinska, A. Diaz Cano, M. Morales Rodrigues, L.Yu. Khomenkova. Physica B, **340–342**, 1113 (2003).
- [22] D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, F. Koch. Phys. Rev. Lett., **81**, 2803 (1998).
- [23] M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan. J. Luminesc., **70**, 170 (1996).
- [24] Y.C. King, T.J. King, C. Hu. *Intern. Electron Devices Meeting Technical Digest* (1998) p. 115.
- [25] Е.Б. Горохов, А.М. Мищенко, И.Г. Коваленко, С.В. Покровская, И.Г. Неизвестный. Поверхность, № 5, 67 (1983).
- [26] E.B. Gorokhov, I.G. Kosulina, S.V. Pokrovskaya, I.G. Neizvestny. Phys. Status Solidi, **101** A, 451 (1987).
- [27] Е.Б. Горохов, С.В. Покровская, И.Г. Неизвестный. Поверхность, № 4, 103 (1983).
- [28] Е.Б. Горохов, А.Л. Асеев. В сб.: *Полупроводники*, отв. ред. И.Г. Неизвестный (Новосибирск, ИФП СО РАН, 1995) с. 199.
- [29] Е.Б. Горохов. Поверхность, № 9, 76 (1992).
- [30] L. Rebohle, J. von Borany, D. Borchert, H. Frob, T. Gebel, M. Helm, W. Moller, W. Skorupa. Electrochem. Sol. St. Lett., **4**, G57 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

## The influence of quantum-size effects on optical properties of Ge nanocrystals in GeO<sub>2</sub> films

E.B. Gorokhov, V.A. Volodin, D.V. Marin, D.A. Orekhov, A.G. Cherkov, A.K. Gutakovskii, V.A. Shwets, A.G. Borisov, M.D. Efremov

Institute of Semiconductor Physics,  
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** GeO<sub>2</sub> films with Ge nanocrystals (NCs) obtained by two methods were studied. The first one is a film deposition from supersaturated GeO vapor with subsequent dissociation of metastable Ge monoxide on heterophase system Ge:GeO<sub>2</sub>. The second one is growth of anomalous thick native germanium oxide layers with chemical composition GeO<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O) during catalytically enhanced Ge oxidation. The obtained films were studied with the use of photoluminescence, Raman scattering spectroscopy, spectral ellipsometry, high-resolution electron microscopy (HREM). Strong photoluminescence signals were detected in GeO<sub>2</sub> films with Ge-NCs at room temperature. The „Blue-shift“ of photoluminescence maximum was observed with reduction of Ge excess in GeO<sub>2</sub> films. The NC sizes were estimated from position of Raman peaks. A correlation between reducing the NC sizes and photoluminescence „blue-shift“ has been observed. The NCs presence was confirmed by HREM data. The optical gap in Ge-NCs calculated by taking into account quantum size effects and the position of the experimental photoluminescence peaks exhibit correlation. From data obtained it can be concluded that a Ge-NC in GeO<sub>2</sub> matrix is a quantum dot of type I.