

Фотолюминесценция германиевых квантовых точек, сформированных импульсным лазерным осаждением

© Э.Б. Каганович[¶], Э.Г. Манойлов, Е.В. Бегун

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 5 мая 2006 г. Принята к печати 19 мая 2006 г.)

Проведены измерения фотолюминесценции с временным разрешением в диапазонах энергий 1.4–3.2 эВ и времен релаксации 50 нс–20 мкс в пленках GeO_x ($x \leq 2$), содержащих нанокристаллы Ge. Пленки получали одностадийным методом импульсного лазерного осаждения из прямого и обратного потока частиц эрозионного факела в атмосфере кислорода и аргона. Исследована зависимость фотолюминесцентных свойств пленок от режимов осаждения и легирования золотом. Полосы фотолюминесценции с максимумами при энергиях 1.42–2.1 эВ — узкие, медленные, энергетически близко расположенные, в то время как полосы с максимумами около 2.5 и 2.7–2.9 эВ — широкие, более быстрые, энергетически мало перекрывающиеся. Результаты объяснены в рамках экситонной модели фотолюминесценции квантовых точек Ge, размеры которых определяются условиями их формирования.

PACS: 78.55.Nx, 78.67.Bf, 81.07.Ta, 81.15.Fg, 81.16.Mk, 81.40.Tv

1. Введение

Исследования кремниевых и германиевых квантовых точек (КТ) системы нанокристалл (НК) в матрице оксидов связаны с развитием представлений о квантово-размерных эффектах в нуль-мерных структурах и потребностями нанoeлектроники, — прежде всего в излучателях света и устройствах энергонезависимой памяти на нанокристаллах Si, Ge. За последние пятнадцать лет достигнуты значительные успехи в технологии получения НК Si и Ge и изучении их экситонной фотолюминесценции (ФЛ). Работ, посвященных ФЛ НК Ge, меньше, чем для НК Si. Большая их часть относится к НК Ge, погруженным в SiO_2 , а не в матрицу GeO_2 . Но спектральная область ФЛ низкоразмерного германия шире, чем для низкоразмерного кремния. Она простирается от ближней инфракрасной (ИК) области спектра (0.67 эВ) до ультрафиолетовой (УФ). С НК Ge связаны надежды обеспечения более коротких времен излучательной рекомбинации. Для потенциальных барьеров НК Ge/ GeO_2 по сравнению с барьерами НК Ge/ SiO_2 облегчены условия инжекции носителей заряда. Если свойствам КТ Si посвящены многие обзоры, то, насколько нам известно, сведения о КТ Ge недостаточно обобщены, хотя уже накоплен значительный опыт по их формированию и исследованию оптических, фотолюминесцентных, электрических свойств, не говоря уже о КТ сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в матрицах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ (см. обзор [1]).

Наибольшее распространение получили методы формирования НК Ge в SiO_2 путем совместного магнетронного распыления Ge и SiO_2 , восстановления из оксидов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ и имплантации ионов Ge^+ в слой SiO_2 . В [2,3] была обнаружена ФЛ в пленках GeO_2 , содержащих НК Ge, и изучено влияние квантово-размерных эффектов на их оптические свойства. Пленки были

получены многостадийным методом — осаждением из пересыщенных паров GeO и выращиванием гидратированного GeO.

Среди различных способов получения НК метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) отличается своей технологической гибкостью, привлекательными возможностями контроля размеров НК, их дисперсии, примесного состава и ограничения загрязнений. Он успешно использовался для формирования фотолюминесцентных пленок SiO_2 , содержащих НК Si [4–6]. Но в единичных работах с его помощью были получены НК Ge. Так, в работе [7] продемонстрировано, что метод импульсной лазерной абляции эффективен и для формирования НК Ge. В спектрах их стационарной ФЛ наблюдали высокоэнергетические полосы при 2.45, 2.9 и 3.55 эВ.

Цель данной работы — исследовать условия получения методом ИЛО пленок GeO_x ($x \leq 2$), содержащих квантово-размерные НК Ge, а также исследовать их фотолюминесцентные свойства в области энергий 1.4–3.2 эВ. В работе выясняются взаимосвязи между условиями формирования пленок и спектрами ФЛ с временным разрешением (ВР). КТ Ge сформированы одностадийным способом из прямого и обратного потоков частиц эрозионного факела с контролируемой спектральной областью ФЛ от ближней ИК до голубой. Показано, что с уменьшением дозы лазерного облучения (YAG:Nd^{3+}) мишени из германия от 20 до 2 Дж/см^2 уменьшаются размеры НК Ge и спектр ФЛ смещается в высокоэнергетическую область. Установлено, что введение золота в факел вакуумной камеры приводит к резкому увеличению интенсивности ФЛ на 2 порядка по величине, времени релаксации ФЛ от десятков наносекунд до нескольких десятков микросекунд, сдвигу спектров ФЛ в низкоэнергетическую область. Если полосы ФЛ с максимумами при энергиях 1.45–2.1 эВ более узкие, медленные, энергетически близко расположенные, то полосы при 2.5 и 2.7–2.9 эВ — широкие, более быстрые,

[¶] E-mail: dept_5@isp.kiev.ua

энергетически слабо перекрывающиеся. Результаты объяснены в рамках экситонной модели ФЛ КТ Ge, размеры которых определяются условиями формирования, и подавлением безызлучательного канала рекомбинации при легировании золотом.

2. Методика эксперимента

Пленки GeO_x с НК Ge получали методом ИЛО при сканировании мишени из монокристаллического германия (*c*-Ge) лучом YAG:Nd³⁺-лазера ($\lambda = 1.06$ мкм, частота повторения и длительность импульсов 25 Гц и 10 нс, плотность энергии облучения 5–20 Дж/см²), работающего в режиме модулированной добротности [8–11]. При осаждении пленки из прямого потока частиц эрозионного факела подложка из монокристаллического кремния (*c*-Si) располагалась на расстоянии в несколько десятков миллиметров по нормали к мишени. Давление кислорода составляло 6–20 Па. При формировании пленки из обратного потока частиц факела подложка *c*-Si лежала в плоскости мишени. Давление аргона было 13–16 Па. При облучении мишени лучом лазера возникает люминесцирующий факел из частиц Ge (атомы, ионы, кластеры, содержащие несколько атомов). После адиабатического расширения факела в атмосфере рабочего газа вакуумной камеры происходит рассеяние кинетической энергии горячих частиц, они охлаждаются и конденсируются в НК Ge, которые и осаждаются на подложке. Толщины пленок изменялись от нескольких десятков до сотен нанометров. Времена осаждения не превышали 60 мин. Метод формирования фотолуминесцентных пленок был одностадийным, не требовал последующих обработок. Часть пленок легировали золотом в процессе формирования. Для этого использовали мишень из *c*-Ge с предварительно нанесенной пленкой золота толщиной в десятки нанометров.

Спектры ФЛ с временным разрешением измеряли в диапазоне энергий 1.4–3.2 эВ при возбуждении излучением азотного лазера ($\lambda = 337$ нм, длительность импульса 8 нс) и стробоскопической регистрации сигнала в режиме счета фотонов. Ширина строба составляла 250 нс.

3. Результаты и их обсуждение

При осаждении из прямого потока частиц эрозионного факела без введения кислорода пленки GeO_x ($x \leq 2$) с НК Ge не обладали ФЛ. С введением кислорода ФЛ возникла в видимой области спектра, ее интенсивность I_{PL} увеличивалась с увеличением давления кислорода P_{O_2} , достигала максимума и при его последующем увеличении резко уменьшалась до исчезновения.

Характер зависимости $I_{\text{PL}}(P_{\text{O}_2})$ аналогичен тому, что мы наблюдали для пленок SiO_x с НК Si [6]. Он связан с тем, что с увеличением давления кислорода из-за окисления уменьшаются не только размеры НК, но и состав нанокompозита: от крупных (> 10 нм) частиц через

двухфазную систему (НК Si)/ SiO_x или (НК Ge)/ GeO_x до фазы SiO_2 или GeO_2 .

Положение максимума интенсивности ФЛ в функции $I_{\text{PL}}(P_{\text{O}_2})$ зависит от интенсивности облучения мишени *c*-Ge. С ее увеличением от 2 до 20 Дж/см² величина P_{O_2} , соответствующая максимуму I_{PL} , увеличивалась от 6 до 20 Па. С увеличением дозы облучения возрастает доля крупных НК, для окисления которых до квантовых размеров требуется больше кислорода.

При осаждении из обратного потока частиц факела фотолуминесцентные пленки формировались на подложках на расстояниях до 15–20 нм в виде клина по толщине, при давлениях аргона в 13–16 Па. По данным атомной силовой микроскопии, имела место сепарация частиц по размерам: крупные НК Ge располагались вблизи оси факела, мелкие — вдали. С уменьшением размеров НК уменьшалась и величина их дисперсии (см. для НК Si [4,7,9]).

Без введения золота пленки обладали невысокой интенсивностью ФЛ; спектр перекрывал энергетическую область (1.4–1.6)–3.2 эВ (рис. 1). С увеличением дозы облучения мишени *c*-Ge от 5 до 20 Дж/см² спектр ФЛ смещался в низкоэнергетическую ее часть (см. кривые 2 и 1 на рис. 1, *a* и 1, *b*). В частности, для пленок, полученных из прямого потока частиц, положение максимума ФЛ изменялось от 1.5–1.7 эВ до 2.6–2.8 эВ (рис. 1, *a*). Времена релаксации ФЛ не превышали 100 нс.

При осаждении из прямого потока частиц сепарация НК по размерам гораздо меньше, чем при формировании из обратного потока частиц. Крупные частицы располагаются в центре факела, мелкие — на его краях [5]. Именно поэтому с уменьшением дозы облучения из-за общего уменьшения размеров НК Ge спектр ФЛ смещался в высокоэнергетическую его часть (рис. 1, *a*).

Меньшая зависимость положения спектра от дозы облучения для пленок, осажденных из обратного потока частиц (рис. 1, *b*), связана с тем, что измерения выполнены на подложке на одном и том же расстоянии в 4 мм от оси факела. Невысокая интенсивность ФЛ, высокоэнергетическая область спектра, малые времена релаксации ФЛ определяются не только распределением размеров НК, но и тем, что невелик вклад более крупных НК, для проявления которых в ФЛ требуется пассивация оборванных связей Ge — основного канала безызлучательной рекомбинации.

С введением золота резко увеличивалась (в 100 раз) интенсивность ФЛ. Спектр смещался в низкоэнергетическую область. Времена релаксации возрастали до десятков микросекунд (рис. 1, *c* и рис. 2). Максимумы ФЛ находились при 1.5–1.8 эВ. Кроме того, в пленках, легированных золотом, при увеличении дозы облучения мишени *c*-Ge ФЛ наблюдалась в более низкоэнергетической области спектра (рис. 1, *c*). Характер изменения спектров фотолуминесценции КТ Ge во времени (рис. 2) — такой же, как и у спектров КТ Si с экситонной ФЛ. Они содержат более быструю (< 1 мкс)

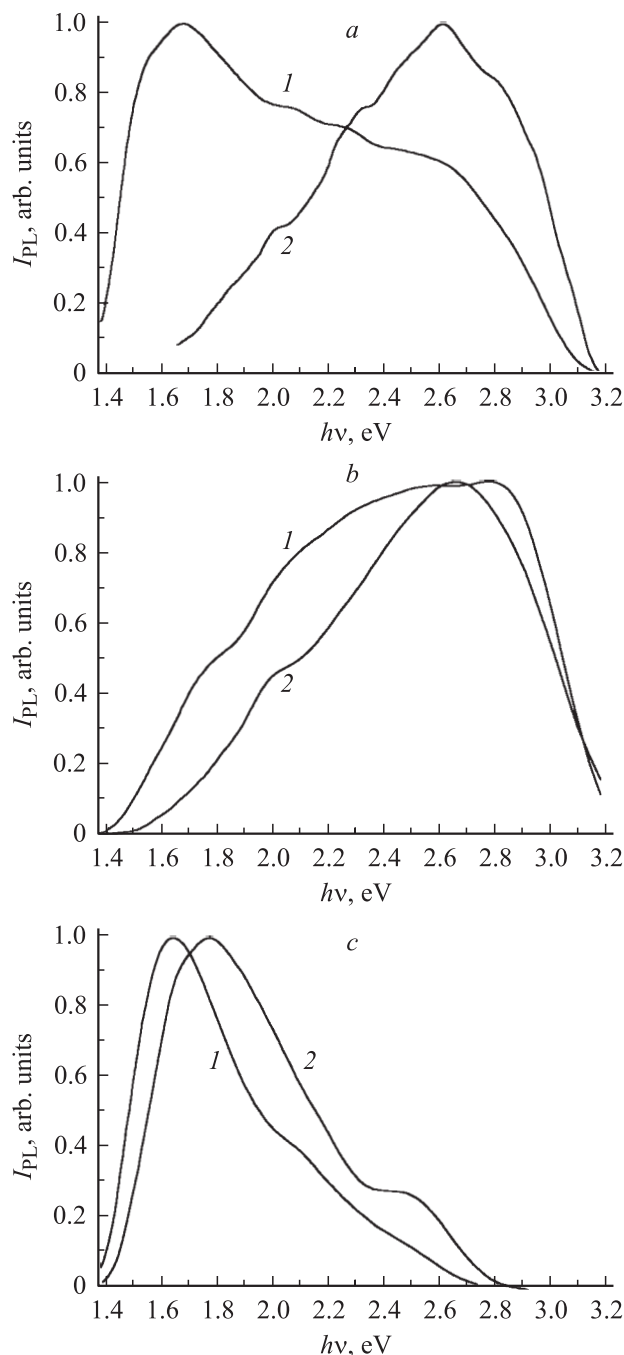


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции в интервалах времени: $\tau < 100$ нс (*a, b*) и 250 нс $< \tau < 6$ мкс (*c*) нелегированных (*a, b*) и легированных золотом (*c*) пленок GeO_x с нанокристаллами Ge, полученных из прямого (*a*) и обратного (*b, c*) потоков частиц факела, при дозах облучения мишени *c*-Ge j , Дж/см²: 1 — 20, 2 — 5.

высокоэнергетическую (> 2.2 эВ) компоненту и медленную (> 1 мкс) низкоэнергетическую (< 2.0 эВ). Как всегда в квантово-размерных структурах высокоэнергетические полосы — широкие, вследствие квантово-мезоскопического эффекта их уширения, низкоэнергетические — узкие.

В наших предыдущих работах [8–11] было показано, что легирование золотом пленок SiO_x ($1 < x < 2$), содержащих НК Si, приводит, во-первых, к увеличению размеров НК, так как они являются центрами кристаллизации наночастиц Si [9], во-вторых, из-за большого значения электронного сродства атомы золота эффективно насыщают оборванные связи кремния на поверхности крупных НК Si и в матрице SiO_x , определяющие основной канал безызлучательной рекомбинации [8,11]. Более того, атомы золота проявляют себя как катализатор процесса окисления SiO_x до фазы SiO_2 [10]. Объяснение влияния золота на КТ Ge — аналогично.

Известно [4–9], что размеры НК Si и Ge, получаемых методом ИЛО, зависят от рабочего газа, его давления, энергии облучения, пространственного расположения подложки и мишени, формирования центров кристаллизации путем легирования золотом и др. Особенности условий получения НК Ge по сравнению с НК Si методом ИЛО связаны с тем, что температура плавления *c*-Ge ниже, чем у *c*-Si, а также с тем, что масса атомов Ge больше, чем у атомов Si. Отличаются как свойства матрицы GeO_x от SiO_x , так и свойства границ раздела (НК Ge)/ GeO_x и (НК Si)/ SiO_x . Но, несмотря на особенности, четко проявляются их общие закономерности формирования при импульсном лазерном осаждении.

По сравнению с *c*-Si электронные свойства *c*-Ge характеризуются бóльшим значением диэлектрической проницаемости, меньшими значениями эффективных масс электронов и дырок. Боровский радиус экситона в *c*-Ge около 24 нм, в то время как в *c*-Si — 4.3 нм. Поэтому квантово-размерные эффекты в НК Ge проявляются начиная с бóльших их размеров, но ширина оптической щели с уменьшением размеров возрастает от 0.67 до 1.12 эВ медленно, и только при малых размерах (менее 5 нм) ее увеличение сопоставимо с увеличением энергетической щели в НК Si (см. рис. 3) [2,12]. Учитывая, что энергии связи экситонов в НК Ge составляют

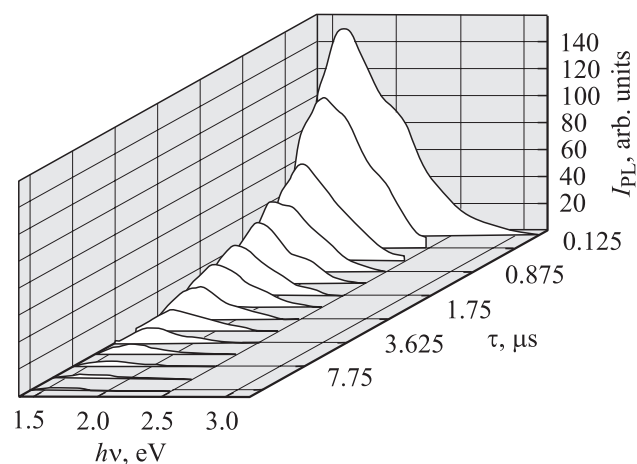


Рис. 2. Эволюция во времени спектров фотолуминесценции пленки GeO_x с нанокристаллами Ge, полученной из прямого потока частиц факела и легированной золотом.

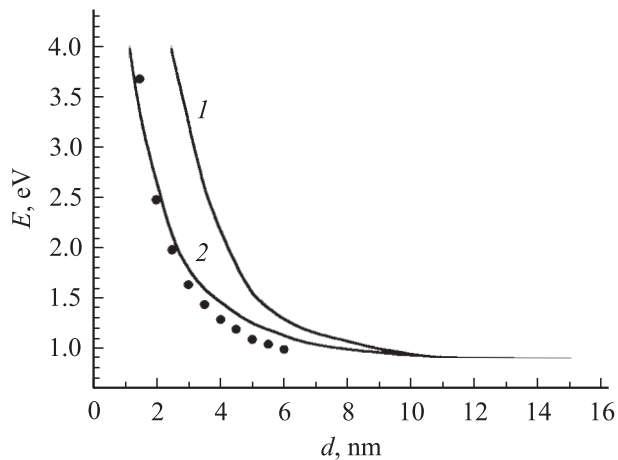


Рис. 3. Теоретические зависимости энергии оптической щели нанокристаллов Ge E от их диаметра d , рассчитанные в приближении эффективной массы (кривая 1) и методом сильной связи (кривая 2) [12], а также с учетом конечности барьеров НК Ge/GeO₂ и разрыва масс [2,3] (точки).

десятки мэВ, значения энергии излучения экситонной ФЛ должны быть приблизительно от 1.4 до 3 эВ при размерах НК Ge от 4 до 1.5 нм. Так как измеренные спектры лежат в этом диапазоне энергий, можно предположить, что размеры НК Ge в полученных пленках менее 4 нм. Эти данные согласуются с предварительными результатами исследований вертикальных размеров поверхности пленок методом атомно-силовой микроскопии.

4. Заключение

Наблюдаемые в данной работе закономерности формирования НК Ge в матрице GeO_x и их корреляция с фотолюминесцентными свойствами согласуются с характеристиками экситонной ФЛ и ранее обнаруженным влиянием условий формирования НК Si методом ИЛО на их экситонную ФЛ. Спектры ФЛ полученных пленок находят объяснение в рамках экситонной модели ФЛ КТ Ge, размеры которых и пассивация безызлучательных центров рекомбинации определяются условиями формирования. Излучательная аннигиляция экситонов в НК Ge связана с увеличением энергии связи экситонов в нанокристалле по сравнению с *c*-Ge, которая задает их концентрацию. Энергия связи экситона возрастает с уменьшением размеров НК Ge [12], увеличением высоты барьера (НК Ge)/GeO_x и зависит от коэффициента диэлектрической проницаемости матрицы GeO_x (эффект диэлектрического усиления). Уменьшением дозы облучения мишени *c*-Ge, увеличением давления рабочего газа и расстояния подложки от точки распыления мишени, т.е. уменьшением размеров НК Ge достигается увеличение силы осцилляторов и увеличение интенсивности ФЛ, спектр которой лежит в высокоэнергетической области. Введение атомов золота способствует увеличению размеров НК Ge, одновременно обеспечивает их

пассивацию, т.е. их проявление в ФЛ, что определяет высокую интенсивность ФЛ в низкоэнергетической области спектра.

Таким образом, установлена совокупность технологических параметров метода импульсного лазерного осаждения пленок GeO_x, содержащих НК Ge, которая позволяет реализовать эффекты размерного квантования экситонов в КТ Ge. Это определяет фотолюминесцентные свойства таких пленок в энергетическом диапазоне 1.4–3.2 эВ с временами релаксации фотолюминесценции, лежащими в диапазоне величин 100 нс–20 мкс.

Список литературы

- [1] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Е.В. Бегун, С.В. Свечников. В сб.: *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* (Киев, Наук. думка, 2007) вып. 42, с. 1.
- [2] В.А. Володин, Е.Б. Горохов, М.Д. Ефремов, Д.В. Марин, Д.А. Орехов. Письма ЖЭТФ, **77** (8), 485 (2003).
- [3] 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).
- [4] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine. J. Appl. Phys., **87** (8), 3829 (2000).
- [5] J.K. Chen, Y.F. Lu, Y.H. Wu, B.J. Cho, M.H. Liu, D.Y. Dai, W.D. Song. J. Appl. Phys., **93** (10), 6311 (2003).
- [6] Е.В. Каганович, А.А. Кудрявцев, Е.Г. Манойлов, С.В. Свечников, I.Z. Indutnyi. Thin Sol. Films, **349**, 298 (1999).
- [7] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, S. Giorgio, M. Sentis, W. Marine. Appl. Phys. A, **69** (Suppl.), 217 (1999).
- [8] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, И.Р. Базылок, С.В. Свечников. ФТП, **37** (3), 353 (2003).
- [9] П.М. Литвин, О.С. Литвин, И.В. Прокопенко, Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк, Э.Г. Манойлов. В сб.: *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* (Киев, Наук. думка, 2004) т. 1, № 2, с. 601.
- [10] И.П. Лисовский, В.Г. Литовченко, Д.О. Мазунов, Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк, Э.Г. Манойлов. УФЖ, **50** (6), 582 (2005).
- [11] В.Я. Братусь, С.М. Окулов, Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк, Э.Г. Манойлов. ФТП, **38** (5), 621 (2004).
- [12] Y.M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. Appl. Phys. Lett., **77** (8), 1182 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

Photoluminescence from germanium quantum dots formed by pulsed laser deposition

E.B. Kaganovich, E.G. Manoilov, E.V. Begun

The V.E. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract A time-resolved photoluminescence in 1.4–3.2 eV energy range and 50 ns–20 μ s time of relaxation range in GeO_x ($x \leq 2$) films (including Ge nanocrystals) was measured. Films were obtained by a single-stage method of the pulsed laser deposition from a direct and back flow of particles of an erosive torch in an atmosphere of oxygen and argon. The dependence of photoluminescent properties of films on the parameters of deposition and doping by gold was investigated. The photoluminescence bands with maximums at energy 1.45–2.1 eV are not so wide, slow, energetically close located, while bands with maximums about 2.5 and 2.7–2.9 eV are wide, faster, energetically a little blocked. The results have been explained in the framework of excitonic model of photoluminescence from Ge quantum dots, the sizes of which being determined by conditions of their formation.