

## Фотолюминесценция в пленках $\text{GeO}_2$ , содержащих нанокристаллы германия

В. А. Володин<sup>1)</sup>, Е. Б. Горохов, М. Д. Ефремов, Д. В. Марин, Д. А. Орехов\*

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

\* Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 4 марта 2003 г.

Нанокристаллы германия в пленке  $\text{GeO}_2$ , сформированные в процессе осаждения газообразного монооксида германия на подложке сапфира, исследованы методами фотолюминесценции (ФЛ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). В данной гетеросистеме обнаружен пик ФЛ в видимом спектральном диапазоне при комнатной температуре. Из положения пика КР на локализованных оптических фононах в германии были оценены размеры Ge-нанокристаллов. Рассчитанное с учетом размерного квантования электронов и дырок в Ge-нанокристаллах положение пика ФЛ хорошо совпадает с положением экспериментально наблюдаемого пика.

PACS: 63.22.+m, 78.40.Fy, 78.55.-m, 81.15.-z

Интерес к исследованию нанокристаллов германия и кремния в диэлектриках обусловлен перспективами использования данных структур в оптоэлектронных приборах. Привлекает совместимость используемых для их формирования подходов с традиционной “кремниевой” технологией, а также возможность модификации их оптических свойств, определяемых квантоворазмерными эффектами (“band gap engineering”). Оптические свойства нанокристаллов кремния и германия, создаваемых различными методами в пленках двуоксида кремния и нитрида кремния, были исследованы ранее [1–6]. Оптические свойства нанокристаллов германия в  $\text{GeO}_2$  практически не исследованы, в данной работе они изучались с применением методик фотолюминесценции (ФЛ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) и пропускания света. Экспрессный и неразрушающий метод КР в сочетании с расчетами [7, 8] является весьма информативным для исследования нанобъектов. Положение пика КР на оптических фононах определяется размером нанокристаллов, и его можно определять, используя метод свертки эффективной плотности состояний [9].

Экспериментальные образцы были изготовлены с применением метода осаждения газообразного монооксида германия на подложку из сапфира при температуре 500 °С. Детали технологии осаждения подробно описаны в работе [10]. Методами эллипсометрии, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии показано, что осажденная пленка образует гетеросис-

тему: нанокристаллический Ge в  $\text{GeO}_2$  [10]. Толщина исследуемой пленки, по данным эллипсометрии, составляла 0.33 мкм. Пленку хранили открытой, не покрывая защитными слоями от влияния атмосферы. Для возбуждения ФЛ применяли импульсный  $\text{N}_2$ -лазер ( $\lambda = 337$  нм), а спектры регистрировали спектрометром СДЛ-1 с ФЭУ-79 в качестве приемника. Спектры пропускания записывали, используя спектрометр СФ-20 в двухлучевой схеме. Спектры КР получали при комнатной температуре, используя линию Ar-лазера 514.5 нм (2.41 эВ), на автоматизированной установке, на базе спектрометра ДФС-52. Применяли геометрию квазиобратного рассеяния  $Z(XY)\bar{Z}$ , когда плоскости поляризации падающего и рассеянного света перпендикулярны.

На рис.1а приведен спектр пропускания гетеросистемы нанокристаллы – Ge :  $\text{GeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из аппроксимации спектров пропускания с учетом интерференции света в структуре получена толщина пленки 0.33 мкм, совпадающая с данными эллипсометрии, и был рассчитан край ее поглощения. Из рис.1а видно, что край поглощения ( $\approx 1.8$  эВ) сильно сдвинут от значения запрещенной зоны для германия (0.67 эВ) [11]. Оптическая щель в  $\text{GeO}_2$  составляет  $\sim 5.5$  эВ [12], из чего следует, что поглощение обусловлено включениями германия. Столь сильный сдвиг может быть обусловлен квантоворазмерными эффектами в нанокристаллах германия. Так как барьеры для электронов и дырок в германии, окруженном  $\text{GeO}_2$ , составляют примерно 2 и 3 эВ, соответственно [12], данный объект являет собой квантовую точку первого рода. Вследствие сильной локализации электронов

<sup>1)</sup>e-mail: volodin@isp.nsc.ru

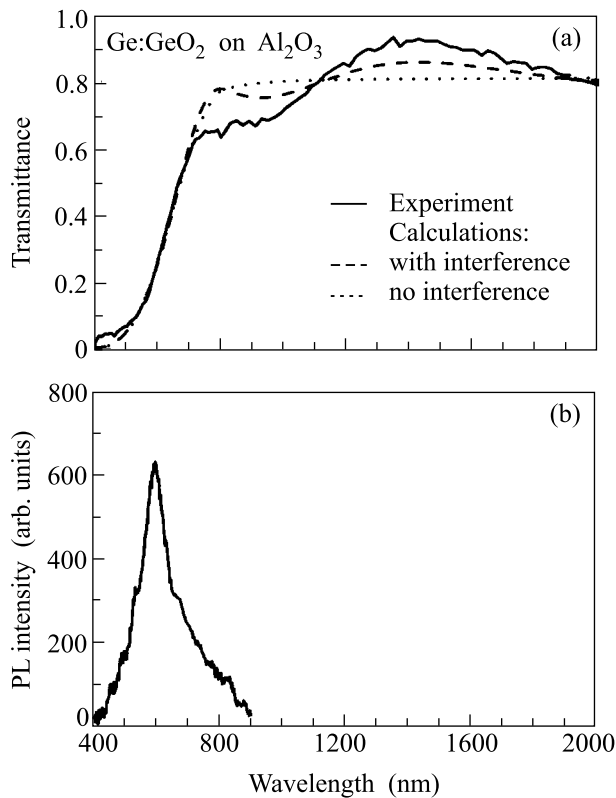


Рис.1. Экспериментальные и рассчитанные спектры пропускания света пленки  $\text{GeO}_2$  с нанокристаллами германия (a) и спектры фотолюминесценции данной структуры ( $T = 300 \text{ K}$ ) (b)

и дырок и снятия правил отбора по импульсу можно предположить их более эффективную излучательную рекомбинацию. Действительно, в спектре ФЛ при комнатной температуре проявляется пик в красно-желтой области спектрального диапазона (рис.1b). От используемого в качестве подложки сапфира ФЛ в данном диапазоне не наблюдалась. Большая ширина и асимметрия пика, по-видимому, связаны с дисперсией нанокристаллов по размерам. Максимум интенсивности ФЛ приходится на 2.09 эВ и разница  $\Delta E$  с величиной запрещенной зоны в германии, следовательно, составляет 1.42 эВ.

Для оценки среднего размера нанокристаллов германия был исследован спектр КР данной структуры в оптическом диапазоне, представленный на рис.2. Проявляется смещение пика от нанокристаллов в область более низких частот от позиции пика объемного германия. Виден также небольшой пик, связанный с КР на кластерах аморфного германия. Вследствие снятия правил отбора по импульсу в нанокристаллах конечного размера в спектрах КР проявляются колебательные моды с волновыми векторами, отличными

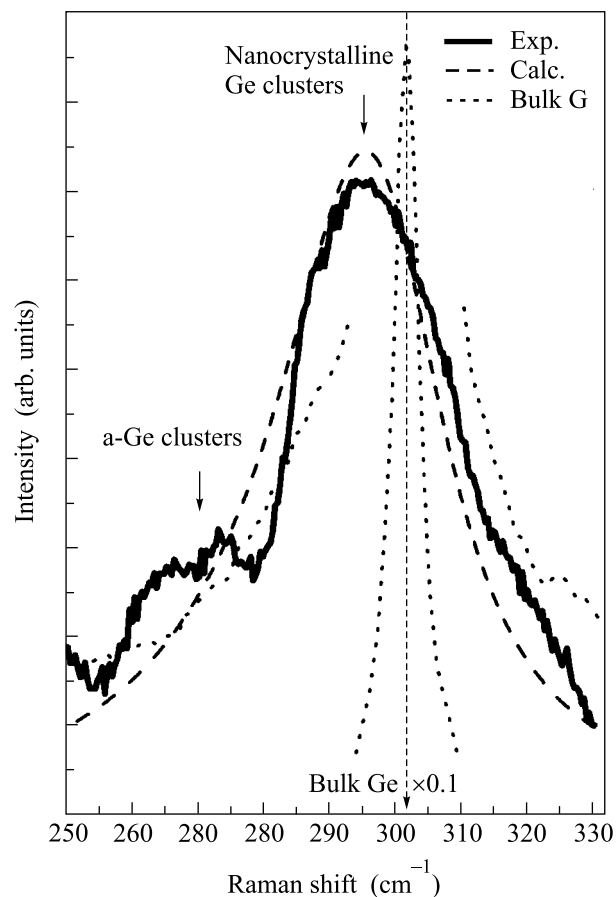


Рис.2. Экспериментальные и рассчитанные спектры комбинационного рассеяния света пленки  $\text{GeO}_2$  с нанокристаллами германия. Для сравнения приведен спектр объемного германия

от нуля. Если форма нанокристаллов близка к шару, интенсивность КР можно записать как [9]

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

где  $n(\omega)$  – фактор заполнения Бозе–Эйнштейна,  $\omega_i(q)$  – дисперсия фононов  $i$ -й фоновой ветви,  $\Gamma$  – ширина линии,  $r_0$  – радиус нанокристалла и  $q$  – волновой вектор. Дисперсионные зависимости фононов в германии были описаны гармоническими функциями, аппроксимированными к экспериментально измеренной дисперсии [13]. Из сопоставления экспериментальных и рассчитанных данных видно, что средний радиус нанокристалла германия составляет 1.3 нм. Рассчитанный спектр также приведен на рис.2. Наши оценки соответствуют расчетам частот локализованных оптических фононов в кластерах кристаллического германия, выполненных с ис-

пользованием микроскопической модели валентных сил [14]. Отметим, что в соответствии с мольным соотношением Ge : GeO<sub>2</sub> = 1 : 1 в гетеропленке, вытекающим из химизма ее синтеза, при учете различий плотности Ge и аморфного GeO<sub>2</sub>, среднее расстояние между сферическими наночастицами в оксиде всегда ~ 1/2 их диаметра, то есть в данном случае ~ 1.3 нм. То есть при диаметре ~ 3 нм плотность нанокристаллов в сечении слоя составляет ~ 10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>.

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 0.33 $m_0$ , масса легких дырок  $m_{lh}$  составляет 0.042 $m_0$ . Минимум зоны проводимости лежит вдоль направления (111)  $m_{e\perp} = 0.082m_0$ ,  $m_{e\parallel} = 1.58m_0$ , где  $m_0$  – масса электрона [11].

Задача нахождения уровней в случае сферически симметричной ямы радиуса  $r_0$  с барьером высоты  $U_0$  решена следующим образом [15]. Разделение переменных в этом случае приводит к уравнению следующего вида для радиальной волновой функции:

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

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

$$\Psi = A \frac{\sin(\alpha \cdot r)}{r}, \quad \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\eta} = \frac{\pi}{r_0}. \quad (3)$$

Будучи локализованными, состояния с волновыми векторами как вдоль, так и поперек направления (111) будут “перемешаны”, поэтому, следуя подходу, изложенному в работе [16], 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  $m_{hh} = 0.33$  [11]. Тогда, если энергию измерять в электрон-вольтах, а радиус ямы в нанометрах, то:

$$E_{tr} = E_g + 4.1/r_0^2. \quad (4)$$

Решение для конечного барьера находится из сшивки волновой функции и ее производной на гра-

нице ( $m_{well}$ ,  $m_{bar}$  – эффективные массы в яме и в барьере соответственно):

$$\Psi_{well} = \Psi_{bar}, \quad \Psi'_{well}/m_{well} = \Psi'_{bar}/m_{bar}. \quad (5)$$

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 [16], мы предположили, что массы носителей близки к массе свободного электрона. Результаты расчетов представлены на рис.3. Видно, что в случае учета конечности барьеров для электронов

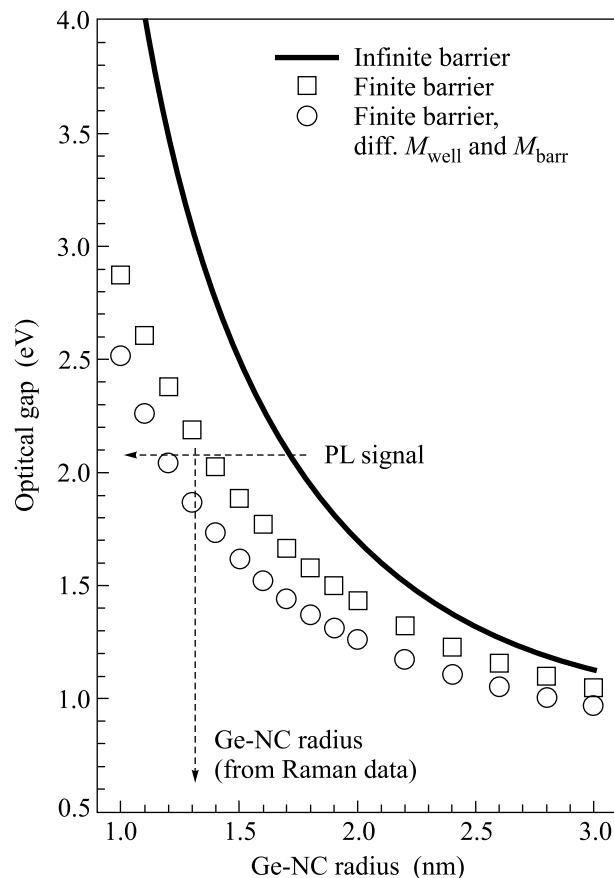


Рис.3. Рассчитанные значения оптической щели в нанокристаллах германия (Ge-NC) шарообразной формы, окруженных GeO<sub>2</sub>, с учетом конечности барьеров и разрыва масс

и дырок рассчитанная энергия оптического перехода для нанокристалла германия с радиусом 1.3 нм (по данным КР) совпадает с положением пика ФЛ.

Коснемся аспектов “band gap engineering” в гетеросистемах “квантовые точки в диэлектрической матрице”. Технологию данной пленочной гетеросис-

темы Ge : GeO<sub>2</sub> отличает способность к вариациям ее оптических свойств разными путями.

1) Модификация размеров нанокристаллов Ge в процессе синтеза, варьируя температуру и скорость конденсации монооксида германия.

2) Контролируемое увеличение размеров нанокристаллов Ge и ширины барьеров между ними отжигом в инертной среде (не нарушая соотношения Ge : GeO<sub>2</sub> в пленке) за счет диффузионно-лимитируемой трансформации малых кластеров Ge в большие.

3) Контролируемое уменьшение размеров нанокристаллов Ge окислением (температуры всех процессов ниже 550 °С).

4) Изменение высоты потенциальных барьеров квантовых ям в гетеросистеме путем химических и фазовых превращений компонентов системы [17]. В частности, доля  $x$  в германосиликатном стекле GeO<sub>2(x)</sub> : SiO<sub>2(1-x)</sub> может меняться от 1 до 0 и вместе с ней непрерывно и практически линейно меняются оптические и электронные параметры диэлектрика [18–20]. 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 °С [19, 21, 22]), 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 [17].

В заключение отметим, что в пленках GeO<sub>2</sub>, содержащих нанокристаллы германия, обнаружен сигнал ФЛ при комнатной температуре. Так как барьеры для электронов и дырок в гетероструктуре Ge : GeO<sub>2</sub> существенно меньше, чем в случае структуры Ge : SiO<sub>2</sub> (на основе которой уже созданы экспериментальные образцы оптоэлектронных приборов [23]), данная структура представляется более эффективной для инжекции электронов и дырок и, следовательно, перспективна в плане создания оптоэлектронных элементов на ее основе.

Авторы благодарны студентам Новосибирского государственного университета Л. Л. Рапацкому и К. С. Первунину за помощь в измерении и обработке спектров пропускания.

1. T. T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao et. al., *J. Appl. Phys.* **75**, 7779 (1994).
2. Г. А. Качурин, С. Г. Яновская, В. А. Володин и др., *Физика и техника полупроводников* **36**, 685, (2002).
3. S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi et. al., *Phys. Rev.* **B58**, 7921 (1998).
4. И. Е. Тыщенко, В. А. Володин, Л. Реболе и др., *Физика и техника полупроводников* **33**, 559 (1999).
5. N-M. Park, C-J. Choi, T-Y. Seong et. al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1355 (2001).
6. D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis et al., *J. Appl. Phys.* **92**, 4678 (2002).
7. М. Д. Ефремов, В. А. Володин, В. А. Сачков и др., *Письма в ЖЭТФ* **70**, 73 (1999).
8. Н. Н. Овсяк, Е. Б. Горохов, В. В. Грищенко и др., *Письма в ЖЭТФ* **47**, 248 (1988).
9. V. Pailard and P. Puech, *J. Appl. Phys.* **86**, 1921 (1999).
10. Е. Б. Горохов, В. В. Грищенко, Н. Н. Овсяк, Л. И. Федина. *Поверхность* **10**, 82 (1990).
11. В. И. Гавриленко, А. М. Грехов, Д. В. Корбутяк, В. Г. Литовченко, *Оптические свойства полупроводников*, Киев: Наукова Думка, 1987.
12. А. М. Мищенко, Препринт ИФП СО РАН.
13. G. Nelin and G. Nilsson, *Phys. Rev.* **B5**, 3151 (1972).
14. Shang-Fen Ren and Wei Cheng, *Phys. Rev.* **B66**, 205328 (2002).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, М.: Наука, 1989.
16. В. А. Бурдов, *Физика и техника полупроводников* **36**, 1233 (2002).
17. Y. C. King, T. J. King, and C. Hu, *International Electron Devices Meeting Technical Digest*, 1998, p. 115.
18. Е. Б. Горохов, А. М. Мищенко, И. Г. Коваленко и др., *Поверхность* **5**, 67 (1983).
19. Е. В. Gorokhov, I. G. Kosulina, S. V. Pokrovskaya, and I. G. Neizvestny, *Phys. Stat. Sol.* **101**, 451 (1987).
20. Е. Б. Горохов, С. В. Покровская, И. Г. Неизвестный, *Поверхность* **4**, 103 (1983).
21. Е. Б. Горохов, А. Л. Асеев, *Пленки термического GeO<sub>2</sub> при высоких температурах: химические и структурные явления*, в сб.: *Полупроводники*, отв. ред. И. Г. Неизвестный, Новосибирск: ИФП СО РАН, 1995, с. 199.
22. Е. Б. Горохов, *Поверхность* **9**, 76 (1992).
23. L. Rebohle, J. von Borany, D. Borchert et al., *Electrochemical and Solid-State Lett.* **4**, G57 (2001).