

Д.В. Корбутяк<sup>1</sup>, Ю.В. Крюченко<sup>1</sup>, І.М. Купчак<sup>1</sup>, Е.Б. Каганович<sup>1</sup>, Е.Г. Манойлов<sup>1</sup>,  
А.В. Саченко<sup>1</sup>, О.М. Среселі<sup>2</sup>

## Низькорозмірні структури кремнію та германію: екситонні стани, способи формування та фотолюмінесцентні властивості

<sup>1</sup> Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,  
проспект Науки, 41, Київ, 03028, Україна, e-mail: div47@isp.kiev.ua

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021, Росія, e-mail: olga.sreseli@mail.ioffe.ru

Проаналізовано вплив умов формування методом імпульсного лазерного осадження (ІЛО) оксидних плівок SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з нанокристаллами Si і Ge на їх структурні та фотолюмінесцентні властивості. Виявлено, що в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-матриці завдяки її стабільності зменшуються порогові розміри нанокристалів Si і Ge. Показано, що спектри фотолюмінесценції (ФЛ) плівок оксидів SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з квантовими точками Ge і Si лежать в діапазоні енергій 1,4-3,2 еВ і характеризуються часами релаксації в діапазоні від 50 нс до 20 мкс. Легування золотом дозволяє отримати спектр ФЛ, що характеризується суттєвою складовою в червоній області. Стабільність ФЛ збільшується при легуванні золотом, найбільшою стабільністю характеризуються Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-плівки. Отримано узгодження між експериментальними спектрами ФЛ і теоретично розрахованими на основі екситонної моделі люмінесценції.

**Ключові слова:** наноструктури, нанокристали кремнію і германію, імпульсне лазерне осадження, оксидні плівки, фотолюмінесценція з часовим розділенням, часи релаксації фотолюмінесценції, екситонні стани.

*Стаття постуила до редакції 07.02.2009; прийнята до друку 15.06.2009.*

### Вступ

Інтерес до квантових точок (КТ) непрямозонних напівпровідників кремнію і германію пов'язаний з дослідженням квантово-розмірних ефектів в нульвимірних структурах і потенціальними можливостями їх використання у випромінювачах світла, структурах енергонезалежної пам'яті та інших приладах наноелектроніки.

Продовжуються пошуки умов та розробка методів одержання фотолюмінесцентних (фл-) плівок з КТ Si і Ge. Аналіз літературних даних свідчить про визначальну роль структури плівок з КТ Si і Ge для спостереження фотолюмінесценції (ФЛ) у видимій області спектру при кімнатній температурі. Залучення комплексних методів дослідження, таких як рентгеноструктурний аналіз, атомно-силова мікроскопія (АСМ), дослідження спектрів інфрачервоного (ІЧ) поглинання, комбінаційного розсіяння світла, електронний парамагнітний резонанс, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, дозволяє визначити вплив структурних особливостей плівок на їх фл-властивості. Робіт, присвячених формуванню фотолюмінесцентних наноструктур з КТ Ge, значно

менше ніж тих, де вивчаються структури з КТ Si, і тільки в кількох розглядається одержання КТ Ge з контрольованими структурними і фл-властивостями [1].

Наноструктури з КТ кремнію та германію – це системи, які містять Si і Ge нанокристали (НК) гранично малих розмірів, при яких проявляються квантово-розмірні (КР) ефекти. В нашій роботі в якості бар'єрних областей використовувались оксидні матриці SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фотолюмінесцентні властивості таких систем залежать від розмірів НК, властивостей бар'єрного шару та їх інтерфейсу. Борівські радіуси екситонів Si та Ge монокристалів (с-Si, с-Ge) визначають розміри НК, при яких КР-ефект починає суттєво впливати на їх екситонні стани. Борівський радіус екситону в с-Si становить ~ 4 нм, тоді як в с-Ge ~ 20 нм, що зумовлено більшим значенням діелектричної проникності ( $\epsilon=15,4$ ) та меншими значеннями ефективних мас електронів і дірок. Тому КР-ефект в НК Ge виражений сильніше, ніж в НК Si, і хоча у вихідних монокристалічних матеріалах ширина оптичної щільності в Ge менша, ніж в Si, в системах Ge НК/GeO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при розмірах НК менших 3-4 нм вона стає практично такою ж, як і в

аналогічних кремнієвих наноструктурах, досягаючи значень 1,4-3,0 еВ. Характерними особливостями наноструктур як з НК Si, так і з НК Ge (порівняно з c-Si та c-Ge) є їх ефективна ФЛ в області енергій 1,4-3,2 еВ при кімнатній температурі. Основний механізм ФЛ в КТ Si і Ge – випромінювальна анігіляція екситону.

Метою даної роботи є з'ясування впливу умов формування методом ПЛО оксидних плівок SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з нанокристаллами Si і Ge на їх структурні та фотолюмінесцентні властивості і співставлення експериментальних та розрахованих на основі екситонної моделі спектрів ФЛ.

## I. Методики формування фл-плівок оксидів з квантовими точками Si і Ge та вимірів їх структурних і фотолюмінесцентних властивостей

Фотолюмінесцентні плівки оксидів з КТ Si і Ge одержували методом ПЛО з прямого високоенергетичного та зворотного низькоенергетичного потоків частинок ерозійного факела по розробленим нами методикам [2,3]. Плівки осаджували в вакуумній камері при тисках робочого газу: кисню – 6,5 Па, аргону – від 13,5 до 200 Па. Промінь лазера YAG:Nd<sup>3+</sup>, що працював в режимі модульованої добротності (довжина хвилі 1,06 мкм, тривалість імпульсів 10 нс, їх частота 25 Гц, енергія в імпульсі 0,2 Дж), сканував мішень, що складалась з c-Ge, c-Si або c-Ge+c-Si. Для систем Si (Ge) НК/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до складу мішені входив Al в кількості 20-70% по площині поверхні мішені. При осадженні з прямого потоку частинок ерозійного факела підкладку розміщували на відстані кілька десятків міліметрів від мішені (плівки типу I). При формуванні плівки із зворотного потоку частинок підкладка лежала в площині мішені (плівки типу II). Час осадження плівок не перевищував 60 хв.

Топометричні дослідження поверхні плівок проводились методом скануючої АСМ на мікроскопі NanoScope IIIa (Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту (Tapping Mode™). Характерним розміром зерна вважалась його висота, оскільки навіть після реконструкції поверхні, здійсненої за відомими алгоритмами [4], діаметр, вимірний біля основи, не відповідає реальному розміру зерна в зв'язку із неможливістю одержати на АСМ-зображенні від'ємні кути сферичних частинок.

Фазовий склад та кристалічна структура плівок контролювались методом рентгенівської дифракції на установці ДРОН-3М з використанням К<sub>α</sub>-випромінювання Cu в схемі з фокусуєчим монохроматором (LiF) перед детектором для підвищення чутливості методу.

На одержаних плівках вимірювались спектри ФЛ з часовим розділенням. Спектри вивчали в діапазонах енергій 1,4-3,2 еВ та часів релаксації від 50 нс до десятків мікросекунд. Збудження ФЛ здійснювалось випромінюванням азотного лазера ( $\lambda = 337$  нм,

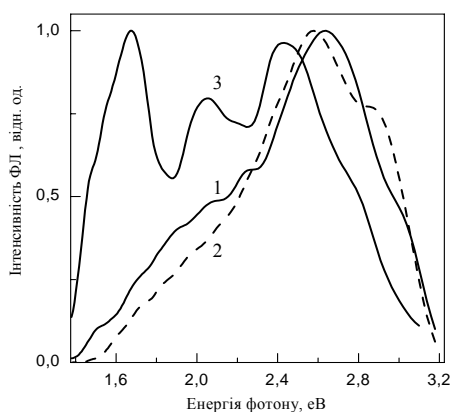
$\tau = 8$  нс). Реєстрацію сигналу проводили стробоскопічно в режимі підрахунку фотонів, варіюючи час затримки імпульсу збудження і довжину стробу, мінімальне значення якої складало 250 нс. Сумуючи вимірні спектри, отримували інтегральний в часі спектр ФЛ.

## II. Плівки SiO<sub>2</sub> з германієвими і кремнієвими і квантовими точками

Формування плівок SiO<sub>2</sub> з КТ Ge при скануванні мішені, що складається з c-Ge+c-Si, відбувається завдяки тому, що стабільність GeO<sub>2</sub>-фази менша, ніж SiO<sub>2</sub>-фази (ентальпія утворення SiO<sub>2</sub> складає 203,4 ккал/моль, тоді як для GeO<sub>2</sub> - 128 ккал/моль). Тому навіть за умов, коли в мішені знаходиться однакова кількість Si та Ge, переважно окислюються атоми кремнію, формуючи SiO<sub>2</sub>-матрицю. Метастабільні оксиди Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> відновлюються до Ge не тільки за допомогою водню, але й кремнію згідно реакції заміщення GeO<sub>2</sub> + Si = SiO<sub>2</sub> + Ge.

За даними рентгенофазного аналізу плівки типу I містять полікристалічну c-Ge фазу, оксид кремнію, незначну кількість полікристалічного c-Si, а також рентгеноаморфну c-Ge-фазу (з розмірами нанокристалів меншими, ніж 5 нм). У плівках типу II c-Si не виявлено, що вказує на повне окислення кремнію при таких умовах осадження плівки. Поверхня плівок цього типу (як нелегованих, так і легованих золотом) складається із зерен з чіткими границями та порами між ними. В нелегованих зразках верхня межа розмірів зерен досягає ~10 нм для зерен в області поблизу осі ерозійного факела та ~6 нм на віддалі 12 мм від осі факела, а в легованих золотом зразках ~7 нм в обох випадках із зміщенням в область менших НК максимумом розподілу НК по розмірам.

Спектри ФЛ з часовим розділенням плівок двох типів перекривають діапазон енергій 1,4-3,2 еВ та часів релаксації ФЛ від десятків наносекунд до 10 мкс (рис. 1). Ми пов'язуємо природу ФЛ одержаних плівок з екситонною фотолюмінесценцією НК Ge, занурених в SiO<sub>2</sub>-матрицю. Спектр екситонної ФЛ НК Ge визначається як розмірами НК Ge, ефектом діелектричного підсилення електрон-діркової взаємодії SiO<sub>2</sub>-матрицею, висотою потенціального бар'єру Ge НК/SiO<sub>2</sub>, так і різним ступенем вкладу в ФЛ НК різних розмірів. НК з меншими розмірами випромінюють в високоенергетичній області спектру, більші за розмірами – в низькоенергетичній. Сила осцилятора більша в НК менших розмірів. Більші за розмірами НК мають більшу кількість обірваних зв'язків (O3) Ge – основного каналу безвипромінювальної рекомбінації. Безвипромінювальні центри – це й O3 Si в SiO<sub>2</sub>-матриці. Усі вони потребують пасивації для зменшення випромінювальної рекомбінації. Атоми кисню, азоту, золота насичують ці O3. Тому леговані золотом та оброблені в кисні плівки



**Рис. 1.** Спектри ФЛ з часовим розділенням плівок  $\text{SiO}_2$  з НК Ge (1 – нелегована плівка типу I; 2 – нелегована плівка типу II, 3 – легована золотом плівка типу II) в діапазоні часів релаксації  $\tau$ : 1,2 –  $0 < \tau < 150$  нс; 3 –  $0 < \tau < 6$  мкс.  $T = 300$  К.

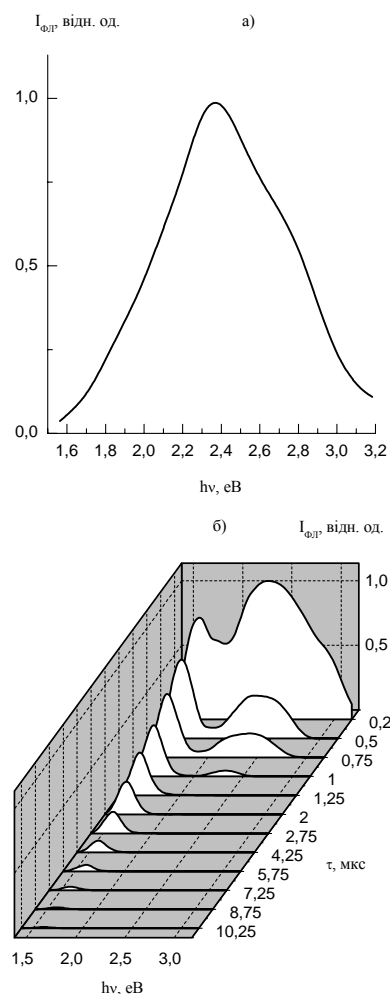
характеризуються значною ФЛ в низькоенергетичній області спектру.

Плівки  $\text{SiO}_2$  з КТ Si були одержані з прямого та зворотного потоків частинок ерозійного факелу. Серед плівок типу I тільки зразкам, які були одержані при оптимальному тиску кисню  $P = 6,5$  Па, була притаманна видима ФЛ. Спектр ФЛ цих зразків лежав в діапазоні енергій 1,4-3,0 eВ, а часи релаксації ФЛ складали менше 50 нс (рис. 2а). Всім плівкам типу II була властива видима ФЛ. Спектр ФЛ нелегованих зразків цього типу фактично не відрізнявся від зразків типу I. В той же час в легованих золотом зразках типу II інтенсивність ФЛ різко підвищувалася, часи релаксації збільшувалися на три порядки, досягаючи десятків мікросекунд, різко проявлялася низькоенергетична смуга при енергії 1,6 eВ (рис. 2б).

### III. Плівки $\text{GeO}_2$ з германієвими квантовими точками

За даними рентгенофазного аналізу, плівки типу I крім дрібних кристалітів (розміром до 5 нм), які при вимірюваннях на установці ДРОН-3М є т.з. рентгеноаморфними, містять полікристалічний кубічний германій, золото та тетрагональний  $\text{GeO}_2$ . У плівках типу II жодної із цих фаз не виявлено, при цьому на рентгенограмі на кутах  $20\text{-}25^\circ$  присутнє широке гало низької інтенсивності, що вказує на присутність рентгеноаморфної фази Ge.

За даними АСМ, розміри зерен поверхонь плівок типу I лежать в широких межах, розподіл розмірів є мультимодальним (рис. 3а). Поверхні плівок типу II є більш однорідними, розміри зерен лежать у вузьких межах (особливо у випадку віддалення від осі факела):  $3 \div 12$  нм для плівок, сформованих поблизу осі факела (на віддалі  $\sim 2$  мм), та  $1 \div 6$  нм для плівок,

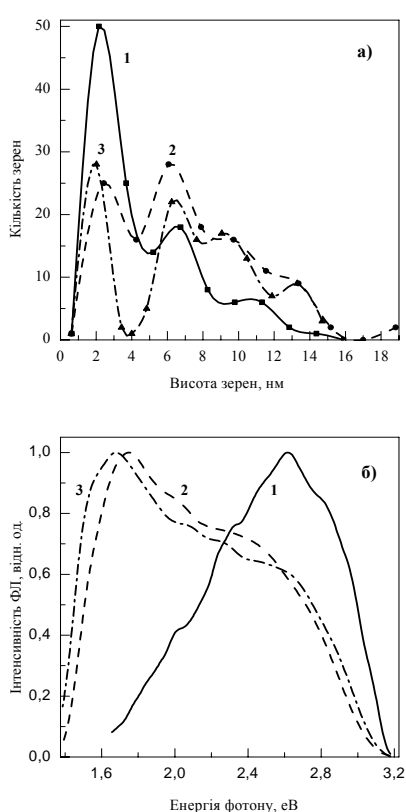


**Рис. 2.** Спектри ФЛ з часовим розділенням нанокompatитних плівок Si НК/ $\text{SiO}_x$ : а – зразки типу I; б – зразки типу II, леговані золотом.  $T=300$  К.

сформованих на віддалі  $\sim 12$  мм від осі факела (рис. 4, *ліворуч*).

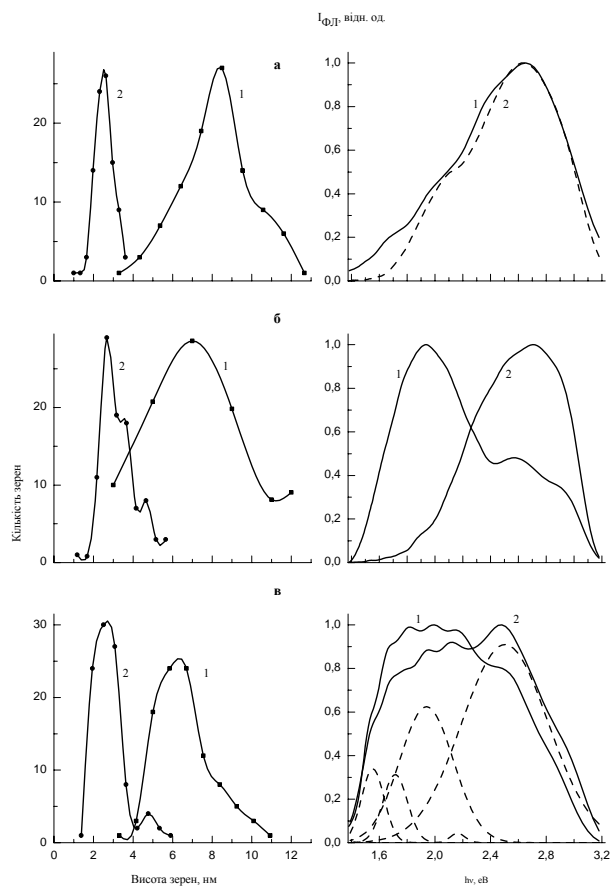
Співставлення гістограм розподілу розмірів зерен поверхні та спектрів ФЛ для плівок типу I показало наступне. Хоча при дозі опромінення мішені  $j = 5$  Дж/см<sup>2</sup> морфологія нелегованих і легованих золотом плівок є практично однаковою (рис. 3а, криві 1,2), спектри ФЛ різко відрізняються (рис. 3б, криві 1,2). Зі збільшенням дози опромінення і збільшенням кількості більших зерен (рис. 3а, крива 3), спектр ФЛ зміщується в низькоенергетичну область (рис. 3б, крива 3). Спектри ФЛ плівок, одержаних при великих дозах опромінення  $\sim 20$  Дж/см<sup>2</sup> та малих дозах опромінення  $\sim 5$  Дж/см<sup>2</sup> (але легованих золотом), є подібними по формі. Проте, вони відрізняються інтенсивністю та часами релаксації ФЛ: до 150 нс та 5-15 мкс, відповідно.

Спектри ФЛ нелегованих плівок типу II з Ge НК, одержаних при тиску аргону 13,5 Па, є широкими і лежать в діапазоні енергій від 1,5 до 3,2 eВ з максимумом біля 2,7 eВ (рис. 4, *праворуч*). Високоенергетичний пік визначається присутністю НК Ge з розмірами біля 1,5 нм. Невелика інтенсивність ФЛ в області енергій  $1,4 \div 1,9$  eВ



**Рис. 3.** Гістограми розподілу висот зерен (а) та спектри ФЛ (б) нелегованих (1,3) та легованих золотом (2) плівок з КТ Ge, сформованих з прямого потоку частинок ерозійного факелу при тиску кисню 6,5 Па та дозах опромінення мішені  $j$ , Дж/см<sup>2</sup> : 1,2-5; 3 – 20. ФЛ реєстрували при  $T=300$  К у першому стробі 250 нс після лазерного імпульсу.

пов'язана з недостатньою пасивацією поверхні НК Ge з розмірами 2-3 нм. Про це свідчать і часи релаксації ФЛ, котрі не перевищують 150 нс. Спектри ФЛ, виміряні на підкладинці поблизу та на віддалі від осі факелу, мало відрізняються (рис.4а, криві 1,2), що вказує на те, що для управління положенням максимумів ФЛ необхідно не тільки вибирати умови одержання плівок, що забезпечать сепарацію розмірів НК, а й пасивацію НК з розмірами 2-3 нм. Нам вдалось це здійснити в плівках, осаджених при тиску аргону 100 Па (рис. 4б). Спектри ФЛ, виміряні на ділянках підкладинки поблизу (крива 1) та на віддалі (крива 2) від осі ерозійного факелу, значно відрізняються. Перший спектр широкий, з двома максимумами при 1,95 та 2,6 еВ, другий – вузький, з максимумом в діапазоні 2,5-2,9 еВ. Якщо часи релаксації ФЛ першого спектру складають 1 мкс, то другого – менше 100 нс. Наявність низькоенергетичної смуги в першому спектрі свідчить про проявлення в фотолюмінесценції НК Ge з розмірами понад 1,5 нм, тобто не тільки про присутність НК з розмірами 2-3 нм, але і їх пасивацію киснем, концентрація якого в аргоні при тиску 100 Па виявилась для цього достатньою.



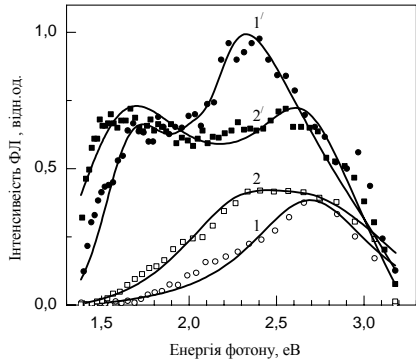
**Рис. 4.** Гістограми розподілу висот зерен (ліворуч) та спектри ФЛ (праворуч) нелегованих (а, б) та легованих золотом (в) плівок GeO<sub>2</sub> з КТ Ge, сформованих зі зворотного потоку частинок ерозійного факелу поблизу (1) та на віддалі (2) від осі факелу при дозі опромінення мішені 5 Дж/см<sup>2</sup> та тиску аргону  $p_{Ar}$ , Па : а, в – 13,5; б - 100. Пунктирні криві на рис.4в, праворуч – гаусіані розкладу кривої 2.  $T = 300$  К.

Рис. 4в, праворуч, демонструє вплив легування золотом на спектри ФЛ плівок типу II. Ці плівки характеризуються високою інтенсивністю ФЛ, широкою областю великих значень інтенсивності ФЛ при енергіях від 1,6 до 2,6 еВ, наявністю кількох смуг ФЛ. Як висока інтенсивність ФЛ, так і великі часи релаксації ~6 мкс обумовлені пасивацією золотом ненасичених зв'язків германію.

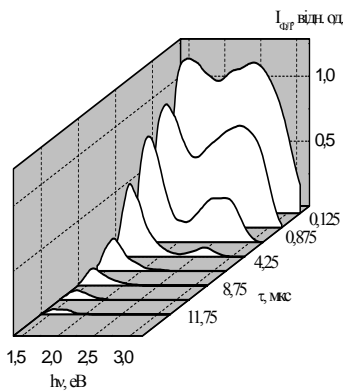
Таким чином, методом АСМ виявлені залежності розмірів НК та їх розподілу від умов формування плівок. Встановлена можливість контролю розмірів НК Ge шляхом вибраної сукупності технологічних параметрів (доза опромінення мішені, тиск робочого газу, легування золотом, напрямком потоку частинок ерозійного факелу до підкладинки). Методом ФЛ з часовим розділенням виявлено, що випромінювальні властивості одержаних плівок визначаються не тільки розподілом розмірів НК Ge, але й різним вкладом в фотолюмінесценцію НК різних розмірів та різною пасивацією поверхні більших за розміром НК. Плівки мають ефективну ФЛ у видимій області спектру при кімнатній температурі.

#### IV. Плівки $\text{Al}_2\text{O}_3$ з кремнієвими і германієвими квантовими точками

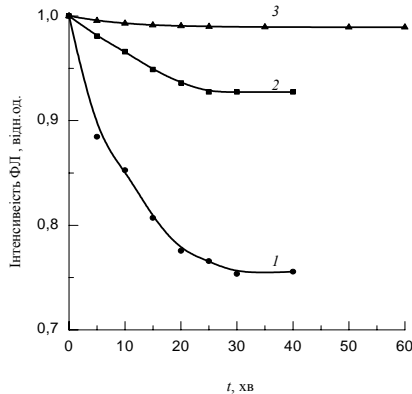
На рис. 5, кр.2' продемонстровано, що для легованих золотом плівок системи  $\text{Si HK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  тенденція бімодальності спектра ФЛ зберігається.



**Рис. 5.** Спектри ФЛ в діапазоні часів  $0 < \tau < 250$  нс плівок систем: 1, 1' –  $\text{Ge HK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2, 2' –  $\text{Si HK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . 1, 2 – нелеговані плівки, 1', 2' – леговані золотом. Точки – експеримент, суцільні криві – результат розрахунку.  $T = 300$  К.

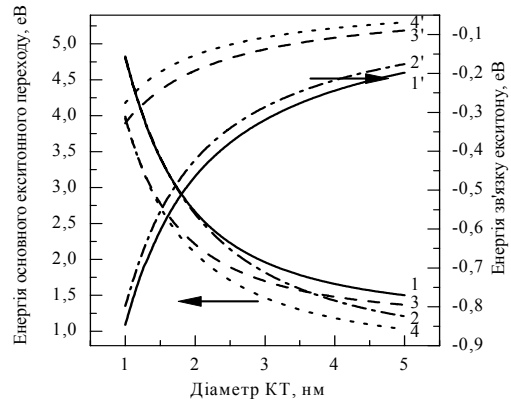


**Рис. 6.** Кінетика ФЛ при  $T=300$  К плівки системи  $\text{Si HK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , легованої золотом.

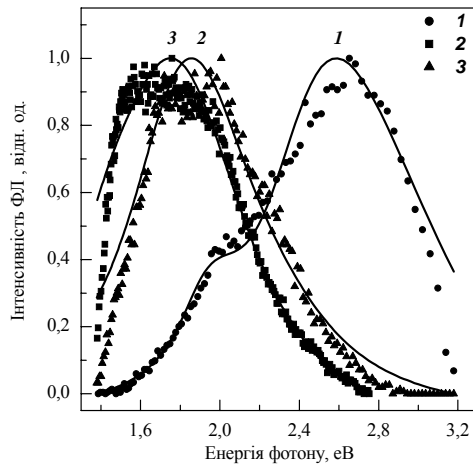


**Рис. 7.** Нестабільність інтенсивності ФЛ у часі при опроміненні азотним лазером плівкових наноструктур  $\text{Ge HK}/\text{GeO}_2$  (1 – нелегованої, 2 – легованої золотом) та нелегованої наноструктури  $\text{Ge HK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (3).

Спектри ФЛ нелегованих плівок систем  $\text{Ge}(\text{Si}) \text{HK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5, кр.1, 2) зміщені у



**Рис. 8.** Розраховані енергії зв'язку екситонів (1 – 4) і екситонних переходів (1' – 4') для систем: 1, 1' –  $\text{Si HK}/\text{SiO}_2$ ; 2, 2' –  $\text{Ge HK}/\text{SiO}_2$ ; 3, 3' –  $\text{Si HK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4, 4' –  $\text{Ge HK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 9.** Спектри фотолумінесценції трьох різних  $\text{GeO}_2$ -плівок (1-3) з НК Ge, одержаних методом імпульсного лазерного осадження. ФЛ реєстрували у першому стробі 250 нс після лазерного імпульсу при  $T=300$  К. Точки – експеримент, суцільні криві – результат теоретичного розрахунку.

високоенергетичну частину спектра, окремі смуги чіткіше виражені для плівок систем  $\text{Ge HK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для прикладу, на рис. 6 продемонстровано кінетику ФЛ плівки  $\text{Si HK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , легованої золотом. Багатомодальність спектра ФЛ плівок з КТ Ge визначається багатомодальним розподілом розмірів НК Ge при високих рівнях інтенсивності опромінення мішені. Топометричні дослідження поверхні плівок методом скануючої АСМ свідчать на користь саме цього припущення.

На рис. 7 представлені результати дослідження стабільності ФЛ у часі (при лазерному збудженні з довжиною хвилі 337 нм) плівкових наноструктур  $\text{Ge HK}/\text{GeO}_2$  і  $\text{Ge HK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . З рис. 7 видно, що при легуванні золотом стабільність ФЛ плівок різко зростає. Найбільшу стабільність ФЛ мають плівки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , отже використання  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в якості бар'єрної

Таблиця 1

Параметри матеріалів, використані при розрахунках екситонних станів в системах Ge НК/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Si НК/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Матеріал	Ефект. маса електрону, $m_e/m_0$	Ефект. маса дірки, $m_h/m_0$	Ширина забороненої зони $E_g$ , eV	Розрив зони провідності $U_c$ , eV	Розрив валентної зони $U_v$ , eV	Діелектрична проникливість $\epsilon$
Ge	0,123	0,33	0,67	2,92	5,21	16
Si	0,25	0,5	1,17	2,8	4,83	11,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1,0	8,8	–	–	9

Таблиця 2

Параметри підгонки для спектрів ФЛ трьох зразків GeO<sub>2</sub> з НК Ge

Зразок	Середній діаметр КТ $\bar{D}$ , нм	Середньо-квадратичний розкид по розмірах КТ $\sigma$ , нм	Параметр квантово-меоскопічного уширення $\Gamma_0$ , eV
1	1,3	0,9	1,79
2	2,9	1,2	1,00
3	2,2	0,5	0,68

Таблиця 3

Параметри підгонки для спектрів ФЛ нелегованих і легованих золотом плівок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з КТ Si і Ge

№ з/п	КТ	Смуга ФЛ		Середній діаметр КТ $\bar{D}$ , нм	Середньо-квадратичний розкид по розмірах КТ $\sigma$ , нм
		в/е	н/е		
1	Si	+		1,6	0,52
2	Ge	+		1,5	0,1
3	Si<Au>	+		1,7	0,13
4			+	2,5	0,76
5	Ge<Au>	+		1,4	0,36
6			+	2,5	0,24

фази для НК Si та Ge надійно забезпечує стабільність фл-властивостей таких плівок.

## V. Результати аналізу екситонних станів і спектру екситонної ФЛ оксидних плівок з КТ Ge і Si

Для розрахунку екситонних спектрів КТ Si і Ge ми скористалися методикою, що була розвинута в роботі [5]. На рис.8 показано розраховані залежності енергії основного екситонного переходу  $E_{x0}$  (кр. 3 і 4) та енергії зв'язку екситону  $E_b$  (кр. 3' і 4') від діаметру D кремнієвих та германієвих КТ в матриці Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для порівняння наведено також розраховані залежності  $E_{x0}(D)$  (кр. 1, 2) і  $E_b(D)$  (кр. 1', 2') для Si і Ge НК в матриці SiO<sub>2</sub>. Використані при розрахунках значення параметрів наведено в таблиці 1.

На рис. 9, як приклад, наведено спектри ФЛ з часовим розділенням для трьох плівок GeO<sub>2</sub> з КТ Ge. Перша плівка (крива 1) одержана при осадженні НК

зі зворотного потоку частинок факелу, тиску аргону 13,5 Па та дозі опромінення c-Ge-мішені 5 Дж/см<sup>2</sup>. Домішки кисню в аргоні при таких малих тисках недостатньо для пасивації ненасичених зв'язків Ge навіть невеликої кількості великих за розмірами НК Ge. Тому спектр ФЛ знаходиться у високоенергетичній області з максимумом при 2,65 eV і малими часами релаксації ФЛ, що не перевищують 150 нс.

Для зміщення спектра ФЛ в більш низькоенергетичну область з максимумом при 1,8 eV та збільшення інтенсивності ФЛ (друга плівка) дозу опромінення мішені збільшили до 20 Дж/см<sup>2</sup>, а тиск аргону – до 100 Па. При цьому спостерігали збільшення розмірів НК. Більші значення тиску аргону забезпечили пасивацію поверхні НК киснем, що міститься в аргоні. Тому основний внесок в ФЛ внесли більші за розмірами НК Ge, відповідно спектр зсунувся в низькоенергетичну область, а часи релаксації ФЛ зросли до 20 мкс (кр.2).

Третю плівку одержано при осадженні з прямого потоку частинок факелу при тиску кисню 6,5 Па і

дозі опромінення  $20 \text{ Дж/см}^2$ . При осадженні з прямого потоку частинок при малих значеннях тиску робочого газу і великих дозах опромінення мішені розподіл НК Ge за розмірами виявляється зсунутим у бік більших НК. Для пасивації НК та спостереження спектра ФЛ у низькоенергетичній області з максимумом при  $1,65 \text{ eV}$  плівку додатково легували золотом. При цьому часи релаксації ФЛ досягали  $6 \text{ мкс}$ .

Параметри моделі, що були одержані при підгонці, наведено в таблиці 2. З рисунка 9 видно, що отримано досить добре узгодження між експериментальними і теоретичними залежностями в широкому спектральному діапазоні енергій випромінювання від  $1,5$  до  $3,2 \text{ eV}$ . Спостерігається кореляція між значеннями середніх розмірів КТ і енергією максимуму спектрів ФЛ. Наведені результати свідчать про те, що при достатньо малих розмірах КТ Ge, як і у випадку КТ Si [5], фотолюмінесценція має екситонний характер, а максимуми смуг ФЛ в них порівняні за енергією. Це виявилось можливим завдяки більш вираженим ефектам розмірного квантування в германії порівняно з кремнієм.

Було проведено узгодження розрахованих спектрів ФЛ з експериментальними в широкому діапазоні енергій і у випадку НК Si і Ge в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -плівці (рис.7). Середні розміри КТ  $\bar{D}$  в розподілах, що формують високо- і низькоенергетичні (в/е, н/е) смуги ФЛ, і дисперсія розмірів КТ  $\sigma$  наведені в таблиці 3. Простежується відповідність між середніми розмірами КТ і енергетичними положеннями максимумів ФЛ. Це свідчить на користь достовірності прийнятої моделі ФЛ.

## Висновки

Таким чином, в даній роботі показано, що умови формування імпульсним лазерним осадженням оксидних плівок з Si і Ge квантовими точками значною мірою впливають на їх структуру і, відповідно, на їх випромінювальні властивості у видимій області спектру при кімнатній температурі. Доведено, що при осадженні фотолюмінесцентних плівок з прямого та зворотного потоків частинок ерозійного факелу в атмосфері кисню та аргону з

тиском в діапазоні  $5 - 100 \text{ Па}$ , густині енергії опромінення мішені ІАГ:Nd<sup>3+</sup> лазером  $5 - 20 \text{ Дж/см}^2$ , при використанні мішеней на основі монокристалічного Si та Ge плівки отримуються двофазними. Вони містять НК Si і Ge з розмірами від одиниць до десятків нанометрів та бар'єрну  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{GeO}_x$  ( $1 < x \leq 2$ ) або  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -фазу. При осадженні зі зворотного потоку частинок на підкладку, що розташована в площині мішені, має місце сепарація НК Si і Ge за розмірами.

Атоми золота, що легують плівки, відіграють роль центрів кристалізації, розміри НК Si і Ge збільшуються. При легуванні має місце трансформація бар'єрної фази  $\text{SiO}_x$  ( $1 < x \leq 2$ ) від слабоокислених молекулярних комплексів до сильноокислених. Легований золотом бар'єрний шар навколо квантових точок Si і Ge має практично стехіометричний склад. Атоми золота насичують обірвані зв'язки кремнію та германію на поверхні НК Si і Ge та в  $\text{SiO}_x$ - і  $\text{GeO}_x$ -фазах, що зменшує густину центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Встановлено, що при використанні мішені з однаковою кількістю Si та Ge (Si+Ge) формується  $\text{SiO}_2$ -матриця, а  $\text{GeO}_2$ -фаза відновлюється до Ge за допомогою Si. При введенні Al в Si(Ge)-мішень, атоми Al інтенсивно зв'язуються з киснем, відбираючи його від Si(Ge), і таким чином формується  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -матриця. Виявлено, що в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -матриці завдяки її стабільності зменшуються порогові розміри НК Si і Ge.

Показано, що спектри ФЛ плівок оксидів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з квантовими точками Ge і Si лежать в діапазоні енергій  $1,4-3,2 \text{ eV}$ , і характеризуються часами релаксації в діапазоні від  $50 \text{ нс}$  до  $20 \text{ мкс}$ . Легування золотом дозволяє отримати спектр ФЛ, що характеризується суттєвою складовою в червоній області. Стабільність ФЛ збільшується при легуванні золотом, найбільшою стабільністю характеризуються  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -плівки.

Робота виконана в рамках спільного міжнародного українсько-російського проекту НАН України та РФФД Російської Федерації 2008-2009 рр.

- [1] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Е.В. Бегун, С.В. Свечников. Получение и фотолюминесценция  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  пленок с Ge квантовыми точками и излучающими локальными центрами (обзор) // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, **41**, сс. 5-45 (2006).
- [2] А.В. Саченко, І.О. Соколовський, Е.Б. Каганович, Е.Г. Манойлов. Аналіз спектрів екситонної фотолюмінесценції плівок з кремнієвими квантовими точками // *УФЖ*, **51** (8), сс. 800-804 (2006).
- [3] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Е.В. Бегун. Фотолюминесценция германиевых квантовых точек, сформированных импульсным лазерным осаждением // *ФТП*, **41** (2), сс. 177-181 (2007).
- [4] П.М. Литвин, О.С. Литвин, І.В. Прокопенко, Е.Б. Каганович, І.М. Кізяк, Е.Г. Манойлов. Структура фотолюмінесцентних плівок нанокристалічного кремнію, одержаних методом імпульсного лазерного осадження // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **1** (2), сс. 601-610 (2004).

- [5] И.М. Купчак, Д.В. Корбутяк, Ю.В. Крюченко, А.В. Саченко, И.О. Соколовский, О.М. Сресели. Характеристики экситонов и экситонная фотолюминесценция структур с кремниевыми квантовыми точками // *ФТП*, **40** (1), сс. 98-107 (2006).

D.V. Korbutyak<sup>1</sup>, Yu.V. Kryuchenko<sup>1</sup>, I.M. Kupchak<sup>1</sup>, E.B. Kaganovich<sup>1</sup>, E.G. Manoilov<sup>1</sup>,  
A.V. Sachenko<sup>1</sup>, O.M. Sreseli<sup>2</sup>

## **Low-Dimensional Silicon and Germanium Structures: Exciton States, Formation Methods and Photoluminescence Properties**

<sup>1</sup> *V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Prospekt Nauky 41, Kyiv 03028, Ukraine; e-mail: div47@isp.kiev.ua*

<sup>2</sup> *Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, ul. Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021, Russia; e-mail: olga.sreseli@mail.ioffe.ru*

An influence of pulse laser deposition conditions on structural and photoluminescence properties of SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide films with Si and Ge nanocrystals has been analyzed. It has been found that due to higher stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-films the threshold sizes of Si and Ge nanocrystals are decreased in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-matrix comparing to SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> matrices. It has been shown that photoluminescence (PL) spectra of oxide films SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Si and Ge quantum dots are lying in the energy range 1.4 – 3.2 eV. The relaxation times of the PL are lying in the range from 50 ns to 20 mcs. PL of the films doped with gold is characterized by a substantially increased contribution of luminescence in the red region of the spectra. Moreover, gold doping increases stability of the PL of the films; the largest PL stability has been found to be realized in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-films. An agreement has been achieved between experimentally measured PL spectra and calculated theoretically on the base of the exciton model of the PL.