

**Е. Б. Горохов¹, К. Н. Астанкова¹, В. А. Володин^{1,2}
А. Ю. Кравцова³, А. В. Латышев^{1,2}**

¹ *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия*

² *Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

³ *Новосибирский государственный технический университет
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия*

gorokhov@isp.nsc.ru

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ ПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ *

Пленки пористого германия получали путем селективного удаления матрицы GeO_2 из гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ в деионизованной воде или HF . На основе данных ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) было сделано предположение, что после травления гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ формируется устойчивый каркас скелетного типа из слипшихся Ge наночастиц. В сформированных пленках пористого германия размеры Ge нанокристаллов уменьшались за счет окисления на воздухе и проявлялся эффект резонансного КРС. Резонансное КРС сопровождалось возникновением фотолюминесценции (ФЛ) (полосы в диапазоне 2,1–2,5 и 1,5–1,7 эВ) при возбуждении лазером с энергией кванта 2,6 эВ при комнатной температуре. Сигналы ФЛ в диапазоне 2,1–2,5 эВ можно объяснить высокоэнергетическими переходами в Ge нанокристаллах.

Ключевые слова: пористый германий, резонансное комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция.

Слои пористого кремния (Si) и германия (Ge) привлекают большой интерес со стороны исследователей, так как демонстрируют видимую фотолюминесценцию (ФЛ) при комнатной температуре благодаря уникальным структурным и оптическим свойствам [1]. Кроме того, пористые Si и Ge – биологически инертные материалы, что открывает перспективы их применения в биомедицине для доставки лекарств и фотодинамической терапии.

В работе изучаются гетерослои, состоящие из стекловидной матрицы GeO_2 с внедренными в нее нанокластерами (НК) Ge. Гетерослои $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ получали путем

химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении в проточном реакторе на различных подложках [2]. Затем гетерослои $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ подвергались структурно-химической модификации – вытравливанию матрицы GeO_2 в деионизованной воде или плавиковой кислоте (HF). При этом освободившиеся Ge-НК агломерируют, формируя на подложке высокопористое покрытие. Простота синтеза слоев пористого Ge и возможность нанесения их на разные материалы являются преимуществами предлагаемой технологии. Пленки пористого германия на подложках Si и Ge получали путем травления гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-07-00975.

Авторы статьи благодарны аспиранту ИФП СО РАН Г. К. Кривякину за исследование пленок пористого Ge методом фотолюминесценции.

(толщиной 350–450 нм) в течение 30 секунд в HF и исследовали с применением ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ). Спектры ИК-поглощения снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре ФТ-801 при спектральном разрешении 4 см^{-1} . КРС-спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния с помощью спектрофотометра T64000 Horiba Yubin Yvon с микроприставкой. Для возбуждения КРС использовалась линия $514,5\text{ нм}$ ($2,4\text{ эВ}$) Ar^+ -лазера. Спектральное разрешение было не хуже чем $1,5\text{ см}^{-1}$. Для возбуждения ФЛ применяли твердотельный лазер ($\lambda = 473\text{ нм}$), а спектры регистрировали с применением спектрометра СДЛ-1 с ФЭУ-79 в качестве приемника.

В ИК-спектре гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ на Ge подложке до травления присутствуют полосы поглощения на валентных (880 см^{-1}) и деформационных колебаниях (560 см^{-1}) решетки аморфного GeO_2 (рис. 1). После травления эти полосы исчезают, указывая на полное удаление матрицы GeO_2 из гетерослоя.

В спектре КРС для гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ на Si подложке присутствует полоса в области 300 см^{-1} , характерная для рассеяния света на оптических фононах в нанокристаллах Ge (рис. 2, спектр 2). Как известно, положение пика КРС на оптических фононах зависит от размера нанокристаллов, и его можно определять, используя метод свертки эффективной плотности состояний [2]. Чем больше пик КРС сдвинут в сторону меньших волновых чисел по сравнению с пиком КРС на объемном германии ($301,5\text{ см}^{-1}$, рис. 2, спектр 1), тем меньше их размер. Используя данный подход, можно оценить, что в нашем случае средний размер Ge нанокристаллов в гетерослоях составлял 6–7 нм. После вытравливания матрицы GeO_2 из гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ положение пика КРС смещается в сторону меньших частот, а интенсивность пика увеличивается в 2 раза (рис. 2, спектр 3). Первое, вероятно, связано с уменьшением размеров нанокристаллов Ge до 4–5 нм за счет окисления на воздухе. Рост интенсивности пика может быть обусловлен проявлением эффектов резонансного КРС [3]. Если энергия поглощаемого ($2,4\text{ эВ}$) либо испускаемого фотона совпадает с энергией реального электронного перехода в нанокристалле Ge, то возник-

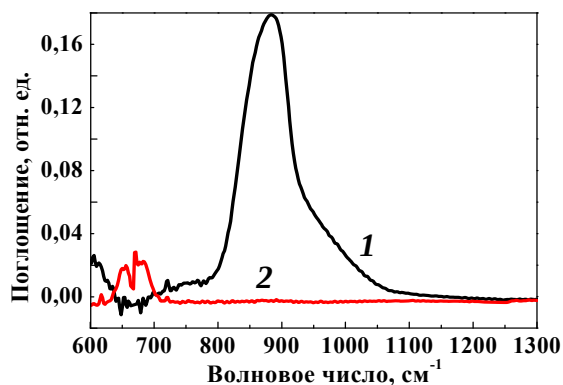


Рис. 1. ИК-спектры поглощения гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ на Ge подложке до (1) и после (2) удаления матрицы GeO_2

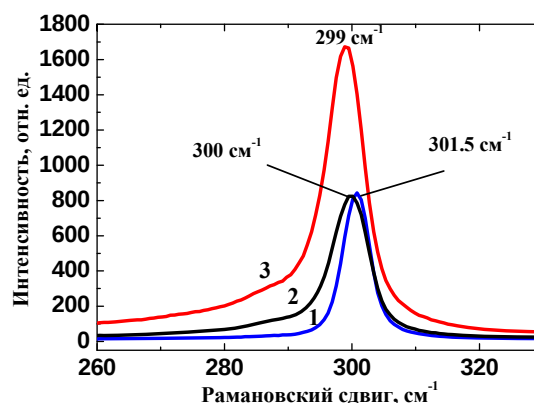


Рис. 2. Спектры КРС: 1 – объемного Ge; 2 – гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ на Si подложке; 3 – слоя пористого Ge на Si подложке (энергия возбуждающего фотона $2,4\text{ эВ}$)

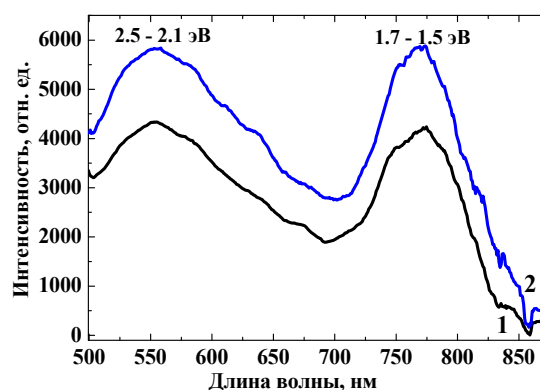


Рис. 3. Спектры ФЛ, возбужденные излучением лазера с энергией фотона $2,6\text{ эВ}$ в слое пористого Ge на различных участках при комнатной температуре (кривые нормированы на спектральную чувствительность детектора)

кает соответственно входной либо выходной резонанс. Резонансное усиление интенсивности КРС в Ge нанокристаллах можно связать с наличием в них электронных состояний с энергией прямого оптического перехода около 2,4 эВ. Резонансное КРС сопровождалось возникновением фотолюминесценции (полосы в диапазоне 2,1–2,5 и 1,5–1,7 эВ) в слоях пористого кристаллического Ge при возбуждении лазером с энергией кванта 2,6 эВ при комнатной температуре (рис. 3). Если предположить, что сигналы ФЛ, наблюдаемые в диапазоне 2,1–2,5 эВ, связаны с рекомбинацией электрон-дырочных пар на основных уровнях в Ge нанокристаллах, то их размеры должны составлять 2–3 нм (согласно теоретическим расчетам [4]). Это не соответствует размерам Ge-НК в наших пленках. Максимум ФЛ для Ge нанокристаллов размером 4–5 нм должен находиться в ИК-диапазоне (1,3–1,4 эВ). К сожалению, красная граница чувствительности фотоэлектронного умножителя не позволяла зарегистрировать сигналы в этом диапазоне. Наблюдаемая в нашей работе желто-зеленая ФЛ для пористых слоев Ge согласуется с данными, приведенными в работах [3; 5], и может быть интерпретирована следующим образом. Энергия прямых оптических переходов в объемном германии между L-долинами для электронов и дырок начинается с 2,1 эВ (переход $L_6-L_{4,5}$). В нанокристаллах нет долин, а есть дискретные локализованные состояния. По-видимому, верхние состояния для дырок имеют такую же симметрию волновой функции, что и состояния Г-долины для дырок в объемном Ge, а нижние состояния для электронов имеют такую же симметрию волновой функции, что и состояния L-долины для электронов в объемном Ge. Поэтому переходы между нижним состоянием для электронов и верхним состоянием для дырок в НК Ge запрещены по симметрии. Сигналы ФЛ в диапазоне 2,1–2,5 эВ можно объяснить квазипрямыми высокоэнергетическими переходами в «свернутых» L-долинах в Ge нанокристаллах. ФЛ в красной области (1,5–1,7 эВ) может быть связана с наличием поверхностных состояний на границе Ge-НК / естественный окисел GeO_x либо дефектов внутри Ge нанокристалла.

На основе данных ИК-спектроскопии и КРС-спектроскопии можно сделать вывод, что после травления гетерослоев $GeO_2<Ge-$

НК> формируется устойчивый каркас скелетного типа из агломерировавшихся Ge нанокристаллов. Такая структурная модификация гетерослоев $GeO_2<Ge-НК>$ радикально преобразует их электронную и фононную подсистемы, способствуя возникновению различных эффектов: уменьшению размеров Ge-НК, резонансному КРС, фотолюминесценции в видимой области.

Список литературы

1. Jing C., Zhang C., Zang X., Zhou W., Bai W., Lin T., Chu J. Fabrication and characteristics of porous germanium films // Sci. Technol. Adv. Mater. 2009. Vol. 10. P. 065001
2. Volodin V. A., Marin D. V., Sachkov V. A., Gorokhov E. B., Rinnet H., Vergnat M. Applying an improved phonon confinement model to the analysis of Raman spectra // ЖЭТФ. 2014. Т. 145, вып. 1. С. 77–83
3. Володин В. А., Ефремов М. Д., Никуфоров А. И., Орехов Д. А., Пчеляков О. П., Ульянов В. В. Резонансное комбинационное рассеяние света в nanoостровках Ge, сформированных на подложках Si(111), покрытой ультратонким слоем SiO_2 // ФТП. 2003. Т. 37, вып. 10. С. 1220–1224.
4. Niquet Y. M., Allan G., Delerue C., Lannoo M. Quantum confinement in germanium nanocrystals // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. P. 1182–1184.
5. Volodin V. A., Gorokhov E. B., Marin D. V., Rinnert H., Miska P., Vergnat M. Quasi-direct optical transitions in Ge nanocrystals embedded in GeO_2 matrix // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89, вып. 2. С. 84–88.

E. B. Gorokhov¹, **K. N. Astankova**¹, **V. A. Volodin**^{1,2}
A. Yu. Kravtsova³, **A. V. Latyshev**^{1,2}

¹ *Institute of Semiconductor Physics SB RAS
13 Academician Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

² *Novosibirsk State University
2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

³ *Novosibirsk State Technical University
20 K. Marx Ave., Novosibirsk, 630073, Russian Federation*

gorokhov@isp.nsc.ru

POROUS Ge LAYER FORMATION AND THEIR STUDY BY OPTICAL METHODS

Porous germanium films were produced by selective removal of the GeO₂ matrix from the GeO₂<Ge–NCs> heterolayer in deionized water or HF. On the basis of Raman and infrared spectroscopy data it was supposed that a stable skeletal framework from agglomerated Ge nanoparticles (amorphous or crystalline) was formed after the selective etching of GeO₂<Ge–NCs> heterolayers. In the porous germanium films formed the sizes of the Ge nanocrystals were decreased due to oxidation in air and resonance Raman scattering appeared. Resonance Raman scattering was accompanied by photoluminescence (PL) (bands in the range of 2.1–2.5 eV and 1.5–1.7 eV) excited by a laser with quantum energy of 2.6 eV at room temperature. PL signals in the range of 2.1–2.5 eV can be explained by high-energy transitions in Ge nanocrystals.

Keywords: porous germanium, resonance Raman scattering, photoluminescence.

For citation:

Gorokhov E. B., Astankova K. N., Volodin V. A., Kravtsova A. Yu., Latyshev A. V. Porous Ge Layer Formation and Their Study by Optical Methods. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 78–81. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-78-81