

На правах рукописи

**Марин Денис Викторович**

**Оптические свойства нанокристаллов германия в плёнках оксида германия**

01.04.10 “Физика полупроводников”

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Новосибирск 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

Володин Владимир Алексеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Гриняев Сергей Николаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Национального исследовательского Томского политехнического университета, доцент

Ершов Алексей Валентинович, кандидат физико-математических наук, доцент Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «18» марта 2014 года в 15 часов

на заседании диссертационного совета Д003.037.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 13

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор физико-математических наук

Погосов Артур Григорьевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Интерес к полупроводниковым нанокристаллам (НК) и аморфным нанокластерам в диэлектрических плёнках обусловлен перспективами их использования в оптоэлектронных приборах и устройствах энергонезависимой памяти [1]. Вследствие размерного квантования носителей заряда, электронные и оптические свойства нанокластеров зависят от их размеров [2-4]. Полупроводниковые НК в широкозонной матрице диэлектрика являются квантовыми точками (КТ), это приводит к появлению в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) одиночных НК кремния узких пиков [5]. В НК германия квантоворазмерный эффект должен проявляться ярче, чем в НК кремния, так как радиус экситона в германии в несколько раз больше чем в кремнии. Энергии рекомбинации экситонов в НК германия и кремния становятся равными при размерах НК 2.3 нм. В зависимости от размеров НК германия, теоретически возможно получить излучение от инфракрасного (ИК) до ультрафиолетового (УФ) диапазона. К началу данной работы были хорошо изучены НК германия в матрице  $\text{SiO}_2$  [6, 7]. Менее изученная гетеросистема НК германия в матрице  $\text{GeO}_2$  имеет ряд преимуществ. Запрещённая зона диоксида германия (5.5 эВ) гораздо меньше, чем у диоксида кремния (9.5 эВ), значит, инжекция носителей заряда в него более эффективна, что важно для оптоэлектронных приложений. Температура формирования НК германия в  $\text{GeO}_2$  существенно ниже, чем в  $\text{SiO}_2$  что важно в технологическом аспекте. Диэлектрическая проницаемость диоксида германия выше, чем у диоксида кремния, что предпочтительнее для использования в устройствах энергонезависимой памяти. К началу данной работы, квантоворазмерный эффект в НК германия в матрице оксида германия был мало изучен [8, 9]. Важно исследовать влияние квантоворазмерного эффекта не только на сдвиг максимума ФЛ, но и на сдвиг края фундаментального поглощения и на оптические константы данной гетеросистемы в оптическом диапазоне. Для этого необходимо было разработать подходы, основанные на спектральной эллипсометрии, позволяющие определять оптические константы с большей точностью. Необходимо было также разработать модель для вычисления эффективных оптических констант гетеросистемы  $\text{Ge}/\text{GeO}_2$ . Наиболее адекватной в данном случае является модель Бруггемана [10], однако к началу работы не проводился анализ вклада квантоворазмерного эффекта на эффективные оптические константы  $\text{Ge}/\text{GeO}_2$ . Из изложенного выше следует, что исследование НК и аморфных нанокластеров германия в плёнках оксида германия является актуальной задачей.

**Целью** данной работы являлось определение вклада квантоворазмерного эффекта в оптические свойства плёнок оксида германия содержащих НК или аморфные нанокластеры германия. Для решения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Оптимизация процессов формирования в плёнках оксида германия НК и аморфных нанокластеров германия заданного размера минимизируя их дисперсию по размерам;
2. Уточнение модели определения размеров НК Ge из анализа комбинационного рассеяния света;
3. Исследование плёнок оксида германия без нанокластеров германия и содержащих НК или аморфные нанокластеры германия, с применением ФЛ, анализ температурной зависимости ФЛ;
4. Определение оптических констант плёнок оксида германия без нанокластеров германия и содержащих НК или аморфные нанокластеры германия, развитие подходов для моделирования эффективных оптических констант гетеросистемы - НК Ge в GeO<sub>2</sub>.

#### **Новизна работы**

1. Обнаружен коротковолновый сдвиг максимума ФЛ при уменьшении размеров НК германия в матрице GeO<sub>2</sub>.
2. Обнаружен длинноволновый сдвиг края фундаментального поглощения при декомпозиции плёнок монооксида германия на нанокластеры германия и диоксид германия.
3. Определены оптические константы плёнок твёрдого монооксида германия и гетеросистемы НК Ge в GeO<sub>2</sub> в диапазоне от 250 нм до 900 нм.

#### **Практическая значимость работы**

1. Развита методика неразрушающего экспрессного контроля декомпозиции плёнок монооксида германия на нанокластеры германия и диоксид германия из анализа данных эллипсометрии.
2. Показано, что многослойные гетероструктуры GeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> можно использовать в качестве интерференционных фильтров.

#### **Научные положения, выносимые на защиту**

1. Коротковолновый сдвиг максимума ФЛ в плёнках диоксида германия содержащих НК германия обусловлен квантоворазмерным эффектом и описывается в рамках подхода эффективных масс при размерах НК германия с размерами более 2 нм.
2. В НК германия с размерами больше 4 нм нижние по энергии оптические переходы являются запрещёнными (квази-непрямыми), в их спектрах ФЛ проявляются разрешённые (квази-прямые) переходы с большими энергиями.
3. Спектральная зависимость оптических констант гетеросистемы НК Ge в GeO<sub>2</sub> адекватно описывается моделью Бруггемана с учётом квантоворазмерного эффекта.

**Апробация работы:** Основные результаты работы докладывались на конференциях: Nanostructures: Physics and Technology (2004, 2006, 2007, 2008, 2010, 2011, 2013 гг.); РКФП (2003, 2005 и 2007 гг.); International Conference “Micro- and nanoelectronics – 2005”; Физика Твёрдого Тела - 2005, Минск; на молодежных конференциях.

**Публикации:** Результаты работы изложены в 10 статьях в реферируемых журналах. Согласно Web of Science публикации процитированы более 100 раз.

**Личный вклад автора** заключается в обсуждении целей и постановке задач, выборе методов их решения, обработке и интерпретации результатов и их анализе. Измерения оптических свойств плёнок (за исключением температурных зависимостей ФЛ) были проведены автором лично. Автор разработал компьютерные модели для анализа данных эллипсометрии и температурных зависимостей ФЛ.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов. Работа содержит 155 страниц, 1 таблицу, 52 рисунка и 134 ссылки цитируемой литературы.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** сформулированы цели и основные задачи работы, обоснована актуальность исследований, изложены их новизна и практическая значимость, защищаемые положения.

**Глава 1. Оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов в диэлектрических плёнках.** Данная глава является обзорной. Рассмотрены основные способы создания таких плёнок: ионная имплантация и последующий отжиг; сораспыление (термическое, лазерное, магнетронное, электронными либо ионными пучками) и осаждение; химическое осаждение из газовой фазы, плазмохимическое осаждение из газовой фазы. Обсуждены способы создания многослойных структур, содержащих полупроводниковые НК. Проанализированы литературные данные по оптическим свойствам диэлектрических плёнок с полупроводниковыми НК и нанокластерами. Квантоворазмерный эффект приводит к изменению энергетического спектра электронов. Это приводит к сдвигу края фундаментального поглощения, что впервые было обнаружено более 30 лет назад советскими физиками для НК CuCl [2]. Позднее, данный эффект был обнаружен для НК кремния [3] и германия [11]. Локализация носителей заряда в нанокластерах приводит к зависимости энергии излучательных переходов от их размеров. Маеда [6] с соавторами обнаружили коротковолновый сдвиг максимума ФЛ при уменьшении средних размеров НК Ge в SiO<sub>2</sub> с 14 до 4 нм. В дальнейшем Такеока с соавторами [7] уточнили результаты по зависимости положения максимума ФЛ от размеров НК Ge, некоторые сигналы ФЛ они отнесли не к излучательной рекомбинации экситонов в НК Ge, а к дефектам в окружающей матрице SiO<sub>2</sub>. Вопрос о происхождении ФЛ в диэлектрических плёнках содержащих полупроводниковые нанокластеры остаётся предметом дискуссий. Большинство аргументов говорят в пользу того, что ФЛ в ИК и видимом диапазоне относится к излучательной рекомбинации экситонов в НК Ge, а ФЛ в УФ диапазоне обусловлена дефектами (димерами германия). Была создана оптоэлектронная пара светодиод-фотодиод на базе плёнок SiO<sub>2</sub> содержащих менее 3% избыточной концентрации германия, введённого ионной имплантацией [12]. Проведен анализ механизмов рекомбинации экситонов в нанокластерах непрямозонных

полупроводников. Вследствие соотношения неопределенности Гейзенберга, смягчение закона сохранения импульса в НК ведет к увеличению вероятности излучательной рекомбинации [13].

Проанализированы преимущества гетероструктуры германий / оксид германия. Это:

1) Низкие температуры получения. Плёнки монооксида германия можно осаждать при низкой (даже комнатной) температуре. При этом можно использовать различные подложки – кремний, германий, стекло, сапфир. Температура декомпозиции монооксида германия (распада на диоксид германия и кластеры германия) составляет около 400 °С. Кристаллизация кластеров германия и образование НК германия идёт при температуре от 550 °С – это гораздо ниже, чем температура, необходимая для формирования НК кремния в плёнках диоксида кремния, где требуются температуры 1000 °С и выше.

2) Германий / оксид германия является гетероструктурой первого рода, яма для электронов в германии составляет 1.5 эВ, а для дырок 3.4 эВ. Таким образом, электроны и дырки не разделены пространственно, что является преимуществом как для оптоэлектронного применения, так и для создания устройств энергонезависимой памяти.

3) Существует много возможностей управления структурой электронных уровней («band gap engineering») в гетеросистеме квантовые точки Ge в диэлектрической матрице GeO<sub>2</sub>, такие как вариация размеров НК, вариация состава матрицы.

**Глава 2. Экспериментальные методики.** Для приготовления исследуемых структур применялись три метода: 1) осаждение из газовой фазы паров монооксида германия; 2) испарение мишеней оксида германия электронным пучком и осаждение на холодную подложку; 3) окисление германия. Второй способ позволил получить многослойные структуры GeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> с использованием попеременного распыления двух мишеней. Образцы подвергались термическим и импульсным лазерным отжигам. Известно, что монооксид германия в твёрдой фазе неустойчив, при повышении температуры идёт реакция:



Для контроля параметров структур и для исследования их оптических свойств применялась методика эллипсометрии. Для исследования профилей толщин и оптических констант плёнок использовались сканирующий эллипсометр высокого пространственного разрешения ЛЭФ-801 «Микроскан» и быстродействующий спектральный эллипсометр АСЭБ-5. Спектральный диапазон составляет от 250 до 900 нм, спектральное разрешение составляет 2 нм, размер пятна 3 мм. Оптическая схема позволяет делать измерения при углах падения от 45 до 70 градусов. Для измерения спектров поглощения света применялась установка на базе спектрометра СФ-20. Спектры ФЛ измерялись на установках на базе СДЛ-1 (приёмник одноканальный – ФЭУ-79) и на базе одинарного монохроматора с многоканальным приёмником (кремниевая ПЗС-матрица).

Основными методами исследования структуры нанокластеров были спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК-спектроскопия. Спектры ИК поглощения регистрировали на Фурье-спектрометрах Perkin-Elmer 2000 и FT-801. Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовались линии  $Ar^+$  лазера. Использовались спектрометры ДФС-52 и Т64000 (Horiba Jobin Yvon) с приставкой для микроскопических исследований КРС, условия записи спектров были оптимизированы так, чтобы не происходило заметного нагрева образца под пучком лазера. Применялись также прямые методики - электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия.

**Глава 3. Оптические свойства плёнок  $GeO_x$ , содержащих нанокластеры германия.** Для того, чтобы исследовать проявление квантоворазмерного эффекта на оптические свойства необходимо было создать набор образцов с максимально возможной вариацией размеров НК. Используя различные способы приготовления гетероструктур  $Ge:GeO_2$  (§2.1) удалось получить образцы с размерами НК от  $\sim 10$  нм до  $\sim 1.5$  нм. В экспериментах были использованы гетероструктуры  $Ge:GeO_2$  полученные как с применением декомпозиции термодинамически неустойчивого твердофазного монооксида германия (в соответствии с реакцией 1), так и аномально толстые естественные окислы германия химического состава  $GeO_x(H_2O)$ , полученные при каталитически ускоренном окислении германия. Плёнки аномально толстых естественных окислов германия содержали НК германия очень малых размеров. В данном случае для возбуждения ФЛ использовался импульсный  $N_2$  лазер ( $\lambda=337$  нм), спектры регистрировали с применением спектрометра СДЛ-1. Для образцов, выращенных на прозрачных подложках (сапфир) регистрировали спектры пропускания, используя спектрометр СФ-20 в двух-лучевой схеме. Для образцов, выращенных на непрозрачных подложках (германий и кремний) были измерены спектры эллипсометрических параметров образцов в диапазоне  $\lambda=260-650$  нм.

На рисунке 1 приведены спектры ФЛ образцов содержащих НК Ge различных размеров. Виден коротковолновый сдвиг максимума сигнала ФЛ при уменьшении размеров НК, при этом интенсивность ФЛ возрастала.

Из анализа спектра пропускания образцов с учетом интерференции света в структуре, было получено значение края поглощения, которое хорошо соответствовало положению пика ФЛ [A1]. Край поглощения ( $\approx 1.8$  эВ) сильно сдвинут от значения запрещённой зоны для германия (0.67 эВ). Возникновение интенсивной ФЛ при комнатной температуре и коротковолновый сдвиг максимума ФЛ спектра (рис. 1) может быть обусловлен квантоворазмерными эффектами в НК германия. Большая ширина и асимметрия пиков, по-видимому, связана с дисперсией НК по размерам. Их размеры были определены как из спектров КРС (§3.2), так и по данным электронной микроскопии. От используемого в качестве подложек сапфира, германия и кремния ФЛ в данном

диапазоне не наблюдалось. Аргументом в пользу того, что наблюдаемые от исследуемых плёнок сигналы ФЛ связаны с присутствием НК германия, а не связаны с дефектами в GeO<sub>2</sub>, является следующий экспериментальный факт. Были исследованы плёнки GeO<sub>2</sub>, выращенные термическим окислением монокристаллического германия. Данные плёнки не содержали НК германия. Сигнала ФЛ от этих плёнок не было обнаружено.

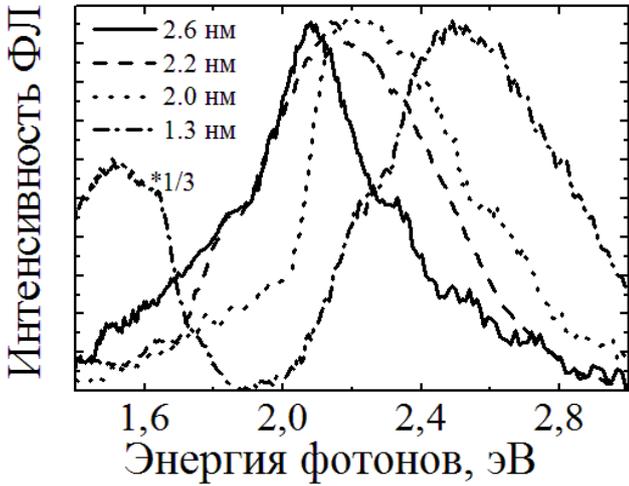


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции плёнок GeO<sub>2</sub> с НК германия из серии А и С. Интенсивность нормирована для удобства восприятия.

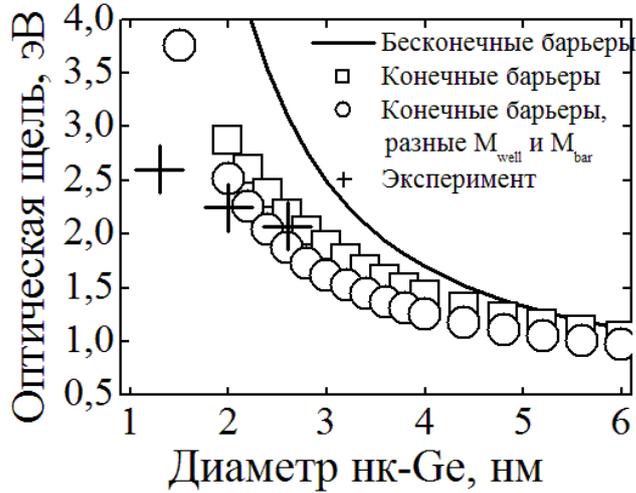


Рис. 2. Рассчитанные значения оптической щели в НК германия (Ge-NC) шарообразной формы, окруженных GeO<sub>2</sub>, с учетом конечности барьеров и разрыва масс. Приведены также экспериментальные данные.

Были проведены расчеты энергетических уровней локализованных состояний для электронов и дырок в НК германия. Максимум валентной зоны германия находится в Г-точке. Эффективная масса тяжелых дырок  $m_{hh}$  в германии составляет  $0.33m_0$ , масса легких дырок  $m_{lh}$  составляет  $0.042m_0$ . Минимум зоны проводимости лежит вдоль направления (111)  $m_{e\perp}=0.082m_0$ ,  $m_{e\parallel}=1.58m_0$ , где  $m_0$  – масса электрона. Задача нахождения уровней в случае сферически симметричной ямы радиуса  $r_0$  с барьером высоты  $U_0$  решена следующим образом [14]. Разделение переменных в этом случае приводит к уравнению следующего вида для радиальной волновой функции:

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

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 конечное решение представляется в виде:

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

Будучи локализованными, состояния с волновыми векторами как вдоль, так и поперек направления (111) будут «перемешаны», поэтому, 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  $m_{hh}=0.33$ . Тогда, если энергию измерять в электрон-вольтах, а радиус ямы в нанометрах, то, энергия оптического перехода  $E_{tr}$  будет следующей:

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

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):

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

Соответствующие уравнения были решены численно, как без учета различия масс для электронов и дырок внутри ямы и в барьере, так и с учетом этого различия. Массы электронов и дырок в  $GeO_2$  неизвестны, но, считая  $GeO_2$  широкозонным материалом, мы предположили, что массы носителей заряда близки к массе свободного электрона.

Результаты расчетов представлены на рисунке 2. Видно, что в случае учета конечности барьеров для электронов и дырок, рассчитанная энергия оптического перехода для НК германия с диаметром 2.6 нм совпадает с положением пика ФЛ. На рисунке 2 приведены также экспериментальные данные для образцов, в которых средний размер НК составлял 2 и 1.3 нм. Для этих образцов видно заметное отклонение экспериментальных и рассчитанных данных. По-видимому, для НК германия столь малых размеров, подход эффективной массы уже не справедлив. Итак, в плёнках  $GeO_2$ , содержащих НК германия, был обнаружен сигнал ФЛ при комнатной температуре. Впервые обнаружен сдвиг максимума ФЛ при уменьшении размеров НК германия в диоксиде германия (квантоворазмерный эффект) [A2, A3].

Колебательный спектр НК отличается от колебательного спектра объемного материала и определяется составом, размерами, формой, механическими напряжениями. Для определения их размеров пользуются моделью, которая в англоязычной литературе называется phonon confinement model (PCM), в русскоязычной – модель локализации фононов [15]. Сдвиг и уширение пика КРС от оптических фононов в НК обусловлен ослаблением закона сохранения квазиимпульса, вследствие увеличения неопределенности по импульсу. Модель совершенствуется до настоящего времени, обсуждается вопрос о зависимости рассчитанных спектров КРС от функции описывающей степень локализации фононов, то есть от «огибающей» функции амплитуд смещения атомов в НК. В качестве такой функции для НК шарообразной формы предлагаются спадающие от радиуса функции: 1) функция Гаусса; 2) спадающая экспонента; 3) функция  $f \sim \frac{\sin(2\pi r / L)}{r}$ , если  $r \leq L/2$ , и  $f = 0$ , если  $r > L/2$ , где  $L$  – диаметр НК. В работе [16] для НК кремния впервые в модели PCM была учтена дисперсия фононов по направлению квазиимпульса,

наличие поперечных и продольных мод, а дисперсия фононов была рассчитана в модели Китинга. Ранее модель РСМ применялась для германия, но без учёта вышеперечисленных факторов. Если применить усовершенствованную модель, спектр КРС вычисляется по формуле:

$$I(\omega) \approx \sum_{i=1}^6 \int_0^{q_{\max}} \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{8}\right) \frac{n \omega_i'(q) + 1}{\omega_i'(q) \cdot (\omega - \omega_i'(q) \pm c/2)} q^2 dq \quad (6)$$

Здесь дисперсия всех фононных ветвей  $\omega_i'(q)$  вычисляется в модели валентных сил Китинга. Огибающая функция для локализованных фононов затухает от радиуса по закону  $W(r, L) = \exp(-4r^2/L^2)$ . Частота фононов измеряется в обратных сантиметрах, а волновое число меняется от 0 до  $q_{\max}$  (край зоны Бриллюэна). В выражении (6) учтено, что у кристаллов с решёткой типа алмаза имеется шесть ветвей дисперсии ( $i$ - номер ветви). Для высокосимметричных направлений необходимо учесть, что поперечные ветви двукратно вырождены. Учтено также, что элемент фазового объема пропорционален  $q^2 dq$ , зона Бриллюэна при этом аппроксимируется сферой. В работе [A4] были вычислены дисперсии фононов в различных направлениях. Полученные выражения подставлялись в формулу (6), и спектр КРС рассчитывался как сумма трех интегралов каждый со своим весом. Так как в кристалле с решеткой типа алмаза имеется 6 физически эквивалентных направлений типа [100], вклад фононов с дисперсией вдоль данного направления брался с весом 6. По той же причине вклад фононов с дисперсией вдоль направления [111] брался с весом 8, а вдоль [110] с весом 12. Расчеты выполнялись с учетом дисперсии фононов в модели Китинга по 3-м главным направлениям в германии. На рисунках 3 и 4 приведены обобщенные результаты моделирования в сравнении с экспериментальными результатами. На рисунке 3 представлена разница между положением пиков КРС от НК германия и монокристаллического германия. Как видно, результаты расчетов в улучшенной модели [A13] хорошо совпадают с экспериментальными данными, но отличаются от результатов моделирования представленных в работе [17]. Результаты расчетов по улучшенной модели вполне адекватны до размеров вплоть до  $\approx 1.3$  нм. Размеры НК определялись из данных ВРЭМ. На рисунке 4 показана зависимость ширины пика КРС от размеров НК – результаты расчета в улучшенной модели и экспериментальные данные. Отличие экспериментальных спектров от рассчитанных, в частности большая, чем у расчетного спектра ширина, может быть обусловлена дисперсией по размерам.

Задача нахождения эффективной диэлектрической проницаемости среды, состоящей из компонент с различной диэлектрической проницаемостью занимала исследователей с конца позапрошлого века. Для вычисления эффективной диэлектрической проницаемости композитных гетероструктур, состоящих из смеси компонент с различными диэлектрическими проницаемостями наиболее адекватна модель Бруггемана [10]. Если известны объёмные доли

компонент, эффективная диэлектрическая проницаемость их неупорядоченной смеси вычисляется по довольно простой формуле. В работе Тана с коллегами [18] использовался именно такой подход применительно к системе НК кремния в матрице  $\text{SiO}_2$ .

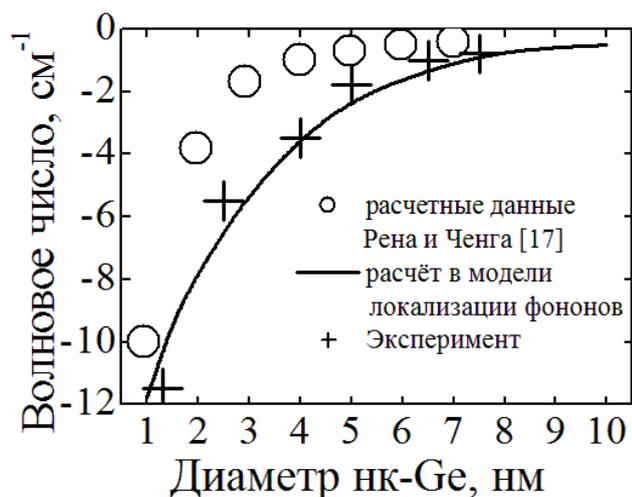


Рис. 3. Сдвиг положения пика КРС от оптических фононов, локализованных в нанокристаллах германия различного размера. Кружки - расчетные данные Рена и Ченга [17]; прямая - расчёт в модели локализации фононов (дисперсия в модели Китинга, учет угловой дисперсии); кресты - данные эксперимента.

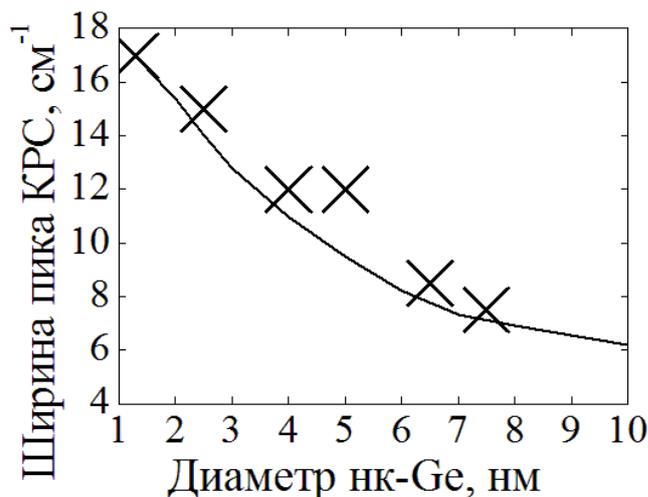


Рис. 4. Ширина пика КРС от оптических фононов, локализованных в НК германия различного размера. Прямая - рассчитанные данные; кресты - данные эксперимента.

Были приготовлены плёнки содержащие аморфные нанокластеры и НК германия. Измерение эллипсометрических углов ( $\Psi$  и  $\Delta$ ) проводилось вдоль одной линии образца на сканирующем эллипсометре, источником излучения являлся He-Ne лазер ( $\lambda=632.8$  нм). Решалась обратная задача эллипсометрии (в приближении однородной по толщине плёнки) и в каждой точке, из измеренных эллипсометрических углов находились толщина плёнки -  $d$ , показатель преломления -  $n$ , и коэффициент экстинкции (показатель поглощения)  $k$ . Формально решение обратной задачи в каждой точке осуществлялось независимо от соседних, но выбор решения производился с учетом монотонности изменения толщины и гладкости показателей преломления и поглощения. В связи с этим, точность решения обратной задачи, по сравнению с решением в одной точке, существенно возрастает (преимущество многотолщинных измерений). Ещё одной особенностью являлось то, что при измерении вдоль линии образца обязательно измерялась область с малой толщиной, меньше периода. Данный подход плюс монотонность изменения толщины позволило однозначно определить период решения. Измерения были проведены также на различных углах падения лазерного луча на образец, и решение обратной задачи для каждого угла отдельно привело к практически одинаковому результату. Спектральные зависимости эллипсометрических углов, измеренные в диапазоне 250-900 нм, снимались вдоль той же линии образца. Тем самым, была получена матрица экспериментальных данных, в которой номер строки отвечал за длину волны, а номер столбца за положение на образце, при этом элементом матрицы являлась пара чисел,  $\Psi$  и  $\Delta$ . Выбирая из данной матрицы строку и решая обратную задачу, так как это описано ранее, мы

получаем зависимость толщины и оптических характеристик от точки на образце при одной длине волны. Сделав такие решения для нескольких длин волн, мы определяем профиль толщины. Это сужает область решений обратной задачи. В итоге мы получаем две матрицы решений, в которых номера строк отвечают за длину волны, а номера столбцов за положение на образце, но при этом элементами первой матрицы являются тройки чисел: толщина, показатель преломления и показатель поглощения, а элементами второй  $\Psi$  и  $\Delta$ .

Показатели преломления и поглощения были также рассчитаны из упомянутой выше модели Бруггемана. Она заключается в том, что эффективную диэлектрическую проницаемость среды можно вычислить из следующего уравнения [10]:

$$f_{nc} \frac{\varepsilon_{nc} - \varepsilon}{\varepsilon_{nc} + 2\varepsilon} + f_d \frac{\varepsilon_d - \varepsilon}{\varepsilon_d + 2\varepsilon} = 0 \quad (7)$$

где в нашем случае  $\varepsilon_{nc}$ ,  $\varepsilon_d$ ,  $\varepsilon$  диэлектрические константы нанокластера, диэлектрика, и плёнки соответственно,  $f_{nc}$ ,  $f_d$  объёмные доли нанокластеров и диэлектрика соответственно. Как уже упоминалось, в нашем случае молярное соотношение германия и диоксида германия известно и составляет один к одному. Исходя из плотности этих материалов,  $f_{nc}$  составляет величину 0.307, а  $f_d$  - 0.693. Если взять значения  $\varepsilon_{nc}$  и  $\varepsilon_d$  для объёмных материалов, то из уравнения 7 можно получить реальную и комплексную части  $\varepsilon$  и вычислить показатели преломления и поглощения -  $n$  и  $k$ . Так как экспериментальные данные регистрировались в части плёнки, содержащей аморфные кластеры германия, то  $\varepsilon_{nc}$  мы брали для аморфного германия. На рисунке 5 представлены экспериментальные, и рассчитанные без учёта квантоворазмерного эффекта данные.

Видно отклонение экспериментальных и рассчитанных по модели Бруггемана оптических констант плёнок диоксида германия с нанокластерами германия. Данный эффект интерпретируется как влияние квантоворазмерного эффекта на оптические константы плёнок Ge:GeO<sub>2</sub> - а именно, изменение показателя преломления и сдвиг края поглощения в коротковолновую область. Разработанный подход позволил определить оптические константы плёнок с хорошей точностью. Зная показатели преломления и поглощения для различных энергий фотонов, можно определить зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона. Отстроив эту зависимость в координатах Тауца (корень из коэффициента поглощения от энергии фотона), находим край поглощения. Результаты для исходной плёнки монооксида германия и для той же плёнки после отжига (то есть после декомпозиции на нанокластеры германия и диоксид германия) показаны на рисунке 6. Впервые был определён край поглощения для плёнок монооксида германия, он составил 2.3 эВ. Отжиги приводили к длинноволновому сдвигу края

поглощения [A5]. Температуры отжига 1, 2 и 3 (кривые 2, 3 и 4 на рисунке 6) составляли 260, 290 и 320 °С соответственно. Время отжига составляло 30 минут. Последний отжиг привёл к заметному сдвигу края поглощения, то есть произошла декомпозиция монооксида германия на германий и диоксид германия. Вследствие квантоворазмерного эффекта, край поглощения плёнок заметно больше чем край поглощения аморфного либо кристаллического германия.

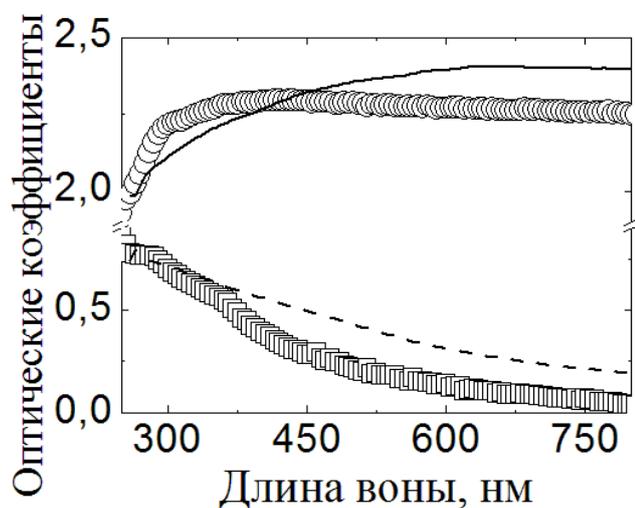


Рис. 5. Экспериментальная спектральная зависимость показателей преломления и поглощения, и та же зависимость, вычисленная по модели Бруггемана: сплошная линия - показатель преломления, штрихованная линия - показатель поглощения, рассчитанные по модели Бруггемана; кружки - показатель преломления, квадратики - показатель поглощения, рассчитанные из данных спектральной эллипсометрии.

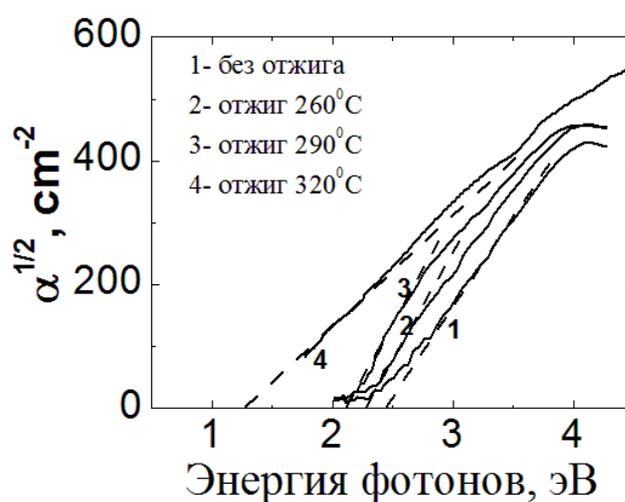


Рис. 6. Иллюстрация сдвига края поглощения при декомпозиции плёнки монооксида германия.

Согласно расчётам (рис. 2) НК с диаметром 4 нм и более должны излучать в ИК диапазоне. Однако, в плёнках с размерами НК от 5 нм и выше не было обнаружено ФЛ в ИК диапазоне, но была обнаружена слабая ФЛ в видимом диапазоне. Наличие сигнала ФЛ в жёлто-красной области спектра и его отсутствие в ИК области можно объяснить следующим. Энергия прямых оптических переходов в монокристаллическом германии между L долинами для электронов и дырок начинается со значения 2.1 эВ. Плотность состояний в этих долинах велика, и с этой энергии начинается резкий рост коэффициента поглощения в германии. В НК нет трансляционной симметрии и нет долин, есть дискретные локализованные состояния. Но, по-видимому, верхние состояния для дырок имеют такую же симметрию, что и состояния Г-долины для дырок в монокристаллическом германии. Нижние состояния для электронов имеют такую же симметрию, что и состояния L-долины для электронов в монокристаллическом германии. Поэтому переходы между нижним состоянием для электронов и верхним состоянием для дырок в НК германия запрещены по симметрии. Для состояний, образовавшихся из «свернутых» L-долин, огибающая волновой функции промодулирована с маленьким периодом (волновое число в этих долинах большое). Для состояний образовавшихся из «свернутых» Г-долин огибающая гладкая. Энергия этих переходов для НК германия с размерами 5 нм и более составляет ~1 эВ. Вероятность этих

запрещённых переходов низка, гораздо меньше вероятности безызлучательных переходов, поэтому нет сигнала в ИК-диапазоне. Переходы между электронами на нижних уровнях энергии в НК германия и дырками, имеющими «подходящую» симметрию разрешены, но время жизни возбуждённых («горячих») дырок, по-видимому, мало, и лишь малая их часть успевает прорекомбинировать излучательно. Наши выводы совпадают с выводами теоретической работы [13]. Чем меньше размеры НК германия, тем более «замешаны» в нижних состояниях для электронов и верхних состояниях для дырок волновые функции с различной симметрией, и вероятность оптических переходов растёт. Таким образом, эффективная ФЛ наблюдается для НК германия с размерами 3 нм и меньше, для того, чтобы получить эффективную ФЛ в ИК диапазоне от НК германия с размерами от 4 нм и более, необходимо уменьшать вероятность безызлучательной рекомбинации, то есть уменьшать количество дефектов.

**Глава 4. Нанокластеры германия в многослойных гетероструктурах  $\text{GeO}_x/\text{SiO}_x$ .** Для кристаллизации аморфных нанокластеров в диэлектрических пленках используются импульсные лазерные воздействия, имеющие следующие преимущества:

- 1) так как практически все излучение поглощается в пленке, не доходит до подложки и не нагревает ее, можно использовать нетугоплавкие подложки (стекло, пластик);
- 2) при импульсных отжигах приборных структур, содержащих p-n переходы, не происходит заметной диффузии легирующих примесей, и свойства p-n переходов не ухудшаются.

Для модификации структуры плёнок использовались нано- и фемто-секундные импульсные лазерные отжики (ИЛО). В первом случае использовался KrF эксимерным лазером, длина волны излучения которого 248 нм, и длительность импульса 25 наносекунд, частота повторений импульсов 100 Гц. Плотность энергии лазерного импульса при обработках варьировалась в пределах 130 – 170 мДж/см<sup>2</sup>. Во втором случае использовался титан-сапфировый лазер, средняя длина волны излучения которого составляла 800 нм, а длительность импульса была менее 30 фемтосекунд, частота повторений импульсов 1000 Гц. Обработка поверхности осуществлялась путём сканирования (перемещения образца), при этом скорость образца была такова, что перекрытие лазерных пятен при сканировании составляло 96%. Плотность энергии варьировалась в пределах 50 – 70 мДж/см<sup>2</sup>. Печные отжики проводились в вакууме 10<sup>-8</sup> Торр. Для плёнок  $\text{GeO}_x$  содержащих нанокластеры германия было обнаружено, что ИЛО приводят к росту размеров НК и кристаллической фазы [А6]. Не удалось найти режимы ИЛО, при которых в исходных структурах образовывались нанокластеры германия. По-видимому, вследствие летучести монооксида германия, при ИЛО порог абляции структур был ниже порога кристаллизации, при сканирующих ИЛО наблюдалась испарение плёнок.

Одним из способов управления размерами полупроводниковых НК в диэлектрической матрице является использование ограничения их размеров, по крайней мере по одной из координат, путём создания слоёв диэлектрик обогатённый полупроводником/диэлектрик. Например, для управления размерами НК кремния создают многослойные структуры  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  различной толщиной и стехиометрическим составом слоёв  $\text{SiO}_x$ . Размеры НК определяются этими двумя параметрами и режимами отжига. Первая попытка управлять размерами НК германия в многослойных структурах  $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$  была предпринята в работе [9]. Структуры с различной толщиной слоя  $\text{GeO}_x$  были выращены на подложках кремния с использованием последовательного распыления и осаждения оксида германия и оксида кремния (§ 2.1). Монооксид германия является наиболее летучим компонентом, и, в зависимости от условий распыления и осаждения, стехиометрический параметр  $x$  варьировался от 1 до 1.2 [8, 9]. При этом слои оксида кремния в структурах имеют стехиометрию близкую к диоксиду кремния -  $\text{SiO}_2$  [9]. Были выращены два толстых (100 нм) слоёв  $\text{GeO}_x$  – один был покрыт защитным слоем  $\text{SiO}_2$  (100 нм), второй остался открытым. Три многослойных структуры, содержащих 10 периодов  $\text{GeO}_x$  (4 нм) /  $\text{SiO}_2$  (4 нм),  $\text{GeO}_x$  (2 нм) /  $\text{SiO}_2$  (4 нм), и  $\text{GeO}_x$  (1 нм) /  $\text{SiO}_2$  (4 нм), были также закрыты защитным слоем  $\text{SiO}_2$  с толщиной 100 нм. Образцы отжигали в вакууме  $10^{-7}$  Торр. Скорость нагрева составляла  $10^\circ\text{C}$  в минуту. После достижения требуемой температуры отжига, образцы выдерживались 30 минут, затем кварцевая труба вынималась из печи и они охлаждались в вакууме.

На рисунке 7 представлены спектры пропускания в ИК диапазоне плёнки  $\text{GeO}_x$  (100 нм), покрытой защитным слоем  $\text{SiO}_2$ . Приведены спектры как исходной плёнки, так и после отжига. Провал в пропускании с положением  $815\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемый для исходной плёнки, обусловлен поглощением на валентных колебаниях (stretching vibration mode) связей Ge-O-Ge. Известно, что частота этих мод практически линейно смещается в зависимости от стехиометрического параметра  $x$  для плёнок  $\text{GeO}_x$  различного состава. Джишиашвили и Кутелия [19] приводят соотношение между этим параметром и частотой (в  $\text{см}^{-1}$ ):

$$\omega = 72.4 \cdot x + 743 \quad (8)$$

В нашем случае, определённый из этой формулы состав исходной плёнки очень близок к составу монооксида германия ( $x$  чуть больше единицы). В соответствии с частотой валентных колебаний связей Si-O-Si ( $1072\text{ см}^{-1}$ ), защитная плёнка оксида кремния по стехиометрическому составу очень близка к диоксиду кремния. Неожиданно, даже низкотемпературный отжиг ( $240^\circ\text{C}$ ) привёл к слабому сдвигу частоты валентных колебаний Ge-O-Ge связей (кривая 2 на рисунке 7) она составляет уже  $822\text{ см}^{-1}$ . Можно предположить, что в данном случае стехиометрический параметр  $x \sim 1.1$  (согласно формуле 8).

После отжига при температуре 400 °С, частота валентных колебаний Ge-O-Ge связей смещается и становится равной 865 см<sup>-1</sup> (кривая 4 на рис. 7). Безусловно, это происходит вследствие декомпозиции GeO<sub>x</sub> по твердотельной химической реакции (1). В данном случае согласно формуле 8 стехиометрический параметр  $x \sim 1.7$ . Дальнейший отжиг при температуре 600 °С привёл к практически полной декомпозиции GeO<sub>x</sub> на Ge и GeO<sub>2</sub>. Частоты валентных колебаний Ge-O-Ge связей в этом случае составляет 872 см<sup>-1</sup> (кривая 5 на рис. 7), а стехиометрический параметр  $x$  окружающей матрицы GeO<sub>x</sub> равен 1.8. При дальнейшем отжиге при температуре 800 °С провал в пропускании соответствующий поглощению на валентных колебаниях связей Ge-O-Ge исчезает (кривая 6 на рис. 7). Провал в пропускании, соответствующий поглощению на валентных колебаниях связей Si-O-Si, сдвигается и становится асимметричным. Отжиг при такой температуре приводит к формированию германо-силикатного стекла. На рисунке 8 представлены спектры КРС одного из многослойных образцов, как исходных так и после отжигов. Наиболее интересные результаты наблюдаются после отжига при самой высокой температуре. В спектре КРС (кривая 4, рис. 8) после отжига при температуре 800 °С наблюдаются пики КРС, связанные с рассеянием на колебаниях Ge-Ge связей. Помимо этого, в спектрах КРС этих структур появляются пики, связанные с рассеянием на колебаниях Ge-Si связей. Очевидно, что высокотемпературный отжиг при температуре 800 °С приводит к перемешиванию слоёв GeO<sub>x</sub> и SiO<sub>2</sub> в результате взаимной диффузии, и, соответственно к формированию НК Ge-Si [A12]. В этом случае, идёт следующая твердотельная реакция:



Константы А, В и С зависят от стехиометрических параметров  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Из соотношения интенсивностей пиков КРС на колебаниях Ge-Ge и Ge-Si связей можно оценить параметр  $z$ , в нашем случае он составляет приблизительно  $\sim 0.5$  для всех многослойных структур. Параметр  $x$ , как уже упоминалось выше близок к 1. Молярные плотности SiO<sub>2</sub> и GeO близки, а значит, в случае полного перемешивания многослойной структуры с толщиной слоёв 4нм/4нм можно предположить:



Данные спектроскопии КРС и ИК-спектроскопии о декомпозиции GeO<sub>x</sub> на GeO<sub>2</sub> и нанокластеры и НК Ge были подтверждены данными эллипсометрии. Анализ оптических свойств многослойных структур показал, что контраст показателей преломления плёнок Ge:GeO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> высок и позволяет получить эффективные интерференционные фильтры. Была также исследована температурная зависимость ФЛ, полученные результаты свидетельствуют о сильной интенсивности безызлучательной рекомбинации по-видимому связанной с дефектами на границе НК/матрица.

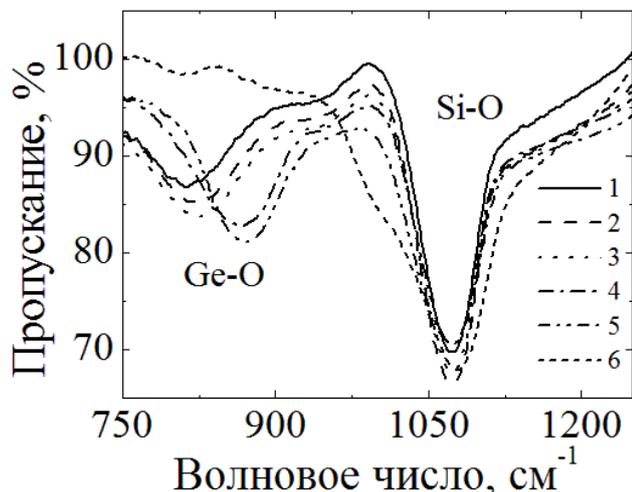


Рис. 7. Спектры пропускания (ИК-диапазон) плёнки  $\text{GeO}_x$  (100 нм) покрытой защитным слоем  $\text{SiO}_2$ . 1- исходная плёнка, отжиги: 2 - 240°C, 30 мин; 3 - 240°C, 240 мин; 4 - 400 °C; 5 - 600 °C; 6 - 800 °C.

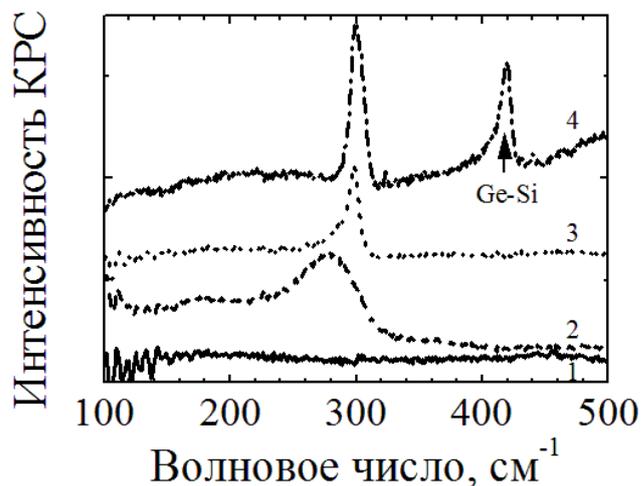


Рис. 8. Спектры КРС многослойной структуры  $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$  (4нм/4нм). Кривые: 1 – исходный образец; 2-4 – отжиги при температурах 400, 600 и 800 °C.

### Основные результаты и выводы

1. Установлено, что наблюдаемый по данным спектроскопии пропускания и спектральной эллипсометрии коротковолновый сдвиг края поглощения в плёнках  $\text{Ge}:\text{GeO}_x$ , обусловлен квантоворазмерным эффектом в наноклстерах германия.
2. Обнаруженный коротковолновый сдвиг максимума ФЛ от 2 до 2.6 эВ при уменьшении размеров НК германия в матрице  $\text{GeO}_2$  от 2.6 до 1.3 нм обусловлен квантоворазмерным эффектом и описывается в рамках подхода эффективных масс с учётом конечности барьеров.
3. Разработан подход многоугловой многотолщинной эллипсометрии, позволяющий улучшить точность определения оптических констант в структурах  $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ , разработаны программы для расчётов спектральных оптических характеристик многослойных структур  $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ .
4. Создана улучшенная модель локализации фононов в НК германия для определения размеров НК из анализа их спектров КРС.
5. Показано, что в НК германия в матрице  $\text{GeO}_2$  с размерами от 4 нм и более нижние по энергии оптические переходы являются запрещёнными, в их спектрах ФЛ проявляются разрешённые переходы с большими энергиями, невысокая интенсивность ФЛ обусловлена большой вероятностью безызлучательных переходов, связанных с дефектами на границе НК/матрица.

### Публикации по результатам работы

- A1. Володин В. А. Фотолюминесценция в пленках  $\text{GeO}_2$ , содержащих нанокристаллы германия / В.А. Володин, Е.Б. Горохов, М.Д. Ефремов, Д.В. Марин, Д.А. Орехов // Письма в ЖЭТФ – 2003. – т. 77. – в. 8. - с. 485-488.
- A2. Горохов Е.Б. Влияние квантоворазмерного эффекта на оптические свойства нанокристаллов Ge в плёнках  $\text{GeO}_2$  / Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, Д.А. Орехов, А.Г. Черков, А.К. Гутаковский, В.А. Швеиц, А.Г. Борисов, М.Д. Ефремов // ФТП - 2005, - Т. 39. - В. 10. - С. 1210-1217.

- A3. Volodin V.A. Ge nanoclusters in GeO<sub>2</sub> films: synthesis and optical properties / V.A. Volodin, E.B. Gorokhov, D.V. Marin, A.G. Cherkov, A.K. Gutakovskii and M.D. Efremov // *Solid State Phenomena* – 2005. - Vols. 108-109. – P. 84-88.
- A4. Gorokhov E.B. Study of optical properties of Ge nanoclusters in dielectric films using scanning ellipsometry / E.B.Gorokhov, V.A.Volodin, D.V.Marin, A.G.Cherkov, A.G.Borisov, S.V.Golod // 14th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology» Saint Petersburg, Russia. - 2006. – P. 170-171.
- A5. Gorokhov E.B. Quantum-size dependent of optical properties of dielectric films with Ge nanoclusters: scanning laser and spectral ellipsometry studies / E.B. Gorokhov, T. Easwarakhanthan, D.V. Marin, V.A.Volodin, K.N. Astankova, I.A. Azarov, M. Vergnat // 18th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, St Petersburg, Russia. – 2010. – P. 329-330.
- A6. Марин Д.В. Модификация нанокластеров Ge в пленках GeO<sub>x</sub> при изохронных печных и импульсных отжигах / Д.В. Марин, В.А. Володин, Е.Б. Горохов, Д.В. Щеглов, А.В.Латышев, М. Vergnat, J. Koch, В.Н. Chichkov // *Письма в ЖТФ* – 2010. – Т. 36. – В. 9. - С. 102-110.
- A7. Марин Д.В. Эллипсометрия плёнок GeO<sub>2</sub> содержащих нанокластеры германия: влияние квантоворазмерного эффекта на показатель преломления / Д.В. Марин, Е.Б. Горохов, А.Г. Борисов, В.А. Володин // *Оптика и Спектроскопия* – 2009. – Т. 106. - В. 3. С. 488-492.
- A8. Volodin V.A. Quasi-direct optical transitions in Ge nanocrystals embedded in GeO<sub>2</sub> matrix / V.A. Volodin, E.B. Gorokhov, D.V. Marin, H.Rinnert, P.Miska, M.Vergnat // *Письма в ЖЭТФ* - 2009, - Т. 89. – В. 2. - С. 84-88.
- A9. Marin D. V. Visible photoluminescence from Ge nanocrystals in GeO<sub>2</sub> matrix / D. V. Marin, V. A. Volodin, E. B. Gorokhov, H. Rinnert, P. Miska, M. Vergnat // 16th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, Vladivostok, Russia. – 2008. - P. 76-77.
- A10. Gorokhov E.B. Ge nanoclusters in GeO<sub>2</sub>: formation and optical properties / E.B.Gorokhov, V.A.Volodin, D.V.Marin, M.D.Efremov, A.G.Cherkov, A.K.Gutakovskii, V.A.Chevts, A.G. Borisov // *Proc. of SPIE* – 2006. - V. 6260. – P. 626010(1-10).
- A11. Marin D.V. Anomalous temperature dependence of photoluminescence in GeO<sub>x</sub> films and GeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> nano-heterostructures / D.V. Marin, V.A. Volodin, H. Rinnert and M. Vergnat // *Письма в ЖЭТФ* – 2012. – Т. 95. – В. 8. - С. 472-476.
- A12. Volodin V.A. Formation of Ge and GeSi nanocrystals in GeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> multilayers / V.A. Volodin, D.V. Marin, H. Rinnert, M. Vergnat // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – V. 46. – P. 275305(1-7).
- A13. Volodin V.A. Applying of Improved Phonon Confinement Model for Analysis of Raman Spectra of Germanium Nanocrystals / V.A.Volodin, D.V.Marin, V.A.Sachkov, E.B.Gorokhov, H.Rinnert, M.Vergnat // *ЖЭТФ* – 2014. – Т. 145. – В. 1. - С. 77-83.

#### Цитируемая литература

1. Гриценко В. А. Диэлектрики в нанoeлектронике / В. А. Гриценко, И. Е. Тыщенко, В. П. Попов, Т. В. Перевалов // Новосибирск. Изд-во СО РАН. -2010.- С 258.
2. Екимов А.И. Квантовый размерный эффект в трёхмерных микрокристаллах полупроводников / А. И. Екимов, А. А. Онущенко // *Письма в ЖЭТФ*. – 1981. - Т. 34. - Вып. 6. - С. 363-366.
3. Furukawa Shoji. Quantum size effect on the optical band gap of microcrystalline Si:H / S. Furukawa, T. Miyasato // *Phys. Rev. B* – 1988. - V. 38. - N. 8. – P. 5726-5729.
4. Alivisatos A.P. Semiconductor clusters, Nanocrystals and Quantum Dots / A. P. Alivisatos // *Science* – 1996. – V. 271. - N. 5251. - P. 933-937.
5. Sychugov I. Narrow luminescence linewidth of a silicon quantum dot / I. Sychugov, R. Juhasz, J. Valenta, J. Linnros // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. - V. 94. – P. 087405-01-04.
6. Maeda Y. Visible photoluminescence from nanocrystalline Ge embedded in a glassy SiO<sub>2</sub> matrix: Evidence in support of quantum-confinement mechanism / Y. Maeda // *Phys. Rev. B* – 1995. - V. 51. - N. 3. – P. 1658-1670.
7. Takeoka S. Size-dependent near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> matrices / S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto // *Phys. Rev. B* – 1998. - V. 58. - N. 12. – P. 7921-7925.

8. Ardyanian M. Structure and photoluminescence properties of evaporated  $\text{GeO}_x$  thin films / M. Ardyanian, H. Rinnert, X. Devaux, M. Vergnat // *Appl. Phys. Lett.* - 2006. - V. 89. - P. 011902-01-03.
9. Ardyanian M. Structure and photoluminescence properties of evaporated  $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$  multilayers / M. Ardyanian, H. Rinnert, M. Vergnat // *J. Appl. Phys.* - 2006. - V. 100. - P. 113106-01-04.
10. Von D.A.G. Bruggeman. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen / Bruggeman Von D.A.G. // *Annalen der Physik* - 1935. - V. 5. - N. 24. - P. 636-679.
11. Hayashi S. Quantum size effects in Ge microcrystals embedded in  $\text{SiO}_2$  thin films / S. Hayashi, M. Fujii and K. Yamamoto // *Japanese J. Appl. Phys.* - 1989. - Vol. 28. - N. 8. - P. L1464-L1466.
12. Rebole L. Efficient blue light emission from silicon - the first integrated Si-based optocoupler / L. Rebole, J. von Borany, D. Borchert, H. Frob, T. Gebel, M. Helm, W. Moller, W. Skorupa // *Electrochemical and Solid-State Letters* - 2001. - V. 4. - N. 7. - P. G57-G60.
13. Niquet Y. M. Quantum confinement in germanium nanocrystals / Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo // *Appl. Phys. Lett.* - 2000. - ol. 77. - N. 8. - P. 1182-1184.
14. Ландау Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Москва: Наука. - 1989. - С. 767.
15. Richter H. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon / H.Richter, Z.P.Wang and L.Lay // *Solid State Comm.* - 1981. - V. 39. - P. 625-629.
16. Володин В. А. Улучшенная модель локализации оптических фононов в нанокристаллах кремния / В.А.Володин, В.А. Сачков // *ЖЭТФ* - 2013. - т.143.0 - н.1, - с.100-108.
17. Ren Shang-Fen. Calculations of surface effects on phonon modes and Raman intensities of Ge quantum dots / Shang-Fen Ren and Wei Cheng // *Phys. Rev. B* - 2002. - V. 66. - N. 20. - P. 205328(1-6).
18. Chen T.P. Dielectric functions of Si nanocrystals embedded in a  $\text{SiO}_2$  matrix / T.P. Chen, Y. Liu, M.S. Tse, O.K. Tan, P.F. Ho, K.Y. Liu, D. Gui, and A.L.K. Tan. // *Phys. Rev. B.* - 2003. - V. 68. - P. 153301-1-4.
19. Jishiashvili D. A. Infrared Spectroscopic Study of  $\text{GeO}_x$  Films / D.A. Jishiashvili, E.R. Kutelia // *Phys. Stat. Sol. (b)* - 1987. - V. 143. - P. K147-K150.