

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Марин Денис Викторович

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ В ПЛЁНКАХ
ОКСИДА ГЕРМАНИЯ

01.04.10 - физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н, с.н.с., доцент Володин Владимир Алексеевич

НОВОСИБИРСК - 2013

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

НК -	нанокристалл
ФЛ -	фотолюминесценция
ИК -	инфракрасный
КРС -	комбинационное рассеяние света
ПХО -	плазмохимическое осаждение
ИЛО -	импульсный лазерный отжиг
ЛО-фонон -	продольный оптический фонон
ТО-фонон -	поперечный оптический фонон
ЛА-фонон -	продольный акустический фонон
ТА-фонон -	поперечный акустический фонон
q -	волновой вектор
T -	температура
ВРЭМ -	высокорастворяющая электронная микроскопия
ПЗС -	прибор с зарядовой связью

СОДЕРЖАНИЕ

	<u>стр.</u>
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ.	9
§1.1 Методы получения диэлектрических плёнок с полупроводниковыми нанокристаллами.	9
§1.2 Оптические свойства диэлектрических плёнок, содержащих полупроводниковые нанокластеры: влияние квантоворазмерного эффекта.	15
§1.3 Преимущества гетероструктуры германий / оксид германия.	30
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ.	32
§2.1 Методики осаждения плёнок и отжига.	32
§2.2 Методики эллипсометрии и спектроскопии пропускания.	35
§2.3 Методика фотолюминесценции.	41
§2.4 ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света.	44
§2.5 Электронная микроскопия образцов.	52
Глава 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК GeO_x, СОДЕРЖАЩИХ НАНОКЛАСТЕРЫ ГЕРМАНИЯ.	54
§3.1 Фотолюминесценция нанокластеров германия в плёнках GeO _x : проявление квантоворазмерного эффекта.	54
§3.2 Исследование нанокластеров германия с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света.	73
§3.3 Влияние квантоворазмерного эффекта на эффективные оптические константы плёнок GeO _x , содержащих нанокластеры германия.	87

§3.4 Разрешённые и запрещённые оптические переходы в нанокристаллах германия. 98

**Глава 4. НАНОКЛАСТЕРЫ ГЕРМАНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ
ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ GeO_x/SiO_x. 104**

§4.1 Формирование и модификация нанокластеров германия в плёнках GeO_x при печных отжигах и импульсных лазерных воздействиях. 104

§4.2 Кристаллизация нанокластеров германия в многослойных гетероструктурах GeO_x/SiO₂ при печных отжигах. 113

§4.3 Температурная зависимость фотолюминесценции в плёнках GeO_x и многослойных гетероструктурах GeO_x/SiO₂. 131

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 138

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 139

ЛИТЕРАТУРА 140

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию полупроводниковых нанокристаллов (НК) и аморфных нанокластеров 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. Не смотря на различие запрещённых зон, энергии рекомбинации экситонов в НК германия и кремния становятся равными при размерах НК 2.3 нм. В зависимости от размеров НК, теоретически возможно получить излучение от инфракрасного (ИК) до ультрафиолетового (УФ) диапазона.

К началу данной работы были хорошо изучены НК германия в матрице SiO_2 [6, 7]. Менее изученная гетеросистема НК германия в матрице 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 GeO_2 существенно ниже, чем в 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, практически не было работ по исследованию квантоворазмерного эффекта в НК германия в матрице оксида германия [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 развить модель для вычисления эффективных оптических констант гетеросистемы Ge/GeO₂. Наиболее адекватной в данном случае является модель Бруггемана [10], однако к началу работы не проводился анализ вклада квантоворазмерного эффекта на эффективные оптические константы Ge/GeO₂. 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 GeO₂.

Новизна работы

1. Обнаружен коротковолновый сдвиг максимума ФЛ при уменьшении размеров НК германия в матрице GeO₂.
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 GeO₂ в диапазоне от 250 нм до 900 нм.

Практическая значимость работы

1. Развита методика для неразрушающего экспрессного контроля декомпозиции плёнок монооксида германия на нанокластеры германия и диоксид германия из анализа данных эллипсометрии.
2. Показано, что многослойные гетероструктуры $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ можно использовать в качестве интерференционных фильтров.

Апробация работы

Основные результаты работы изложены в десяти публикациях в реферируемых журналах, докладывались на конференциях: Nanostructures: Physics and Technology (2004, 2006, 2007, 2008, 2010 и 2011 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.

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_2 адекватно описывается моделью Бруггемана с учётом квантоворазмерного эффекта.

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 для анализа температурных зависимостей ФЛ.

Глава 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ.

§1.1 Методы получения диэлектрических плёнок с полупроводниковыми нанокристаллами.

Применение ионной имплантации с последующими отжигами. Первые полупроводниковые нанокристаллы в диэлектрической матрице были получены в процессе диффузионного фазового распада пересыщенного твёрдого раствора необходимых компонент в массивных силикатных стёклах [2-4]. Данный метод не подходит для формирования тонких диэлектрических плёнок с полупроводниковыми нанокластерами. Для создания нестехиометрического (пресыщенного по кремнию) состава в тонких плёнках диоксида кремния была использована имплантация ионов кремния. Таким способом были созданы светоизлучающие НК кремния в плёнках SiO_2 [11, 12] и НК германия в плёнках нитрида кремния [13]. Ионной имплантацией называется процесс внедрения в мишень ионов с энергией, достаточной для проникновения в ее приповерхностные области. Метод ионно-лучевого синтеза нанокластеров и НК включает в себя две стадии: имплантацию ионов, материала для формирования требуемых НК (Si^+ , Ge^+ , и др.) в диэлектрическую матрицу (стекло, кварц, сапфир, термически выращенные на кремнии пленки SiO_2 , осажденные пленки Si_3N_4 , SiO_xN_y и др.) и последующий отжиг с целью восстановления структуры имплантированной матрицы и обеспечения диффузионного собирания внедренных атомов в кластеры и их последующей кристаллизации. Основным преимуществом технологии ионной имплантации является возможность точного контроля количества внедренных атомов примеси. Кроме того, можно легко управлять профилем распределения внедренных ионов по глубине плёнок. Свойства синтезируемых объектов легко контролируются дозой внедренных ионов, а также температурой и длительностью последующего отжига. Этот метод позволяет модифицировать как структуру нанообъектов (атомные димеры, нанокластеры, НК), так и их

размеры, концентрацию и распределение по глубине. Есть возможность варьировать толщину синтезируемых пленок в широком диапазоне: от нескольких нанометров до нескольких микрометров. К недостаткам данного метода относится в первую очередь генерация дефектов в имплантируемой матрице в результате воздействия высокоэнергетичных ионов. Устранение дефектов требует пост-имплантационных отжигов. С другой стороны, высокотемпературные отжиги являются необходимым шагом в процессе диффузионного собирания внедренных атомов с целью формирования нанокластеров и НК. Это означает, что процесс устранения структурных нарушений не является самостоятельной операцией и происходит параллельно с процессом формирования нанобъектов. Другим недостатком метода является неоднородность распределения сформированных нанокластеров и НК по размерам из-за гауссианоподобного распределения имплантированных атомов. Одним из путей решения этой проблемы является имплантация ионов с различными энергиями, это необходимо для создания однородного профиля распределения внедренных атомов. Ещё одним недостатком ионной имплантации является то, что это относительно дорогая операция, а для набора больших доз требуются большие времена имплантации, достигающие до нескольких часов.

Со-распыление и осаждение. Магнетронное, лазерное, ионное или электронное распыление различных мишеней и осаждение распыленного материала на холодную подложку является одним из самых простых методов формирования светоизлучающих полупроводниковых НК. Например, осаждение SiO_x -слоев путем совместного распыления разнесенных в пространстве SiO_2 - и Si- мишеней позволяет получать слои, толщина и состав которых зависят от координат на подложке [14]. Достоинство таких SiO_x слоев со стехиометрическим параметром x в диапазоне $0 \leq x \leq 2$ состоит в том, что участки с разным составом и толщиной получены в одном эксперименте, что позволяет наиболее точно определять зависимости оптических и электрических свойств от содержания кремния и толщины слоя. К достоинствам метода со-распыления следует отнести его относительную

чистоту (давление инертных газов в камере варьируется от 10^{-2} до 10^{-6} Торр). Метод позволяет работать с пластинами промышленных размеров. К недостаткам следует отнести не очень высокую однородность пленок, особенно при уменьшении их толщины до нанометровых размеров.

В зависимости от способа распыления мишени, существует много разновидностей метода со-распыления:

1) В методе электронно-лучевого испарения для распыления мишени используется пучок электронов. Данный метод использовался авторами [15] для создания нестехиометрического оксида и нитрида кремния с нанокластерами кремния. Обогащенный кремнием оксид и нитрид кремния были получены испарением кремния в атмосфере кислорода, в потоке ионов азота и водорода. Кремний испаряли при помощи электронно-лучевого распылителя, скорость осаждения составляла $1 \text{ \AA}/\text{сек}$. Температура подложки поддерживалась при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким способом можно осадить плёнки с толщиной до 1 микрометра. После осаждения плёнки отжигали в кварцевой трубе (давление 10^{-8} Торр, скорость нагревания $10 \text{ }^\circ\text{C}$ в минуту). Наблюдалась люминесценция в видимом диапазоне при комнатной температуре, связанная с оптическими переходами в аморфных нанокластерах и НК кремния. Показано, что интенсивность люминесценции больше для НК, чем для аморфных нанокластеров кремния.

2) Метод ионно-лучевого испарения представляет собой тоже, что и метод электронно-лучевого испарения, только вместо электронного пучка применяют ионный пучок [16]. У двух перечисленных методов одни и те же недостатки и достоинства. К основным недостаткам можно отнести малую производительность метода. Основное достоинство это то, что вследствие малой скорости осаждения можно контролировать толщину слоёв с точностью до 1 ангстрема.

3) Метод лазерного испарения. В этом методе пары полупроводника создаются за счет испарения полупроводниковой мишени лазерными импульсами. Большой температурный

градиент между испарителем и подложкой создает конвекционные потоки, которые позволяют удалять мелкие частицы из области нуклеации в сторону подложки. Параметры сформированных нанокластеров варьируются от атомных димеров до кластеров в несколько сотен нанометров. К недостаткам этого метода следует отнести высокую плотность оборванных связей на поверхности сформированных НК, а также низкое качество границы раздела между пленкой и подложкой. В работе [17] был создан слой кремниевых нанокластеров плотностью более 10^{11} см⁻² на изолирующем слое аморфного нитрида кремния с помощью лазерного воздействия на ультратонкую аморфную кремниевую пленку и термического отжига. Слой аморфного нитрида кремния толщиной в 30 нм был получен осаждением из газовой фазы (газы - силан и аммиак), с последующим осаждением ультратонких пленок α -Si:H с толщиной 4-30 нм. В процессе осаждения температура подложки была 250 °С. Давление в реакторе составляло 20 Па. Для лазерного испарения использовали KrF эксимерный лазер с длиной волны 248 нм и импульсом 30 наносекунд. Авторы обнаружили, что количество сформированных кремниевых нанокластеров строго зависит от исходной толщины аморфной кремниевой пленки. Обнаружено видимое излучение от кремниевых нанокластеров при комнатной температуре, положение пика ФЛ варьировалось от 660 до 725 нм в зависимости от увеличения толщины аморфной Si пленки. Авторы считали, что видимая люминесценция, возможно, связана с излучательной рекомбинацией на границе раздела, а не с квантово-размерным эффектом. Метод лазерного распыления использовался также для формирования кластеров германия в плёнках GeO_x [18].

4) Магнетронное распыление – хорошо отработанный и применяемый в промышленности метод формирования плёнок различного состава. При одновременном распылении нескольких мишеней позволяет изменять стехиометрию получаемых плёнок.

Методы химического и плазмохимического осаждения из газовой фазы. Химическое осаждение из пересыщенного пара является хорошо апробированным и широко

применяемым методом получения плёнок диэлектриков и полупроводников. Основным достоинством метода является его простота. Однако для получения паров нелетучих материалов требуется высокая температура в зоне испарения реактора. В этом плане использование испарения германия в парах аргона содержащего кислород и воду обладает преимуществом, так как не требует высоких температур [19, 20]. Этот вопрос будет более подробно освещён в параграфе 1.3. Химического осаждения из газа (в англоязычной литературе chemical vapor deposition – CVD) были получены светоизлучающие НК германия при атмосферном давлении в реакторе CVD [21].

Плазмохимическое осаждение (ПХО) из газовой фазы позволяет формировать диэлектрические плёнки при температуре подложки до 100 °С. Это достигается за счет реакции между газами в разряде, который обеспечивает основное количество энергии, необходимой для протекания реакции. Хотя температура электронов в разряде может достигать 10^5 К, температура образца сохраняется в пределах 100-400 °С [22]. Большое число неорганических соединений можно получать методом ПХО, в технологии изготовления сверхбольших интегральных схем (СБИС) этот метод используют для осаждения плёнок кремния, нитрида кремния и двуокси кремния. Плазмохимические нитрид и оксид кремния используются в качестве изолятора между различными слоями металлизации. Суть метода ПХО – взаимодействие активных компонентов в газовой фазе, приводящее к образованию твердофазного продукта реакции, осаждаемого на подложку. Обычно плёнки, получаемые ПХО, содержат водород, концентрация которого зависит от параметров процесса осаждения. Кремний, полученный с применением метода ПХО, может содержать до 50 атомарных процентов водорода [23], но большинство плёнок плазмохимического кремния, используемых в полупроводниковой технологии, содержит 10-20 ат. % водорода. Водород в пленках образует связи с кремнием в виде Si-H и Si-H₂. В пленках двуокси кремния водород образует химическую связь с кремнием в виде Si-H и кислорода в виде Si-OH и H₂O. Развитие этого метода с целью создания пленок

диэлектриков, содержащих аморфные нанокластеры и НК полупроводников, было успешно реализовано целым рядом авторов. Например, в работе [24] многослойные структуры на основе $\text{SiN}_x\text{:H}$ были получены методом ПХО из газовой фазы из смеси газов $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$. Все образцы были осаждены на подложку при температуре 220°C . Такие структуры демонстрируют более высокую эффективность ФЛ, чем аморфные плёнки нитрида кремния.

Для получения нанокластеров и НК германия в диэлектрических плёнках применялись такие подходы как золь-гель технология [25], формирование в коллоидных растворах [26], молекулярно-лучевая эпитаксия [27, 28].

Формирование многослойных гетероструктур. Как для фундаментальных исследований, так и для практических применений важно, чтобы аморфные нанокластеры и НК полупроводников имели малую дисперсию по размерам. Одним из факторов, лимитирующих размеры НК, является толщина слоя нестехиометрического материала, в процессе декомпозиции (фазового расслоения) которого и формируются НК. Если нестехиометрический слой (к примеру, SiO_x) находится между слоями стехиометрического диоксида кремния, то, по крайней мере, один из размеров НК ограничен. Так как для исследования и применения необходимо создавать большие массивы НК, применяют многослойные структуры, или иными словами сверхрешетки, как в работе [29]. Размеры НК можно контролировать, меняя не только толщину нестехиометрических слоёв, но и их состав, то есть параметр нестехиометричности. Первые попытки управлять размерами аморфных нанокластеров и НК германия в многослойных структурах $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ были предприняты в работе [9]. Авторы варьировали толщины слоёв GeO_x от 3 до 5 нм. Размеры НК германия контролировались из данных комбинационного рассеяния света и электронной микроскопии. Была обнаружена корреляция между размерами НК и толщиной исходных слоёв GeO_x .

Таким образом, наиболее простым, технологичным и недорогим является метод осаждения из газовой фазы (CVD).

§1.2 Оптические свойства диэлектрических плёнок, содержащих полупроводниковые нанокластеры: влияние квантоворазмерного эффекта.

Как уже отмечалось выше, интерес к получению и исследованию полупроводниковых нанокластеров в окружающей матрице из широкозонных материалов (диэлектриков) вызван возможностью создания на их основе оптоэлектронных устройств, что позволило бы интегрировать схемы электрической и оптической обработки информации [30]. При этом крайне важно, чтобы технология получения плёнок с нанокластерами была совместима со стандартной планарной кремниевой технологией. Нанокластеры полупроводников могут быть двух видов: аморфные и кристаллические (НК). Аморфный нанокластер – структура с ближним порядком, а НК – структура с более дальним порядком. Полупроводниковые НК содержат разное число атомов (от нескольких десятков для диаметра ~ 1 нм до нескольких тысяч для диаметра ~ 10 нм).

В полупроводниках люминесценция появляется при рекомбинации электрона с дыркой, с последующим образованием фотона [31]. Если в пространстве волновых векторов (или что аналогично импульсов) у полупроводника положение потолка валентной зоны и дна зоны проводимости совпадают (находятся в одной долине в зоне Бриллюэна), то такой полупроводник называется прямозонным [31, 32]. Если электрон и дырка находятся в одной и той же точке зоны Бриллюэна, то вероятность излучательной рекомбинации велика, а время их жизни - короткое (порядка нескольких наносекунд). Это соответствует прямым переходам «зона проводимости – валентная зона». Однако в таких полупроводниках как кремний и германий, с непрямой зонной структурой излучательная рекомбинация происходит с участием фонона (рис. 1.1.) [30, 31]. В данном случае время жизни составляет порядка миллисекунд. Вероятность того, что электрон - дырочная пара прорекомбинирует и излучит фотон, зависит от «соревнования» между излучательным и безызлучательным процессами. Безызлучательная рекомбинация включает в себя такие процессы, как: рекомбинация на дефектах, на поверхностных оборванных связях и Оже-рекомбинация.

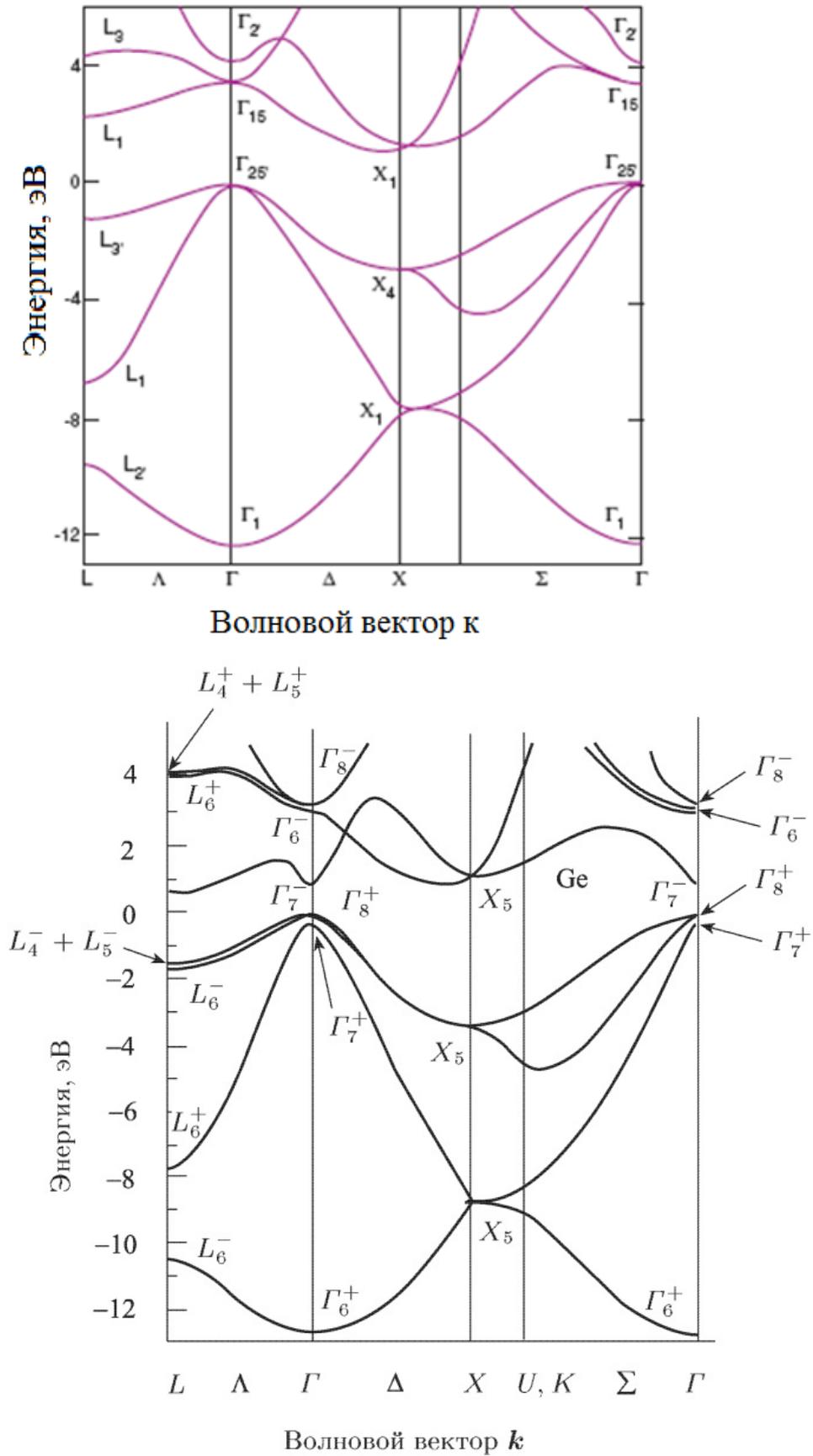


Рис. 1.1. Зонные структуры кремния (вверху) и германия (внизу) [31, 32].

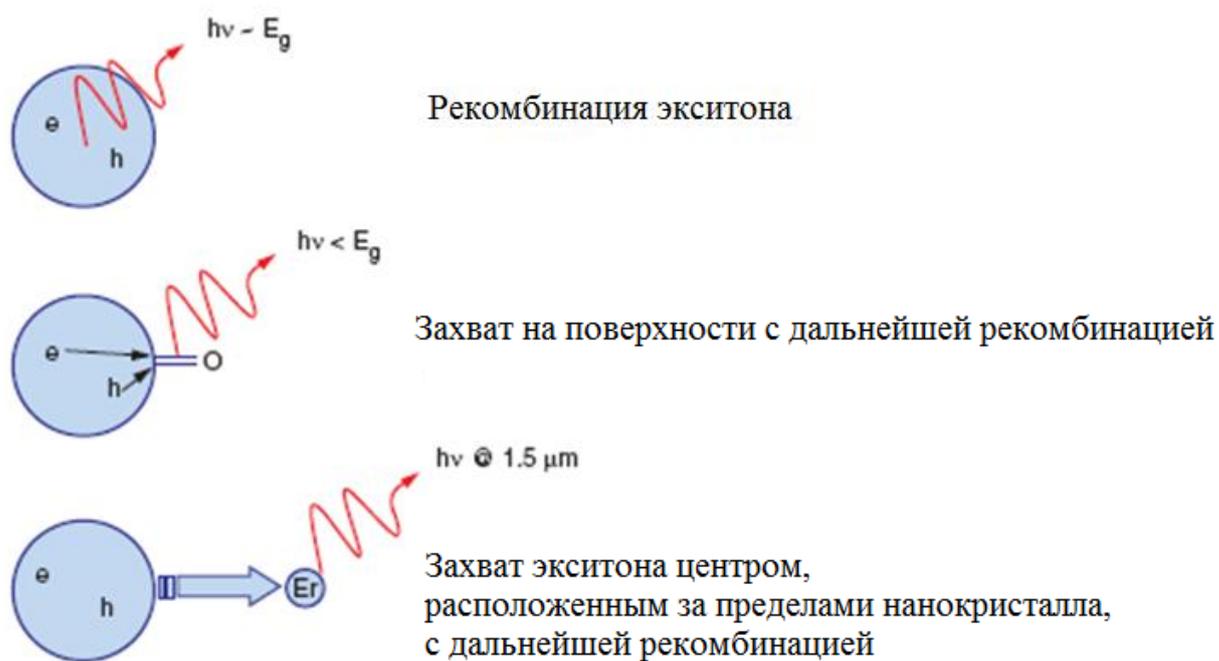


Рис. 1.2. Механизмы, приводящие к излучательной рекомбинации в НК [30].

Получение люминесценции от объемного непрямозонного полупроводника очень трудная задача: необходимо использовать сверхчистый материал, либо очень большую интенсивность накачки и т. д. Для получения интенсивной люминесценции в кремнии создают нанобъекты (квантовые точки, нанокристаллы). Рассмотрим разные механизмы люминесценции в полупроводниковых НК, рис. 1.2 [30]:

1) Экситонная рекомбинация. Электрон и дырка, рекомбинируя в НК, порождают фотон с энергией равной величине запрещенной зоны с поправкой на энергию связи экситона.

2) Захват дырки или электрона (или их обоих) поверхностными состояниями с последующей рекомбинацией. В этом случае рождается фотон с энергией меньшей, чем величина запрещенной зоны.

3) Захват экситона центром (намеренно введенной примесью или дефектом), с дальнейшей рекомбинацией и рождением фонона.

Размерное квантование. В структурах с очень малыми размерами существенно меняются электронные свойства – возникает так называемый квантово-размерный эффект. Модификация электронного спектра происходит в структурах, в которых свободные носители заряда локализованы в одном, двух или во всех трех координатных направлениях в области с размерами порядка де-Бройлевской длины волны [33]. Квантовые структуры, в которых движение носителей ограничено во всех трех направлениях, напоминают искусственные атомы. Такие структуры называются квантовыми точками, и энергетический спектр в них является дискретным. Квантово-размерные структуры обладают целой совокупностью уникальных свойств, весьма далеких от тех, какие можно наблюдать в системе обычных, трехмерных электронов и дырок. Такие структуры могут служить основой для создания новых типов полупроводниковых приборов, в первую очередь для опто- и наноэлектроники [33].

Одномерная квантовая яма (двумерный электронный газ). Для электронов (либо

дырок), находящихся в квантовой яме (двумерный электронный либо дырочный газ), движение по одной координате (скажем z) невозможно, волновое число k_z может принимать не любые значения, а только вполне определенные, определяющиеся из граничных условий [33]. Движение «заквантовано» по координате z , и дисперсия энергии от волнового вектора в этом случае будет:

$$E_e(\vec{k}) = E_c + E_i + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_{xx}^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_{yy}^*} \quad 1.1$$

где E_i – уровни размерного квантования. Рассмотрим случай изотропной (в плоскости движения) массы, тогда в двумерном газе (единичной площади), содержится

$$\delta Z = 2 \frac{2\pi k \delta k}{(2\pi)^2} = \frac{k \delta k}{\pi} \quad \text{состояний с волновым вектором от } k \text{ до } k+\delta k. \quad \text{Плотность}$$

состояний для нулевого (самого нижнего $E_0 < E < E_1$) уровня состояний будет:

$$N(E) = \frac{1}{2} \frac{2m^*}{\pi \hbar^2} = 2\pi \frac{2m^*}{h^2} \quad 1.2$$

Состояний электронов с энергией $E_c < E < E_0$ вообще нет, если энергия превышает первый уровень квантования, то плотность состояний увеличивается на величину $N(E)$ из формулы 1.2, и так далее для более высоких уровней.

Квантовая проволока. Рассмотрим электроны (либо дырки), движение которых ограничено по двум координатам (находящиеся в квантовой проволоке). Для проволоки единичной длины количество состояний с волновым вектором от k до $k+\delta k$ равно:

$$\delta Z = 2 \frac{\delta k}{2\pi} = \frac{\delta k}{\pi}. \quad \text{Тогда, плотность состояний для нулевого (самого нижнего } E_{00} < E < E_{01})$$

уровня состояний будет:

$$N(E) = \frac{1}{2} \frac{(2m^*)^{1/2}}{\pi\hbar} (E - E_{00})^{-1/2} = \frac{(2m^*)^{1/2}}{h} (E - E_{00})^{-1/2} \quad 1.3$$

Так как электроны «заквантованы» по двум координатам, каждому уровню квантования соответствуют два квантовых числа, когда энергия превышает уровень квантования, возникает соответствующий всплеск плотности состояний.

Квантовая точка. Рассмотрим случай, когда движение электронов (либо дырок) ограничено в нуль-мерном объекте (объект ограничен по всем трем координатам). Тогда, их импульс «заквантован» по всем трем координатам, а их энергия может принимать только строго дискретные значения. Классическая аналогия данному явлению – резонатор в электродинамике. В резонаторе незатухающими являются только волны с некоторыми частотами, удовлетворяющие граничным условиям. Можно также сказать, что квантовая точка это искусственно созданный атом, в котором набор энергетических уровней является дискретным (как, скажем в атоме водорода). Таким образом, энергетический спектр квантовой точки представляет собой набор дельта-функциональных пиков.

Таким образом, в **квантовой яме** движение частиц ограничено в одном направлении (а сам объект является двумерным), в **квантовой проволоке** – в двух (сам объект – одномерный), а в **квантовой точке** – во всех трёх направлениях (сам объект – нульмерный). Все эти объекты характеризуются своим видом энергетического спектра – ступеньки, «всплески» пиков и дельта-функции соответственно. Зависимость плотности энергии для различных квантовых объектов показаны на рисунке 1.3.

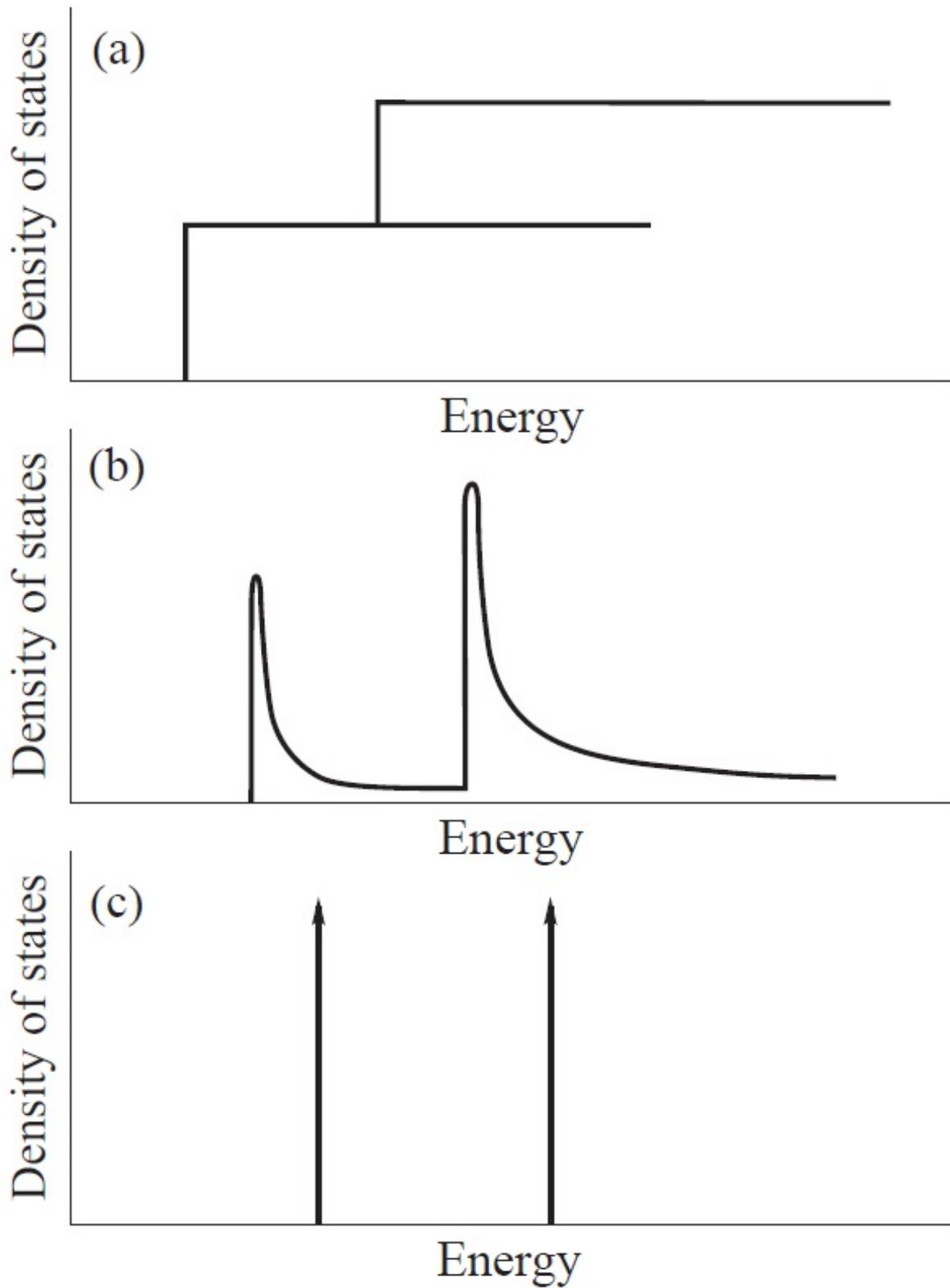


Рис. 1.3. Плотность состояний в квантовых ямах (вверху) в квантовых проволоках (в центре) и в квантовых точках (внизу). Рисунок из статьи [33].

Для наблюдения квантовых размерных эффектов должны выполняться следующие условия:

- 1) Расстояние между энергетическими уровнями локализованных состояний должно быть достаточно велико. Во-первых, оно должно значительно превосходить тепловую энергию носителей ($\gg kT$), т. к. в противном случае практически одинаковая заселенность соседних уровней и частые переходы носителей между ними делают квантовые эффекты ненаблюдаемыми.
- 2) Длина свободного пробега носителей заряда l должна значительно превосходить размер области a , в которой локализован носитель заряда.
- 3) Квантовая точка, таким образом, должна представлять собой резонатор с достаточно высокой добротностью, а электрон или дырка должны представлять собой фактически стоячую волну. Тогда, в отличие от объёмного полупроводника, в котором квантовыми числами, задающими волновую функцию, являются 3 проекции волнового числа, в квантовой точке хорошими квантовыми числами являются 3 целых числа, по аналогии с атомом водорода.

Поглощение света и ФЛ в НК полупроводников четвертой группы. Впервые проявление квантоворазмерного эффекта в коротковолновом сдвиге края поглощения от наночастиц кремния было обнаружено японскими исследователями в работе [3]. Спустя два года другая группа из Японии обнаружила квантоворазмерный эффект выразившийся в коротковолновом сдвиге максимума ФЛ от наночастиц кремния [34]. Авторы наблюдали ФЛ в видимом диапазоне от кристаллических наночастиц кремния с размерами от 2.5 до 14 нм. Коротковолновый сдвиг максимума ФЛ от размеров наночастиц имел характерную зависимость $E \approx A + B/d^2$, где d – это диаметр наночастиц кремния. Качественно такая зависимость соответствует формуле 1.1, так как волновое число k обратно пропорционально линейному размеру, вдоль которого происходит квантование движения носителей заряда. Позднее Канхам [35] обнаружил коротковолновый сдвиг максимума ФЛ в пористом

кремнии. Он предположил, что сдвиг обусловлен квантоворазмерным эффектом в нанопроволоках кремния. Канемитсу с соавторами [36] впервые обнаружил, что сдвиг максимума ФЛ происходит в наночастицах кремния окруженных диоксидом кремния (вследствие окисления частиц кремния). Причём сдвиг определялся размерами кремниевого «ядра» и не зависел от толщины «корки» из диоксида кремния. Светоизлучающие НК кремния в плёнке диоксида кремния на кремниевой подложке были впервые получены в 10092 году с использованием метода со-распыления Осакой с соавторами [37]. Через год Хайаши с соавторами подтвердил их результаты и аргументировано показал, что центрами ФЛ являются именно кластеры кремния [38]. Еще через год Шимитсу-Ивайама получил светоизлучающие НК кремния в плёнках диоксида кремния на кремниевых подложках с использованием метода ионной имплантации [11]. К настоящему времени опубликованы уже сотни работ, в которых авторы использовали различные методы для формирования в плёнках оксида кремния светоизлучающих нанокластеров кремния (смотри например ссылки в монографии [1]). Причем для возникновения ФЛ и квантоворазмерного эффекта важно наличие барьеров (диэлектрика), то есть локализация электрона и дырки, при этом кластеры кремния могут быть не кристаллическими, а аморфными [39, 40].

Первые сведения о квантоворазмерном эффекте в НК Ge в матрице диоксида кремния были опубликованы в 1989 году [41]. В этой работе Хайаши с соавторами получил методом сораспыления германия и кварца пленки SiO_2 с различной концентрацией германия на подложках из оптического кварца (для оптических измерений) и KBr (для исследования с применением просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения). После отжига осаждённых плёнок при температуре 800 °C в течение 10 минут, они получили 4 образца со средними размерами НК Ge от 6.5 до 2.7 нм (в зависимости от концентрации германия). Они обнаружили заметный коротковолновый сдвиг края поглощения при уменьшении средних размеров НК Ge.

Появление ФЛ с коротковолновым сдвигом максимума было обнаружено практически

одновременно для пористого германия [42] и НК Ge в матрице диоксида кремния [43]. В работе [42] авторы пытались повторить эффект, наблюдаемый Канхамом [35] в пористом кремнии, для пористого германия. Они наблюдали интенсивный широкий пик ФЛ (положение 1.71 эВ) в монокристаллическом германии подвергнутому плазменному травлению. Для того, чтобы усилить ФЛ, они пассивировали поверхность наноструктурированного германия плёнкой нитрида кремния. В работе [43] Маеда с соавторами наблюдал ФЛ в видимом диапазоне (положение пика примерно 2.18 эВ) от плёнок SiO₂ содержащей НК Ge с размерами 3 нм. Плёнки были получены со-распылением и последующими отжигами. Авторы оценили положение пика ФЛ в простой модели эффективных масс и получили хорошее совпадение рассчитанного положения максимума (2.15 эВ) с экспериментальными данными. В своих дальнейших работах Маеда [6, 44] с соавторами обнаружили коротковолновый сдвиг максимума ФЛ при уменьшении средних размеров Ge НК с 14 до 4 нм. В дальнейшем Такеока с соавторами [7] уточнили результаты по зависимости положения максимума ФЛ от размеров Ge НК, некоторые сигналы ФЛ они отнесли не к излучательной рекомбинации экситонов в НК Ge, а к дефектам в окружающей матрице. Вопрос о происхождении ФЛ в диэлектрических плёнках содержащих полупроводниковые нанокластеры во многих случаях остаётся предметом научных дискуссий [45, 46]. 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). На последнем эффекте была создана оптоэлектронная пара светодиод-фотодиод на базе плёнок SiO₂ содержащих менее 3% избыточной концентрации германия, введённого ионной имплантацией [47]. Такой малой концентрации германия недостаточно, чтобы сформировать нанокластеры германия, поэтому авторы работы [47] объяснили ФЛ в УФ диапазоне комплексами дефектов, содержащих германий. Авторы сообщили о достижении эффективности светоизлучения в 0.5%.

Продолжаются попытки создания светоизлучающих диодов на основе плёнок диоксида

кремния с НК Ge, Скорупой с соавторами получен сигнал электролюминесценции (ЭЛ) и сдвиг максимума ЭЛ в зависимости от дозы имплантированных ионов германия [48]. Так как щель проводимости аморфного диоксида кремния велика (около 9.5 эВ), то инжекция носителей заряда в него для эффективной ЭЛ затруднена. В последнее время активизировались поиски новых гетеросистем на базе кластеров германия. Получены НК Ge в различных матрицах: это нитрид кремния [49], диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью “high-*k* dielectrics”, такие как HfO₂ [50] и Al₂O₃ [51-53]. В последнем случае имеются хорошие перспективы для создания на базе этих структур энергонезависимой памяти.

Теоретические расчеты энергетического спектра НК Ge. Как уже отмечалось выше, в экспериментальных работах авторы объясняют проявление квантоворазмерного эффекта локализацией электронов и дырок в НК Ge. При этом простые оценки на основе модели эффективных масс дают качественное описание эффекта – возрастание энергии оптических переходов при уменьшении размеров НК. Существуют теоретические работы, в которых авторы пытались осуществить расчёты энергетических спектров НК кремния на основе более сложных моделей и даже из первых принципов (“*ab initio*”). В работе [54] авторы рассчитали энергетический спектр нанокластеров германия с поверхностью, пассивированной водородом, используя метод функционала плотности. В работе [55] Нике с соавторами используя подход жёсткой связи (“tight binding”) рассчитал не только энергию оптических переходов в НК Ge, но и зависимость времени излучательных переходов от размеров НК.

Основным результатом работы [55] является то, что при увеличении размеров НК Ge уменьшается вероятность излучательных переходов, и, соответственно, растёт их время. Качественно это можно объяснить тем, что с уменьшением размеров НК Ge всё более смягчаются правила отбора по импульсу, иными словами растёт интеграл перекрытия волновых функций для нижнего состояния для электронов и верхнего состояния для дырок.

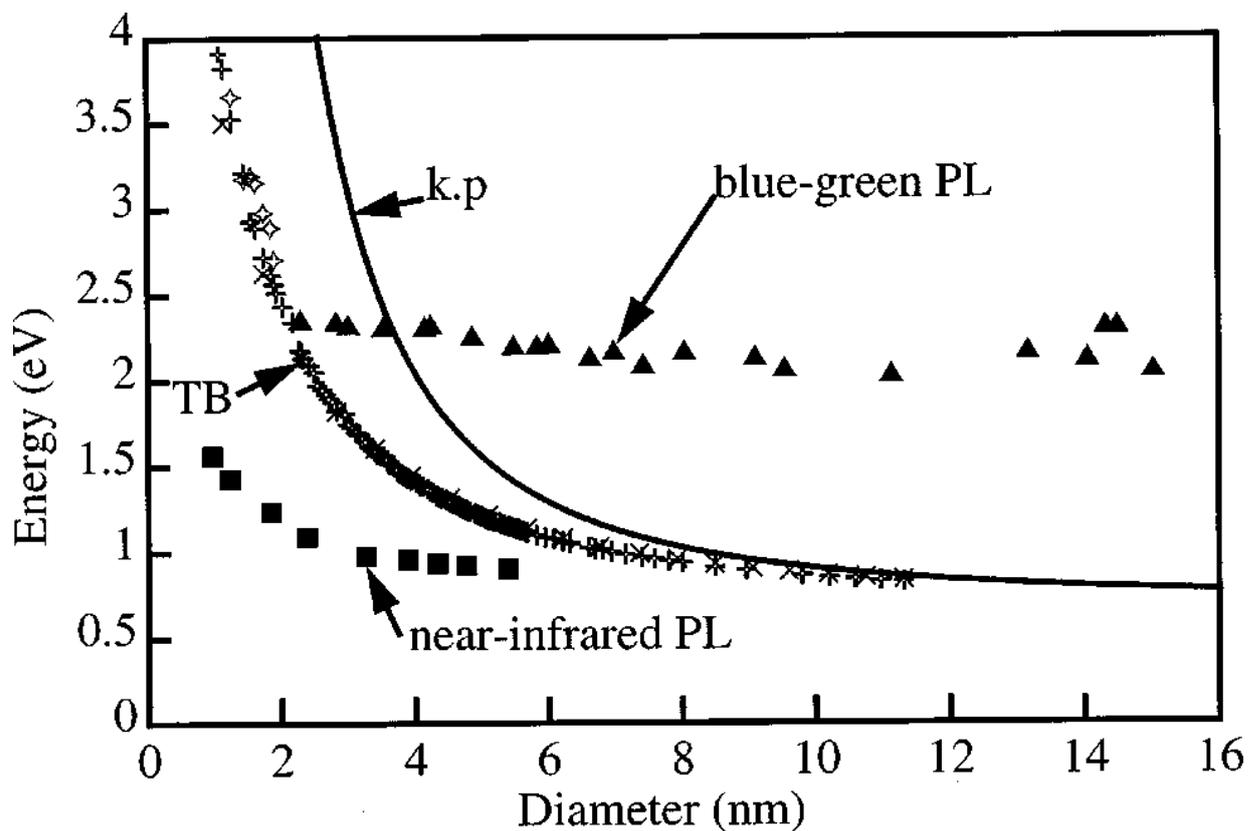


Рис. 1.4. Экспериментальные [6, 7] и рассчитанные энергии оптических переходов в НК Ge. Расчёты сделаны с применением к-р метода и метода жёсткой связи. Рисунок из статьи [55].

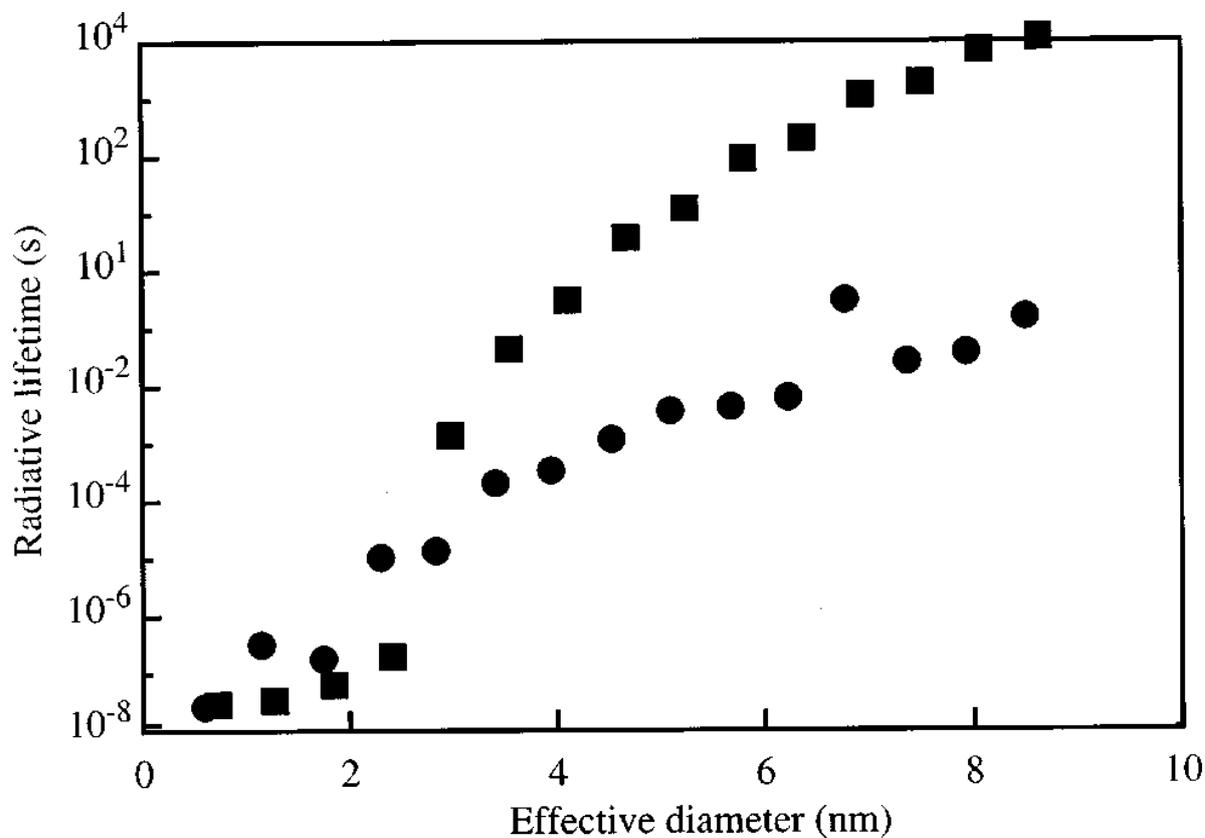


Рис. 1.5. Рассчитанные времена излучательных переходов в НК Ge сферической формы (кружки) и кубической формы (квадратики). Рисунок из статьи [55].

Как уже отмечалось выше, энергетический спектр КТ должен быть дельта-функциональным. В работе [5] были получены спектры ФЛ от единичных НК Si (рис. 1.6). Нанокристаллы были сформированы электронно-лучевой литографией, плазменным травлением и последующим уменьшением размера при помощи окисления. Ширина линии от индивидуальной точки зависела от окружающей матрицы, геометрии точки и ее чистоты. Таким образом, НК Si действительно являются квантовыми точками. К сожалению, для НК Ge подобных работ не было сделано, что по-видимому объясняется большими технологическими сложностями создания структур, содержащих единичные НК Ge.

Оптические константы диэлектрических плёнок с полупроводниковыми нанокластерами. В случае, если гетеросистема представляет собой смесь материалов, но при этом размер объектов из которых она состоит много меньше длины волны света, то такую систему можно рассматривать как оптически однородную среду, но с эффективной диэлектрической проницаемостью, и, соответственно, с эффективными оптическими константами [56]. Конечно, оптические константы гетероструктуры зависят от оптических констант её составляющих. Задача нахождения эффективной диэлектрической проницаемости среды, состоящей из компонент с различной диэлектрической проницаемостью занимала исследователей с конца позапрошлого века. Известны несколько подходов, хорошо описанных в обзорной работе [57]. Подход, в котором среда моделируется набором микроскопических объектов нескольких типов, каждый со своей концентрацией и поляризуемостью известен как модель Клаузиуса-Мосотти и применима, скорее для описания достаточно разреженных сред (смеси газов и т.д.). Для вычисления эффективной диэлектрической проницаемости композитных гетероструктур, состоящих из смеси компонент с различными диэлектрическими проницаемостями наиболее адекватна модель Бруггемана [10, 57]. Оптические константы тонких плёнок можно получить из анализа данных эллипсометрии.

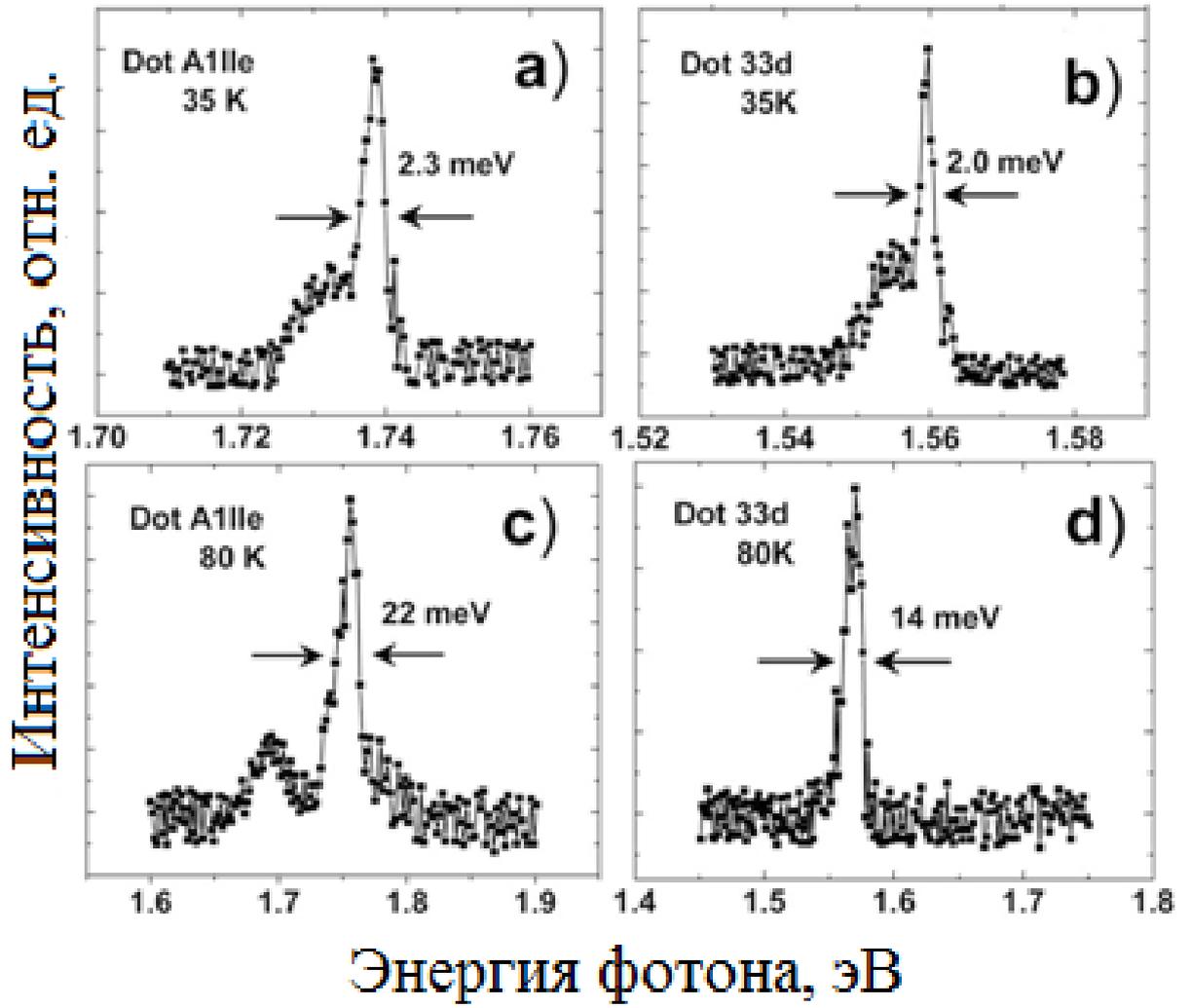


Рис.1.6. Спектры ФЛ от двух разных НК Si (a),(b) при 35К и (c),(d) при 80К.

В работе Тана с коллегами [58] использовался именно такой подход применительно к системе НК кремния в матрице SiO_2 . Они создавали НК кремния с применением имплантации ионов кремния в плёнку диоксида кремния и последующих отжигов. Для того, чтобы определить объёмную долю НК кремния и их средний размер они использовали усреднённый массив данных электронной микроскопии. Это, пожалуй, первая работа по экспериментальному исследованию влияния квантово-размерного эффекта на оптические константы НК кремния. Авторами [58] был обнаружен коротковолновый сдвиг края поглощения в НК кремния в сравнении с монокристаллическим кремнием и изменения в показателе преломления НК кремния. Недостатками данной системы и данного подхода является неоднородность концентрации НК кремния по толщине, связанная с неоднородностью распределения внедрённого имплантацией кремния, и неточность определения объёмной доли НК кремния. К началу данной работы, исследований оптических свойств диэлектрических плёнок, содержащих аморфные нанокластеры германия или НК германия, не проводилось.

§1.3 Преимущества гетероструктуры германий / оксид германия.

Как уже отмечалось выше, в сравнении с родственной гетероструктурой кремний/оксид кремния, НК германия в матрице оксида германия имеют ряд преимуществ.

А) Низкие температуры получения. Плёнки монооксида германия можно осаждать при низкой температуре, вплоть до комнатной. 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 после ионной имплантации, где требуются температуры 1000 °С и выше.

Б) Германий / оксид германия является гетероструктурой первого рода [59-62], по уточнённым данным яма для электронов в германии составляет 1.5 эВ, а для дырок 3.4 эВ. Ранее считалось, что разрыв зон таков, что германий не является ямой для электронов в данной гетероструктуре [63]. Таким образом, электроны и дырки не разделены пространственно, что является преимуществом как для оптоэлектронного применения так и для создания устройств энергонезависимой памяти с возможностью записи нескольких бит информации в одном элементе.

В) Существует много возможностей управления структурой электронных уровней («band gap engineering») в гетеросистеме квантовые точки Ge в диэлектрической матрице GeO₂:

1) Модификация размеров нанокристаллов Ge в процессе синтеза (“*in-situ*”), варьируя температуру и скорость конденсации монооксида германия.

2) Контролируемое увеличение размеров нанокристаллов Ge и ширины барьеров между ними “*ex-situ*” - отжигом в инертной среде (не нарушая соотношения Ge:GeO₂ в плёнке), за счет диффузионно-лимитируемой трансформации малых кластеров Ge в большие.

3) Контролируемое уменьшение размеров нанокристаллов Ge окислением (при этом температура процесса ниже 550°C).

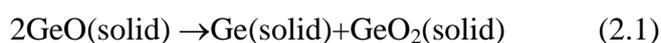
4) Изменение высоты потенциальных барьеров квантовых ям в гетеросистеме путем химических и фазовых превращений компонентов системы [64]. В частности, доля x в германосиликатном стекле $\text{GeO}_{2(x)}:\text{SiO}_{2(1-x)}$ может меняться от 1 до 0, и вместе с ней непрерывно и практически линейно меняются оптические и электронные параметры диэлектрика. Для запрещенной зоны E_g это означает рост от $\sim 5,5$ до ~ 9 эВ.

5) Возможность применения сложносоставных стекол и их кристаллизация при низких температурах (до $650\text{-}700^{\circ}\text{C}$ [64]), что также приводит к изменению свойств диэлектрических барьеров. Отметим, что при кристаллизации возрастает диэлектрическая проницаемость пленок (в среднем на $\sim 20\%$), что хорошо для создания устройств энергонезависимой памяти (quasi-nonvolatile MOS memory) на ловушках из квантовых точек.

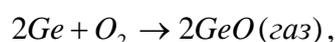
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ.

§2.1 Методики осаждения плёнок и отжига.

В экспериментах использованы плёнки Ge:GeO₂ трёх типов, при изготовлении образцов двух типов применяли общий технологический прием - декомпозицию термодинамически неустойчивого твердофазного монооксида германия:



Для приготовления экспериментальных образцов типа 1 применялось осаждение из пересыщенных паров монооксида германия на различные подложки. Осаждение GeO проводилось в проточном кварцевом реакторе, имеющем две температурные зоны – испарения и осаждения (рис. 2.1). В зоне испарения, находящейся при температуре 600-700°, устанавливаются чистые пластины германия (20 штук) параллельно пропускаемому сквозь реактор потоку инертного газа. Инертный газ (Ar или He), содержит в своем составе примеси кислорода и паров воды ($\sim 10^{-2}$ - 10^{-3} Торр), которые интенсивно реагируют с германием с образованием летучего монооксида германия:



Инертный газ, насыщенный парами GeO, поступает в зону осаждения, где из охлаждающегося газа-носителя осаждается избыток GeO в виде твердой фазы - тонкой прозрачной плёнки. При определённой температуре на поверхности плёнки происходит распад метастабильного монооксида германия на гетерофазную систему Ge:GeO₂. по реакции 2.1. Чем ниже температура конденсации и выше её скорость, тем меньше средний размер Ge-наночастиц и объем их кристаллизованной части.

Образцы типа 2 были изготовлены в Университете города Нанси (нынешнее название Университет Лотарингии, Франция). Использовался метод электронно-лучевого испарения мишени из порошка диоксида германия. Для изготовления многослойных структур GeO_x/SiO₂ применялось поочерёдное испарение мишеней из диоксида германия и диоксида

кремния. Скорость осаждения составляла 1 Å/сек. Температура подложки поддерживалась при температуре 100 °С. Таким способом можно осадить плёнки с толщиной до 1 мкм.

Образцы серии 3 представляли собой плёнки аномально толстого естественного окисла германия на подложке германия с ориентацией (111). После травления пластин Ge в HF, на них выростали слои естественного окисла толщиной до ~ 0.5 мкм. Получение данных слоев основано на эффекте влияния качества химико-механической обработки пластин германия на скорость их окисления, как в условиях нагрева, так и в процессе роста естественного окисла. Механизм такого роста до конца не изучен. Химический состав слоев аномально толстого естественного окисла германия, согласно данным просвечивающей ИК спектроскопии [65], представляет собой сильно гидратированный монооксид германия, типа $\text{GeO}_x(\text{H}_2\text{O})$, где x был близок к единице.

Образцы были подвергнуты последующим термическим обработкам – отжиг в атмосфере He при температурах от 240 до 800 °С. Плёнки всех типов хранили открытыми. Часть образцов отжигали в высоком вакууме в кварцевой трубе (давление составляло 10^{-8} Торр, скорость нагревания 10 °С в минуту).

В некоторых случаях для модификации структуры плёнок применялись наносекундные лазерные воздействия (KrF лазер с длиной волны $\lambda=248$ нм, длительность импульса 25 наносекунд), а также фемтосекундные лазерные воздействия (Ti-Sapphire лазер с длиной волны $\lambda=800$ нм, длительность импульса 30 фемтосекунд). Распределение плотности энергии лазерного пятна для фемтосекундного импульса имело форму кривой Гаусса:

$$E(r) = E_0 \exp\left(-2r^2/r_0^2\right) \quad (2.3)$$

Где E_0 – максимум плотности энергии, r_0 принимается за радиус лазерного пятна. Для фокусировки излучения лазера на образец использовалась кварцевая линза, образец помещался выше фокуса, так что радиус лазерного пятна на образце мог изменяться

контролируемо от 50 до 500 микрометров. Использовались сканирующие воздействия. Скорость сканирования изменялась в таких пределах, что перекрытие лазерного пучка составляло от 50 до 96%. Плотность энергии лазерного излучения контролируемо изменялась в пределах от 50 до 250 мДж/см². Это осуществлялось изменением полной энергии лазерного импульса E_{pulse} . Для используемого лазера максимальная энергия в одном импульсе составляла 800 микроДжоулей. Автоматическая система управления лазером позволяла менять плотность энергии с относительной точностью 1%. Из формулы (2.3) легко получить выражение для плотности энергии в центре пятна:

$$E_0 = \frac{2E_{pulse}}{\pi r_0^2} \quad (2.4).$$

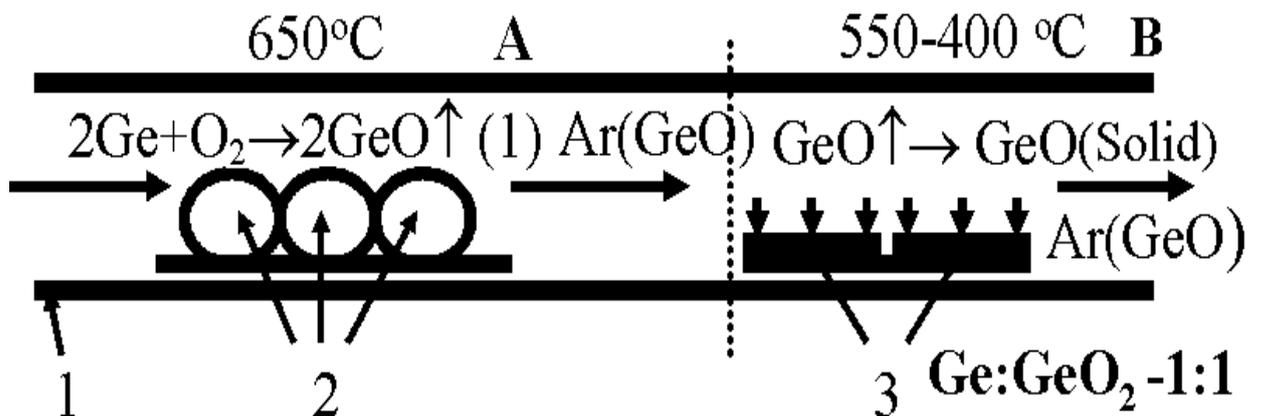


Рис. 2.1. Схема экспериментального реактора. А) зона испарения; В) зона осаждения.

§2.2 Методики эллипсометрии и спектроскопии пропускания.

Эллипсометрия – высокочувствительный, бесконтактный, неразрушающий поляризационно-оптический метод исследования состояния поверхности и границ раздела различных сред, основанный на изучении изменения состояния поляризации света вследствие его взаимодействия (обычно отражения) с исследуемым объектом. Изменения состояния поляризации очень чувствительны к состоянию отражающей поверхности и границы раздела сред: к наличию физических переходных слоев, тонких поверхностных пленок и покрытий. Экспериментально измеряемые эллипсометрические параметры Ψ и Δ связаны с коэффициентами отражения образца для света, поляризованного в плоскости падения (R_p) и перпендикулярно к ней (R_s), соотношением

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = R_p/R_s \quad (2.5)$$

Это - основное уравнение эллипсометрии, которое связывает измеряемые параметры Ψ и Δ с параметрами, характеризующими исследуемую отражающую структуру (оптические постоянные, геометрические размеры), от которых явным образом зависят коэффициенты отражения R_p и R_s . Задаваясь определенной физической моделью, из непосредственно измеряемых параметров отраженного эллипса поляризации можно определить характеристики поверхности, например толщину и показатель преломления поверхностного слоя, а в случае "чистых" поверхностей - оптические постоянные материалов с точностью до 10^{-4} .

Для исследования профилей толщин и оптических констант плёнок использовался сканирующий эллипсометр высокого пространственного разрешения ЛЭФ-801 «Микроскан», работа которого основана на двухканальной статической схеме [66], позволяющей проводить измерения при неподвижных оптических элементах: поляризаторе, компенсаторе и анализаторах. Отсутствие необходимости вращения оптических элементов и модуляции сигнала обеспечивает, с одной стороны, высокую скорость измерений, которая определяется только быстроедействием электронно-усилительного тракта и, с другой стороны, простоту

конструкции прибора и его низкую стоимость. Эллисометр снабжен специально разработанной фокусирующей микрооптикой с низким уровнем деполяризованного и диффузно рассеянного излучения, которая позволяет проводить сканирующие эллипсометрические измерения микрообъектов и поверхностных микроструктур с высокой точностью, быстродействием порядка 50 мс и пространственным разрешением 10 мкм. Например, объект $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ с шагом 10 мкм сканируется за 6 с. Эллисометр снабжен двухкоординатным предметным столиком для съемки эллипсометрической карты поверхности. Размеры поля сканирования эллисометра $150 \times 150 \text{ мм}^2$, что обеспечивает возможность сканирования больших объектов, погрешность позиционирования столика при этом составляет $\pm 10 \text{ мкм}$. Программное обеспечение позволяет в реальном времени измерения получать графическое распределение толщин и оптических констант по площади измеряемой поверхности в виде цветной топограммы и трехмерного образа (рис. 6).

Эллисометр обладает следующими техническими характеристиками: длина волны света – HeNe 632,8 нм; время измерения – среднее 50 мс, чувствительность измерений – до 0,01 толщины монослоя, точность измерения оптических констант поверхности – до 0,001, диапазон измеряемых толщин прозрачных плёнок $10 \div 40000 \text{ \AA}$.



Рис. 2.2. Эллисометр высокого пространственного разрешения ЛЭФ-801 «Микроскан».



Рис. 2.3. Эллипсомер спектральный АСЭБ-5.

Для анализа оптических констант плёнок использовался автоматический быстродействующий спектральный эллипсомер АСЭБ-5. Эллипсомер создан на основе статической измерительной схемы, обеспечивающей очень высокую скорость измерений, за счет отсутствия вращающихся элементов и модуляции сигнала. Поэтому время измерения на одной длине волны определяется только степенью инерционности электронно-усилительного тракта. Это позволяет достигать высокой точности измерений за счет накопления большого массива данных за небольшое время с последующим усреднением. Время измерения спектра при этом определяется преимущественно временем поворота дифракционной решетки. 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 в данной работе применялась автоматизированная установка на базе спектрометра СФ-20. Блок-схема установки показана на рисунке 2.4. Все спектры измерялись по двухлучевой схеме, то есть световой поток, прошедший через исследуемый образец, нормировался к световому потоку, прошедшему через канал сравнения. Монохроматор разлагает световое излучение источника (лампы

накаливания, либо дейтериевой лампы) в спектр. Монохроматическое излучение с выходной щели монохроматора попадает в зеркальное делительное устройство, состоящее из диска с прорезями, модулирующего световой поток с частотой 500 Гц, двух неподвижных и двух вращающихся зеркал. Зеркала расположены таким образом, что при их вращении монохроматическое излучение направляется попеременно с частотой 12.5 Гц в канал 1 (канал сравнения) и в канал 2 (канал с исследуемым образцом). Таким образом, на приемник излучения (ФЭУ либо фотосопротивление) попеременно поступает то световой поток Φ_1 , проходящий через канал сравнения, то световой поток Φ_2 , проходящий через канал с образцом. С приемника на вход основного усилителя подается напряжение несущей частоты 500 Гц, модулированное с частотой 12.5 Гц. Глубина модуляции зависит от соотношения между потоками Φ_1 и Φ_2 , а амплитуды сигналов, вызванные этими потоками, соответственно равны:

$$\begin{aligned} \Phi_1 * g(l) * P \\ \Phi_2 * g(l) * P \end{aligned} \quad (2.6),$$

где $g(l)$ - спектральная чувствительность приемника, а P - коэффициент пропорциональности. Регистрация по двухлучевой схеме производится при постоянном уровне энергии на выходе усилителя; постоянство энергии обеспечивается автоматической регулировкой ширины щелей. Усиленные основным усилителем сигналы поступают на синхронный детектор, затем на переключатель, работающий синхронно с вращающимися зеркалами и разделяющий сигналы двух каналов. Разделенные сигналы, пройдя через фильтры, выделяются в виде постоянного напряжения U_1 , соответствующего сигналу схемы сравнения, и напряжения U_2 , изменяющегося от 0 до U_1 в зависимости от коэффициента пропускания образца. При соответствующем подборе сопротивлений фильтров коэффициент пропускания $T=U_2/U_1$. Далее с применением блока АЦП в стандарте КАМАК проходила регистрация сигнала пропускания на ЭВМ ДВК-3, после чего спектры пропускания записывались на жесткий диск.

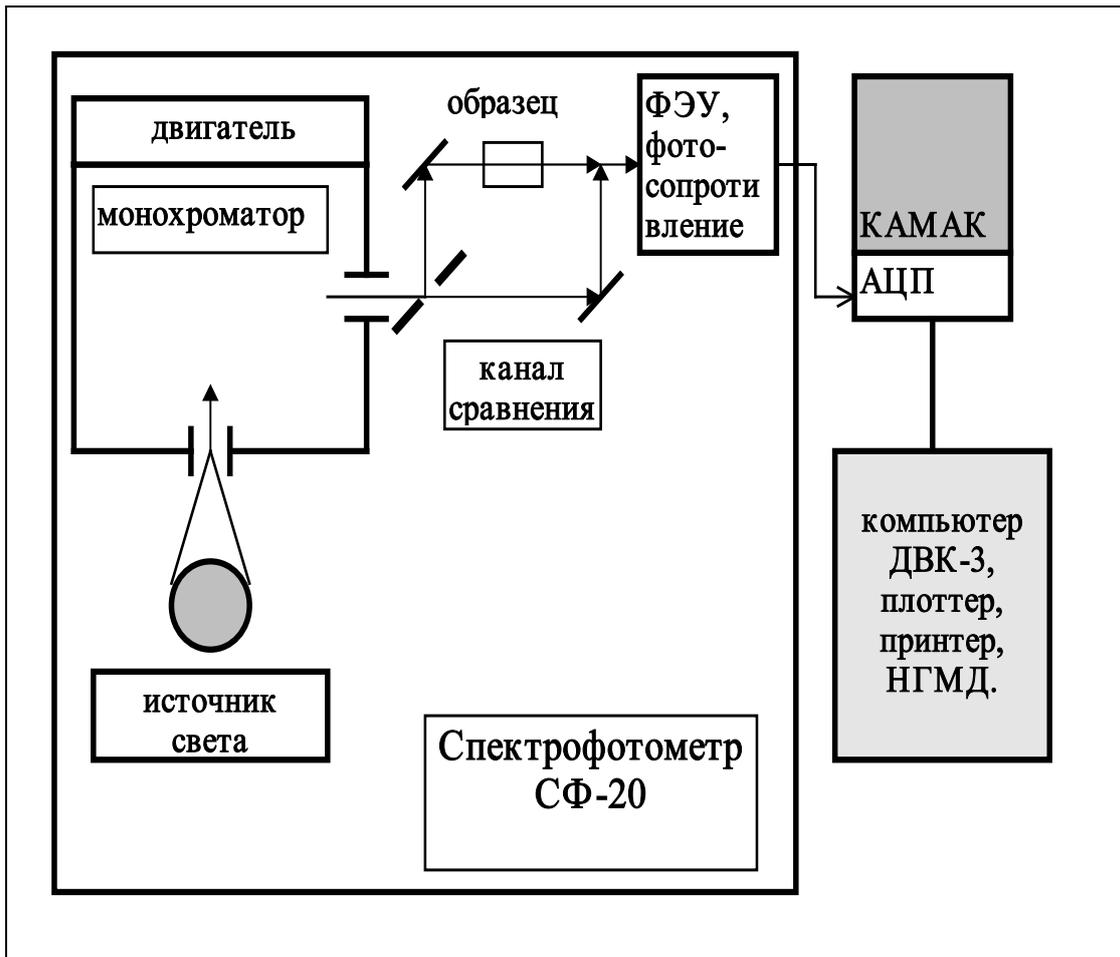


Рис. 2.4. Блок-схема установки для регистрации спектров поглощения света на базе спектрофотометра СФ-20, автоматизированная в стандарте КАМАК.

Экспериментальные данные представляли собой графики зависимости коэффициента пропускания от длины волны, деленные на “аппаратную функцию”. “Аппаратная функция”, или “спектр пропускания 100%” - это зависимость коэффициента пропускания воздуха от длины волны, измеренная на СФ-20. Измерения проводились в двух диапазонах, с применением ФЭУ - от 300 до 800 нм и с применением фотосопротивления - 800-2500 нм. Для расчета из спектров пропускания коэффициента поглощения света в зависимости от длины волны $\alpha(\lambda)$ были написаны программы с учетом отражения и интерференции в тонких плёнках. Подгонкой параметров (край собственного поглощения, вероятность переходов, коэффициент преломления) достигалось наилучшее соответствие теоретического спектра пропускания структур пленка/подложка, либо плёнка/буфер/подложка, экспериментальным спектрам. Таким образом, вычислялись коэффициенты преломления и поглощения материала пленки, и определялся край собственного поглощения.

§2.3 Методика фотолюминесценции.

Метод фотолюминесценции (ФЛ) является одним из наиболее активно используемых методов исследования полупроводниковых наноструктур. Применение метода ФЛ к исследованию полупроводниковых НК дает важную информацию о структуре и свойствах этих объектов. При этом механизмы возникновения видимого излучения до конца не выяснены и активно обсуждаются в научной литературе. Одной из наиболее вероятных причин возникновения видимой ФЛ в системах, содержащих кластеры полупроводников размером несколько нанометров, являются эффекты размерного квантования электронов и дырок. При возбуждении фотонами электроны и дырки занимают свободные энергетические уровни в зоне проводимости и валентной зоне. В объемном кристалле непрямозонного материала, каким является германий, из-за разницы волнового вектора для потолка валентной зоны и дна зоны проводимости электронно-дырочная рекомбинация возможна (вследствие закона сохранения квазиимпульса) только при испускании или поглощении фонона. Это является причиной того, что эффективность излучательной рекомбинации в объемном германии низка. Из-за этого объемный германий не может эффективно излучать в ближнем ИК диапазоне.

Высокая эффективность излучательной рекомбинации в НК германия может объясняться перекрытием волновых функций носителей заряда в k -пространстве. При уменьшении размеров кремниевого кристаллита существенную роль начинает играть неопределенность импульса:

$$\Delta x \Delta p \geq h \quad (2.7)$$

При уменьшении неопределенности по координате возрастает неопределенность волнового вектора k , что приводит к перекрытию волновых функций электрона и дырки в k -пространстве. При этом становится возможной прямая излучательная межзонная рекомбинация. Таким образом, время жизни излучательной рекомбинации, а также ее интенсивность, должны зависеть от размера нанокластера, так как, чем больше перекрытие

волновых функций, тем больше вероятность оптического перехода. Кроме эффекта перекрытия волновых функций при уменьшении размеров полупроводникового НК происходит еще увеличение энергии оптического перехода (квантоворазмерный эффект). Возбужденные излучением носители заряда находятся в ограниченном объеме с высокими потенциальными стенками. Это связано с тем, что ширина запрещенной зоны в диэлектрике (полупроводниковый нанокластер находится в диэлектрической матрице) гораздо больше ширины запрещенной зоны объемного полупроводника. Ситуация аналогична задаче о частице в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Таким образом, энергетический спектр в НК состоит из дискретного набора энергетических уровней в отличие от непрерывных зон в объемном материале. Это приводит к тому, что разность энергий ΔE между нижним разрешенным уровнем в зоне проводимости и верхним уровнем в валентной зоне становится больше ширины запрещенной зоны в объемном материале и зависит от размера НК. , Например для НК кремния в работе [67] установлена эмпирическая зависимость:

$$\Delta E(eV) = 1.16 + 11.8/d^2, \quad (2.8)$$

где d – размер нанокристалла в нм. Положение максимума спектра ФЛ соответствует энергии ΔE . Этот факт позволяет по измеренным спектрам ФЛ вычислять размер НК. Таким образом, ФЛ позволяет подтвердить наличие НК, а также вычислить их средний размер.

Спектры ФЛ измерялись на автоматизированной установке СДЛ-1, блок-схема которой приведена на рис. 2.5. Спектрометр СДЛ–1 (с решетками 100, 300, 600 и 1200 шт/мм, спектральное разрешение не хуже 0.2 мэВ) предназначен для регистрации спектров ФЛ в диапазоне длин волн от 0.2 мкм до 6 мкм. В качестве источников света использовались азотный лазер с длиной волны излучения 337 нм, линия ртутной лампы ($\lambda=313$ нм) либо аргоновый лазер ($\lambda=488$ нм).

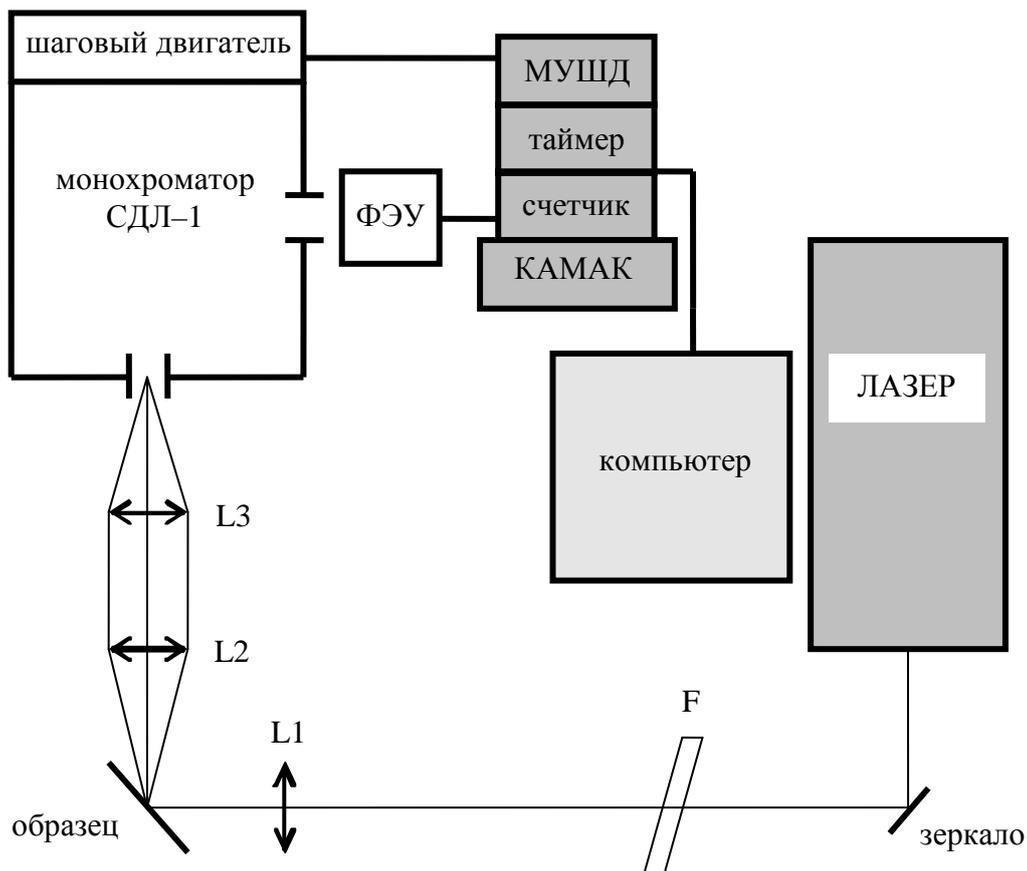


Рис. 2.5. Схема установки фотолюминесценции.

Луч лазерного излучения поворачивается зеркалом и фокусируется линзой L на образец, укрепленный на подвижном оптическом столике, обеспечивающем как перемещение, так и вращение образца вокруг оптической оси. Рассеянный свет собирается объективом L1 и далее фокусируется линзой L2 на входную щель монохроматора СДЛ-1. Сканирование по длине волны осуществляется блоком модуля управления шагового двигателя (МУШД) стандарта КАМАК. В качестве фотоприемника используется ФЭУ-79. После усиления и формирования импульсы с ФЭУ, соответствующие падающим фотонам, подсчитывались с помощью 24 разрядного счетчика в стандарте КАМАК. Для измерения температурной зависимости ФЛ применялась термоячейка. Некоторые спектры ФЛ были зарегистрированы на установке, в которой в качестве детектора использовалась линейка кремниевых фотодиодов. Это позволило увеличить соотношение сигнал/шум.

§2.4 ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Полосы поглощения от колебаний связей Ge-O видны в спектрах инфракрасного (ИК) поглощения. Спектры ИК поглощения регистрировали при комнатной температуре на ИК Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000, а также на Фурье-спектрометре FT-801 производства ИФП СО РАН. Спектральное разрешение в обоих случаях составляло 4 см^{-1} .

Комбинационное рассеяние света (КРС), или «Raman scattering», как его называют в англоязычной литературе, применяется для изучения строения молекул, межмолекулярных взаимодействий, частот собственных колебаний молекул и кристаллов, протекания различных химических реакций, фазовых переходов, поверхностных явлений и многих других свойств и явлений. В отличие от упругого Релеевского рассеяния, КРС - неупругое рассеяние, частица света (фотон) изменяет не только направление своего движения, но и частоту. Частота рассеянного фотона представляет собой комбинацию (сумму или разницу) из частоты падающего фотона и частоты элементарного возбуждения, на котором собственно и происходит рассеяние. Отсюда и проистекает название явления – комбинационное рассеяние. Итак, КРС – это неупругое рассеяние света, фотон изменяет свою энергию (частоту) рождая или поглощая квант элементарного возбуждения – фонон, плазмон, магنون и т.д. Регистрируя неупруго рассеянные фотоны и определяя их частоту, находят разницу между энергией исходного монохроматического света и энергией рассеянного света - Рамановский сдвиг (Raman shift). Существует классическое и квантовое описание природы КРС [68].

Классическое описание. Рассмотрим двухатомную молекулу водорода. Свет, падающий на такую молекулу и описываемый выражением для электрического поля $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$, будет «раскачивать» электронную оболочку в такт своей частоте ω и наводить в молекуле дипольный момент $\vec{P} = \alpha_0 \cos(\omega t)$ (где α_0 – постоянная), который определит свет, рассеянный во все стороны с частотой возбуждающего света (рис. 2.6) [69]. Однако, атомы,

составляющие молекулу, «дрожат» под действием теплового движения, и для индуцированного момента нужно написать выражение:

$$\vec{P}(q, \omega) = \alpha(q) \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (2.9)$$

где q – обобщенная координата, $\alpha(q)$ – поляризуемость, по сути, тензорная величина, в главных осях это диагональный тензор. Для простоты будем рассматривать поляризуемость в виде скалярной величины, и не будем учитывать возможное вращение молекулы.

При малых отклонениях атомов от положения равновесия поляризуемость можно разложить следующим образом

$$\alpha(q) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q \cos(\Omega t + \varphi) \quad (2.10)$$

Здесь φ – произвольная фаза, а Ω – частота колебания («дрожания») молекулы. Если теперь подставить (2.2) в (2.1), то получим:

$$\vec{P} = \alpha(0) \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} q E_0 \{ \cos[(\omega + \Omega)t + \varphi] + \cos[(\omega - \Omega)t - \varphi] \} \quad (2.11)$$

Интенсивность и спектральный состав рассеянного света будут определяться наведенным моментом, в рассеянном свете должны присутствовать еще две линии частоты - стоксовая, или «красный» сателлит, и частоты - антистоксовая или «фиолетовый» сателлит.

Таким образом, в спектре КРС наблюдаются пики, положение которых зависит от энергий оптически активных квазичастиц; в данной работе это оптические фононы. Интенсивность КРС ($I_{\text{крс}}$) пропорциональна квадрату амплитуды рассеянной электромагнитной волны, и в случае рассеяния с участием одного фонона пропорциональна следующему выражению:

$$I_{\text{крс}} \sim \omega^4 \left| \frac{\delta \varepsilon}{\delta u} \right|^2 \langle u_0^2 \rangle \quad (2.12),$$

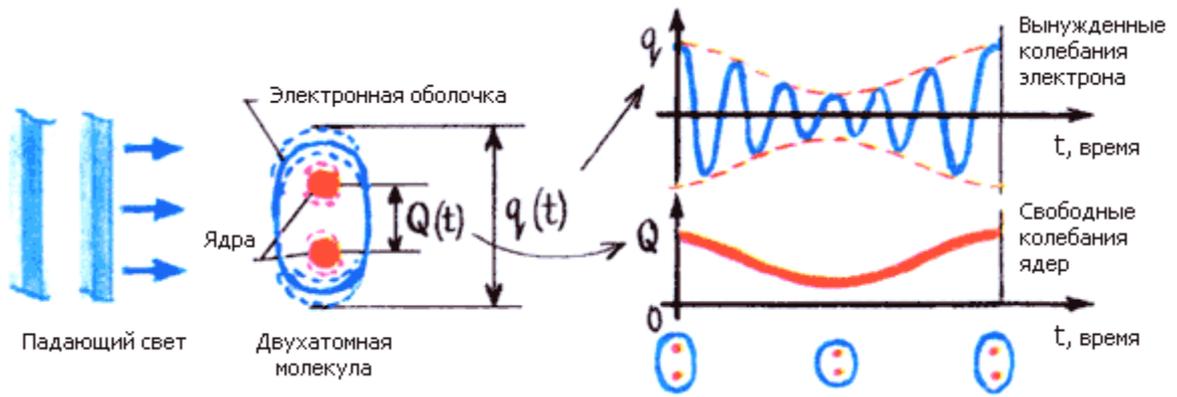


Рис. 2.6. Классическая картина комбинационного (Рамановского) рассеяния света.



Рис. 2.7. Квантовая картина комбинационного рассеяния света.

где ω - это частота падающей электромагнитной волны, u - координата нормального колебания атомов, ϵ - диэлектрическая проницаемость рассеивающей среды. Здесь предполагается, что разница частот падающего и рассеянного фотона много меньше его частоты, что справедливо для рассеяния видимого света на фононах. Тензоры КРС, с которыми связаны правила отбора по поляризации падающей и рассеянной волн, содержатся в производной диэлектрической проницаемости по координате нормального колебания. Член $\langle u_0^2 \rangle$, представляющий усредненную по температуре величину смещения атома из положения равновесия, дает сумму интенсивностей для Стоксовой и анти-Стоксовой компонент, которые пропорциональны величинам $(n+1)$ и n соответственно, где n - статистический фактор Бозе-Энштейна [69].

Квантовое описание. С квантовой точки зрения при акте КРС происходит одновременно два процесса: возбуждение молекулы с поглощением падающего фотона и одновременное излучение фотона (рис. 2.7). Если молекула, излучая фотон, переходит в некоторое состояние, энергия которого выше, чем энергия основного состояния, то происходит КРС стоксового типа. Если молекула в результате испускания фотона переходит в состояние ниже исходного, то происходит рассеяние антистоксового типа. Так как антистоксовое излучение определяется молекулами, находящимися в возбужденном состоянии, то его интенсивность ниже интенсивности стоксового излучения на величину множителя $\exp\left(\frac{-\hbar\omega_v}{kT}\right)$. Такое различие легко объяснить. Число молекул N , находящихся при данной температуре T в возбужденном колебательном состоянии с энергией $\hbar\omega_v$, определяется формулой Больцмана:

$$N = N_0 \exp\left(\frac{-\hbar\omega_v}{kT}\right) \quad (2.13)$$

Поэтому число молекул в возбужденных колебательных состояниях невелико и быстро падает с ростом частоты колебаний ω_v . Например, при $\omega_v = 1000 \text{ см}^{-1}$ и температуре 300 К в возбужденном колебательном состоянии находится 0,7 % всех молекул. В образовании стоксова спутника могут принять участие все молекулы, находящиеся в невозбужденном

состоянии. Поскольку $N_0 \gg N$, то вероятность образования Стоксова спутника гораздо больше, чем вероятность образования соответствующего анти-Стоксова спутника. Поэтому интенсивность стоксова спутника гораздо больше, чем интенсивность анти-Стоксова. С повышением температуры число молекул в возбужденных колебательных состояниях быстро увеличивается, и интенсивность антистоксовых спутников возрастает.

Если в процессе рассеяния возникает или уничтожается одна квазичастица, то говорят о КРС первого порядка. Рассеяние света, происходящее с одновременным возбуждением или поглощением двух квазичастиц кристалла, называется КРС второго порядка. В твердых телах явление КРС можно интерпретировать в квантово-механическом подходе с использованием формализма диаграмм Фейнмана. Фотон поглощается с возбуждением электрона в виртуальное энергетическое состояние. Электрон в возбужденном состоянии испускает фонон и рекомбинирует с дыркой, испуская вторичный фотон. Хотя для виртуальных, промежуточных, состояний законы сохранения энергии и импульса могут не выполняться, конечные состояния должны удовлетворять этим фундаментальным законам. Таким образом, для кристаллических твердых тел, в силу существования трансляционной симметрии, не все квазичастицы активны в КРС, а только те, которые удовлетворяют законам сохранения энергии и квазиимпульса (с точностью до векторов обратной решетки), которые приведены ниже для рассеяния света на фононах [68, 69].

$$\vec{q}_s = \vec{q}_i \mp \vec{q}_{phonon} \quad (2.14),$$

$$h\omega_s = h\omega_i \mp h\Omega_{phonon} \quad (2.15)$$

Здесь символ i относится к исходному фотону, символ s - к рассеянному фотону. Знаки минус и плюс относятся к Стоксову и анти-Стоксову процессам, соответственно. Кроме того, интенсивность пика КРС будет определяться также правилами отбора по симметрии [68, 69]. В случае квантово-механического представления, сечение КРС вычисляется суммированием

по всем возможным виртуальным состояниям. Рождение или поглощение фонона виртуальной электрон - дырочной парой происходит в силу электрон-фононного взаимодействия между ними.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{\omega_2}{c}\right)^4 \frac{\omega_2}{\omega_1} V^2 \sum_{i,f} P(E_i) \delta\left(\frac{E_i - E_f}{\hbar} - \omega\right) \left| \hat{e}_\mu^2 \langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle \hat{e}_\nu^1 \right|^2 \quad (2.16)$$

V - объем рассеяния, E_i, E_f - начальная и конечная энергии кристалла, $P(E_i)$ вероятность нахождения кристалла в начальном состоянии, e^1, e^2 - единичные векторы поляризации для падающих и рассеянных фотонов. В случае оптических фононов необходимо учитывать два механизма электрон-фононного взаимодействия. Первый - механизм взаимодействия за счет деформационного потенциала, обусловленного модуляцией периодического потенциала атомов при колебаниях атомов. Второй - Фрелиховское взаимодействие электронов с продольными макроскопическими полями, связанными с колебаниями решетки [68].

Форма и ширина пиков КРС определяется фонон-фононным и фонон - электронным взаимодействием, а также аппаратным уширением. В случае рассеяния с участием одного фонона, пренебрегая электрон-фононным взаимодействием, что справедливо для нелегированных и слабо легированных кристаллов, форма линии КРС представляет собой кривую Лоренца, ширина которой обратно пропорциональна времени жизни фонона.

На рис. 2.8 приведена блок-схема и фотография автоматизированной установки КРС. Спектры регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения в основном использовалась линия Ag^+ лазера с длиной волны 514.5 нм (иногда линия 488 нм). В качестве детектора использовалась кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Применялась приставка для микроскопических исследований КРС с объективами от десяти до стократного увеличения. Латеральное разрешение определялось размерами лазерного пучка в фокусе (до 1 микрона). В некоторых случаях, для того, чтобы избежать нагрева структур под лазерным пучком,

образец помещался чуть ниже фокуса и размер пятна составлял 10-30 микрон. Спектрометр использовался в схеме с вычитанием дисперсии, что позволяло регистрировать спектры в широком диапазоне волновых чисел. Использовалось оборудование научно-образовательного комплекса «Наносистемы и современные материалы» Новосибирского Государственного Университета - спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства Horiba Jobin Yvon. Разрешение составляло величину не более 1.5 см^{-1} .

Комбинационное рассеяние света от аморфного германия и НК германия.

Вследствие отсутствия трансляционной симметрии оптические переходы в аморфном германии не ограничены законом сохранения квазиимпульса, поэтому его спектр КРС в оптической области характеризуется плотностью колебательных состояний [68]. Широкий пик с максимумом в районе $275\text{-}280 \text{ см}^{-1}$ обусловлен максимумом в плотности состояний (ПС) поперечных оптических (ТО) мод. Пик с максимумом в районе 100 см^{-1} обусловлен максимумом в ПС поперечных акустических (ТА) мод. Широкая «подкладка» в спектральном диапазоне $150\text{-}250 \text{ см}^{-1}$ обусловлена особенностями в ПС продольных акустических (ЛА) и продольных оптических (ЛО) колебательных мод. Эти моды не образуют выраженного пика, так как их в 2 раза меньше, чем поперечных, к тому же их дисперсия гораздо шире, вследствие чего ПС уширена. О наличии НК в аморфных плёнках германия свидетельствуют узкие пики с положением примерно $290\text{-}300 \text{ см}^{-1}$. Положение пика зависит от размеров НК, поэтому они могут быть оценены из анализа положения пика [70]. Частоты фононов зависят не только от размеров НК, но и, вследствие эффектов ангармонизма, от температуры и давления. Учет данных эффектов важен, в случае если в процессе регистрации спектра КРС НК находятся при температуре, отличной от комнатной. Образец может, например, находиться при пониженной температуре в криостате, либо наоборот, разогреваться под воздействием возбуждающего КРС лазерного излучения, если поглощение в нем велико, а теплоотвод мал.

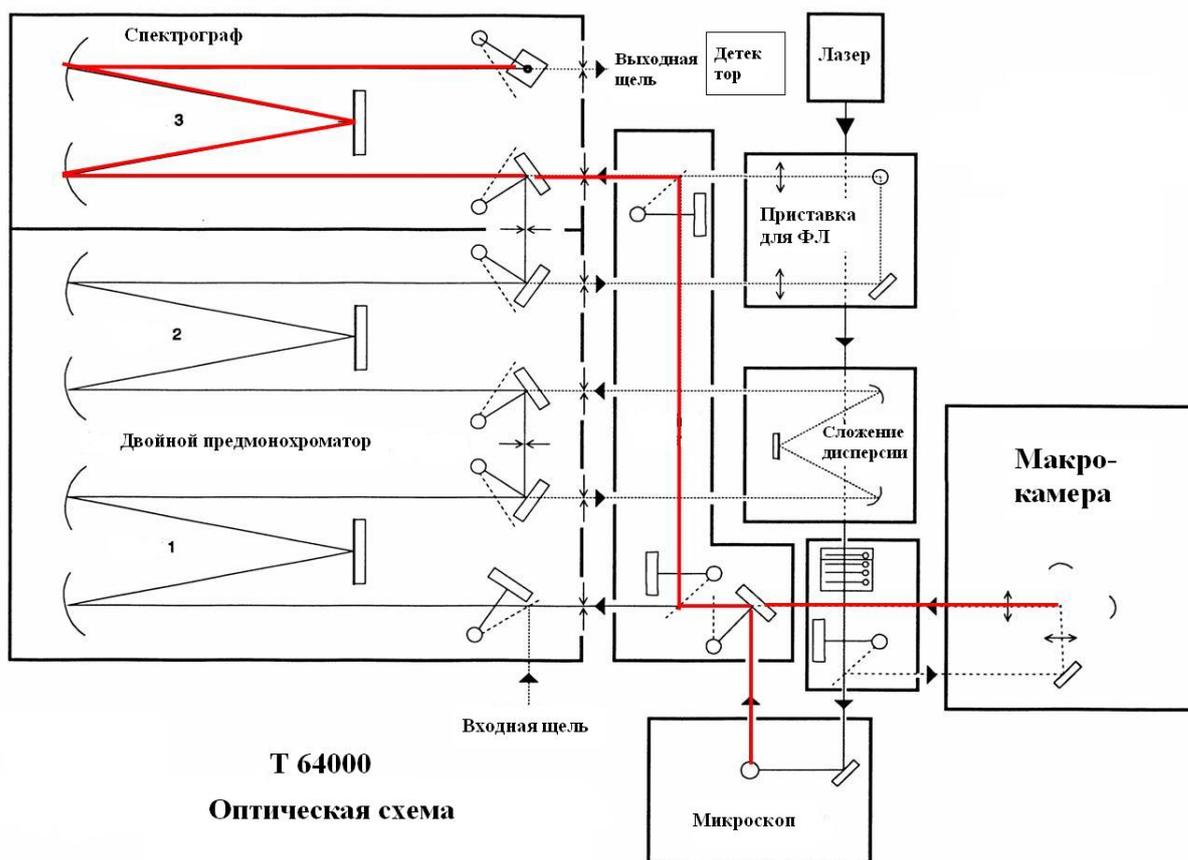


Рис. 2.8. Оптическая схема и фотография спектрометра Т64000.

§2.5 Электронная микроскопия образцов.

Особенности и возможности метода просвечивающей высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) приведены в монографии [71]. С помощью этого метода изображение формируется наложением интенсивностей как прошедшей без рассеяния (прямой) электронной волны, так и когерентно рассеянными объектом (дифрагированными) электронными волнами. В результате в плоскости изображения формируется интерференционная картина, представляющая собой ВРЭМ - изображение проекции рассеивающих центров (атомов) исследуемого материала. Основная характеристика метода ВРЭМ – величина пространственного разрешения, определяемая положением первого нуля передаточной функции контраста оптической системы микроскопа при оптимальной дефокусировке объективной линзы по Шерцеру. Эта величина называется также разрешением «по точкам». Кроме того, существует информационный предел разрешения «по линиям». Его значение определяет наименьший размер особенностей изображения, которые могут быть выявлены с помощью данной электронно-оптической системы. Однако в этом случае возможность однозначной интерпретации изображений отсутствует и требуется сравнение экспериментальных изображений с теоретическими. В настоящей работе использовался электронный микроскоп высокого разрешения JEM-4000EX фирмы JEOL. Микроскоп снабжен полюсным наконечником объективной линзы ультравысокого разрешения. Определенные для данного микроскопа значения разрешения «по точкам» и по «линиям» составляют 0,17 нм и 0,1 нм соответственно. Указанные значения информационного разрешения и разрешения «по точкам» позволяют получать прямые изображения кристаллической решетки полупроводниковых кристаллов. Установление соответствия между экспериментальными ВРЭМ – изображениями и реальной структурой изучаемых кристаллов является сложной задачей, требующей проведения теоретических расчетов распределения интенсивности электронов в задней фокальной плоскости объективной линзы для объекта с заданным распределением зарядовой плотности.

Исключение составляют изображения, полученные в особых экспериментальных условиях. Это приближение слабофазовых объектов, которое выполняется для экстремально-тонких кристаллов с толщиной < 10 нм (в данном микроскопе до 30 нм) при использовании дефокусировки по Шерцеру. В этом случае для дефокусировки по Шерцеру на светлопольных ВРЭМ - изображениях темные пятна отвечают атомным рядам кристаллической решетки. Возможность прямой интерпретации изображений, полученных от ориентированных образцов разумной толщины, при использовании благоприятных условий (дефокусировки по Шерцеру) позволяет выявлять микрофазы, существующие в кристаллах. Разрешения на уровне элементарной ячейки часто бывает достаточно для определения структуры и размера различных присутствующих в образце фаз.

Глава 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК GeO_x , СОДЕРЖАЩИХ НАНОКЛАСТЕРЫ ГЕРМАНИЯ.

§3.1 Фотолюминесценция нанокластеров германия в плёнках GeO_x : проявление квантово-размерного эффекта.

Как уже было отмечено выше, возрастающий интерес к исследованию нанокластеров германия и кремния в диэлектриках обусловлен перспективами использования данных структур в оптоэлектронных приборах и в устройствах энергонезависимой памяти («non-volatile memory»). Привлекает совместимость используемых для их формирования подходов с традиционной «кремниевой» технологией, а также возможность модификации их оптических свойств, определяемых квантово-размерными эффектами («band gap engineering»). В данной работе структура и свойства НК германия полученных в плёнках диоксида германия различными способами исследовались с применением методик ФЛ, спектроскопии КРС и пропускания света, спектральной эллипсометрии и ВРЭМ.

Для того, чтобы исследовать проявление квантоворазмерного эффекта на оптические свойства НК германия необходимо было создать набор образцов с максимально возможной вариацией средних размеров НК. Используя различные способы приготовления гетероструктур $\text{Ge}:\text{GeO}_2$ (параграф 2.1) удалось получить образцы со средними размерами НК германия от ~10 нм до фактически минимально возможных размеров, составлявших около 1.5 нм. В экспериментах были использованы гетероструктуры $\text{Ge}:\text{GeO}_2$ полученные как с применением декомпозиции термодинамически неустойчивого твердофазного монооксида германия (в соответствии с твердотельной реакцией 2.1), так и аномально толстые естественные окислы германия химического состава $\text{GeO}_x(\text{H}_2\text{O})$, полученные при каталитически ускоренном окислении германия. Плёнки аномально толстых естественных окислов германия содержали НК германия очень малых размеров.

Первым методом были изготовлены две серии образцов – А и В. Осаждение GeO проводилось в проточном кварцевом реакторе, имеющем две температурные зоны –

испарения и осаждения. В зоне испарения, находящейся при температуре 600-700°, устанавливаются чистые пластины германия (20 штук) параллельно пропускаемому сквозь реактор потоку инертного газа (параграф 2.1). В серии А плёнки осаждались на подложки из сапфира. Температура подложки варьировалась от 500 до 520 °С. В серии В плёнки осаждались на подложки из кремния, температура подложки при этом варьировалась от 540 до 580 °С. Детали технологии осаждения более подробно описаны в работе [72]. Образцы серии С представляли собой плёнки аномально толстого естественного окисла германия на подложке германия с ориентацией (111). После травления пластин Ge в HF, на них вырастали слои естественного окисла толщиной до ~ 0.5 мкм. Получение данных слоев основано на эффекте влияния качества химико-механической обработки пластин германия на скорость их окисления, как в условиях нагрева, так и в процессе роста естественного окисла. Механизм такого роста до конца не изучен. Химический состав слоев аномально толстого естественного окисла германия, согласно данным просвечивающей ИК спектроскопии [65], представляет собой сильно гидратированный монооксид германия, типа $\text{GeO}_x(\text{H}_2\text{O})$, где x был близок к единице. Некоторые образцы были подвергнуты последующим термическим обработкам – отжиг в атмосфере He 15 минут при температуре 630 °С (образец С1), и при температуре 550 °С (образец С2). Образец С3 не отжигался. Плёнки этого типа хранили открытыми, не покрывая защитными слоями от влияния атмосферы.

В данном случае для возбуждения ФЛ использовался импульсный N_2 лазер ($\lambda=337$ нм), спектры регистрировали с применением спектрометра СДЛ-1 с ФЭУ-79 в качестве приемника. 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. Измерения проводились на спектральном эллипсометре производства ИФП СО РАН. Ксеноновая лампа

использовалась в качестве источника света. Спектры КРС получали при комнатной температуре, в качестве источника использовали Ar лазер (линия 514.5 нм - 2.41эВ). Применяли геометрию квази-обратного рассеяния $Z\langle XY\rangle\bar{Z}$, когда плоскости поляризации падающего и рассеянного света перпендикулярны, а также геометрию, в которой поляризация рассеянного света не анализировалась. Структурные исследования плёнок были проведены на высокоразрешающем электронном микроскопе JEOL-4000EX при использовании ускоряющего напряжения 250 кэВ, для которого пространственное разрешение по точкам составляло 0,19 нм.

На рисунке 3.1 приведены спектры ФЛ характерного образца из серии А (А1 – температура сапфировой подложки при осаждении 500 °С) и образцов из серии С. От образцов серии В сигнала ФЛ в видимой части спектра не обнаружено. Для удобства восприятия, амплитуда сигнала ФЛ на рисунке 3.1 была нормирована к одной величине. Виден сдвиг максимума сигнала ФЛ в синюю область спектра (как будет показано ниже, в образцах серии С размер НК германия уменьшался), при этом интенсивность ФЛ возрастала. Так, для образца С3 она в несколько раз превышала интенсивность ФЛ для образца А1. Из анализа спектра пропускания образца А1 (рисунок 3.2) с учетом интерференции света в структуре, было получено значение края её поглощения [73]. Особенность, наблюдаемая в спектре пропускания образца, обусловлена интерференцией, а не экситонным пиком. Из аппроксимации спектров пропускания с учетом интерференции света в структуре получена толщина плёнки 0.33 мкм, совпадающая с данными эллипсометрии, и был рассчитан край её поглощения. Край поглощения (≈ 1.8 эВ) сильно сдвинут от значения запрещённой зоны для германия (0.67 эВ) [32]. Оптическая щель для аморфного GeO₂ составляет ~ 5 эВ [74] из чего следует, что поглощение обусловлено включениями германия. Возникновение интенсивной ФЛ при комнатной температуре и сильный сдвиг максимума ФЛ в синюю область спектра (рисунок 3.1) может быть обусловлен квантово-размерными эффектами в НК германия.

Большая ширина и асимметрия пиков, по-видимому, связана с дисперсией нанокристаллов по размерам. 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 нанокристаллов германия, а не связаны с дефектами в GeO_2 , является следующий экспериментальный факт. Были исследованы плёнки GeO_2 , выращенные термическим окислением монокристаллического германия. Данные плёнки не содержали НК германия. Сигнала ФЛ от этих плёнок не было обнаружено.

Для анализа структуры германиевых включений был применён метод спектроскопии КРС. Как уже отмечалось, экспрессный и неразрушающий метод КРС в сочетании с расчетами, является весьма информативным для исследования нанообъектов. Положение пика КРС на оптических фонах определяется размером НК, и его можно определять, используя метод свертки эффективной плотности состояний [70]. Чем больше сдвинут пик КРС в сторону меньших волновых чисел по сравнению с пиком КРС на объёмном германии, тем меньше размер НК германия. Механические напряжения сжатия напротив, сдвигают пик в сторону больших волновых чисел. На рисунке 3.3 приведены спектры КРС образцов А1, С1 и объёмного германия. В спектре образца А1 виден широкий пик, с положением около 297 см^{-1} . Данный пик обусловлен КРС на оптических фонах, локализованных в НК германия. Виден также небольшой пик, связанный с КРС на кластерах аморфного германия. В спектре КРС образца С1 доминирует пик от германиевой подложки (положение около 302 см^{-1}). На его фоне виден пик от НК германия (положение 294 см^{-1}). Для сравнения приведён также спектр КРС подложки германия. Для удобства восприятия, для образцов серии С из спектров КРС был вычтен пик, возникающий вследствие рассеяния на длинноволновых оптических фонах объёмного германия. Эти данные и данные КРС от образцов серии В приведены на рисунке 3.4.

Из рисунка 3.4 видно смещение положения максимума пиков КРС в сторону меньших

волновых чисел. Это является следствием уменьшения средних размеров НК германия как вследствие понижения температуры подложки при синтезе из паров GeO (серия В), так и вследствие варьирования температуры отжига (серия С). В случае серии В, понижение температуры подавляет диффузию германия по поверхности, и атомы германия не успевают (при той же скорости осаждения) собираться в большие кластеры. В случае серии С, повышение температуры отжига приводит к увеличению размеров кластеров германия. То есть, термические обработки стимулируют собирание германия в кластеры, при этом температуры таких обработок заметно выше температуры роста образцов серий А и В. Это свидетельствует о том, что диффузия атомов германия в объёме плёнки подавлена по сравнению с поверхностной диффузией в процессе роста. В спектрах КРС образцов серии С также видны широкие пики в диапазоне $275\text{-}280\text{ см}^{-1}$. Это связано с наличием аморфных кластеров германия, так как в этой спектральной области находится максимум плотности оптических колебательных состояний.

Для того, чтобы определить размеры НК германия в плёнках GeO₂ были проведены эксперименты по их прямому наблюдению с применением ВРЭМ. Наиболее просто было приготовить тонкие мембраны для исследования методом просвечивающей электронной микроскопией из образцов серии В (выращенных на кремниевой подложке). На рисунке 3.5 приведены ВРЭМ – изображение и соответствующая картина микродифракции для образца, выращенного в условиях, близких к условиям роста образца В1. Из рисунка видно, что в аморфной матрице, отчетливо визуализируются нанокристаллические включения, имеющие на изображении более темный контраст. Характерной особенностью изображения этих включений является наличие регулярной системы интерференционных полос, соответствующих следам атомных плоскостей {111}, ориентированных перпендикулярно плоскости изображения. Дифракция электронов на этих включениях приводит к формированию системы колец, характерной для поликристаллических материалов. Межплоскостные расстояния для первых трех колец, рассчитанные из картины

микродифракции составляют 0,32, 0,20 и 0,17нм, соответственно и совпадают с межплоскостными расстояниями для кубической кристаллической решетки германия. При вычислениях межплоскостных расстояний нанокристаллов в качестве репера использовалась картина дифракции от монокристаллической подложки кремния (см. рис.3.5б). На рис.3.5а видно, что размеры нанокристаллов варьируются от 3 до 10нм. В случае образцов серии В средний размер составлял около 10 нм.

Наличие включений германия в плёнки из серии С подтверждается также из данных спектральной эллипсометрии. Были измерены спектры эллипсометрических параметров образцов в диапазоне $\lambda=260-650$ нм. Для интерпретации этих измерений мы использовали модель «подложка германия – однородная плёнка». В качестве первого шага мы рассчитывали оптические постоянные плёнки по модели Бруггеманна [10] для смеси GeO_2 и аморфного Ge, используя для этих материалов справочные данные. Подгоночными параметрами служили толщина плёнки и объёмное содержание обеих фаз. Эти параметры подбирались таким образом, чтобы рассчитанные для них спектральные зависимости эллипсометрических параметров максимально совпали с измеренными спектрами. Таким образом, для трёх исследуемых образцов (С1-С3) объёмное содержание германия в кластерах составляло 15, 14 и 9%, а толщины плёнок лежали в диапазоне 80 – 90 нм.

Определив, таким способом, приближенное значение толщины плёнок мы смогли рассчитать спектральные зависимости их оптических постоянных – показателей преломления n и поглощения k . В этом случае последовательно для всех длин волн численными методами решалось нелинейное уравнение $tg\Psi_\lambda \cdot \exp(i\Delta_\lambda) = f(\lambda, n, k)$. На рисунке 3.6 показаны результаты этого расчёта для одного из образцов (С2) – зависимость показателя преломления n (вверху) и показателя поглощения, называемого также коэффициентом экстинкции k , (внизу) от энергии фотона для плёнки. Видно, что поглощение в слое возрастает в коротковолновую область спектра, обнаруживая при этом

несколько максимумов. Широкий максимум при 3.7 эВ совпадает с максимумом поглощения аморфного Ge. Как уже отмечалось, по данным КРС в плёнке присутствовали и аморфные кластеры. Более узкий максимум при E=4.37 эВ связан, скорее всего, с краем поглощения в GeO₂. Кроме того, на фоне широкого склона, отчетливо наблюдается пик в поглощении при E=2.28 эВ с полушириной 0.12 эВ. Мы связываем эту особенность спектра с поглощением на квантовых точках – нанокристаллах германия. Следует отметить, что максимум ФЛ для плёнки С2 (рисунок 1) также находится в диапазоне 2.2-2.3 эВ. Проявление квантоворазмерного эффекта на оптические константы плёнок диоксида германия с нанокластерами германия будет подробнее обсуждаться ниже.

Перейдём к обсуждению полученных результатов. Для оценки среднего размера НК германия была использована модель эффективной локализации колебательных состояний (phonon confinement model - PCM) [75, 76]. Суть модели заключается в следующем. Вследствие снятия правил отбора по импульсу в НК конечного размера в спектрах КРС проявляются колебательные моды с волновыми векторами отличными от нуля. Если форма НК близка к шару, интенсивность КРС можно записать как [75]:

$$I(\omega) = A \cdot \sum_{i=1}^6 \int_0^1 [n(\omega_i(q)) + 1] \cdot \frac{4\pi q^2 \cdot \exp(-\frac{q^2 r_0^2}{2})}{(\omega - \omega_i(q))^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} dq \quad (3.1)$$

где $n(\omega)$ – фактор заполнения Бозе-Эйнштейна, $\omega_i(q)$ – дисперсия фононов i -той фононной ветви, Γ – ширина линии, r_0 – радиус нанокристалла и q – волновой вектор. Дисперсионные зависимости фононов $\omega_i(q)$ в германии были представлены в виде набора гармонических функций, с параметрами, полученными из аппроксимации к экспериментально измеренным дисперсионным зависимостям фононов в германии [77]. Таким образом, были рассчитаны спектры КРС НК германия в зависимости от их диаметра. Рассчитанное положение максимума пика КРС от размера нанокристаллов приведено на

рисунке 3.7. Наши оценки соответствуют расчетам частот локализованных оптических фононов в кластерах кристаллического германия, выполненных с использованием микроскопической модели валентных сил [78], которые также представлены на рисунке 3.7. Таким образом, мы определили средний размер НК германия в плёнках серий А, В и С. Уточнённая модель локализации фононов, которая позволит более точно определять размер НК германия из их спектров КРС будет обсуждаться ниже.

Отметим, что для образцов серии А, в соответствие с мольным соотношением $\text{Ge}:\text{GeO}_2=1:1$ в гетероплёнке, вытекающим из химизма её синтеза, при учёте различий плотности Ge и аморфного GeO_2 , среднее расстояние между сферическими наночастицами в оксиде всегда $\sim 1/2$ их диаметра, т.е. может достигать 1.5-2 нм. То есть, при диаметре ~ 3 нм плотность нанокристаллов в сечении слоя составляет $\sim 10^{13}$ см⁻².

Так как барьеры для электронов и дырок в германии, окруженном GeO_2 , составляют примерно 2 и 3 эВ соответственно [60-62], данный объект являет собой квантовую точку первого рода. Вследствие сильной локализации электронов и дырок и снятия правил отбора по импульсу, можно предположить их более эффективную излучательную рекомбинацию.

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 [32].

Задача нахождения уровней в случае сферически симметричной ямы радиуса r_0 с барьером высоты U_0 решена следующим образом [79]. Разделение переменных в этом случае приводит к уравнению следующего вида для радиальной волновой функции:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r^2 \Psi(r)) - \frac{L(L+1)}{r^2} \Psi(r) + \frac{2m(r)}{\hbar^2} (E - U(r)) \Psi(r) = 0 \quad (3.2)$$

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 решение представляется как:

$$\Psi = A \frac{\sin(\alpha \cdot r)}{r}, \quad \text{где } \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{\pi}{r_0} \quad (3.3)$$

Будучи локализованными, состояния с волновыми векторами как вдоль, так и поперек направления (111) будут «перемешаны», поэтому, следуя подходу, изложенному в работе [80], эффективную массу для электрона возьмем в виде: $m_e = 3m_{e\perp}m_e / (2m_{e\parallel} + m_{e\perp})$, откуда $m_e = 0.123$. «Дырочный» уровень рассчитывался для тяжелых дырок с $m_{hh} = 0.33$ [32]. Тогда, если энергию измерять в электрон-вольтах, а радиус ямы в нанометрах, то, минимальная энергия межзонного оптического перехода E_{tr} будет следующей:

$$E_{tr} = E_g + \frac{4.1}{r_0^2} \quad (3.4)$$

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):

$$\Psi_{well} = \Psi_{bar} \quad \frac{\Psi'_{well}}{m_{well}} = \frac{\Psi'_{bar}}{m_{bar}} \quad (3.5)$$

Соответствующие уравнения были решены численно, как без учета разрыва масс для электронов и дырок внутри ямы и в барьере, так и с учетом разрыва масс. Массы электронов и дырок в GeO_2 неизвестны, но, считая GeO_2 широкозонным материалом, как и в работе [80], мы предположили, что массы носителей близки к массе свободного электрона.

Результаты расчетов представлены на рисунке 3.8. Видно, что в случае учета конечности барьеров для электронов и дырок, рассчитанная энергия оптического перехода для нанокристалла германия с диаметром 2.6 нм (образец А1 - по данным КРС) совпадает с положением пика ФЛ. На рисунке 3.8 приведены также экспериментальные данные для образцов С1 и С3, в которых по данным КРС средний размер нанокристаллов составлял 2 и

1.3 нм соответственно. Для этих образцов видно заметное отклонение экспериментальных и рассчитанных данных. По-видимому, для НК германия столь малых размеров, подход эффективной массы уже не справедлив, и необходимо использовать “*ab initio*” расчётные модели. Уменьшение оптической щели в гетеросистеме нанокристалл-диэлектрик также может быть связано с наличием следующего механизма излучательной рекомбинации: возбуждённый электрон, локализованный в нанокристалле переходит на уровень, связанный с поверхностными состояниями на границе нанокристалл-диэлектрик, излучая фотон [55]. Уровень энергии поверхностного состояния уже не зависит от размеров нанокристалла, и, соответственно, величина квантоворазмерного эффекта уменьшается. Ещё одной причиной уменьшения оптической щели может быть то, что барьеры между соседними НК туннельно прозрачны. По оценкам, расстояние между соседними НК может достигать 1.3-2 нм. При таких толщинах барьеров эффекты туннелирования могут приводить к трансформации дискретного энергетического уровня в мини-зону и к заглоблению нижнего уровня в мини-зоне. Возможно также, что структура барьера такова, что существует переходной слой GeO_x , ($0 < x < 2$), и яма, соответственно, не прямоугольная, а треугольная. Это также приводит к уменьшению оптической щели.

Как уже отмечалось, в образцах серии С (маленькие НК германия), интенсивность ФЛ была в несколько раз больше, чем в образцах серии А (относительно большие НК германия). Возникновение эффективной излучательной рекомбинации при комнатной температуре в нанокристаллах непрямозонных материалов предположительно связано со смягчением правил отбора по импульсу в оптических переходах [55]. Чем меньше НК, тем больше неопределённость по импульсу, и, следовательно, тем больше вероятность излучательных переходов [55]. Подобную зависимость мы и наблюдали в эксперименте. Следует отметить, что столь малые размеры НК, формируемых без термических обработок, при комнатной температуре, связаны с метастабильностью плёнок GeO. Известно, что из-за влияния поверхностной энергии, критический размер кристаллического зародыша кремния в

аморфной среде составляет 2-3 нм [76]. В нашем случае вклад в свободную энергию от границы раздела Ge-GeO₂ существует и для аморфного и для кристаллического кластера германия. Но, кристаллическое состояние более энергетически выгодно, поэтому, и происходит кристаллизация аморфных кластеров.

В образцах серии В по данным КРС и ВРЭМ, размеры НК германия составляли 8 нм и выше. Поэтому, от данных образцов не наблюдалось сигнала ФЛ в видимом спектральном диапазоне. По нашим расчётам, сигнал ФЛ от НК германия таких размеров должен находиться в инфракрасном диапазоне (~1.3 мкм). Необходимо также отметить, что в спектрах ФЛ образцов С3 и С2 наблюдался значительный рост сигнала в длинноволновой области спектра, а для образца С3 даже наблюдался интенсивный пик ФЛ с максимумом около 1.5 эВ. Этот пик может быть обусловлен оптическими переходами с участием либо поверхностных состояний на границе НК-окружающая матрица, либо дефектов внутри НК. Дополнительный пик ФЛ в образце С3 может быть также связан с существованием в НК неосновных (возбуждённых) уровней, и, разрешённых оптических переходов с возбуждённого на основной уровень. К сожалению, красная граница чувствительности фотоэлектронного умножителя не позволяла зарегистрировать сигнал в ИК диапазоне.

В заключение этого параграфа сделаем краткие промежуточные выводы. Итак, в плёнках GeO₂, содержащих НК германия, был обнаружен сигнал ФЛ при комнатной температуре. Впервые обнаружен сдвиг максимума ФЛ при уменьшении размеров НК германия в диоксиде германия (квантово-размерный эффект) [81]. Так как барьеры для электронов и дырок в гетероструктуре Ge:GeO₂ существенно меньше, чем в случае структуры Ge:SiO₂ (на основе которой уже созданы экспериментальные образцы оптоэлектронных приборов [47]), данная структура представляется более эффективной для инжекции электронов и дырок и, следовательно, перспективна в плане создания оптоэлектронных элементов на ее основе.

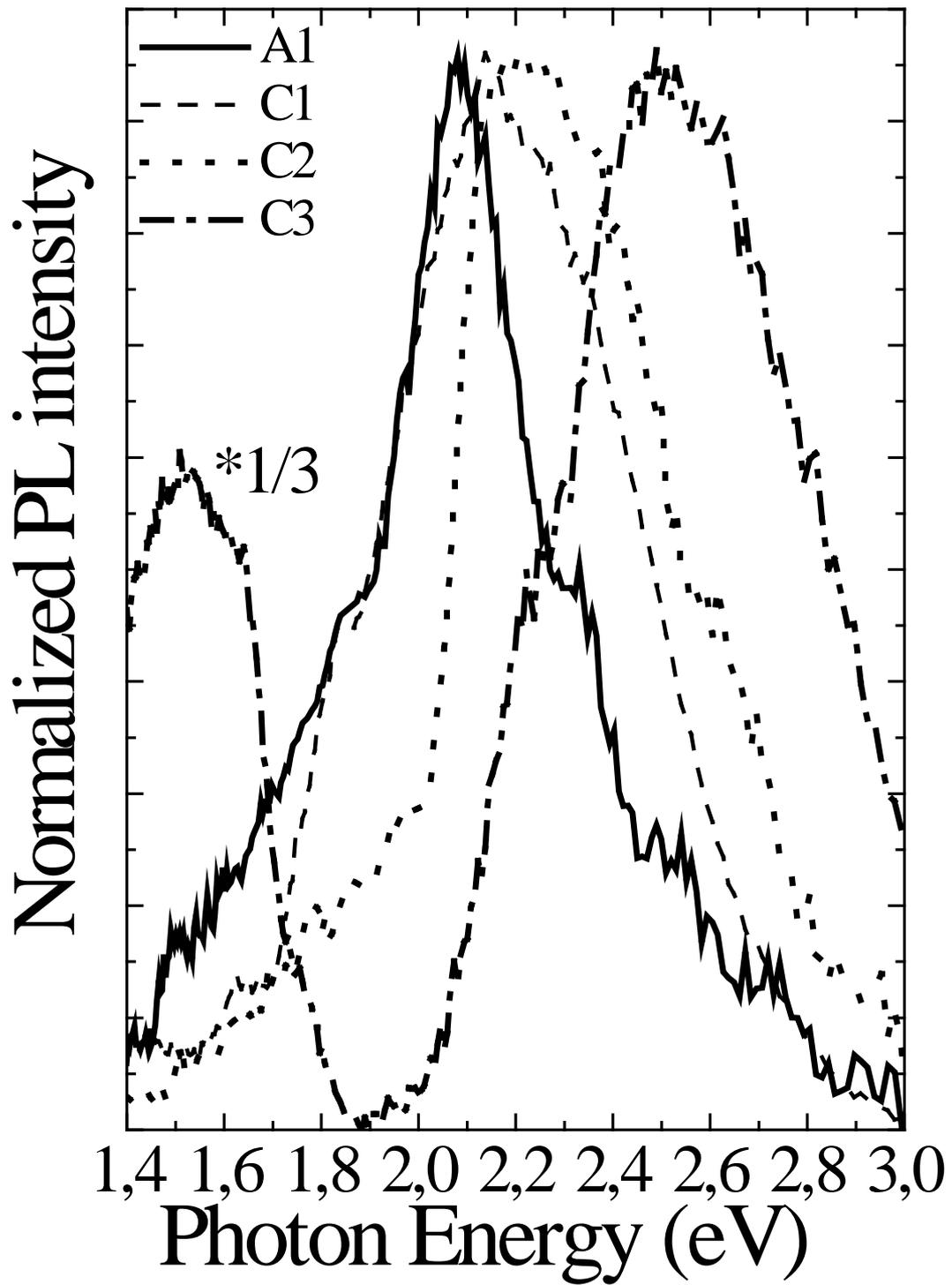


Рис. 3.1. Спектры фотолуминесценции плёнок GeO_2 с НК германия из серии А и С.

Интенсивность нормирована для удобства восприятия.

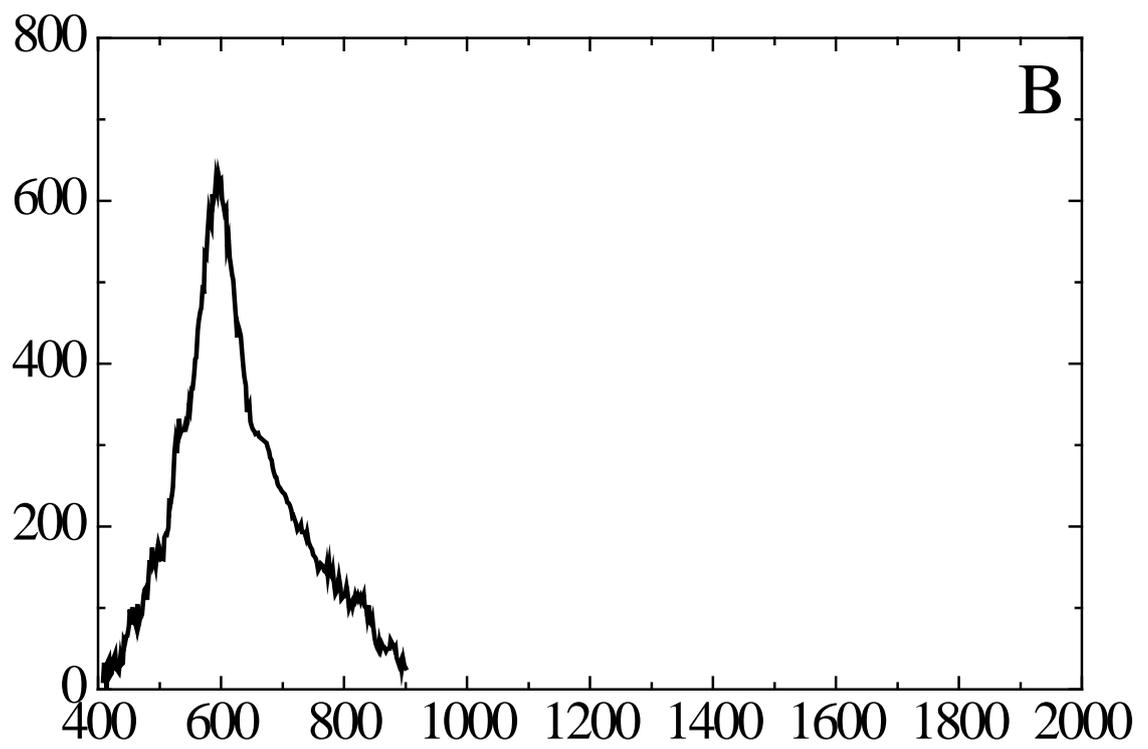


Рис. 3.2. А - Экспериментальные и рассчитанные спектры пропускания света плёнки GeO_2 с НК германия на сапфире (образец А1); В - Спектры ФЛ того же образца ($T=300\text{K}$) приведены для сопоставления края поглощения и максимума ФЛ.

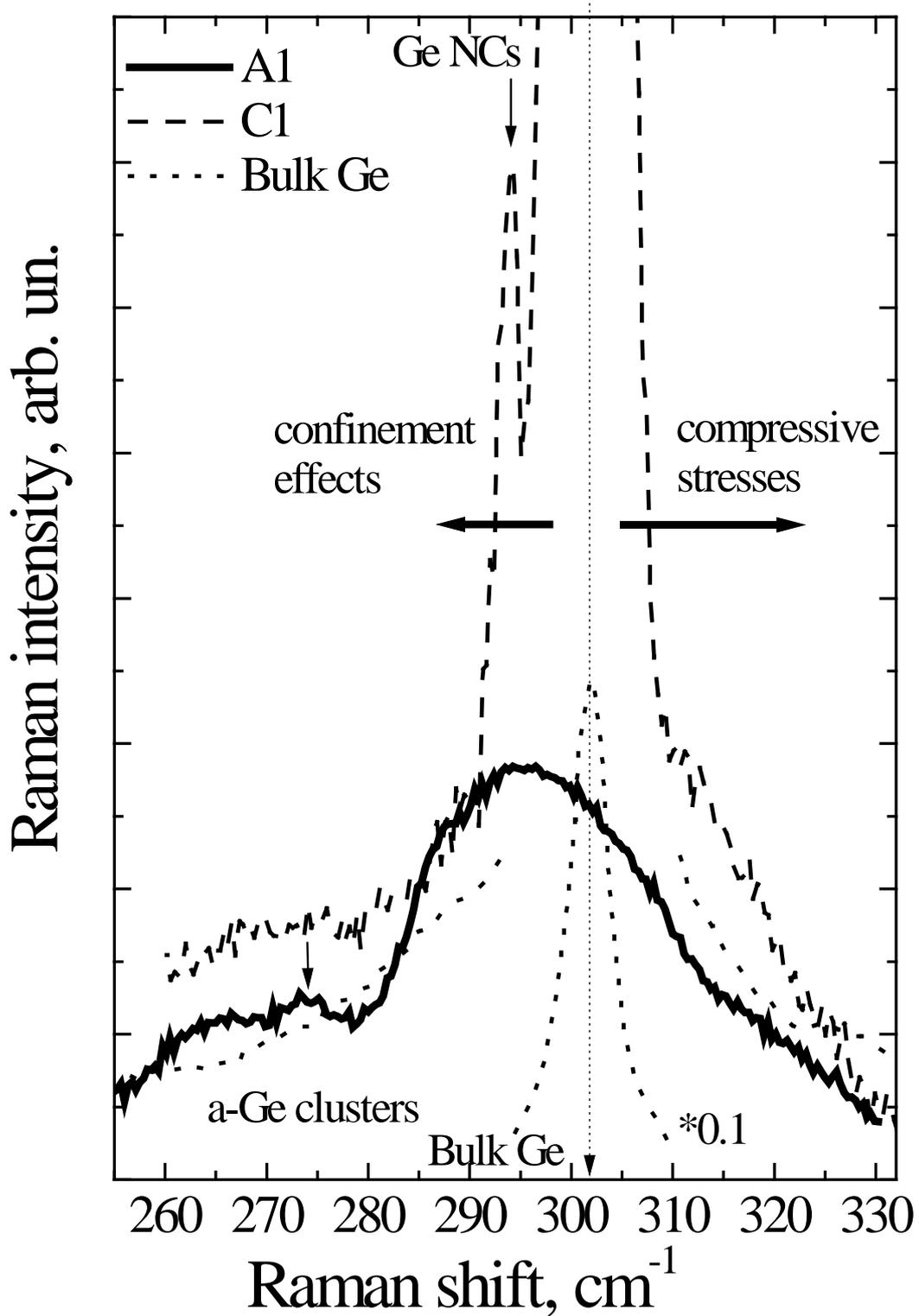


Рисунок 3.3. Спектры комбинационного рассеяния света образцов A1 и C1. Для сравнения приведен спектр объемного германия (интенсивность уменьшена в десять раз).

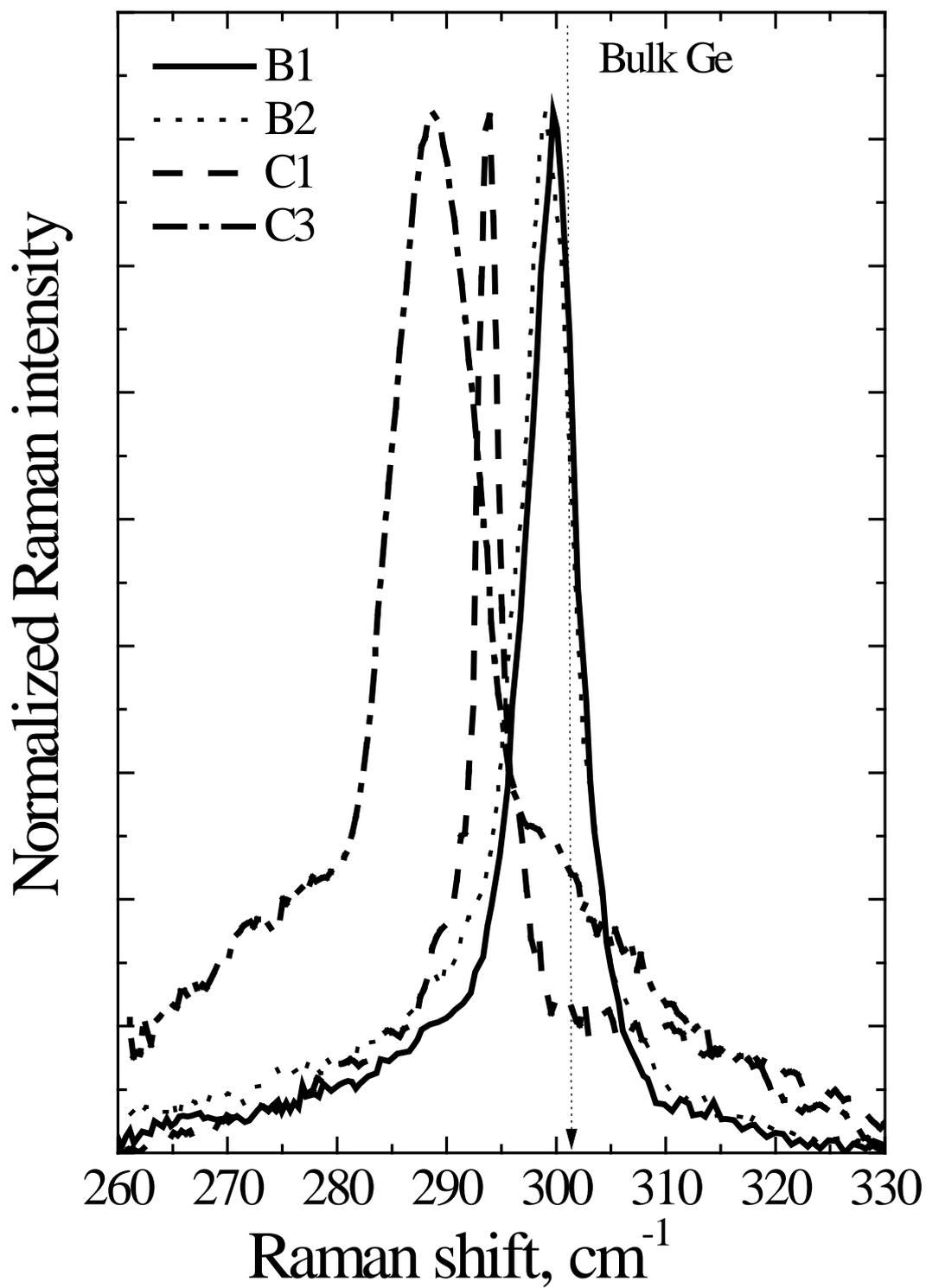


Рисунок 3.4. Спектры комбинационного рассеяния света образцов серий В и С.

Интенсивность нормирована для удобства восприятия.

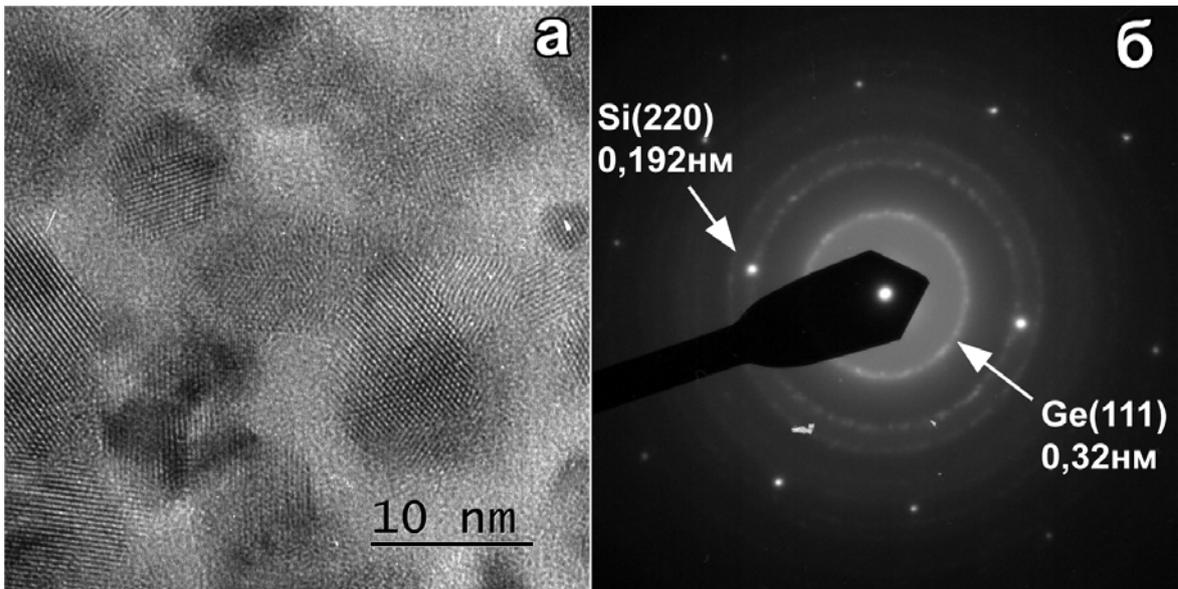


Рисунок 3.5. ВРЭМ изображение (а) и соответствующая микродифракционная картина (б) аморфной пленки GeO (из серии В) с НК Ge на кремниевой подложке.

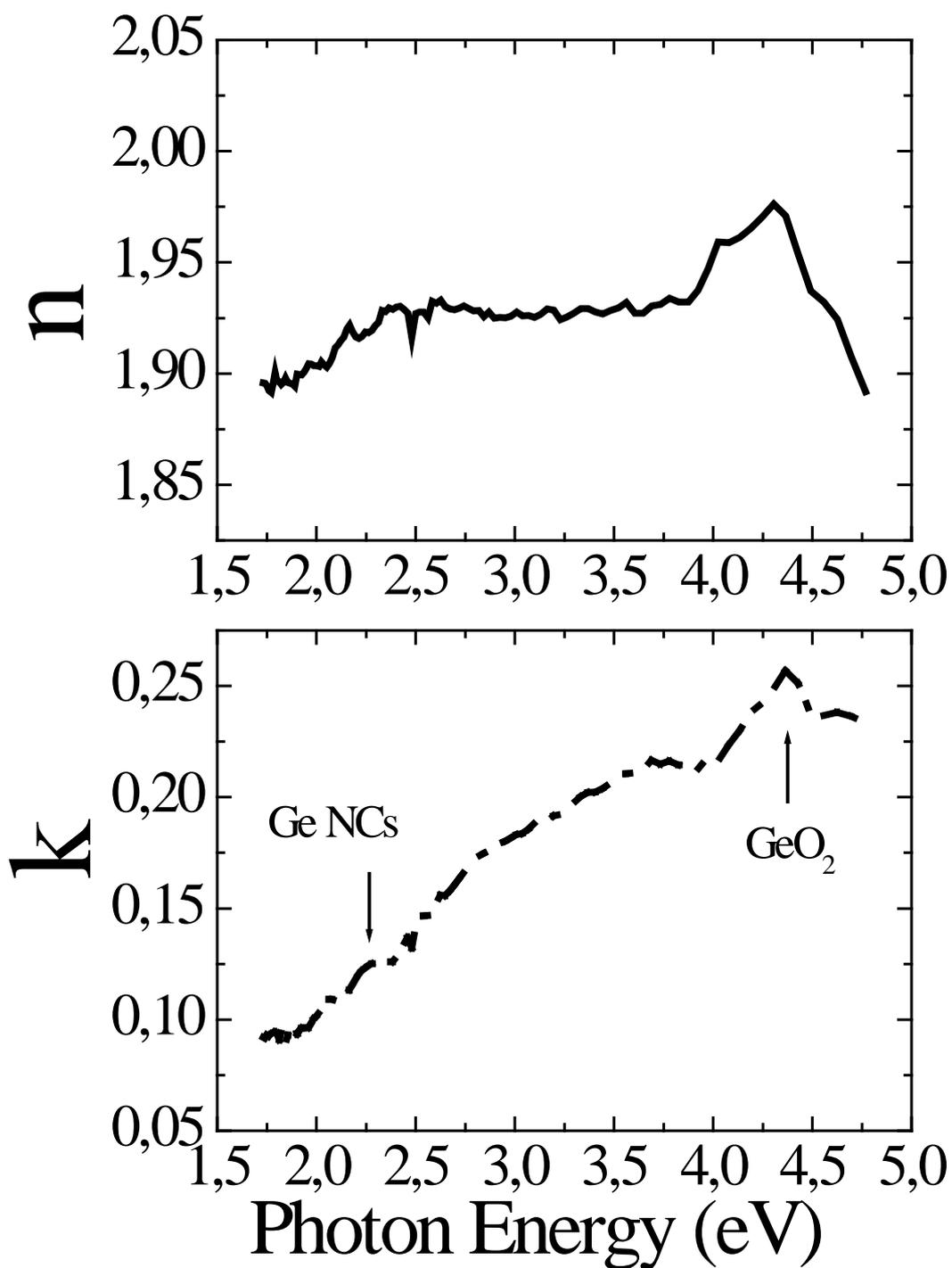


Рисунок 3.6. Зависимость показателей преломления и поглощения плёнки C2 от энергии фотона. Данные получены из результатов расчёта данных спектральной эллипсометрии.

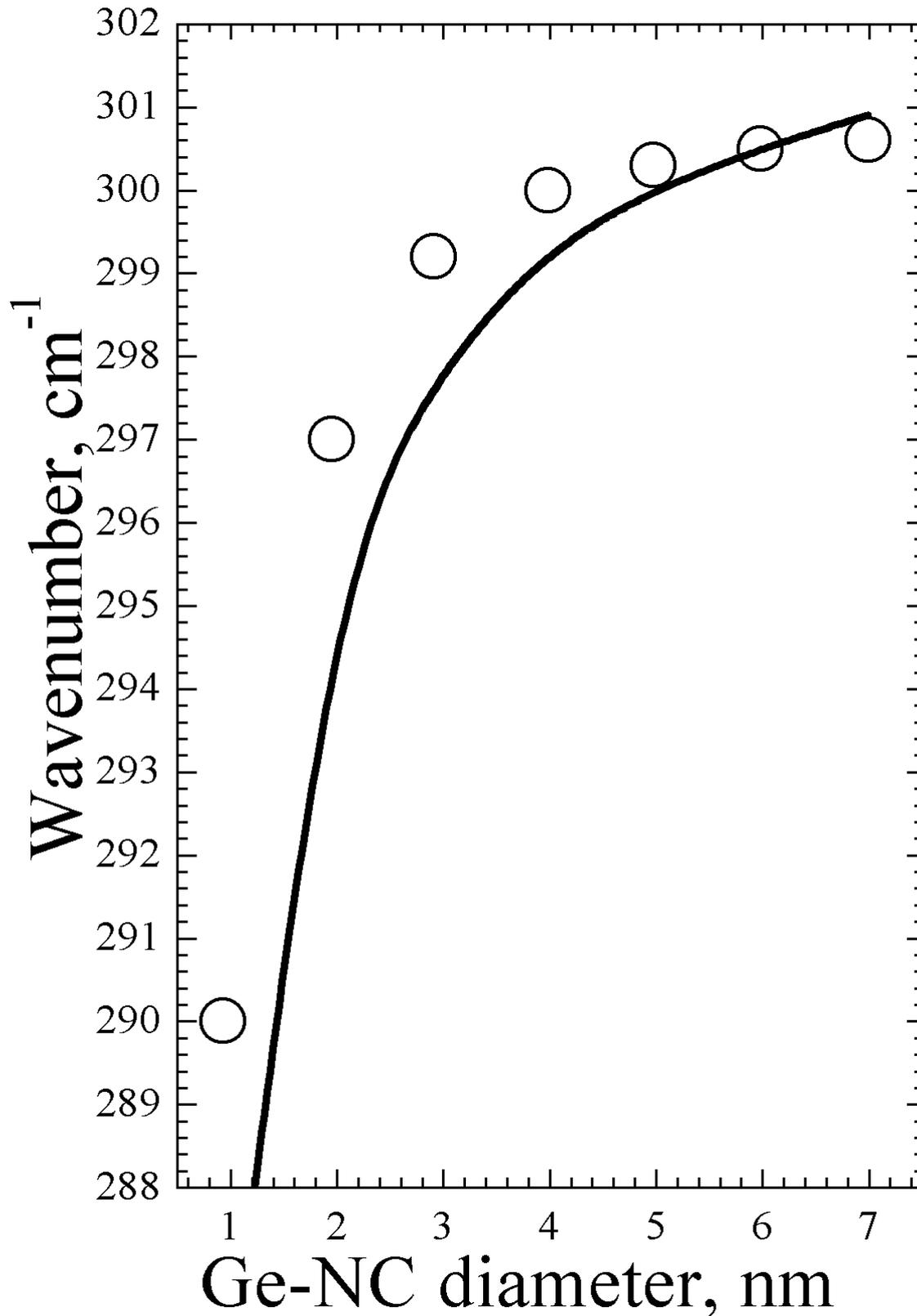


Рисунок 3.7. Рассчитанные положения пика КРС от размера нанокристаллов германия. Кружки – результаты работы [78], линия – оригинальные данные из модели эффективной локализации колебательных состояний (PCM).

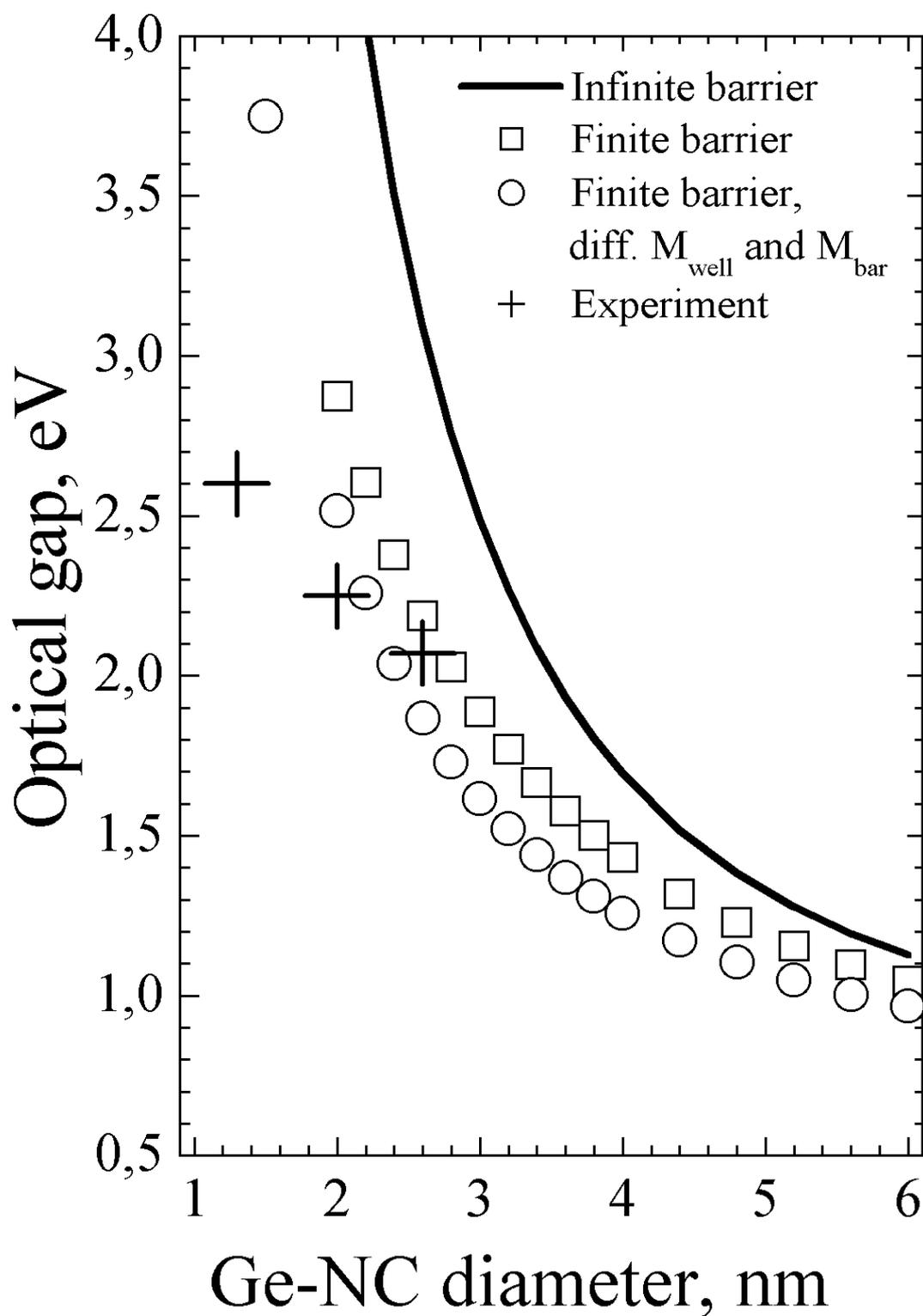


Рисунок 3.8. Рассчитанные значения оптической щели в НК германия (Ge-NC) шарообразной формы, окруженных GeO_2 , с учетом конечности барьеров и разрыва масс. Приведены также экспериментальные данные.

§3.2 Исследование нанокластеров германия с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Известно, что колебательный спектр КТ также отличается от колебательного спектра объемного материала и определяется их составом, размерами, формой, механическими напряжениями. Исследование колебательного спектра наноструктур с применением спектроскопии КРС может дать важную информацию об их структуре, в частности о размерах полупроводниковых НК.

НК кремния изучены более подробно, чем НК германия. Например, более 30-ти лет назад было экспериментально обнаружено, что спектр КРС поликристаллического кремния отличается от спектра монокристаллического кремния [82]. В этой работе Рихтер, Ванг и Лэй объяснили сдвиг и уширение пика КРС от оптических фононов в НК кремния ослаблением закона сохранения квазиимпульса, вследствие увеличения неопределенности по импульсу для квазичастиц в НК. Предложенная модель впоследствии была развита в работе [83], обобщена на случай одномерных объектов (квантовых проволок). В работе [83] Кэмпбелл и Фуше впервые обсуждали вопрос о зависимости рассчитанных спектров КРС от функции описывающей степень локализации фононов, то есть от «оггибающей» функции амплитуд смещения атомов в НК. В качестве такой функции для нанокристаллов шарообразной формы они предлагали 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. Предложенная модель в англоязычной литературе называется phonon confinement model (PCM), в русскоязычной – модель локализации фононов. Не смотря на ясность и простоту модели, она совершенствуется и до настоящего времени [75, 76, 84-87]. В работе [76] 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. Модель PCM применялась и для НК германия [51, 70, 81, 88-

90], но без учёта вышеперечисленных факторов. Параграф данной работы посвящен усовершенствованию модели РСМ для НК германия и сравнительному анализу рассчитанных и экспериментальных спектров КРС.

Для проверки адекватности модели проводился сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных спектров КРС. Все спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре при возбуждении линией аргонового лазера 514.5 нм. Падающий свет был линейно поляризован, анализ поляризации рассеянного света не проводился. Спектральное разрешение составляло значение не хуже 1.5 см^{-1} . В качестве детектора использовалась кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Применялась приставка для микроскопических исследований КРС на базе микроскопа Olympus. Мощность лазерного пучка, доходящего до образца, составляла 2 мВт. Для того, чтобы избежать нагрева структур под лазерным пучком, образец помещался чуть дальше фокуса и размер пятна составлял 30 микрометров. Использовалось оборудование научно-образовательного комплекса «Наносистемы и современные материалы» НГУ - спектрометр T64000 производства Horiba Jobin Yvon. Более подробно методика измерений описана в параграфе 2.4.

Гетероструктуры, содержащие НК германия, были получены двумя способами. Первый способ: осаждение пересыщенных паров монооксида германия (GeO) на подложки с различными температурами. Твердые пленки GeO являются метастабильными и распадаются на Ge и GeO_2 согласно химической реакции 2.1. В зависимости от условий роста можно получать либо однородные плёнки GeO , либо гетероструктуры Ge:GeO_x различного состава и структуры. Варьируя параметры пост-ростовых отжигов можно управлять размерами НК германия, чем выше температура отжига, тем больше их размер. Второй способ: попеременное испарение GeO_2 и SiO_2 электронным пучком в камере высокого вакуума (до 10^{-8} Торр) и напыление на холодную ($\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$) подложку. Таким образом, были сформированы многослойные гетероструктуры $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ с толщинами слоев GeO_x от 1 до 4

нм, а SiO_2 – 4 нм. Все структуры содержали 10 периодов. Стехиометрический параметр x в исходной, неразложившейся плёнке GeO_x определялся из данных ИК-спектроскопии и составлял примерно 1 [8, 9]. Подробнее способы роста описаны в работах [81, 91] и в параграфе 2.1. Для того чтобы определить размеры НК германия прямым способом образцы были исследованы с применением ВРЭМ. Использовались электронные микроскопы JEOL JSM-7001F и JEOL JEM-4000EX, принадлежащие центру коллективного пользования СО РАН «Наноструктуры».

Модель локализации фононов в НК и комбинационное рассеяния света.

Модель пространственной локализации фононов [75, 82, 83], позволяет рассчитать спектр КРС для НК произвольного размера, и заключается в следующем. Волновая функция фонона с квазиимпульсом $\hbar\mathbf{q}_0$ в бесконечном кристалле имеет вид блоховской функции:

$$\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}}, \quad (3.6)$$

где $u(\mathbf{r})$ – периодическая функция с периодом, равным параметру решетки, \mathbf{q}_0 – волновой вектор.

Волновую функцию локализованного в НК фонона $\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ можно представить в виде произведения функции $\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ на некоторую весовую функцию $W(\mathbf{r}, L)$ («оггибающую» функцию), имеющую характерный размер, равный L (размер НК):

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, L) \Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) u(\mathbf{r}), \quad (3.7)$$

где в качестве $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ обозначено $W(\mathbf{r}, L) e^{i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}}$. Фонон, таким образом, представляет собой волновой пакет. Далее основная идея заключается в разложении функции $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ на плоские волны, что математически можно записать в виде преобразования Фурье:

$$\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \int C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \mathbf{r}} d^3 \mathbf{q}. \quad (3.8)$$

Таким образом, волновую функцию локализованного в НК фонона можно представить в виде суперпозиции блоховских волновых функций свободных фононов с различными

волновыми векторами \mathbf{q} . Каждое слагаемое входит с коэффициентом $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$. Данный коэффициент является Фурье-образом функции $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$. Следовательно, вероятность обнаружить в этой суперпозиции фотон с квазиимпульсом $\hbar\mathbf{q}$ равняется $|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2$.

Волновое число падающего фотона видимого диапазона (в нашем случае длина волны составляет 514.5 нм) на 3 порядка меньше волнового числа на границе зоны Бриллюэна, поэтому $\mathbf{q}_0 \cong 0$. Если предположить, что вероятность КРС (в Стоксовом процессе) на фононах, локализованных в НК, пропорциональна произведению вероятности обнаружения фонона с соответствующим волновым вектором на вероятность рождения фонона с частотой ω' , то:

$$I(\omega) \cong \int |C(0, \mathbf{q})|^2 \frac{n(\omega'(\mathbf{q})) + 1}{(\omega - \omega'(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma/2)^2} d^3\mathbf{q} \quad (3.9)$$

где $n(\omega'(q)) + 1 = \frac{1}{e^{\hbar\omega'(q)/kT} - 1} + 1$ – фактор Бозе-Эйнштейна. $\omega'(\mathbf{q})$ – дисперсия фонона,

Γ – ширина на полувысоте спектра КРС от одиночной моды [75, 82, 83]. Однако авторами данных работ не учитывалось, что колебательные моды с меньшей частотой будут иметь большую амплитуду колебаний. Связано это с тем, что энергия колебания равная $\hbar\omega'$ пропорциональна среднеквадратичному отклонению атома от положения равновесия $\langle u^2 \rangle$, умноженному на жесткость связи $k = m\omega'^2$ (где m – масса атома) и, следовательно $\langle u^2 \rangle \sim \hbar/\omega'$ (формула 2.26 в монографии [92]). Эта поправка может быть существенной в случае большой дисперсии фононов по частоте, что имеет место в германии, где частоты оптических фононов лежат в пределах от ~ 230 до 301 обратных сантиметра. Поэтому, с учётом поправки [92], интенсивность КРС будет:

$$I(\omega) \cong \int_0^1 |C(0, \mathbf{q})|^2 \frac{n(\omega'(\mathbf{q})) + 1}{\omega'(\mathbf{q}) \cdot ((\omega - \omega'(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma/2)^2)} d^3\mathbf{q} \quad (3.10)$$

Как уже отмечалось, в работе [83] в качестве «оггибающих» функций были предложены: функция Гаусса; спадающая экспонента; и 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. Ранее было показано [76], что использование функции Гаусса даёт более адекватные и близкие к эксперименту результаты.

Предположим, что НК имеют шарообразную форму, диаметр шара составляет значение L , тогда «оггибающая» функция $W(\mathbf{r}, L)$ зависит только от радиуса r и не зависит от углов. Если предположить, что на границе НК ($r=L/2$) амплитуда оггибающей меньше амплитуды в центре НК в e раз (e – показатель натурального логарифма);

$$W(\mathbf{r}, L) = \exp(-4r^2/L^2) \quad , \text{ то}$$

$$C(0, \mathbf{q}) \cong \exp\left(-\frac{|\mathbf{q}|^2 L^2}{16}\right) \quad (3.11)$$

$$|C(0, q)|^2 \cong \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{8}\right)$$

Уточнение модели: влияние дисперсии фононов.

Как уже отмечалось, ранее в подходе РСМ использовались эмпирические зависимости частоты оптических фононов от волнового числа, с хорошей точностью описывающие дисперсию фононов только в окрестностях центра зоны Бриллюэна [70, 75, 84]. При этом не учитывалось различие в дисперсии продольных оптических (ЛО) и поперечных оптических (ТО) фононов.

Учёт разницы в частотах поперечных и продольных фононов и их дисперсии по углу был сделан в работе [75] для НК кремния. Если знать дисперсию всех фононных ветвей $\omega_i'(q)$, то выражение для интенсивности спектра КРС на фононах, локализованных в нанокристаллах и затухающих по закону $W(\mathbf{r}, L) = \exp(-4r^2/L^2)$, выглядит следующим образом:

$$I(\omega) \cong \sum_{i=1}^6 \int_0^{q_{\max}} \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{8}\right) \frac{n(\omega_i'(q)) + 1}{\omega_i'(q) \cdot \left((\omega - \omega_i'(q))^2 + (\Gamma/2)^2\right)} q^2 dq \quad (3.12)$$

Общепринято частота фонона измеряется в обратных сантиметрах, а волновое число меняется от 0 до q_{\max} (край зоны Бриллюэна). В выражении (3.12) 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.

Есть модели, в которых для вычисления частот фононов используются подходы «из первых принципов» («*ab initio*») [78], но, в таком случае расчеты очень сложны для больших кластеров, например, НК с размерами от 5 нм содержат более тысячи атомов. Поэтому была использована модель валентных сил Китинга [93]. В данной модели учитывалось взаимодействие только ближайших соседей, а упругая энергия кристалла зависит от отклонения длины связей и от отклонения угла между связями. Для кристалла с типом решетки алмаза, упругая энергия равна:

$$E = \frac{3}{16} \sum_i \sum_j \frac{k_l}{a^2} \left((\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 - \frac{3a^2}{16} \right)^2 + \frac{3}{8} \sum_i \sum_{k,j>k}^4 \frac{k_\varphi}{a^2} \left((\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_k) + \frac{a^2}{16} \right)^2, \quad (3.13)$$

где k_l и k_φ - константы жесткости, a - постоянная решетки. При этом частота оптических фононов в центре зоны Бриллюэна составляет:

$$\omega_\Gamma = \sqrt{\frac{8(k_l + 3k_\varphi)}{3m}} \quad (3.14)$$

m – масса атома германия. Для германия частоты ТО и LO фононов в центре зоны Бриллюэна вырождены, и равны 301 см^{-1} . Таким образом, константа жесткости k_φ не является независимой величиной, а определяется константой жесткости k_l , которая в свою

очередь подгонялась из аппроксимации рассчитанной дисперсии в направлениях [100], [110] и [111] к экспериментальной дисперсии, полученной из данных рассеяния медленных нейтронов [77, 94]. Отметим, что учет дисперсии фононов по направлениям является важным уточнением модели. В эксперименте, как правило, наблюдается сигнал от большого ансамбля хаотически ориентированных НК. Поэтому необходимо учитывать фононы с волновым вектором всех направлений. Точные выражения для частотной дисперсии вдоль высокосимметричных направлений в модели Китинга приведены в работе [76] и имеют громоздкий вид. Но так как энергия трехчастичного взаимодействия как правило значительно меньше энергии двухчастичного взаимодействия, то $k_\phi \ll k_l$. При подгонке частотной дисперсии для германия к эксперименту (рисунок 3.9) соотношение k_ϕ к k_l составило $8 \cdot 10^{-2}$. Подчеркнём, что, так как нас больше интересовал спектр КРС в оптическом диапазоне, рассчитанная дисперсия аппроксимировалась именно к дисперсии оптических фононов. Так как величина ω_Γ известна с гораздо большей точностью, чем частоты в других точках зоны Бриллюэна, то удобно выразить k_l через k_ϕ и ω_Γ используя выражение (3.14). Дисперсионные соотношения при разложении в ряд Тейлора по параметру $\frac{k_\phi}{m \omega_\Gamma^2}$ быстро сходятся. Таким образом, для краткости, в формулах приведенных ниже дисперсионные соотношения приведены с точностью до линейного члена по параметру $\frac{k_\phi}{m \omega_\Gamma^2} = 2,4 \cdot 10^{-2}$.

Для направления (100) дисперсия зависит от волнового числа q как:

$$\begin{aligned} \omega_{LO}(q,0,0) &= \omega_\Gamma \left| \cos\left(\frac{\pi q}{4}\right) \right| \left(1 + 8 \frac{k_\phi}{m \omega_\Gamma^2} \sin^2\left(\frac{\pi q}{4}\right) \right) \\ \omega_{TO}(q,0,0) &= \omega_\Gamma \left(1 + 2 \frac{k_\phi}{m \omega_\Gamma^2} (\cos(\pi q) - 1) \right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Для направления [110] один оптический фонон является строго поперечным, а два менее симметричных фонона являются смешанными продольно-поперечными и обозначены как O1 и O2. Для направления (110) дисперсия зависит от волнового числа q как:

$$\begin{aligned}\omega_{O_1}(q, q, 0) &= \omega_{\Gamma} \left(1 + \frac{k_{\phi}}{m \omega_{\Gamma}^2} \frac{3 \cos(\pi q) + \cos(2\pi q) + \cos(3\pi q) - 5}{\cos(\pi q) + 3} \right) \\ \omega_{O_2}(q, q, 0) &= \omega_{\Gamma} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\cos(\pi q) + 3} - \frac{k_{\phi}}{m \omega_{\Gamma}^2} \frac{4 \sin^4\left(\frac{\pi q}{2}\right) (9 \cos(\pi q) + 7)}{(\cos(\pi q) + 3)^{3/2}} \right) \\ \omega_{TO}(q, q, 0) &= \omega_{\Gamma} \left(1 - 4 \frac{k_{\phi}}{m \omega_{\Gamma}^2} \sin^2\left(\frac{\pi q}{2}\right) \right)\end{aligned}\quad (3.16)$$

Для направления (111) дисперсия зависит от волнового числа q как:

$$\begin{aligned}\omega_{LO}(q, q, q) &= \omega_{\Gamma} \sqrt{\sqrt{6 \cos(2\pi q) + 10} + 4 \left(\frac{\sqrt{2}}{4} + \frac{k_{\phi}}{m \omega_{\Gamma}^2} \left(\frac{7\sqrt{2}}{3} - \frac{9 \cos(2\pi q) + 47}{6\sqrt{3 \cos(2\pi q) + 5}} \right) \right)} \\ \omega_{TO}(q, q, q) &= \omega_{\Gamma} \left(1 - 2 \frac{k_{\phi}}{m \omega_{\Gamma}^2} \sin^2(\pi q) \right)\end{aligned}\quad (3.17)$$

В этом приближении максимальная относительная погрешность от точного решения не превышает 2,5 %.

Далее полученные выражения подставлялись в формулу (3.12), 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. Итак, все расчеты выполнялись с учетом дисперсии фононов в модели Китинга, с учетом дисперсии по 3-м главным направлениям в германии.

Результаты расчётов в сравнении с экспериментом.

Критерием адекватности применяемых моделей является эксперимент. На рисунке 3.10 приведены результаты расчетов в сравнении с экспериментальным спектром КРС от объёмного германия. Спектры были рассчитаны в улучшенной модели локализации фононов по формуле 3.12, дисперсия фононов определялась по формулам 3.15-3.17. Из рисунка 3.10 хорошо видно, что нормированные спектры хорошо совпадают. Спектр, рассчитанный для параметра $L=20$ нм, практически не отличается от экспериментального спектра монокристаллического германия. Это позволяет утверждать, что при комнатной температуре корреляционная длина оптических фононов (то есть размер волнового пакета) в

монокристаллическом германии составляет величину менее 20 нм.

На рисунке 3.11 представлены результаты расчётов спектров КРС для НК германия различного диаметра. Видно, что для НК германия с диаметром 10 нм эффект локализации фононов уже существенен – пик сдвинут и уширен относительно пика КРС от объёмного германия. При уменьшении размеров НК спектр КРС становится асимметричным. Спектр НК германия с диаметром 1 нм отличается от спектра КРС аморфного германия, который характеризуется широкой полосой с максимумом в 280 см^{-1} . При размерах менее 1 нм наша модель фактически отражает эффективную плотность состояний в германии. Действительно, длина корреляции фононов в аморфном германии составляет величину приблизительно в 1 нм. На рисунке 3.12 представлены нормированные рассчитанные спектры КРС и экспериментальные спектры КРС образцов, средние размеры НК в которых были определены из данных электронной микроскопии [91]. Видно, что положение, форма и ширина рассчитанных и экспериментальных пиков хорошо совпадают. Таким образом, использование дисперсии по модели Китинга и учет угловой дисперсии позволяет более адекватно описать эксперимент.

На рисунках 3.13 и 3.14 приведены обобщенные результаты моделирования в сравнении с экспериментальными результатами. На рисунке 3.13 представлена разница между положением пиков КРС от НК германия и монокристаллического германия. Как видно, результаты расчетов в улучшенной модели хорошо совпадают с экспериментальными данными, но отличаются от результатов моделирования представленных в работе [78]. Результаты расчетов по улучшенной модели вполне адекватны до размеров НК вплоть до ≈ 1.3 нм. Средний размер нанокристаллов определялся из данных ВРЭМ [91]. Необходимо обратить внимание, что если в процессе измерения происходит нагрев образца, то пик КРС также будет смещаться (вследствие ангармонизма колебаний). Если в системе присутствуют механические напряжения, то они также вызывают сдвиг пика КРС [51]. На рисунке 3.14 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 НК. Таким образом, при учете влияния нагрева и механических напряжений (если таковые факторы существенны) представленная модель позволяет определить средние размеры НК германия из анализа их спектров КРС в случае, когда их размеры меняются в широких пределах – от 1.3 до 10 нм.

Таким образом, учет угловой дисперсии поперечных и продольных оптических фононных мод и использование расчета их дисперсии в модели Китинга позволяет более точно определить размеры НК германия из анализа их спектров КРС. Развитая модель адекватно описывает экспериментальные данные в широком диапазоне размеров НК германия [135].

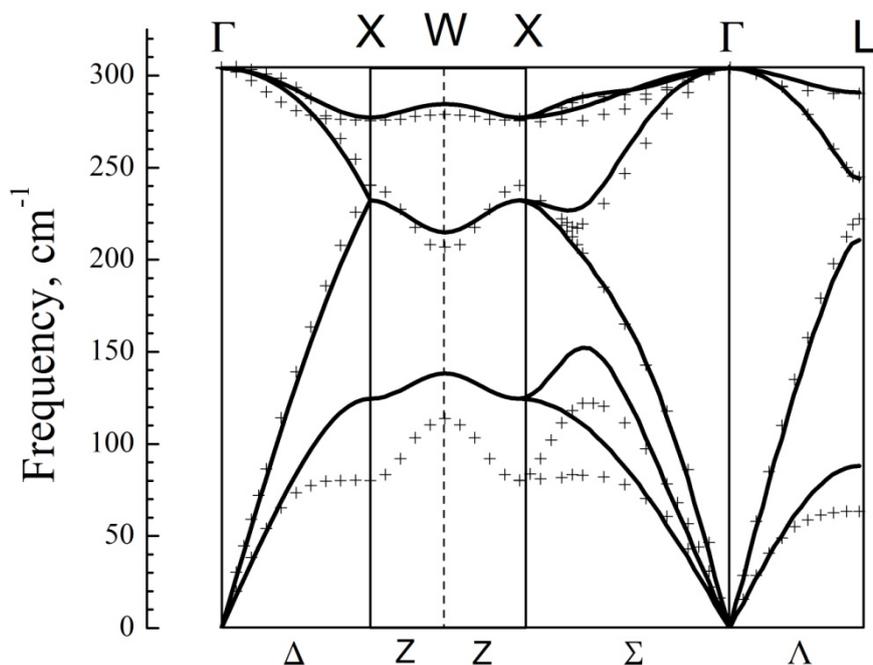


Рис. 3.9. Экспериментальная [77, 94] и рассчитанная в модели Китинга дисперсии фононов в германии.

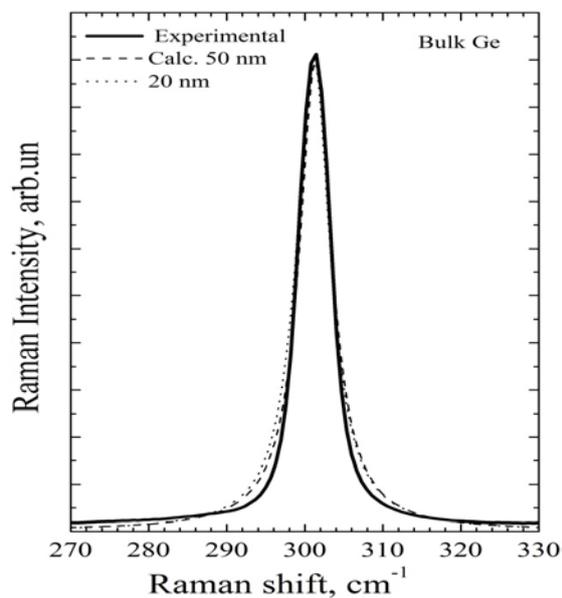


Рис. 3.10. Спектры КРС: сплошная линия – экспериментальный спектр от объёмного германия; штрихованная и точечная линии – спектры, рассчитанные в модели локализации фононов, дисперсия рассчитана в модели Китинга, учтена угловая дисперсия TO и LO фононов, для НК с диаметром 50 и 20 нанометров соответственно.

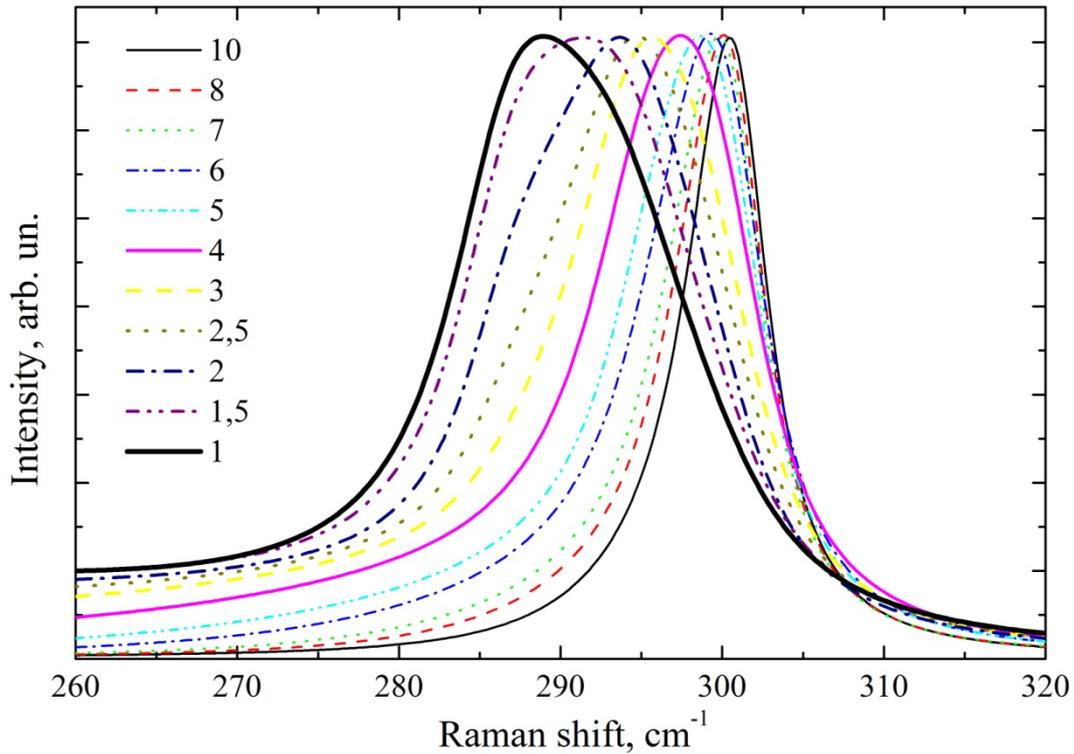


Рис. 3.11. Нормированные рассчитанные спектры КРС от НК германия, дисперсия рассчитана в модели Китинга, учтена угловая дисперсия ТО и LO фононов. Различными линиями показаны спектры для НК с диаметром 10, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2,5, 2, 1,5 и 1 нанометр.

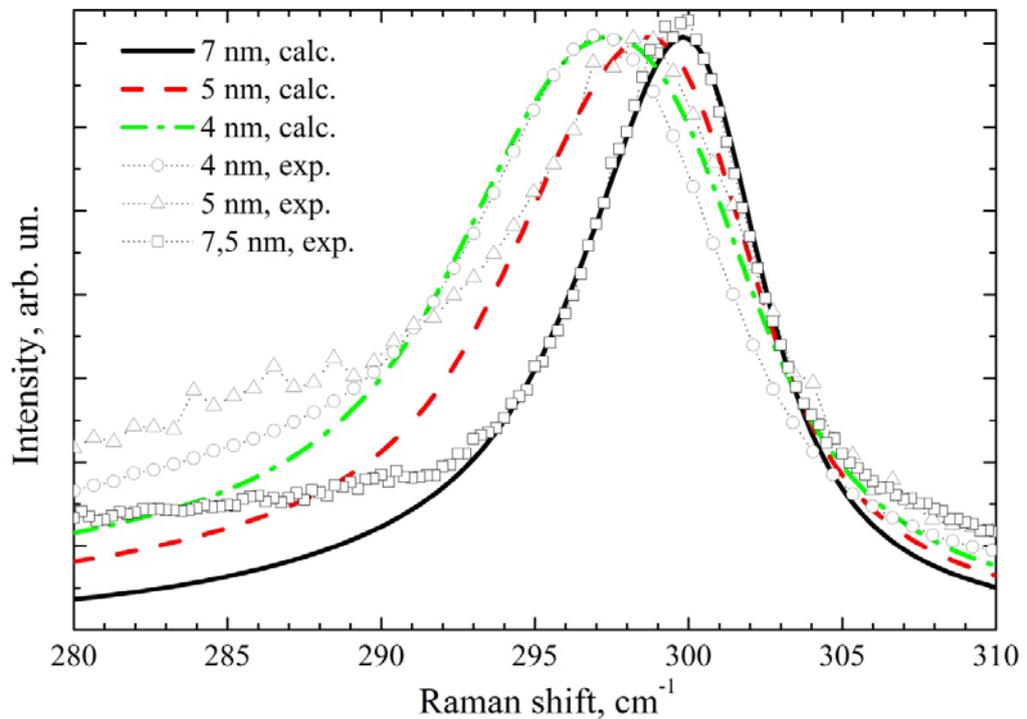


Рис. 3.12. Экспериментальные (кружки, треугольники, квадраты) и рассчитанные спектры КРС от НК германия различного размера. Спектры рассчитаны с учетом угловой дисперсии фононов (дисперсия рассчитана в модели Китинга).

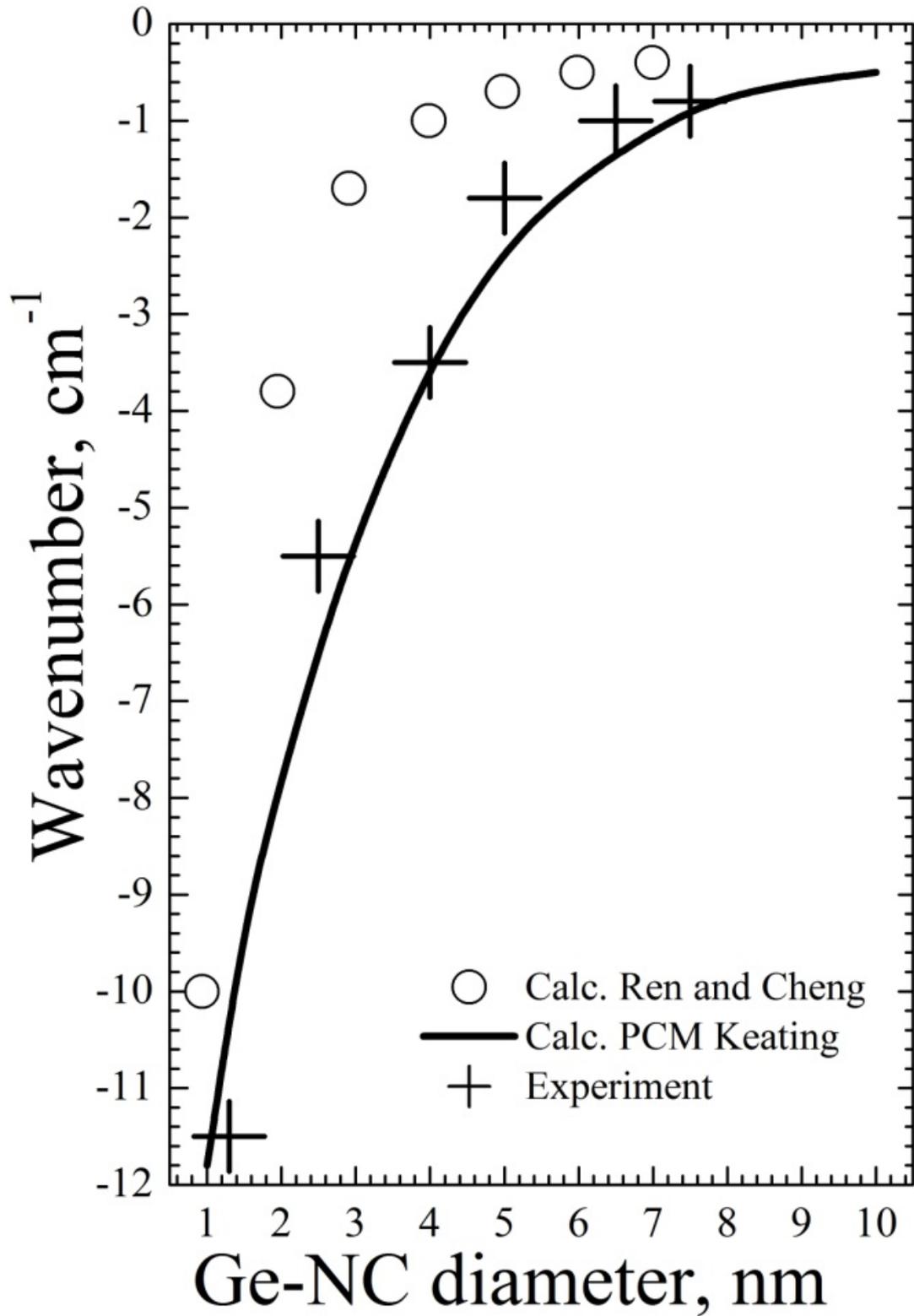


Рис. 3.13. Сдвиг положения пика КРС от оптических фононов, локализованных в НК германия различного размера. Кружки - расчетные данные Рена и Ченга [78]; прямая – расчёт в модели локализации фононов (дисперсия в модели Китинга, учет угловой дисперсии); кресты – данные эксперимента.

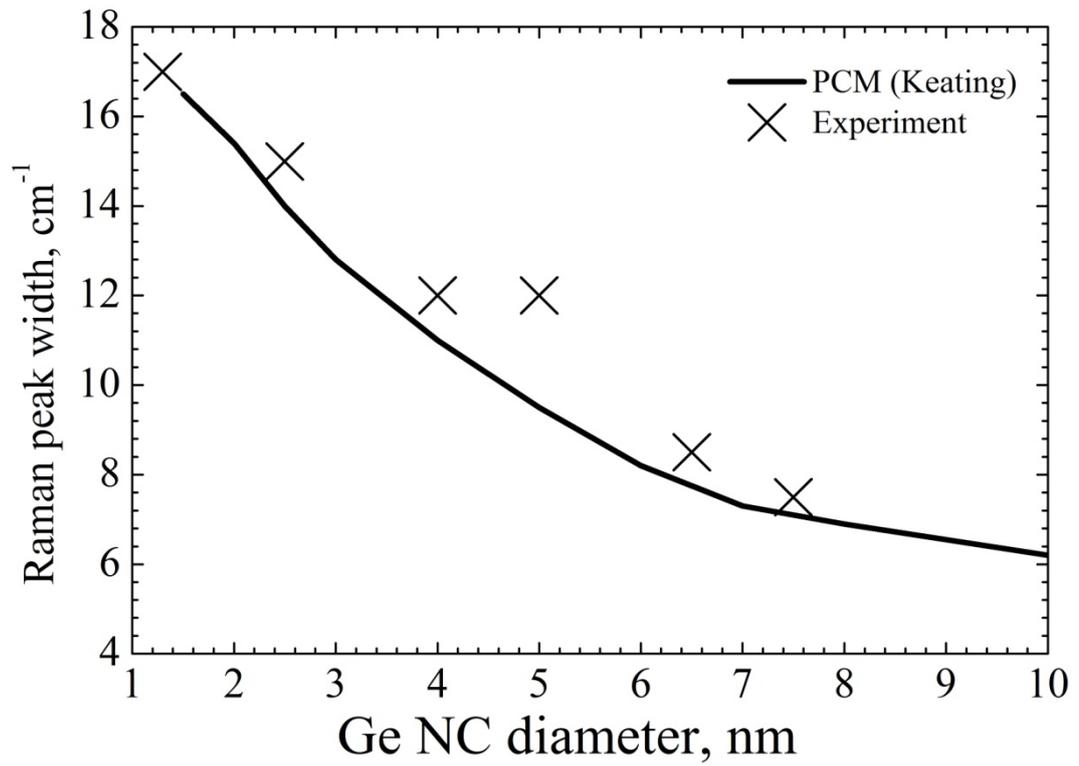


Рис. 3.14. Ширина пика КРС от оптических фононов, локализованных в НК германия различного размера. Прямая – рассчитанные данные; кресты – данные эксперимента.

§3.3 Влияние квантоворазмерного эффекта на эффективные оптические константы плёнок GeO_x , содержащих нанокластеры германия.

Предыдущие параграфы были посвящены анализу фазового состава и нанокластеров германия и размеров НК германия из данных спектроскопии КРС, спектроскопии ФЛ и поглощения света. Все эти методы основаны на том, что нанокластеры узкозонного материала в плёнках широкозонного материала изменяют оптические свойства эффективной среды. Задача создания неразрушающей, бесконтактной, экспрессной и информативной методики контроля структурных параметров подобных наногетероструктур из анализа их оптических свойств на основе простой и широко распространённой методики эллипсометрии является актуальной и имеющей практический интерес.

Известно, что оптические константы гетероструктуры зависят от оптических констант её составляющих. Задача нахождения эффективной диэлектрической проницаемости среды, состоящей из компонент с различной диэлектрической проницаемостью занимала исследователей с конца позапрошлого века. Известны несколько подходов, хорошо описанных в обзорной работе [57]. Подход, в котором среда моделируется набором микроскопических объектов нескольких типов, каждый со своей концентрацией и поляризуемостью известен как модель Клаузиуса-Мосотти и применима, скорее для описания достаточно разреженных сред (смеси газов и т.д.). Для вычисления эффективной диэлектрической проницаемости композитных гетероструктур, состоящих из смеси компонент с различными диэлектрическими проницаемостями наиболее адекватна модель Бруггемана [10, 57]. Если известны объёмные доли компонент, эффективная диэлектрическая проницаемость их неупорядоченной смеси вычисляется по довольно простой формуле. В работе Тана с коллегами [58] использовался именно такой подход применительно к системе НК кремния в матрице SiO_2 . Они создавали НК кремния с применением имплантации ионов кремния в плёнку диоксида кремния и последующих отжигов. Для того, чтобы определить объёмную долю НК кремния и их средний размер они

использовали усреднённый массив данных электронной микроскопии. Недостатками данной системы и данного подхода является неоднородность концентрации НК кремния по толщине, связанная с неоднородностью распределения внедрённого имплантацией кремния, и неточность определения объёмной доли НК кремния.

Для определения вклада квантоворазмерного эффекта в диэлектрическую проницаемость наногетероструктур крайне важно точно знать объёмное соотношение её компонент. При этом способ нанесения плёнок 1 (§2.1) даёт возможность контролировать это соотношение. Дело в том, что состав исходно осаждённой плёнки известен – это монооксид германия. Нанокластеры Ge образуются при конденсации паров монооксида германия и последующем распаде его на Ge и GeO₂ (реакция 2.1). Схема реактора представлена на рисунке 2.1. Процесс подробно описан в §2.1. Таким образом, в получаемых слоях мольное отношение Ge/GeO₂ всегда равно 1:1.

Так как в лабораторном реакторе в зоне осаждения существует градиент температуры, и давление монооксида германия также меняется в потоке, толщина, фазовый состав и размеры нанокластеров германия также неоднородны. Это позволяло в одном росте получить плёнки с градиентом фазового состава нанокластеров германия и с градиентом их размеров. Температура в зоне роста было такова, что монооксид германия практически полностью диссоциировал на германий и диоксид германия (реакция 2.1). Вдоль образца выделялась линия, и измерялись оптические свойства плёнки вдоль данной линии. Измерение эллипсометрических углов (Ψ и Δ) 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 данных исследований являлось то, что при измерении вдоль линии образца обязательно измерялась область с малой толщиной, меньше периода. Данный подход плюс монотонность изменения толщины позволяло нам однозначно определять период решения, что благосклонно влияет на точность решения обратной задачи. Вдобавок к этому, измерения были проведены на различных углах падения лазерного пучка на образец, и решение обратной задачи для каждого угла отдельно привело к практически одинаковому результату.

На рисунке 3.15 представлены зависимости d , n , и k плёнки Ge:GeO_2 от координаты. Из этих данных видно уменьшение толщины плёнки по мере охлаждения подложки и газа носителя при его движении в ростовой зоне вследствие обеднения парами GeO . Так как для длины волны 632.8 нм диоксид германия прозрачен, поглощение происходит только вследствие оптических переходов внутри Ge нанокластеров. Наблюдаемое снижение $k(l)$ одновременно с $d(l)$ вдоль потока газа можно истолковать как влияние квантово-размерного эффекта при снижении диаметра Ge нанокластеров $D(l)$. Пологое плато, наблюдаемое в зависимостях $n(l)$, $k(l)$ и $d(l)$ в центральной их части, говорит о большой роли технологических факторов в управлении структурой гетерослоев, т.к. плёнка росла при большом градиенте температуры.

На рисунке 3.16 приведены спектры КРС от данной плёнки в различных точках. Спектры КРС получали при комнатной температуре, в качестве источника использовали Ar лазер (линия 514.5 нм - 2.41эВ). В данном случае использовалась установка спектроскопии КРС на базе спектрометра ДФС-52 автоматизированная в стандарте КАМАК. Применяли геометрию квази-обратного рассеяния $Z\langle XY\rangle\bar{Z}$, когда плоскости поляризации падающего и рассеянного света перпендикулярны. Как уже отмечалось в предыдущем параграфе,

кристаллический германий даёт вклад в спектр КРС вследствие рассеяния на продольных и поперечных оптических фононах с малым волновым числом и характеризуется пиком с положением 300 см^{-1} . Положение пика КРС на оптических фононах определяется размером нанокристаллов, и его можно определять, используя модель локализации фононов [76, 81]. Чем больше сдвинут пик КРС в сторону меньших волновых чисел по сравнению с пиком КРС на объёмном германии, тем меньше размер нанокристаллов германия. Спектр КРС аморфного германия характеризуется широким пиком с максимумом в районе $275\text{-}280 \text{ см}^{-1}$, соответствующим максимуму плотности колебательных состояний оптической ветви. По соотношению интегральных интенсивностей «нанокристаллического» и «аморфного» пиков можно судить о фазовом составе германиевых кластеров. Из рисунка 3.16 видно, что доля аморфной фазы растёт с уменьшением толщины плёнки – в направлении потока GeO. Это очевидно, так как температура подложки там ниже. Вследствие сильной зависимости коэффициента диффузии германия от температуры, и размеры нанокластеров германия в этой области должны быть меньше. Это подтверждалось данными электронной микроскопии [76, 95].

Спектральные зависимости эллипсометрических углов измеренные в диапазоне $250\text{-}900 \text{ нм}$, 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, Ψ и Δ . 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, как правило, это большие длины волн, мы определяем профиль толщины. Данный профиль сильно сужает область решений обратной задачи для спектральных зависимостей оптических характеристик образца. В итоге мы получаем две матрицы решений, в которых опять же 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 Ψ и Δ . На рисунке 3.17.a приведен один из столбцов решения, то есть спектральная зависимость показателей преломления и поглощения, на рисунке 3.17.б показано насколько хорошо совпадают экспериментальные Ψ и Δ и полученные в процессе решения обратной задачи.

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, 57]:

$$f_{nc} \frac{\varepsilon_{nc} - \varepsilon}{\varepsilon_{nc} + 2\varepsilon} + f_d \frac{\varepsilon_d - \varepsilon}{\varepsilon_d + 2\varepsilon} = 0 \quad (3.18)$$

где в нашем случае ε_{nc} , ε_d , ε 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 0.307 а f_d 0.693. Если взять значения ε_{nc} и ε_d для объёмных материалов [74], то из уравнения 3.18 можно получить реальную и комплексную части ε , а из известных соотношений вычислить показатели преломления и поглощения - n и k. Так как экспериментальные данные регистрировались в части плёнки, содержащей аморфные кластеры германия, то ε_{nc} мы брали для аморфного германия. На рисунке 3.17.a можно сравнить экспериментальные, и рассчитанные без учёта квантоворазмерного эффекта данные.

Полученный результат вполне ожидаем – край поглощения в нанокластерах сдвинулся в область больших энергий фотонов (квантоворазмерный эффект). Качественно, данный результат можно объяснить простой моделью Пенна [96]. В данной области частот диэлектрическая проницаемость определяется в основном электронным вкладом. В

нанокластерах электроны локализованы, поэтому меньше поляризуются внешним полем, связи «жестче» а частоты собственных переходов больше. В работе Василевского с коллегами [97] для изучения влияния квантоворазмерного эффекта на оптические свойства нанокристаллов применялась спектроскопия поглощения (на примере системы квантовых точек CdTe в стекле). Авторы также наблюдали коротковолновый сдвиг края поглощения при уменьшении размеров нанокластеров. В гетероструктуре SiO₂ с нанокластерами кремния также наблюдались изменения эллипсометрических углов при отжигах и структурных перестройках нанокластеров [98]. Анализ этих данных был затруднён неоднородностью распределения кластеров по глубине и неопределённостью их объёмной доли.

Таким образом, обнаружено отклонение экспериментальных (полученных из спектральной эллипсометрии) 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:GeO₂ - а именно, изменение показателя преломления и сдвиг края поглощения в коротковолновую область. Для количественного анализа данного эффекта для определения фазового состава и размеров нанокластеров полупроводников в диэлектрических плёнках необходимо использовать более сложные теоретические модели.

Разработанный подход позволил определять 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) можно найти край поглощения. Результаты для исходной плёнки монооксида германия и для той же плёнки после отжигов (то есть после декомпозиции на нанокластеры германия и диоксид германия) показаны на рисунке 3.18. Впервые был определён край поглощения для плёнок монооксида германия, он составил 2.3 эВ. Отжиги приводили к длинноволновому сдвигу края поглощения [99]. Температура отжигов 1, 2 и 3 (кривые 2, 3 и 4 на рисунке 3.18)

составляли 260, 290 и 320 °С соответственно. Время отжига составляло 30 минут. Последний отжиг привёл к заметному сдвигу края поглощения, край поглощения для этой плёнки сравним с краем поглощения плёнок, в которых произошла полная декомпозиция монооксида германия на германий и диоксид германия. Но, тем не менее, вследствие квантово-размерного эффекта, край поглощения плёнок заметно больше чем край поглощения аморфного либо кристаллического германия.

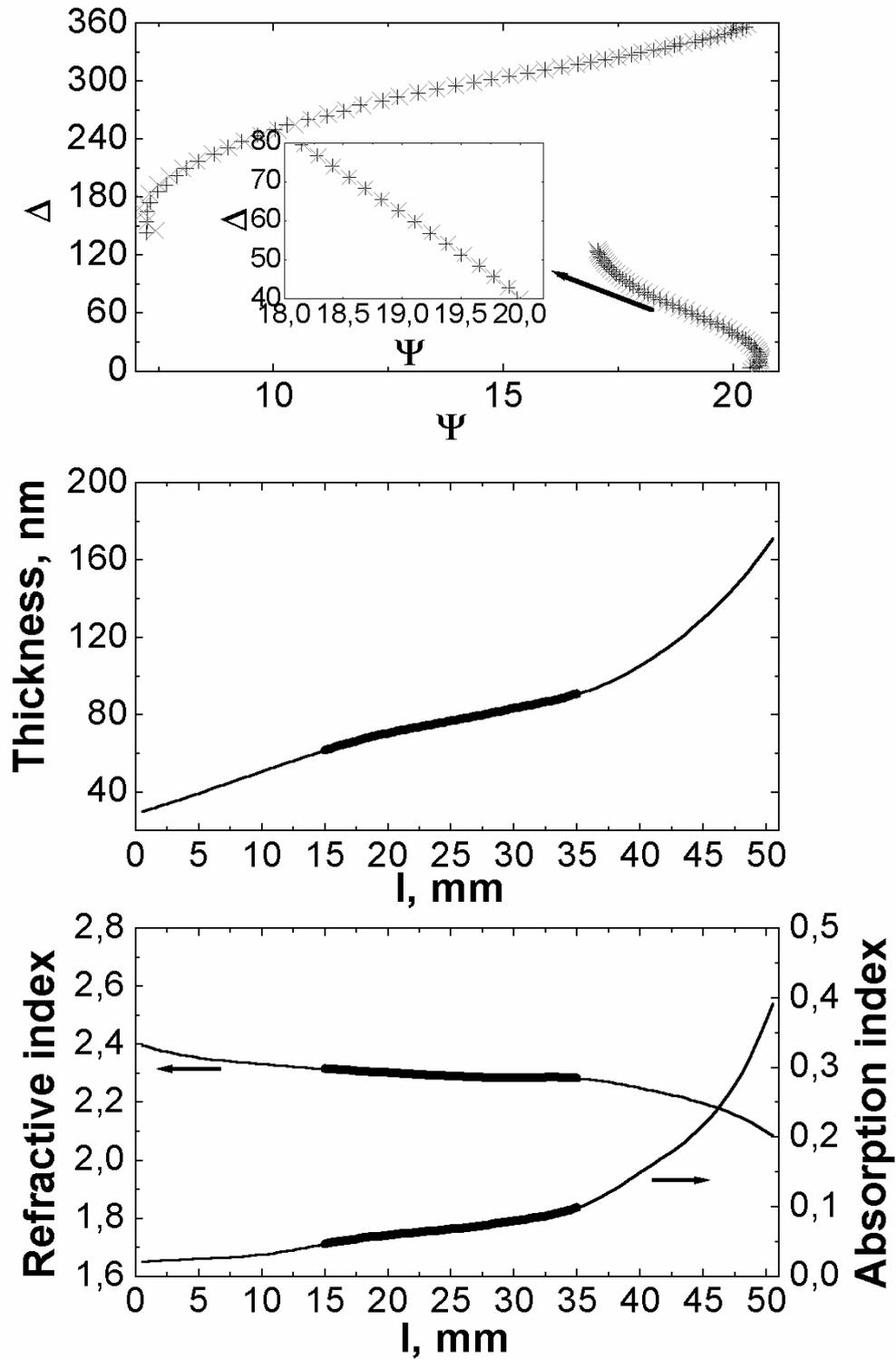


Рис. 3.15. Вверху – экспериментальные и рассчитанные в предположении об однородной по толщине плёнке эллипсометрические углы: (+) экспериментальные данные, (×) расчетные данные. Внизу – данные о толщине плёнки, её показателях преломления и поглощения, рассчитанные из данных сканирующей эллипсометрии.

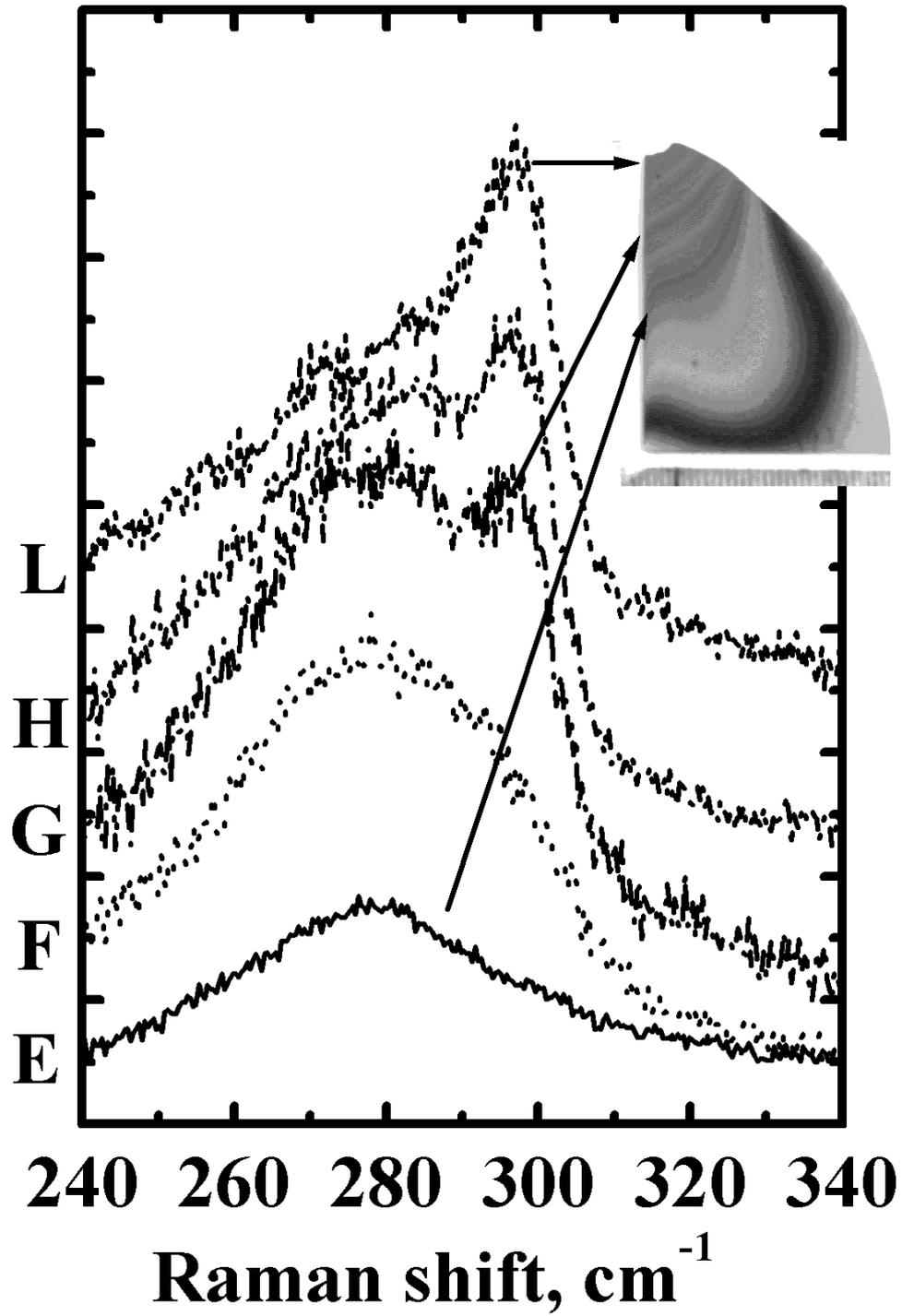


Рис. 3.16. Спектры комбинационного рассеяния плёнки Ge:GeO₂ в различных её точках.

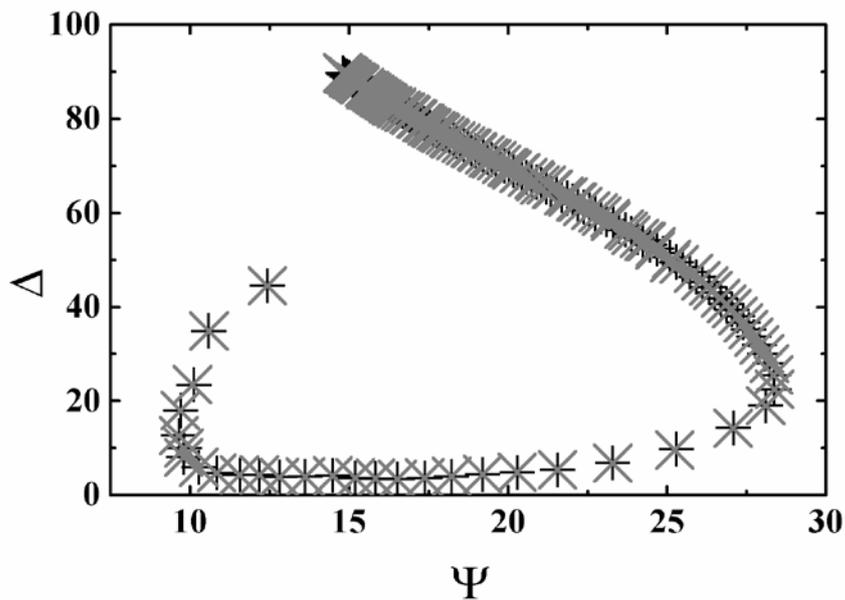
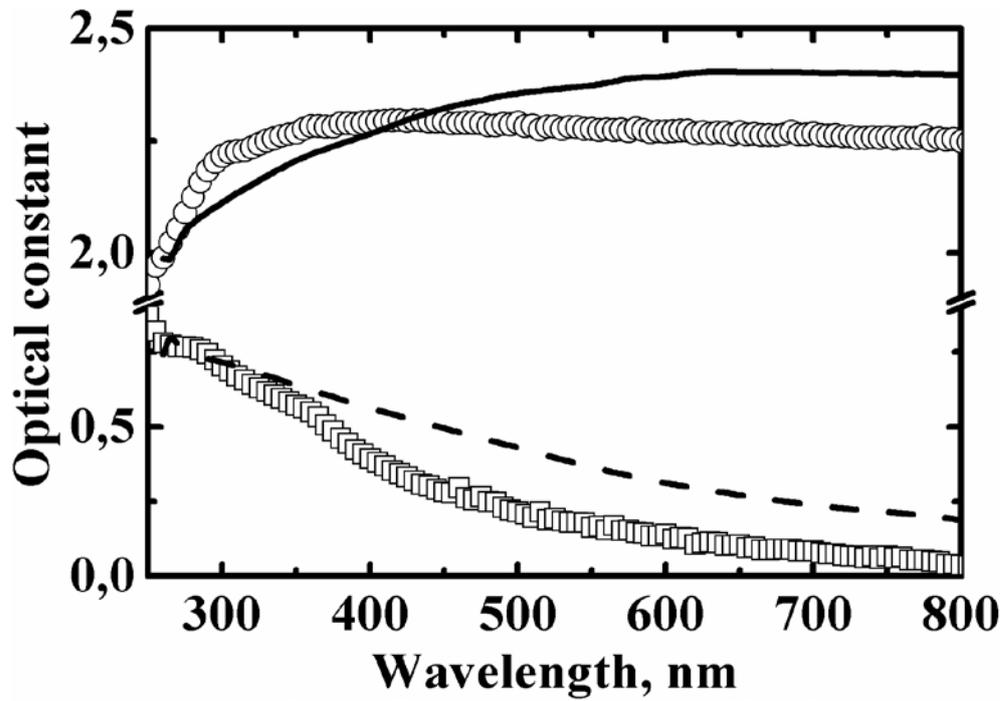


Рис. 3.17. а) Экспериментальная спектральная зависимость показателей преломления и поглощения, и та же зависимость, вычисленная по модели Бруггемана: сплошная линия - показатель преломления, штрихованная линия - показатель поглощения, рассчитанные по модели Бруггемана; кружки - показатель преломления, квадратики - показатель поглощения, рассчитанные из данных спектральной эллипсометрии. б) Спектральная зависимость экспериментальных и расчетных Ψ и Δ , (+) - экспериментальные данные, (x) - расчетные данные).

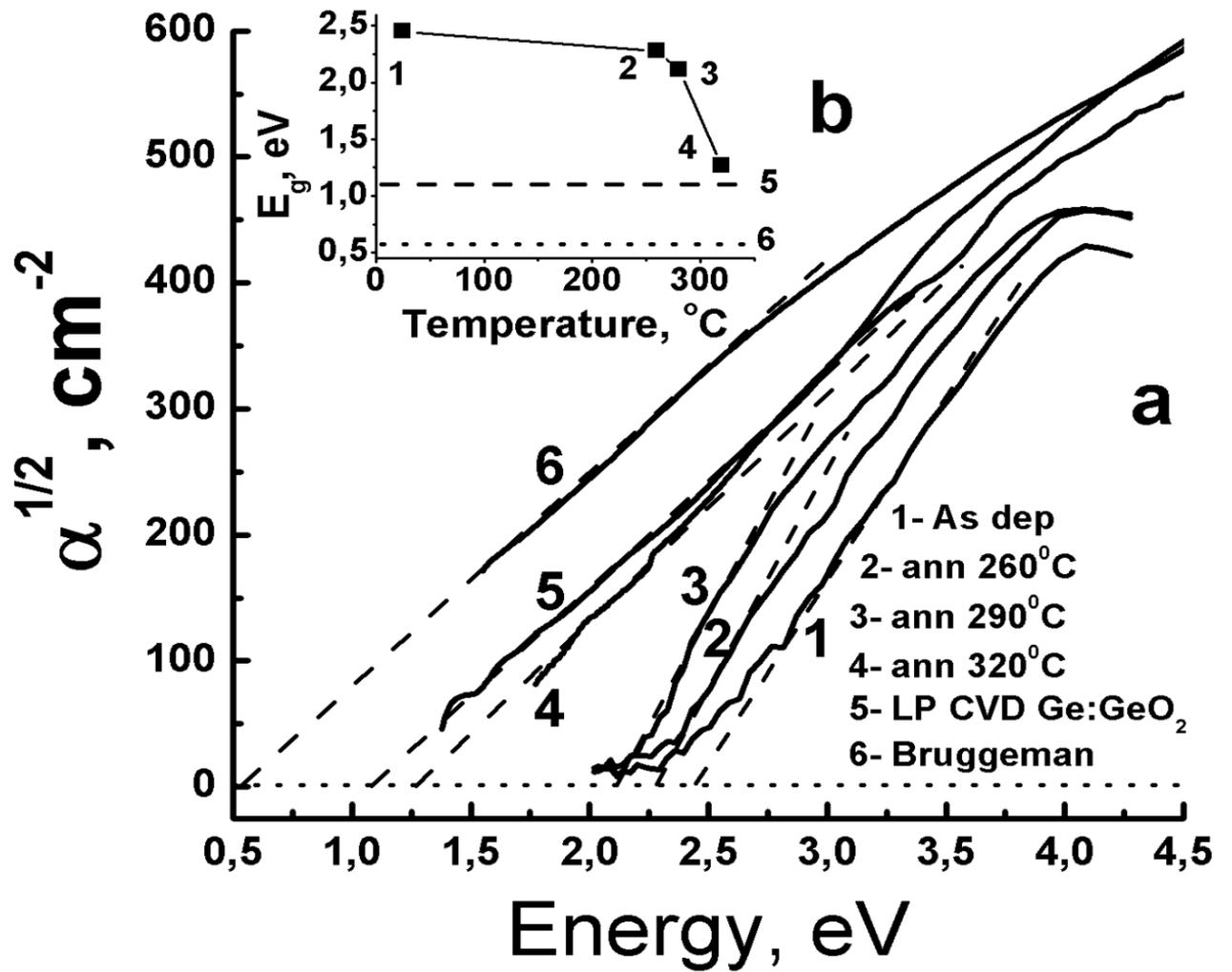


Рис. 3.18. Иллюстрация сдвига края поглощения при декомпозиции плёнки монооксида германия.

§3.4 Разрешённые и запрещённые оптические переходы в нанокристаллах германия.

Вероятность излучательной рекомбинации в непрямозонных полупроводниках низка, вследствие того, что для сохранения квазиимпульса в процессе рекомбинации электрона и дырки должна участвовать ещё одна квазичастица – например фонон. Вероятность трехчастичного взаимодействия гораздо меньше, чем вероятность двухчастичного, поэтому квантовая эффективность люминесценции в непрямозонных полупроводниках низка. Пространственное ограничение электронов и дырок в нанокластерах приводит к тому, что правила отбора по импульсу смягчаются, вследствие соотношения неопределённости Гейзенберга. В уже упомянутой работе Нике [55] было получено, что вероятность оптических переходов в НК германия растёт с уменьшением их размеров. По их расчётам, НК германия с размерами 4 нм и более должны излучать в ИК диапазоне. Согласно нашим расчётам (рис. 3.8) НК германия с диаметром 4 нм и более также должны излучать в ИК диапазоне.

Целью данной части работы было исследование ФЛ в видимом и ИК диапазоне плёнок GeO_2 содержащих НК германия. Для этого с использованием первого метода (§2.1) были изготовлены экспериментальные образцы – плёнки Ge:GeO_x на подложке из кремния. Для их исследования применялись методики ИК-спектроскопии и КРС (см. §2.4). Спектры ФЛ были исследованы с применением стандартной методики (§2.3) и с применением установки для регистрации спектров ФЛ в ИК диапазоне, в которой в качестве детектора использовался InGaAs p-i-n фотодиод. Для возбуждения ФЛ использовались лазеры – непрерывные He-Ne (633 нм) и HeCd (325 нм), импульсный N_2 (337 нм, 10 наносекунд), а также линии ртутной лампы. Некоторые плёнки отжигали в высоком вакууме в кварцевой трубе (давление составляло 10^{-8} Торр, скорость нагревания 10°C в минуту). Время отжигов составляло 30 минут. Чтобы избежать испарения плёнок в процессе отжига они были покрыты защитным слоем диоксида кремния толщиной 50 нм.

На рисунке 3.19 представлен спектр поглощения исходной (не отожженной) плёнки

Ge:GeO₂ в диапазоне от 700 до 1200 см⁻¹. Наблюдаемый пик связан с поглощением на валентных колебаниях связей Ge-O-Ge [100]. Известно, что в зависимости от стехиометрического параметра x , в плёнках GeO _{x} частота данного пика может меняться от 743 до 888 см⁻¹ [101]. В нашем случае частота пика примерно 870-880 см⁻¹, что означает, что матрица имеет состав близкий к составу диоксида германия. То есть диссоциация твёрдого GeO на Ge и GeO₂ произошла практически полностью, как и должно быть при температуре осаждения данной плёнки (500 °C).

На рисунке 3.20 представлены спектры КРС как исходной плёнки, так и плёнок после отжигов при различных температурах. Если вычислить размер НК по методике, изложенной в параграфе 3.2, то их средний размер составляет 7 нм. Отжиги не приводят к существенному сдвигу пика КРС. Небольшой сдвиг (для удобства восприятия обозначен тонкой линией на рисунке 3.20) может быть обусловлен упорядочением на гетерогранице НК-матрица, а также отжигом дефектов [102, 103].

На рисунке 3.21 представлены спектры ФЛ исходной плёнки Ge:GeO₂ и после отжигов при различных температурах. Так как плёнки полупрозрачны и выращены на кремниевой подложке, в спектрах всех образцов в ИК диапазоне при низких температурах присутствовали пики обусловленные ФЛ в кремнии. В длинноволновом диапазоне также были обнаружены 2 пика (вставка к рисунку 3.21). Эти пики проявлялись и при возбуждении HeNe лазером, при этом их интенсивность даже возросла. Было установлено, что эти пики не связаны с НК германия, а обусловлены оптическими переходами на дислокациях в кремнии. Это хорошо известные пики D1 (1523 нм) и D2 (1420 нм) [104]. Вид температурной зависимости ФЛ также подтверждал, что наблюдаемые пики обусловлены оптическими переходами на дислокациях в кремнии. Сигнал ФЛ заметно уменьшался с ростом температуры и практически исчез при температурах 40К и выше. То, что в ИК диапазоне НК германия не давали заметного вклада в ФЛ вполне объяснимо. Согласно теоретическим расчётам [55], вероятность излучательных переходов с самого нижнего энергетического

уровня для электронов на самый верхний энергетический уровень для дырок в НК германия с размером 7 нм очень низка, время жизни такого состояния составляет 10^{-2} секунды. Это означает, что для того, чтобы была заметная ФЛ на данных оптических переходах, вероятность безызлучательных переходов должна быть также невысока. Но гетеросистема НК германия в диоксиде германия содержит дефекты – оборванные связи, дефекты на гетерогранице и т.д. Для того, чтобы уменьшить количество дефектов и снизить вероятность безызлучательной рекомбинации были применены отжиги при температурах 500 и 600 °С. Но, в отожжённых образцах в ИК диапазоне присутствовали только D1 и D2 пики. Спектры ФЛ в ИК диапазоне ничем не отличались от спектров ФЛ исходной плёнки, поэтому не приведены на рисунке 3.21.

Для возбуждения ФЛ в видимом диапазоне использовался Ar^+ лазер, линия 488 нм. Мощность лазера составляла 0.2 Вт, плотность мощности возбуждения ФЛ составляла $5 \cdot 10^{12}$ Вт/м². На рисунке 3.21 видно, что в видимом спектральном диапазоне от экспериментальных образцов наблюдается сигнал ФЛ, который растёт для образцов подвергнутых отжигу. При накачке ФЛ импульсным N_2 лазером также проявлялся похожий сигнал ФЛ, но меньшей интенсивности. Были предприняты попытки измерить временную зависимость спада ФЛ. Для этого использовался фотодиод с возможностью временного разрешения сигнала 10 нс. Было обнаружено, что время спада ФЛ такого же порядка или меньше, поэтому не удалось определить временную кинетику спада ФЛ. 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 [55]. Плотность состояний в этих долинах велика, и с этой энергии начинается резкий рост коэффициента поглощения в германии [32]. В НК германия 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. А 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 (рис. 3.22). На рисунке 3.22 схематично изображены огибающие волновых функций. Для состояний, получившихся из «свернутых» L-долин, огибающая промодулирована с маленьким периодом (волновое число в этих долинах большое). Для состояний получившихся из «свернутых» Г-долин огибающая гладкая. Энергия этих переходов для НК германия с размерами 5 нм и более лежит в ИК диапазоне. Вероятность этих запрещённых переходов низка, гораздо меньше вероятности безызлучательных переходов, поэтому и 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. Таким образом, наблюдаемая в видимом диапазоне ФЛ является своего рода «горячей» люминесценцией, а интенсивность её мала. Наши выводы качественно совпадают с выводами теоретической работы [55]. 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, создавать идеальные гетерограницы.

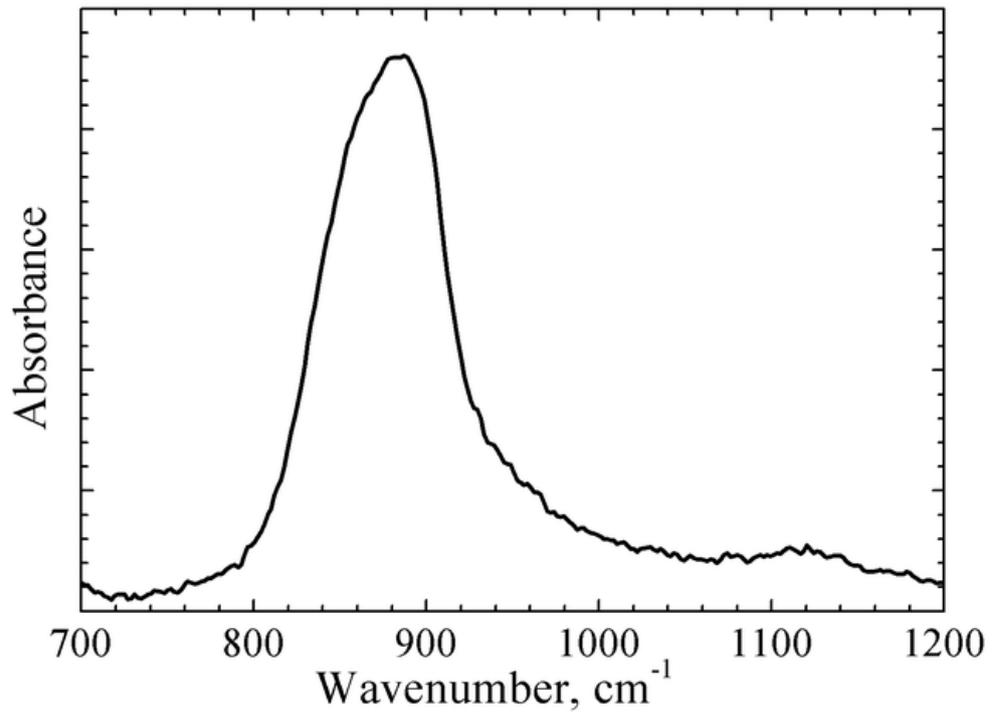


Рис. 3.19. Спектры ИК поглощения исходной (не отожженной) плёнки Ge:GeO₂.

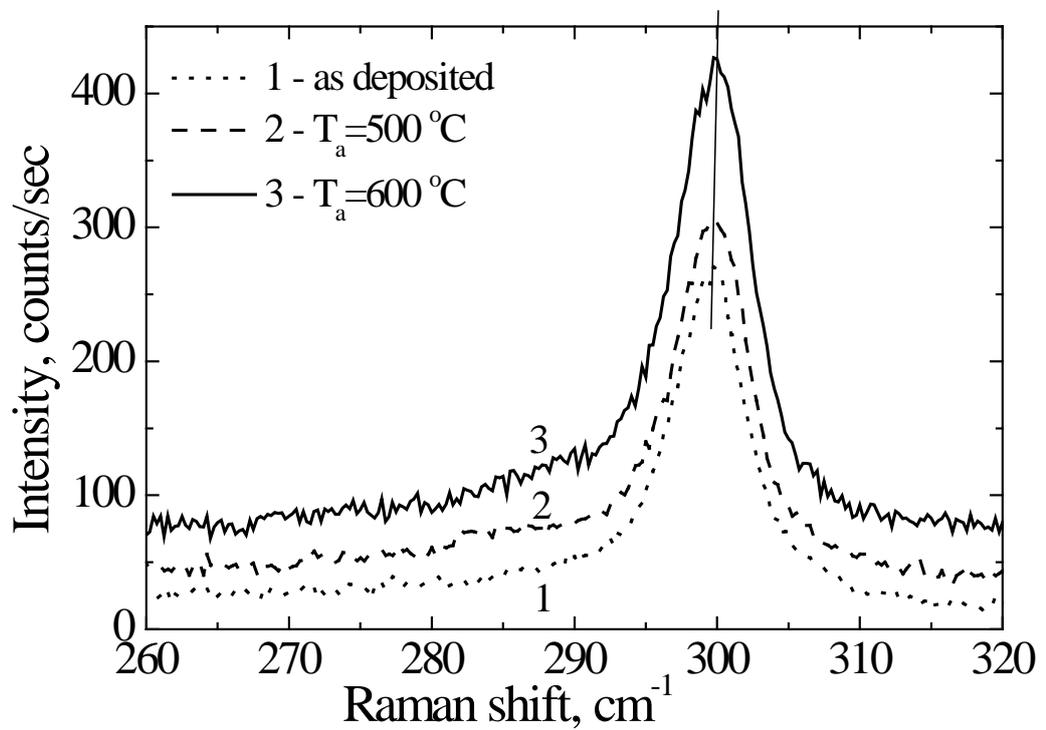


Рис. 3.20. Спектры КРС исходной плёнки Ge:GeO₂ и после отжигов при различных температурах.

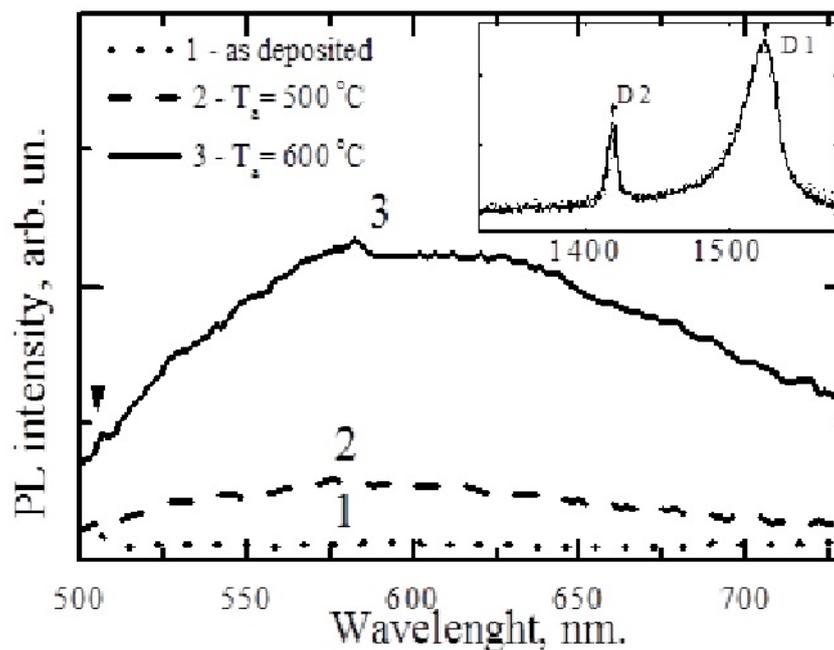


Рис. 3.21. Спектры ФЛ в видимом диапазоне при комнатной температуре исходной плёнки Ge:GeO₂ и после отжигов при различных температурах. На вставке спектры ФЛ в ИК диапазоне исходной плёнки при температуре 4 К.

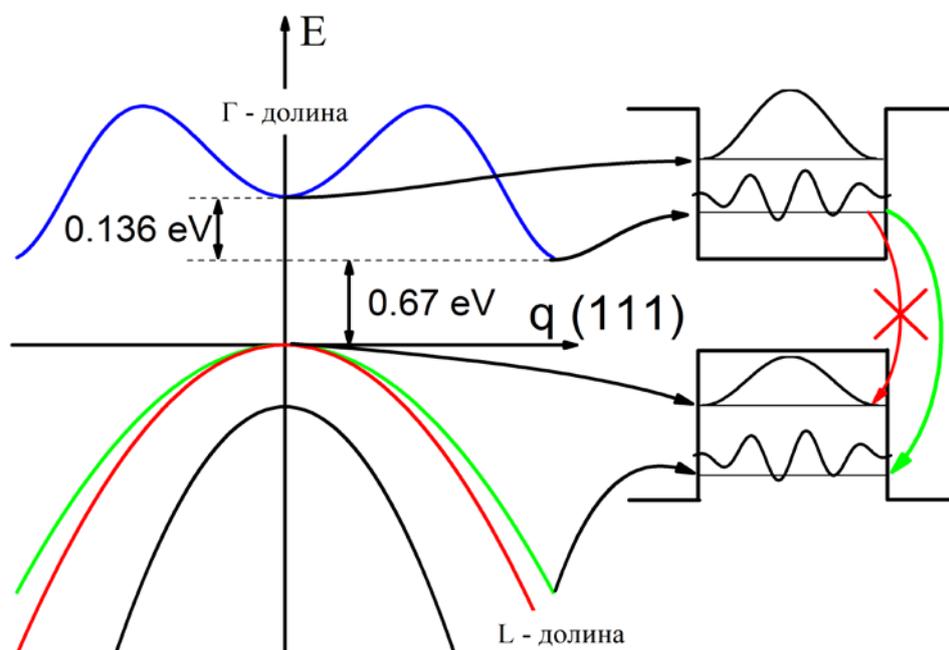


Рис. 3.22. Схема разрешённых (высокоэнергетических) и запрещённых (низкоэнергетических) переходов в НК германия в матрице диоксида германия.

Глава 4. НАНОКЛАСТЕРЫ ГЕРМАНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ $\text{GeO}_x/\text{SiO}_x$.

§4.1 Формирование и модификация нанокластеров германия в плёнках GeO_x при печных отжигах и импульсных лазерных воздействиях.

В настоящее время для кристаллизации нанокластеров кремния в диэлектрических пленках используются импульсные лазерные воздействия, имеющие следующие преимущества по сравнению с термическими отжигами:

- 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.

Способ получения НК в диэлектрических пленках с помощью наносекундных импульсных воздействий был запатентован, как использующийся в технологии производства устройств энергонезависимой памяти [105, 106]. Например, различные по составу образцы нитридов и оксидов кремния отжигали наносекундными лазерными импульсными воздействиями [107]. Для формирования нанокластеров германия и их кристаллизации в системе $\text{Ge}:\text{GeO}_2$ импульсные лазерные воздействия ранее не применялись.

Для модификации структуры пленок GeO_x после осаждения обычно используется стационарный (долговременной печной) отжиг [8,9]. Как уже отмечалось выше, импульсный лазерный отжиг (ИЛО) обладает рядом преимуществ, главным для нас из которых является то, что длина диффузии атомов германия за время импульса мала. Это может помочь сформировать НК с размерами меньшими, чем при стационарных отжигах. Основной задачей данной работы являлось изучение процесса формирования аморфных кластеров германия и их кристаллизация при стационарных печных отжигах и ИЛО.

Для модификации структуры пленок использовались нано- и фемто-секундные импульсные воздействия. В первом случае использовался KrF эксимерным лазером, длина

волны излучения которого 248 нм, и длительность импульса 25 наносекунд, частота повторений импульсов 100 Герц. Плотность энергии лазерного импульса при обработках варьировалась в пределах 130 – 170 мДж/см². 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 Герц. Плотность энергии лазерного луча была неоднородна и распределена по функции Гаусса (формула 2.3). Обработка поверхности осуществлялась путём сканирования (перемещения образца), при этом скорость образца была такова, что перекрытие лазерных пятен при сканировании составляло 96%. Плотность энергии обработки F_0 при этом,

зависела от энергии импульса E_{pulse} следующим образом:
$$F_0 = \frac{2E_{pulse}}{\pi\omega_0^2} \quad (\text{формула 2.4}),$$
 и при обработках она варьировалась в пределах 50 – 70 мДж/см². Стационарные отжиги проводились в кварцевом реакторе в вакууме 10^{-8} Торр. Более подробно методы воздействий на образцы описаны в параграфе 2.1.

Обработанные образцы исследовались с применением спектроскопии КРС и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния. Для возбуждения КРС использовалась линия 514.5 нм Ar^+ лазера. Регистрировались спектры КРС с помощью спектрофотометров ДФС-52 и Т64000 Horiba Yobin Yvon с микро-приставкой. В последнем случае диаметр лазерного луча был увеличен до 8 мкм, его мощность на образце составляла 2-3 мВт, что позволило избежать перегрева образцов. Все измерения проводились при комнатной температуре. Также следует отметить, что спектры регистрировались в $Z(XY)\bar{Z}$ поляризационной геометрии: падающий свет был поляризован вдоль кристаллографической оси (001), из рассеянного света выделялась поляризация вдоль направления (010), ориентация Si подложки была (100). Такая геометрия регистрации КРС является разрешенной для регистрации колебаний в произвольно ориентированных кластерах Ge, но является запрещенной для двух-фононного рассеяния на

поперечных акустических (ТА) фононах от объемного кремния с ориентацией (100). Выбранная геометрия регистрации позволяет избежать ошибки в интерпретации спектров КРС от Ge-Ge колебаний, находящихся вблизи двух-фононного пика от подложки. Для изучения топографии пленок использовался атомно-силовой микроскоп Solver P-47H, NT-MDT, Russia.

Спектры КРС плёнок $\text{GeO}_{1.2}$ как исходной, так и после стационарного отжига показаны на рисунке 4.1. Время всех отжигов составляло 30 минут (изохронный отжиг). Спектры регистрировались в диапазоне оптических колебаний Ge-Ge. Из рисунка 4.1 видно, что у не отожженных пленок отсутствует пик КРС в диапазоне $275 - 280 \text{ см}^{-1}$ это говорит об отсутствии связей Ge-Ge в данных пленках. После изохронного отжига с ростом температуры отжига наблюдается рост интенсивности данного пика. Такое поведение говорит о появлении связей Ge-Ge в отжигаемых пленках, а ширина и положение пика указывает на появление только аморфных кластеров германия, при этом возрастание его интенсивности свидетельствует о повышении количества кластеров германия при увеличении температуры отжига. Также можно отметить, что аморфные кластеры германия появляются в пленках $\text{GeO}_{1.2}$ уже после отжига в $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, уточнены пределы нестабильности этих пленок по температуре, ведь в работе [8] использовались отжиги при температурах $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и более.

Как видно из рисунка 4.2, топография поверхности пленок модифицируется после стационарного отжига. До отжига пленки были атомарно гладкими (рисунок 4.2А), после отжига $450 \text{ }^\circ\text{C}$, как это видно из рисунка 4.2В, шероховатости возросли до $10 - 20 \text{ нм}$, а их латеральные размеры при этом составляли $100 - 200 \text{ нм}$. Как показано в работах [8,9] для кристаллизации аморфных кластеров Ge нужен отжиг при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше, но при такой температуре формируются уже довольно большие НК Ge, с диаметром около 7 нм , это является следствием высокой диффузии атомов германия в пленках GeO_x . Для формирования НК Ge с размерами меньше чем 7 нм надо диффузию германия подавить, и

для этого мы использовали фемто- и наносекундный лазерный отжиг. Вследствие высокой летучести монооксида германия в обоих случаях, и при наносекундном и при фемтосекундном отжиге, пленки испарялись под действием лазерного излучения. Поэтому для предотвращения испарения на исследуемые образцы был нанесен защитный слой SiN_xO_y . Отметим, что это были пленки, полученные вторым методом осаждения (см. параграф 2.1), в которых уже содержались нанокластеры германия. Изменение структуры этих пленок при лазерных воздействиях также исследовалось по данным КРС. На спектрах КРС в оптическом и акустическом диапазоне видны два широких пика от аморфного Ge в районе 280 см^{-1} и 80 см^{-1} , которые характеризуются эффективной плотностью колебательных состояний от поперечных оптических и поперечных акустических колебательных мод, соответственно (рисунки 4.3А и 4.3В). Узкие пики в диапазоне 110 см^{-1} и менее связаны с рассеянием на молекулах азота и кислорода в атмосфере.

Сигнал КРС от объемного кристалла является следствием сохранения квази-импульса при взаимодействии фотонов и фононов. Вследствие малого, по сравнению с фононом, импульса фотона он может рассеиваться только фононами из центра зоны Бриллюэна, поэтому на спектрах КРС от кристаллов видны узкие пики, положение которых зависит от материала, для Ge 300.5 см^{-1} . В случае НК импульс фононов, ввиду ограниченности их размеров, не определен, что приводит к возможности взаимодействия фотонов с большим, чем в случае объемного материала, количеством фононов. А это в свою очередь отражается на спектрах КРС как сдвиг пика в сторону более низких частот по сравнению с объемным материалом. И из нового положения пика можно определить размер НК [81].

На рисунке 4.3 можно видеть, что исходные осажденные плёнки $\text{Ge}:\text{GeO}_2$ уже содержат как НК, так и аморфные кластеры Ge. Согласно зависимости положения пика КРС от диаметра НК [81], диаметр НК в исходных плёнках примерно 1.5 нм. Наносекундный лазерный отжиг привел к росту НК Ge до 2 нм при плотности энергии 130 мДж/см^2 и до 3 нм при 170 мДж/см^2 , положение пика 295 и 297.5 см^{-1} , соответственно (рисунок 4.3А). Широкий

пик, соответствующий аморфным кластерам Ge, возрастает по интенсивности. Из этого можно сделать вывод, что ИЛО также приводит к диссоциации GeO_x на Ge и GeO_2 .

Фемтосекундный лазерный отжиг приводит к похожим изменениям структуры плёнок. Согласно данным КРС спектроскопии (рисунок 4.3В) лазерный отжиг вызывает рост НК Ge до размеров более 3 нм и приводит к диссоциации GeO_x на Ge и GeO_2 . С увеличением плотности энергии в импульсе лазерный отжиг приводит к большему изменению структуры нанокластеров Ge. Как фемто- так и наносекундные импульсные отжики приводят к кристаллизации аморфных кластеров германия, при этом размер НК германия возрастает, но не превышает 3 нм. Развитие данного метода позволяет надеяться на получение из пленок GeO_x пленок GeO_2 , в которых весь излишний германий выделится в виде НК с размерами не более 3-4 нм. Подобные гетероструктуры могут быть перспективным материалом для оптоэлектроники и нанoeлектроники [91].

В качестве промежуточного вывода можно сказать, что предложен и развит метод модификации структуры пленок GeO_x с помощью печного отжига и фемтосекундного и наносекундного лазерных отжигов. Установлено, что лазерный отжиг приводит к изменению размера НК Ge и фазового состава пленок GeO_x [108].

Были также предприняты попытки не модификации существующих кластеров германия, а их формирования в исходных плёнках GeO_x и многослойных структурах $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ с применением ИЛО. К сожалению, 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 (рис. 4.4). В многослойных структурах $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ при ИЛО в некоторых режимах наблюдалось (вследствие испарения и конденсации GeO) образование нанопены [109].

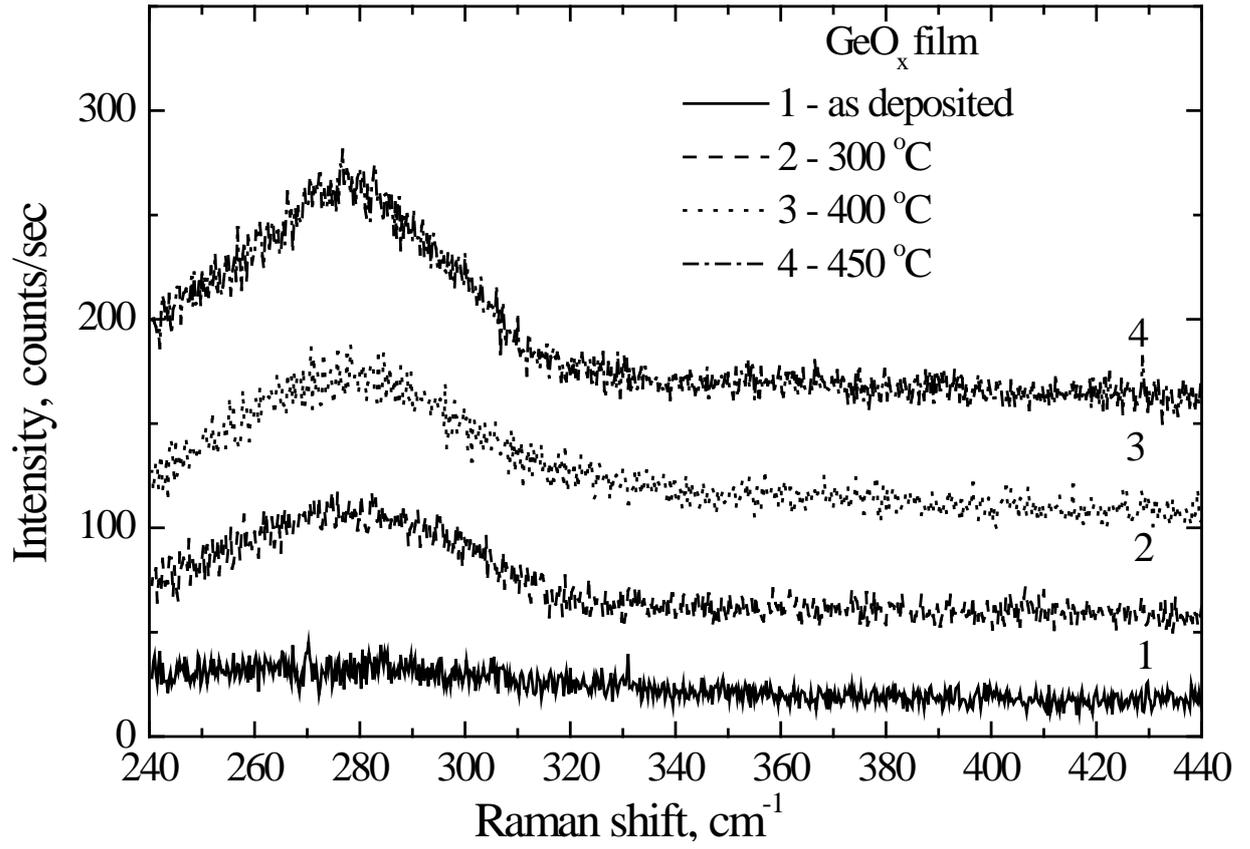
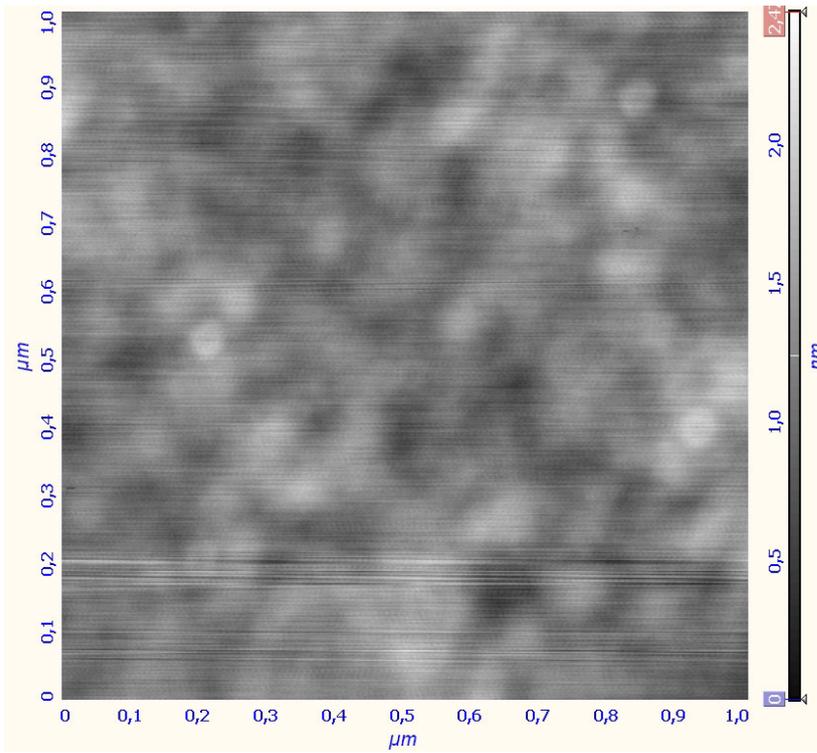
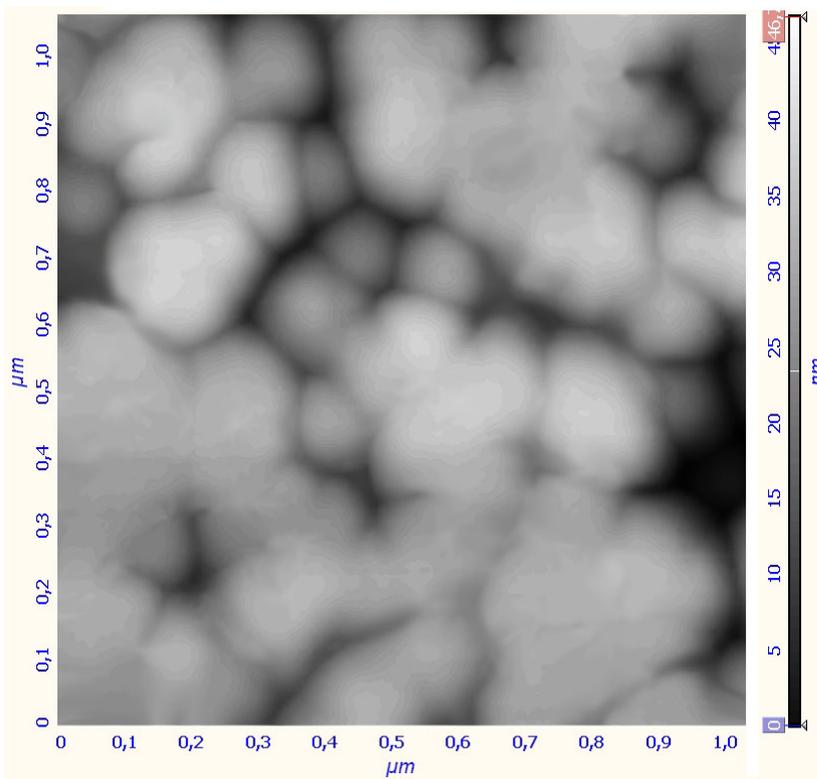


Рис. 4.1. Спектры КРС исходной плёнки $\text{GeO}_{1.2}$ (линия 1) и плёнок отожженных при различных температурах (линии 2 – 4).

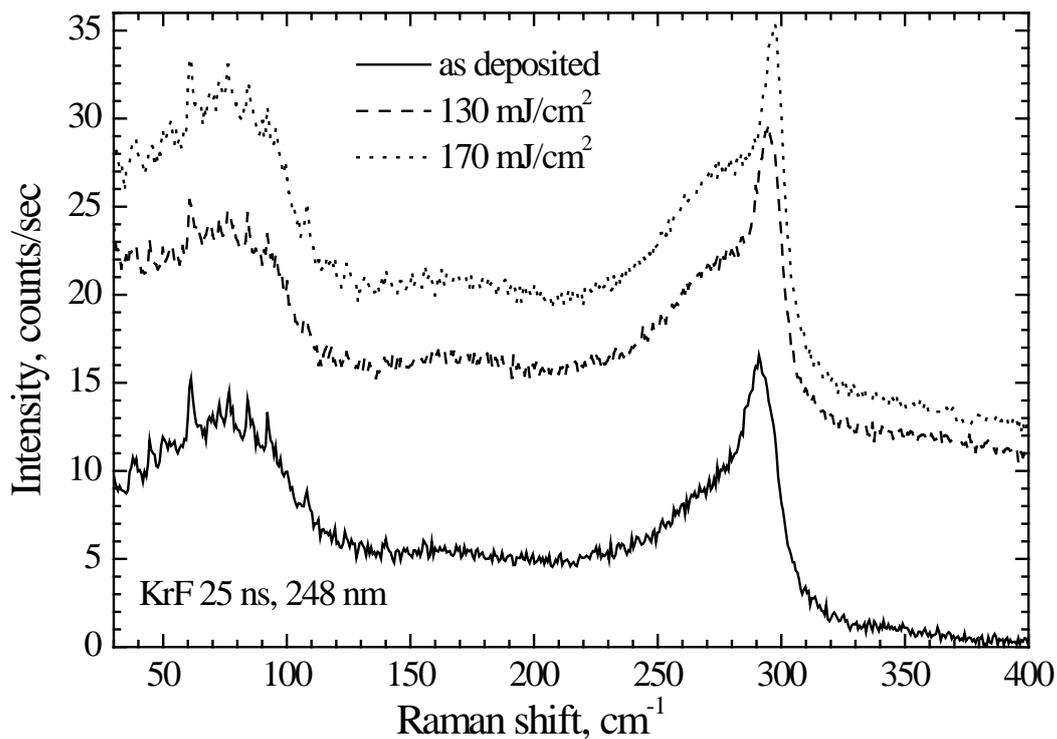


A

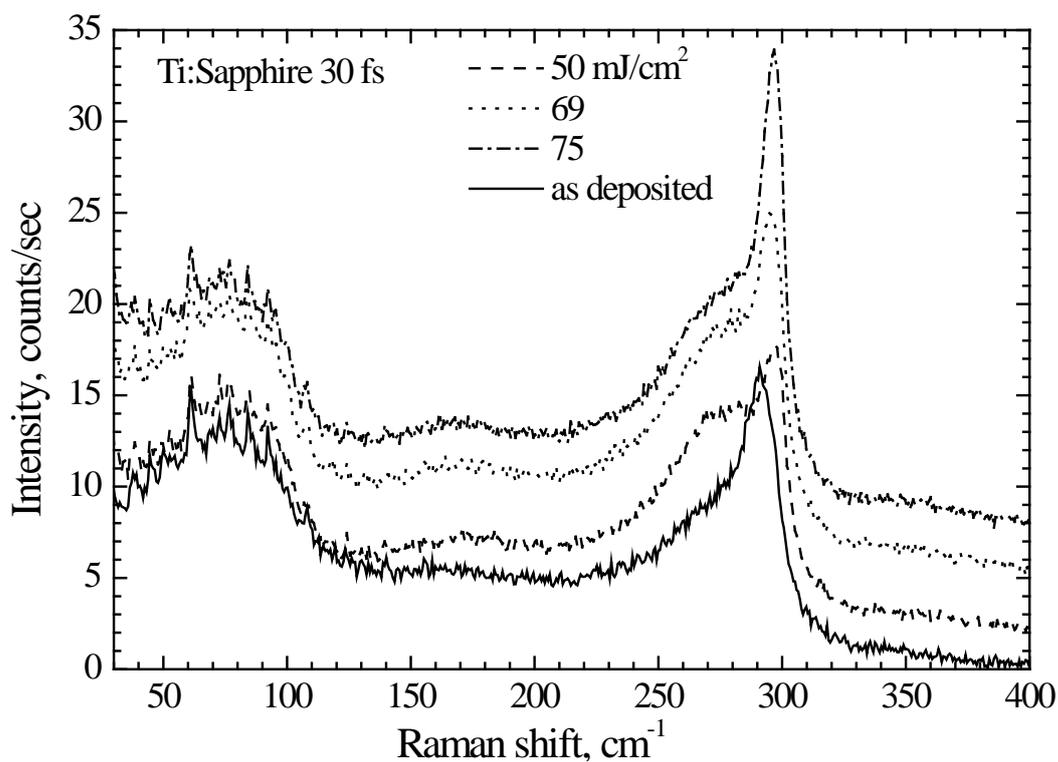


B

Рис.4.2. АСМ топография исходной пленки $\text{GeO}_{1.2}$ (А) и пленки отожжённой при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. .



A



B

Рис. 4.3. Спектры КРС исходной пленки Ge:GeO_x и пленок отожженных лазерными импульсами: А – наносекундные воздействия; В – фемтосекундные воздействия.

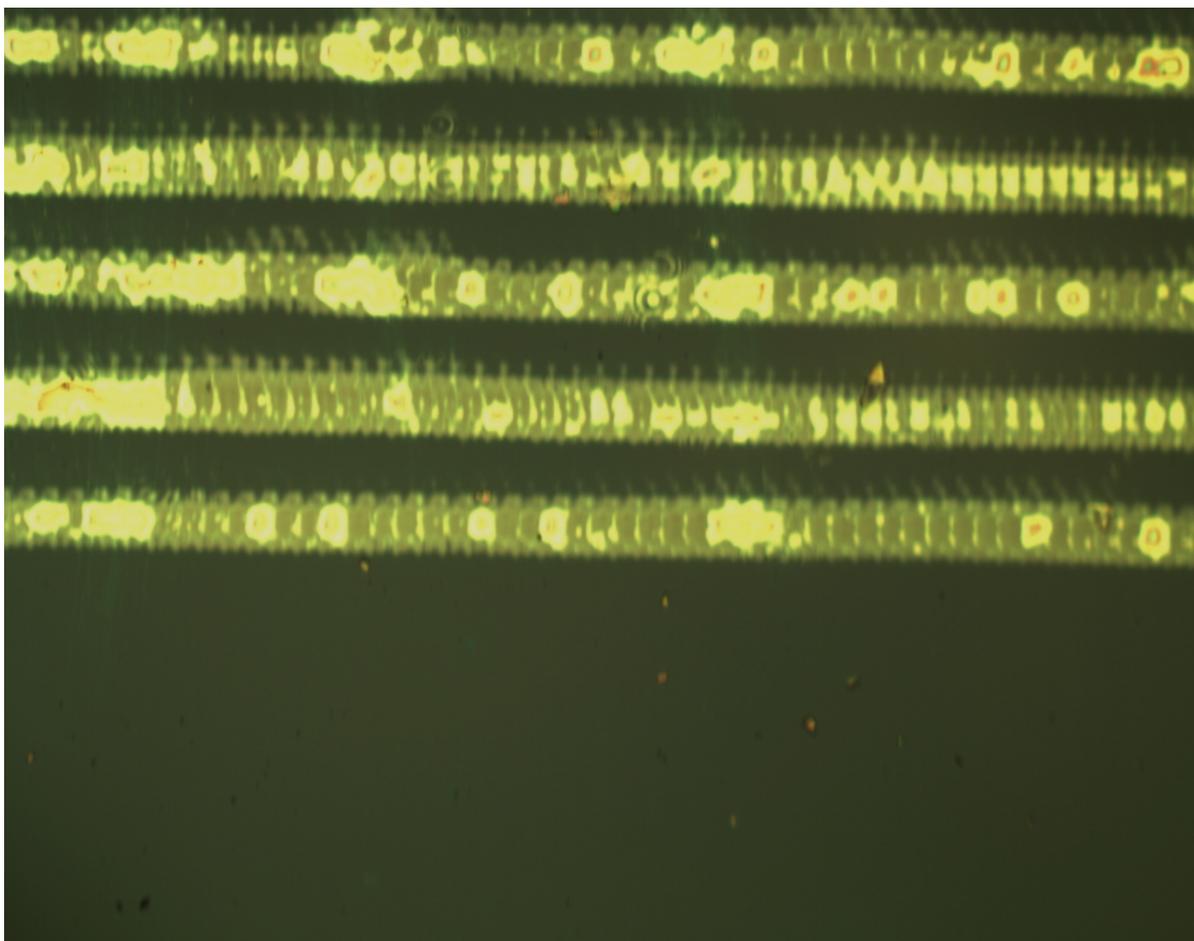


Рис. 4.4. Изображение в оптический микроскоп плёнки $\text{GeO}_{1.2}$ после фемтосекундных лазерных сканирующих обработок. Расстояние между линиями сканирования 50 микрон. Светлые участки видны вследствие испарения плёнки.

§4.2 Кристаллизация нанокластеров германия в многослойных гетероструктурах $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ при печных отжигах.

Одним из способов управления размерами НК полупроводников 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 SiO_x . Размеры НК кремния определяются этими двумя параметрами плюс режимами послеростовых отжигов [110]. 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 GeO_x были выращены на подложках кремния с использованием последовательного распыления и осаждения оксида германия и оксида кремния (параграф 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 - SiO_2 [9]. Были выращены два сравнительно толстых (100 нм) слоёв GeO_x – один был покрыт защитным слоем SiO_2 (100 нм), второй остался открытым. Три многослойных структуры, содержащих 10 периодов GeO_x (4 нм) / SiO_2 (4 нм), GeO_x (2 нм) / SiO_2 (4 нм), и GeO_x (1 нм) / SiO_2 (4 нм), были также закрыты защитным слоем SiO_2 с толщиной, равной 100 нм. Некоторые образцы отжигали в кварцевой трубе в высоком вакууме. Скорость нагрева составляла 10°C в минуту. После достижения требуемой температуры отжига, образцы выдерживались при не 30 минут, затем кварцевая труба вынималась из печи и они охлаждались в вакууме. Обозначения и параметры исходных и отожженных образцов приведены в таблице 4.1.

Образцы были изучены с использованием спектроскопии КРС, спектроскопии ИК поглощения, эллипсометрии, и спектроскопии ФЛ. Используемые методики описаны в главе 2. Все спектры КРС были измерены при комнатной температуре. Чтобы избежать нагрева

плёнки, лазерный луч был слегка расфокусирован. Диаметр пятна составлял 12 мкм, достигавшая образца мощность излучения составляла около 2 мВт. Были использованы как сканирующий лазерный так и спектральный эллипсометры. Для повышения точности измерений были использованы измерения эллипсометрических данных при нескольких углах падения (многоугольная эллипсометрия). Спектры ФЛ были зарегистрированы при комнатной и низких температурах с использованием линии ртутной лампы 312,6 нм. Все спектры ФЛ были нормированы с учетом спектральных характеристик спектрометра и детектора (кремниевая ПЗС-матрица). Для изучения температурной зависимости ФЛ была использована стандартная термоячейка Linkam Thermo-Cell.

На рисунке 4.5 представлены спектры пропускания в ИК диапазоне плёнки GeO_x (100 нм) покрытой защитным слоем SiO_2 . Приведены спектры как исходной плёнки, так и после отжига, параметры которых описаны в таблице 4.1. Необходимо отметить, что, так как в качестве эталонного образца при измерении спектров пропускания использовалась подложка кремния, в некотором спектральном диапазоне двухплёночная структура могла действовать как просветляющее покрытие. Провал в пропускании с положением 815 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 GeO_x различного состава [9, 101]. В своей работе Джишиашвили и Кутелия [101] приводят феноменологическое соотношение между этим параметром и частотой (в обратных сантиметрах):

$$\omega = 72.4 \cdot x + 743 \quad (4.1)$$

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 см^{-1}), защитная плёнка оксида кремния по стехиометрическому составу очень близка к диоксиду кремния. Зависимость частоты

валентных колебаний Si-O-Si от состава привёл в своей работе Пай с соавторами [111]. Неожиданно, даже низкотемпературный отжиг (240 °C) привёл к слабому сдвигу частоты валентных колебаний Ge-O-Ge связей – у образца SL1_A1 (кривая 2 на рисунке 4.5) она составляет уже 822 см⁻¹. Можно предположить, что в данном случае стехиометрический параметр $x \sim 1.1$ (согласно формуле 4.1). Как будет доказано ниже, низкотемпературные отжики не приводили к появлению нанокластеров германия, следовательно, наблюдаемый сдвиг может быть обусловлен отжигом дефектов, например болтающихся связей и нанопор в GeO_x. Более длительный отжиг при низкой температуре не привёл к заметным изменениям в спектрах ИК-пропускания (кривые 2 и 3 на рисунке Fig. 4.5 весьма схожи). После отжига при температуре 400 °C, частота валентных колебаний Ge-O-Ge связей смещается и становится равной 865 см⁻¹ (кривая 4 на рисунке Fig. 4.5). Безусловно, это происходит вследствие декомпозиции GeO_x по твердотельной химической реакции (2.1). В данном случае согласно формуле 4.1 стехиометрический параметр $x \sim 1.7$. Дальнейший отжиг при температуре 600 °C привёл к практически полной декомпозиции GeO_x на Ge и GeO₂. Частоты валентных колебаний Ge-O-Ge связей в этом случае составляет 872 см⁻¹ (кривая 5 на рисунке 4.5), а стехиометрический параметр x окружающей матрицы GeO_x равен 1.8. Необходимо отметить, что это возможно эффективный параметр окружающей матрицы – с учётом обширных гетерограниц и переходных слоёв Ge/GeO₂, то есть стехиометрия окружающей матрицы на самом деле очень близка к диоксиду германия. При дальнейшем отжиге при температуре 800 °C провал в пропускании соответствующий поглощению на валентных колебаниях связей Ge-O-Ge исчезает (кривая 6 на рисунке 4.5). Провал в пропускании соответствующий поглощению на валентных колебаниях связей Si-O-Si сдвигается и становится асимметричным. Очевидно, отжиг при такой высокой температуре приводит к взаимодиффузии GeO_x и SiO₂ и к формированию германо-силикатного стекла [112]. Этот эффект будет обсуждён позже.

На рисунках 4.6-4.10 представлены спектры КРС всех образцов, как исходных так и

после отжигов. Поскольку все структуры были полупрозрачны, то в их изначальных спектрах КРС проявлялись особенности, связанные с КРС от подложки монокристаллического кремния. Известно, что двух-фононное КРС на монокристаллическом кремнии имеет ряд особенностей. Это широкий пик с максимумом 305 см^{-1} обусловленный рассеянием на двух поперечных акустических фононах (2-ТА пик) и широкий пик при $420\text{--}430\text{ см}^{-1}$ обусловленный рассеянием на поперечном и продольном акустических фононах (ТА-LA пик) [113]. В двух-фононном КРС участвуют фононы с различными волновыми векторами, и благодаря широкой дисперсии акустических и оптических фононов в кремнии, помимо двух упомянутых пиков в спектре КРС монокристаллического кремния присутствуют особенности (фон) в диапазоне от 225 до 450 см^{-1} [113]. Чтобы избавиться от этого фона, из каждого спектра КРС образца был вычтен спектр монокристаллического кремния, зарегистрированный в точно таких же условиях, что и спектры образца. В качестве эталонного образца просто использовалась подложка кремния без плёнок. Итак, все приведённые на рисунках 4.6-4.10 спектры КРС приведены после вычета сигнала от подложки кремния.

Для определения фазового состава нанокластеров германия и размеров НК германия были использованы подходы, изложенные в параграфе 3.2. Очевидно, что в спектрах КРС исходных образцов (кривые 1 на рисунках 4.6-4.10) нет никаких особенностей связанных с рассеянием фотонов на колебаниях связей Ge-Ge. Таким образом, можно сделать однозначный вывод, что исходные плёнки GeO_x не содержат ни аморфных нанокластеров, ни НК германия, по крайней мере, их меньше чем предел обнаружения с помощью данной методики. Если воспользоваться оценками для кремния [114], то это означает, что объёмная доля кластеров германия по крайней мере меньше чем 1-2%. Как обсуждалось выше, отжиги при температуре $240\text{ }^\circ\text{C}$ привели к изменениям в ИК-спектрах. Однако, отжиги при $240\text{ }^\circ\text{C}$ не привели к видимым изменениям спектров КРС, поэтому не приведены на рисунках 4.6-4.10. Значит, изменения в ИК-спектрах не вызваны заметной декомпозицией плёнок. Отжиги при

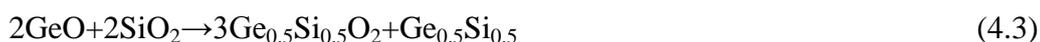
температуре 400 °C (кривые 2 на рисунках 4.6-4.10) привели к декомпозиции GeO_x слоёв и к образованию нанокластеров аморфного германия. Отжиги при температуре 600 °C привели к кристаллизации нанокластеров германия, и, соответственно, к формированию НК германия для образцов SL1 и ML4. На спектрах КРС (кривые 3 на рисунках 4.7. и 4.8) можно наблюдать пики, положение которых сдвинуто относительно положения пика КРС в монокристаллическом германии. Так, судя по положению пика 299 см^{-1} (кривая 3, рис. 4.7) размер НК германия при декомпозиции толстой (100 нм) плёнки GeO_x составляет 5.5 нм. Размер определялся по сдвигу положения пика КРС относительно монокристаллического германия (который в данном случае составляет 2 см^{-1}) по зависимости, приведённой на рисунке 3.13. Согласно этой же зависимости, размер НК германия возникающих при декомпозиции многослойной структуры $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ (4нм/4нм) составляет 4.5 нм, так как положение пик КРС (кривая 3, рис. 4.8) составляет 298 см^{-1} . Следует обратить внимание, что размер НК германия несколько больше, чем толщина слоёв GeO_x в данной гетеросистеме. Известно, что механические напряжения в НК германия приводят к сдвигу частот локализованных в них фононов [115] и это может приводить к ошибкам в определении их размеров из положения пика КРС. Но, так как окружающая НК матрица (в нашем случае это диоксид германия) очень пластична, по нашим оценкам этот эффект несущественен. В многослойных структурах с меньшими толщинами слоёв GeO_x кристаллизация происходит при более высоких температурах. После отжига при температуре 600 °C многослойной структуры $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ (2нм/4нм) в спектрах КРС (кривая 3, Рис. 4.9) наблюдается и аморфная и нанокристаллическая фаза германия (приблизительно поровну). Положение «нанокристаллического» пика составляет $\sim 296 \text{ см}^{-1}$, значит средний размер НК германия ~ 2.5 нм. В многослойной структуре $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ (1нм/4нм) после отжига при температуре 600 °C в спектре КРС наблюдается только «аморфный» пик (кривая 3, Рис. 4.10).

В спектрах КРС плёнки GeO_x со свободной поверхностью (не защищённой покрытием из SiO_2) после отжигов при температуре 600 °C и выше (кривые 3 и 4, Рис. 4.6) не

наблюдается пиков, связанных с рассеянием фононов на колебаниях Ge-Ge связей. Очевидно, что плёнка испарилась (частично или полностью) так как монооксид германия испаряется начиная с температур 560 °С [112]. В спектрах КРС всех остальных образцов (защищённых покрытием из диоксида кремния) 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 (в районе 420 см⁻¹, кривые 4, Рис. 4.7-4.10). Очевидно, что высокотемпературный отжиг при температуре 800 °С приводит к перемешиванию слоёв GeO_x и SiO₂ в результате взаимной диффузии, и, соответственно к формированию НК Ge-Si. НК Ge-Si исследовались в плёнках SiO₂ ранее [116], но в случае приготовления экспериментальных образцов с применением совместного магнетронного распыления мишеней кремния, германия и кварца. Перемешивание происходит в том числе и в «толстом» образце GeO_x/SiO₂ (100нм/100нм), имеющим только одну гетерограницу (Рис. 4.7). В случае многослойных структур, по видимому за время высокотемпературного отжига происходит полное перемешивание слоёв. 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 [117], в нашем случае он составляет приблизительно ~0.5 для всех многослойных структур. Параметр x, как уже упоминалось выше близок к 1. Молярные плотности SiO₂ 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_x на GeO₂ и нанокластеры и НК Ge были подтверждены данными эллипсометрии. Анализ эллипсометрических данных (углов Ψ и Δ) позволял определить толщины слоёв GeO_x и их

оптические константы. Как уже отмечалось выше, многоугольная эллипсометрия была применена, углы падения составляли 45, 50, 55, 60, 65 и 70°. Была создана компьютерная программа для определения оптических констант и толщин из массива многоугольных данных. Использовалась модель двух слоёв (слой естественного окисла $\text{SiO}_2 / \text{GeO}_x$) или трёх слоёв (слой естественного окисла $\text{SiO}_2 / \text{GeO}_x / \text{SiO}_2$) на подложке монокристаллического кремния. Оптические константы (в соответствующем диапазоне длин волн) для монокристаллического кремния были взяты из работы Аспенса и Студны [118], оптические константы для SiO_2 были взяты из работы Гхоша [119]. Спектральные зависимости показателей преломления и поглощения свободной плёнки GeO_x и плёнки GeO_x покрытой защитным слоем SiO_2 показаны на рисунках 4.11 и 4.12. По данным эллипсометрии, толщина плёнок GeO_x составляла 107 нм и 97 нм для образцов SL0 и SL1 соответственно, что хорошо согласуется с данными, которые были оценены по скорости осаждения (100 нм). Видно, что после отжига при температуре 400 °С произошло формирование аморфных нанокластеров Ge что привело к росту показателя преломления в длинноволновой части спектра (кривые 1 и 2 на Рис. 4.11). Последующий отжиг при температуре 600 °С привёл к частичному испарению плёнки GeO_x непокрытой защитным слоем. Толщина получившейся после данного отжига плёнки составила 56 нм, а показатель преломления уменьшился (кривая 3 на Рис. 4.11). После отжига при температуре 800 °С толщина плёнки составила 25 нм, а показатель преломления ещё уменьшился (кривая 4 на Рис. 4.11). В этом случае, показатель преломления стал близок к показателю преломления стехиометрического диоксида германия, данные работы [120]. Как уже отмечалось, плёнка испаряется, так как монооксид германия довольно летучее соединение. Отметим, что если бы исходная плёнка была по стехиометрическому составу точно GeO , она бы испарилась полностью. Осталась плёнка GeO_2 , так как это при данной температуре практически нелетучее соединение. Если бы плёнка находилась на подложке германия, то она бы полностью испарилась, так как гетерограница германий-оксид германия является источником летучего монооксида

германия. Известно, что в этом случае испарение идёт уже при температуре 650 °С [112]. По толщине оставшегося слоя можно оценить отличие состава исходной плёнки от чистого монооксида германия, методические сложности здесь представляет наличие естественного окисла кремния на подложке кремния (он является источником кислорода), и наличие остаточного кислорода в высоком вакууме при отжиге.

Защитный слой SiO_2 препятствует испарению плёнки GeO_x . На рисунке 4.12 видно, как отжиги при температурах 400 и 600 °С приводят к формированию аморфных нанокластеров германия и НК германия и к увеличению показателя поглощения (который также называется коэффициентом экстинкции - K) и показателя преломления (N) в длинноволновой части спектра (кривые 2 и 3 на Рис. 4.12). Данные находятся в хорошем соответствии с моделью Бруггемана, нужно лишь учитывать влияние квантоворазмерного эффекта (параграф 3.3). Отжиги также привели к уплотнению плёнок, что выразилось в некотором уменьшении их толщины. Напомним, что исходная толщина плёнки GeO_x составляла 97 нм, после отжига при температуре 400 °С она сократилась до 96 нм, после отжига при температуре 600 °С сокращения стало более существенным – до 87 нм. Вследствие уже упоминавшегося перемешивания слоёв GeO_x и SiO_2 в процессе взаимной диффузии при отжиге при температуре 800°С, получившийся слой имел неоднородные по толщине оптические свойства, и анализировать его с помощью эллипсометрии не представлялось возможным. Так как исследуемые структуры представляли 20 слоёв $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ плюс слой естественного окисла под ними и защитный слой диоксида кремния сверху, то не представлялось возможным анализировать оптические константы в многослойных структурах из данных эллипсометрии. Были написаны компьютерные программы (с использованием трансцендентных выражений для коэффициентов отражения и пропускания в многослойных структурах). Контраст показателей преломления плёнок $\text{Ge}:\text{GeO}_2$ и SiO_2 позволяет получить эффективные интерференционные фильтры.

Как уже обсуждалось выше, возникновение аморфных нанокластеров и НК германия

может приводить к возникновению ФЛ [81]. Авторы работы [46] утверждают, что сигнал ФЛ с максимумом при 600-800 нм связан с оптическими переходами на дефектах в плёнках оксида германия, это либо оборванные связи, либо вакансии кислорода. Мы также наблюдали ФЛ в плёнках, содержащих аморфные нанокластеры и НК германия (рис. 4.13). Как уже обсуждалось в параграфе 3.4, данная ФЛ может быть обусловлена запрещёнными оптическими переходами в нанокластерах германия. Сигналы ФЛ в многослойных структурах были меньше, примерно в отношении интегральных толщин GeO_x . Это говорит в пользу того, что ФЛ связана с центрами в самой плёнке, а не на гетерограницах. Наблюдался также небольшой коротковолновый сдвиг максимума ФЛ при уменьшении толщины слоёв GeO_x в многослойных структурах. Была также исследована температурная зависимость интенсивности ФЛ при температурах от 83К до 373 К (рисунок 4.14). Температурная стабильность ФЛ довольно сильная и определяется различной зависимостью вероятностей излучательных и безызлучательных переходов от температуры. Этот вопрос будет обсуждён в следующем параграфе.

По результатам сделанных исследований можно сделать следующие промежуточные выводы. Размеры НК германия зависят от толщины слоёв GeO_x в многослойных структурах $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$. Однако при уменьшении толщины слоёв, кристаллизация затрудняется. Для формирования НК германия в таких структурах приходится использовать высокотемпературные отжиги, но они приводят к перемешиванию слоев оксида германия и диоксида кремния, в результате возникают НК Ge-Si в матрице германосиликатного стекла.

Параметры роста	Исходные образцы	Параметры отжига				
		240°C, 30мин	240°C, 240 мин	400°C, 30мин	600°C, 30мин	800°C, 30мин
GeO _x (100нм)	SL0	SL0_A1	SL0_A2	SL0_A3	SL0_A4	SL0_A5
GeO _x (100нм) покрыт SiO ₂ (100нм)	SL1	SL1_A1	SL1_A2	SL1_A3	SL1_A4	SL1_A5
GeO _x (4нм)/ SiO ₂ (4нм)	ML4	ML4_A1	ML4_A2	ML4_A3	ML4_A4	ML4_A5
GeO _x (2нм)/ SiO ₂ (4нм)	ML2	ML2_A1	ML2_A2	ML2_A3	ML2_A4	ML2_A5
GeO _x (1нм)/ SiO ₂ (4нм)	ML1	ML1_A1	ML1_A2	ML1_A3	ML1_A4	ML1_A5

Таблица 4.1 Параметры исследуемых образцов.

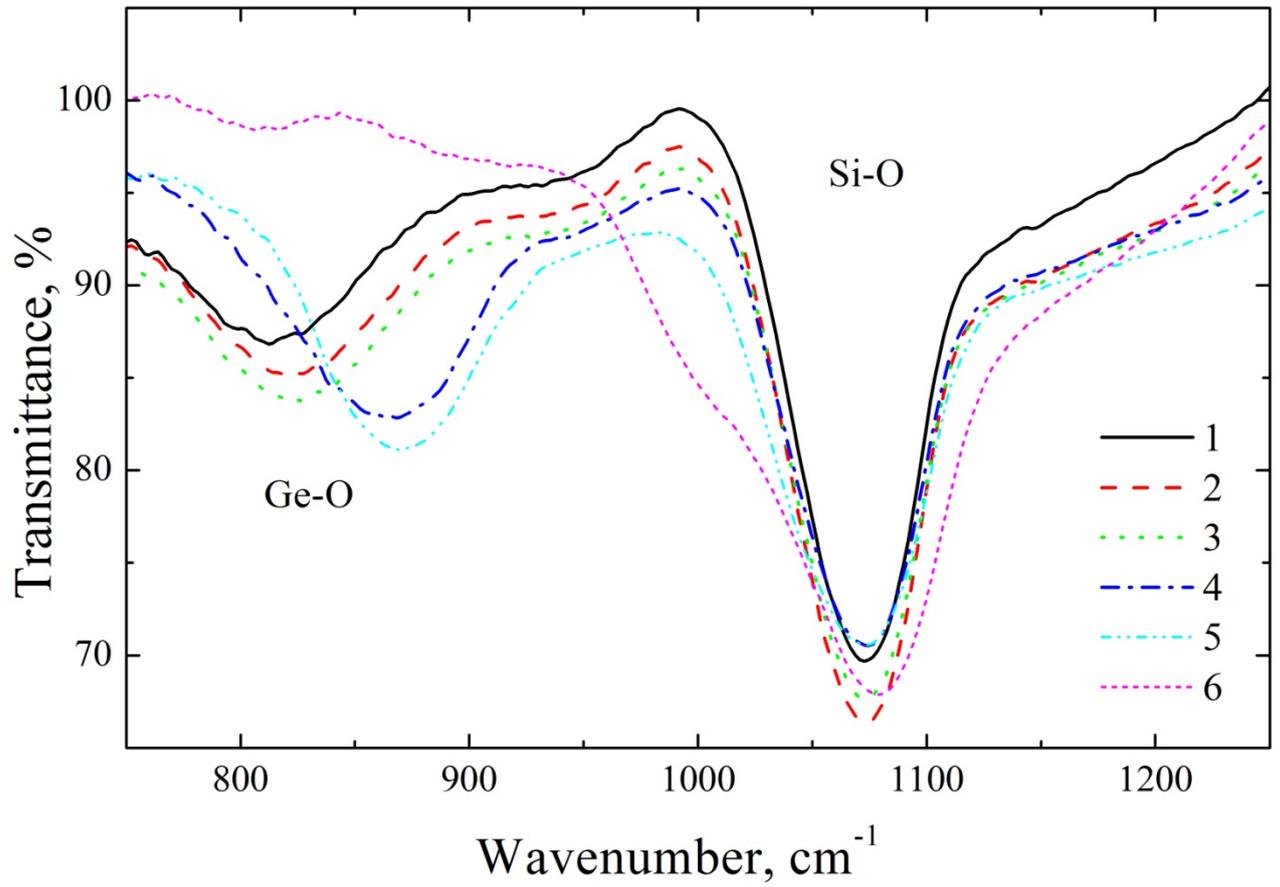


Рис. 4.5. Спектры пропускания (ИК-диапазон) плёнки GeO_x (100 нм) покрытой защитным слоем SiO₂ (исходная плёнка и после отжигов). Кривые: 1 – SL1; 2 - SL1_A1; 3 - SL1_A2; 4 - SL1_A3; 5 - SL1_A4; 6 - SL1_A5, см. Таблицу 4.1.

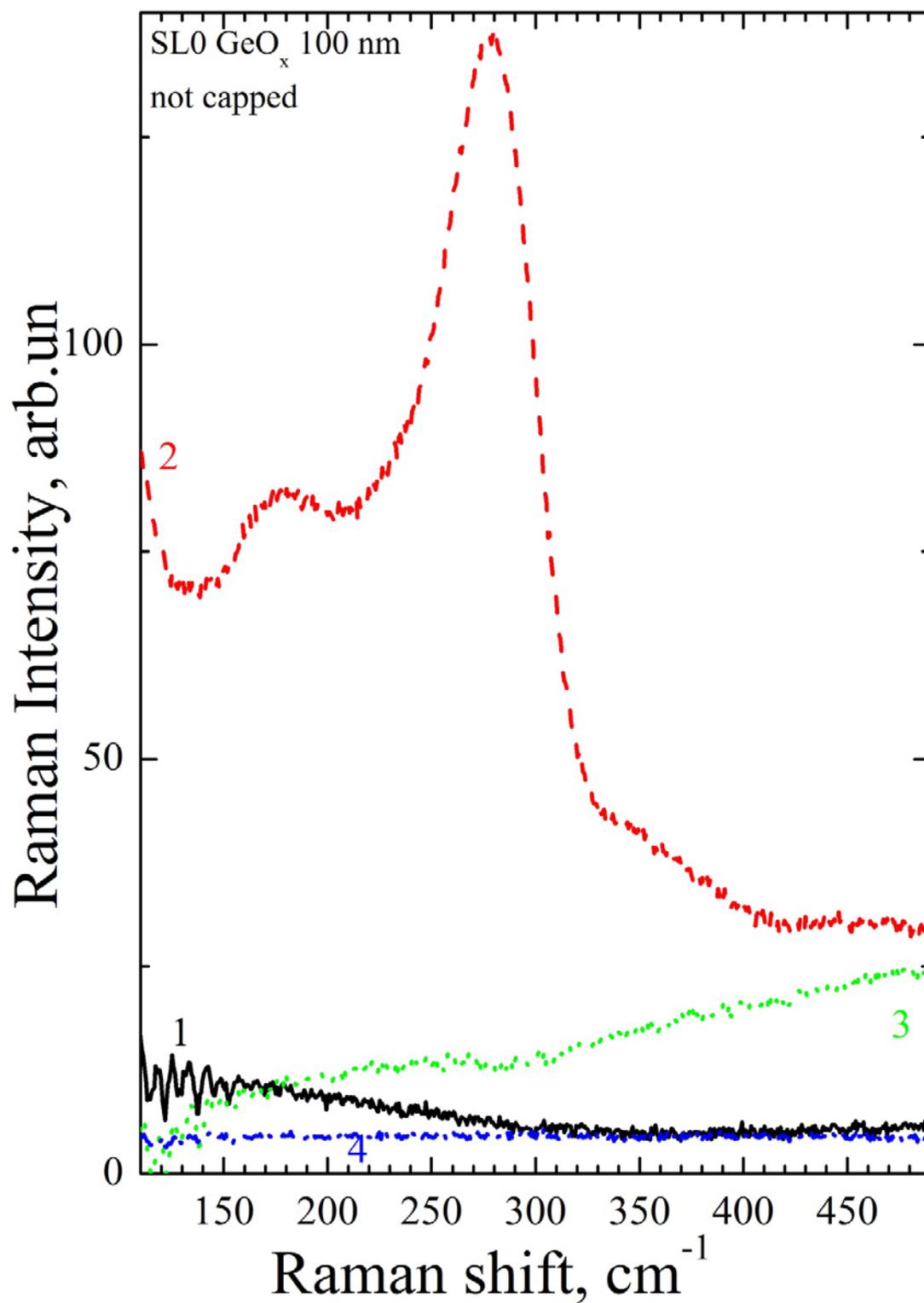


Рис. 4.6. Спектры КРС GeO_x плёнки (100нм) со свободной поверхностью. Кривые: 1 – исходный образец SL0; 2-4 – отжиги при температурах 400, 600 и 800 °C (SL0_A3, SL0_A4, SL0_A5 в Таблице 4.5) соответственно.

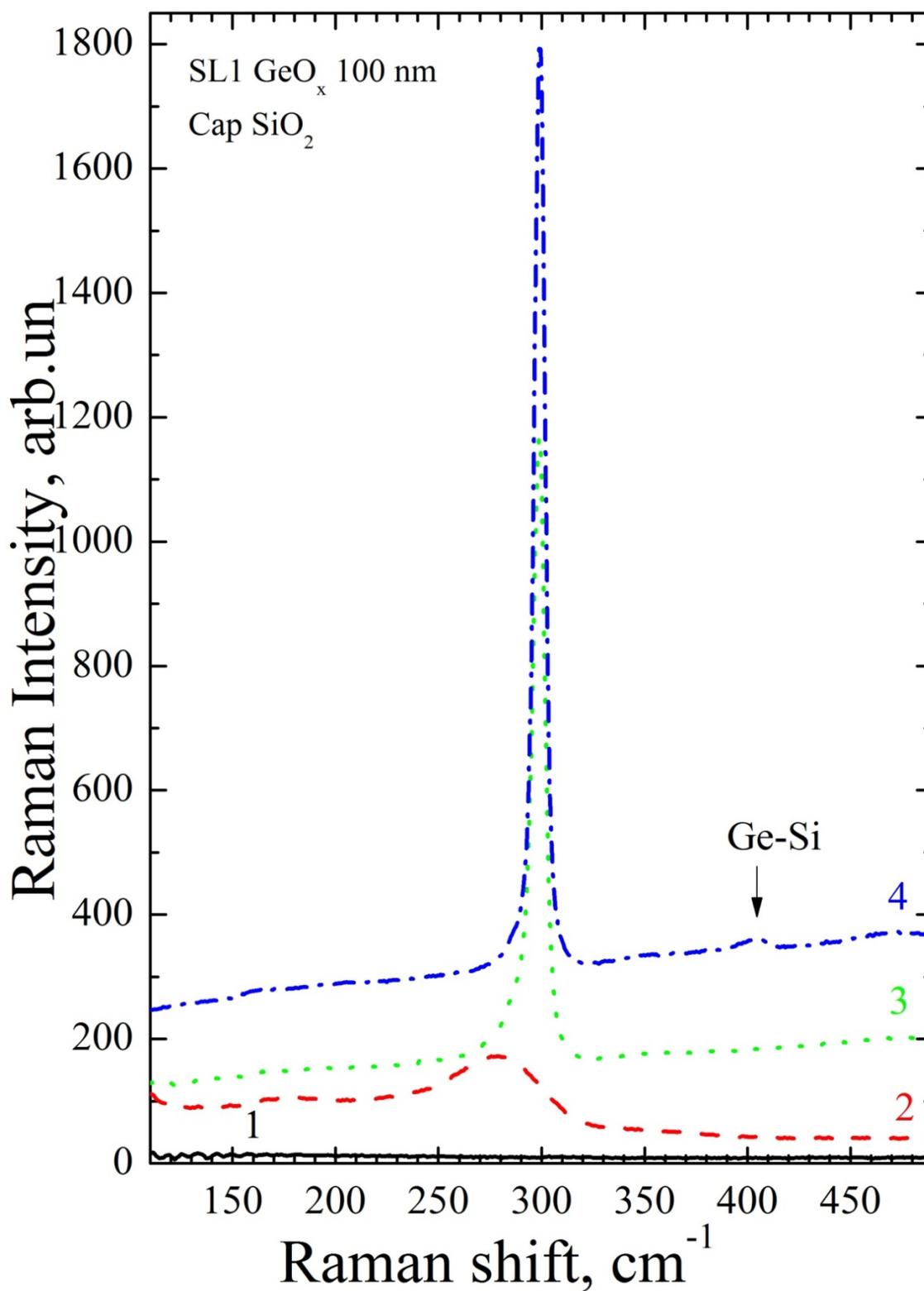


Рис. 4.7. Спектры КРС структуры GeO_x/SiO₂ (100нм/100нм). Кривые: 1 – исходный образец SL1; 2-4 – отжиги при температурах 400, 600 и 800 °C (SL1_A3, SL1_A4, SL1_A5 в Таблице 4.5) соответственно.

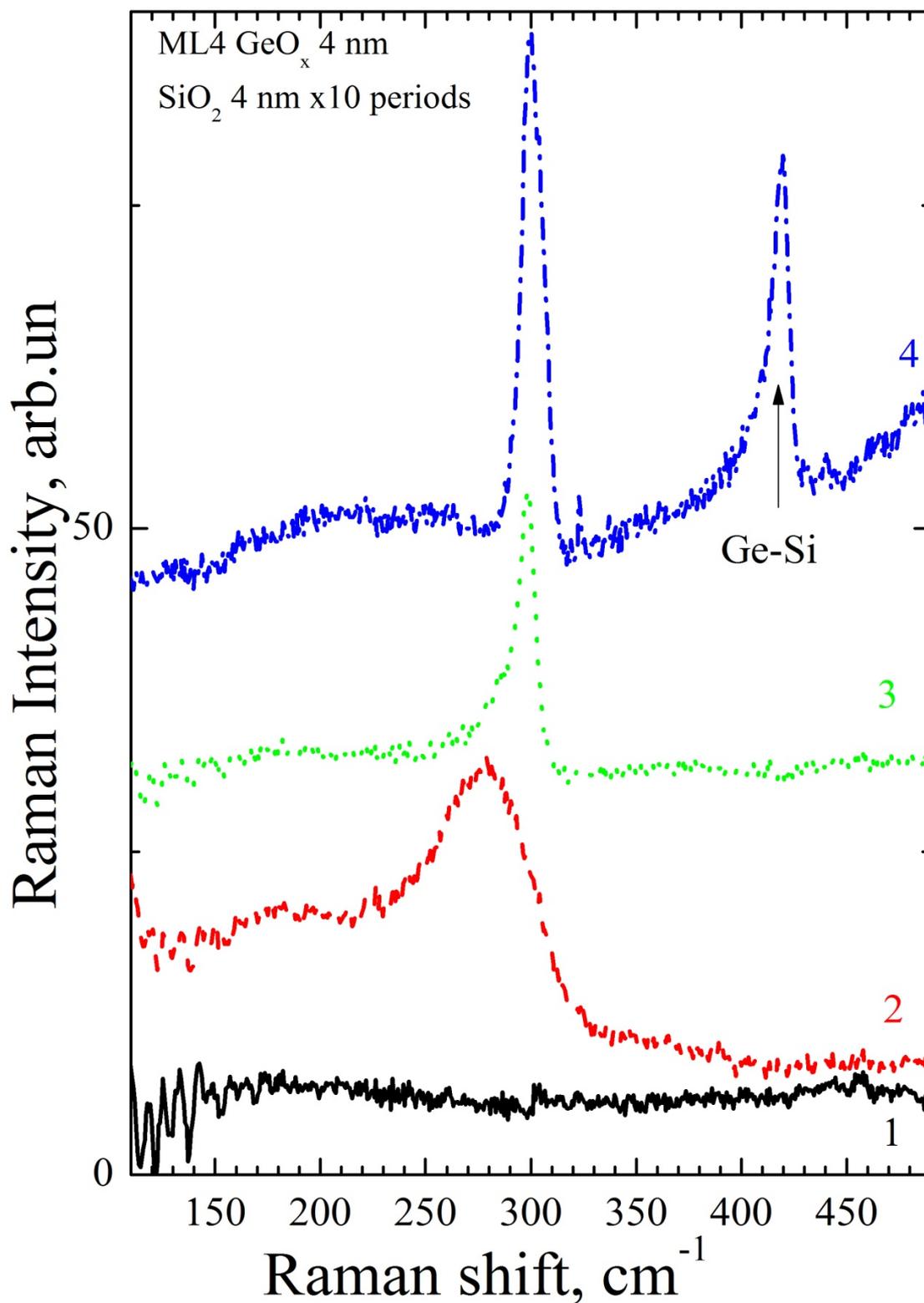


Рис. 4.8. Спектры КРС многослойной структуры $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ (4нм/4нм). Кривые: 1 – исходный образец ML4; 2-4 – отжиги при температурах 400, 600 и 800 °C (ML4_A3, ML4_A4, ML4_A5 в Таблице 4.5) соответственно.

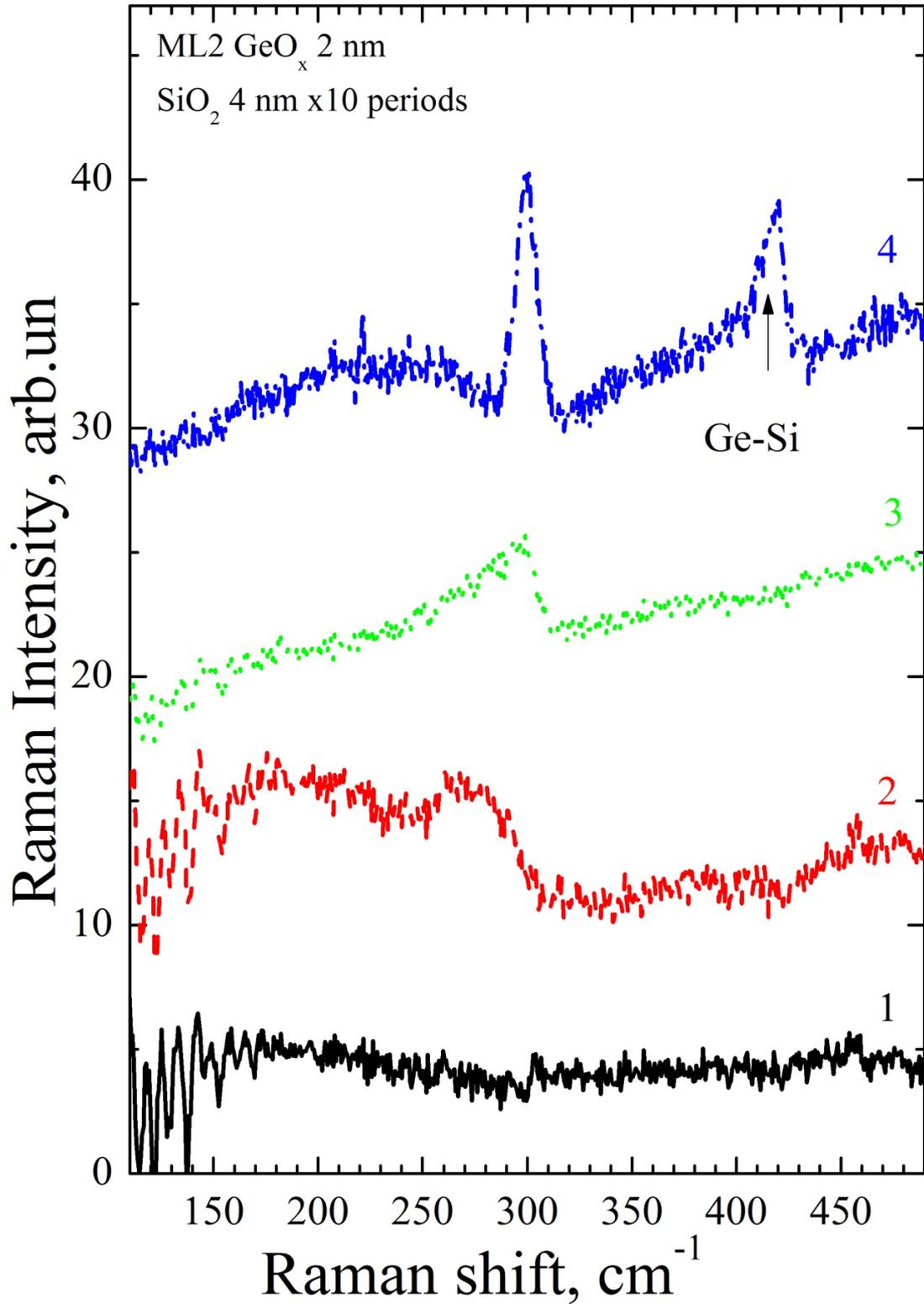


Рис. 4.9. Спектры КРС многослойной структуры GeO_x/SiO₂ (2нм/4нм). Кривые: 1 – исходный образец ML2; 2-4 – отжиги при температурах 400, 600 и 800 °С (ML2_A3, ML2_A4, ML2_A5 в Таблице 4.5) соответственно.

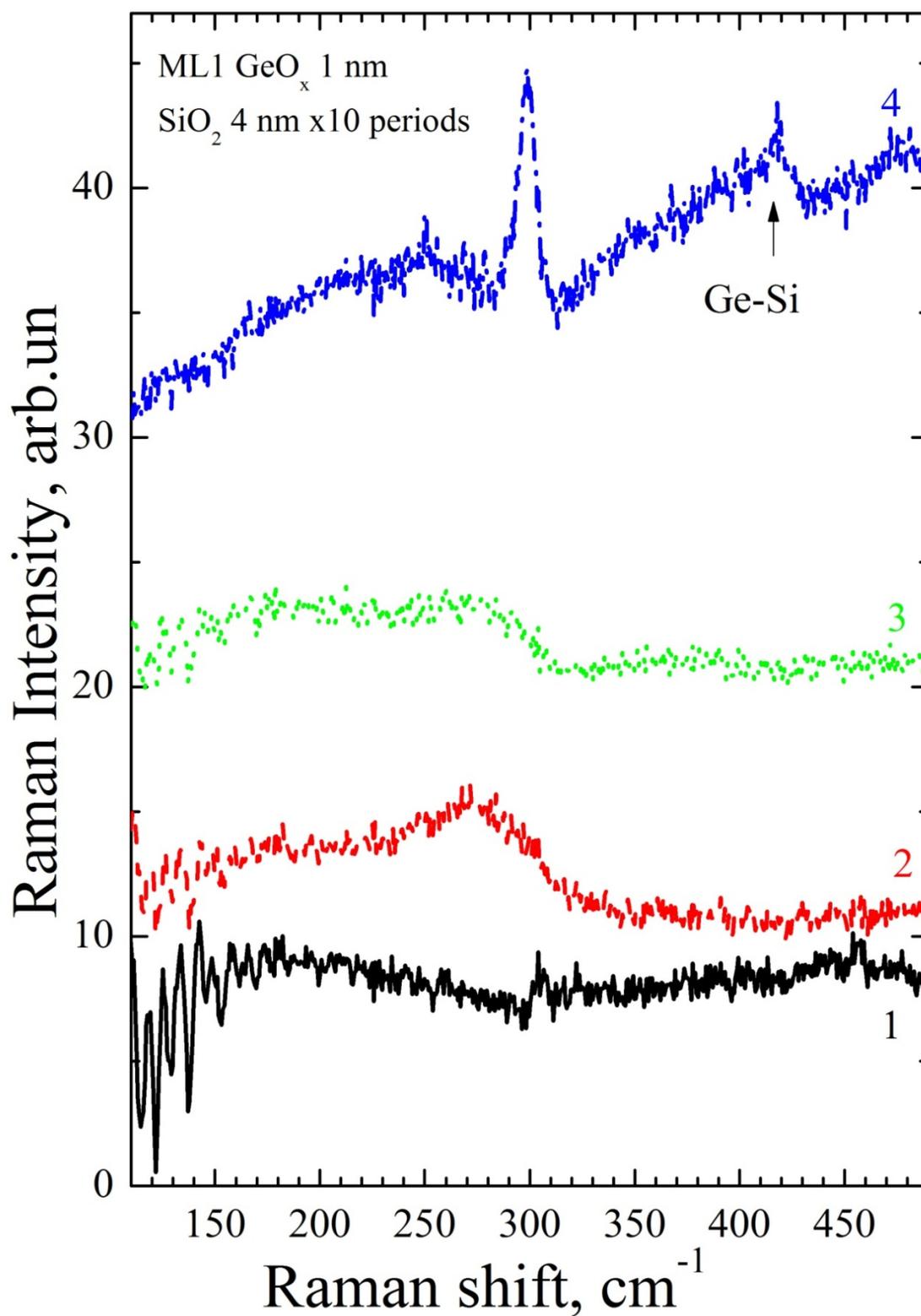


Рис. 4.10. Спектры КРС многослойной структуры GeO_x/SiO₂ (1нм/4нм). Кривые: 1 – исходный образец ML1; 2-4 – отжиги при температурах 400, 600 и 800 °С (ML1_A3, ML1_A4, ML1_A5 в Таблице 4.5) соответственно.

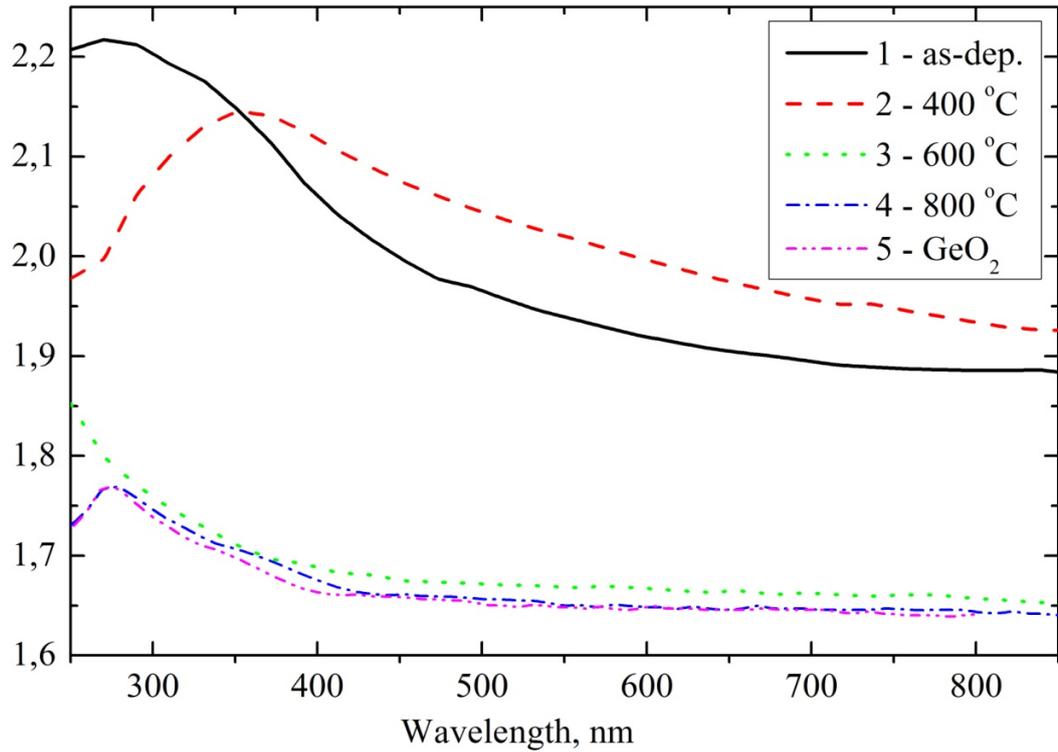


Рис. 4.11. Показатель поглощения плёнки GeO_x. 1 – исходная плёнка SL0; 2, 3 и 4 – после отжигов при температуре 400, 600 и 800 °C (SL0_A3, SL0_A4 и SL0_A5 в Таблице 4.1) соответственно; 5 – эталонный образец плёнка GeO₂.

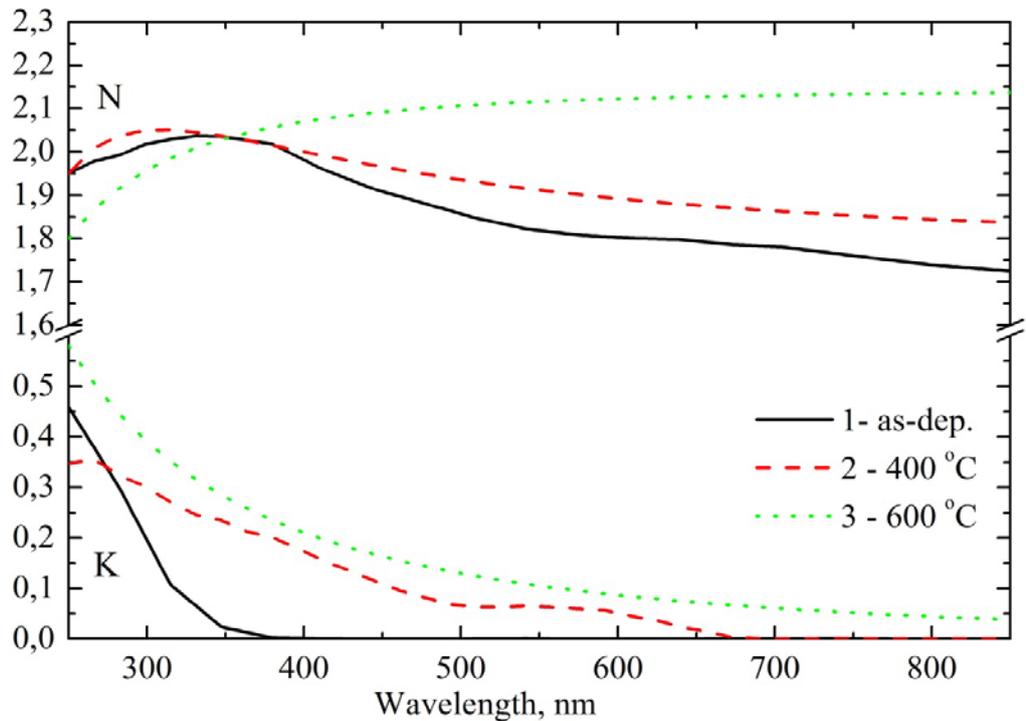


Рис. 4.12. Показатели преломления (N) и поглощения (K) образца GeO_x/SiO₂ (100нм/100нм).

1 – исходная структура SL1; 2, 3 – отжиги 400 и 600 °C (SL1_A3 и SL1_A4, Таб. 4.1).

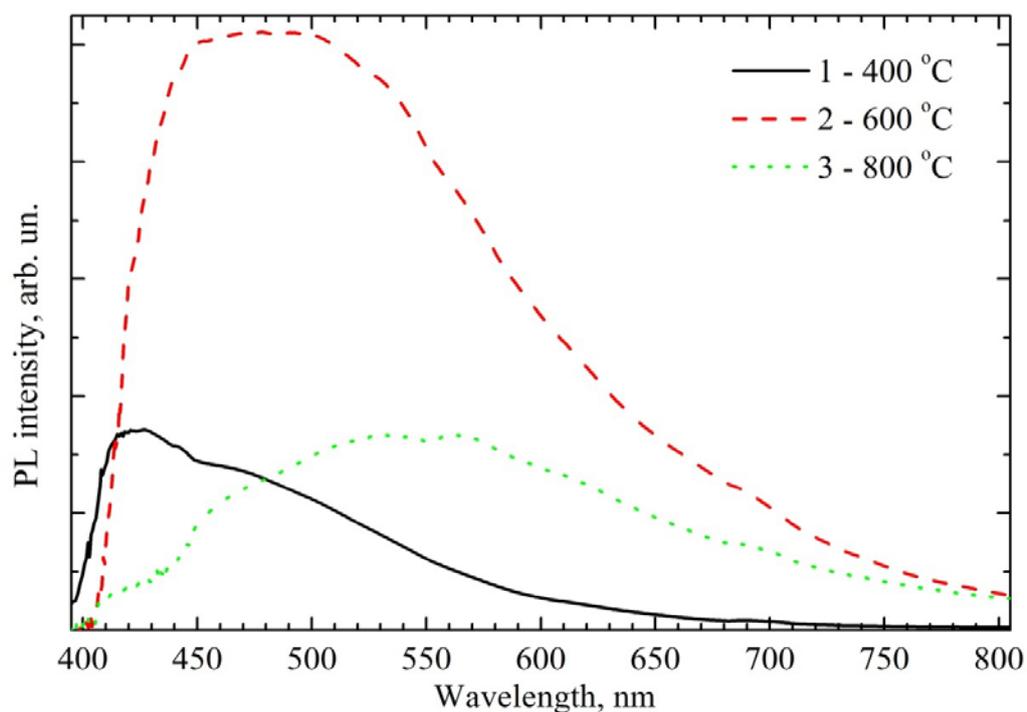


Рис. 4.13. Спектры ФЛ структуры $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ (100нм/100нм). 1 – отжиг 400 °С (SL1_A3, Таб. 4.1); 2 – отжиг 600 °С (SL1_A4, Таб. 4.1); 3 – отжиг 800 °С (SL1_A5, Таб. 4.1).

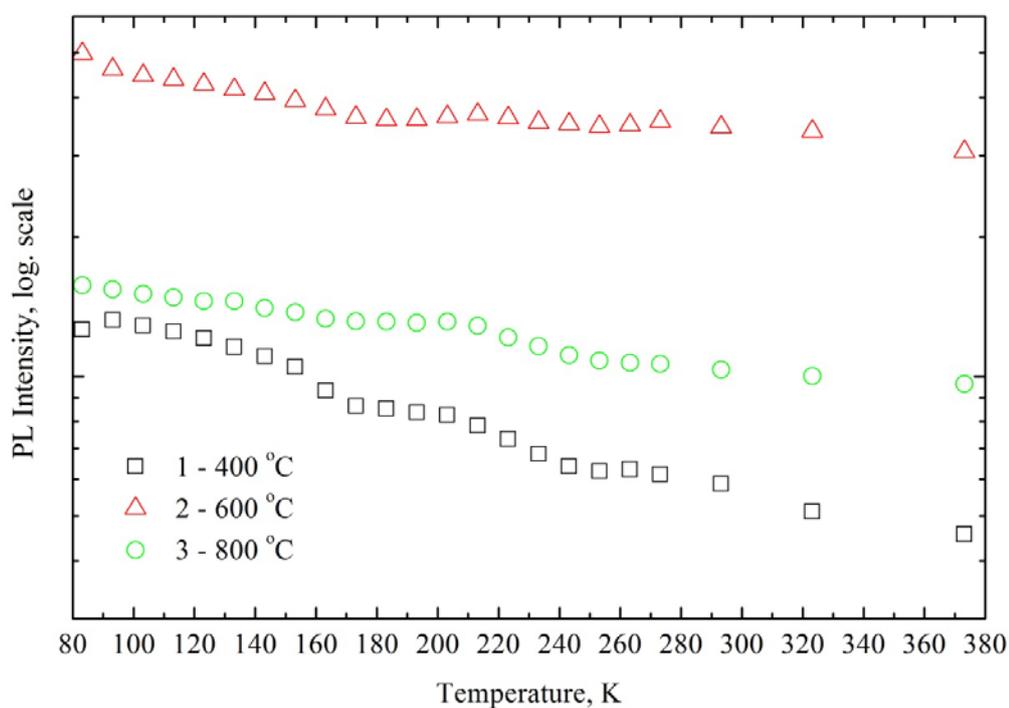


Рис. 4.14. Температурная зависимость интенсивности ФЛ структуры $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ (100нм/100нм). 1 – отжиг 400 °С (SL1_A3, Таб. 4.1); 2 – отжиг 600 °С (SL1_A4, Таб. 4.1); 3 – отжиг 800 °С (SL1_A5, Таб. 4.1).

§4.3 Температурная зависимость фотолюминесценции в плёнках GeO_x и многослойных гетероструктурах $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$.

Известно, что интенсивность ФЛ в полупроводниковых нанокластерах определяется конкуренцией между термоактивируемым процессом излучательной рекомбинации локализованных в них экситонов, и безызлучательным каналом, который реализуется посредством туннельной миграции экситонов к местам их безызлучательной рекомбинации [121]. Выше температуры $T^* = 60\text{-}70\text{K}$ безызлучательный канал, интенсивность которого, как следует из экспериментальных данных, возрастает с увеличением температуры, начинает доминировать над излучательным каналом, что приводит к характерной температурной зависимости интенсивности ФЛ $I(T)$ с максимумом при температуре T^* [122]. Для описания причин, по которым скорость безызлучательного процесса могла бы зависеть от температуры, Капуром [121] была предложена модель миграции частиц. В модели постулировалась специальная форма туннельного барьера с сильной зависимостью его ширины от уровня энергии, на которой происходит подбарьерное туннелирование экситонов. Однако причины, по которым туннельный барьер мог бы иметь такую форму, остаются непонятыми, как и детали самого процесса туннельной миграции экситонов по системе выделений, включая механизм этой миграции. Высказывались также предположения, что иногда в процессе миграции экситоны совершают прыжки из крупных выделений в более мелкие, что требует их предварительной термической активации, поэтому вклад в температурную зависимость $I(T)$ могла бы давать также и дисперсия нанокластеров по размерам [123]. Существуют две модели температурной зависимости ФЛ: первая – квантово-размерная модель, предложенная Калькоттом [124], в которой миграция экситона по системе нанокристаллов происходит безызлучательно; вторая – зоннохвостовая модель, в которой описана ФЛ в аморфных структурах, где имеют место излучательный и безызлучательный процессы для экситонов [122].

Так как интенсивность ФЛ для структур, содержащих нанокластеры германия, слабо

зависела от температуры (рис. 4.14), была исследована температурная зависимость исходных структур, параметры которых приведены в таблице 4.1. Спектры ФЛ были зарегистрированы при различных температурах с использованием линии ртутной лампы 312,6 нм. Все спектры ФЛ были нормированы с учетом спектральных характеристик спектрометра и детектора (кремниевая ПЗС-матрица).

На рисунке 4.15 представлены спектры ФЛ исследуемых образцов при температуре 83К. В спектре толстой плёнки GeO_x (100 нм) наблюдается широкий пик с максимумом 680 нм. Ранее в плёнках GeO_x с несколько другой стехиометрией наблюдался пик с максимумом при 800 нм [46]. Ардиниан с соавторами считают, что этот пик обусловлен оптическими переходами связанными с дефектами – оборванными связями или с вакансиями кислорода [46]. Известно, что оптическая щель в аморфных оксидах зависит от стехиометрии, и сдвиг максимума ФЛ в нашей исходной плёнке может быть связан с различиями в стехиометрии. Наблюдается коротковолновый сдвиг ФЛ в многослойных структурах 620 нм для $\text{GeO}_x(4 \text{ нм})/\text{SiO}_2(4 \text{ нм})$ и 600 нм для $\text{GeO}_x(1 \text{ нм})/\text{SiO}_2(4 \text{ нм})$, хотя интенсивность ФЛ в них почти не различается. Можно предположить, что в данном случае в ФЛ участвуют оборванные связи либо вакансии кислорода на гетерограницах. В образце – плёнке SiO_2 выращенной в тех же условиях, никакого сигнала ФЛ не наблюдалось. Возвращаясь к рисунку 4.15 отметим, что сигнал ФЛ был довольно низким, следовательно, вероятность безызлучательных переходов значительно превосходила вероятность излучательных. Чтобы выяснить природу безызлучательных переходов была исследована температурная зависимость ФЛ.

Результаты по зависимости интенсивности ФЛ от температуры обобщены на рисунке 4.16. Отметим, что форма пиков практически не зависела от температуры, поэтому приведена интенсивность в максимуме, в логарифмическом масштабе. Известно, что квантовая эффективность ФЛ возбуждённых электрон-дырочных пар (экситонов) определяется соотношением вероятностей излучательных и безызлучательных процессов [121]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + e_{rad}^{-1}(T) \cdot e_{nr}(T)} \quad (4.4)$$

здесь, e_{rad} и e_{nr} это вероятности излучательных и безызлучательных процессов, а I_0 не зависит от температуры, а определяется концентрацией оптических центров, потоком возбуждающих ФЛ фотонов, и коэффициентом прохождения высвеченного фотона из плёнки наружу. Предположим, что в исследуемом нами диапазоне температур (от 83 до 300 К) зависимостью вероятности излучательной рекомбинации от температуры можно пренебречь. В соответствии с фактом, что интенсивность ФЛ низка, соотношение e_{nr} к e_{rad} много больше единицы, и единицей в знаменателе формулы 4.4 можно пренебречь. Тогда, в нашем упрощённом представлении:

$$I(T) = \frac{\tilde{I}_0}{e_{nr}(T)} \quad (4.5)$$

Если предположить, что вероятность безызлучательной рекомбинации от температуры имеет

Аррениусский тип - $e_{nr}(T) \propto \exp \frac{Ea}{kT}$, то невозможно получить никакого согласия между теоретической зависимостью и экспериментальными зависимостями, приведёнными на рисунке 4.16. Мы предположили другой тип зависимости вероятности безызлучательной рекомбинации от температуры, которая в литературе известна как зависимость Бергло -

$$e_{nr}(T) \propto \exp \frac{T}{T_B} \quad (4.6)$$

здесь T_B это температура Бергло [125, 126]. Такую зависимость от температуры наблюдают для скорости химических реакций и проводимости высокоомных материалов в трехмерном

случае. В случае среды с другой размерностью, меняется степень при соотношении $\frac{T}{T_B}$.

Итак, мы используя формулы 4.6 и 4.5, искали теоретическую зависимость интенсивности

ФЛ от температуры как:

$$I(T) = \tilde{I}_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T}{T_B}\right)^\beta\right) \quad (4.7)$$

Таким образом, мы имели 3 подгоночных параметра \tilde{I}_0 , β и температуру Бергло. Как видно на рисунке 4.16, теоретические зависимости хорошо совпадают с экспериментальными. Согласно аппроксимации, температура Бергло (T_B) составила 36К для плёнки GeO_x , и 9К для многослойных структур $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$. Причём, как и предсказывала теория Хурда [126], для трехмерного случая плёнки GeO_x параметр β был близок к 1, а для многослойных структур $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$. (двумерный случай) данный параметр близок к 0.4.

Температурная зависимость ФЛ по типу Бергло наблюдалась как для интенсивности ФЛ [121, 127-130], для проводимости в материалах с высоким сопротивлением [126, 131]. В работе Хурда подробно изложены теоретические основы, из которых получается данная зависимость [126]. Связано это с тем, что если процесс миграции (носителей заряда или экситонов) происходит между дискретными центрами вследствие подбарьерного туннелирования, то вероятность туннелирования сильно зависит от температуры. Волновая функция локализованного состояния описывается зависимостью $\psi(r) \propto \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$, где a это параметр (длина) локализации. Если данные центры колеблются с частотой ω , то при относительно высоких температурах ($kT \gg \hbar\omega$) их среднеквадратичное отклонение от положения равновесия пропорционально температуре. В адиабатическом приближении (приближение Борна-Оппенгеймера) время туннелирования много меньше периода колебаний, Так как вероятность подбарьерного туннелирования сильно зависит от ширины барьера, наиболее вероятно туннелирование в момент, когда центры в результате колебаний максимально приближаются друг к другу. В результате вычислений Хурд установил, что так как среднеквадратичное отклонение от положения равновесия зависит от температуры,

вероятность туннелирования зависит от неё как $\exp \frac{T}{T_B}$. Таким образом, если безызлучательная рекомбинация происходит в результате туннелирования экситона к центру безызлучательной рекомбинации, её вероятность будет зависеть от температуры как $\exp \frac{T}{T_B}$. Эти зависимости справедливы для трехмерной системы, параметр $\beta=1$ в формуле 4.7. Если оценить параметр локализации a , используя подход Хурда [126] и Калькотта [124], то в случае толстой плёнки GeO_x данный параметр примерно равен 1.5 нм. Температура Бергло обратно пропорциональна квадрату от частоты колебаний [126]. К изменению расстояния между центрами приводят валентные колебания, которые изменяют длину связей. Частота валентных колебаний связей Ge-O-Ge в плёнке GeO_x меньше, чем частоты валентных колебаний связей Ge-O-Si в многослойных структурах $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$, это объясняет уменьшение температуры Бергло в них. Уменьшение параметра β в многослойных структурах $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ до конца не ясно, но из теории Хурда следует, что при анизотропии колебаний, данный параметр меняется. Интерфейсные колебательные моды на гетерограницах анизотропны, и можно предположить, что туннелирование также идёт по гетерогранице, то есть наша система фактически двумерна.

Итак, аномальная температурная зависимость интенсивности ФЛ в плёнках GeO_x и многослойных структурах $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ была обнаружена в эксперименте. Зависимость объясняется в рамках теории Бергло и Хурда, то есть вероятность безызлучательной рекомбинации обусловлена вероятностью туннелирования экситонов на центры безызлучательной рекомбинации. Длина локализации оценена как 1.5 нм для плёнки GeO_x [134].

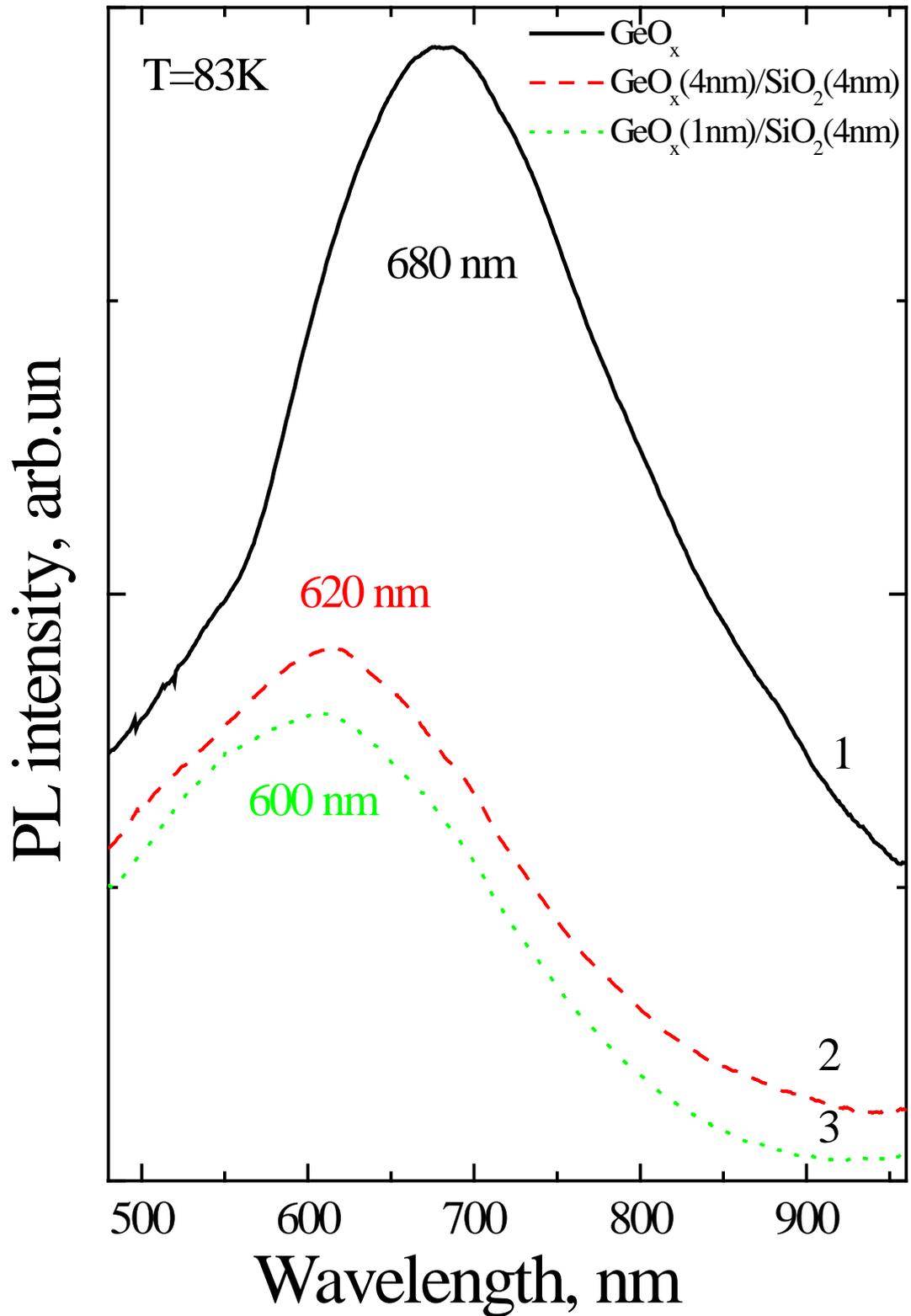


Рис. 4.15. Спектры ФЛ при температуре 83K 1- плёнка GeO_x (100nm); 2- структура $\text{GeO}_x(4\text{nm})/\text{SiO}_2(4\text{nm})$ – ML4 (Таб. 4.1); 3- структура $\text{GeO}_x(1\text{nm})/\text{SiO}_2(4\text{nm})$ – ML1 (Таб. 4.1).

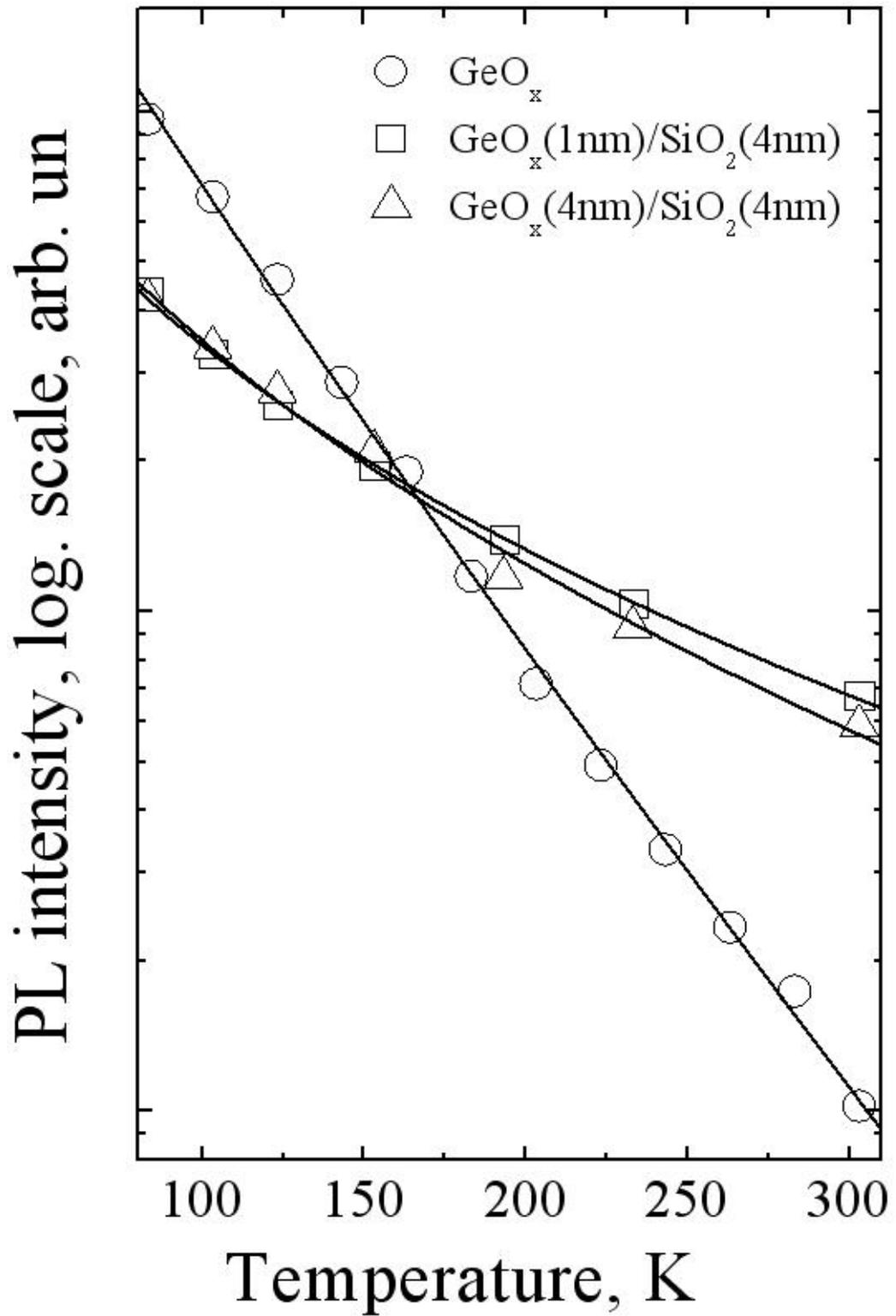


Рис. 4.16. Температурная зависимость интенсивности ФЛ, линии – теоретические зависимости. Эксперимент: кружки - плёнка GeO_x (100нм); квадратики - структура $\text{GeO}_x(1\text{нм})/\text{SiO}_2(4\text{нм})$ – ML1 (Таб. 4.1); треугольники - структура $\text{GeO}_x(4\text{нм})/\text{SiO}_2(4\text{нм})$ – ML4 (Таб. 4.1).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что наблюдаемый по данным спектроскопии пропускания и спектральной эллипсометрии коротковолновый сдвиг края поглощения в плёнках Ge:GeO_x, обусловлен квантоворазмерным эффектом в нанокластерах германия.
2. Обнаруженный коротковолновый сдвиг максимума ФЛ от 2 до 2.6 эВ при уменьшении размеров НК германия в матрице GeO₂ 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 GeO_x/SiO₂, разработаны программы для расчётов спектральных оптических характеристик многослойных структур GeO_x/SiO₂.
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 GeO₂ 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение работы автор выражает благодарность Е.Б. Горохову (ИФП СО РАН) и М. Vergnat (Institut Jean Lamour - Université de Lorraine, France) за предоставленные образцы, А.Г.Черкову за исследования методом электронной микроскопии, руководству научно-образовательного комплекса (НОК) «Наносистемы и современные материалы» НГУ за возможность работы на оборудовании НОК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гриценко В. А. Диэлектрики в наноэлектронике / 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 SiO₂ 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 SiO₂ 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 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 GeO_x/SiO₂ 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. Shimizu-Iwayama T. Visible photoluminescence in Si⁺-implanted thermal oxide films on crystalline Si / T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh // *J. Appl. Phys. Lett.* – 1994. - V. 65. N. 14. - P. 1814-1816.
12. Kachurin G. A. Visible and near-infrared luminescence from silicon nanoclusters formed by ion implantation and pulse annealing / G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, K.S. Zhuravlev, N.A. Pazdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovsky, A.F. Leier, W. Skorupa and R.A. Yankov // *Nuclear instruments and Methods in Physics Research B* – 1997. – V. 122. – P. 571-574.
13. Тыщенко И.Е. Фотолюминесценция пленок Si₃N₄, имплантированных ионами Ge⁺ и Ar⁺ / И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, Л. Реболе, М. Фельсков, В. Скорупа // *Физика и Техника Полупроводников* - 1999. - Т. 33. - Вып. 5. - С. 559-566.
14. Dovrat M. Radiative versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy / M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, A. Sa'ar // *Phys. Rev. B.* – 2004. - Vol. 69. N. 15. - P. 5311-1-8.
15. Molinari M. Effects of the amorphous – crystalline transition on the luminescence of quantum confined silicon nanoclusters / M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat // *Europhys. Lett.* - 2004. - Vol. 66. N. 5. - P. 674 - 679.
16. Molinari M. Correlation between structure and photoluminescence in amorphous hydrogenated silicon nitride alloys / M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat // *Physica E.* – 2003. - Vol.16. - P. 445-449.
17. Cen Zhanhong. Visible light emission from single layer Si nanodots fabricated by laser irradiation method / Zhanhong Cen, Jun Xu, Yansong Liu, Wei Li, Zhongyuan Ma, Xinfan Huang, Kunji Chen // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. - Vol. 89. -P. 163107-1-3.

18. Каганович Э.Б. Фотолюминесценция германиевых квантовых точек, сформированных импульсным лазерным осаждением / Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Е.В. Бегун // Физика и Техника Полупроводников - 2006. - Т. 41. - Вып. 2. - С. 177-181.
19. Овсяк Н.Н. Низкочастотное комбинационное рассеяния света на полупроводниковых частицах малого размера / Н.Н. Овсяк, Е.Б. Горохов, В.В. Грищенко, А.П. Шебанин // Письма в ЖЭТФ - 1988. - Т. 47. - Вып. 5. - С. 248-251.
20. Paine D.C. Visible photoluminescence from nanocrystalline Ge formed by H₂ reduction of Si_{0.6}Ge_{0.4}O₂ / D.C. Paine, C. Caragianis, T. Y. Kim, Y. Shigesato, T. Ishahara // Appl. Phys. Lett. – 1993. - Vol. 62. – N. 22. - P. 2842-2844.
21. Dutta A. K. Visible photoluminescence from Ge nanocrystal embedded into SiO₂ matrix fabricated by atmospheric pressure chemical vapor deposition / A. K. Dutta // Appl. Phys. Lett. – 1996. - Vol. 68. – N. 9. - P. 1189-1191.
22. Зи С. Технология СБИС // Москва. Издательство «Мир». – 1986. - С. 404.
23. Джоунупулос Дж. Физика гидрогенизированного аморфного кремния // Москва. Издательство «Мир». – 1987. - С. 363.
24. Giorgis F. Luminescence processes in amorphous hydrogenated silicon – nitride nanometric multilayers / F. Giorgis, C. F. Pirri // Phys. Rev. B. – 1999. -V. 60. N. 16. - P. 11572-11576.
25. Nogami M. Sol-gel method for synthesizing visible photoluminescent nanosized Ge-crystal-doped silica glasses / M. Nogami, Y. Abe // Appl. Phys. Lett. – 1994. - Vol. 65. – N. 20. - P. 2545-2547.
26. Wilcoxon J. P. Synthesis and optical properties of colloidal germanium nanocrystals / J.P. Wilcoxon, P.P.Provencio, G.A. Samara // Phys. Rev. B. – 2001. -V. 64. - P. 035417-1-9.
27. Kanjilal A. Structural and electrical properties of silicon dioxide layers with embedded germanium nanocrystals grown by molecular beam epitaxy / A. Kanjilal, J. Lundsgaard Hansen, P. Gaiduk, A. Nylandsted Larsen, N. Cherkashin, A. Claverie, P. Normand, E.

Kaplanakis, D. Skarlatos, and D. Tsoukalas // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. - Vol. 82. – N. 8. - P. 1212-1214.

28. Stepina N. P. Pulsed ion-beam induced nucleation and growth of Ge nanocrystals on SiO₂ / N. P. Stepina, A. V. Dvurechenskii, V. A. Armbrister, V. G. Kesler, P. L. Novikov, A. K. Gutakovskii, V. V. Kirienko, Zh. V. Smagina, and R. Groetzschel // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. - Vol. 90. - P. 133120-1-3.

29. Yi L. X. Phase separation of thin SiO layers in amorphous SiO/SiO₂ superlattices during annealing / L. X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz and M. Zacharias // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2003. – V. 15. – P. S2887–S2895.

30. Fauchet Philippe M. Light emission from Si quantum dots // *Materials today.* – 2005. - P. 26-33.

31. Ю П. Основы физики полупроводников / П. Ю, М. Кардона // *Физматлит.* – 2002. – С. 560.

32. Гавриленко В. И. Оптические свойства полупроводников / В. И. Гавриленко, А. М. Грехов, Д. В. Корбутяк // *Справочник.* – 1987. - С. 605.

33. Алферов Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Ж.И.Алферов // *Физика и Техника Полупроводников* – 1998. - Том 32. - Вып. 1. - С. 3-18.

34. Takagi H. Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles / H.Takagi, H.Ogawa, Y.Yamazaki, A.Ishizaki, T.Nakagiri // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. - Vol. 56. – N. 24. - P. 2379-2380.

35. Canham L.T. Silicon quantum wire array by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L.T. Canham // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. - Vol. 57. – N. 10. - P. 1046-1048.

36. Kanemitsu Y. Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell / Yoshihiko Kanemitsu, Tetsuo Ogawa, Kenji Shiraishi, and Kyozauro Takeda // *Phys. Rev. B.* – 1993. - Vol. 48. N. 7. - P. 4883-4886.

37. Osaka Y. Visible Photoluminescence from Si Microcrystals Embedded in SiO₂ Glass Films / Y. Osaka, K. Tsunetomo, F. Toyomura, H. Myoren and K. Kohno // Japanese J. Appl. Phys. – 1992. - Vol. 31. – Part 2. - N. 3B. - P. L365-L366.
38. Hayashi S. Photoluminescence of Si-Rich SiO₂ Films: Si Clusters as Luminescent Centers / S. Hayashi, T. Nagareda, Y. Kanzawa and K. Yamamoto // Japanese J. Appl. Phys. – 1993. - Vol. 32. – Part 1. - N. 9A. - P. 3840-3845.
39. Rinnert H. Evidence of light-emitting amorphous silicon clusters confined in a silicon oxide matrix / H. Rinnert, M. Vergnat, A. Burneau // J. Appl. Phys. – 2001. - Vol. 89. N. 1. - P. 237-243.
40. Park Nae-Man. Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes / Park Nae-Man, Kim Tae-Soo, Park Seong-Ju // Appl. Phys. Lett. - 2001.-Vol. 78. - P. 2575-2577.
41. Hayashi S. Quantum size effects in Ge microcrystals embedded in SiO₂ thin films / S. Hayashi, M. Fujii and K. Yamamoto // Japanese J. Appl. Phys. – 1989. - Vol. 28. - N. 8. - P. L1464-L1466.
42. Venkatasubramanian R. Visible light emission from quantized planar Ge structures / R. Venkatasubramanian, D. P. Malta, M. L. Timmons, and J. A. Hutchby // Appl. Phys. Lett. – 1991. -Vol. 59. – N. 13. - P. 1603-1605.
43. Maeda Y. Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO₂ glassy matrices / Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, and Y. Masumoto // Appl. Phys. Lett. – 1991. -Vol. 59. – N. 24. - P. 3168-3170.
44. Kanemitsu Y. On the origin of visible photoluminescence in nanometer-size Ge crystallites / Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, and Y. Maeda // Appl. Phys. Lett. – 1992. -Vol. 61. – N. 18. - P. 2187-2189.

45. Zacharias M. Blue luminescence in films containing Ge and GeO₂ nanocrystals: The role of defects / M. Zacharias and P. M. Fauchet // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. -Vol. 71. – N. 3. - P. 380-382.
46. Ardyanian M. Influence of hydrogenation on the structure and visible photoluminescence of germanium oxide thin films / M. Ardyanian, H.Rinnert, M.Vergnat // *Journal of Luminescence* – 2009. - V. 129. – P. 729–733.
47. 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.
48. Bregolin F. L. Electroluminescence induced by Ge nanocrystals obtained by hot ion implantation into SiO₂ / F. L. Bregolin, M. Behar, U. S. Sias, S. Reboh, J. Lehmann, L. Rebohle, and W. Skorupa // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 106. – P. 106103-01-03.
49. Chang J. E. Matrix and quantum confinement effects on optical and thermal properties of Ge quantum dots / J. E. Chang, P. H. Liao, C. Y. Chien, J. C. Hsu, M. T. Hung, H. T. Chang, S.W. Lee, W. Y. Chen, T. M. Hsu, Tom George and P. W. Li // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – V. 45. - P. 105303-1-9.
50. Ray Samit K. Structural and optical properties of germanium nanostructures on Si(100) and embedded in high-k oxides / Samit K Ray, Samaresh Das, Raj K Singha, Santanu Manna, Achintya Dhar // *Nanoscale Research Letters* – 2011. - V. 6. - P. 224-1-10.
51. Pinto S.R.C. Raman study of stress effect on Ge nanocrystals embedded in Al₂O₃ / S.R.C. Pinto, A.G. Rolo, A. Chahboun, R.J. Kashtiban, U. Bangert, M.J.M. Gomes // *Thin Solid Films* – 2010. – V. 518. – P. 5378–5381.
52. Das S. Electroluminescence and charge storage characteristics of quantum confined germanium nanocrystals / S. Das, R. K. Singha, A. Dhar, S. K. Ray, A. Anopchenko, N. Daldosso, L. Pavesi // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. – P. 024310-01-04.

53. Купчак И.М. Экситонные состояния и фотолюминесценция кремниевых и германиевых нанокристаллов в матрице Al_2O_3 / И.М. Купчак, Ю.В. Крюченко, Д.В. Корбутяк, А.В. Саченко, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Е.В. Бегун // Физика и Техника Полупроводников - 2007. - Т. 42. - Вып. 10. - С. 1211-1216.
54. Garoufalis C.S. The optical gap of small Ge nanocrystals / C.S. Garoufalis, M.S. Scaperda, A.D. Zdetis // Journal of Physics: Conference Series -2005. - V. 10. – P. 97-100.
55. Niquet Y. M. Quantum confinement in germanium nanocrystals / Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo // Appl. Phys. Lett. – 2000. -Vol. 77. – N. 8. - P. 1182-1184.
56. Ландау Л. Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц // Москва. Наука. – 1982. - С. 67.
57. Aspnes D. E. Optical properties of thin films / D. E. Aspnes. // Thin solid films - 1982. V- . 89. - P. 249-262.
58. Chen T.P. Dielectric functions of Si nanocrystals embedded in a 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.
59. Ohta A. Photoemission Study of Ultrathin GeO_2/Ge Heterostructures Formed by UV-O_3 Oxidation / A. Ohta, H. Nakagawa, H. Murakami, S. Higashi, S. Miyazaki // e-J. Surf. Sci. Nanotech. – 2006. - Vol. 4. - P. 174-179.
60. Broqvist P. Band offsets at the Ge/GeO_2 interface through hybrid density functionals / P. Broqvist, J. F. Binder, A. Pasquarello // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94. –P. 141911-1-3.
61. Broqvist P. Erratum “Band offsets at the Ge/GeO_2 interface through hybrid density functional” / P. Broqvist, J. F. Binder, A. Pasquarello // Appl. Phys. Lett. – 2011. – V. 98. – P. 129901.
62. Мищенко А.М. Определение потенциальных барьеров в структурах $\text{Al-Si}_3\text{N}_4\text{-Ge}$, $\text{Al-Si}_3\text{N}_4\text{-GeO}_2\text{-Ge}$ по захвату фотоинжектированных носителей / А.М.Мищенко // Препринт ИФП СО РАН. - 1979. – С. 97-104.

63. Горохов Е.Б. Построение энергетической диаграммы структур полупроводник-диэлектрик по оптическим и фотоэлектронным спектрам / Е.Б. Горохов, О.А. Макаров, И.Г. Неизвестный, М.П. Синюков // Поверхность – 1986. - Т. 2. - С. 65-70.
64. Горохов Е.Б. Плёнки термического GeO_2 при высоких температурах: химические и структурные явления / Е.Б.Горохов, А.Л.Асеев // Полупроводники, отв. ред. И.Г. Неизвестный – Новосибирск: ИФП СО РАН, - 1995, - с. 199-206.
65. Горохов Е.Б. Эллипсометрия: теория, методы, приложения, сборник статей под редакцией А.В.Ржанова / Е.Б.Горохов, В.В.Грищенко // – Новосибирск. Наука. - 1987. с. 147-151.
66. Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В. Свидетельство на полезную модель «Эллипсометр» №16314 от 20.12.2000 с приоритетом от 13.11.98 г.
67. Kim Tae-Youb. Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films / Tae-Youb Kim, Nae – Man Park, Kyung – Hyun Kim, Gun Yong Sung, Yong –Woo Ok, Tae-Yeon Seong, Cheol-Jong Choi //J. Appl. Phys. Lett. – 2004. -Vol. 85. N. 22. - P. 5355-5357.
68. Кардона М. Рассеяние света в твердых телах: проблемы прикладной физики // Москва. Издательство «Мир». - 1979. – С. 392.
69. Горелик В. С. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света / В. С. Горелик, Б. С. Умаров // Душанбе. Дониш. - 1982. – С. 286.
70. Fujii M. Raman scattering from quantum dots of Ge embedded in SiO_2 thin films / M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto // Appl. Phys. Lett. – 1990. - V. 57. – P. 2692-2694.
71. Спенс Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения // Москва. Издательство «Наука». - 1986. – С. 320.
72. Горохов Е. Б. Получение и свойства микрокристаллов германия в аморфной плёнке GeO_2 / Е.Б.Горохов, В.В.Грищенко, Н.Н.Овсяк, Л.И.Федина // Поверхность – 1990. - в. 10. - с. 82-93.

73. Володин В. А. Фотолюминесценция в пленках 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. А также: Володин В.А. Фотолюминесценция нанокристаллов германия в матрице GeO_2 / В.А.Володин, Д.В.Марин, Е.Б.Горохов, М.Д.Ефремов, Д.А.Орехов // РКФП-VI, Санкт-Петербург, 2003, стр. 395.
74. Pajasova L. Optical properties of reactively sputtered GeO_2 in the vacuum ultraviolet region / L.Pajasova, D.Chvostova, L.Jastrabik, J.Polach // Journal of Non-Crystalline Solids – 1995. - V. 182. – P. 286-292.
75. Paillard V. Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals / V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, F. Huisken // J. Appl. Phys. – 1999. - Vol. 86. N 4. - P. 1921-1924.
76. 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.
77. Nelin G. Phonon Density of States in Germanium at 80 K Measured by Neutron Spectrometry / G.Nelin and G.Nilsson // Phys. Rev. B - 1972. – V. 5, - N. 8. - P. 3151-3160.
78. 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).
79. Ландау Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Москва: Наука. - 1989. – С. 767.
80. Бурдов В.А. Зависимость ширины оптической щели кремниевых квантовых точек от их размера / В.А. Бурдов // ФТП -2002. - Т. 36. - В. 10. - С. 1233-1236.
81. Горохов Е.Б. Влияние квантоворазмерного эффекта на оптические свойства нанокристаллов Ge в плёнках GeO_2 / Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, Д.А. Орехов, А.Г. Черков, А.К. Гутаковский, В.А. Швец, А.Г. Борисов, М.Д. Ефремов // ФТП - 2005, - Т.

39. - В. 10. - С. 1210-1217. И также - Volodin V.A. Ge nanoclusters in GeO₂ 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.
- И также - Gorokhov E.B. Ge quantum dots in anomalous thick native germanium oxide layers / E.B.Gorokhov, V.A.Volodin, D.V.Marin, V.A. Shvets, and A.G. Borisov // 12th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, St.Petersburg, Russia, 2004, - pp.310-311.
- И также - Горохов Е.Б. Оптические свойства нанокристаллов Ge в GeO₂: влияние квантоворазмерного эффекта / Е.Б.Горохов, В.А.Володин, Д.В.Марин, М.Д.Ефремов, А.Г.Черков, А.К.Гутаковский, А.Г.Борисов, В.А.Швец // РКФП-VII, Москва, 2005г. стр. 261.
- И также - Марин Д.В. Нанокристаллы Ge в GeO₂: формирование, структура и оптические свойства / Д.В. Марин, М.Д. Ефремов, Е.Б. Горохов, В.А. Володин, А.Г. Черков, А.К. Гутаковский // ФТТ, Минск, 2005г.
82. 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.
83. Campbell I.H. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors / I.H.Campbell and P.M.Fauchet // Solid State Comm. – 1986. - V. 58. – P. 739-741.
84. Faraci G. Modified Raman confinement model for Si nanocrystals / G.Faraci, S.Gibilisco, P.Russo, A.R.Pennisi, S.L.Rosa // Phys. Rev. B – 2006. - V. 73. - P. 033307(1-4).
85. Miska P. Embedded Silicon Nanocrystals Studied by Photoluminescence and Raman Spectroscopies: Exciton and Phonon Confinement Model / P.Miska, M.Dossot, T.D.Nguen, M.Grun, H.Rinnert, M.Vergnat, B.Humbert // J. Phys. Chem. C – 2010. – V. 114. – P. 17344-17349.
86. Crowe I.F. Probing the phonon confinement in ultrasmall silicon nanocrystals reveals a size-dependent surface energy / I.F.Crowe, M.P.Halsall, O.Hulko, A.P.Knights, R.M.Gwilliam, M.Wodjidak and A.J.Kenyon // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109. - P. 083534(1-8).

87. Faraci G. Quantum size effects in Raman spectra of Si nanocrystals / G.Faraci, S.Gibilisco, A.R.Pennisi, C.Faraci // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109. – P. 074311(1-4).
88. Wu X.L. Annealing temperature dependence of Raman scattering in Ge⁺-implanted SiO₂ films / X.L.Wu, T.Gao, X.M. Bao, F.Yan, S.S.Jiang, D.Feng // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 82. – N. – 5. - P. 2704-2706.
89. Wellner A. Stress measurements of germanium nanocrystals embedded in silicon oxide / A. Wellner, V. Paillard, C. Bonafos, H. Coffin, A.Claverie, B.Schmidt, K.H.Heinig // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94. – N. 9. – P. 5639-5642.
90. Sharp I.D. Structural properties of Ge nanocrystals embedded in sapphire / I.D. Sharp, Q. Xu, D.O. Yi, C.W. Yuan, J.W. Beeman, K.M. Yu, J.W. Ager III, D.C. Chrzan, E.E. Haller // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 100. - P. 114317(1-7).
91. Volodin V.A. Ge Nanoclusters in GeO₂ Films: Synthesis, Structural Researches and Optical Properties / V.A. Volodin, E. B. Gorokhov in Quantum Dots: Research, Technology and Applications edited by Randolph W. Knoss // New York: Nova Science Publishers Inc. - 2008. – P. 691.
92. Кардона М. Рассеяние света в твердых телах. Выпуск II – Основные понятия и методы исследования/ МюКардона и Г.Гюнтеродт // Москва. Издательство «Мир». - 1984. – С. 328.
93. Keating P.N. Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure / P.N. Keating // Phys. Rev. – 1966. – V. 145. – N. 2. - P. 637-645.
94. Nelin G. Study of the Homology between Silicon and Germanium by Thermal Neutron Spectrometry / G.Nelin and G.Nilsson // Phys. Rev. B - 1972. – V. 6, - N. 10. - P. 3777-3786.
95. 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.

96. Penn David R. Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors / David R. Penn. // Phys. Rev. - 1962. - V. 128. – N. 5. - P. 2093-2097.

97. Василевский М.И. Влияние дисперсии размеров на оптическое поглощение системы полупроводниковых квантовых точек / М.И. Василевский, А.М. де Паула, Е.И. Акинкина, Е.В. Анда. // ФТП - 1998. - Т. 32. – В. 11. - С. 1378-1383.

98. Т. Хасанов, А.С. Мардежов, С.Г. Яновская, Г.А. Качурин, О.Кaitasov // Оптика и спектроскопия - 2001. - Т. 90. - В. 6. - С. 924-929.

99. 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. Easwarakhantan, D.V. Marin, V.A.Volodin, K.N. Astankova, I.A. Azarov, M. Vergnat. 18h International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, St Petersburg, Russia. – 2010. – P. 329-330.

100. Lucovsky G. Chemical bonding of hydrogen and oxygen in glow-discharge-deposited thin films of a-Ge:H and a-Ge:(H,O) / G.Lucovsky, S.S.Chao, J.Yang, J. E. Tyler, R. C. Ross, W. Czubytyj // Phys. Rev. B – 1985. – V. 31. – N. 4. - P. 2190-2197.

101. Jishiashvili D. A. Infrared Spectroscopic Study of GeO_x Films / D.A. Jishiashvili, E.R. Kutelia // Phys. Stat. Sol. (b) – 1987. – V. 143. – P. K147-K150.

102. Volodin V.A. Quasi-direct optical transitions in Ge nanocrystals embedded in GeO₂ 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.

103. Marin D. V. Visible photoluminescence from Ge nanocrystals in GeO₂ matrix / D. V. Marin, V. A. Volodin, E. B. Gorokhov, H. Rinnert, P. Miska, M. Vergnat. 16h International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, Vladivostok, Russia. – 2008. - P. 76-77.

104. Дроздов Н.А. Рекомбинационное излучение на дислокациях в кремнии / Дроздов Н.А., Патрин А.А., Ткачев В.Д. // Письма в ЖЭТФ - 1976, - Т. 23. – В. 11. - С. 651-653.
105. Патент США US2008/0178794 A1 от 31.07.2008г., заявка № 11/698262 на выдачу патента США на изобретение от 25.01.2007г.
106. В.А.Володин, Т.Т.Корчагина. Способ формирования содержащего нанокристаллы диэлектрического слоя: пат. № 2391742: Рос. Федерация № 2009104889; заявл.12.02.2009; опубл. 10.06.2010, Бюл. №16 (IV ч.) 922 с.
107. Корчагина Т. Т. Формирование нанокристаллов кремния в диэлектрических пленках при импульсных лазерных воздействиях // Новосибирск. Диссертация на соискание степени кандидата физико-математических наук. - 2012. – С. 166.
108. Марин Д.В. Модификация нанокластеров Ge в пленках GeO_x при изохронных печных и импульсных отжигах / Д.В. Марин, В.А. Володин, Е.Б. Горохов, Д.В. Щеглов, А.В.Латышев, M. Vergnat, J. Koch, B.N. Chichkov // Письма в ЖТФ – 2010. – Т. 36. – В. 9. - С. 102-110.
109. Gorokhov E. Laser Pulses: Theory, Technology, and Applications – GeO_2 Films with Ge-Nanoclusters in Layered Compositions: Structural Modifications with Laser Pulses / E.Gorokhov, K.Astankova, A.Komonov // Croatia: InTech. – 2012. - P. 436.
110. Tsybeskov L. Strain-induced lateral self-organization in Si/ SiO_2 nanostructures / L. Tsybeskov, B. V. Kamenev, A. A. Sirenko, J. P. McCaffrey, and D. J. Lockwood // Appl. Phys. Lett. – 2010. - V. 96. –P. 013105(1-3).
111. Pai P.G. Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition / P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky // J. Vac. Sci. Technol. A - 1986. – V. 4. – N. 3. – P. 689-693.

112. Горохов Е. Б. Процессы испарения и кристаллизации окисных слоёв на германии // Новосибирск. Диссертация на соискание степени кандидата физико-математических наук. - 2005. – С. 174.
113. Kolobov A.V. Raman scattering from Ge nanostructures grown on Si substrates: Power and limitations / A.V. Kolobov // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. _N. 6. – P. 2926-2929.
114. В.А. Володин. Комбинационное рассеяние света в массивах нанобъектов кремния и арсенида галлия // Новосибирск. Диссертация на соискание степени кандидата физико-математических наук. - 1999. – С. 185.
115. Giri P.K. Strain analysis on freestanding germanium nanocrystals / P.K. Giri // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – V. 42. – P. 245402(1-7).
116. Pinto S.R.C. Structural study of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanocrystals embedded in SiO_2 films / S.R.C. Pinto, R.J. Kashtiban, A.G. Rolo, M. Buljan, A. Chahboun, U. Bangert, N.P. Barradas, E. Alves, M.J.M. Gomes // Thin Solid Films – 2010. – V. 518. – P. 2569–2572.
117. Володин В.А. Определение состава и механических деформаций в $\text{Ge}_x\text{Si}_{(1-x)}$ гетероструктурах из данных спектроскопии комбинационного рассеяния света: уточнение параметров модели / В.А.Володин, М.Д.Ефремов, А.С.Дерябин, Л.В.Соколов // ФТП – 2006. – Т. 40. - В. 11. - С. 1349-1355.
118. Aspens D.E. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV / D. E. Aspens, A. A. Studna // Phys. Rev. B – 1983. – V. 27. – N. 2. - P. 985-1009.
119. Ghosh G. Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals / G. Ghosh // Optics Communications – 1999. – V. 163. – N. 1-3. – P. 95-102.
120. Ravindra N.M. Optical properties of GeO_2 / N.M. Ravindra, R.A. Weeks, D.L. Kinser // Phys. Rev. B – 1987. – V. 36. – N. 11. – P. 6132-6134.

121. Kapoor Manish. Origin of the anomalous temperature dependence of luminescence in semiconductor nanocrystallites / Manish Kapoor, Vijay A. Singh, G. K. Johri // *Phys. Rev. B.* – 2000. - Vol. 61. N. 3. - P. 1941-1945.
122. Estes M. J. Luminescence from amorphous silicon nanostructures / M. J. Estes, G. Moddel // *Phys. Rev. B.* – 1996. - Vol. 54. N. 20. - P. 14633-14642.
123. Pacifici D. Defect production and annealing in ion – irradiated Si nanocrystals / D. Pacifici, E. C. Moreira, G. Franzo, V. Martorino , F. Priolo, F. Iacona // *Phys. Rev. B.* - 2002 - Vol. 65. – P. 144109-1-13.
124. Calcott P. D. J. Identification of radiative transitions in highly porous silicon / P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1993. – Vol. 5. – P. L91-L98.
125. Berthelot M. Essai d'une theorie sur la formation des ethers / M. Berthelot // *Ann. Chim. Phys.* – 1862. – V. 66. - P. 110-128.
126. Hurd C.M. Quantum tunnelling and the temperature dependent DC conduction in low-conductivity semiconductors / C.M. Hurd // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1985. – V. 18. – P. 6487-6499.
127. Collins R.W. The temperature dependence of photoluminescence in a-Si: H alloys / R.W. Collins, M.A. Peasler, and W. Paul // *Solid State Communications* – 1980. – V. 34. – N. 10. – P. 833-836.
128. Rinnert H. Influence of the temperature on the photoluminescence of silicon clusters embedded in a silicon oxide matrix / H.Rinnert, M.Vergnat // *Physica E* – 2003. – V. 16. - N. 3-4. - P. 382-387.
129. Rinnert H. Photoluminescence properties of size-controlled silicon nanocrystals at low temperatures / H.Rinnert, O.Jambois, M.Vergnat // *J. Appl. Phys.* - 2009. – V. 106. – P. 023501(1-7).

130. Bhati A.S. Anomalous photoluminescence behavior from amorphous Ge quantum dots produced by buffer-layer-assisted growth / A.S. Bhati, V.N. Antonov, P. Swarminathan, J.S. Palmer, and J.H. Weaver // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. - P. 011903(1-3).
131. Mares J.J. On the transport mechanism in porous silicon / J.J. Mares, J. Kristofik, J. Pangras, and A. Hospodkova // *Appl. Phys. Lett.* - 1993. – V. 63. - N. 2. - P. 180-182.
132. Gorokhov E.B. Ge nanoclusters in GeO₂: 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).
133. Марин Д.В. Эллипсометрия плёнок GeO₂ 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.
134. Marin D.V. Anomalous temperature dependence of photoluminescence in GeO_x films and GeO_x/SiO₂ nano-heterostructures / D.V. Marin, V.A. Volodin, H. Rinnert and M. Vergnat // *Письма в ЖЭТФ* – 2012. – Т. 95. – В. 8. - С. 472-476.
135. 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.
136. Volodin V.A. Formation of Ge and GeSi nanocrystals in GeO_x/SiO₂ multilayers / V.A. Volodin, D.V. Marin, H. Rinnert, M. Vergnat // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – V. 46. – P. 275305(1-7).
137. V.A. Volodin. Evolution of Ge nanoclusters in GeO_x/SiO₂ multilayers under annealing / V.A. Volodin, D.V. Marin, H. Rinnert, M. Vergnat // 21th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”. Saint Petersburg, Russia. – 2013. - P. 308-309.