

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ им. А.В. РЖАНОВА  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Астанкова Ксения Николаевна

**Получение плёнок метастабильного GeO и их модификация зондом атомно-силового  
микроскопа и лазерным облучением**

01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:  
д.ф.-м.н. В.А. Володин,  
к.ф.-м.н. Е.Б. Горохов

НОВОСИБИРСК – 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	10
1.1 Германий и его оксиды – перспективные материалы для нанoeлектроники.....	10
1.1.1 Германий.....	10
1.1.2 Твёрдый монооксид германия.....	11
1.1.3 Газообразный монооксид германия.....	19
1.1.4 Диоксид германия.....	21
1.2 Альтернативные виды нанолитографии.....	23
1.2.1 Методы модификации поверхности с помощью сканирующей зондовой микроскопии.....	28
1.2.2 Лазер как уникальный инструмент для модификации различных материалов...31	
Заключение к главе 1 .....	38
<b>ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ПЛЁНОК МОНООКСИДА ГЕРМАНИЯ И МЕТОДЫ ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> .....	39
2.1 Формирование гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ из газовой фазы в проточном реакторе.....	39
2.2. Получение плёнок GeO путём испарения в вакууме гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ .....	42
2.3 Атомно-силовая микроскопия .....	44
2.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния света .....	47
2.5 ИК-спектроскопия.....	49
2.6 Эллипсометрия: сканирующая и спектральная .....	49
2.7 Спектроскопия фотолюминесценции и катодолуминесценции.....	51
2.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	53
2.9 Электронная микроскопия: просвечивающая, сканирующая .....	54
2.10 Термические и лазерные отжиги гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ и плёнок GeO .....	57
Заключение к главе 2 .....	59
<b>ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК GeO</b> .....	60
3.1. Свойства гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ , осаждаемых из газовой фазы в проточном реакторе.....	60
3.2. Свойства плёнок GeO, осаждаемых путём испарения в вакууме гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ .....	64
3.2.1 Структурные исследования плёнок GeO.....	65
3.2.2 Оптические свойства плёнок GeO .....	69

3.3. Атомная структура стехиометрического монооксида германия.....	81
Заключение к главе 3 .....	93
<b>ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ ПЛЁНОК GeO ЗОНДОМ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА.....</b>	<b>94</b>
4.1 Локальное анодное окисление плёнок GeO зондом АСМ.....	94
4.1.1 Локальное анодное окисление в полуконтактном режиме сканирования АСМ...96	
4.1.2 Локальное анодное окисление в контактном режиме сканирования АСМ .....	102
4.1.3 Создание наноструктур методом ЛАО плёнок GeO .....	105
4.2 Локальная электростимулированная декомпозиция плёнок GeO зондом АСМ.....	109
Заключение к главе 4.....	117
<b>ГЛАВА 5. МОДИФИКАЦИЯ ГЕТЕРОСЛОЁВ GeO<sub>2</sub>&lt;Ge-НК&gt; С ПОМОЩЬЮ ИМПУЛЬСНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ОТЖИГОВ.....</b>	<b>118</b>
5.1 Отжиги гетерослоёв GeO <sub>2</sub> <Ge-НК> импульсами фемтосекундного лазера.....	118
5.1.1 Изменения структуры гетерослоёв GeO <sub>2</sub> <Ge-НК> при воздействии импульсами фемтосекундного лазера.....	119
5.1.2 Лазерная микро- и нанолитография с использованием фемтосекундного лазера.....	122
5.1.3 Нанопена.....	127
5.2 Отжиги гетерослоёв GeO <sub>2</sub> <Ge-НК> импульсами наносекундного лазера.....	133
Заключение к главе 5 .....	141
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>142</b>
<b>БЛАГОДАРНОСТИ.....</b>	<b>144</b>
<b>СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....</b>	<b>145</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>146</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### *Актуальность*

Чтобы не допустить замедления темпов роста быстродействия интегральных микросхем, ведущие полупроводниковые компании и научные центры интенсивно разрабатывают следующие поколения элементов электронных приборов, которые, как ожидается, будут опираться на принципиально новые конструктивные решения, материалы и технологии [1]. Исследователи ищут не только новые материалы, но и возвращаются к известным ранее. В частности, к таким материалам можно отнести германий и его оксиды. В объёмном Ge подвижность дырок ( $1900 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) является самой высокой среди полупроводников IV группы и соединений  $\text{A}_3\text{B}_5$ , поэтому можно повысить быстродействие и снизить энергопотребление МДП-транзисторов, используя Ge в качестве материала токопроводящего канала, а  $\text{GeO}_2$  – как один из компонентов подзатворного диэлектрика. Оксиды  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeO}_x$  перспективны для создания мемристоров благодаря высокой плотности дефектов (вакансий кислорода), которые являются ловушками для носителей заряда [2].

В отличие от хорошо изученных германия и диоксида германия, о структуре и оптических свойствах твёрдого монооксида германия нет согласованных данных. Вниманием к себе слои GeO обязаны свойству, которое не позволило им занять достойного места среди традиционных диэлектрических плёнок, используемых в микро- и нанoeлектронике – структурной нестабильности. Во многом благодаря метастабильности, слои GeO обладают низкими порогами процессов модификации при внешних активирующих локальных воздействиях (термическое, электрическое, радиационное). Известно, что плёнки монооксида германия при разложении образуют композитную систему, состоящую из нанокластеров Ge в матрице  $\text{GeO}_2$  [3]. Это создаёт предпосылки для формирования наноструктур на основе слоёв GeO с помощью зондовой и лазерной нанолитографии, и обосновывает актуальность их исследования.

Нанолитография – один из важных методов технологии по созданию устройств с нанометровыми размерами. Для продления закона Мура производители кремниевых чипов планируют перейти на оптическую литографию в жёстком ультрафиолете ( $\lambda = 13.5 \text{ нм}$ ). Но здесь существует ряд проблем: трудно создать мощный источник излучения; световые волны поглощаются воздухом и фокусирующим линзами; стоимость оборудования высока. В связи с этим активно разрабатываются альтернативные методы литографии: электронная, ионная, рентгеновская, импринт-литография. На сегодняшний день довольно перспективной является безмасковая лазерная литография – разновидность оптической литографии, которая позволяет напрямую формировать изображение в слое резиста, либо на подложке лазерным

лучом без использования дорогостоящих фотошаблонов. Литография с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) также является одним из активно развиваемых методов получения наноструктур. В её основе лежит модификация зондом СЗМ поверхности различных материалов: полупроводников, металлов, полимеров, керамики, биологических молекул [4]. Преимуществами сканирующей зондовой литографии являются:

- относительная простота (отсутствие масок, резистов);
- дешевизна оборудования;
- создание элементов с нанометровым пространственным разрешением и возможность их одновременной визуализации и контроля.

### ***Цель работы***

Установить условия формирования плёнок метастабильного GeO и закономерности изменения их оптических свойств вследствие структурных модификаций. Разработать физические основы процессов для создания наноструктур на основе плёнок GeO с использованием зондовых и лазерных локальных воздействий.

Задачи работы состояли в следующем:

1. Получение тонких плёнок монооксида германия путём испарения в вакууме гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК> и осаждения паров на холодную подложку.
2. Анализ структурных и оптических свойств синтезированных плёнок монооксида германия методами КРС-спектроскопии, ИК-спектроскопии, РФЭС, эллипсометрии, атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии (просвечивающей и сканирующей).
3. Модификация структуры плёнок GeO, инициированная электрическим воздействием зонда атомно-силового микроскопа при различной полярности.
4. Модификация структуры гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК> фемтосекундными и наносекундными импульсными лазерными воздействиями.

### ***Новизна работы***

1. Получены тонкие плёнки стехиометрического монооксида германия, установлено значение края поглощения для монооксида германия – 2.4 эВ.
2. Установлено, что атомная структура монооксида германия описывается моделью неупорядоченной случайной сетки.
3. Продемонстрирована возможность управляемой модификации тонких плёнок GeO на проводящей подложке посредством электростимулирующего воздействия зонда АСМ при

различной полярности.

### ***Теоретическая и практическая значимость работы***

1. Разработан двухстадийный метод синтеза однородных по толщине и фазовому составу тонких плёнок метастабильного монооксида германия (GeO) стехиометрического состава с контролируемыми условиями роста и свойствами формируемых слоёв.

2. Установлены режимы воздействия зонда АСМ на плёнки GeO для создания наноструктур.

3. Найдены режимы локального испарения гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК> импульсами фемтосекундного лазера, что может быть перспективно для лазерной микро- и нанолитографии. Этот подход был применен для создания макетов дифракционных решеток на основе гетерослоев GeO<sub>2</sub><Ge-НК>.

4. Разработан метод формирования нанопены в гетерослоях GeO<sub>2</sub><Ge-НК> с применением импульсных воздействий фемтосекундного лазера с длиной волны 800 нм.

### ***Основные положения, выносимые на защиту***

1. Атомная структура твёрдого монооксида германия описывается моделью неупорядоченной случайной сетки. При температуре 260 °С и выше в плёнках монооксида германия формируются нанокластеры германия. Метастабильная структура плёнок монооксида германия при отжигах трансформируется в более стабильную, которую можно описать моделью смеси фаз.

2. При приложении положительного электрического смещения на зонд атомно-силового микроскопа происходит локальная электростимулированная декомпозиция плёнки GeO, тогда как при отрицательном смещении возникает её локальное анодное окисление. Определены параметры и модель, описывающие кинетику локального анодного окисления тонких плёнок GeO на проводящей подложке кремния, при различной влажности воздуха.

3. В гетерослоях GeO<sub>2</sub><Ge-НК>, защищённых тонкими слоями SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, воздействие импульсов наносекундного лазера ( $\lambda=248$  нм) приводит к росту размеров Ge нанокристаллов и уплотнению гетерослоёв. Это обусловлено тем, что УФ-излучение поглощается во всём гетерослое. Образованием нанопенистой структуры при воздействии фемтосекундных импульсов лазера ( $\lambda=800$  нм) на гетерослои GeO<sub>2</sub><Ge-НК> вызвано тем, что ИК-излучение селективно поглощается наночастицами германия.

### ***Степень достоверности и апробация результатов***

Достоверность представленных результатов обусловлена их воспроизводимостью и хорошим согласованием с литературными данными. Исследования проводились с использованием современных взаимодополняющих методик.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 11-ти российских и международных конференциях: 8<sup>th</sup> International workshop and tutorials on Electron Devices and Materials (EDM) (Erlagol, Altai, 2007), International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology” (2008, 2009, 2010, 2011, 2018), XXII Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, Россия, 2008), International student school and seminar “Modern problems of nanoelectronics, micro- and nanosystem technologies” (INTERNANO) (Novosibirsk, Russia, 2009), 9-я Международная научно-практическая конференция “Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности” (Санкт-Петербург, Россия, 2010), ICONO/LAT (Kazan, Russia, 2010), XXII Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 2020). Автор является стипендиатом конкурса молодых ученых ИФП СО РАН в 2009–2011 г., победителем конкурса грантов мэрии г. Новосибирска для молодых ученых в 2011 году. Автор была награждена дипломом за лучший доклад среди молодых ученых на 19 Международном симпозиуме “Nanostructures: Physics and Technology” (Ekaterinburg, Russia, 2011) и получила премию из фонда Ж. И. Алферова. В 2011 г. получила почетную грамоту от администрации Советского района за вклад в развитие науки в г. Новосибирске.

По теме диссертации опубликована 21 научная работа: из них – 8 статей в рецензируемых научных журналах (4 из перечня ВАК [A2, A4, A6, A8], 4 в базе Web of Science [A1, A3, A5, A7]), патент [A9], монография [A10] и 11 тезисов в трудах российских и международных конференций.

### ***Личный вклад автора***

Диссертант принимала активное участие на всех этапах работы, включая синтез и исследование гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ , плёнок GeO, химическое травление плёнок GeO,  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  и их отжиг, обработку экспериментальных данных, обсуждение результатов, подготовку публикаций, работу с литературой. Ею были освоены необходимые экспериментальные методики для решения поставленных задач.

### **Структура и содержание диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов.

**Во введении** даётся обоснование актуальности темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, указана её новизна и практическая ценность, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** параграф 1.1 посвящен обзору физико-химических свойств германия и его оксидов: твёрдого и газообразного монооксида германия, диоксида германия. Даётся обоснование перспективности использования германия и его оксидов в нанoeлектронике. В параграфе 1.2 описываются методы модификации поверхности с помощью сканирующей зондовой микроскопии и прямой лазерной литографии как альтернатива традиционной оптической литографии.

**Во второй главе** описан двухстадийный метод синтеза тонких плёнок стехиометрического монооксида германия. Первая стадия – формирование гетерослоя, который состоит из стекловидной матрицы  $\text{GeO}_2$  с включенными в неё нанокластерами Ge, методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ). Вторая стадия – испарение в вакууме гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  за счёт резистивного нагрева и осаждение паров GeO на холодную подложку. Далее описаны экспериментальные методики, применяемые при исследовании гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  и плёнок GeO.

**В третьей главе** исследована структура и физико-химические свойства гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  и плёнок монооксида германия, полученных на соответствующей стадии синтеза. Показано, что атомная структура метастабильных плёнок монооксида германия описывается моделью неупорядоченной случайной сетки. При температуре от 260 °C и выше структура плёнок начинает трансформироваться в более стабильную, которую можно описать моделью смеси фаз. Причиной метастабильности плёнки GeO может являться наличие внутренних механических напряжений в атомной сетке, выстроенной из неправильных тетраэдров  $\text{GeO}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{GeO}_3\text{Ge}$ ,  $\text{GeOGe}_3$ .

**Четвертая глава** посвящена формированию наноструктур в тонких слоях GeO с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Найдено, что электрическое воздействие зонда АСМ различной полярности на слои метастабильного GeO индуцирует либо процессы локального анодного окисления, либо локальной декомпозиции. Исследовано влияние величины и длительности прикладываемого напряжения на конфигурацию оксидных структур при различной влажности. Кинетика процесса локального зондового окисления GeO в полуконтактном режиме подчиняется модели Кабрера-Мотта для больших времён ( $t \gg t_{\text{перех}}$ ). Установлены пороговые напряжения начала процесса локального анодного

окисления плёнок GeO в контактном и полуконтактном режимах сканирования АСМ. Обнаружено, что при локальном анодном окислении плёнки GeO в контактном режиме сканирования АСМ, высокой влажности 80% и отрицательном напряжении  $\geq 9$  В форма оксидных структур меняется с куполообразной на двухъярусную (аномально высокий двойной пик на широком основании). Выявлен локальный электростимулированный механизм распада слоёв GeO. С применением метода локальной электростимулированной декомпозиции (ЛЭД) на поверхности кремния получены линии германия с характерными латеральными размерами менее 100 нм.

**В пятой главе** приведены результаты по модификации гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК> импульсами фемто- ( $\lambda = 800$  нм) и наносекундного ( $\lambda = 248$  нм) лазера. Определены пороговые плотности энергии испарения гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК> (без защитного слоя) при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов. Найдено, что в гетерослоях, защищённых тонкими слоями SiO<sub>2</sub> или SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, воздействие импульсов фемто- и наносекундного лазера вызывает дальнейший распад гетерослоёв; рост Ge наночастиц в гетерослое и их кристаллизацию; а также взаимодиффузию гетерослоёв и защитного слоя. Уплотнение гетерослоёв при воздействии импульсов наносекундного лазера ( $\lambda = 248$  нм) обусловлено тем, что УФ-излучение поглощается во всём гетерослое. Вспучивание гетерослоёв с образованием нанопенистой структуры при воздействии фемтосекундных импульсов лазера ( $\lambda = 800$  нм) вызвано тем, что ИК-излучение селективно поглощается наночастицами германия.

Показано, что гетерослои GeO<sub>2</sub><Ge-НК> можно использовать для лазерной нанолитографии за счёт его локального испарения по реакции  $\text{Ge(НК)} + \text{GeO}_2 \rightarrow 2\text{GeO}\uparrow$  при воздействии импульсами фемтосекундного лазера. Полученный размер структур был в 20–70 раз меньше, чем длина волны фемтосекундного лазера ( $\lambda=800$  нм). Эффект связан с многофотонным поглощением инфракрасного излучения в гетерослоях.

В конце диссертации приведены **Основные результаты и выводы**. Основные результаты диссертации опубликованы в работах А1–А10 (стр. 157).

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Германий и его оксиды – перспективные материалы для нанoeлектроники

Миниатюризация электронных устройств требует поиска новых материалов и новых технологий для их создания. В данном параграфе представлен обзор по германию и его оксидам как перспективным материалам для нанoeлектроники.

#### 1.1.1 Германий

Как известно, германий является непрямозонным полупроводником IV группы (по новой классификации – 14 группы) периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Нейтральный атом Ge в основном состоянии имеет электронное строение  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ . В основном состоянии Ge может проявлять валентность 2 и 4. На рис. 1.1 представлена зонная структура объёмного Ge, рассчитанная с учётом спин-орбитального взаимодействия [5]. Потолок его валентной зоны находится в точке  $\Gamma_8$ , а дно зоны проводимости располагается в точке  $L_6$  на границе зоны Бриллюэна в направлении [111]. При комнатной температуре ширина запрещенной зоны Ge составляет 0.66 эВ. Температура плавления Ge составляет 937.5 °С. Кристаллический германий при нормальных условиях является аналогом углерода и кремния, т.е. имеет кристаллическую решетку гранецентрированную кубическую типа алмаза с базисом из 2 атомов. Элементарная ячейка содержит 8 атомов [6]. Характерный пик комбинационного рассеяния света от кристаллической фазы объёмного германия в спектрах располагается вблизи  $301.45 \text{ см}^{-1}$  [7].

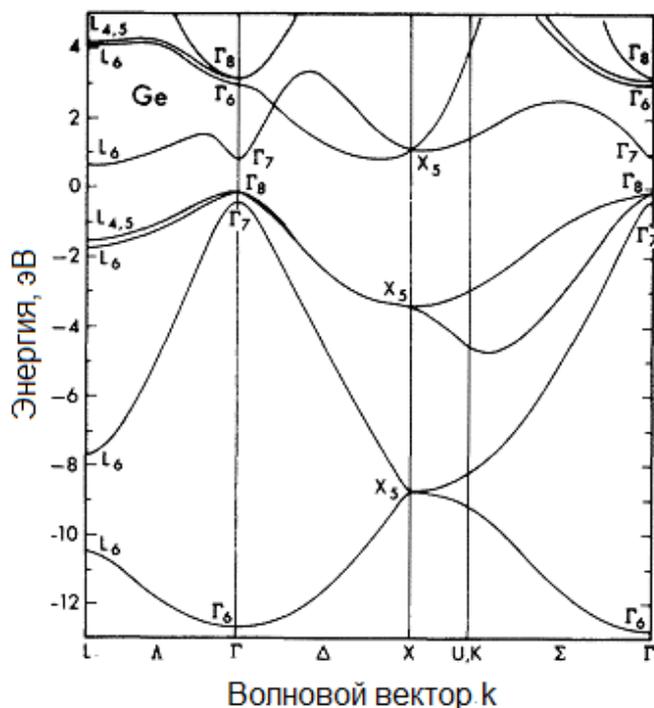


Рис. 1.1 Зонная структура Ge [5]

Германий прозрачен для излучения с длиной волны от  $\sim 2$  мкм до  $\sim 14$  мкм. Благодаря этому он широко используется в производстве элементов инфракрасной оптики: линз, призм, окон, датчиков. Главная область применения – оптика тепловизионных камер, работающих в диапазоне длин волн от 8 до 14 мкм (приборы ночного видения, инфракрасные прицелы, тепловизоры, противопожарные системы) [8].

Подвижность дырок в объёмном германии ( $1900 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) является самой высокой среди всех полупроводников IV группы и соединений III-V групп таблицы Менделеева (GaAs, InSb, InP). Подвижность электронов в объёмном германии ( $3900 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) также выше, чем в кремнии ( $1500 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ). В наноиндустрии существует проблема увеличения быстродействия МДП-транзисторов, которую предлагается решать путём замены кремния на полупроводник с более высокой подвижностью. В связи с этим отмечается возврат интереса к Ge, с которым связывают пути дальнейшего развития КМОП-технологии [9]. Меньшая по сравнению с Si ширина запрещенной зоны Ge позволит уменьшить потребляемую мощность полевого транзистора, т.е. подаваемое на сток напряжение.

Еще одним преимуществом Ge является его биodeградируемость и низкий уровень токсичности для организмов и окружающей среды. На его основе предполагается создавать т.н. “green electronics” – экологически чистую электронику [10]. Также перспективно применение наноструктурированного германия (коллоидные наночастицы, пористый Ge) в биомедицине, например для фотодинамической терапии [11]. Сравнение полупроводников IV группы (Ge и Si) показывает, что для некоторых применений германий обладает рядом преимуществ по сравнению с кремнием. Радиус экситона в объёмном германии ( $\sim 24$  нм) значительно больше радиуса экситона в объёмном кремнии ( $\sim 5$  нм), поэтому можно ожидать, что в Ge нанокристаллах квантово-размерный эффект будет проявляться сильнее, чем в Si нанокристаллах при одних и тех же размерах.

Известны два химических соединения германия с кислородом: монооксид и диоксид германия.

### 1.1.2 Твёрдый монооксид германия

Монооксид германия может существовать как в твёрдом, так и в газообразном состоянии. Все известные способы получения твёрдого монооксида германия можно разделить на две группы: 1) испарение смеси Ge и  $\text{GeO}_2$ , порошка  $\text{GeO}_2$ , порошка Ge, гранул GeO в вакууме или газовой среде; 2) химические методы (травление или хранение Ge пластин в условиях повышенной влажности, восстановление порошка  $\text{GeO}_2$ , синтез в пламени).

*1) Испарение в вакууме или газовой среде*

Монооксид германия стехиометрического состава может быть получена при нагревании смеси Ge и GeO<sub>2</sub> в фарфоровой неглазурованной трубке в потоке воздуха при пониженном давлении [12]. При температуре реакции ~ 800 °С и остаточном давлении 4 мм.рт.ст. возгоняющаяся окись германия конденсируется в холодной части трубки со скоростью 60 мг/мин. Аналогичным методом [13] получали даже кристаллический монооксид германия. Эквивалентную смесь чистого диоксида германия и металлического германия помещали в кварцевую трубку, откачивали до 10<sup>-5</sup> мм.рт.ст, после чего конец трубки заваривали и смесь нагревали до 1000 °С в течение 8 ч. В той части трубки, где температура составляла 700 °С, на стенках трубки в небольшом количестве появлялся порошковый налет – чистые кристаллы монооксида германия лимонно-жёлтого цвета с показателем преломления 1.78. Рентгеновский анализ свидетельствует о низшей сингонии кристаллов GeO (вероятно, моноклинной). Описанные выше способы не позволяют получать монооксид германия в плёночном виде из-за высокой скорости осаждения паров GeO.

Мартыненко и др. [14] получали монооксид германия путём восстановления GeO<sub>2</sub> металлическим германием. Смесь с весовым соотношением Ge:GeO<sub>2</sub> = 0.75:1.0 измельчали и спекали в течение 2 ч при T = 750 °С, а затем помещали в вакуумную камеру (10<sup>-5</sup> Торр) и испаряли при T = 800 °С 2 часа. В результате образовывался порошковый кристаллический монооксид германия стехиометрического состава Ge:O = 1:1, а сумма примесей составляла 10<sup>-1</sup> %. Плёнку монооксида германия получали путём возгонки порошка GeO при T = 730 °С в вакууме. При этом получают две фракции монооксида германия – жёлтая (менее горячая часть конденсатора) и черная (более горячая часть конденсатора). Черная фракция представляет собой плёнку кристаллического GeO<sub>2</sub> с Ge включениями, на которые распадается монооксид германия при высокой температуре конденсации. Полученные плёнки монооксида германия характеризуются хорошей адгезией и стойкостью к реактивам, обычно используемым в процессах фотолитографии. В спектре поглощения для жёлтой фракции монооксида германия наблюдали полосы при 550 и 800 см<sup>-1</sup>, которые отличны от полос поглощения для плёнок аморфного GeO<sub>2</sub> (870 см<sup>-1</sup>) и кристаллического GeO<sub>2</sub> (860 см<sup>-1</sup>). Также была измерена диэлектрическая проницаемость и электрическая прочность плёнок GeO: ε = 12±1, 10<sup>7</sup> В/м. Исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показали, что твёрдый монооксид германия – диамагнетик.

Авторы работы [15] нагревали смесь порошков Ge и GeO<sub>2</sub> высокой чистоты до 680 °С в вакууме (10<sup>-7</sup> Па) и осаждали пары GeO на подложку SiO<sub>2</sub>(1 мкм)/Si(100). Деконволюция РФЭ-спектра плёнки GeO толщиной 57 нм выявила наличие двух симметричных пиков

вблизи 31 и 31.6 эВ, которые соответствуют состоянию  $\text{Ge}^{2+} 3d_{3/2}$  и  $\text{Ge}^{2+} 3d_{5/2}$  соответственно и указывают на то, что полученные плёнки высокостехиометричны (рис. 1.2 а). По данным КРС-спектроскопии и РФЭС, отжиг плёнки  $\text{GeO}$ , покрытой защитным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (<2 нм), при температуре 400 °С в течение 30 минут приводил к её разложению по реакции:  $2\text{GeO} \rightarrow \text{Ge} + \text{GeO}_2$ . Из анализа спектров РФЭС, снятых до и после последовательного отжига структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (2 нм)/ $\text{GeO}$ / $\text{SiO}_2$ / $\text{Si}$  в высоком вакууме при температуре 400, 500, 600 °С в течение 30 минут, установлена энергия активации диспропорционирования монооксида германия –  $0.7 \pm 0.2$  эВ. Авторы полагают, что процесс диспропорционирования  $\text{GeO}$ , покрытого защитным слоем, начинается при  $T \geq 400$  °С путём диффузии кислорода. Образованные кислородные вакансии увеличивают свободную энергию Гиббса системы. В результате, запускается обратный процесс их аннигиляции и формирования  $\text{Ge}$  кластеров и фазы  $\text{GeO}_2$  (рис. 1.2 б).

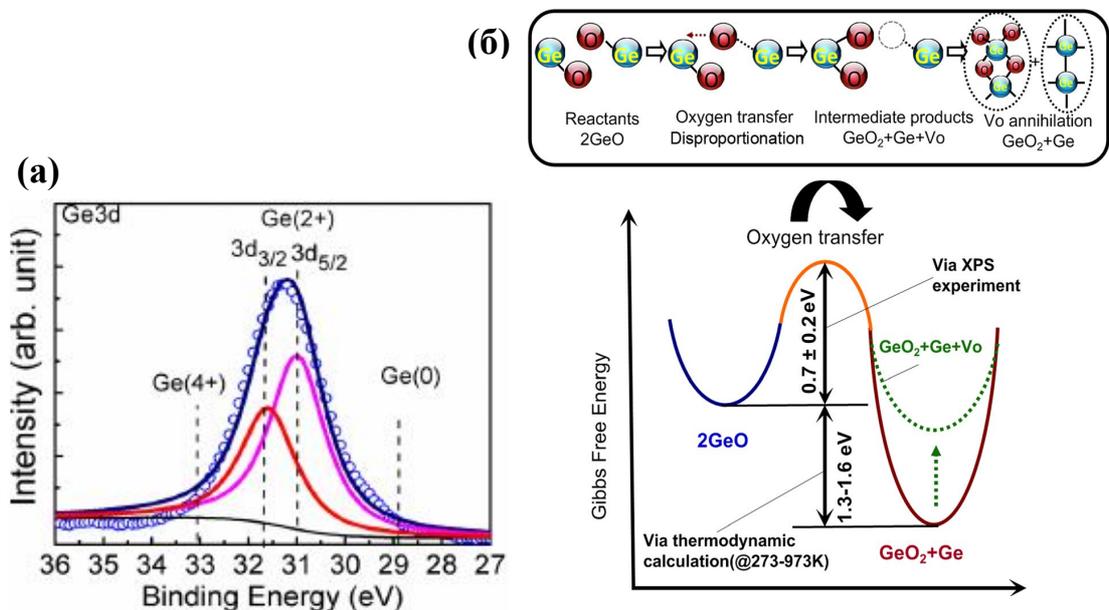


Рис. 1.2: *a* - РФЭС-спектр атомного  $\text{Ge}3d$ -уровня в плёнке  $\text{GeO}$  (57 нм) на подложке  $\text{SiO}_2$ (1 мкм)/ $\text{Si}$  с разложением на компоненты; *б* – схема и энергетическая диаграмма процесса диспропорционирования  $\text{GeO}$  [15]

В работе [16] исследуемые плёнки получали термической сублимацией в вакууме гранул  $\text{GeO}$  при 1070 К (~800 °С) на стеклянные подложки с плёночными алюминиевыми электродами. Температура подложки составляла 390–410 К (117–137 °С), скорость осаждения слоёв –  $10 \text{ \AA}/\text{с}$ , толщина полученных слоёв ~ 2 – 4 мкм. Исследования показали, что свеженанесенные плёнки  $\text{GeO}$  имеют светло-коричневую окраску, прозрачны в области длин волн  $\lambda > 450$  нм и обладают чрезвычайно низкой электропроводностью  $\sigma = 10^{-12}$  См/см.

Рентгенодифракционные и электронографические данные свидетельствуют об аморфной структуре плёнок, что, согласно литературе [6], характерно для монооксида германия. После отжига образцов в муфельной печи на воздухе в течение 20 минут при  $T > 620$  К наблюдался рост электропроводности и уменьшение оптического пропускания плёнок GeO (они становятся полностью непрозрачными в видимой области спектра). При  $T = 740-750$  К на рентгенограмме фиксируются рефлексы Ge, а при более высокой температуре и времени отжига – рефлексы GeO<sub>2</sub>. Это объясняется протеканием в плёнках реакции диспропорционирования монооксида германия при  $T \sim 400-650$  °С. При более высоких температурах происходит кристаллизация аморфного GeO<sub>2</sub> и укрупнение частиц Ge.

Стояновой и др. [17] методом термического испарения в вакууме гранул GeO удалось получить тонкие аморфные плёнки GeO с микрокристаллическими включениями. При температуре подложки  $T_{\text{п}} = 200$  °С слои GeO имели однородную мелкозернистую структуру с размером микрокристаллов  $11 \text{ \AA}$ ; при  $T_{\text{п}} = 120$  °С в однородном слое наблюдались отдельные агломераты частиц; слои, конденсированные на холодные подложки, являются гетерогенными и содержат кроме микрокристаллов конгломераты частиц размером до  $300-500 \text{ \AA}$ . Также авторами было проведено исследование о влиянии электронного облучения на тонкие плёнки монооксида германия. При облучении плёнок электронами средних энергий (плотность тока в электронном зонде  $j \geq 2 \text{ А/см}^2$ ) происходит распад GeO и образование германия и GeO<sub>2</sub> в результате радиационного действия электронов на диэлектрик.

Плёнки GeO с поликристаллической структурой получали и в работе [18]. Детали синтеза данных плёнок не описываются, известно только, что получены они также напылением в высоком вакууме ( $10^{-6}$  мм.рт.ст.). Плёнки монооксида германия изучали с помощью электронографического анализа, который подтвердил их поликристаллическую структуру со средним размером зерен  $\sim 500 \text{ \AA}$ . Существенной особенностью структуры GeO являлось наличие крупных микронеоднородностей, внутренних полостей и других макродефектов. Наличие структурных дефектов оказывало заметное влияние на электрические характеристики плёнок, определяя их нестабильность при повышенных нагрузках: высокая влажность, температура, сильные электрические поля. В плёнках GeO методом электронного контакта была обнаружена высокая проводимость по электронному типу, не типичная для обычных диэлектриков.

Известен другой способ получения плёнок твёрдого монооксида германия [19], где в высоком вакууме ( $10^{-8}$  Торр) с помощью электронной пушки на Si подложки испарялся порошок диоксида германия (GeO<sub>2</sub>). Под действием электронной бомбардировки GeO<sub>2</sub> частично распадается на Ge, O<sub>2</sub> и GeO. Два последних компонента являются более летучими.

Пары монооксида германия осаждаются на холодную ( $\sim 100$  °C) подложку, что приводит к образованию плёнки  $\text{GeO}_x$ ,  $x=1.2$  (небольшое количество кислорода попадает в плёнку). Скорость осаждения слоёв  $\text{GeO}_x$  составляла 0.1 нм/с. В ИК-спектре поглощения монооксида германия наблюдались две спектральные полосы при 524 и 824  $\text{см}^{-1}$ , связанные с деформационными и валентными колебаниями связей Ge-O-Ge, соответственно, и слабый пик в области 700  $\text{см}^{-1}$ , который, по мнению авторов, возникает из-за валентных колебаний оборванных связей GeO (рис. 1.3). После серии отжигов плёнок  $\text{GeO}_x$  наблюдался сдвиг спектральных полос в сторону больших частот. Исследования с помощью КРС-спектроскопии показали, что плёнки  $\text{GeO}_x$  начинают распадаться на аморфные кластеры Ge и аморфную матрицу  $\text{GeO}_2$  при  $T = 400$ °C.

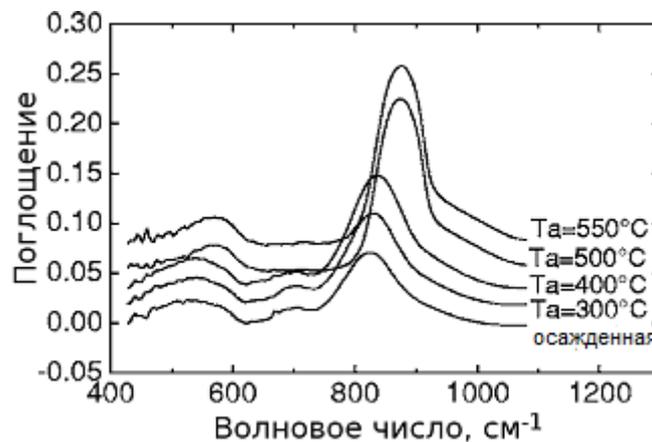


Рис. 1.3 ИК-спектр поглощения плёнки  $\text{GeO}_x$  до и после отжига при температуре 300, 400, 500, 550 °C [19]

Интересный способ получения плёнок монооксида германия представлен в работе [20]. Спрессованный порошок  $\text{GeO}_2$  подвергали абляции с помощью импульсного лазера ( $\lambda = 266$  нм) в потоке гелия (6 атм). В результате, образовывались кластеры монооксида германия, которые пропускали через сито, а затем осаждали на Au или Si подложки в вакууме ( $10^{-5}$  Торр). За час на подложке вырастал слой монооксида германия  $\sim 100$ – $200$  нм. При возбуждении лазером с длиной волны 325 нм в данных плёнках наблюдалась сильная фотолюминесценция в видимой области при 500 нм. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии кластеров GeO было определено, что степень окисления германия в соединении –  $\text{Ge}^{2+}$ , а мольное отношение Ge:O = 1:1.

Еще один способ получения твёрдого монооксида германия представлен в работе [21]. В ней плёнки  $\text{GeO}_x$  были получены методом магнетронного распыления германиевой мишени в газовой смеси Ar и  $\text{O}_2$ . В качестве подложки использовали Si, KBr, NaCl,

кварцевое стекло, сапфир. Плёнка, выращенная при парциальном давлении кислорода  $P_{O_2} = 1.9 \times 10^{-4}$  Торр и температуре подложки  $T_{\text{п}} = 300$  °С, соответствует монооксиду германия. С помощью спектрофотометра был определён край оптического поглощения плёнки GeO – 3.1 эВ. В ИК-спектре поглощения монооксида германия наблюдалась полоса вблизи  $815 \text{ см}^{-1}$ , связанная валентными колебаниями связей Ge-O-Ge (рис. 1.4 I и II, график б). По данным Оже-спектроскопии и ВРЭМ установлено, что при температуре подложки 380 °С и давлении кислорода  $(1.9\text{--}2.2) \times 10^{-4}$  Торр в процессе магнетронного распыления образуется двухфазная плёнка, состоящая из аморфной матрицы GeO<sub>2</sub> с нанокристаллами Ge. В зависимости от давления кислорода концентрация Ge нанокристаллов варьировалась в пределах 25–6 ат. %. Это указывает на диспропорционирование плёнки GeO по реакции:  $2\text{GeO} \rightarrow \text{Ge} + \text{GeO}_2$  ( $\Delta G = 98$  КДж/моль). Температура диспропорционирования GeO зависит от нескольких факторов. В плёнке GeO толщиной 2–4 мкм, напыленной под прямым углом между осью молекулярного пучка к плоскости подложки, она начинается при 420 °С, в косонапыленной плёнке (под углом 85°) и в порошке – при 200 и 600 °С, соответственно.

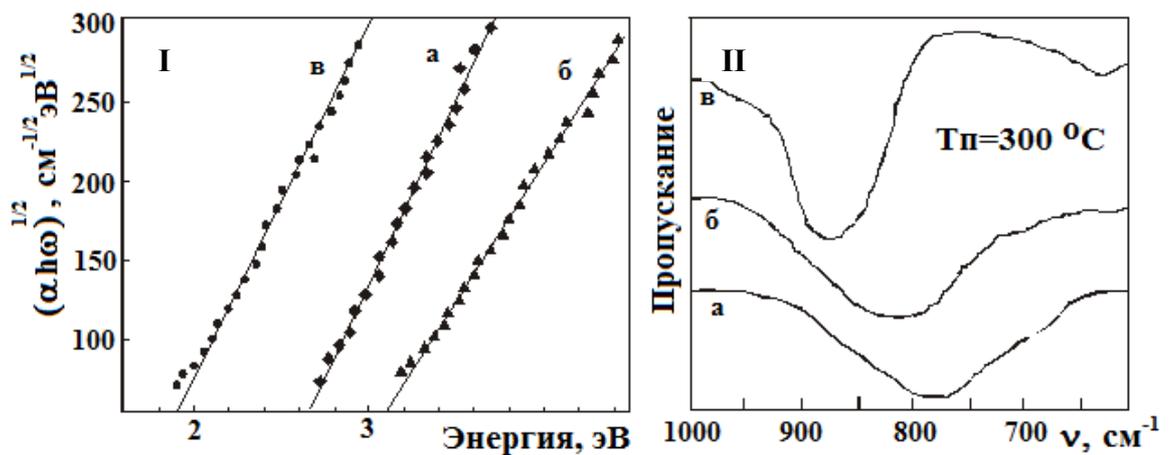


Рис. 1.4: I – изменение края оптического поглощения для плёнок GeO<sub>x</sub>, напыленных при: а –  $P_{O_2} = 1.2 \times 10^{-4}$  Торр, б –  $P_{O_2} = 1.9 \times 10^{-4}$  Торр,  $T_{\text{п}} = 300$  °С; в –  $P_{O_2} = 1.9 \times 10^{-4}$  Торр,  $T_{\text{п}} = 380$  °С; II – ИК-спектры пропускания для плёнок GeO<sub>x</sub>, напылённых при а –  $P_{O_2} = 1.2 \times 10^{-4}$  Торр; б –  $P_{O_2} = 1.9 \times 10^{-4}$  Торр; в –  $P_{O_2} = 2.3 \times 10^{-4}$  Торр [21]

## 2) Химические методы

В работе [22] предложен метод синтеза плёнок твёрдого монооксида германия нестехиометричного состава (GeO<sub>x</sub>,  $x < 2$ ) путём химического травления Ge пластин в концентрированной перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), либо в растворе NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 0.5 : 1 : 10 [23], или в растворе 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 48% HF = 1:10 [24] при комнатной температуре (активное

окисление). В первом случае за несколько секунд выросла монооксид германия толщиной  $\sim 1$  нм, во втором – за 1 минуту  $\sim 1.9$  нм, в третьем - за 30 с 150 нм. При отжиге ( $T > 250$  °C) ультратонкого слоя  $\text{GeO}_x$ , полученного в работе [23], наблюдалось уменьшение фазы  $\text{GeO}_2$  и увеличение фазы  $\text{GeO}$  в плёнке за счёт протекания реакции  $\text{GeO}_2 + \text{Ge} \rightarrow 2\text{GeO}$ , а при температуре  $T > 420$  °C происходила полная десорбция  $\text{GeO}$  с поверхности германиевой пластины. Эллис [24] приводит данные о том, что плёнки  $\text{GeO}$ , также полученные травлением монокристаллического германия, не растворяются в воде или HF несколько минут, но легко растворяются в перекиси водорода или азотной кислоте. Показатель преломления плёнки  $\text{GeO}$  составил  $n = 1.8$ .

В другой работе [25] наблюдалось образование anomalно толстых гидратированных слоёв монооксида германия  $\text{GeO}_x$  ( $d \sim 200 \div 400$  нм) при хранении полированных пластин Ge в течение двух-трёх месяцев на воздухе в условиях повышенной влажности. Ускорение реакции окисления Ge объясняется каталитическим действием химических веществ, оставшихся на поверхности образцов после удаления пиролитического  $\text{SiO}_2$  и их промывки в дистиллированной воде. Механизм такого роста до конца не изучен. Показатель преломления слоёв  $\text{GeO}_x$  составил  $n = 1.58$ . ИК-спектр пропускания исследуемых плёнок (рис. 1.5, спектр 3) содержал две полосы поглощения: первая – в области  $770 \text{ см}^{-1}$  совпадает по форме и положению с полосой поглощения плёнок  $\text{GeO}_x$ ; вторая – широкая интенсивная полоса в области  $3600\text{--}2600 \text{ см}^{-1}$  указывает на большое количество абсорбированной влаги в плёнке. При отжигах в ИК-спектрах плёнок (рис. 1.5, спектры 4–6) происходит сдвиг основной полосы поглощения в сторону коротких длин волн, что связано с реакцией диспропорционирования монооксида германия на Ge и  $\text{GeO}_2$ . Уменьшение интенсивности ИК-поглощения в области  $3600\text{--}2600 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1.5, 4–6) при отжигах anomalно толстых плёнок свидетельствует об удалении из них влаги. Растворимость в воде anomalно толстого естественного окисла неизмеримо высокая для неотожженных слоёв и низкая для отожженных слоёв ( $0.4 \text{ \AA/мин}$ ); растворение в HF – быстрое и полное. Низкие скорости испарения предварительно отожженных при  $650$  °C плёнок anomalно толстого естественного окисла Ge ( $\sim 2.1\text{--}2.4 \text{ \AA/мин}$ ) по сравнению с испарением термических плёнок  $\text{GeO}_2$  ( $12\text{--}13 \text{ \AA/мин}$ ) указывают на различия структуры этих слоёв.

В работе [11] порошок  $\text{GeO}_x$  получали методом термической дегидратации гидроксида германия. Порошок  $\text{GeO}_2$  погружали в 50 % раствор гипофосфористой кислоты, нагревали до  $100$  °C 4 часа и получали фосфит  $\text{GeHPO}_3$ , содержащий двухвалентный германий. Далее к охлаждённой смеси добавляли 30 % раствор гидроксида аммония, в результате чего формировались жёлто-коричневые преципитаты – порошок гидроксида

германия. По данным ИК-спектроскопии и РФЭС отжиг порошка  $\text{Ge}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 часов в смеси водорода и аргона приводил к испарению воды и формированию  $\text{GeO}_x$ .

Известен другой способ получения порошка  $\text{GeO}_x$  в пламени смеси газов  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  и прекурсора  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  при пониженном давлении и осаждении на охлажденную подложку [26]. В зависимости от условий протекания реакции формировались наночастицы белого цвета (гексагональная фаза  $\text{GeO}_2$ ) или тёмно-коричневого цвета (аморфная фаза  $\text{GeO}$ ).

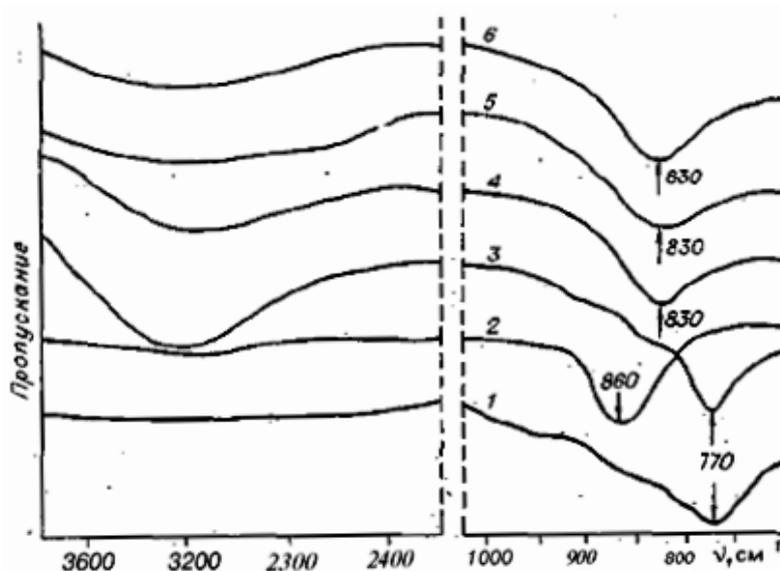


Рис. 1.5 ИК-спектры пропускания: 1 – плёнки  $\text{GeO}$ ; 2 – плёнки кристаллического  $\text{GeO}_2$ ; 3 – anomalно толстой плёнки естественного окисла Ge; 4, 5, 6 – то же, после отжига при температуре  $400, 450, 630\text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно [25]

Таким образом, существует несколько способов получения слоёв монооксида германия, при этом фазовый состав ( $\text{GeO}_x$ ,  $0 \leq x \leq 2$ ) во многом определяется технологическими параметрами синтеза. Из литературных данных следует, что твёрдый монооксид германия ( $\text{GeO}$ ) – это светло-коричневая метастабильная плёнка с аморфной дефектной структурой, хотя есть данные о существовании поликристаллических плёнок монооксида германия, а также кристаллов  $\text{GeO}$  моноклинной сингонии. Толстые плёнки  $\text{GeO}$  обладают очень низкой электропроводностью ( $10^{-12}\text{ См/см}$ ), не растворимы в воде и легко травятся в кислотах. Нет единых данных о структуре и оптических свойствах  $\text{GeO}(\text{тв})$ . В зависимости от способа получения монооксид германия имеет пики ИК-поглощения в области  $\nu = 524\text{--}550\text{ см}^{-1}$  и  $\nu = 770\text{--}830\text{ см}^{-1}$ , край оптического поглощения  $E_0 = 2.65\text{--}3.1\text{ эВ}$ ; его показатель преломления изменяется в диапазоне  $n = 1.58\text{--}1.86$ . Монооксид германия является термически неустойчивым и может распадаться на композитную систему,

состоящую из Ge кластеров в аморфной матрице GeO<sub>2</sub>. При высоких температурах, наоборот, наблюдается его сублимация с поверхности подложки. Температура распада плёнок GeO варьируется от 200–600 °С, а его испарение начинается от 420–600 °С в зависимости от метода получения, стехиометрического состава и толщины плёнок. Также плёнки монооксида германия проявляют нестабильность в экстремальных условиях: высокая влажность, сильные электрические поля. Плёнки GeO не нашли широкого применения в микро- и нанoeлектронике в силу своей нестабильности: структурной, термической и электрической. Однако благодаря именно этому свойству они могут быть перспективны для нанолитографии.

### 1.1.3 Газообразный монооксид германия

Образование газообразного монооксида германия происходит при термическом нагреве в вакууме или инертной среде системы Ge/GeO<sub>2</sub>: порошковой смеси диоксида германия с металлическим германием до 700 °С [6]; Ge подложек с плёнкой GeO<sub>2</sub> до 420 °С [22] или 550 °С [27] (в зависимости от толщины окисла). При низком давлении кислорода ( $\leq 5$  Торр) термическое окисление пластин Ge также сопровождается интенсивным испарением GeO [28]. Переход в газовую фазу описывается следующим уравнением:  $\text{GeO}_2 + \text{Ge} \rightarrow 2\text{GeO}(\text{газ})$ . Предполагают, что данный процесс осуществляется путём диффузии в атомной сетке GeO<sub>2</sub> полувакансий кислорода (одиночных оборванных связей Ge), которые образуются на границе раздела с подложкой Ge при нагреве, и последующем формировании молекул газообразного GeO на поверхности оксида GeO<sub>2</sub> [27, 29]. Также возможно испарение в вакууме ( $<10^{-7}$  Па) тонких плёнок монооксида германия (~13 нм), нанесённых на SiO<sub>2</sub>/Si подложку, которое наблюдалось уже при 320 °С:  $\text{GeO}(\text{тв}) \rightarrow \text{GeO}(\text{газ})$  [30].

В газообразном состоянии молекулы монооксида германия в основном мономерны и описываются формулой GeO [6]. В этой молекуле Ge-атом связан с O-атомом одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связью. Теплота сублимации газообразного монооксида германия для реакции  $1/2\text{GeO}_2(\text{стекл}) + 1/2\text{Ge}(\text{тв}) = \text{GeO}(\text{газ})$  составляет  $\Delta H_{298}^0 = 55.4 \pm 1$  ккал/моль, а для реакции  $\text{GeO}(\text{аморф}) = \text{GeO}(\text{газ}) - \Delta H_{298}^0 = 53 \pm 1$  ккал/моль [31]. При этом высокую устойчивость отдельной молекулы GeO(газ) характеризует её энергия диссоциации –  $D_{298}^0 \sim 156-157$  ккал/моль [31]. Также возможно образование димерных (GeO)<sub>2</sub> и тримерных молекул (GeO)<sub>3</sub>, что объясняется частичной полимеризацией молекул GeO в газовой фазе. В работах [32, 33] газообразный монооксид германия получали оригинальным способом. В высоковакуумной камере ( $10^{-6}$  мБар) на кварцевый держатель помещали Ge образец и нагревали до  $T = 1100$  К, направляя на него поток кислорода (~ 0.5 ммоль/ч). Образовавшийся газ GeO в потоке азота

в качестве газа-носителя конденсировали на охлажденный до 15 К медный брусок. Таким образом, молекулы монооксида германия оказывались замурованными в матрице замороженного азота. По данным ИК-спектроскопии в матрице замороженного азота при соотношении  $\text{GeO}(\text{газ}) : \text{N}_2 = 1 : 5000$  и  $T = 20 \text{ K}$  обнаружены только мономерные ( $\text{GeO}$ ), димерные ( $\text{Ge}_2\text{O}_2$ ) и тримерные ( $\text{Ge}_3\text{O}_3$ ) молекулы  $\text{GeO}(\text{газ})$  в концентрации 3:1:1. На рис. 1.6 представлен ИК-спектр пропускания молекул газообразного  $\text{GeO}$ , замурованных в матрицу замороженного  $\text{N}_2$  при  $T = 20 \text{ K}$ , но при другом соотношении концентрации молекул  $\text{GeO}(\text{газ}) : \text{N}_2 = 1 : 900$ .

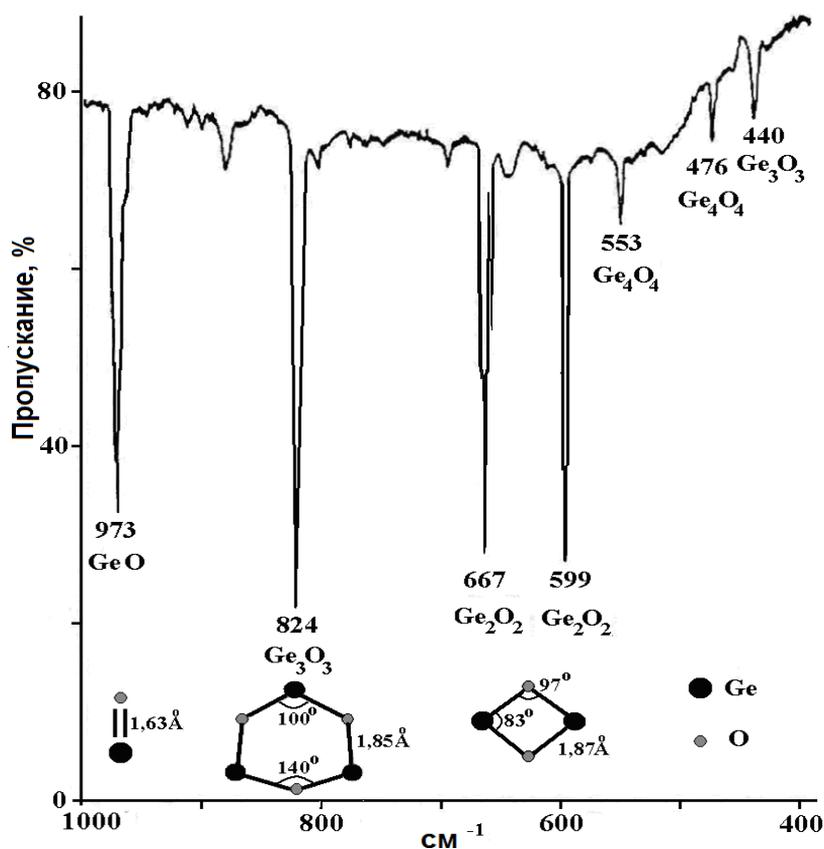


Рис. 1.6 ИК-спектр пропускания молекул  $\text{GeO}(\text{газ})$  (мономеров, димеров, тримеров, тетрамеров), внедренных в матрицу замороженного  $\text{N}_2$  при  $T = 15 \text{ K}$  [32]

В спектре были обнаружены следующие полосы поглощения:  $973.4 \text{ см}^{-1}$  для молекулы  $\text{GeO}$ ;  $667 \text{ см}^{-1}$ ,  $599 \text{ см}^{-1}$  для молекул  $\text{Ge}_2\text{O}_2$ ;  $824$  и  $440 \text{ см}^{-1}$  для молекул  $\text{Ge}_3\text{O}_3$ . Полосы вблизи  $476$  и  $553 \text{ см}^{-1}$  наблюдали впервые, и они были приписаны тетрамерным молекулам  $\text{Ge}_4\text{O}_4$ . Авторы предполагают, что за счёт меньшей концентрации азота в матрице возникает диффузия мономера и тримера, которые объединяются в тетрамер:  $\text{GeO} + \text{Ge}_3\text{O}_3 = \text{Ge}_4\text{O}_4$ . Очень важно, что в ИК-спектре отсутствует полосы поглощения вблизи  $770 \text{ см}^{-1}$  и  $820 \text{ см}^{-1}$ ,

которые характерны для валентных колебаний решётки GeO(тв). Это означает, что газообразный монооксид германия (GeO(газ)) и твёрдый монооксид германия (GeO(тв)) имеют различный тип связей и структуру атомных орбиталей. Стоит отметить, что конденсация молекул газа GeO в твердой матрице замороженного N<sub>2</sub> (T = 15K) происходила подобно конденсации молекул при образовании плёнки твёрдого GeO. Отличием в условиях конденсации паров GeO для этих случаев было то, что при образовании плёнки GeO адсорбированные молекулы GeO(газ) тесно контактировали друг с другом, а при адсорбции на поверхности N<sub>2</sub> такие контакты были крайне редки.

#### 1.1.4 Диоксид германия

Диоксид германия (GeO<sub>2</sub>) может существовать в двух кристаллических модификациях: гексагональной типа α-кварца и тетрагональной типа рутила [6]. Температура перехода GeO<sub>2</sub> из гексагональной фазы в тетрагональную составляет 1033 °C [34]. При быстром охлаждении расплава GeO<sub>2</sub> можно получить гомогенный аморфный диоксид германия, схожий со стеклообразным кварцем. Переход слоя аморфного GeO<sub>2</sub> в кристаллическую гексагональную модификацию происходит путём нагрева при температуре 650–750 °C в течение 10–15 минут [28, 29]. Аморфная и гексагональная модификация GeO<sub>2</sub> быстро растворяются в воде с образованием слабой метагерманиевой кислоты (GeO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>), тогда как тетрагональную модификацию GeO<sub>2</sub> можно считать не растворимой в воде [34]. Согласно литературным данным [35, 36] ширина запрещённой зоны для гексагональной фазы GeO<sub>2</sub> составляет 5.6 эВ, для тетрагональной фазы – 4.7 эВ, а оптическая щель стеклообразного GeO<sub>2</sub> имеет величину 5.5 эВ.

Типичный спектр ИК-пропускания для плёнки GeO<sub>2</sub>, выращенной путём термического окисления пластины Ge при T = 620 °C в течение 1 часа, представлен на рис. 1.7 [29]. В спектре 1 присутствуют полосы поглощения света, связанные с деформационными (560 см<sup>-1</sup>) и валентными (870 см<sup>-1</sup>) колебаниями решётки аморфного GeO<sub>2</sub>. После отжига плёнки GeO<sub>2</sub> при 700 °C в ИК-спектре появляются пики, характерные для гексагональной фазы GeO<sub>2</sub>: 520, 550, 580, 860, 960 см<sup>-1</sup> (рис. 1.7, спектр 2). ИК-спектр тетрагональной фазы GeO<sub>2</sub> характеризуется колебаниями при 407, 606, 709 и 945 см<sup>-1</sup> [6].

Типичный спектр комбинационного рассеяния света в стеклообразном GeO<sub>2</sub> представлен на рис. 1.8 а. Основная полоса рассеяния вблизи 420 см<sup>-1</sup> связана с симметричными валентными колебаниями мостикового кислорода в шестизвенном кольце из тетраэдров GeO<sub>4</sub> [37]. В спектрах КРС диоксида германия гексагональной и тетрагональной модификации основные полосы находятся вблизи 444 и 701 см<sup>-1</sup>, соответственно (рис. 1.8 б).

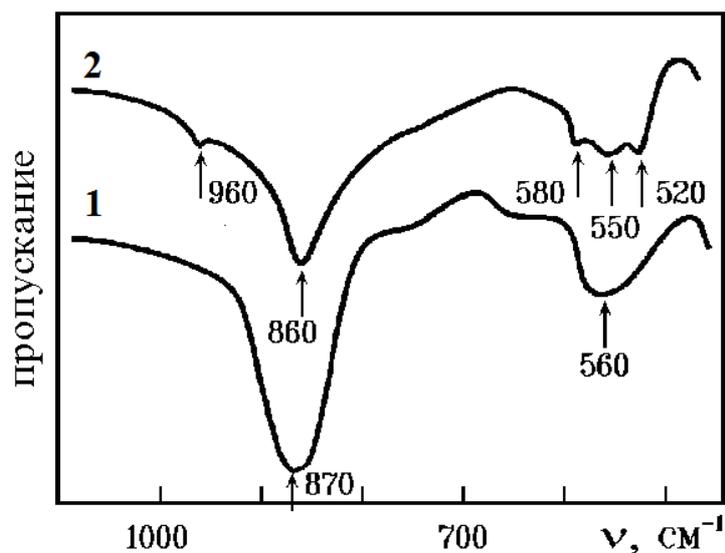


Рис. 1.7 Изменения в ИК-спектре пропускания плёнки аморфного  $\text{GeO}_2$  на Ge подложке при его кристаллизации: 1 – до отжига; 2 – отжиг 700 °С, 6 мин. в атмосфере Ar [29]

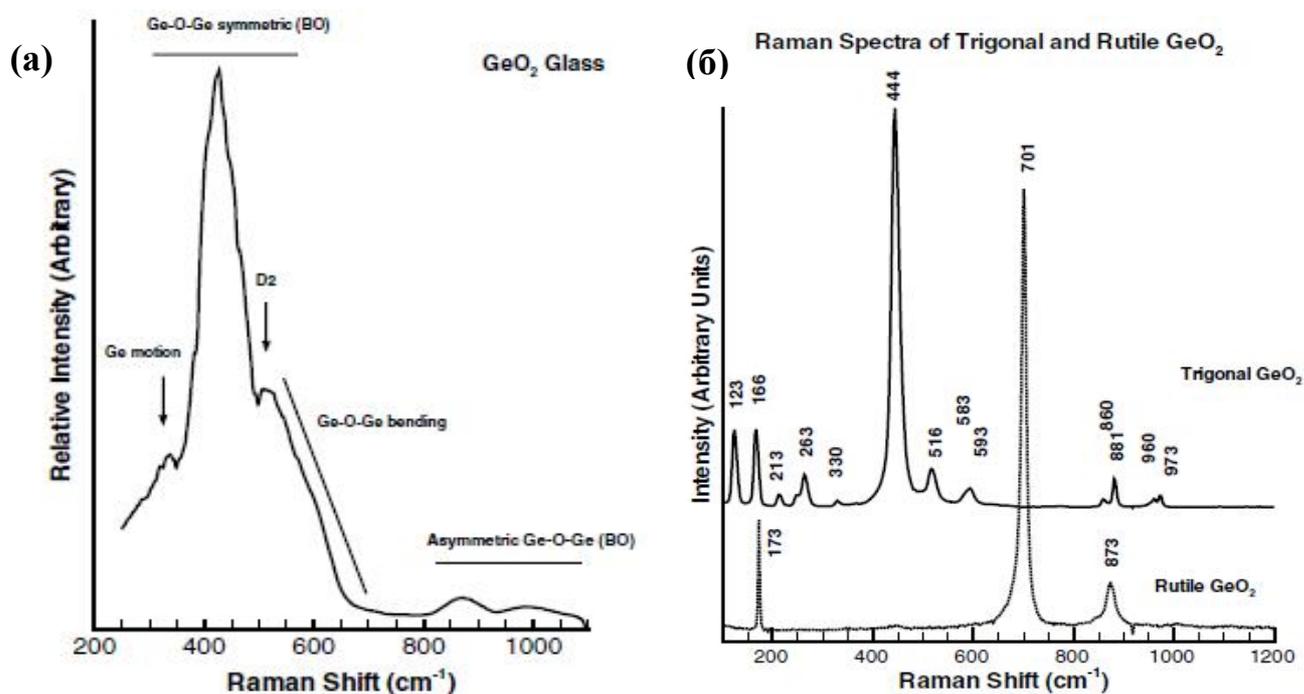


Рис. 1.8 Спектры КРС неполяризованного света для: *a* – объёмного стекла  $\text{GeO}_2$ ; *б* – гексагональной и тетрагональной модификации  $\text{GeO}_2$  [37]

$\text{GeO}_2$  является перспективным материалом для создания элементов оптических и оптоэлектронных устройств (широкоугольные объективы, оптоволокно, градиентные планарные волноводы и т.д.), т.к. имеет больший показатель преломления, чем у  $\text{SiO}_2$ , обладает высокой фоточувствительностью и большим сечением комбинационного рассеяния света [38]. Еще одним важным аспектом является то, что для аморфной и гексагональной фазы  $\text{GeO}_2$  характерны сигналы люминесценции в жёлто-зелёной области спектра с максимумом вблизи 550 нм при температуре жидкого азота. В спектре люминесценции стекла  $\text{GeO}_2$  в форме рутила наблюдается еще одна полоса при 400 нм (фиолетовое свечение). Авторы предполагают, что свечение связано с различными дефектами в стекле [39]. Стоит отметить, что в наноструктурированном виде (проволоки, пузыри, стержни) гексагональный  $\text{GeO}_2$  демонстрирует люминесценцию в голубой области спектра уже при комнатной температуре [40].

Ряд исследователей предлагают применять аморфный диоксид германия для создания “transient electronics” – временной, растворимой электроники. Было установлено, что плотность поверхностных состояний на границе раздела  $\text{GeO}_2/\text{Ge}$  в МДП-структурах, сформированных путём термического окисления  $\text{Ge}$  подложки при пониженной температуре, составляет всего  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$  [41, 42]. Предполагается создавать КМОП-транзисторы на  $\text{Ge}$  подложке, где в качестве нижнего слоя многокомпонентного подзатворного диэлектрика применять ультратонкий слой  $\text{GeO}_2$ . После выхода подобных КМОП-транзисторов из строя, можно растворить слой  $\text{GeO}_2$  в воде, чтобы удалить функциональную часть транзисторов, а затем повторно использовать дорогостоящую подложку германия для формирования новых транзисторов [43]. Пленки  $\text{GeO}_2$  или  $\text{GeO}_x$  также являются перспективными для создания резистивной памяти (мемристоров) благодаря высокой плотности дефектов (ловушек) и небольшой энергии образования  $\text{Ge-O}$  связей [2].

## 1.2 Альтернативные виды нанолитографии

Как известно, процесс миниатюризации транзисторов на интегральных микросхемах способствует повышению быстродействия, снижению энергопотребления и стоимости изготавливаемых из них процессоров. Однако если характерные размеры элементов транзистора (длины канала, толщины подзатворного диэлектрика) становятся соизмеримы с длиной волны де Бройля, возникают некоторые физические ограничения на его функционирование (короткоканальные эффекты, рост туннельного тока затвора). Чтобы не допустить замедления темпов роста быстродействия интегральных микросхем, ведущие полупроводниковые компании и научные центры интенсивно разрабатывают следующие

поколения элементов электронных приборов, которые, как ожидается, будут опираться на принципиально новые конструктивные решения, материалы и технологии [44].

Одним из главных этапов производства ИМС является литография. Литография — это процесс проектирования изображения шаблона на подложку. Формирование структур нанометрового масштаба называется нанолитографией. Процесс литографии обычно включает следующие операции. На поверхность подложки наносится резист (чувствительный к излучению материал) и засвечивается через маску (шаблон) фотонами, электронами или ионами. В результате, свойства резиста меняются. Принято разделять резисты на *позитивные* и *негативные*. Под действием облучения растворимость *позитивных* резистов увеличивается, а *негативных* — уменьшается (рис. 1.9). После селективного травления участков резиста, на подложке образуется рельефное изображение. Далее проводится следующая требуемая операция (травление, нанесение металла, окисление), а затем резист удаляют.

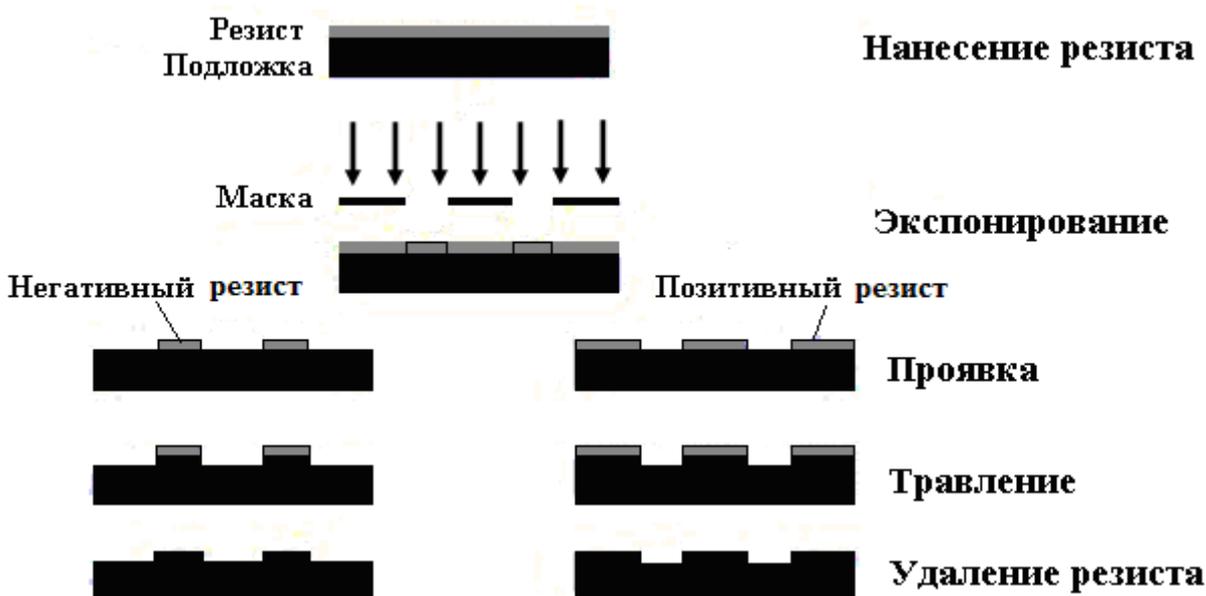


Рис. 1.9 Схема процесса литографии

На сегодняшний день стандартная технология производства кремниевых интегральных микросхем использует оптическую литографию (проекторную фотолитографию). В данном виде фотолитографии изображение проектируется на подложку с помощью фотонов, проходящих через маску (шаблон) и систему линз (рис. 1.10).

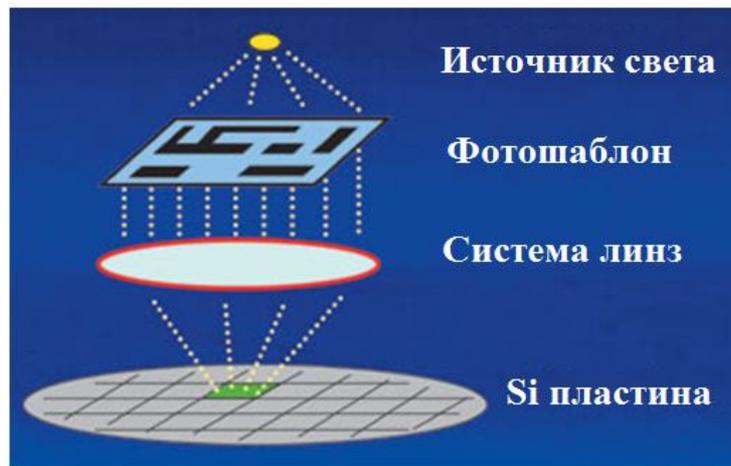


Рис. 1.10 Схема процесса экспонирования в фотолитографии

Предельное разрешение литографии ( $R$ ) определяется длиной волны экспонирующего лазера ( $\lambda$ ) и значением числовой апертуры проекционного объектива ( $NA$ ) [45]:

$$R = k \times \lambda / NA, \quad (1.1)$$

где  $k$  – параметр, отражающий качество оптической системы (обычно,  $0.4 < k < 0.8$ ). Чтобы увеличить разрешающую способность, необходимо уменьшать ключевой параметр – длину волны излучения  $\lambda$ , а также параметр  $k$  или увеличивать числовую апертуру  $NA$ . Значение параметра  $k$  может быть снижено за счёт вариаций в конструкции оптической системы.

Сегодня при производстве ИМС для экспонирования фоторезистивных слоёв используется монохроматическое излучение в области глубокого ультрафиолета (193 нм, ArF эксимерный лазер). Ключевую роль здесь играет технология усовершенствованных литографических масок, поскольку длина волны как минимум в 12 раз больше получаемого элемента на пластине, и влияют эффекты дифракции света на краях масок (подсвечивание и размытие краев экспонируемого рисунка). Существуют технологии, позволяющие уменьшить искажения и изготовить ИМС с меньшими проектными нормами [45]:

- фазосдвигающие фотошаблоны позволяют управлять фазой излучения и за счёт интерференции улучшать его разрешение на фоторезистивном слое;
- фотошаблоны с оптической коррекцией эффекта близости рисунка (сложная форма фотошаблона исправляет влияние дифракции света на краях рисунка).

Применение новых материалов и технологий – диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью (high-k) на основе диоксида гафния для изоляции затвора КМОП-транзисторов, металлического затвора, напряженного Si в области канала – также сыграло немалую роль в уменьшении проектных норм [46]. В 2009 году произошел переход на иммерсионную литографию – способ повышения разрешающей способности за счёт

заполнения воздушного промежутка между последней линзой и плёнкой фоторезиста жидкостью с показателем преломления более 1 [45]. Данный прием при длине волны засвечивающих фотонов 193 нм позволил мировым лидерам микроиндустрии изготавливать чипы по технологическому процессу 14 нм с транзисторами FinFET (транзистор с вертикальным затвором). Так в конце 2014 году Samsung стала выпускать процессоры для своих фирменных телефонов по нормам 14 нм, а с апреля 2015 Intel начала продажи 14-нм процессоров Celeron. Летом 2015 года компания IBM создала первую в мире микросхему по проектным нормам 7 нм [47]. Это стало возможным благодаря совместным усилиям компании Globalfoundries, Samsung и института SUNY Poly CNSE, а также инвестициям в размере 3 миллиардов долларов! При разработке данной технологии применяли литографию с экспонирующим излучением в жестком ультрафиолетовом диапазоне  $\lambda = 13.5$  нм (EUV – Extreme UltraViolet) и МДП-транзисторы SiGe. В первой половине 2019 года Тайваньская компания TSMC (*Taiwan Semiconductor Manufacturing Company*) сообщила о выпуске первых чипов по техпроцессу 5 нм, что позволило повысить плотность упаковки электронных компонентов в 1.8 раз и увеличить тактовую частоту процессора на 15%. В 2022 году компания Samsung намерена начать производство чипов по нормам 3 нм с использованием технологии полевого транзистора с кольцевым затвором (GAAFET – Gate-All-Around Field-Effect Transistors) и литографии в жестком ультрафиолете [48].

Таким образом, для продления закона Мура производители кремниевых чипов планируют перейти на оптическую литографию в жестком ультрафиолете ( $\lambda = 13.5$  нм). Но здесь существует ряд проблем: трудно создать мощный источник излучения; световые волны поглощаются воздухом и фокусирующими линзами; стоимость оборудования высока. В связи с этим активно разрабатываются альтернативные методы литографии: электронная, ионная, рентгеновская, импринт-литография.

В *рентгеновской литографии* для экспонирования резиста используют мягкое рентгеновское излучение в диапазоне длин волн 0.4 – 5 нм. Применение коротковолнового рентгеновского излучения уменьшает дифракцию, радиационные повреждения и позволяет создавать структуры с высоким разрешением (до 10 нм). Однако для фокусировки таких длин волн не существует ни зеркал, ни линз, поэтому экспонирование выполняется бесконтактно с масштабом рисунка на шаблоне 1:1. Таким образом, сложность изготовления рентгеношаблонов, а также высокая стоимость оборудования не позволяют массово применять рентгеновскую литографию [49].

*Электронно-лучевая литография* – это метод литографии, в котором пучок электронов последовательно экспонирует резист. Фокусировка электронного пучка

происходит за счёт электростатических и магнитных линз. Данным методом можно получать структуры с разрешением 3 нм, однако требуется наличие высокого вакуума, что делает его дорогостоящим [50, 51]. Ещё одна проблема электронной литографии – это «эффект близости»: неупругое рассеяние электронного пучка в резисте генерирует вторичные электроны. В результате электронный пучок уширяется, что приводит к размытию засвечиваемых областей резиста.

*Ионно-лучевая литография (ИЛЛ)* основана на использовании в качестве модифицирующих частиц протоны или ионы гелия. Главным достоинством ионных пучков по сравнению с электронными пучками является малое обратное рассеяние и, следовательно, минимальный эффект близости, что позволяет получить более высокое разрешение в литографическом процессе. Сфокусированные ионные пучки используются для экспонирования по резисту, а также могут применяться для непосредственной модификации поверхности подложки. Ионный пучок создаёт дефекты и изменяет скорость растворимости материалов в несколько раз. Ионно-лучевые системы литографии обеспечивают разрешение до 10 нм [51, 52]. В настоящее время ИЛЛ не получила широкого распространения из-за сложности создания источников ионов и фокусировки ионных пучков, а также формирования шаблонов, устойчивых к их воздействию.

Необычный и весьма перспективный вид литографии – *наноимпринтная литография*. Она основана на применении жёсткого штампа из кварца с нанорельефом, который под высоким давлением впечатывается в нагретый полимерный резист (термоконтактная литография). После остывания образца давление прекращается, и на поверхности полимера формируется точная реплика штампа. Также возможно отверждение полимерного резиста при засветке УФ-излучением через прозрачный штамп при комнатной температуре. Этот метод отличается высокой производительностью, простотой, а также возможностью создавать структуры с рекордным разрешением единицы нанометров. Главные ограничения метода – это высокая стоимость изготовления штампов, однако, они могут использоваться многократно и их износ невелик [53].

Формирование структур из отдельных молекул или атомов описанными выше методами нанолитографии невозможно. Данная задача под силу сканирующей зондовой литографии (СЗЛ).

### 1.2.1 Методы модификации поверхности с помощью сканирующей зондовой микроскопии

Изобретенный в 1981 г. Г. Биннигом и Х. Рорером сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) [54] стал первым в семействе сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) и открыл новые перспективы для исследования поверхности проводящих материалов с атомарным разрешением. Принцип работы СТМ основан на изменении величины туннельного тока при взаимодействии острозаточенного металлического зонда с проводящей поверхностью. В 1986 г. появился атомно-силовой микроскоп (АСМ), который позволил исследовать топографию поверхности различных материалов: полупроводников, металлов, полимеров, керамики, биологических молекул. Принцип работы АСМ основан на силовом взаимодействии острозаточенного зонда с поверхностью (подробное о работе АСМ будет описано в главе 2). Уникальной особенностью СЗМ является возможность его переключения из измерительного режима в режим литографии (путём подачи повышенного потенциала на зонд) и создания наноструктур на поверхности образца (зондовая нанолитография). Неволин [55] приводит данные о том, что при подаче напряжения 5 В и расстоянии 0.5 нм между зондом сканирующего туннельного микроскопа и подложкой возможно протекание сверхплотного электрического тока  $\sim 10^8$  А/см<sup>2</sup>. Пучок электронов с зонда (радиус кривизны до 20 нм) может вызвать локальный разогрев подложки и модифицировать её. Сильное электрическое поле ( $\sim 10^8$  В/см), которое возникает при подаче на зонд АСМ с (радиусом кривизны 10 нм) напряжения величиной 10 В [4], может приводить к перемещению отдельных атомов в поле.

Можно выделить несколько видов зондовой литографии:

#### 1) Силовая литография

Механическое воздействие зондом АСМ может приводить к формированию углублений на образце. Это происходит при достаточно большой прижимной силе зонда к поверхности и твёрдости зонда. В результате, если превышен порог пластической деформации образца, зонд продавливает поверхность. Так, например, в работе [56] углубления до 2 нм были сформированы при приложении силы от 2 до 5 мкН на зонд АСМ в течение 100 мс. Средняя ширина линий варьировалась от 20 до 200 нм в зависимости от прижимной силы зонда.

#### 2) СТМ литография (*bias-induced scanning probe lithography*)

Как было описано выше, при приближении острозаточенного зонда СЗМ достаточно близко к проводящему образцу возможно возникновение экстремального электрического

поля ( $\sim 10^8$  В/см) в зазоре, что может вызывать десорбцию атомов с поверхности подложки или зонда (в зависимости от полярности приложенного напряжения). В работе [57] на воздухе на подложке Au были сформированы кластеры золота диаметром  $\sim 10$ -20 нм и высотой  $\sim 2$ -3 нм за счёт эмиссии атомов с конца острия Au-зонда при приложении к образцу напряжения +3.6 В в течение 600 нс. В работе [58] Шкляев и Ичикава описывают процесс непрерывного переноса атомов Si и Ge при направленной поверхностной диффузии под действием электрического поля СТМ в условиях испарения поверхностных атомов полем. В результате формировались островки и линии германия и кремния нанометровых размеров. В другом варианте этот вид литографии был использован для локальной засветки электронного резиста. МакКорд и Пиз [59] смогли сформировать линии шириной 20 нм из  $\text{CaF}_2$  на Si подложке в вакууме, используя зонд СТМ как источник низкоэнергетичных электронов ( $< 100$  эВ). При приложении на зонд СТМ потенциала величиной 60 В и токе 1 нА локальное облучение электронным пучком вызывало диссоциацию  $\text{CaF}_2$ . В результате, фтор выделялся в виде газа, а кальций окислялся и растворялся в воде. Пак [60], используя силосан как позитивный резист, сканировал по нему зондом АСМ с напряжением -70 В. В результате, проэкспонированные с помощью АСМ участки травились в 20 раз быстрее, чем непроэкспонированные, и были сформированы линии шириной 200 нм, расстояние между которыми составляло 40 нм.

### 3) Dip-реп нанолитография

Dip-реп нанолитография (нанолитография глубокого пера) – технология создания изображения в нанометровом диапазоне с помощью острия зонда АСМ из нитрида кремния, покрытого специальными «чернилами». Вещество «чернил» наносится на зонд путём осаждения из пара или погружением в раствор с последующей сушкой. В результате конденсации влаги из окружающего воздуха в контактной области между острием и подложкой образуется капля воды. Молекулы «чернил» растекаются по поверхности капли и по мере её продвижения вместе с острием осаждаются на твердой подложке. В роли чернил могут выступать алкантиолы, силаны, протеины, пептиды, гидрогели и т.д. Так с помощью данной технологии из молекул октадекантиола были сформированы линии шириной 30 нм на поверхности золота [61]. Метод медленный, но эффективный для создания наноструктур и приложений в биотехнологии.

#### 4) АСМ локальная анодно-окислительная литография

Данный метод позволяет локально изменять рельеф и электрофизические свойства поверхности образца. Проводящая игла АСМ может быть использована для локального окисления поверхности полупроводников (Si [62], GaAs [56], InGaAs [63]) и металлов (Ti [64], Ta [65], Al [66]). В работах [67, 68] было показано, что не только проводящие материалы, но и тонкие диэлектрические плёнки ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ) на проводящей подложке также можно локально окислять с помощью АСМ и формировать наноструктуры (точки, проволоки) из  $\text{SiO}_2$ . Для проведения локального анодного окисления с помощью АСМ в зазоре между зондом и поверхностью образца необходимо наличие водного мениска (источника кислородсодержащих ионов) и сильного электрического поля, которое генерирует кислородсодержащие ионы и поставляет на окисляемую поверхность. В атмосферных условиях при приближении зонда достаточно близко к образцу за счёт капиллярного эффекта образуется водная перемычка (мениск) из адсорбированной на поверхности воды. Если на зонд АСМ (катод) приложить отрицательный потенциал относительно образца (анода), то в водном мениске возникает электрохимическая реакция, и под зондом начинает формироваться оксид [69]. Сформированный оксид может служить маской для дальнейшего травления поверхности, как это было сделано в работе [70] при создании микро- и нанотрубок на основе эпитаксиальных напряженных тонких слоёв GaAs/InGaAs. Щегловым и др. [56] была разработана технология наноструктурирования полупроводников TINE & MEMO (Tip Induced NanoElectro and MEchanical MOdification). Данная технология основана на одновременном локальном анодном окислении и механической модификации приповерхностного слоя полупроводника проводящим зондом АСМ при приложении повышенного потенциала (7–40 В). Таким образом, были получены оксидные линии на подложке арсенида галлия высотой более 30 нм и увеличена глубина модификации до 100 нм.

Применение сканирующей зондовой литографии давно вышло за рамки лабораторных экспериментов. Высокая точность позиционирования иглы СЗМ (до 10 нм) позволяет адресно модифицировать заданную область и формировать контакты к наноструктурам, добавлять недостающие элементы. Преимуществами сканирующей зондовой литографии являются относительная простота (отсутствие масок, резистов), дешевизна оборудования, создание элементов с нанометровым пространственным разрешением и возможность их одновременной визуализации и контроля. СТМ-литография даёт возможность манипулировать отдельными молекулами или атомами. Однако, для этого необходим сверхвысокий вакуум ( $10^{-9}$  Торр) и низкие температуры, чтобы исключить загрязнения и

миграцию атомов по поверхности. Еще одним недостатком зондовой литографии является низкая скорость сканирования, а значит низкая производительность формирования литографического рисунка. Данная проблема может быть решена, если использовать для литографии линейки и матрицы зондов АСМ (рис. 1.11) [71, 72].

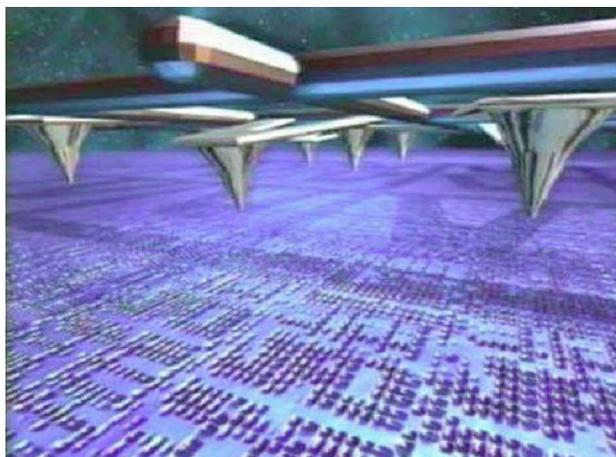


Рис. 1.11 3D симуляция “многоножки” (массив АСМ-зондов) от IBM [71].

### 1.2.2 Лазер как уникальный инструмент для модификации различных материалов

В настоящее время лазеры широко применяются в промышленности, а также в микро- и нанoeлектронике для резки, сверления, сварки, отжига, модификации поверхности [73]. Для микро- и нанолитографических приложений лазеры весьма перспективны и обладают рядом преимуществ, т.к. осуществляют бесконтактное воздействие на материалы без использования шаблонов (“прямая лазерная литография”, “direct laser lithography”). Лазерами можно манипулировать в вакууме, на воздухе, в жидкости. Лазерные установки надежны и весьма доступны по цене [74]. Для того чтобы реализовать лазерную литографию с высокой скоростью и точностью, очень важно подобрать выходную мощность лазерного источника, нужную длину волны, плотность энергии в импульсе, длительность и частоту импульсов, профиль и диаметр фокусируемого лазерного луча. При взаимодействии лазерного излучения с материалом (плёнки, подложки) возникают два процесса: *фототермический* и *фотохимический* [75]. Фототермический процесс заключается в том, что электроны облучаемого материала поглощают энергию фотонов лазерного излучения, сталкиваются и разогревают решетку материала в течение нескольких пикосекунд. Локальная зона на поверхности материала, в которой происходит разогрев, называется *зоной термического влияния (теплового воздействия)* (рис. 1.12). Если температура в зоне термического влияния превышает температуру плавления или испарения материала, то происходят фазовые

переходы твёрдого вещества в жидкость или газ, а также может возникнуть плазма. Зона термического воздействия является ключевым параметром, который зависит от коэффициента поглощения, теплопроводности материала и длительности лазерных импульсов. Однако достаточно трудно сфокусировать лазерный луч до размера менее 100 нм и уменьшить размеры зоны термического влияния.

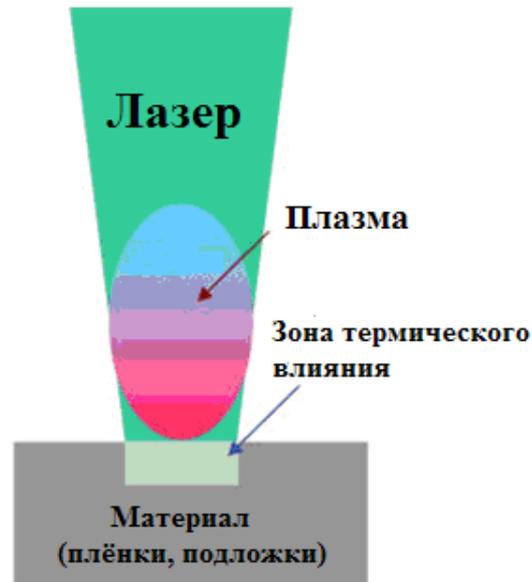


Рис. 1.12 Динамика взаимодействия лазерного излучения с материалом (плёнки, подложки) [74]

В работе [76] при облучении благородных металлов и диэлектриков ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ) остро сфокусированным импульсным фемтосекундным лазером ( $\lambda = 800$  нм и  $\lambda = 400$  нм) удалось получить достаточно большие плотности мощности излучения, что позволило напрямую структурировать эти материалы. Так на поверхности плёнки золота ( $d = 60$  нм) был сформирован массив из полых капель с наностолбиками (рис. 1.13). Облучение импульсным лазером вызывает расплав металла в ультрамаленькой области, однако механизм роста таких структур пока не понятен. Также авторами были получены ямы в различных диэлектриках (рис. 1.14). За счёт эффекта многофотонного поглощения авторам удалось преодолеть дифракционный предел оптической системы, однако наилучшее разрешение полученных структур пока лежит в диапазоне 100–200 нм. Что такое многофотонное поглощение? В оптически прозрачных средах (диэлектриках) интенсивное излучение может поглощаться гораздо сильнее, чем слабое. При больших плотностях мощности излучения электроны в валентной зоне могут одновременно поглощать два или несколько фотонов, сумма энергий которых равна энергии перехода, и переходить из

валентной зоны в зону проводимости. Далее свободные электроны разогреваются излучением и сталкиваются с электронами из валентной зоны, возбуждают их, что приводит к лавинной фотоионизации. Плотность электронов достигает некоторого критического значения, после чего электронный газ передаёт энергию кристаллической решётке, и происходит пробой материала (абляция). Многофотонное поглощение наблюдается при достаточно высоких интенсивностях падающего излучения, достижимых лишь с помощью лазеров.

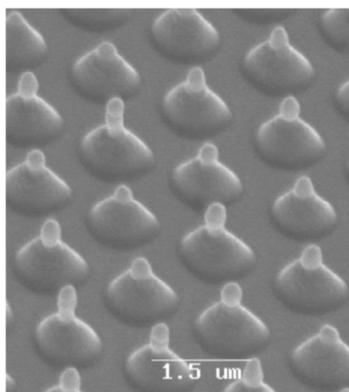


Рис. 1.13 СЭМ-изображение массива капель с наностолбиками, полученных в плёнке золота ( $d = 60$  нм) на стекле за счёт облучения фемтосекундными импульсами лазера [76]

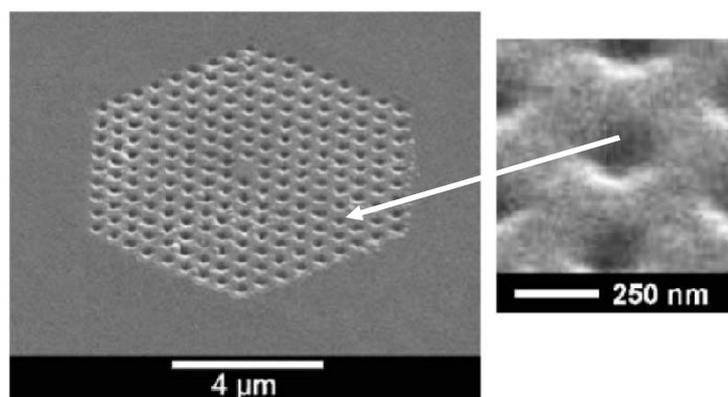


Рис. 1.14 СЭМ-изображение периодической структуры из ямок в сапфире, полученных за счёт абляции с помощью импульсов фемтосекундного лазера [76]

В полимерных материалах лазерное облучение инициирует фотохимический процесс, который заключается в разрыве химических связей. С его помощью можно получать наноструктуры с разрешением менее 100 нм, используя полимеры в качестве фоторезиста. После облучения эксимерным лазером полимер стравливают и переносят изображение на подложку [77].

Лазерная нанолитография активно развивается, и предлагаются все новые способы по преодолению ограничений её разрешающей способности. С помощью комбинации ближнепольной сканирующей оптической микроскопии и фемтосекундного лазера ( $\lambda = 260$  нм) Корте и др. удалось за счёт наноабляции сформировать канавки (200 нм ширина/100 нм глубина) в плёнке хрома толщиной 100 нм [78]. Лазерный луч пропускали через оптоволоконный зонд (рис. 1.15), причем зонд работал в области ближнего поля, а диаметр его апертуры (100 нм) и расстояние зонд-образец (50 нм) были значительно меньше, чем длина волны лазера. Используя данный метод, можно получать разрешение структур  $\leq 50$  нм. В работе [79] фоторезист, чувствительный к излучению в области 300–440 нм, облучали фемтосекундным лазером ( $\lambda = 400$  нм/100 фс) через оптоволоконный зонд ближнепольного оптического микроскопа с диаметром апертуры зонда 50 нм. При небольшой входной мощности лазера (0.01 мВт) и скорости сканирования зондом 8 мкм/с после проявки резиста удалось получить линии шириной 20 нм и глубиной 2 нм, что соответствует разрешению  $\sim \lambda/20$  и в 2 раза меньше диаметра апертуры оптоволоконного зонда.

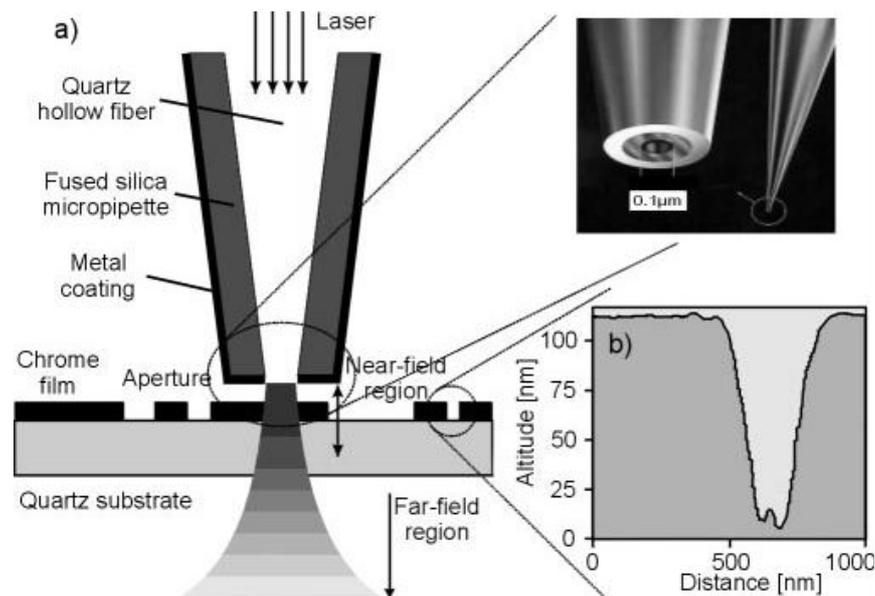


Рис. 1.15 *a* – схема комбинации лазера и ближнепольной оптической микроскопии для наноструктурирования поверхностей материалов; *b* – АСМ-изображение профиля канавки в плёнке хрома [78]

Существует другой подход по преодолению дифракционного предела в лазерной литографии. Он базируется на применении линз из прозрачных частиц, полученных за счёт эффектов самоорганизации. Ли и др. [80], разместив сферические кварцевые частицы диаметром 500 нм на Si подложке, засвечивали образец KrF эксимерным лазером с длиной

волны 248 нм. В результате происходило резкое увеличение интенсивности лазерного излучения вблизи контакта линза/образец и разрушение Si подложки. Бугорки диаметром 100 нм формировались на Si подложке, при этом сами кварцевые частицы удалялись после лазерной засветки. В работе [81] полистироловые частицы ( $d = 140$  нм), находящиеся на Si подложке с Al плёнкой, облучали одним импульсом KrF лазера ( $\lambda = 248$  нм). Выбирая плотность энергии лазера чуть ниже порога абляции ( $300$  мДж/см<sup>2</sup>), авторам удалось получить в тонкой плёнке Al (35 нм) наноямы диаметром 30 нм и глубиной 3 нм. Обара и др. [82] облучал фемтосекундным лазером частицы золота диаметром 200 нм, осажденные на Si подложку. В результате в кремнии были получены наноямки размером 43 нм, а также 25 нм, если размер частиц золота составлял 40 нм. Данный вид литографии позволяет получать разрешение структур менее 100 нм, но существуют проблемы с равномерным нанесением таких линз на поверхность образца. Также после облучения всего лишь одним импульсом данные линзы удаляются с поверхности, и дальнейшее проведение её модификации становится невозможным. С помощью данного метода нельзя получить глубокие ямы и канавки.

Другой вид лазерной нанолитографии – *лазерная термическая литография* является перспективной для создания оптической памяти, солнечных элементов, LED дисплеев. В ней применяют неорганические резисты и лазерное излучение как источник нагрева. В качестве неорганических резистов используют оксиды или материалы, которые меняют свой фазовый состав при нагреве. Суть технологии заключается в том, что после облучения лазером скорость травления экспонированных и неэкспонированных участков становится различной. Миура и др. [83] использовал в качестве резиста плёнку ZnS/SiO<sub>2</sub>, которую локально засвечивал 405 нм импульсным лазером. После засветки неэкспонированные участки резиста удалялись в травителе, и на подложке оставался массив точек диаметром 90 нм, высотой 45 нм и линий шириной 100 нм. В работе [84] тонкую плёнку кристаллического поликарбоната (30 нм) локально облучали лазером с длиной волны 405 нм. В местах засветки поликарбонат становился аморфным, а кристаллические области затем селективно удаляли с помощью раствора щелочи, в то время как аморфные участки оставались на подложке. В результате, удалось сформировать массив точек размером 40 нм, а также линии шириной 50 нм. Авторы утверждают, что с помощью лазерной термической литографии с использованием неорганических резистов, которые изменяют свой фазовый состав, можно получить разрешение структур 15 нм.

*Лазерная интерференционная нанолитография* – безмасковая, бесконтактная нанолитография, которая позволяет на больших площадях за несколько минут создавать

массивы наноструктур (нанолинии, наноточки). Данная технология базируется на экспонировании резиста стоячей волной, возникающей при интерференции двух и более когерентных монохроматических пучков излучения. При интерференции двух лучей интерференционная картина представляет собой набор линий с периодом:  $d = \lambda / (2 \sin \theta)$ , где  $\lambda$  – длина волны лазерного излучения,  $\theta$  – половина угла, который образуется при пресечении падающих лучей (рис. 1.16). При экспозиции интерференционная картина переносится на фоторезист. Очевидно, что чем меньше длина волны  $\lambda$  и больше угол  $\theta$ , тем меньшее разрешение структур можно получить. На рис. 1.17 представлен массив линий шириной 100 нм в слое фоторезиста после травления, полученный при интерференции двух лучей 325 нм He-Cd лазера. При повороте облученного образца на  $90^\circ$  и повторной экспозиции можно получить периодический массив наноточек после удаления фоторезиста [74].

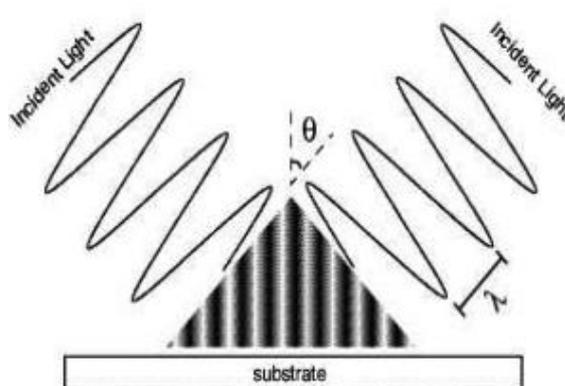


Рис. 1.16 Принцип двухлучевой интерференционной литографии [74]

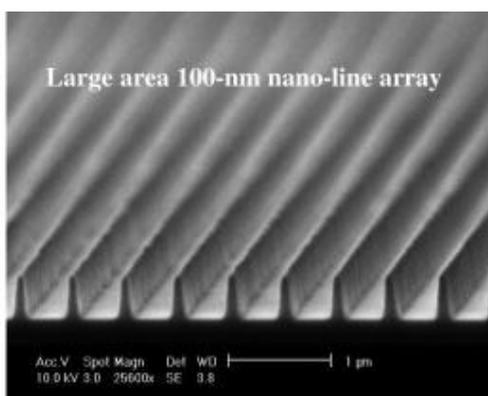


Рис. 1.17 СЭМ-изображение массива линий в слое резиста [74]

В работе [85] с помощью четырёхлучевой интерференционной лазерной литографии удалось получить матрицу наноскопических отверстий (диаметром менее 30 нм) в подложке из GaAs. Облучение XeCl эксимерным лазером ( $\lambda = 308$  нм, длительность импульса 20 нс)

под разными углами вызывало образование пузырей за счёт локального нагрева приповерхностной области GaAs, покрытой слоем SiO<sub>2</sub>. Затем слой SiO<sub>2</sub> селективно удаляли и проводили сухое травление подложки арсенида галлия в течение 20 секунд (рис. 1.18).

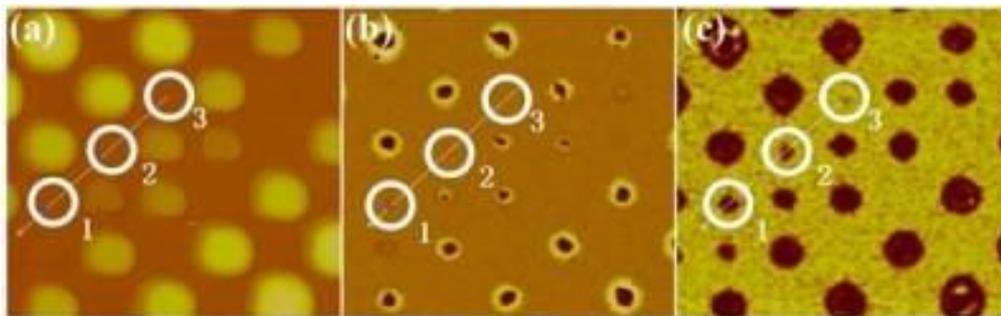


Рис. 1.18 АСМ изображения структур, изготовленных методом лазерной интерференционной литографии: *a* – выпуклости (пузыри) на образце SiO<sub>2</sub>/GaAs, в точках 1, 2, 3 рисунка нет; *b* – матрица отверстий, образовавшихся после удаления плёнки SiO<sub>2</sub>, в точках 1, 2, 3 рисунка нет; *c* – после сухого травления GaAs в течение 20 с в точках 1, 2, 3 есть отверстия [85]

Таким образом, в настоящее время лазерная литография активно развивается и даёт возможность получать структуры не только с микро-, но и с нанометровым разрешением. Лазерная литография обладает рядом преимуществ по сравнению с другими видами литографии: она бесконтактная, не требует применения шаблонов, реализуется на воздухе. Но, безусловно, в лазерной литографии существует и ряд проблем. Первая из них – это проблема преодоления дифракционного предела оптической системы и получения разрешения структур в десятки раз меньше, чем длина волны экспонирующего лазера. Ближнепольная микроскопия в комбинации с лазером или использование прозрачных самоформирующихся частиц в качестве линз, а также лазерная термическая литография могут быть применены при решении данной проблемы. Вторая проблема лазерной литографии – это скорость и производительность формирования наноструктур. Здесь на помощь может прийти лазерная интерференционная литография, которая на больших площадях за короткое время экспонирования позволяет создавать периодические наноструктуры. Параллельное многолучевое лазерное сканирование также поможет решить эту проблему.

## Заключение к главе 1

Миниатюризация электронных устройств требует поиска новых материалов и новых технологий для их создания. Германий и его оксиды являются перспективными материалами для наноэлектроники. Работы о структуре твёрдого монооксида германия немногочисленны и зачастую противоречивы. Также нет единых данных о его оптических свойствах.

Переход на оптическую литографию в жёстком ультрафиолете ( $\lambda = 13.5$  нм) при производстве кремниевых чипов для продления закона Мура пока не представляется возможным. В связи с этим активно разрабатываются альтернативные методы: зондовая литография и безмасковая лазерная литография. Благодаря метастабильности слои GeO обладают низкими порогами процессов модификации при внешних активирующих локальных воздействиях (термическое, электрическое, световое), что может найти применение в данных видах нанолитографии. Примечательно, что плёнки монооксида германия при распаде образуют композитную систему, состоящую из нанокластеров Ge в матрице GeO<sub>2</sub> (т.н. “квантовые точки в диэлектрике”). За последние несколько лет структуры с квантовыми точками стали применяться для производства солнечных батарей, светодиодов, сенсоров, дисплеев, биомаркеров для медицины. Однако исследователи ищут возможность замены токсичных полупроводниковых материалов из соединений тяжелых металлов (например, CdSe, InAs, InP и др.) на Si и Ge в устройствах массового потребления.

Таким образом, из анализа литературных данных можно сделать следующую постановку целей:

1. Установить условия формирования плёнок метастабильного GeO и закономерности изменения их оптических свойств вследствие структурных модификаций.

2. Разработать физические основы процессов для создания наноструктур на основе плёнок GeO с использованием зондовых и лазерных локальных воздействий.

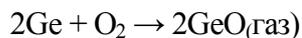
## ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ПЛЁНОК МОНООКСИДА ГЕРМАНИЯ И МЕТОДЫ ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Одной из главных задач диссертационной работы является получение тонких однородных слоёв (десятки нанометров) монооксида германия на твердотельных подложках. Как следует из литературного обзора, существует несколько способов получения твёрдого GeO: термической сублимацией в вакууме гранул GeO [14, 16, 17, 18]; магнетронным распылением германиевой мишени в газовой среде аргона и кислорода [21]; выращиванием аномально толстых гидратированных слоёв GeO<sub>x</sub> при хранении пластин германия на воздухе [25]; травлением Ge пластин в перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) или растворе NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O [22, 23, 24], восстановлением порошка GeO<sub>2</sub> [11], в пламени смеси газов H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar/ и прекурсора Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [26], испарением в вакууме порошка диоксида германия с помощью электронной пушки или лазерной абляцией [19, 20]. У каждого из этих способов есть свои недостатки: в одном случае сложно контролировать толщину плёнки GeO при её росте [25], в другом формируется монооксид германия не стехиометрического состава (GeO<sub>x</sub>) [19, 22, 23, 24, 25], либо синтезируется порошок GeO вместо плёнки [11, 12, 13, 26]. В данной главе будет рассмотрен метод получения тонких плёнок монооксида германия стехиометрического состава, а также описаны методики их исследования.

### 2.1 Формирование гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК> из газовой фазы в проточном реакторе

В диссертационной работе однородные по толщине плёнки аморфного монооксида германия GeO получали в две стадии. На первой стадии на пластинах из различных материалов (кремний, сапфир, кварц) формировали толстые (в сотни нм) гетерослои, состоящие из смеси Ge и GeO<sub>2</sub> с соотношением молей компонент Ge:GeO<sub>2</sub> = 1:1 (объёмная доля кристаллического Ge составляет ~32 %). Эти слои получали в процессе химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) пересыщенных паров GeO при пониженном давлении на установке для термического окисления и пиролиза (УТОП-5) (рис. 2.1 а). Данная установка оснащена цилиндрической печью с кварцевой трубкой (Ø ~42 мм). Платинородий-платиновая термopара, установленная в ростовой зоне кварцевой трубки, позволяет контролировать температуру с точностью ±2 °С. Герметичный загрузочный шлюз и форвакуумная линия позволяет откачивать реактор до ~2·10<sup>-2</sup>–4·10<sup>-2</sup> Торр. Реактор условно можно разделить на две температурные зоны А и Б (рис. 2.1 б, в). В зоне А располагали чистые Ge подложки вдоль потока инертного газа и нагревали её до температуры 620–650 °С. При непрерывной откачке воздуха из реактора до 1–0.1 Торр подавали газ гелий (He) марки “А” или “Б” с малым содержанием кислорода и паров воды (0.0006 % и 0.002% об., соответственно). Из-за

небольших парциальных давлений кислорода и паров воды при данной температуре начинается активное окисление Ge с образованием газообразного GeO, минуя формирование слоя GeO<sub>2</sub> [29, 86]:



Таким образом, весь кислород в реакционной зоне А связывается в летучий монооксид. Далее инертный газ, насыщенный парами GeO, поступает в зону Б реактора с равномерно понижающейся температурой ( $550\text{ }^\circ\text{C} > T > 200\text{ }^\circ\text{C}$ , рис. 2.1 в). Для плавного снижения температуры вдоль ростовой зоны на выходе реактора устанавливали дополнительный нагрев – обмотку из стальной проволоки, на которую подавался ток. По мере понижения температуры концентрация насыщающих паров монооксида германия в инертном газе снижается, и избыток паров GeO оседает на чистые пластины в виде твёрдой фазы – прозрачной плёнки GeO. В силу термодинамической неустойчивости при данных температурах монооксид германия частично или полностью (в зависимости от температуры подложки) распадается на Ge и GeO<sub>2</sub>. Из продуктов распада формируется стекловидная матрица GeO<sub>2</sub> с Ge наночастицами (аморфными или кристаллическими), кластеризующимися из отдельных мигрирующих атомов германия. Размеры нанокластеров Ge в матрице могут варьироваться от 3 до 10 нм, а их плотность в сечении слоя GeO<sub>2</sub> может достигать  $10^{10}$ – $10^{14}$  см<sup>-2</sup> (будет показано в § 3.1). Толщина гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК> изменяется клинообразно по площади подложки (рис. 2.2). Скорость осаждения гетерослоёв доходила до ~100 нм/мин при потоке газа ~2 л/мин.

Среди преимуществ данного метода синтеза гетеросистемы “квантовые точки в диэлектрике” можно отметить его производительность, безопасность для окружающей среды, низкую себестоимость. Действительно, для синтеза гетерослоёв используется простая печь с резистивным нагревателем, нетоксичный инертный газ (He) и пластины германия. Данный метод проще всех классических процессов ХОГФ, не говоря уже о плазмохимическом осаждении, магнетронном распылении, молекулярно-лучевой эпитаксии. Стоит отметить, что инертный газ на выходе из реактора оказывается очищенным от примесей O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [29]. Однако описанный метод не позволяет получать однородные по толщине и фазовому составу плёнки (будет показано в §3.1).

Если взять справочные данные по плотности аморфного GeO<sub>2</sub> ( $\rho = 3.64\text{ г/см}^3$ ) и кристаллического Ge ( $\rho = 5.32\text{ г/см}^3$ ), то нетрудно подсчитать их объёмные доли в компаунде GeO<sub>2</sub><Ge-НК> с мольным составом компонент 1:1. Из таблицы Менделеева получаем молярные массы компонентов:  $M(\text{GeO}_2) = 72.59 + 2 \cdot 16 = 104.6\text{ г/моль}$ ,  $M(\text{Ge}) = 72.6\text{ г/моль}$ .

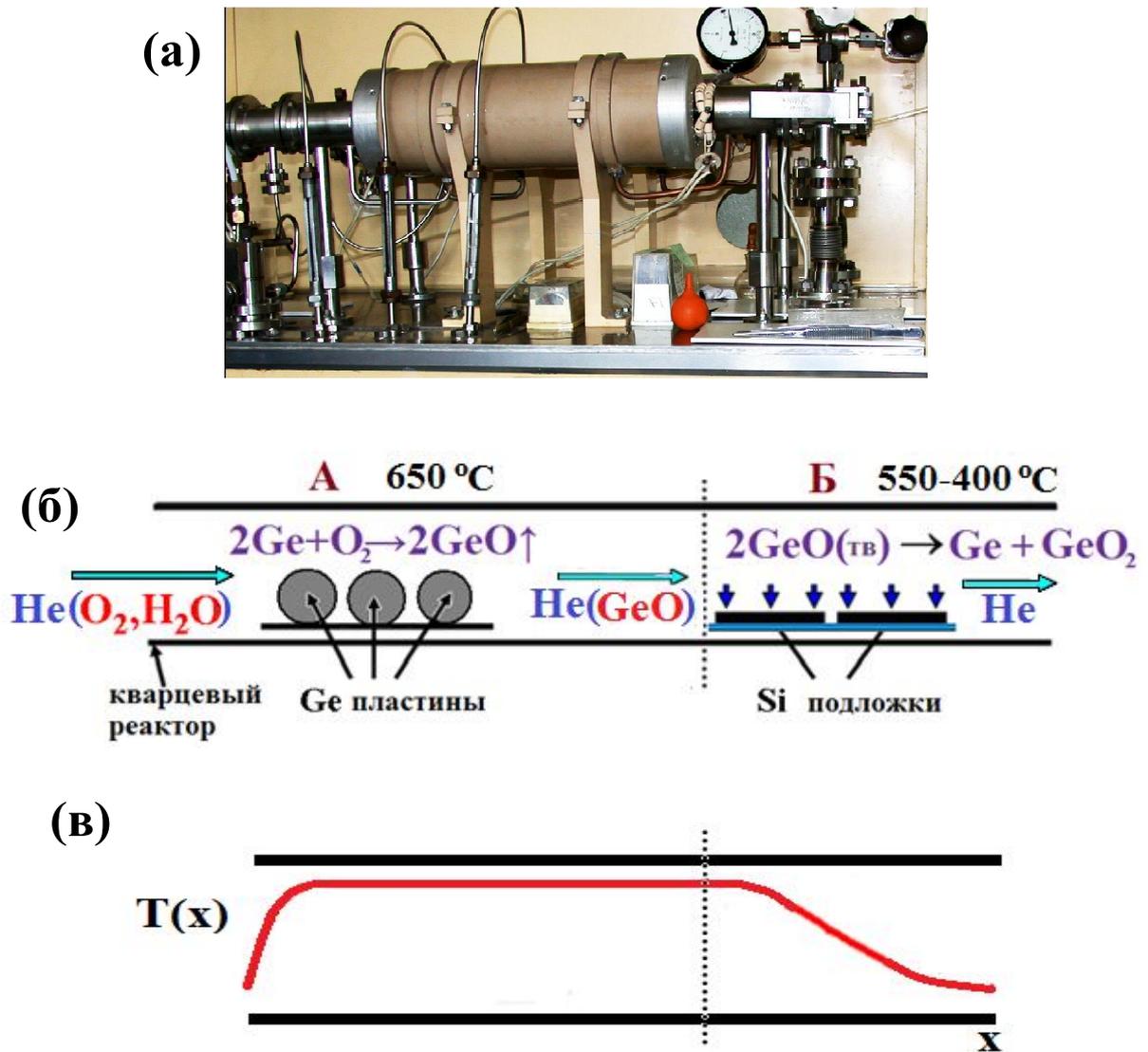


Рис. 2.1 *a* – фотография реактора установки УТОП-5; *б* – схема ХОГФ процесса синтеза гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ ; *в* – профиль распределения температуры в зонах А и Б кварцевого реактора

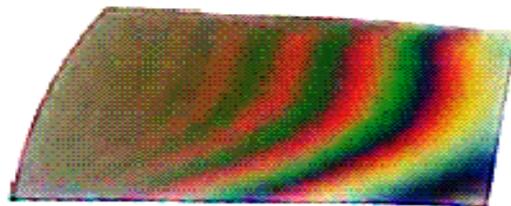


Рис. 2.2 Типичный образец с гетерослоями  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  (интерференционные полосы света на образце связаны с изменением толщины плёнки)

Далее находим молярный объём:  $V(\text{GeO}_2) = M(\text{GeO}_2)/\rho(\text{GeO}_2) = 104.6/3.64 = 28.7 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $V(\text{Ge}) = 72.6/5.32 = 13.6 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Молярный объём компаунда  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ :  $V = V(\text{GeO}_2) + V(\text{Ge}) = 42.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Тогда объёмная доля Ge в компаунде составит  $(100 \cdot 13.6)/42.3 \approx 32 \%$ , а  $\text{GeO}_2$  – 68 %. Это полностью согласуется с хорошо известными данными о физико-химических процессах, протекающих в системе Ge/O в различных условиях, включая процессы образования и испарения оксидов германия GeO и  $\text{GeO}_2$  [29, 86, 87, 88].

## 2.2 Получение плёнок GeO путём испарения в вакууме гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$

Тонкие плёнки монооксида германия получали методом физического осаждения из газовой фазы – термического испарения в вакууме гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , сформированных на первой стадии. На рис. 2.3 представлена эллипсометрическая вакуумная высокотемпературная установка, с помощью которой осуществлялся синтез плёнок GeO. Установка состоит из быстродействующего лазерного эллипсометра, встроенного в вакуумную камеру, нагревателя, системы безмасляной откачки, системы терморегулирования и контроля параметров. Данная установка позволяет контролировать толщину плёнки GeO в процессе роста *in-situ*. Общая схема процесса синтеза плёнок GeO показана на рис. 2.4. В вакуумной камере на держателе закрепляли чистую подложку Si(100) для осаждения плёнки GeO. Источник паров GeO в виде пластины кремния, покрытой толстым гетерослоем  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  (400–500 нм), располагали на нагревателе. Нагревателем служила пластина кремния ( $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), через которую пропускали электрический ток. Откачка камеры осуществлялась последовательно: вначале для предварительного разрежения использовались цеолитовые ловушки, затем – магнитоэлектрический насос. Остаточное давление в камере составляло  $\sim 10^{-3}$ – $10^{-4}$  Па. При нагреве до температуры  $\sim 550$ – $600 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит полное испарение гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  с пластины путём его перехода в газообразный монооксид германия по реакции:  $\text{Ge} + \text{GeO}_2 \rightarrow 2\text{GeO}(\text{газ})$ . Поднимаясь, пары GeO конденсируются на подложке кремния, стоящей на пути потока газа. Невысокая температура этой подложки ( $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) не позволяет монооксиду германия распадаться при осаждении, в результате чего образуется слой стехиометрического GeO:  $\text{GeO}(\text{газ}) \rightarrow \text{GeO}(\text{тв})$ . Варьируя температуру нагревателя и дистанцию от него до подложкодержателя, был подобран режим испарения гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , при котором за несколько минут вырастали однородные по толщине плёнки GeO от единиц до десятков нм. С помощью сканирующей эллипсометрии установлено, что гетерослои  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  полностью испаряются с подложки в ходе данного процесса (т.е. на подложке не остается “лишнего” Ge или  $\text{GeO}_2$ ). Это свидетельствует в пользу того, что

мольная доля компонент в гетерослоях  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  составляет 1:1.

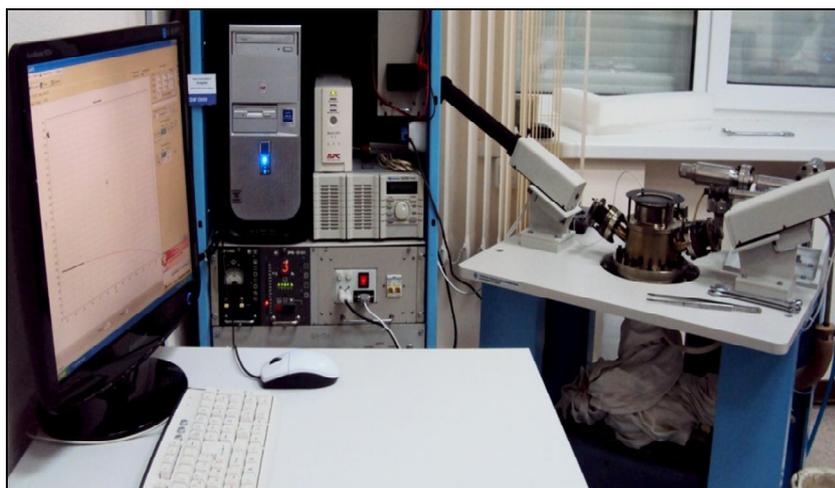


Рис. 2.3 Фотографии установки для синтеза плёнок  $\text{GeO}$

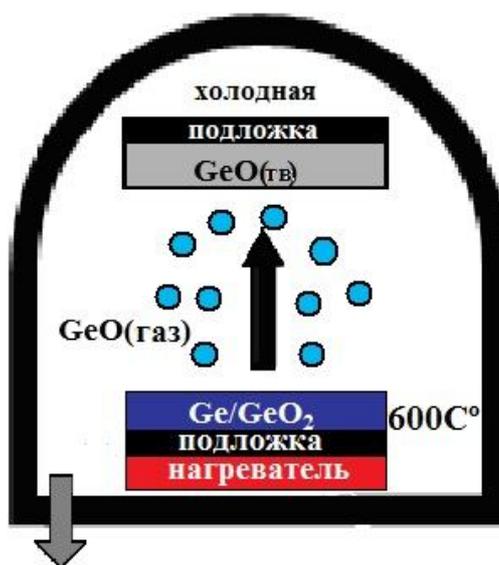


Рис. 2.4 Схема синтеза плёнок  $\text{GeO}$  в вакууме

Также в работе исследовались толстые плёнки  $\text{GeO}_x$  и мультислойные образцы  $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$  с параметром  $x \approx 1.2$ , изготовленные в Университете Лотарингии (Франция) [19]. Плёнки  $\text{GeO}_x$  на подложках  $\text{Si}(001)$  получали методом электронно-лучевого испарения порошка  $\text{GeO}_2$  в камере высокого вакуума ( $10^{-8}$  Торр). Под воздействием электронного луча происходит частичный распад  $\text{GeO}_2$  на  $\text{Ge}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{GeO}$ . Пары монооксида германия осаждаются на холодную подложку ( $\sim 100$  °C), что приводит к образованию плёнки  $\text{GeO}_x$  (небольшое количество кислорода попадает в плёнку). Мультислойную структуру из 10 пар тонких слоёв  $\text{GeO}_x(2 \text{ нм})/\text{SiO}_2(4 \text{ нм})$  получали методом попеременного испарения порошка

GeO<sub>2</sub> и плавленного кварца электронным лучом в камере высокого вакуума [89]. Осаждаемый оксид кремния по составу соответствует стеклообразному SiO<sub>2</sub>. Скорость осаждения слоёв составляла 0.1 нм/с и контролировалась с помощью кварцевых микровесов. Мультислои были изготовлены с целью ограничения роста Ge нанокластеров за счёт прослоек из SiO<sub>2</sub> при структурных модификациях монооксида германия во время отжига.

### 2.3 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) позволяет изучать рельеф поверхности различных материалов (не только проводящих, в отличие от СТМ) с атомарным разрешением, причем в атмосферных условиях. Наряду с измерениями рельефа поверхности АСМ дает возможность визуализировать её электрические, магнитные, и упругие свойства [45]. В основе работы атомно-силового микроскопа лежит силовое взаимодействие зонда с поверхностью. Если зонд приблизить к образцу на расстояние несколько ангстрем, то атомы зонда начинают притягиваться к атомам поверхности за счёт сил Ван-дер-Ваальса. Это происходит до тех пор, пока электронные орбитали атомов зонда и поверхности не перекроются, и не возникнет сила отталкивания. При дальнейшем сближении электростатическое отталкивание ослабляет силу притяжения по экспоненциальному закону и уравнивает её на расстоянии между атомами  $\sim 2 \text{ \AA}$  (рис. 2.5). В зависимости от силы, действующей между зондом и образцом, различают три режима работы АСМ: контактный, бесконтактный и полуконтактный (режим “обстукивания”). В контактном режиме зонд и поверхность образца находятся в непосредственном соприкосновении ( $d = 1\text{--}10 \text{ \AA}$ ) в области действия сил отталкивания. При использовании бесконтактного режима зонд удален от поверхности на расстояние 5–10 нм и находится в области действия сил притяжения. Этот режим применяется при работе с мягкими образцами в вакууме. Работа в полуконтактном режиме предполагает, что зонд осциллирует на резонансной частоте с такой амплитудой, чтобы в каждом цикле своих колебаний касаться поверхности, находясь то в области притяжения, то в области отталкивания. Сканирование в данном режиме позволяет снизить износ зонда и повреждение поверхности образца.

На рис. 2.6 представлена схема работы АСМ. Основными элементами микроскопа являются зонд, кантилевер, пьезосканер, система детектирования. Кантилевер представляет собой упругую балку, один конец которой закреплён. На свободном конце кантилевера расположена острая игла (зонд). На обратной стороне кантилевера нанесено отражающее покрытие. Сканирование поверхности происходит при помощи пьезоэлектрической трубки, которая может перемещать образец относительно зонда в направлениях X, Y, Z. При

движении по поверхности образца кантилевер изгибается. Величина отклонения кантилевера от начально установленного значения регистрируется при помощи детектирующей системы (системы обратной связи). Система обратной связи включает в себя лазер, отражающее покрытие кантилевера и четырехсекционный фотодиод. Лазерный луч отражается от обратной стороны кантилевера и попадает на фотодетектор. Если происходит смещение пятна лазерного луча относительно секций фотодиода из-за отклонения кантилевера, то пьезосканер передвигается вверх или вниз, чтобы восстановить первоначальную величину изгиба кантилевера. На основании данных об этих перемещениях выстраивается изображение рельефа поверхности исследуемого образца.

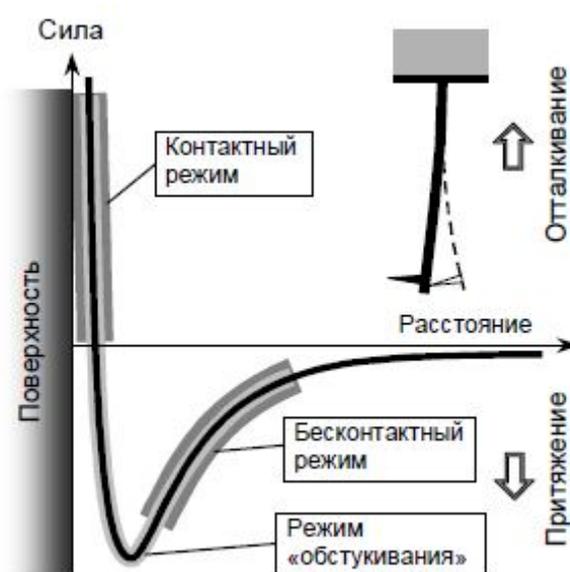


Рис. 2.5 Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между зондом и образцом [90]

Плѐнки GeO толщиной 9–13 нм наносились на подложки Si(100) марки КЭФ 7.5 методом, описанным в §2.2 данной главы. Исследование морфологии поверхности плѐнок GeO и зондовая нанолитография проводились в комнатных условиях на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47H (NT-MDT) и сканирующей зондовой лаборатории NTEGRA AURA (NT-MDT) в контактной и полуконтактной моде ACM. В экспериментах по локальной электротермической декомпозиции плѐнок GeO использовались проводящие зонды марки NSG11 (NT-MDT). Под колпак ACM напускали азот, чтобы создать инертную атмосферу и предотвратить процесс катодного окисления. Для локального анодного окисления плѐнок GeO применялись износостойчивые зонды DCP11 и DCP20 (NT-MDT) (Таблица 2.1).

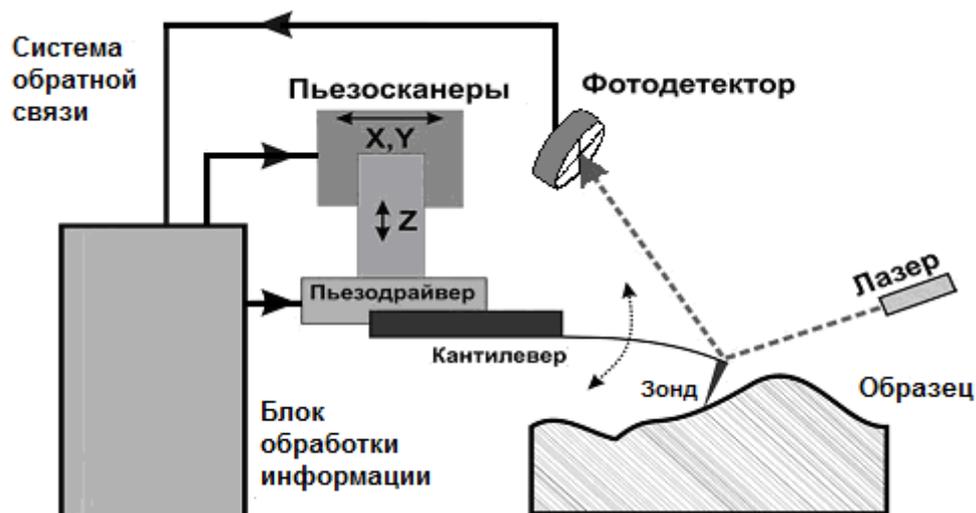


Рис. 2.6 Схема работы атомно-силового микроскопа [56]

Таблица 2.1 Зонды, применяемые в процессе исследования и модификации плёнок GeO с помощью АСМ

Марка зонда	Радиус закругления, нм	Форма зонда	Материал зонда	Покрытие зонда
NSG11 (NT-MDT)	~10	тетраэдральная	Si	Pt
DCP11 (NT-MDT)	~50	тетраэдральная	Si	Проводящее алмазоподобное покрытие
DCP20 (NT-MDT)	~35	тетраэдральная	Si	Проводящее алмазное покрытие

Для создания условий с повышенной влажностью под колпак АСМ устанавливалась ёмкость с водой. Влажность среды контролировалась с помощью цифрового измерителя температуры и влажности CENTER 311. После модификации участки плёнки GeO *in situ* сканировались в полуконтактном режиме тем же зондом. Обработка полученных АСМ-изображений проводилась с помощью программы Nova 1.0.26.1382. Ширина формируемых структур (точек, линий) определялась как ширина на полувысоте, чтобы убрать влияние эффекта конволюции.

## 2.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) – метод, основанный на неупругом рассеянии фотонов на элементарных возбуждениях в молекулах и твердых телах. В нашем случае фотоны рассеиваются на колебаниях кристаллической решётки (фононах) в твёрдом теле. Облучение образца светом может приводить к процессам его отражения, поглощения, рассеяния. Процесс рассеяния света в основном происходит без обмена энергией между фотонами и фононами (упругое рэлеевское рассеяние). В этом случае частота рассеянного света равна частоте падающего света. Но в среднем, один фотон из 10 миллионов рассеивается неупруго. Неупругое рассеяние света называется комбинационным или рамановским (по фамилии индийского ученого Ч.В. Рамана, который первым опубликовал наблюдение этого эффекта). Суть процесса состоит в следующем. Луч лазера с определенной длиной волны  $\lambda_0$  падает на образец, а затем неупруго рассеивается с длиной волны  $\lambda_1$ . В этом процессе поглощается фотон накачки, а испускается рамановский фотон. Если фотон накачки рождает квазичастицу (в нашем случае фонон) и уменьшает свою энергию на энергию фонона, то это Стоксов процесс рассеяния света. В анти-Стоксовом процессе фотон накачки поглощает фонон и увеличивает свою энергию на соответствующий квант [91]. По закону сохранения энергии можно найти энергию рамановского фотона как *комбинацию* энергий фотона накачки и квазичастицы, принимающей участие в рассеянии:

$$h\omega_s = h\omega_i \mp h\Omega_{phonon}, \quad (2.1)$$

где  $h\omega_i$  – энергия падающего фотона,  $h\omega_s$  – энергия рассеянного фотона,  $h\Omega_{phonon}$  – энергия фонона. Знак “–” относится к Стоксову процессу, а “+” – к анти-Стоксову. Детектируя неупруго рассеянные фотоны и определяя их частоту, находят рамановский сдвиг – разницу частоты падающего и рассеянного фотона. Затем строится характеристика зависимости интенсивности излучения от рамановского сдвига (кривая Лоренца). По характеристическим пикам в спектре комбинационного рассеяния можно определить химическую природу включений в плёнках, концентрацию и размеры инородных частиц, их фазовое состояние.

С помощью спектроскопии КРС в работе исследовалось наличие аморфных и кристаллических нанокластеров Ge в исходных плёнках GeO, в гетерослоях GeO<sub>2</sub><Ge-НК>, отожжённых в печи или импульсами лазера. Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с помощью спектрофотометра T64000 Horiba Yobin Yvon с микро-приставкой (оборудование ЦКП «Высокие технологии и аналитика наносистем» Новосибирского государственного университета). Детектором служила матрица фотоприемников из кремния, которая охлаждалась жидким азотом. Для возбуждения КРС

использовалась линия 514.5 нм  $\text{Ar}^+$  лазера. Чтобы избежать нагрева образцов и кристаллизации Ge-НК под лазерным пучком, луч лазера был слегка расфокусирован. Диаметр лазерного луча составлял 12 мкм, его мощность – 2 мВт, Спектральное разрешение было не хуже, чем  $1.5 \text{ см}^{-1}$ . В монокристалле Ge при взаимодействии фотонов с фононами действует правило сохранения квазиимпульса, поэтому в сигнале КРС присутствует вклад только от длинноволновых фононов. Это связано с тем, что фотон видимого диапазона может передать кристаллу только маленький импульс. В типичном спектре КРС объёмного германия присутствует узкий пик вблизи  $301.5 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий частоте оптического фонона из центра зоны Бриллюэна. Для нанокристаллов правило сохранения квазиимпульса смягчается. В квазиимпульсе фононов присутствует неопределённость согласно принципу Гейзенберга, поэтому фотоны могут взаимодействовать не только с длинноволновыми фононами. В результате, происходит сдвиг пика КРС от НК в сторону меньших частот, его уширение и возникновение асимметрии. Для определения размеров нанокристаллов (НК) германия из анализа их спектров КРС применялась улучшенная модель локализации фононов в Ge-НК [7]. Чем больше пик КРС на оптических фононах в нанокристаллах Ge (обычно  $290\text{--}300 \text{ см}^{-1}$ ) сдвинут в сторону меньших частот по сравнению с пиком КРС на объёмном германии ( $301.5 \text{ см}^{-1}$ ), тем меньше их размер (рис. 2.7). Оптические переходы в аморфном германии не ограничены законом сохранения квазиимпульса, поэтому их КРС-спектр отражает эффективную плотность колебательных мод с максимумом около  $280 \text{ см}^{-1}$ .

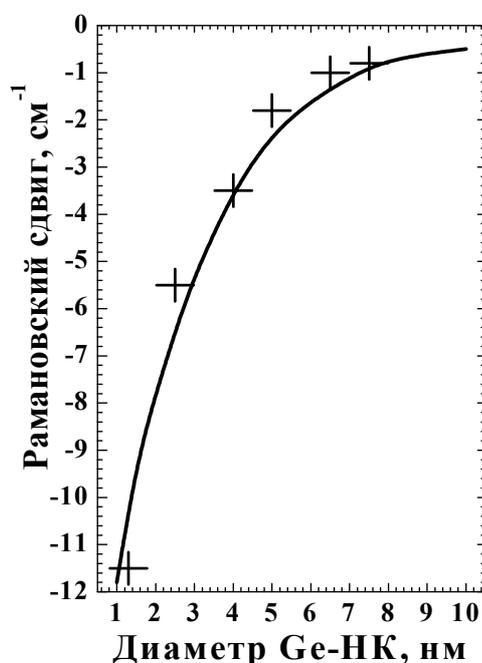


Рис. 2.7 Сдвиг положения пика КРС в нанокристаллах Ge разного размера: сплошная линия – расчёт по улучшенной модели локализации фононов (по модели Китинга с учетом угловой дисперсии фононов); крестики – экспериментальные данные [7]

## 2.5 ИК-спектроскопия

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является простым, оперативным и высокоэффективным методом количественного и качественного анализа вещества. ИК-спектроскопия – раздел спектроскопии, который изучает селективное поглощение инфракрасного излучения (2.5–25 мкм) веществами [92]. При прохождении ИК-излучения через вещество происходит ослабление его интенсивности на тех частотах, которые совпадают с резонансными частотами колебаний групп атомов в молекулах или атомов в твёрдом теле. В результате на этих частотах образуются полосы поглощения. Основные характеристики ИК-спектра: количество полос, их положение, ширина полос, величина поглощения – определяются структурой и химическим составом поглощающего вещества. По ИК-спектрам вещества можно однозначно определить его химический состав (функциональные группы) и кристаллическую модификацию. Чувствительность при исследованиях на поглощение или пропускание ИК-излучения веществом обычно ограничена толщиной слоя  $\sim 30$  нм. Поглощение инфракрасного излучения, связанное с валентными и деформационными колебаниями связей Ge–O, хорошо наблюдаются в ИК-спектрах. В работе с помощью ИК-спектроскопии исследовались исходные плёнки GeO, а также матрица диоксида германия в гетерослоях GeO<sub>2</sub><Ge-НК>. Спектры ИК-поглощения снимали при комнатной температуре на Фурье-спектрометрах Perkin-Elmer 2000 и FT-801 при спектральном разрешении 4 см<sup>-1</sup>.

## 2.6 Эллипсометрия: сканирующая и спектральная

Эллипсометрия – это высокочувствительный, неразрушающий оптический метод исследования поверхностей или объёмных сред. Метод эллипсометрии фиксирует изменения поляризационных свойств световой волны после её отражения от поверхности образца [93]. Электромагнитная волна, взаимодействуя с веществом, при отражении обычно преобразуется из плоскополяризованной в эллиптически поляризованную (рис. 2.8). Параметры эллипса поляризации (эксцентриситет, ориентация осей) зависят от оптических свойств отражающей поверхности и угла падения света. Эта зависимость устанавливается на основании формул Френеля. При эллипсометрических измерениях определяется отношение комплексных коэффициентов отражения, которое может быть представлено в виде основного уравнения эллипсометрии:

$$\operatorname{tg} \psi \cdot \exp(i\Delta) = \frac{R_p}{R_s}, \quad (2.2)$$

где  $R$  – комплексный коэффициент отражения, равный отношению амплитуд вектора

напряженности электрического поля отраженной и падающей волны (индекс  $p$  означает поляризацию световой волны в плоскости падения,  $s$  – перпендикулярно к плоскости падения). Физический смысл  $\operatorname{tg}\psi$  состоит в том, что он показывает отношение амплитуд коэффициентов отражения для  $p$ - и  $s$ -поляризации световой волны, а параметр  $\Delta$  – фазовый сдвиг между ними при отражении.

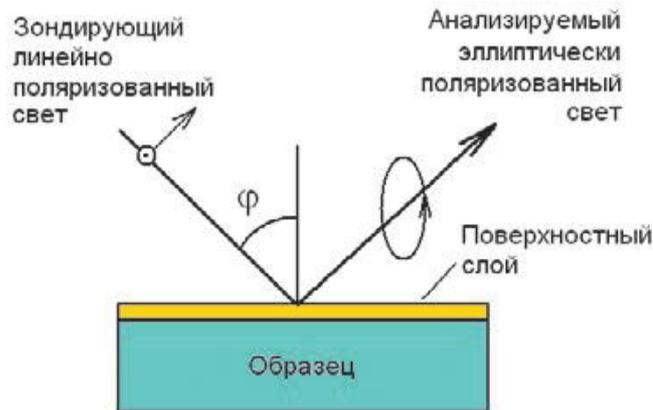


Рис. 2.8 Схема, поясняющая суть эллипсометрии [93]

Эллипсометрические исследования включают в себя несколько этапов:

- 1) Измерение параметров  $\psi$  и  $\Delta$  при заданном угле падения  $\varphi$  и длине волны света  $\lambda$  (или при нескольких углах падения света и на разных длинах волн), т.е. определение левой части основного уравнения эллипсометрии.
- 2) Выбор физической модели, которая адекватно описывает оптические характеристики исследуемой плёнки (моделирование правой части основного уравнения эллипсометрии).
- 3) Численное решение обратной задачи эллипсометрии, которая предусматривает поиск неизвестных параметров (показателя преломления и поглощения плёнки, толщины) по условию наилучшего совпадения экспериментальных и модельных результатов.
- 4) Интерпретация полученных результатов.

Эллипсометрия весьма чувствительна к любому изменению состава и структуры плёнок, т.к. подобные процессы всегда сопровождаются изменением их показателей преломления и поглощения. Для определения толщины, показателей преломления и поглощения плёнок GeO и гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК> использовался сканирующий лазерный эллипсометр «Микроскан» ( $\lambda = 632.8$  нм). Спектральный эллипсометр АСЭБ-5 применялся для нахождения объёмных долей компонент гетерослоя GeO<sub>2</sub><Ge-НК>, а также спектральных зависимостей оптических констант в диапазоне 250–900 нм. Источником света

являлась ксеноновая лампа, разрешение по длине волны составляло 2 нм. В нашей работе при определении толщины и оптических констант плёнок GeO и гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК> с помощью эллипсометрии использовалась однослойная модель “подложка – плёнка” [3]. Объёмные доли германия и диоксида германия в гетерослоях GeO<sub>2</sub><Ge-НК> определяли, используя данные спектральной эллипсометрии и расчёты по модели Бруггемана [94]. Данная модель предполагает, что каждая частица композитной плёнки помещена в некоторую среду с эффективной диэлектрической проницаемостью, которая отличается от диэлектрической проницаемости компонент. Эффективную диэлектрическую проницаемость гетерослоя можно вычислить из уравнения:

$$f_{НК} \frac{\varepsilon_{НК} - \varepsilon_{эфф}}{\varepsilon_{НК} + 2\varepsilon_{эфф}} + f_{диэл} \frac{\varepsilon_{диэл} - \varepsilon_{эфф}}{\varepsilon_{диэл} + 2\varepsilon_{эфф}} = 0 \quad (2.3)$$

где  $\varepsilon_{НК}$ ,  $\varepsilon_{диэл}$ ,  $\varepsilon_{эфф}$  – диэлектрическая проницаемость нанокластера, матрицы диэлектрика, и гетерослоя, соответственно;  $f_{НК}$ ,  $f_{диэл}$  – объёмные доли нанокластеров и диэлектрика, соответственно. Значения  $\varepsilon_{НК}$  и  $\varepsilon_{диэл}$  брали из справочных данных для объёмного аморфного германия и стеклообразного GeO<sub>2</sub>.

Кроме того, в работе были применены новые методические разработки сотрудников ИФП СО РАН:

1) Сочетанием спектральных многотолщинных и многоугловых измерений была значительно повышена точность эллипсометрических данных о толщинах и оптических константах изучаемых слоёв во всем видимом диапазоне [95].

2) Для гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК> найден комплекс измерений и технологических операций, позволяющий экспрессно сопоставлять данные спектральной эллипсометрии о зависимостях  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  со средними размерами Ge нанокластеров и их дисперсией в гетерослоях, используя для структурного анализа методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии оригинальную технологию формирования тонких мембранных объектов [94].

## 2.7 Спектроскопия фотолюминесценции и катодолюминесценции

Спектроскопия фотолюминесценции (ФЛ) активно применяется для исследования полупроводниковых структур. Суть метода состоит в том, что исследуемый образец облучается светом в ультрафиолетовом, видимом или инфракрасном диапазоне. В результате под воздействием возбуждающей энергии лазера происходит фотогенерация свободных носителей заряда – электронов и дырок. Электроны, поглощая энергию фотонов, занимают

состояния с более высокой энергией, чем в равновесных условиях (напр., переходят из валентной зоны в зону проводимости или с основного на возбужденный уровень). Процесс генерации носителей заряда сопровождается их рекомбинацией, которая является важнейшим процессом, приводящим к излучению света. Рекомбинация состоит в исчезновении пары *электрон проводимости – дырка*. Процессы рекомбинации могут протекать как с излучением света, так и без него. Соответственно, различают излучательные и безызлучательные переходы. При безызлучательных переходах энергия рекомбинации идет на нагрев кристаллической решётки, а при излучательных – преобразуется в кванты света (фотоны). Испускание фотонов может происходить при переходе электрона на более низкий энергетический уровень внутри зоны, при межзонной рекомбинации в результате перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону, при рекомбинации с участием примесных центров, экситонов. Вылетающие фотоны с энергией, меньшей или равной энергии поглощенных фотонов, анализируются с помощью фотодетектора. В результате измеряется спектр вторичного свечения при фиксированном спектральном составе возбуждающего света. Применение ФЛ спектроскопии при изучении Ge нанокристаллов в матрице диэлектрика даёт важную информацию об их размере, структуре энергетических уровней, механизме возникновения излучения [96]. Высокая концентрация безызлучательных дефектов в исследуемой структуре приводит к снижению интенсивности фотолюминесценции. Таким образом, по данным ФЛ также можно получить представление о кристаллическом совершенстве структуры.

Для возбуждения фотолюминесценции применяли: импульсный азотный лазер ( $\lambda = 337$  нм), непрерывный гелий-кадмиевый лазер ( $\lambda = 325$  нм и  $\lambda = 442$  нм), непрерывный аргоновый лазер ( $\lambda = 488$  нм). Детектирование сигналов фотолюминесценции осуществлялось с помощью спектрометра СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ-79 в качестве приемника при комнатной температуре. Спектральное разрешение было не хуже 0.2 нм. Спектры нормировали на спектральную чувствительность прибора.

*Метод катодолюминесценции (КЛ)* полезен при изучении зонной структуры твёрдого тела. Облучение электронами с большой энергией (катодными лучами) приводит к появлению квантов света в УФ-, видимой и ИК-области спектра – катодолюминесценции. Энергия фотонов КЛ-излучения содержит сведения о характеристических энергетических уровнях в объекте. Для катодолюминесцентных исследований использовали установку на основе растрового электронного микроскопа Quanta 200 (FEI) с модулем катодолюминесценции ChromaCL (Gatan) и встроенным спектрометром оптического излучения OceanOptics USB 4000. Катодолюминесценция на исследуемых образцах

регистрировалась при комнатной температуре, токе пучка 200 нА, энергии электронов в пучке 30 кэВ, времени выдержки луча в каждой точке 300 с.

## 2.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – количественный метод исследования элементного состава, электронного состояния атомов в приповерхностном слое твёрдого тела. Он основан на измерении энергетического спектра и количества электронов, которые испускаются под действием рентгеновского излучения с верхнего слоя исследуемого образца толщиной  $\sim 3\text{-}5$  нм [97]. Это явление известно как внешний фотоэффект. Энергию связи электронов, выбиваемых с атомных уровней, можно найти из закона сохранения энергии:

$$E_{св} = E_{\phi} - E_{кин} - \varphi_{сп}, \quad (2.4)$$

где  $E_{св}$  – это энергия связи электрона по отношению к уровню Ферми,  $E_{\phi}$  – энергия рентгеновского фотона (известна),  $E_{кин}$  – измеряемая в эксперименте кинетическая энергия электрона,  $\varphi_{сп}$  – работа выхода электрона из материала спектрометра (постоянная величина). Спектр РФЭС представляет собой распределение электронов в зависимости от их энергии связи.

Преимуществами РФЭС является экспрессное получение достаточно точных результатов о содержании компонент без разрушения самого образца. Однако для проведения измерений методом РФЭС требуется сверхвысокий вакуум ( $10^{-9}$  Торр). Также данный метод не даёт какой-либо информации об объёме исследуемого образца, т.к. выбитые рентгеновскими квантами электроны за счёт сильного поглощения в образце не могут испуститься в вакуум с глубины больше 10 нм.

Спектры были измерены на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновского монохроматора FOCUS-500 (излучение  $\text{AlK}_{\alpha}$ ,  $h\nu = 1486.74$  эВ, 200 W). Шкала энергий связи ( $E_{св}$ ) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней  $\text{Au}4f_{7/2}$  (84.00 эВ) и  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (932.67 эВ). Образец прикреплялся на двухсторонний медный проводящий скотч. Для калибровки использовалась линия C1s ( $E_{св} = 284.8$  эВ) от углерода в составе углеводородов, присутствующих на поверхности образцов. Стоит отметить, что поверхность плёнки GeO не подвергалась травлению ионами аргона для удаления загрязнений, т.к. это могло привести к его распаду. Узкий спектральный регион Ge3d был измерен при энергии пропускания анализатора 10 эВ. С помощью программ Fityk 0.9.8 или XPS Peak 4.1 проводили разложение региона Ge3d на отдельные спектральные компоненты и

определен вклад каждого из состояний германия в общий спектр. Методом РФЭС в работе определяли стехиометрический состав плёнок GeO.

## 2.9 Электронная микроскопия: просвечивающая, сканирующая

*Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР)* – метод исследования, который позволяет непосредственно наблюдать атомно-кристаллическую структуру образца, границы раздела фаз, дефекты, включения, определять фазовый и элементный состав [98]. Принцип действия электронного микроскопа схож с принципом действия оптического микроскопа, только вместо фотонов для “освещения” образцов используются электроны, а вместо стеклянных линз – электромагнитные. Под действием ускоряющего напряжения (200-400 кВ) пучок электронов пропускают через образец в условиях высокого вакуума. Электроны взаимодействуют с атомами решётки, часть из них претерпевает рассеяние. Прошедший луч попадает на фотопластинку или ПЗС-матрицу и несет информацию об электронной плотности, фазе, периодичности, на основании которых формируется изображение. ПЭМ может работать в режиме изображения (темное и светлое поле) и режиме дифракции (электроннография). Светлопольное изображение формируется прошедшим пучком электронов, а темнопольное – рассеянным. Электронограмма представляет собой снимок дифракционной картины, которая возникает в результате рассеяния электронов при прохождении через образец. Благодаря малой длине волны электронов разрешение просвечивающей электронной микроскопии может составлять ~0.1 нм. Главным недостатком ПЭМ является трудоемкость пробоподготовки, т.к. исследуемые образцы должны быть тонкими (~100-200 нм) и прозрачными для электронов.

Эксперименты по прямому наблюдению нанокластеров германия в плёнке GeO<sub>2</sub> были проведены с применением высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа JEM-4000EX (JEOL), пространственное разрешение которого составляло 0.19 нм, а ускоряющее напряжение 250 кВ. Структуру слоёв GeO исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2200FS с ускоряющим напряжением 200 кВ в конфигурации поперечного среза. Сотрудники ИФП СО РАН Е.Б. Горохов и С.В. Голод разработали оригинальную технологию формирования специальных мембран для исследования гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК> с помощью ПЭМ [95]. Тонкие (~ 20-40 нм) мембраны из SiO<sub>2</sub>, на которые осаждали гетерослой GeO<sub>2</sub><Ge-НК>, изготовляли по схеме, приведенной на рис. 2.9 а и б. В плёнке SiO<sub>2</sub>, полученной путём термического окисления Si пластины, прокалывали микропоры механически или электроразрядом. Далее с помощью селективного травителя (NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O) сквозь микропоры формировали ямки в кремниевой

подложке. При этом плёнка оксида провисала над ямками травления в виде мембран. Слои  $\text{SiO}_2$  на кремнии упруго сжаты. Когда они отслаиваются от кремния, то превращаются в гофрированные плёнки из-за превосходства своих линейных размеров над размерами ямок в  $\text{Si}$  подложке (рис. 2.9 в). После осаждения гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  на мембраны  $\text{SiO}_2$ , их приклеивали к медной сетке с помощью эпоксидной смолы и удаляли для наблюдения в просвечивающем электронном микроскопе. Гетерослои  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  при осаждении сжимаются из-за внутренних процессов уплотнения. Поэтому  $\sim 50\%$  мембран  $\text{SiO}_2$  разрушалось при осаждении гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ . Но и того, что оставалось на сетке, было достаточно для исследования на ПЭМ. Таким образом, данная технология позволяет получать большое количество мембран  $\text{SiO}_2$  размерами  $\sim 200\times 200$  мкм и выше на пластинах  $\text{Si}(100)$  простым способом. Это дает возможность на порядки увеличить скорость исследования, избавиться от трудоемкой и долгой процедуры препарирования экспериментальных образцов для ВРЭМ.

Для электронно-микроскопических исследований гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  с нанопеной образцы препарировали методом фокусированного ионного пучка. С помощью пучка ионов галлия образец разрезался до размера нескольких микрон и переносился на предметную сетку. Чтобы избежать разрушения образца под пучком ионов, на его поверхность наносился защитный слой платины.

#### *Сканирующая (растровая) электронная микроскопия*

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) – метод, который позволяет получить не только изображение поверхности образца с высоким пространственным разрешением ( $\sim 5\text{--}10$  нм), но и информацию о его химическом составе [99]. Принцип работы РЭМ основан на сканировании электронным пучком поверхности образца последовательно по точкам. При этом электроны могут рассеяться в образце, отразиться от поверхности или возбудить вторичные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, катодолюминесценцию и т.д. Эти сигналы детектируются и несут информацию о топологии поверхности и элементном составе образца. Одним из главных достоинств РЭМ является возможность проводить исследования образцов любой толщины без предварительной подготовки поверхности.

Образцы с гетерослоями  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , обработанные лазером, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S4800 (Лазерный центр Ганновера). Анализ состава окисленных с помощью АСМ областей плёнки  $\text{GeO}$  выполнялся на микроскопе Hitachi SU 8220, который был оснащён энергодисперсионным рентгеновским спектромером Bruker Quantax 800 (ЦКП “Наноструктуры” ИФП СО РАН). Для исследования

катодолюминесценции использовали установку на основе растрового электронного микроскопа Quanta 200 (FEI) с модулем катодолюминесценции ChromaCL (Gatan) и встроенным спектрометром оптического излучения OceanOptics USB 4000 (ЦКП МФТИ).

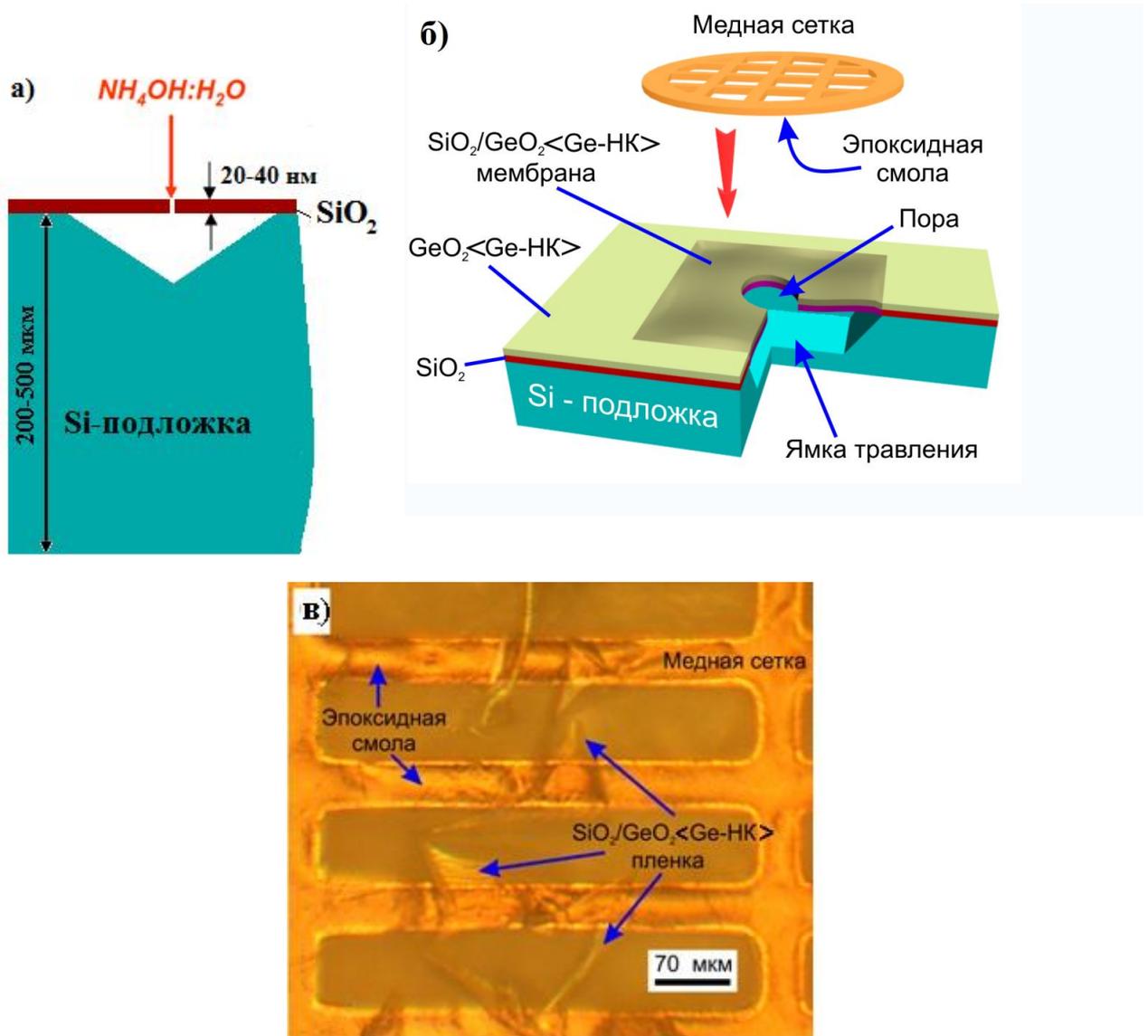


Рис. 2.9 а, б – схема процесса формирования мембран SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub><Ge-НК>; в – оптическое изображение медной сетки с мембранами SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub><Ge-НК>

## 2.10 Термические и лазерные отжиги гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ и плёнок $\text{GeO}$

Термические отжиги гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  проводились в проточном кварцевом реакторе (установка УТОП) в атмосфере  $\text{He}$ .

Для изучения фазовых превращений образцы с плёнками стехиометрического  $\text{GeO}$  отжигали в кварцевой трубе с цилиндрической печью при высоком вакууме ( $10^{-8}$  Торр) (университет Лотарингии, Франция). Скорость нагрева составляла  $10^\circ\text{C мин}^{-1}$ . После отжига кварцевую трубу с образцами выдвигали из печи и охлаждали естественным путём. С целью предотвращения испарения монооксида германия при отжигах образцы с плёнками накрывались сверху чистой  $\text{Si}$  пластиной.

Отжиги плёнок  $\text{GeO}_x$  с параметром  $x \approx 1.2$  для катодолюминесцентных исследований проводили в диффузионной печи JETFIRST 200 C (фирма Jipelec, оборудование ЦКП МФТИ) с точным контролем температуры. Перед отжигом образцов предварительно проводилась откачка камеры до 5 мБар с последующей продувкой аргоном. Диапазон рабочих температур печи составляет до  $1300^\circ\text{C}$ , максимальная скорость нагрева  $1^\circ\text{C/сек}$ . Система выполнена в настольном исполнении и включает в себя камеру из нержавеющей стали с водяным охлаждением, одну газовую линию системы очистки, две управляемых газовых линии для технологических процессов, пирометр, кварцевое смотровое окно.

Наносекундные и фемтосекундные импульсные лазерные отжиги (ИЛО) применялись для модификации гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ . Для наносекундных ИЛО использовался газовый криптон-фторидный эксимерный лазер с параметрами:  $\lambda = 248$  нм, длительность и частота повторения импульса – 25 нс и 100 Гц, соответственно. Распределение интенсивности света в лазерном пучке было гомогенизировано с применением системы микролинз, разброс плотности энергии составлял  $\pm 5\%$ . Вариация плотности энергии выполнялась с применением специальных фильтров, ослабляющих интенсивность лазерного излучения. Лазерный пучок фокусировали на поверхности образца сквозь диафрагму квадратного сечения размером  $200 \times 200$  мкм и сканировали с шагом 180 мкм, т. е. перекрытие составляло  $\sim 10\%$ .

Для фемтосекундных ИЛО применялся твёрдотельный титан-сапфировый лазер с параметрами:  $\lambda = 800$  нм, длительность импульса  $< 30$  фс. В этом случае гомогенизатор не применялся, распределение плотности энергии по сечению лазерного пучка было сферически-симметричным и имело вид функции Гаусса [100]:

$$E(r) = E_0 \cdot \exp(-2r^2/r_0^2), \quad (2.5)$$

где  $E_0$  – плотность энергии в центре лазерного пятна (там, где интенсивность излучения максимальна),  $r_0$  – радиус лазерного пятна. Из формулы распределения плотности энергии

можно получить выражение для плотности энергии в центре лазерного пятна:

$$E_0 = 2E_{pulse} / \pi r_0^2, \quad (2.6)$$

где  $E_{pulse}$  – полная энергия лазерного импульса. Лучом фемтосекундного лазера сканировали со скоростью 100 мкм/с с частотой 10 импульсов на 1 мкм пути (1000 Гц). При этом перекрытие лазерных пятен составляло 90%. С помощью фильтров изменялась полная энергия лазерного импульса ( $E_{pulse}$ ) и, соответственно, варьировалась плотность энергии импульса от 20 до 80 мДж/см<sup>2</sup>. Путём перемещения образца относительно фокуса кварцевой линзы диаметр лазерного пятна изменялся от 30 мкм (максимальное удаление от фокуса) до ~ 1 мкм (образец в фокусе). Автоматическая система управления фемтосекундным лазером позволяла менять энергию импульсов с относительной точностью 1%. Образцы с гетерослоями GeO<sub>2</sub><Ge-НК> располагали на подвижном столике перпендикулярно лучу лазера, причём столик при сканировании мог смещаться в плоскости образца и вертикально на расстояние ~1.5 мкм, что также позволяло изменять фокусировку лазерного пятна.

## Заключение к главе 2

Аморфные диэлектрики – непроводящая и неупорядоченная конденсированная среда, которая трудна для исследования, особенно в тонкоплёночном виде. Применение комплекса структурно-чувствительных методов позволяет получить полные данные о процессах, протекающих в плёнках.

Разработан двухстадийный метод синтеза плёнок монооксида германия с контролируемыми условиями роста и свойствами формируемых слоёв. Первая стадия – формирование на подложках Si(100) первичной плёнки постоянного состава, во всем объёме соответствующего стехиометрии GeO(тв). Данная плёнка есть гетероструктура, которая состоит из стекловидной матрицы GeO<sub>2</sub> с включёнными в неё Ge нанокластерами. Гетероплёнки выращивают в ХОГФ процессе в проточном реакторе. Вторая стадия синтеза плёнок GeO состоит в испарении в вакууме первичной гетероплёнки GeO<sub>2</sub><Ge-НК> путём термического нагрева и осаждения паров GeO на холодную подложку.

Фазовый и химический состав изучаемых плёнок GeO, а также данные о начале их структурных превращений в гетеросистему GeO<sub>2</sub><Ge-НК> после термических и лазерных отжигов получали с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ), спектроскопии катодolumинесценции и фотolumинесценции. Стехиометрический состав плёнки GeO определялся из спектров РФЭС. Для модификации слоёв GeO использовался атомно-силовой микроскоп в литографическом режиме работы, а также фемто- и наносекундные импульсные лазерные отжиги. Для исследования морфологии поверхности слоёв GeO до и после модификации использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) и сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). С помощью эллипсометрии отслеживалась кинетика роста оксида, изменения толщины и оптических констант плёнки при отжигах.

## ГЛАВА 3 СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК GeO

### 3.1. Свойства гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , осаждаемых из газовой фазы в проточном реакторе

Фазовый и химический состав, а также оптические свойства гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , полученных методом ХОГФ в проточном реакторе, исследовались с применением ИК-спектроскопии, просвечивающей высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), сканирующей эллипсометрии, фотолюминесценции.

Структура толстых плёнок, полученных на первом этапе формирования слоёв GeO, состоит из аморфной (стеклообразной) матрицы  $\text{GeO}_2$  и диспергированных в неё нанокластеров аморфного и кристаллического германия. Первое установлено из анализа ИК-спектра (рис. 3.1), в котором в диапазоне длин волн  $500 - 1100 \text{ см}^{-1}$  проявляются полосы поглощения на валентных ( $870 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $560 \text{ см}^{-1}$ ) колебаниях решётки стекловидного  $\text{GeO}_2$  [29, 37]. Отсутствие в спектре иных полос поглощения указывает на полное разложение полученной плёнки GeO на аморфный  $\text{GeO}_2$  и германий, который не поглощает в данном ИК-диапазоне.

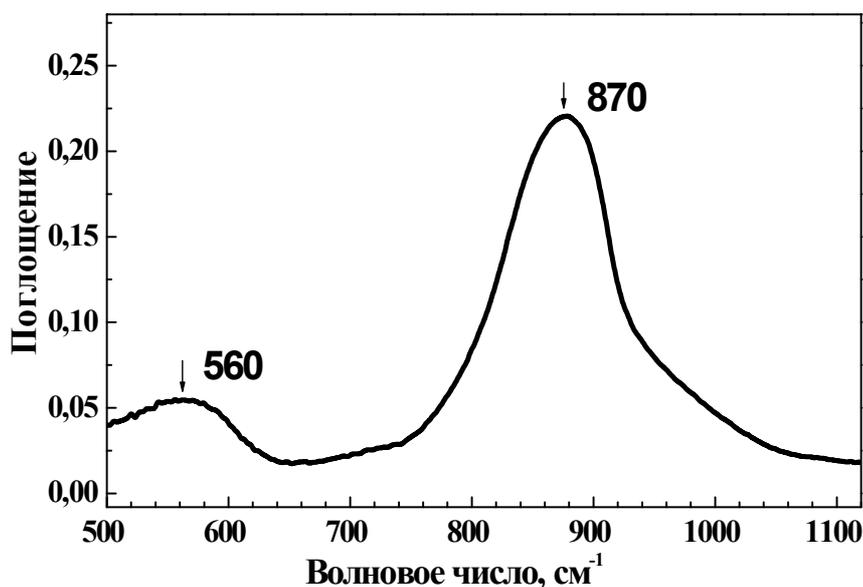


Рис. 3.1 ИК-спектр поглощения гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$

Присутствие в гетерослоях нанокластеров германия установлено прямым наблюдением методом ВРЭМ. Специально для этих исследований были изготовлены свободно висящие тонкие ( $>50 \text{ нм}$ )  $\text{SiO}_2$  мембраны, покрытые слоями  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  (подробнее про изготовление мембран см. §2.9). В аморфной матрице оксида германия видны нанокристаллические включения – это более светлые области на ВРЭМ изображении (рис.

3.2 а). Размеры данных включений составляют от 5 до 10 нм, при этом их концентрация на единицу площади (в сечении одного слоя  $\text{GeO}_2$ ) может достигать значений  $10^{10}$ - $10^{14}$   $\text{см}^{-2}$ . Обратимся к изображению микродифракции от данных включений (рис. 3.2 в). На ней видна типичная для поликристаллических материалов система колец. Из радиусов колец можно рассчитать расстояния между атомарными плоскостями с различными ориентациями. Эти расстояния составляют значения 0.17, 0.20 и 0.32 нм, что хорошо совпадает с межплоскостными расстояниями в случае гранецентрированной кубической (ГЦК) решётки германия. При расчёте в качестве репера была использована картина микродифракции от подложки монокристаллического кремния. Отсюда можно сделать вывод, что наблюдаемые включения — это нанокристаллы германия.

Описанная структура исследуемой плёнки была характерна для наиболее толстой её части, формируемой при относительно высокой температуре в начале зоны осаждения реактора (зона Б на рис. 2.1). По мере смещения к выходу из этой зоны скорость конденсации паров  $\text{GeO}$  падает из-за уменьшения их концентрации в газе-носителе и понижения температуры подложки. Поэтому толщина плёнки плавно уменьшается. На картине микродифракции плёнок эти изменения вызывают ослабление контраста и существенное диффузное размытие колец от нановключений германия, что можно интерпретировать как их аморфизацию, связанную с понижением температуры образования включений (рис. 3.2 б и г).

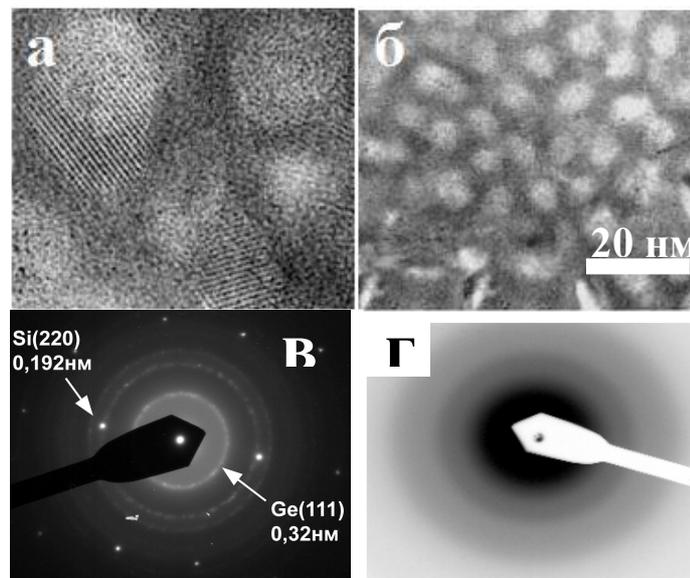


Рис. 3.2 ВРЭМ изображение гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  (~500 нм) на Si подложке: а, б — кристаллические и аморфные Ge-НК в слое аморфного  $\text{GeO}_2$ , соответственно; в, г — картина микродифракции от кристаллических и аморфных Ge-НК, соответственно

Данные ВРЭМ находятся в хорошем согласии с данными КРС (рис. 3.3). При смещениях от области гетероплёнки  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , синтезированной при более высокой температуре, к низкотемпературной части, интенсивный узкий пик КРС на оптических фонах в кристаллическом Ge (около  $296\text{ см}^{-1}$ ) постепенно сменяется широкая полоса в области  $280\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.3, измерения по краю образца в точках L, H, G, F, E). Данная полоса обусловлена рассеянием света в аморфизованных включениях германия. По снижению интенсивности пиков в КРС-спектрах видно, что объём германия, выделившегося в плёнке, уменьшается вместе с её толщиной.

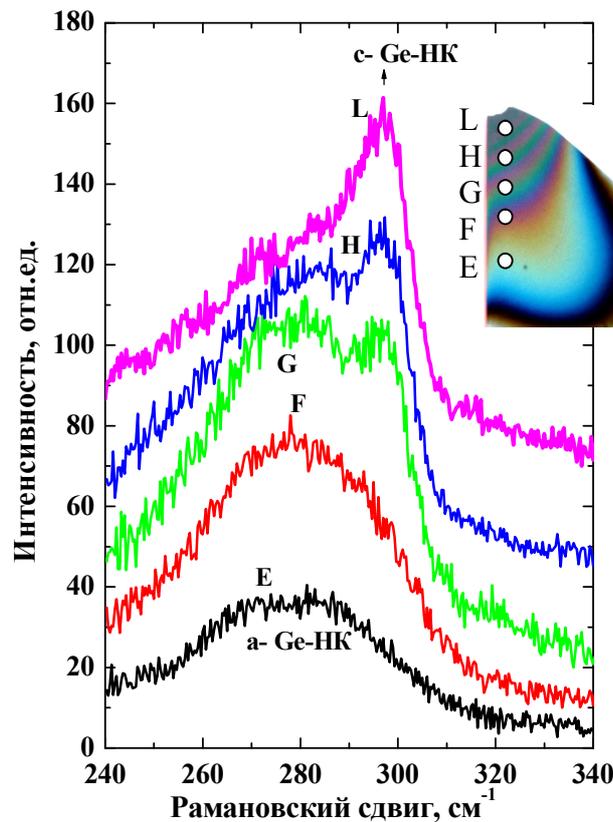


Рис. 3.3 Фотография гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  на Si подложке и их спектры КРС, зарегистрированные по краю образца в точках L, H, G, F, E

Образец, который изучали с помощью спектроскопии КРС, был просканирован на эллипсометре. Данные измерений показали согласие с результатами ВРЭМ и КРС, и более подробно описаны в работе [101]. По мере сканирования с шагом  $0.5\text{ мм}$  вдоль прямой линии от тонкого края плёнки ( $30\text{ нм}$ ) до толстого края ( $170\text{ нм}$ ) в высокотемпературной части (рис. 3.3) показатель поглощения резко возрастал от  $\sim 0.02$  до  $0.4$ , а показатель преломления снижался, но гораздо слабее, от  $\sim 2.40$  до  $2.05$ . Такие изменения в оптических константах гетерослоёв есть результат влияния размеров и фазового состояния Ge наночастиц.

Используя данные спектральной эллипсометрии и расчёты по модели Бруггемана, была определена объёмная доля аморфного кластеризованного германия и аморфной матрицы  $\text{GeO}_2$  в гетерослое (толщиной 60–100 нм), полученного в условиях полного разложения монооксида германия – ~25% и 75% соответственно [102]. Данные значения близки (с учетом погрешности) к значениям объёмной доли германия (~32%) и  $\text{GeO}_2$  (~68%) в гетерослое, полученным из расчёта молярных масс и молярных объёмов, если мольное соотношение Ge и  $\text{GeO}_2$  составляет 1:1.

Аналогичные плёнки  $\text{GeO}_2$ , содержащие нанокристаллы германия размером ~3 нм (данные КРС), также исследовались с помощью спектрофотометрии пропускания и фотолюминесценции. На рисунке 3.4 а приведен спектр пропускания гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  толщиной 330 нм, выращенного на сапфире. Из аппроксимации спектров пропускания был рассчитан край её поглощения, при этом учитывалась интерференция света. Как видно из рисунка 3.4 а, край поглощения гетерослоя (1.8 эВ) заметно сдвинут в коротковолновую область спектра. Как известно, значение ширины запрещенной зоны для германия при комнатной температуре составляет 0.67 эВ, а оптической щели для аморфного  $\text{GeO}_2$  – 5.5 эВ [35], поэтому очевидно, что поглощение в видимой части спектра обусловлено оптическими переходами в нановключениях германия. На рисунке 3.4 а и б также видна корреляция между краем поглощения и положением пика ФЛ в плёнке. Сигнал ФЛ находится в красно-жёлтой части спектрального диапазона. Стоит отметить, что от подложки сапфира в этом спектральном диапазоне не наблюдалось никакой ФЛ. Широкий и ассиметричный пик ФЛ, предположительно, обусловлен большим разбросом (дисперсией) НК германия по размерам. Максимум интенсивности ФЛ составляет 2.09 эВ, что можно объяснить наличием в Ge нанокристаллах электронных состояний с данной энергией, на которых происходят оптические переходы [103].

По совокупности данных из проведённых исследований сделано предположение о процессе формирования структуры изучаемой гетероплёнки  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ . В частности, при осаждении молекул пара GeO на поверхность растущего слоя происходит реакция диспропорционирования:  $2\text{GeO} \rightarrow \text{GeO}_2 + \text{Ge}$ . При этом атомы O, ранее связанные в молекуле газообразного GeO с германием, встраиваются в атомную сетку аморфного  $\text{GeO}_2$ , а атомы Ge могут легко мигрировать по поверхности растущего слоя в виде свободных адатомов до тех пор, пока они не объединятся в Ge-NK. Рост Ge кластеров идёт быстро за счёт интенсивного подтока мигрирующих адатомов до момента осаждения новых слоёв GeO. После этого рост кластеров резко замедляется, т.к. теперь подток атомов Ge происходит только путём диффузии в объёме слоя  $\text{GeO}_2$ , что медленнее поверхностной миграции адатомов.

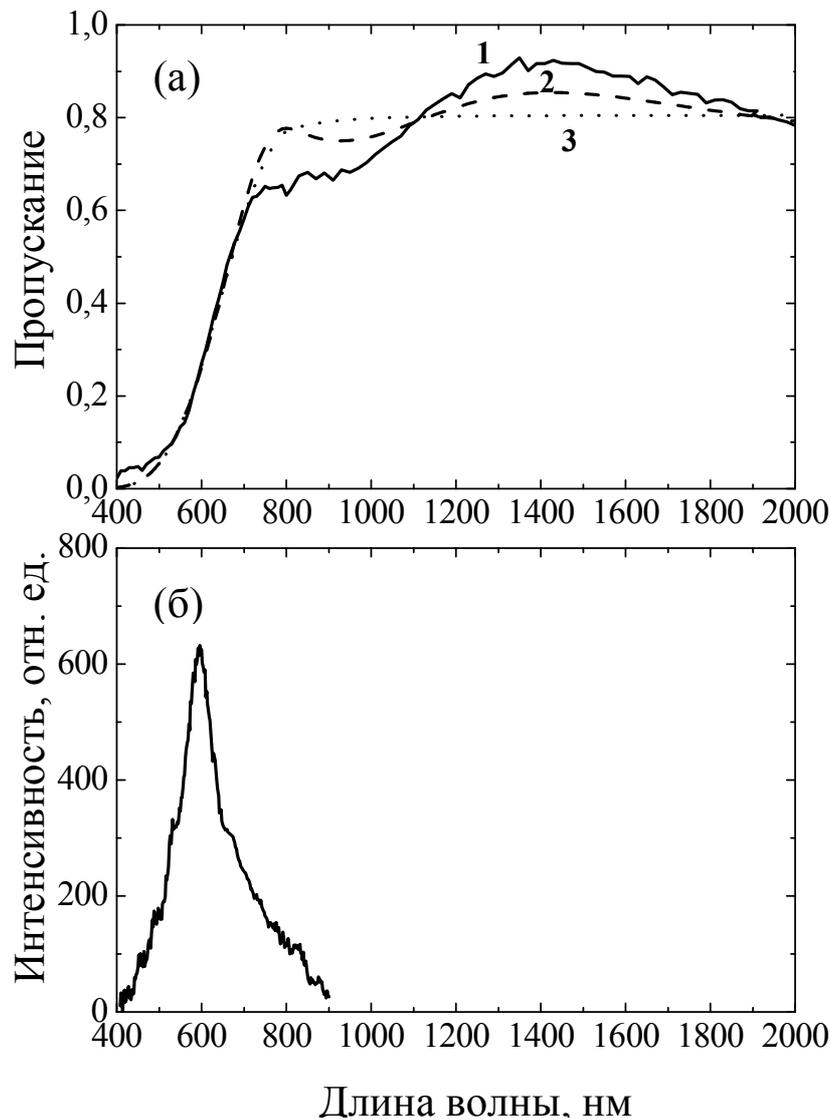


Рис. 3.4: *a* – экспериментальный спектр (1) и расчётные спектры (2 – с учётом и 3 – без учёта интерференции) пропускания света плёнки  $\text{GeO}_2$  с нанокристаллами германия на сапфире; *б* – спектр фотолюминесценции данной структуры (длина волны возбуждающего лазера 337 нм,  $T = 300 \text{ K}$ ) [103]

### 3.2 Свойства плёнок $\text{GeO}$ , осаждаемых путём переиспарения в вакууме гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$

Анализ литературных данных привёл к пониманию условий, необходимых для формирования тонких слоёв твёрдого монооксида германия в процессе конденсации его паров. Вначале мы предположили, что молекулы паробразного  $\text{GeO}$ , конденсирующиеся на поверхности твёрдой фазы, адсорбируются на ней при контакте, что можно считать некоей стадией перехода  $\text{GeO}(\text{газ}) \rightarrow \text{GeO}(\text{тв})$ , и после адсорбции эти молекулы некоторое время не

подвергаются диспропорционированию. В таком случае в этот промежуток времени можно попытаться заблокировать акт декомпозиции молекул  $\text{GeO}(\text{тв})$ , находящихся в адсорбированном состоянии. Инструментом такой блокировки может быть замораживание процесса распада молекулы  $\text{GeO}(\text{тв})$ . Кроме того, возможно, что и капсулирование этой молекулы под слоем быстро осаждающихся таких же молекул тоже будет играть роль искомой блокировки. Таким образом, искомое решение, возможно, состояло в снижении температуры подложки при конденсации на ней паров  $\text{GeO}$ , а также в повышении скорости конденсации молекул  $\text{GeO}$  на единице поверхности (т.е. в увеличении скорости осаждения слоя  $\text{GeO}$ ).

Эксперимент подтвердил сделанные предположения. Схема установки для получения метастабильных слоёв  $\text{GeO}$  была описана в §2.2. Как будет показано ниже, однородные по толщине и составу плёнки  $\text{GeO}$  можно получать осаждением паров  $\text{GeO}$  на холодные подложки из различных материалов при скоростях роста  $\sim 3\text{--}4$  нм/мин. Морфологию поверхности и структуру плёнок  $\text{GeO}$  изучали с применением атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии (просвечивающей, сканирующей), путём химического травления. Фазовый и химический состав, оптические свойства полученных плёнок  $\text{GeO}$  исследовали с помощью КРС-спектроскопии, ИК-спектроскопии, эллипсометрии, спектроскопии катодо- и фотолюминесценции, РФЭС.

### 3.2.1 Структурные исследования плёнок $\text{GeO}$

АСМ сканирование плёнки  $\text{GeO}$  толщиной  $10\pm 1$  нм (данные эллипсометрии) не выявило развитой морфологии поверхности (рис. 3.5 а). Шероховатость поверхности плёнки  $\text{GeO}$  в среднем не превышала 0.5 нм (рис. 3.5 б).

Плёнки  $\text{GeO}$ , синтезированные путём испарения в вакууме гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии в конфигурации поперечного среза. На рис. 3.6 видно, что плёнка  $\text{GeO}$  достаточно однородная по толщине, имеет аморфную структуру и не содержит кластеры  $\text{Ge}$ . Данные о толщине плёнки  $\text{GeO}$ , полученные по изображению в ПЭМ и измеренные методом эллипсометрии, совпадают. С помощью рентгеновского микроанализа, выполненного на том же микроскопе, были получены данные о составе плёнки  $\text{GeO}$ . На картах распределения химических элементов (рис. 3.7) видно, что плёнка  $\text{GeO}$  однородна по составу и содержит преимущественно кислород и германий при отсутствии других примесей (напр., углерода).

Также в нашей работе исследовался процесс травления плёнок  $\text{GeO}$  до и после их декомпозиции [A10]. Эти сведения были необходимы для дальнейшей реализации зондовой

наноитографии. Схема данной структурно-химической модификации плёнки GeO представлена на рис. 3.8 а. Из эксперимента установлено, что плёнки GeO не растворимы в деионизованной воде. Отжиг при  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 мин. вызывал распад плёнки GeO на матрицу GeO<sub>2</sub> с внедренными в неё Ge-НК. Затем матрица GeO<sub>2</sub> селективно вытравливалась из гетерослоя GeO<sub>2</sub><Ge-НК> в 1 % растворе HF в течение 30 сек. При этом освободившиеся Ge нанокластеры агломерируют, формируя сплошной пористый слой на подложке. АСМ-изображение демонстрирует развитый рельеф поверхности с углублениями до ~1.5–2 нм (рис. 3.8 б). По данным сканирующей эллипсометрии степень усадки толщины слоя GeO после отжига и травления достигала ~20 %. По данным КРС спектроскопии полученный пористый слой состоял из аморфного германия, на что указывает пик в области 280 см<sup>-1</sup>. Широкая полоса в области 170 см<sup>-1</sup> обусловлена рассеянием света на продольных акустических и продольных оптических колебательных модах в аморфном германии (рис. 3.9).

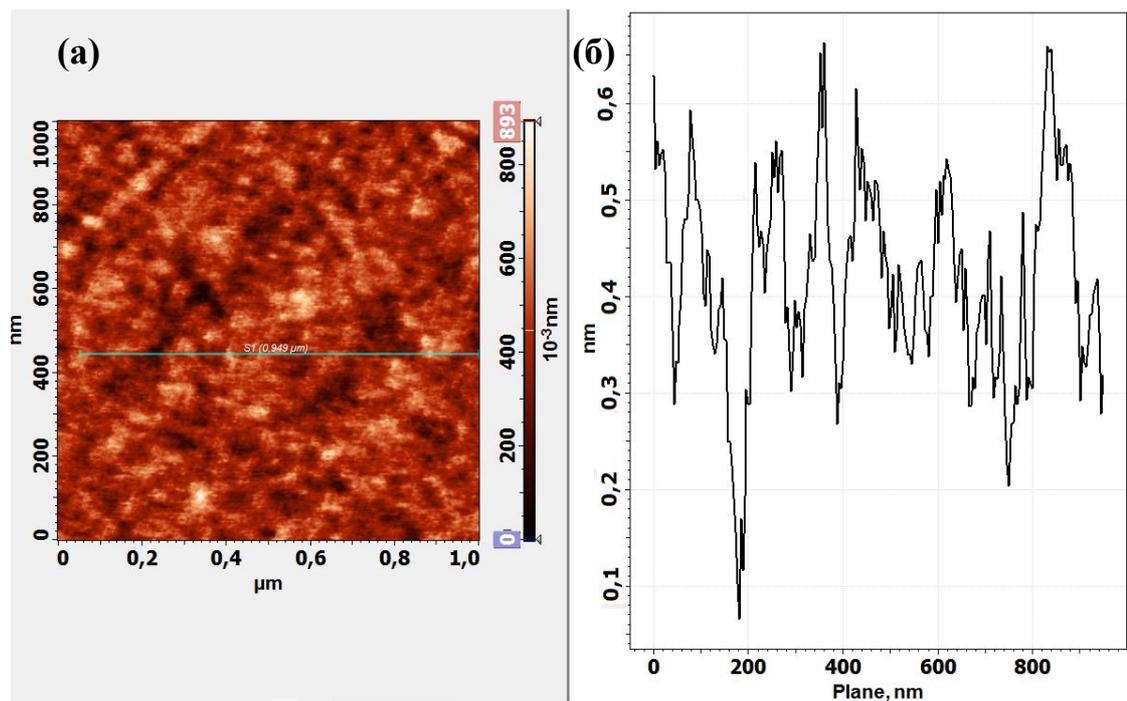


Рис. 3.5: *a* – АСМ-изображение поверхности плёнки GeO (толщина 10 нм); *б* – профиль её рельефа

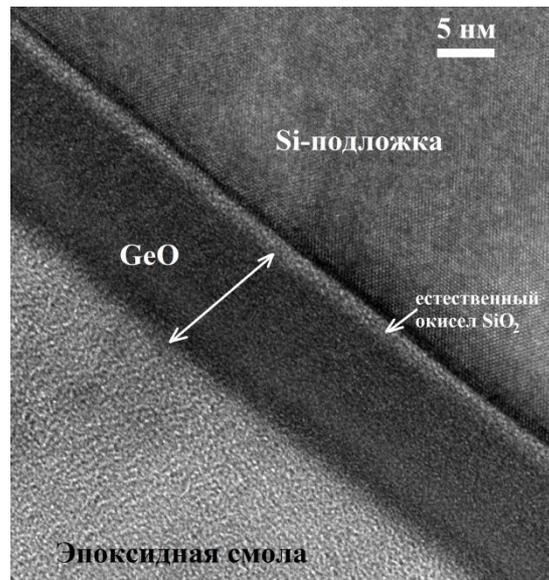


Рис. 3.6 ПЭМ-изображение плёнки GeO на Si подложке

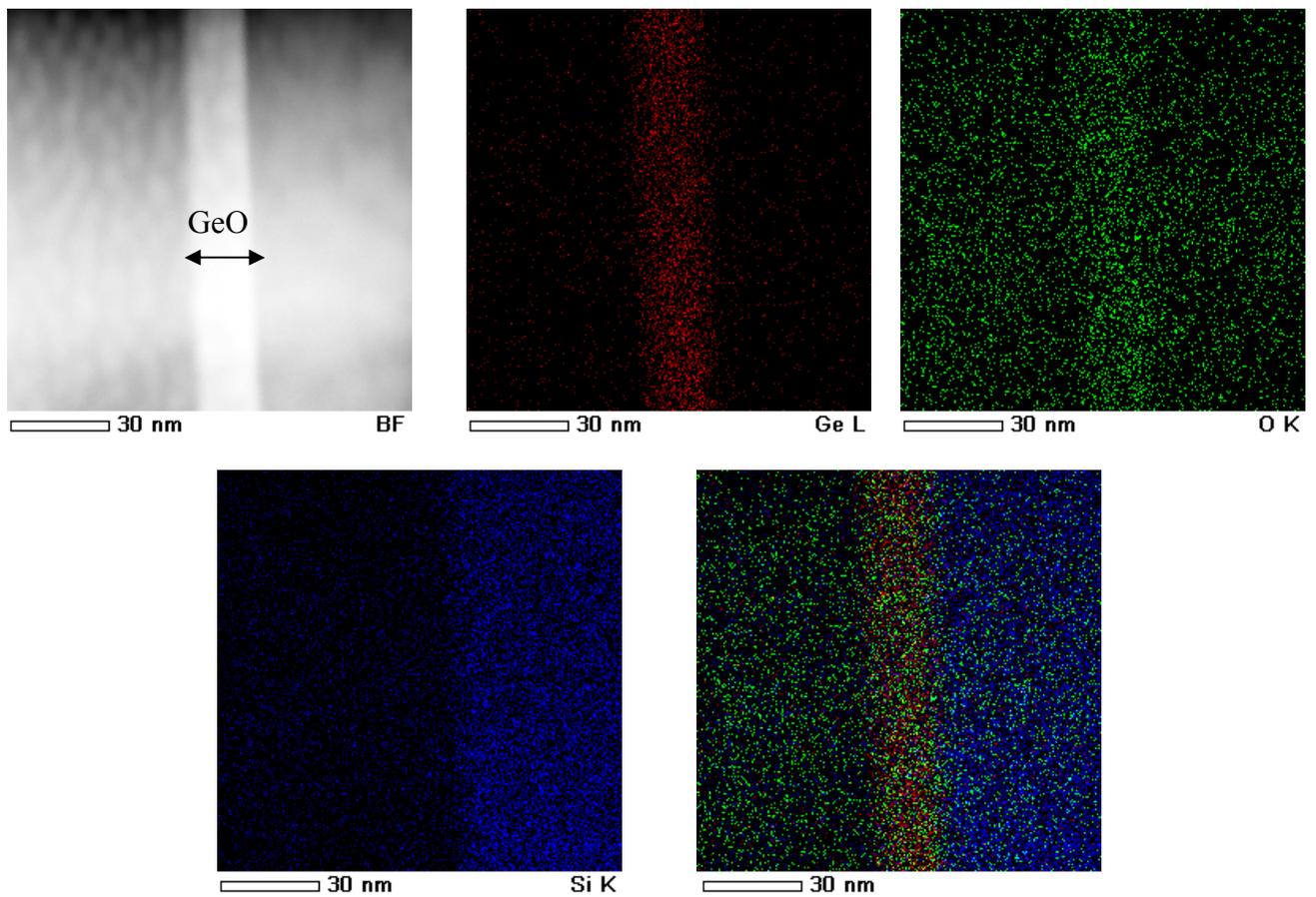


Рис. 3.7 Карта распределения химических элементов в плёнке GeO

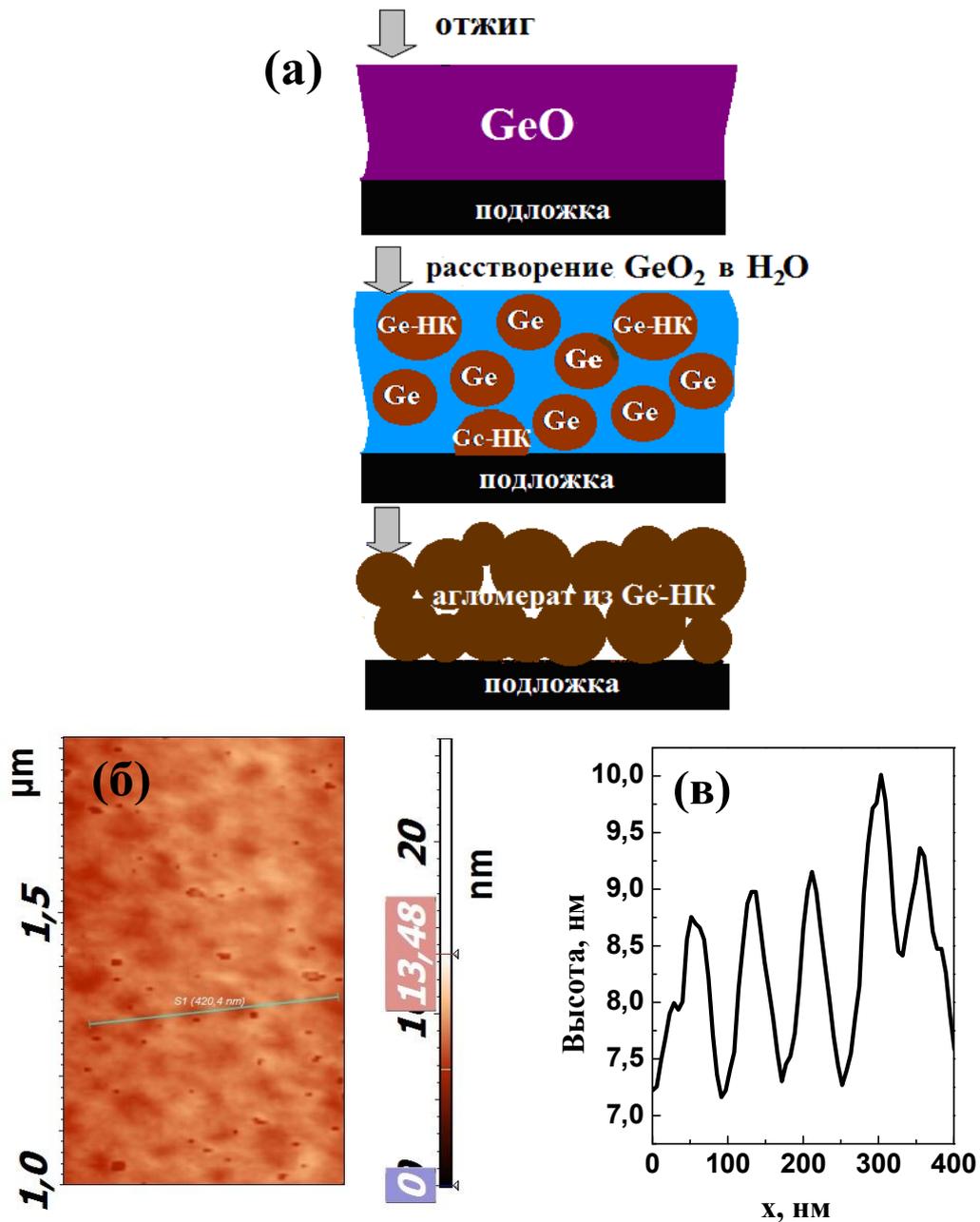


Рис. 3.8: *a* – схема структурно-химической модификации плёнки GeO; *б* – АСМ-изображение и *в* – профиль морфологии поверхности слоя пористого Ge, сформированного после отжига плёнки GeO (10 нм) при 300 °С в течение 2 мин. и травлении в 1% растворе HF в течение 30 сек.

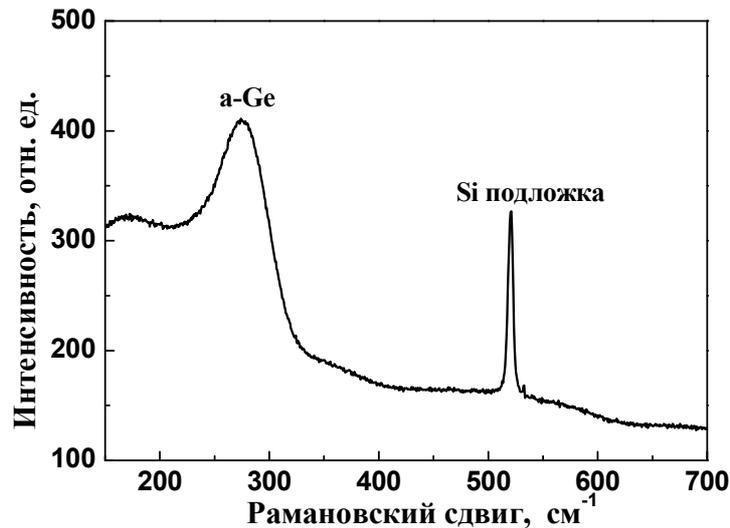


Рис. 3.9 Спектр КРС плёнки GeO после отжига и вытравливания матрицы GeO<sub>2</sub>

### 3.2.2 Оптические свойства плёнок GeO

В КРС-спектрах плёнок GeO, полученных на втором этапе их формирования, не обнаружено пиков каких-либо известных веществ в диапазоне 240–330 см<sup>-1</sup> (рис. 3.10, кривая 1). Это указывает на то, что в плёнке отсутствуют связи Ge-Ge в концентрации, достаточной для обнаружения, т. е. отсутствуют кластеры германия. По-видимому, как и в случае локальных связей Si-Si [104], сечение КРС от одиночных связей Ge-Ge гораздо меньше, чем от тех же связей, но в составе нанометрового кластера. Поэтому для их обнаружения в спектре, толщина плёнок должна быть на два порядка больше (несколько микрометров). Следует также отметить, что из спектров был вычтен спектр от подложки кремния, так как от монокристаллического кремния присутствует сигнал КРС в диапазоне 305 см<sup>-1</sup> от двухфононного рассеяния на поперечных акустических модах. Колебания Ge-O связей в аморфном GeO не являются запрещёнными в КРС, но их сечение крайне мало вследствие того, что КРС в данных условиях далеко от резонансного, поэтому мы их не наблюдаем. После кратковременного отжига плёнки в вакууме (10<sup>-8</sup> Торр) при температуре 260 °C возникает широкая полоса вблизи 275–280 см<sup>-1</sup>, которая соответствует рассеянию света на локальных колебаниях в аморфном германии (рис. 3.10, кривая 2). Таким образом, плёнка GeO начинает диспропорционировать на матрицу GeO<sub>2</sub> и кластеризованный германий. При повышении температуры отжигов интенсивность данной полосы возрастает (рис. 3.10, кривая 3, 4), что указывает на увеличение количества аморфных кластеров Ge в плёнке GeO.

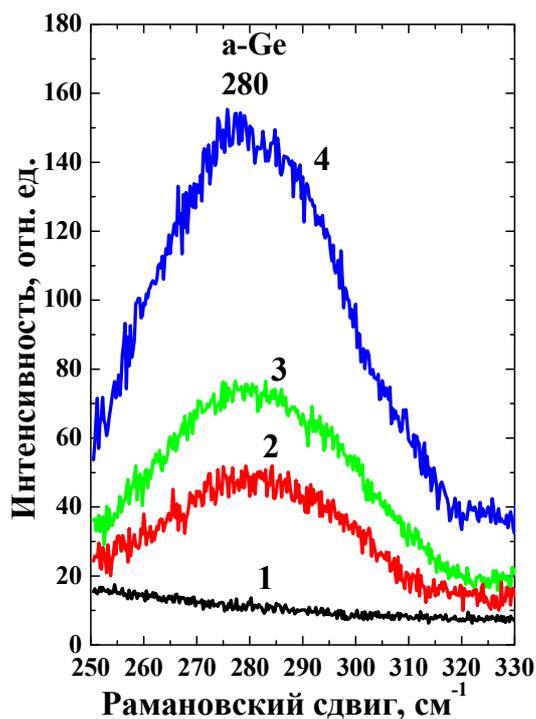


Рис. 3.10 Спектры КРС плёнки GeO: 1 – до отжига; после серии отжигов: 2 – 260 °C (6 мин.), 3 – 290 °C (4 мин.), 4 – 320 °C (4 мин.)

В ИК-спектре поглощения плёнки GeO обнаружен ряд характеристических полос, из которых основной является полоса в области  $770\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.11, кривая 1). Она соответствует валентным ассиметричным колебаниям мостика Ge–O–Ge монооксида германия [11, 21, 25, 105]. Более слабую полосу в области  $524\text{ см}^{-1}$  приписывают деформационным (изгибным) колебаниям мостика Ge–O–Ge (углы между связями) монооксида германия [19]. Во время кратковременных отжигов плёнки GeO в вакууме начинается его постепенное разложение, изменяющее состав исходной плёнки. На это указывает повышение интенсивности анализируемой полосы ИК-поглощения (рис. 3.11, кривые 2, 3, 4), связанное с появлением в слое некоторого количества аморфного GeO<sub>2</sub>, коэффициент поглощения которого выше, чем у GeO(тв). Одновременно данная полоса плавно смещается в сторону больших волновых чисел, приближаясь к области  $870\text{ см}^{-1}$  – характеристической полосе ИК-поглощения стекловидного диоксида германия (рис. 3.11, спектр 5). Таким образом, данные КРС и ИК-спектроскопии однозначно доказывают, что полученные нами слои состоят из метастабильного твёрдого GeO, который при слабом кратковременном термическом воздействии начинает распадаться на Ge и GeO<sub>2</sub>. Стоит отметить, что кратковременный отжиг плёнки GeO при температуре ниже 260 °C не приводил к изменению вида КРС- и ИК-спектров на рис. 3.10 (спектр 1) и на рис. 3.11 (спектр 1).

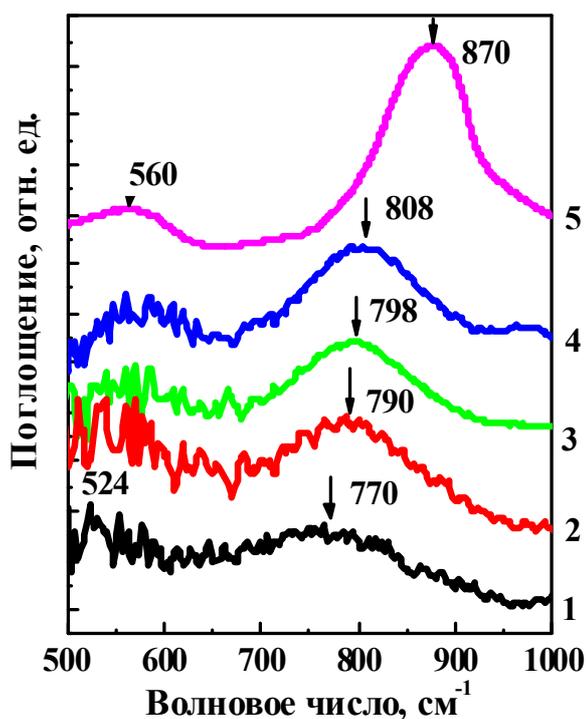


Рис. 3.11 ИК-спектры поглощения: 1 – исходной плёнки GeO; 2, 3 и 4 – последовательные отжиги плёнки GeO при 260 °С (6 мин.); 290 °С (4 мин.); и 320 °С (4 мин.) (соответственно); 5 – плёнки аморфного GeO<sub>2</sub>

С помощью спектральной эллипсометрии были получены зависимости показателя преломления  $n(\lambda)$  и поглощения  $k(\lambda)$  от длины волны света для изучаемых слоёв GeO до и после серии последовательных отжигов при  $T = 260$  °С в течение 6 минут, 290 °С 4 минуты и 320 °С 4 минуты (рис. 3.12). Для надёжности результатов кривые 1, 2, 3, 4 на рис. 3.12 снимали в трёх разных участках плёнки. При обработке данных по оригинальной методике во всех трёх участках после каждого отжига получали тождественные зависимости  $n(\lambda, T)$ , и  $k(\lambda, T)$ . Для сравнения на рис. 3.12 (кривая 5) также приведены измеренные зависимости  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  для гетерослоя GeO<sub>2</sub><Ge-НК> – 1:1 моль, осажденного из паров GeO методом ХОГФ в проточном реакторе. В дополнении показатели преломления и поглощения для гетерослоя GeO<sub>2</sub><Ge-НК> того же состава были рассчитаны по модели Бруггемана [101] с использованием справочных данных о диэлектрической проницаемости объёмных материалов – аморфного германия и аморфного GeO<sub>2</sub> (рис. 3.12, кривая 6). Кривые 4, 5 получены, комбинируя эллипсометрические спектральные и многотолщинные измерения [94, 95, 101], чем достигается высокая точность для  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  по всему спектру. Показатель поглощения  $k(\lambda)$  для каждой из изучаемых плёнок был пересчитан по формуле  $\alpha(E) = 4\pi k(E)/\lambda$  и построен в специальных координатах Тауца в виде спектральных зависимостей

корня из коэффициента поглощения ( $\alpha^{1/2}$ ) от энергии фотона ( $E$ ) (рис. 3.13 а). В этих координатах экспериментальные зависимости спрямляются. Путём отсечки линейной части графиков на ось абсцисс можно получить величины оптической щели ( $E_g^{эф}$ ) для всех изучаемых плёнок. На рис. 3.13 б приведены данные об изменениях величины оптической щели плёнки GeO с ростом температуры отжига. Впервые установлены температура порога декомпозиции плёнок GeO –  $T_n = 260$  °С и исходная ширина их оптической щели –  $E_g^{эф}(\text{GeO}) = 2.4$  эВ. Отжиг при  $T = 320$  °С привел к значительному сдвигу края поглощения, т.е. заметно увеличилась степень диспропорционирования GeO на аморфный германий и GeO<sub>2</sub>. Для привязки данных о  $E_g^{эф}$  к размерам Ge наночастиц в гетерослоях GeO<sub>2</sub><Ge-НК> на рис. 3.13 б внесены данные об оптической щели объёмного аморфного германия (0.65 эВ) и данные о крае поглощения для гетероплёнки GeO<sub>2</sub><Ge-НК> (1.15 эВ) со средними размерами аморфных Ge нанокластеров 5.5 нм (по данным ВРЭМ). Было обнаружено несоответствие рассчитанных по модели Бруггемана и экспериментально полученных значений оптических констант и края поглощения гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК>. Это несоответствие объясняется влиянием квантово-размерного эффекта (КРЭ). КРЭ в Ge-НК приводит к сдвигу края поглощения в коротковолновую часть спектра (рисунки 3.13 а и б, график 5 и 6).

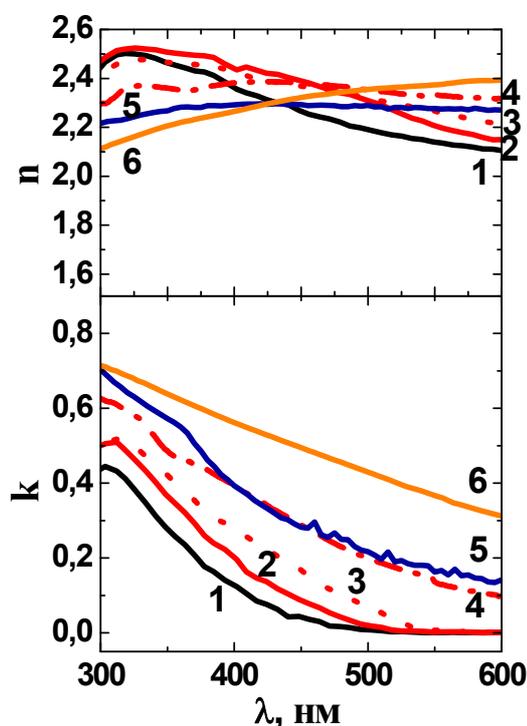


Рис. 3.12 Зависимости показателя преломления  $n(\lambda)$  и поглощения  $k(\lambda)$  для: 1 – исходной плёнки GeO; последовательные отжиги плёнки GeO при температуре 2 – 260 °С (6 мин.); 3 – 290 °С (4 мин.); 4 – 320 °С (4 мин.); 5 – гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК>, полученных методом ХОГФ; 6 – гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК>, рассчитанные по формуле Бруггемана [94]

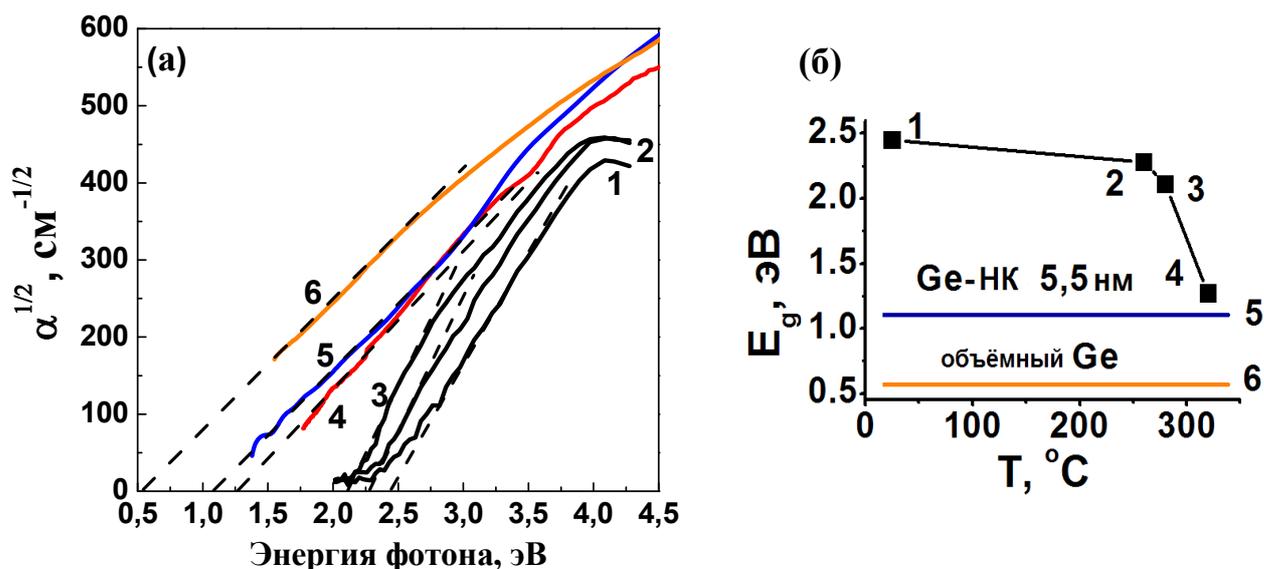


Рис. 3.13: (а) Изменение края оптического поглощения для: 1 – исходной плёнки GeO; последовательные отжиги плёнки GeO при температуре 2 – 260 °C (6 мин.); 3 – 290 °C (4 мин.); 4 – 320 °C (4 мин.); 5 – гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК>, полученных методом ХОГФ; 6 – гетерослоёв GeO<sub>2</sub><Ge-НК>, оптические константы которых рассчитаны по формуле Бруггемана;

(б) Зависимость края поглощения плёнки GeO от температуры отжига [94]

Другим направлением работы было изучение катодоллюминесценции в Ge нанокластерах, диспергированных в матрицу GeO<sub>x</sub> ( $x \approx 1.2$ ) [A4]. Исследовались как толстые плёнки GeO<sub>x</sub> ~100 нм, так и мультислойные структуры, состоящие из 10 пар тонких плёнок GeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (2 нм/4 нм) на подложке Si(001), полученные методом попеременного испарения электронным лучом порошков GeO<sub>2</sub> и плавленого кварца [89]. Все образцы были покрыты защитным (*cap*) слоем SiO<sub>2</sub> (100 нм) для предотвращения испарения GeO<sub>x</sub> при отжигах. Для активации КЛ требовались отжиги плёнок. Режимы отжига приведены в табл. 3.1.

Исследуемые в нашей работе плёнки GeO<sub>x</sub> и SiO<sub>2</sub> получают осаждением на относительно холодную подложку (100 °C), поэтому они имеют низкую плотность, являются рыхлыми и дефектными по структуре (оборванные связи, дефекты замещения, поры) и могут содержать пары воды [25]. При термообработках происходит уменьшение количества дефектов, усадка плёнок, испарение воды, а также зарождение и разрастание нанокластеров германия, происходящем в слоях GeO<sub>x</sub> в ходе распада  $2\text{GeO}(\text{тв}) \rightarrow \text{Ge} + \text{GeO}_2$ , который вызывает перестройку всей структуры плёнки.

Таблица 3.1 Режимы отжига исследуемых структур GeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>

Температура и время отжига		
GeO <sub>x</sub> (100 нм) /SiO <sub>2</sub> (100 нм)	300 °C 40 мин.	–
GeO <sub>x</sub> (100 нм) /SiO <sub>2</sub> (100 нм)	480 °C 3 мин.	530 °C 1 мин.
Мультислоей GeO <sub>x</sub> (2 нм)/ SiO <sub>2</sub> (4 нм) 10 пар слоёв с <i>cap</i> -слоем SiO <sub>2</sub> (100 нм)	480 °C 3 мин.	–

Описанные выше предположения подтверждают данные КРС-спектроскопии и эллипсометрии. В спектре КРС исходной толстой плёнки GeO<sub>x</sub> (~100 нм) с *cap*-слоем SiO<sub>2</sub> на кремнии не обнаружено пиков, характерных для комбинационного рассеяния света на колебаниях Ge-Ge связей (рис. 3.14, кривая 1). Слабый пик в области ~305 см<sup>-1</sup> связан с двухфононным рассеянием света на поперечных акустических фонах в Si подложке. После отжига плёнки в течение 40 минут при T = 300 °C в спектре возникает широкая полоса вблизи 275–280 см<sup>-1</sup>, которая соответствует рассеянию света на локальных колебаниях в аморфном германии (рис. 3.14, кривая 2). Последовательный отжиг той же структуры, но в другом режиме (480 °C/3 мин. и 530 °C/1 мин.) привел к кристаллизации нанокластеров германия, на что указывает появление полосы рассеяния в области 300.6 см<sup>-1</sup> (рис. 3.14, кривая 3). Несимметричная форма КРС пика говорит о том, что не все Ge кластеры кристаллизовались (часть из них остались аморфными). Как известно, положение пика КРС на оптических фонах определяется размером нанокристаллов, и его можно определять, используя метод свёртки эффективной плотности состояний [7]. Чем больше пик КРС сдвинут в сторону меньших волновых чисел по сравнению с пиком КРС на объёмном германии (301.5 см<sup>-1</sup>), тем меньше их размер [106]. Используя данный подход, можно оценить, что в нашем случае средний размер нанокристаллов Ge в матрице GeO<sub>2</sub> составляет ~7–8 нм.

Аналогичная ситуация наблюдается и для мультислоистой системы GeO<sub>x</sub>(2 нм)/SiO<sub>2</sub>(4 нм) с 10 парами слоёв и *cap*-слоем SiO<sub>2</sub> (~100 нм) (рис. 3.15, кривая 2). Термические отжики приводят к распаду монооксида германия на стекловидную матрицу GeO<sub>2</sub> с включёнными в неё аморфными Ge нанокластерами (пик КРС в области 280 см<sup>-1</sup>). Т.к. общая толщина плёнки GeO<sub>x</sub> в мультислоистой системе составляла всего 20 нм, а объёмное содержание германия в кластерах не более ~30 %, то из-за слабого сигнала от германия в спектрах КРС доминировали пики, возникающие вследствие рассеяния света на акустических фонах

объёмного кремния ( $\text{Si}$  подложка), поэтому его вычитали из спектров 1 и 2.

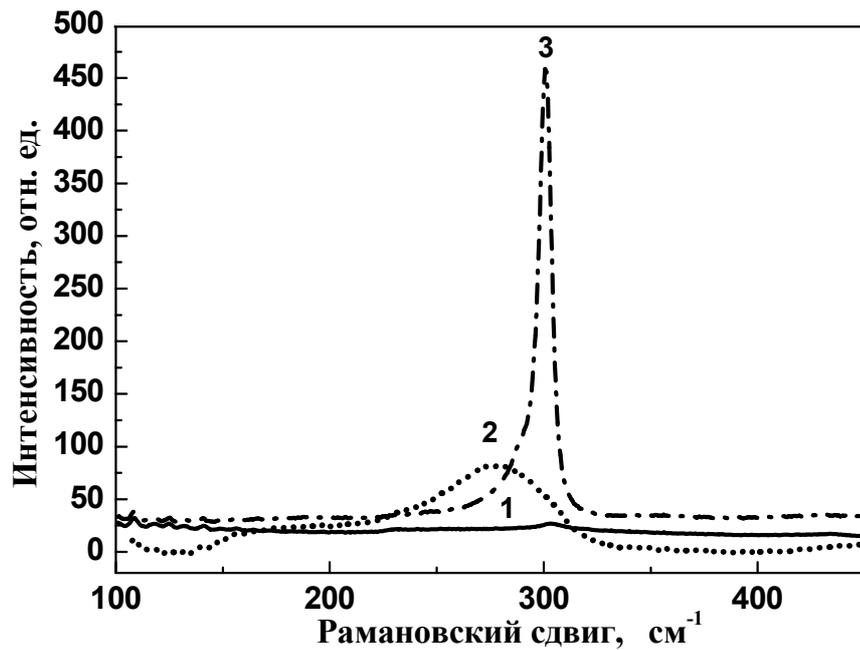


Рис. 3.14 Спектры КРС: 1 – исходной толстой плёнки  $\text{GeO}_x$  (~100 нм) с *cap*-слоем  $\text{SiO}_2$  на кремнии, 2 – отожжённой при  $T = 300^\circ\text{C}$  (40 мин.); 3 – отожжённой при  $480^\circ\text{C}$  (3 мин.) и  $530^\circ\text{C}$  (1 мин.)

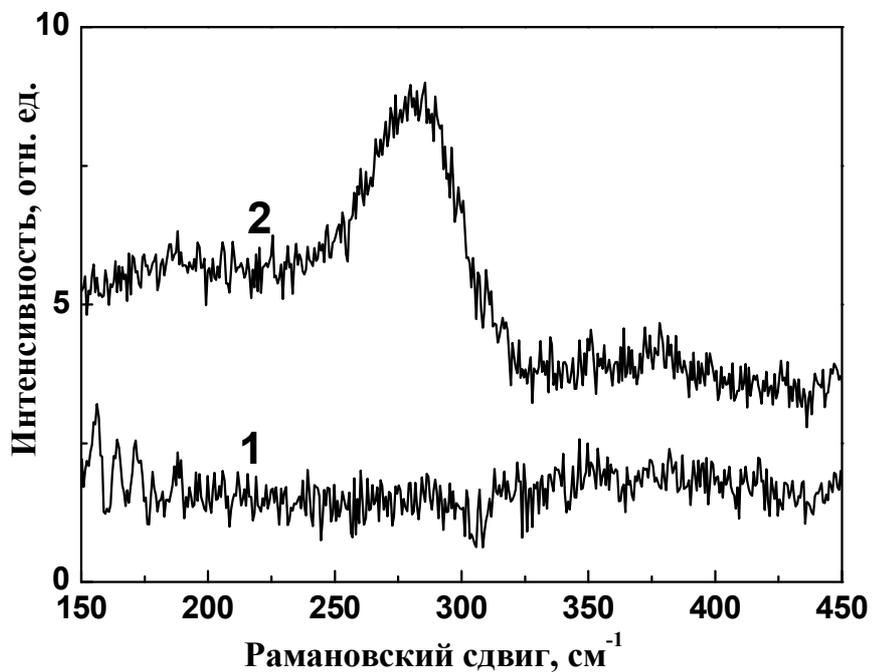


Рис. 3.15 Спектры КРС: 1 – исходной мультислойной структуры  $\text{GeO}_x(2 \text{ нм})/\text{SiO}_2(4 \text{ нм})(10 \text{ пар слоёв} + \text{SiO}_2(100 \text{ нм}))$  на кремнии, 2 – мультислойной структуры, отожжённой при  $T = 480^\circ\text{C}$  в течение 3 мин.

Присутствие включений Ge в отожжённых толстых плёнках  $\text{GeO}_x$ , покрытых *cap*-слоем  $\text{SiO}_2$ , было обнаружено из анализа оптических констант этих плёнок. Для получения спектральных зависимостей оптических констант применялась спектральная эллипсометрия. Эллипсометрические углы ( $\Psi_\lambda$ ,  $\Delta_\lambda$ ) измерялись на разных длинах волн 250–900 нм. При анализе экспериментальных данных применялась двухслойная модель (плёнка  $\text{GeO}_x$  снизу, плёнка  $\text{SiO}_2$  сверху). В первом приближении эффективные оптические константы плёнки  $\text{GeO}_x$  рассматривались как комбинация оптических констант аморфных Ge и  $\text{GeO}_2$ . Они рассчитывались по модели Бруггемана (их диэлектрические проницаемости брались из базы данных для объёмных материалов). Для наилучшего соответствия расчётов с экспериментом подгонялись следующие параметры: толщина плёнки  $\text{GeO}_x$  и объёмное содержание обеих фаз – Ge и  $\text{GeO}_2$ . Определенная таким образом толщина плёнки  $\text{GeO}_x$  до отжига составляла 126 нм, толщина *cap*-слоя  $\text{SiO}_2$  – 125 нм. Объёмное содержание кластеризованного германия в плёнке  $\text{GeO}_x$  после отжига при  $T = 300^\circ\text{C}$  составляло 12 %, толщина – 123 нм, а при  $T = 530^\circ\text{C}$  – 8 % (аморфный Ge), 6% (кристаллический Ge), толщина – 122 нм. Уплотнение плёнки  $\text{GeO}_x$  при отжигах приводит к уменьшению её толщины.

Определив толщины плёнок  $\text{GeO}_x$ , мы смогли рассчитать спектральные зависимости показателей преломления ( $n$ ) и поглощения ( $k$ ) до и после отжига. На рис. 3.16 показано, что образование Ge нанокластеров при распаде плёнки  $\text{GeO}_x$  после отжигов приводит к росту показателя поглощения ( $k$ ) в коротковолновой области спектра и росту показателя преломления ( $n$ ). Что касается мультислойной системы  $\text{GeO}_x(2\text{ нм})/\text{SiO}_2(4\text{ нм})$ , то было невозможно посчитать толщину и оптические константы для каждого из 20 слоёв.

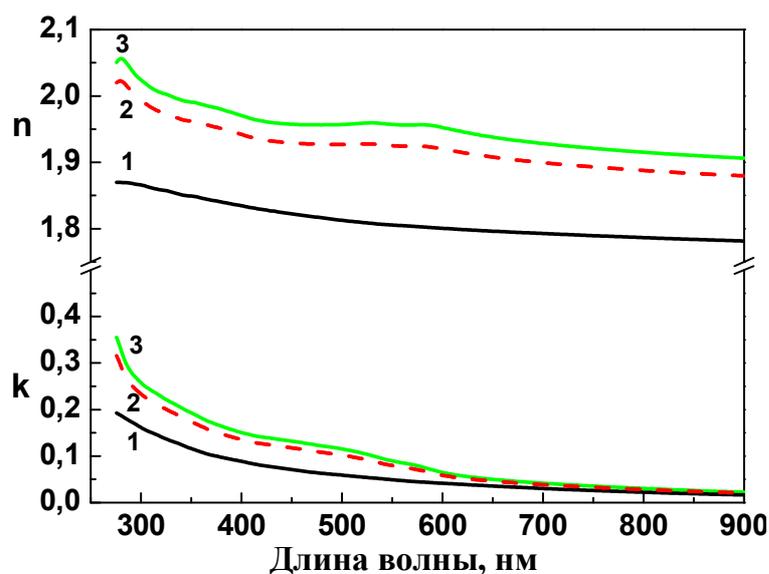


Рис. 3.16 Показатель преломления ( $n$ ) и поглощения ( $k$ ) для плёнки  $\text{GeO}_x(100\text{ нм})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ : 1 – до отжига, 2 – отжиг при  $T = 300^\circ\text{C}$  (40 мин.); 3 – последовательный отжиг при  $T = 480^\circ\text{C}$  (3 мин.) и  $530^\circ\text{C}$  (1 мин.)

До отжига катодолюминесценция не наблюдалась на всех образцах. После серии отжигов (см. табл. 3.1) в спектрах КЛ появляются узкие полосы высокой интенсивности в видимом диапазоне с максимумом при 395 нм, 400 нм для толстой плёнки  $\text{GeO}_x$  и 403 нм для мультислоёв  $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ , а также более слабая полоса при 660 нм для всех плёнок (рис. 3.17, кривые 1, 2, 3). Фиолетовое катодолюминесцентное свечение можно было наблюдать невооруженным глазом (см. вкладку на рис. 3.17). В литературе нет данных о катодолюминесценции в Ge нанокластерах, внедренных в матрицу диэлектрика. Поэтому довольно трудно однозначно интерпретировать возникновение КЛ в изучаемой гетеросистеме  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ . В растровом электронном микроскопе энергия падающего электрона в пучке существенно больше средней энергии образования электрон-дырочной пары. Поэтому один быстрый электрон может генерировать несколько тысяч электрон-дырочных пар. Электроны из валентной зоны могут переходить на различные уровни зоны проводимости. Одновременно происходит обратный процесс – неравновесные электроны рекомбинируют, возвращаясь на свободные состояния в валентной зоне. При этом если рекомбинация излучательная, выделяются кванты света, близкие к значению ширины запрещённой зоны ( $E_g$ ). В полупроводниковых нанокластерах структурные дефекты на границе раздела с диэлектрической матрицей могут создавать разрешенные для нахождения электронов энергетические уровни в запрещенной зоне. Рекомбинация электронов и дырок может происходить при участии этих уровней с выделением кванта света с энергией, существенно меньшей, чем  $E_g$ . Энергия фотонов КЛ-излучения содержит сведения о характеристических энергетических уровнях в объекте. Таким образом вклад в КЛ может давать несколько механизмов излучения: оптические переходы носителей заряда в Ge-НК; поверхностные состояния на границе Ge-НК/ $\text{GeO}_2$ -матрица; дефекты внутри Ge нанокластеров или матрицы  $\text{GeO}_2$ . В нашем случае также наблюдается небольшое смещение КЛ пика в сторону больших длин волн при увеличении размеров Ge нанокластеров и их кристаллизации в толстой плёнке  $\text{GeO}_x$  после серии отжигов (рис. 3.17, спектр 1 и 2, пик с максимумом 395 нм (3.14 эВ) и 400 нм (3.10 эВ), соответственно). По положению максимумов интенсивности люминесценции можно оценить, что средний размер Ge нанокластеров не должен превышать 2 нм [96]. Однако, диаметр Ge нанокристаллов в плёнке  $\text{GeO}_x$  (~100 нм) после отжига при  $T = 530$  °С, вычисленный по положению пика КРС, составляет 7–8 нм. Считается, что дефекты на границе раздела Ge-НК/ $\text{GeO}_2$ -матрица являются основным каналом безызлучательной рекомбинации и не дают вклад в ФЛ [107]. Zacharias и др. наблюдали устойчивую люминесценцию вблизи 400 нм в плёнках, содержащих Ge или  $\text{GeO}_2$  нанокристаллы разных размеров [108]. Авторы работы считают,

что быстрое свечение (время спада  $\sim 1$  нс) связано с дефектами ( $\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$  центры). Таким образом, в нашем случае КЛ в области 400 нм могут вызывать дефекты в матрице  $\text{GeO}_2$ . КЛ пик в области 660 нм (1.9 эВ) может быть связан с разрешенными оптическими переходами в Ge-НК. На рис. 3.17 (кривая 3) представлен КЛ спектр мультислойной системы  $\text{GeO}_x(2 \text{ нм})/\text{SiO}_2(4 \text{ нм})$  после отжига при  $T = 480^\circ\text{C}$  3 минуты. Как и для толстой плёнки  $\text{GeO}_x$  в данном спектре наблюдаются два основных пика при 403 нм (3.07 эВ) и 660 нм (1.9 эВ).

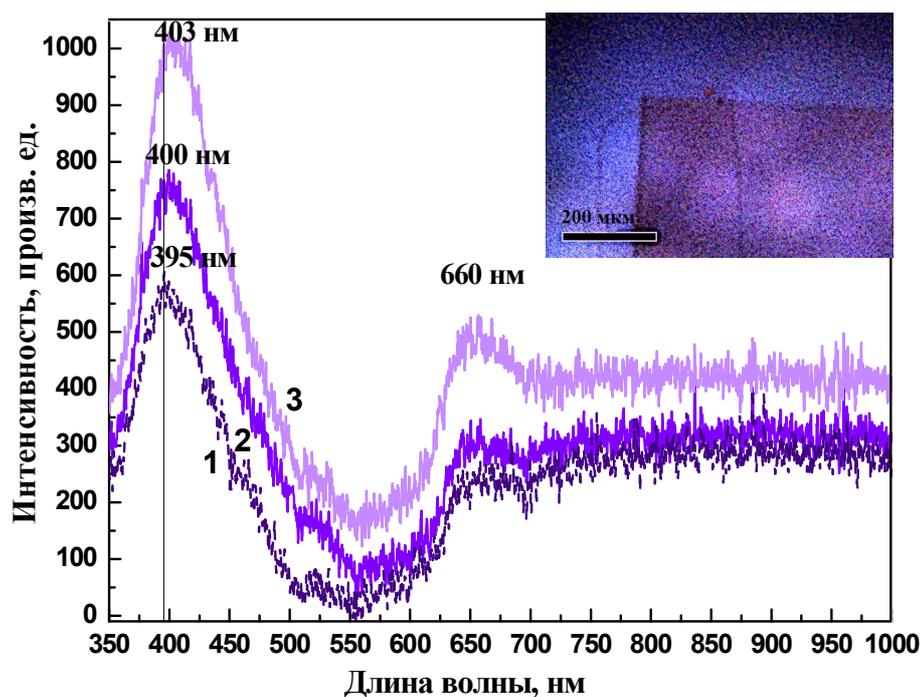


Рис. 3.17 Спектры КЛ: 1 – плёнки  $\text{GeO}_x(\sim 100 \text{ нм})$  с *cap*-слоем  $\text{SiO}_2$  на кремнии, отожжённой при  $300^\circ\text{C}$  (40 мин.); 2 – плёнки  $\text{GeO}_x(\sim 100 \text{ нм})$  с *cap*-слоем  $\text{SiO}_2$  на кремнии, отожжённой при  $480^\circ\text{C}$  (3 мин.) и  $530^\circ\text{C}$  (1 мин.); 3 – мультислойной структуры  $\text{GeO}_x(2 \text{ нм})/\text{SiO}_2(4 \text{ нм})$  с *cap*-слоем  $\text{SiO}_2$  на кремнии, отожжённой при  $480^\circ\text{C}$  (3 мин.). На вкладке представлена карта катодоллюминесценции мультислойной структуры  $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$  на кремнии, отожжённой при  $T = 480^\circ\text{C}$  (3 мин.)

Образование аморфных и кристаллических нанокластеров германия в толстых плёнках  $\text{GeO}_x$  после термических отжигов также приводит к появлению фотоллюминесценции в видимом диапазоне при комнатной температуре. На рис. 3.18 (спектр 1) представлен сигнал ФЛ вблизи 550 нм (2.25 эВ), который наблюдается для плёнки  $\text{GeO}_x(\sim 100 \text{ нм})$  с *cap*-слоем  $\text{SiO}_2$  на кремнии, отожжённой при  $T = 300^\circ\text{C}$  (источник возбуждения – линия 488 нм Ar-лазера). Стоит отметить, что Arduyanian и др. наблюдали сигнал ФЛ с максимумом в диапазоне 600–800 нм в подобных структурах (толстых плёнках  $\text{GeO}_x$  и мультислоях

$\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ ) до отжига, приписывая это оптическим переходам через уровни в запрещенной зоне, образованные структурными дефектами в оксидной фазе  $\text{GeO}_x$  [89]. В наших спектрах данные пики не обнаруживаются. Вероятно, это связано с разными длинами волн возбуждающего излучения. При повышении температуры отжигов происходит сдвиг пика ФЛ в длинноволновую область спектра (рис. 3.18, спектр 2, пик 580 нм (2.13 эВ)), вызванный ростом и кристаллизацией Ge нанокластеров. Большая ширина и асимметрия пиков ФЛ, по-видимому, возникает из-за дисперсии нанокластеров германия по размерам. Линия 488 нм Ar лазера не приводила к возбуждению ФЛ в мультислойной структуре  $\text{GeO}_x(2 \text{ нм})/\text{SiO}_2(4 \text{ нм})$ .

При возбуждении линиями 325 нм и 442 нм He:Cd лазера фотолюминесценция в изучаемых нами образцах до отжига также не наблюдалась. После отжига толстой плёнки  $\text{GeO}_x$  (~100 нм) при  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  появляется пик ФЛ в области 530 нм (2.34 эВ) и небольшое смещение пика в область 550 нм (2.25 эВ) после роста и кристаллизации Ge нанокластеров (отжиг при  $T = 530 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (рис. 3.19, спектр 2 и 3, соответственно). Для мультислойной структуры  $\text{GeO}_x(2 \text{ нм})/\text{SiO}_2(4 \text{ нм})$  после отжига появляется пик ФЛ в области 520 нм (2.38 эВ) (рис. 3.19, спектр 1). Если предположить, что сигналы ФЛ, наблюдаемые в диапазоне 2.1–2.4 эВ, связаны с рекомбинацией электрон-дырочных пар в Ge нанокластерах, то их размеры должны соответствовать 2.5–3 нм (согласно теоретическим расчётам [96]). Однако, как упоминалось выше, средний диаметр Ge нанокристаллов в плёнке  $\text{GeO}_x$  (~100 нм) после отжига при  $T = 530 \text{ }^\circ\text{C}$ , вычисленный по положению пика КРС, составляет 7–8 нм. Т.е., максимум ФЛ должен находиться в ИК-диапазоне (1 эВ). К сожалению, красная граница чувствительности фотоэлектронного умножителя не позволяла зарегистрировать сигналы в этом диапазоне. Стоит упомянуть, что Ardyanian и др. наблюдали сигнал ФЛ с максимумом 1060 нм и последующим красным смещением в аналогичных структурах (толстых плёнках  $\text{GeO}_x$  и мультислоях  $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ ) до и после серии отжигов при  $T = 400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ , объясняя сдвиг пика ФЛ квантово-размерным эффектом в Ge нанокластерах. Также авторы установили, что обнаруженные полосы ФЛ не связаны с дефектами в *cap*-слое  $\text{SiO}_2$  [19, 89].

Наблюдаемая в нашей работе желто-зелёная ФЛ для гетеросистемы  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  согласуется с данными, приведенными в работе [109], и может быть интерпретирована следующим образом. Энергия прямых оптических переходов в объёмном германии между L-долинами для электронов и дырок начинается с 2.1 эВ (переход  $L_6\text{-}L_{4,5}$ ). В нанокристаллах нет долин, а есть дискретные локализованные состояния. По-видимому, верхние состояния для дырок имеют такую же симметрию волновой функции, что и состояния  $\Gamma$ -долины для дырок в объёмном Ge, а нижние состояния для электронов имеют такую же симметрию волновой функции, что и состояния L-долины для электронов в объёмном Ge. Поэтому

переходы между нижним состоянием для электронов и верхним состоянием для дырок в НК Ge запрещены по симметрии. Сигналы ФЛ в диапазоне 2.1–2.4 эВ можно объяснить квазипрямыми высокоэнергетическими переходами в “свернутых” L-долинах в Ge нанокристаллах [106]. Согласно работе [110] сигнала ФЛ в плёнках GeO<sub>2</sub>, выращенных термическим окислением германиевых подложек, обнаружено не было. Отсюда можно заключить, что наблюдаемые от исследуемых плёнок сигналы ФЛ связаны с нанокластерами Ge, а не с дефектами в матрице GeO<sub>2</sub>. Стоит отметить, что интенсивность ФЛ изучаемых плёнок GeO<sub>x</sub> относительно низкая. Это можно объяснить тем, что скорость безызлучательной рекомбинации намного больше, чем излучательной рекомбинации.

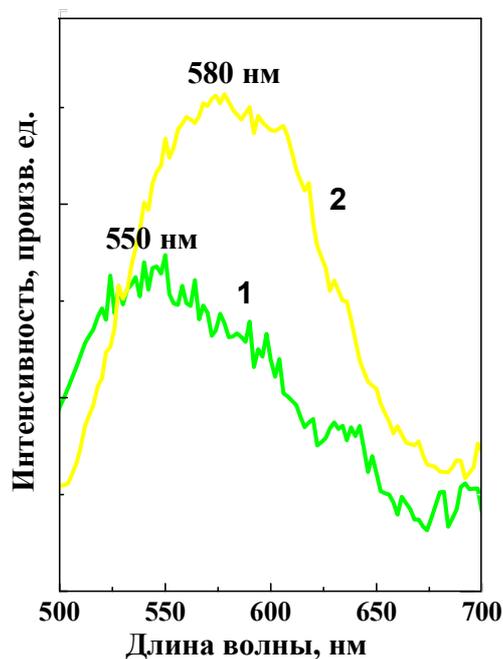


Рис. 3.18 Спектры ФЛ, возбужденные Ar лазером ( $\lambda = 488$  нм) в структуре GeO<sub>x</sub>(~100нм)/SiO<sub>2</sub>(~100 нм) на кремнии: 1 – после отжига при  $T = 300$  °C (40 мин.); 2 – после отжига при  $T = 480$  °C (3 мин.) и при  $530$  °C (1 мин.). Интенсивность нормирована на максимум.

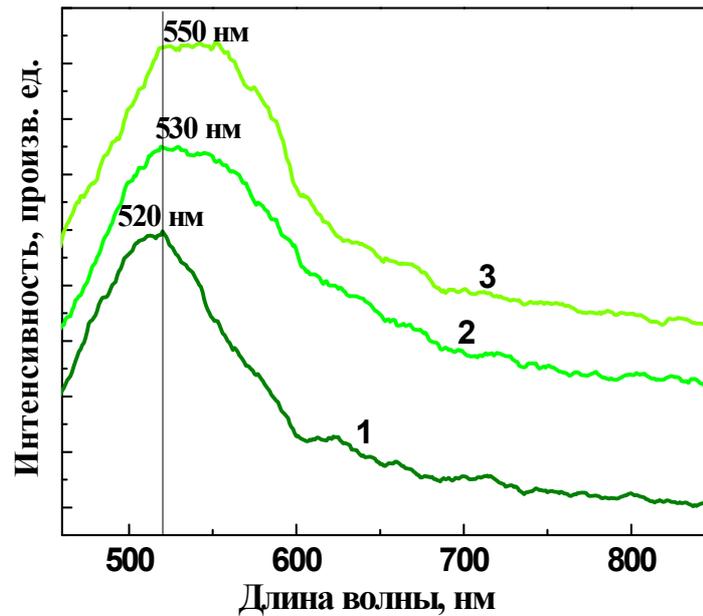


Рис. 3.19 Спектры ФЛ, возбужденные He:Cd лазером ( $\lambda = 325$  нм и  $\lambda = 442$  нм): 1 – мультислойной структуры  $\text{GeO}_x(2 \text{ нм})/\text{SiO}_2(4 \text{ нм})(10 \text{ пар слоёв} + \text{SiO}_2(100 \text{ нм}))$  на кремнии, отожжённой при  $T = 480$  °C (3 мин.); 2 – структуры  $\text{GeO}_x(\sim 100 \text{ нм})/\text{SiO}_2(\sim 100 \text{ нм})$  на кремнии, отожжённой при  $T = 300$  °C (40 мин.); 3 – структуры  $\text{GeO}_x(\sim 100 \text{ нм})/\text{SiO}_2(\sim 100 \text{ нм})$  на кремнии, отожжённой при 480 °C (3 мин.) и при 530 °C (1 мин.)

### 3.3 Атомная структура стехиометрического монооксида германия

Данные о структуре  $\text{GeO}(\text{тв})$ , представленные в литературе, весьма противоречивы. Васютинский и др. [13] сообщают о том, что им удалось получить кристаллический монооксид германия в виде порошка. Его кристаллы имели форму плоских квадратов, прямоугольников, реже параллелограммов. Совокупность кристаллооптических данных свидетельствует о низшей сингонии кристаллов (вероятно, моноклинной).

В работе [14] синтезировали порошок монооксида германия, который оказался кристаллическим диамагнитным веществом. По мнению авторов, это свидетельствует об отсутствии в его строении олигомерных цепочек с  $sp^2$ -гибридизованными атомами Ge, в отличие от структуры монооксида кремния. Различие структур, вероятно, связано с наличием у атомов Ge d-электронов.

В работе [17] были получены плёнки монооксида германия, которые имели однородную мелкозернистую структуру с размером микрокристаллов  $11 \text{ \AA}$ .

В работе [111] представлены данные о возможных кристаллических модификациях, параметрах решёток, картине энергетических зон для двумерных кристаллов  $\text{GeO}$  (табл. 3.2), полученные из расчётов с помощью теории функционала плотности. Показано, что наиболее

термодинамически стабильной является конфигурация кристаллической решётки  $Rmn2_1$  (несимморфные пространственные группы орторомбической сингонии). При этом монооксид германия проявляет свойства непрямозонного полупроводника. Приведённые данные вызывают большой интерес к этому материалу с точки зрения его применения в нанoeлектронике и фотонике.

Табл. 3.2 Свойства 2D-монооксидов элементов 14 группы периодической системы [111]

Хим. формула	Симметрия крист. решетки $Rmn2_1$ (ruckered)				Симметрия крист. решетки $P3m1$ (buckled)			Симметрия крист. решетки $P6/mmm$ (planar)		
	Пост. решетки (ангстр.)		Ширина запр. зоны (эВ)		Пост. реш. (ангстр.)	Ширина запр. зоны (эВ)		Пост. реш. (ангстр.)	Ширина запр. зоны (эВ)	
	a	b	$E_g^{dir} \uparrow$	$E_g^{ind} \searrow$		$E_g^{dir} \uparrow$	$E_g^{ind} \searrow$		a	$E_g^{dir} \uparrow$
CO	2,180	4,010	1,631	1,370	2,454	3,493	3,284	2,923	M	
SiO	2,739	4,701	1,449	–	2,815	1,069	9,706	3,461	0,098	0,035
GeO	3,055	4,801	2,963	2,759	3,124	2,582	2,232	3,653	0,685	0,675
SnO	3,400	4,764	2,787	2,682	3,442	2,122	1,638	3,924	0,879	0,818

В подавляющем большинстве работ синтезированные плёнки монооксида германия имеют аморфную структуру. Эллис [24] связывает аморфную структуру монооксида германия и его нерастворимость в воде и HF с тем, что, возможно, он полимер по природе. Можно представить его структуру в виде цепочки  $-O-Ge-O-Ge-$ , в которой углы между связями атомов O составляют  $109^\circ$ , и расстояние между атомами Ge-Ge –  $3.23 \text{ \AA}$ , а атомами Ge-O  $1.92 \text{ \AA}$  (по данным исследования методом электронной дифракции).

В работе [112] структура переходного аморфного слоя  $GeO_x$ , который образуется на границе раздела Ge/ $GeO_2$ , была смоделирована с помощью метода *ab initio* молекулярной динамики и метода Монте-Карло. Установлено, что первая модель содержит большую концентрацию отрицательно заряженных трижды координированных атомов Ge и положительно заряженных трижды координированных атомов O, образующих пары переменной валентности (рис. 3.20 а). В модели переключения связей методом Монте-Карло все атомы Ge были четырёхкоординированы, а атомы O – двухкоординированы (рис. 3.20 б) Расчётные значения полной энергии, приходящейся на одну ячейку GeO, для обеих моделей оказались близки. Это указывает на то, что структура переходного слоя  $GeO_x$  описывается комбинацией этих двух моделей.

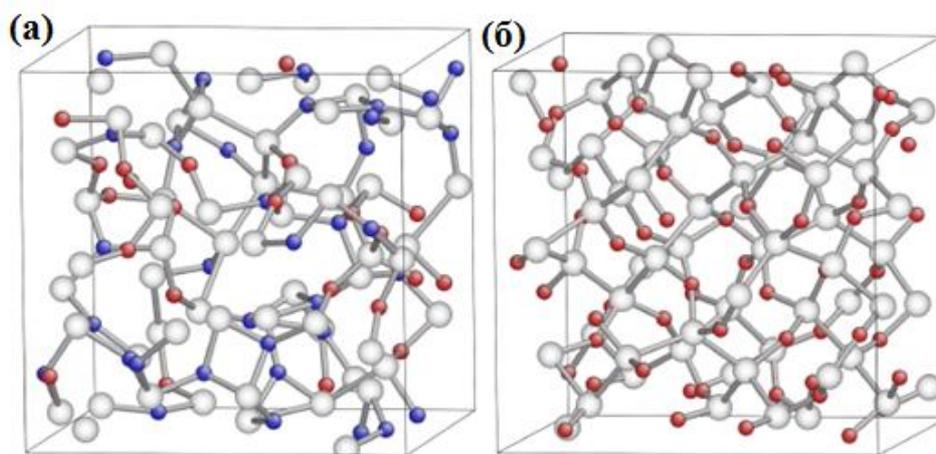


Рис. 3.20 Некоторые возможные варианты структуры аморфного слоя  $\text{GeO}_x$ , смоделированные с помощью метода молекулярной динамики (а), метода Монте-Карло (б): белым шаром обозначен атом Ge, красным и синим – двух- и трёхкоординированный атом O, соответственно [112]

В диссертационной работе рассматривается вопрос о структуре ближнего порядка и причинах метастабильности плёнок аморфного GeO, полученных путём термического испарения в вакууме гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  и конденсации паров GeO на холодную подложку. Экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что структуру твёрдого монооксида германия можно описать моделью неупорядоченной случайной сетки (random bonding (RB) model). Джишиашвили, Назаренков и др. ранее предлагали использовать данную модель применительно к плёнкам монооксида германия для описания их структуры, однако не приводили достаточных экспериментальных доказательств для этого [21, 113].

В рамках модели неупорядоченной случайной сетки структуру аморфного монооксида германия  $\text{GeO}_x$  можно представить в виде сочлененных тетраэдров типа  $\text{GeGe}_4$ ,  $\text{GeOGe}_3$ ,  $\text{GeO}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{GeO}_3\text{Ge}$ ,  $\text{GeO}_4$ , при этом атомы кислорода случайным образом распределены по объёму матрицы (рис. 3.21). Функцию распределения тетраэдров  $\text{GeO}_v\text{Ge}_{4-v}$  ( $v = 0, 1, 2, 3, 4$ ) в решетке GeO можно задать уравнением, которое описывает вероятность распределения тетраэдров в субоксидах кремния для модели неупорядоченной случайной сетки [114]:

$$W(v, x) = \left(\frac{x}{2}\right)^v \cdot \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{4-v} \cdot \frac{4!}{v!(4-v)!} \quad (3.1)$$

При  $x=1$  вероятность обнаружить в плёнке GeO тетраэдр  $\text{GeGe}_4$  составляет  $\frac{1}{16}$  (6.25%),

$$\text{GeOGe}_3 - \frac{4}{16} (25\%), \text{GeO}_2\text{Ge}_2 - \frac{6}{16} (37.5\%), \text{GeO}_3\text{Ge} - \frac{4}{16} (25\%), \text{GeO}_4 - \frac{1}{16} (6.25\%).$$

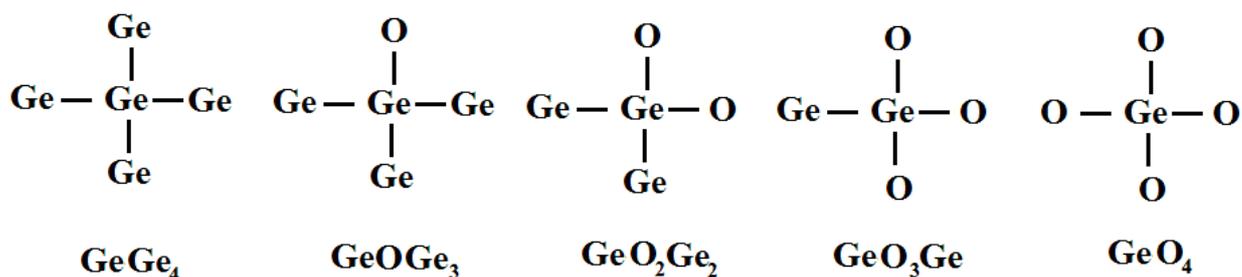


Рис. 3.21 Схематичное изображение тетраэдров, из которых состоит структура плёнки GeO согласно модели неупорядоченной случайной сетки

Данные РФЭС, КРС-спектроскопии, ПЭМ и ИК-спектроскопии подтверждают наши предположения о структуре GeO. На рис. 3.22 (пунктирная кривая) представлен РФЭ-спектр 3d-электронов германия в свеженанесённой плёнке GeO (толщиной 10 нм) на подложке Si(100). С помощью программы Fityk 0.9.8 было проведено разложение региона Ge3d на отдельные спектральные компоненты и определен вклад каждого из состояний германия в общий спектр. Доля германия в состоянии GeGe<sub>4</sub> (чистый Ge) составляет 4% (максимум при энергии 29.4±0.1 эВ). Значение энергии связи наиболее интенсивного пика составляет 31.2±0.1 эВ и характерно для германия в состоянии GeO<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (стехиометрический оксид GeO) с долей 54% [20]. Кроме двух указанных пиков, в РФЭ-спектре имеется максимум при 33±0.1 эВ, который можно приписать германию, связанному с четырьмя атомами кислорода в составе GeO<sub>2</sub> (тетраэдр GeO<sub>4</sub>) с долей 7% [22]. Также в спектре выявлены компоненты, отвечающие промежуточным оксидам: тетраэдры GeOGe<sub>3</sub> (13%) и GeO<sub>3</sub>Ge (22%) с максимумами при 30.2±0.1 эВ и 32±0.1 эВ, соответственно [20]. Ширина всех пиков на полувысоте составила 1.4 эВ. Таким образом, экспериментальный РФЭ-спектр плёнки GeO хорошо описывается моделью неупорядоченной случайной сетки.

Для сравнения на рис. 3.23 представлен РФЭ-спектр Ge3d-уровня в аналогичной плёнке GeO (~10 нм) на Si подложке после её хранения на воздухе в течение 4 лет. Доля GeO (тетраэдры GeO<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) в плёнке уменьшилась с 53 до 42 %, доля диоксида германия значительно возросла с 7 до 52%, а доля чистого Ge изменилась с 4 до 6 %. Это можно объяснить тем, что исследуемая плёнка GeO при длительном хранении на воздухе может окисляться до GeO<sub>2</sub> в приповерхностном слое (предположительно, до 1-2 нм). Как известно, метод РФЭС собирает сигнал с верхнего слоя плёнки толщиной ~3–5 нм, что и могло повлиять на полученные результаты. Интенсивный пик от GeO<sub>2</sub> не позволил нам разрешить пики, характерные для Ge в составе промежуточных тетраэдров (GeOGe<sub>3</sub> и GeO<sub>3</sub>Ge).

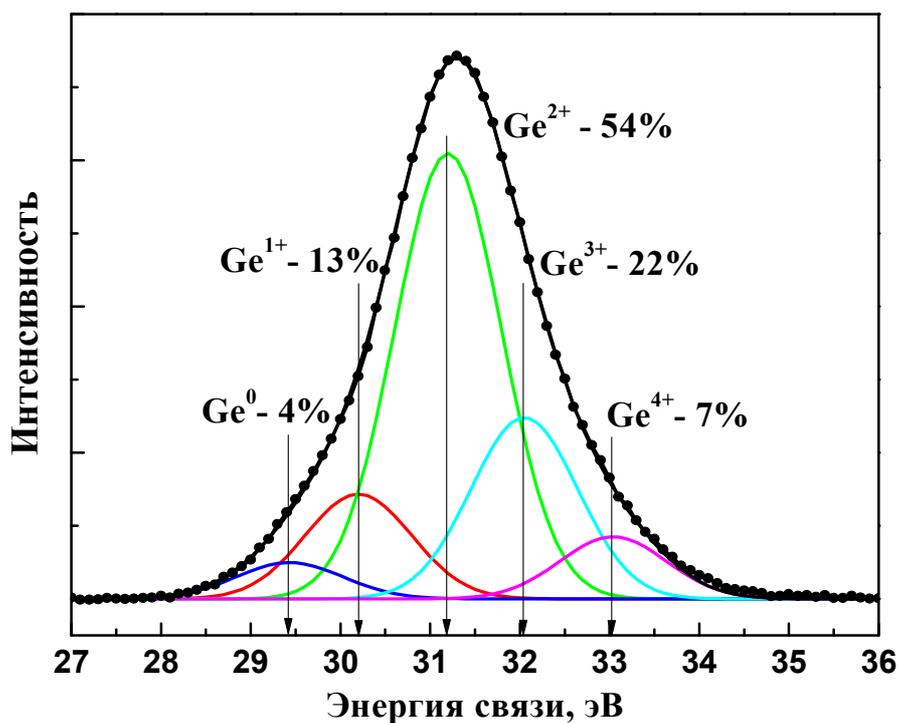


Рис. 3.22 РФЭ-спектр атомного Ge3d-уровня в свежеприготовленной плёнке GeO (10 нм)/Si. Показана деконволюция спектра на отдельные спектральные компоненты

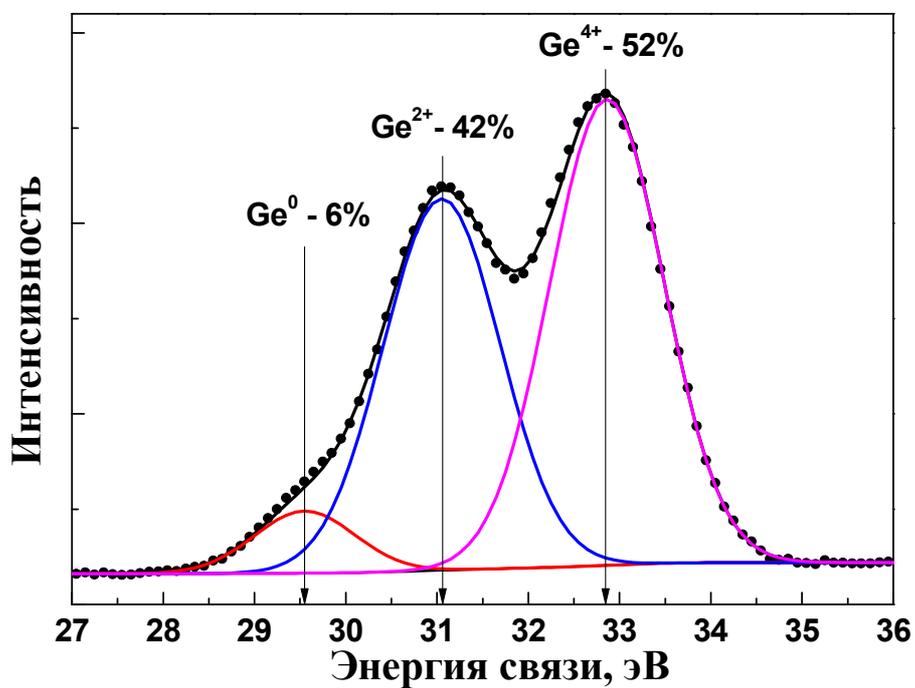


Рис. 3.23 РФЭ-спектр атомного Ge3d-уровня в плёнке GeO (10 нм)/Si после её хранения на воздухе в течение четырёх лет. Показана деконволюция спектра на отдельные спектральные компоненты

Для определения состава свежеприготовленных плёнок  $\text{GeO}_x$  использовалась формула из работы [115]:

$$x = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sum_{v=1}^4 vW_v}{\sum_{v=0}^4 W_v} \quad (3.2),$$

где  $v = 0, 1, 2, 3, 4$ , а  $W_v$  – вероятность распределения (доля) тетраэдров в плёнке (определяется из спектра РФЭС). В нашем случае  $x$  составил величину 1.07, из чего можно сделать вывод, что полученные плёнки  $\text{GeO}$  высокостехиометричны.

Данные КРС-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии указывают на то, что в свежеприготовленной плёнке  $\text{GeO}$  нет кластеров германия (рис. 3.6, рис. 3.10, спектр 1), а количество случайных тетраэдров  $\text{GeGe}_4$  (4% по данным РФЭС) было недостаточно для обнаружения Ge-Ge связей.

В ИК-спектре поглощения плёнки  $\text{GeO}$  присутствовала основная широкая полоса в области  $770 \text{ см}^{-1}$ , связанная с валентными колебаниями мостика  $\text{Ge-O-Ge}$  монооксида германия (рис. 3.11, спектр 1). По данным РФЭС доля диоксида германия в плёнке  $\text{GeO}$  составляет всего 7%, поэтому сигнала от  $\text{GeO}_2$  в ИК-спектре не наблюдали.

После кратковременного отжига плёнки  $\text{GeO}$  в вакууме ( $10^{-8}$  Торр) при температуре  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 мин. в спектре КРС возникла широкая полоса вблизи  $280 \text{ см}^{-1}$ , которая указывает на появление в плёнке аморфных кластеров германия, т.е. начинается постепенное разложение  $\text{GeO}$  (рис. 3.10, спектр 2). В ИК-спектре плёнки  $\text{GeO}$  после отжигов наблюдалось повышение интенсивности и сдвиг полосы поглощения в сторону больших частот к характеристической полосе стекловидного  $\text{GeO}_2$  (рис. 3.11, спектры 2-4). Таким образом, при температуре от  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  и выше метастабильная структура плёнки  $\text{GeO}$  начинает трансформироваться в более стабильную, которую можно описать моделью смеси фаз  $\text{Ge}$  и  $\text{GeO}_2$  (random mixture (RM) model) [114]. В случае полного распада плёнка  $\text{GeO}$  будет содержать фазы  $\text{Ge}$  и  $\text{GeO}_2$  с мольным соотношением 1:1.

При нагреве любых композиций, состоящих из  $\text{Ge}$  и  $\text{GeO}_2$  (аморфного, кристаллического), легко реализуется процесс из трёх последовательных процессов (рис. 3.24): **I** – образование газообразного монооксида германия  $\text{GeO}$ (газ) ( $T > 400\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ ); **II** – конденсация паров  $\text{GeO}$  на холодную подложку и образование из них твердой фазы метастабильного  $\text{GeO}$ ; **III** – декомпозиция материала  $\text{GeO}$  и образование сплошной матрицы стекловидного  $\text{GeO}_2$  с внедрёнными в него  $\text{Ge}$  нанокластерами (аморфными или кристаллическими;  $T > 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ). При анализе данных процессов возникает два вопроса. Первый — это то, почему гетеросистема  $\text{Ge/GeO}_2$ , пройдя сложный цикл превращений,

возвращается в исходное по своему составу состояние. Второй – почему молекулы GeO в газе чрезвычайно устойчивы при температурах 1000 °C и выше, тогда как в твёрдом состоянии атомы германия в GeO начинают разрывать свои связи с атомами кислорода при небольшой температуре отжига (от 260 °C и выше). Кажущуюся противоречивость этих эффектов можно объяснить с помощью модели структуры метастабильного GeO и процесса её образования.

Как известно, кристаллический германий имеет кубическую гранцентрированную решётку типа алмаза (рис. 3.25 а), а постоянная решётки  $a = 0.566$  нм [6]. В образовании химической связи между Ge атомами участвуют принадлежащие соседним атомам два  $s$ -электрона и два  $p$ -электрона. В результате возникает  $sp^3$ -гибридизации и, соответственно, кристалл с тетраэдрическим типом химических связей. Оси  $sp^3$ -гибридных орбиталей атомов направлены к вершинам правильного тетраэдра. Тетраэдрический угол между ними равен  $109.28^\circ$ , что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов. Таким образом, в элементарной ячейке каждый атом германия тетраэдрически связан с четырьмя другими Ge-атомами (рис. 3.24 а, 3.25 б). В аморфном германии сохраняется координационное число 4, характерное для кристаллического германия, однако отсутствует дальний порядок в расположении тетраэдров. Тетраэдры несколько деформированы, т.к. увеличилось расстояние между половиной атомов германия от 2.44 до 2.62 Å [6].

Для диоксида германия ( $GeO_2$ ) существует две распространенные устойчивые модификации: аморфная (стеклообразная) и гексагональная типа  $\alpha$ -кварц. Параметры ячейки гексагональной модификации:  $a = 4.987$  Å;  $c = 5.652$  Å [6]. Каждый атом германия тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода принадлежит двум тетраэдрическим группам (рис. 3.24 б, рис. 3.26 а). Расстояние Ge–O равно  $1.73 \pm 0.03$  Å; тетраэдр несколько искажен, т. к. углы O–Ge–O неодинаковы и равны  $106.3^\circ$ ,  $110.4^\circ$ ,  $107.7^\circ$  и  $113.1^\circ$ . Угол Ge–O–Ge равен  $130.1^\circ$ . Таким образом, и в структуре диоксида германия сохраняется  $sp^3$ -гибридизация электронных орбиталей для атомов германия, присущая кристаллическому германию. В стеклообразном (аморфном)  $GeO_2$  расположение атомов почти такое же, как в гексагональном  $GeO_2$ : сохраняется элементарная гексагональная ячейка, но нарушается периодичность решётки. Расстояние Ge–O равно 1.74 Å, т. е. почти такое же, как в гексагональном  $GeO_2$ . Несколько меняющееся расстояние между атомом германия и ближайшими двенадцатью атомами германия в среднем равно  $5.35 \pm 0.6$  Å [6, 37]. Тетрагональная модификация  $GeO_2$  изоморфна рутилу и построена из октаэдров  $GeO_6$  (рис. 3.26 б). Основные параметры структуры приведены в табл. 3.3.

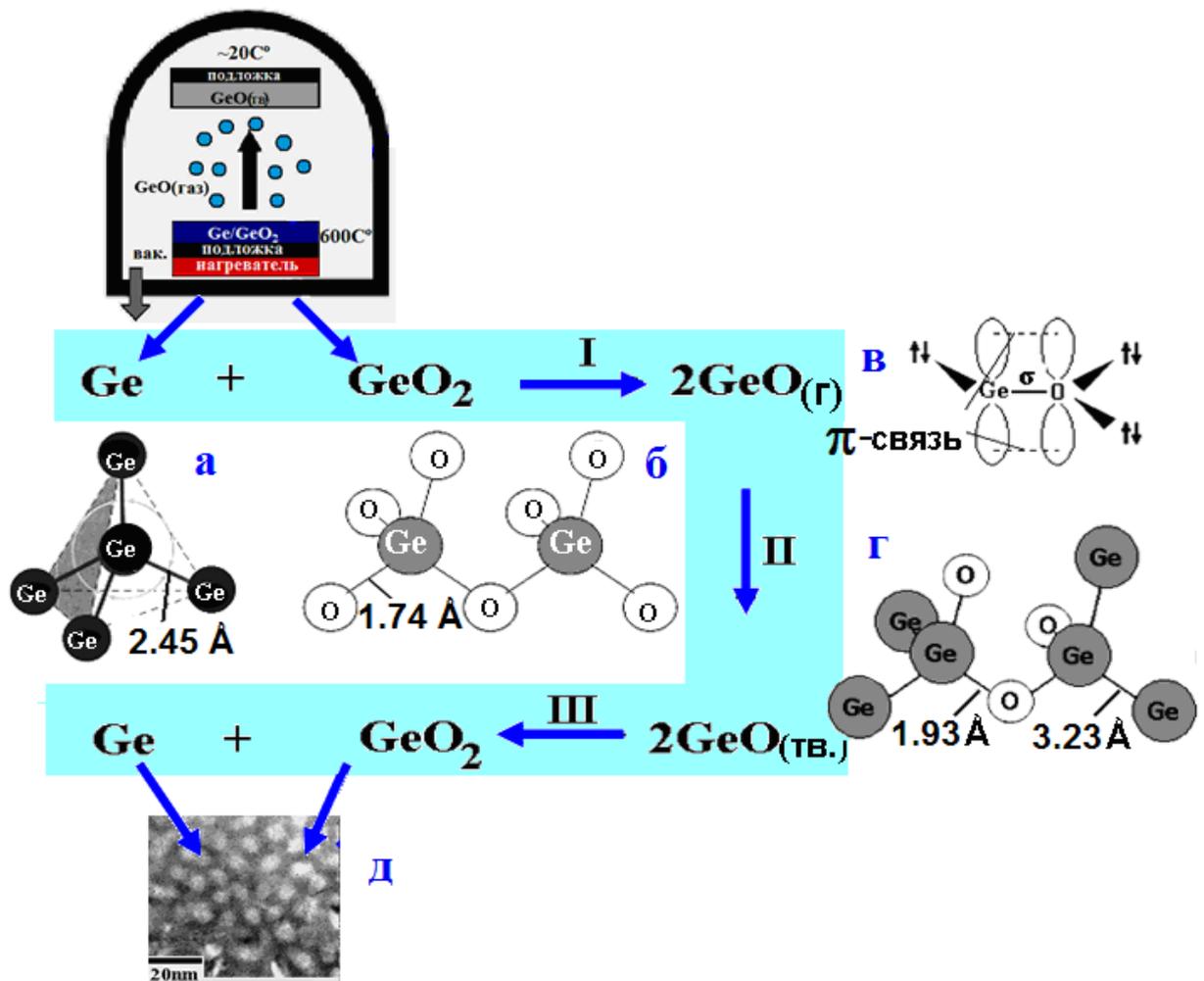


Рис. 3.24 Последовательность процессов с образованием и распадом метастабильного GeO(тв)

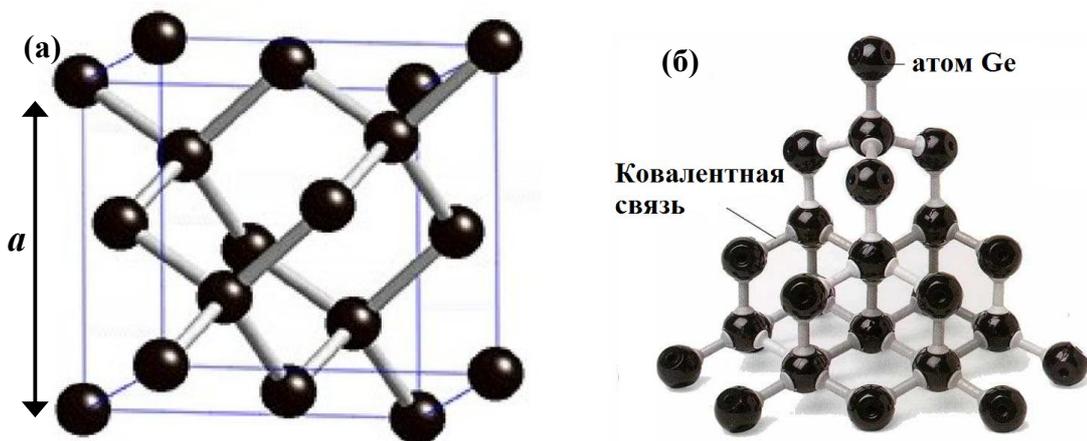


Рис. 3.25 *а* - структура кристалла Ge; *б* - пространственная модель кристаллической решётки Ge

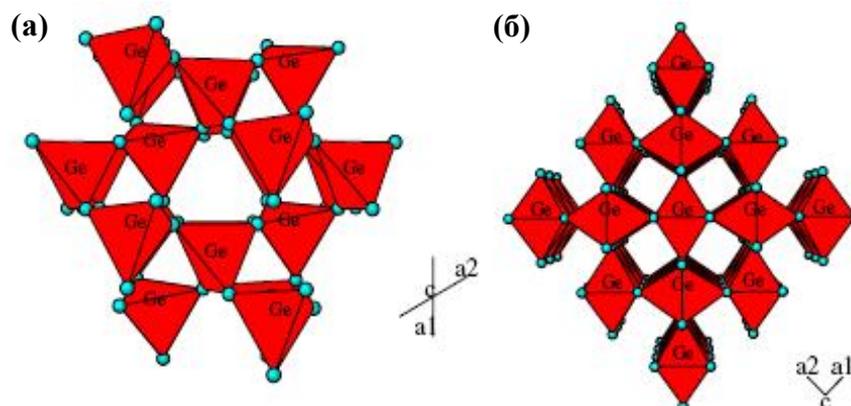


Рис. 3.26 Проекция кристаллической структуры  $\text{GeO}_2$  на плоскость (001):  $a$  - гексагональной модификации;  $b$  - тетрагональной модификации [37]

Табл. 3.3 Основные параметры структуры оксидов германия

Соединение	GeO		GeO <sub>2</sub>		
	Аморфный	Кристаллический	Стеклообразный	$\alpha$ -кварц	Рутил
Элементарная ячейка	-	Моноклинная [13] Орторомбическая [111]	-	Гексагональная	Тетрагональная
Параметры решётки	-	$a = 3.055$ $c = 5.652$ [111]	-	$a = 4.987$ $c = 5.652$	$a = 4.395$ $c = 2.86$
Длина связи Ge-O, Å	1.65[116] 1.79-1.93 [112] 1.92[24]	1.775[112]	1.74	1.737	1.872(4) 1.902(2)
Угол Ge-O-Ge, град.	-	-	121-147	130.1	-
Угол O-Ge-O, град.	109[24] 94.1-106.3 [112]	-	-	106.3 110.4 107.7 113.1	80(1) 100(1) 90(8)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4.4	-	3.637	4.228	6.239

При нагреве любых композиций типа Ge/GeO<sub>2</sub> выше 400 °С образуется термодинамически устойчивый газообразный монооксид германия – GeO(газ). Т.к. с этими двумя атомами в газе другие атомы не соседствуют, то и гибридизация атомных орбиталей германия по типу  $sp^3$  в GeO(газ) невозможна. Согласно [6], в этой молекуле Ge-атом связан с O-атомом одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связью (рис. 3.24 в). Трансформация электронных облаков из  $sp^3$ -гибридизации, присущей Ge и GeO<sub>2</sub>, в вид, присущий молекулам GeO(газ), требует нагрева >400 °С и затраты энергии  $\Delta H^0_{298} \sim 53-55$  ккал/моль. При этом высокую устойчивость конфигурации атомных орбиталей отдельной молекулы GeO(газ) характеризует её энергия диссоциации –  $D^0_{298} \sim 157.5$  ккал/моль [31].

Стабильность молекул GeO(газ) контрастирует с абсолютной термодинамической неустойчивостью монооксида германия в твёрдом состоянии, когда при конденсации паров GeO(газ) (рис. 3.24, процесс II) образующийся GeO(тв) без высоких температур легко превращается в смесь Ge(тв)/GeO<sub>2</sub>(тв) (рис. 3.24, процесс III). Очевидно, что причина столь сильных изменений свойств вещества вызвана радикальной перестройкой его атомной структуры при переходе в другое агрегатное состояние. Как мы считаем, важным моментом при этом является то, что при конденсации множество отдельных молекул GeO(газ) группируется в очень малом объёме, так что атомы из разных двухатомных молекул оказываются близки, и возникают условия для образования из этих молекул сплошной атомной сетки. Атомы германия и кислорода могут связываться между собой в трёхмерные объёмные цепочки. Основой для образования такой связанной сетки служит  $sp^3$ -гибридизация орбиталей в атомах германия.

Как было описано выше, модель RB предполагает, что монооксид германия состоит из 5 сортов тетраэдров GeO<sub>v</sub>Ge<sub>4-v</sub> ( $v = 0, 1, 2, 3, 4$ ). При этом согласно уравнению (3.1), с наибольшей вероятностью в решетке GeO можно обнаружить тетраэдры с конфигурацией GeO<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, GeOGe<sub>3</sub>, GeO<sub>3</sub>Ge. Таким образом, в первом приближении структуру GeO можно представить в виде сочлененных тетраэдров, где каждый атом германия связан с двумя другими Ge-атомами и двумя O-атомами (рис. 3.24 г), либо тремя атомами Ge и одним атомом кислорода или тремя O-атомами и одним Ge-атомом. Движущей силой для такого превращения может являться высвобождение энергии при смене типа организации электронных орбиталей у атомов германия от более энергоёмкой (из  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связей) на менее энергоёмкую ( $sp^3$ -гибридизацию). Но, сопоставляя тетраэдрическое строение атомных решеток германия и GeO<sub>2</sub> (рис. 3.24, а, б), в которых все четыре Ge-атома однотипным образом связаны с их соседями (для германия с Ge-атомами и для GeO<sub>2</sub> – с O-атомами), с предполагаемой решеткой GeO(тв) (рис. 3.24 г), находим существенные различия в длине

сторон тетраэдра GeO – связей Ge–Ge  $\sim 3.23 \text{ \AA}$  и Ge–O  $\sim 1.92 \text{ \AA}$  (или  $1.65 \text{ \AA}$  по другим литературным данным) [24, 116]. Т.е., тетраэдры решётки GeO(тв) оказываются неправильными, сильно деформированными, с искаженными угловыми параметрами. Большие деформации жестко ориентированных ковалентных  $sp^3$ -гибридных электронных орбиталей вызывают рост энергии внутренних напряжений атомной сетки. Назаренков и др. предполагают, что в атомной решётке GeO<sub>x</sub> присутствуют напряжения сжатия [113]. Это типично для материалов, чей базовый элемент решётки имеет низкую степень симметрии. При заполнении такими элементами пространства путём последовательных трансляций в создаваемой сплошной атомной сетке должны будут формироваться большие полости, не заполненные этим веществом, либо для их заполнения возникнет сильная деформация тетраэдров. С потерями в степени симметрии элементарного тетраэдра усложняются и условия для формирования структуры дальнего порядка для кристаллической фазы GeO (обычно GeO(тв) является аморфным, но есть данные и о его кристаллической модификации, отнесенной к моноклинной сингонии [13]).

Таким образом, элементарная ячейка в рассматриваемой структуре GeO(тв) оказывается некомпактной и энергетически невыгодной для построения устойчивых связанных атомных сеток. Этим можно объяснить не способность GeO(тв) долго сохранять свою аморфную структуру, которая для высвобождения избыточной внутренней энергии быстро распадается на материалы с более устойчивым каркасом и высокой степенью симметрии элементарной ячейки – Ge и GeO<sub>2</sub>, но при этом сохраняется тетраэдрическая структура. Примечательно, что германий не образует твёрдого раствора с диоксидом германия, а присутствует в виде кластеров в матрице окисла, что можно объяснить различием сингонии кристаллических решеток – гексагональной у GeO<sub>2</sub> и кубической гранецентрированной решётки у германия, и, соответственно, большими различиями основных параметров элементарных ячеек в этих решётках.

Формирование стабильной гетероструктуры кластерного типа GeO<sub>2</sub><Ge-НК> происходит в два шага. Первый шаг – образование гомогенной метастабильной структуры GeO(тв) при  $T < 100\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ , когда молекулы GeO(газ) из пара конденсируются на поверхность подложки. Это очень быстрый процесс, который сопровождается сменой типов связи с  $\sigma$ - и  $\pi$  на  $sp^3$ -гибридизованные. Далее атомы из молекулы GeO(газ) активно встраиваются в непрерывную атомную сетку плёнки GeO, т.е. происходит процесс абсорбции молекул GeO(газ). Высокие скорости конденсации молекул GeO из пара при низких температурах (менее  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  в нашем случае) формируют слои с пониженной плотностью и высокой решеточной дефектностью. В решетке GeO присутствуют

многообразные точечные дефекты (вакансии атомов Ge и O, дефекты замещения) и их ансамбли, а также поры, микрополости.

Второй шаг – это более медленный процесс образования стекловидной матрицы  $\text{GeO}_2$  с включёнными в неё нанокластерами Ge (декомпозиция GeO). Тотальная перегруппировка решётки твёрдого материала при довольно низких температурах ( $T < 400$  °C) не может идти свободно и быстро в силу протекания разнонаправленных интенсивных потоков вещества внутри объёма плёнки. Большую роль играет вакансионный массоперенос. Причём, это не столько диффузия собственно междоузельных атомов германия и кислорода и их вакансий, сколько множество транслирующихся вакантных валентных связей на атомах обоих типов в неустойчивой атомной сетке. При температурах  $T < 400$  °C существование равновесного числа вакансий в атомной сетке GeO и  $\text{GeO}_2$  невозможно, также как и диффузия по ним Ge- и O-атомов. То же самое относится и к диффузии по междоузлиям. Поэтому обсуждаемый диффузионный массоперенос в плёнке GeO способен осуществляться только с помощью механизма обмена (трансляции) оборванных вакантных связей между соседними атомами решётки, который типичен для стекол  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  [29]. Подобная трансляция вызывает небольшой сдвиг ( $\sim 100$ ) атомов с их позиций в окружении решётки.

Стекловидная плёнка в переходном состоянии обладает пониженной вязкостью. Все это ведет к появлению множества наноскопических областей, сильно обеднённых и обогащённых кислородом. С ростом времени и температуры отжигов указанные области обоих типов увеличиваются, а концентрация кислорода постепенно в одних приближается к стехиометрии  $\text{GeO}_2$  (это нанообласти матрицы  $\text{GeO}_2$ ), а в других – снижается до нуля (это Ge нанокластеры). В промежуточных состояниях состав вещества нанообластей обоих типов описывает формула  $\text{GeO}_x$ , где  $0 \leq x \leq 2$ . В нанообластях с различными средними значениями  $x$ , структура атомных связей в мостиках типа Ge-O-Ge и их упругие параметры отличаются. Это, видимо, и обуславливает локальные изменения собственной частоты колебаний мостиков и коэффициента ИК-поглощения – с ростом  $x$  поглощение плёнки растёт. На это указывает смещение анализируемого ИК пика и повышение его интенсивности (рис. 3.11, кривые 2, 3, 4).

Таким образом, благодаря  $sp^3$ -гибридизации достигается однотипное универсальное тетраэдрическое строение атомных орбиталей в Ge-атомах в каждом из трех веществ: Ge,  $\text{GeO}_2$  и GeO(тв). Это позволяет объяснить как неустойчивость структуры GeO(тв), так и механизм структурной трансформации GeO(тв) при его распаде на Ge и  $\text{GeO}_2$ .

### Заключение к главе 3

Разработана двухстадийная технология получения тонких слоёв (до 10-50 нм) стехиометрического монооксида германия, который при дополнительной активации (в нашем случае с помощью отжига) распадается на Ge и GeO<sub>2</sub>. Определены показатели преломления и поглощения плёнки GeO в диапазоне длин волн 300–600 нм. Из анализа спектральных характеристик  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  рассчитано, что край поглощения монооксида германия составляет 2.4 эВ.

В плёнках GeO<sub>x</sub> после серии отжигов были обнаружены пики катодолюминесценции в видимом спектральном диапазоне (400 нм и 660 нм) при комнатной температуре. Природу возникновения КЛ вблизи 660 нм можно связать с разрешенными оптическими переходами в Ge-НК. КЛ в области 400 нм могут вызывать дефекты в аморфной матрице GeO<sub>2</sub>. Сигналы ФЛ в жёлто-зелёной области (2.1–2.4 эВ), наблюдаемые в плёнках GeO<sub>x</sub> после серии отжигов, можно объяснить квазипрямыми высокоэнергетическими переходами в “свернутых” L-долинах в Ge нанокристаллах.

Показано, что Ge нанокластеры в гетерослое GeO<sub>2</sub><Ge-НК> можно отделить от матрицы диэлектрика, селективно вытравливая её водой. При этом не тронутые травителем Ge-НК оседают на подложке и агломерируют в виде рыхлого пористого слоя, в котором они слабо связаны между собой. Такая структура делает слои пористого германия новым материалом с оригинальными свойствами, а эффект сепарации наночастиц полупроводника от диэлектрической стекломассы даёт новые возможности для их исследования и применения.

С помощью структурно-чувствительных методов (КРС-спектроскопия, ИК-спектроскопия, РФЭС, ВРЭМ) показано, что атомная структура твёрдого монооксида германия описывается моделью неупорядоченной случайной сетки. Данная структура метастабильна и при отжигах от 260 °С и выше трансформируется к более стабильной, которую можно описать моделью смеси фаз. Причиной метастабильности плёнки GeO может являться наличие внутренних механических напряжений в атомной сетке, выстроенной из неправильных тетраэдров GeO<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, GeO<sub>3</sub>Ge, GeOGe<sub>3</sub>.

## ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ ПЛЁНОК GeO ЗОНДОМ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

Сканирующая зондовая микроскопия является эффективным инструментом не только для исследования поверхности, но и для её модификации с целью изготовления нанoeлектронных устройств. Зондовая нанолитография – один из методов формирования топологии таких устройств. Из анализа литературных данных и в ходе проведенных исследований, была поставлена задача разработать физические подходы для создания наноструктур на основе слоёв GeO с помощью зондовой литографии. Благодаря метастабильности, слои GeO обладают низкими порогами процессов модификации при внешних активирующих локальных воздействиях (термическое, электрическое). В частности, монооксид германия не только начинает диспропорционировать на Ge нанокластеры в матрице GeO<sub>2</sub> при T > 250 °C, но и испаряется в виде газа GeO при T > 400 °C.

### 4.1 Локальное анодное окисление плёнок GeO зондом АСМ

На первом этапе работы исследовался процесс локального анодного окисления (ЛАО) тонких плёнок GeO и возможность создания наноструктур на их основе. В литературе отсутствуют работы по данной теме. Схема возможной модификации плёнок GeO представлена на рис. 4.1.

#### I вариант модификации

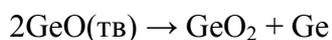
Провести локальное анодное окисление слоя GeO с помощью зонда АСМ по реакции:



Затем полученные структуры из GeO<sub>2</sub> селективно вытравливаются в деионизованной воде в течение нескольких минут. В процессе ЛАО рост GeO<sub>2</sub> происходит как наружу, так и вглубь плёнки GeO [117]. В результате, после травления на подложке остается слой монооксида германия с канавками в местах окисления. В дальнейшем такой слой может служить как резист для нанесения плёнки (металла, диэлектрика или полупроводника) и проведения взрывной литографии.

#### II вариант модификации

После локального анодного окисления слоя GeO с помощью зонда АСМ можно провести его декомпозицию на всей площади подложки отжигом (300 °C):



Затем диоксид германия удаляют из разложившегося слоя GeO селективным травлением в деионизованной воде или 1-2% растворе HF. В результате, после травления на подложке остается слой пористого германия (агломерат из Ge наночастиц) с канавками в местах окисления. Таким образом, можно создавать наноструктуры из пористого германия.

### III вариант модификации

После проведения локального анодного окисления слоя GeO с помощью зонда АСМ можно кристаллизовать структуры из GeO<sub>2</sub> путём отжига при T = 700 °C. При этом участки плёнки GeO, которые не были модифицированы АСМ, полностью испарятся с подложки в виде газа GeO. Таким образом, на подложке останутся наноструктуры из кристаллического диоксида германия.

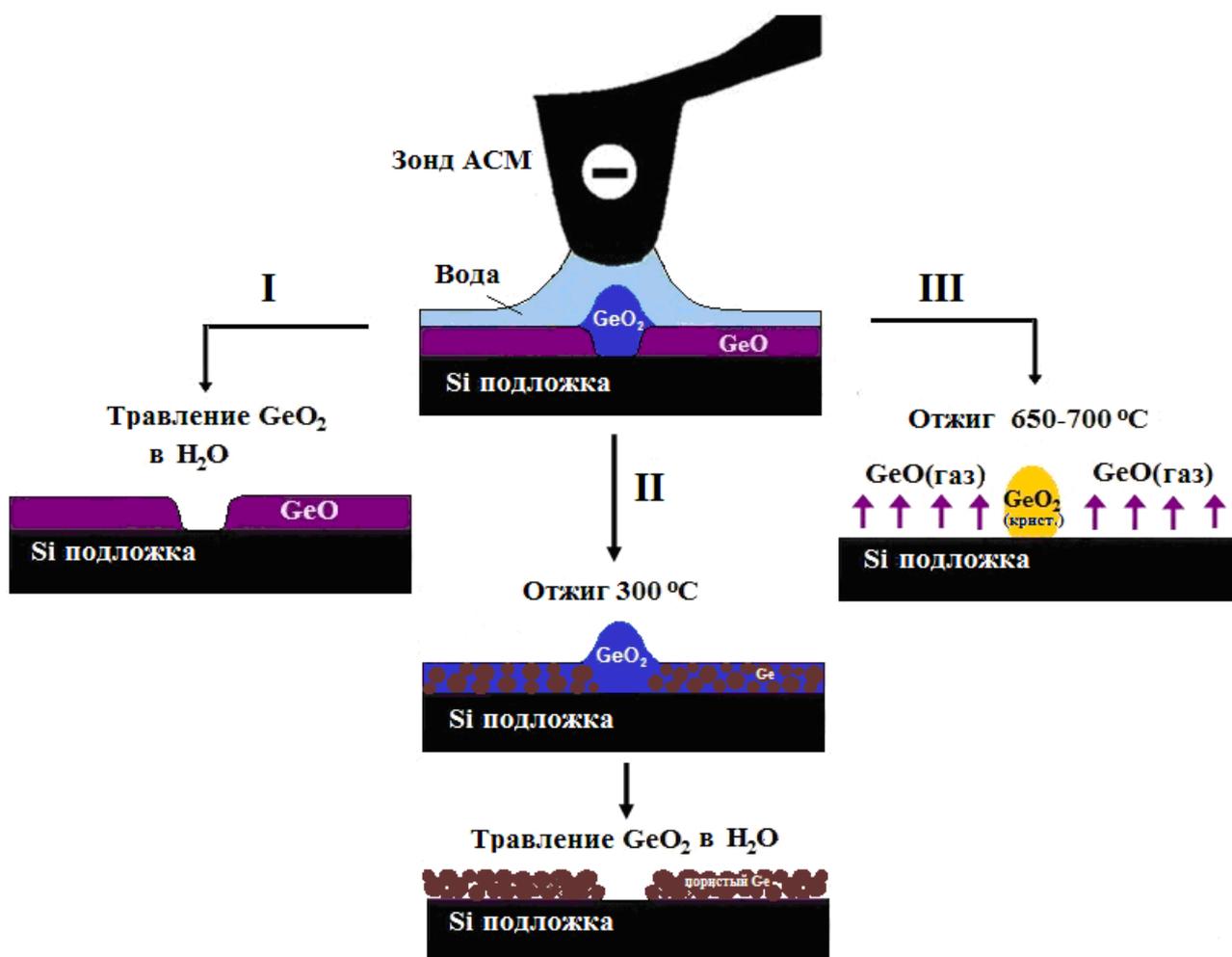


Рис. 4.1 Схема возможной модификации плёнок GeO методом ЛАО с помощью АСМ

#### 4.1.1 Локальное анодное окисление в полуконтактном режиме сканирования АСМ

Для реализации предложенной схемы был произведен ряд пробных попыток окислить плёнку GeO. Установлено, что электрическое воздействие при приложении на образец положительного потенциала и заземленном зонде вызывает локальное изменение в рельефе плёнки GeO. В атмосферных условиях при приближении зонда достаточно близко к образцу за счёт капиллярного эффекта образуется водная перемычка (мениск) из адсорбированной на поверхности воды. При подаче на зонд АСМ отрицательного смещения относительно подложки сильное электрическое поле вызывает диссоциацию молекул воды с образованием гидроксогрупп и ионов водорода. В результате под острием начинает протекать электрохимическая реакция, которая сопровождается дрейфом кислородсодержащих ионов и положительно заряженных ионов окисляемой плёнки к границе раздела оксид/водный мениск. Это приводит к образованию диоксида германия и водорода [4, 6, 118, 119] (рис. 4.2):

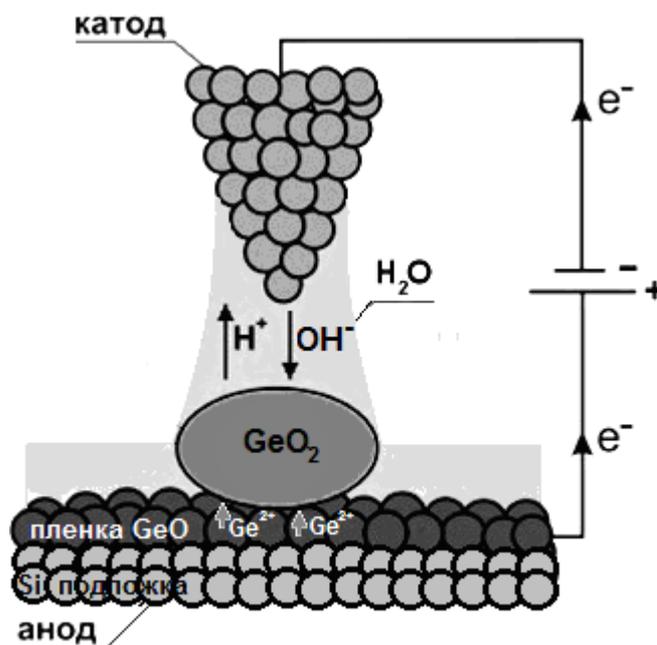
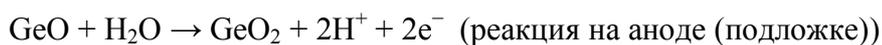


Рис. 4.2 Схема процесса локального анодного окисления с помощью АСМ [119]

В данном процессе зонд АСМ является катодом, поверхность подложки анодом, а водный мениск – электролитом, который поставляет оксианионы. Внедрение ионов кислорода в решетку GeO в процессе окисления приводит к увеличению его объёма и формированию структур, выступающих над поверхностью плёнки. Конфигурация оксидных

структур зависит от величины и длительности прикладываемого напряжения, относительной влажности воздуха, а также ряда других параметров: радиуса кривизны и силы прижима зонда к поверхности, режима (контактный, полуконтактный) и скорости сканирования АСМ.

Для изучения кинетики локального анодного окисления была выращена плёнка GeO толщиной ~10 нм на подложке Si(100). С помощью АСМ в плёнке GeO был сформирован массив оксидных точек в полуконтактном режиме при различной длительности прикладываемого потенциала от 1 до 1000 мс, влажности воздуха 40 % и фиксированном напряжении -9 В (рис. 4.3 а и б). Для окисления использовался проводящий зонд DCP20 с алмазным покрытием (радиус закругления 35 нм), параметр SetPoint составил 0.1 отн. ед. Литография проводилась в векторном режиме: зонд двигался по заданному шаблону. В качестве шаблонов использовались точки. Средние значения высоты и диаметра оксидных структур определялись путём статистической обработки АСМ-изображений массивов из 9 точек с использованием программы Image Analysis 1.0.26.1382.

Несмотря на огромное количество экспериментальных работ по локальному анодному окислению полупроводников и диэлектриков, до сих пор не существует универсальной теоретической модели, которая бы описывала зависимость высоты оксидных структур от длительности прикладываемого электрического напряжения. Можно выделить наиболее известные модели: Кабрера-Мотта [120], степенной зависимости [121], объёмного заряда [122], логарифмическая кинетическая модель [123].

Согласно полученным результатам при увеличении длительности приложенного электрического напряжения высота и диаметр оксидных структур возрастали по логарифмическому закону (рис. 4.4 а и б). Экспериментальные точки адекватно аппроксимируются зависимостью в пределах погрешности:

$$h = L_c \times \ln(t/t_0), \quad (4.1)$$

где  $h$  – высота окисла,  $t$  – длительность прикладываемого напряжения,  $L_c$  – характеристическая толщина оксида, при которой ростом оксида начинает управлять электронный ток,  $t_0$  – период времени, который необходим для начала роста оксида после приложения напряжения. Таким образом, кинетика процесса ЛАО плёнки GeO согласуется с теоретической моделью окисления Кабрера-Мотта [56, 119]. В этой модели на каждой стадии окисления меньший по величине ток (ионный или электронный) управляет процессом роста окисла. На начальных этапах окисления электроны туннелируют достаточно легко сквозь тонкий слой оксида (рис. 4.2). В свою очередь ионы германия и водорода диффундируют к противоположенным границам, не испытывая никакого барьера для своего движения вследствие кулоновского отталкивания [56]. Рост GeO<sub>2</sub> ограничивается диффузией ионов.

Толщина оксида меняется по параболическому закону:  $h \propto \sqrt{t}$ . Электронный ток начинает управлять процессом оксидирования в тот момент, когда толщина растущего оксида превысит некоторое критическое значение ( $L_c$ ), и туннелирование электронов сквозь него к поверхности плёнки GeO затрудняется. Электроны не успевают скомпенсировать заряд, переносимый ионами, и ограничивают дальнейшую электромиграцию ионов. В результате электронный ток становится лимитирующим фактором процесса окисления, и толщина оксида меняется по логарифмическому закону:  $h \propto L_c \ln(t/t_0)$  (рис. 4.2). Переключение одного режима окисления на другой происходит при времени  $t_{перех}$ .

Изучение влияния влажности окружающей среды проводилось при фиксированном напряжении -9 В на том же образце. Как показали исследования, повышение влажности воздуха от 40 до 60% не вызывает интенсивного роста высоты оксидных точек (рис. 4.4 а). При увеличении влажности до 80% высота оксида возрастает в среднем в 2 раза. Диаметр оксидных точек увеличивается в 1.2 раза при повышении влажности воздуха на 20 %. Рост геометрических параметров оксидных структур при повышении влажности воздуха наблюдался при локальном анодном окислении плёнок Ti [119], арсенида галлия [124], нитрида кремния [125]. Резкий рост высоты оксида в нашем случае можно объяснить значительным увеличением количества групп ОН в системе зонд – поверхность плёнки GeO и увеличением скорости окисления. При повышении влажности увеличивается диаметр водного мениска, что приводит к уширению оксидных структур.

Из логарифмической зависимости (4.1) можно вывести уравнение затухания скорости роста оксида при увеличении его толщины (высоты):

$$dh/dt = R_0 \times \exp(-h/L_c), \quad (4.2)$$

где  $R_0 = L_c/t_0$  – начальная скорость окисления. Если прямые линии, аппроксимирующие зависимости на рис. 4.3 а, продолжить до пересечения с осью длительности импульса напряжения, можно найти  $t_0$ . Тогда уравнение (4.1) позволяет вычислить характеристическую толщину оксида  $L_c$  и рассчитать  $R_0$ . В табл. 4.1 приведены рассчитанные параметры кинетики локального анодного окисления плёнки GeO при различной влажности воздуха. Начальная скорость роста оксида ( $R_0$ ) значительно увеличивается, а время начала окисления ( $t_0$ ) уменьшается при повышении влажности воздуха на 20 %. Константа  $L_c$ , которая линейно зависит только от прикладываемого напряжения [126], составляла  $\sim 0.2$  нм при относительной влажности воздуха 40 и 60 % и фиксированном напряжении -9 В (см. табл. 4.1). Однако при увеличении влажности до 80 %  $L_c$  возросла в 1.5 раза. Причины этого эффекта пока не ясны. Щеглов и др. установили, что характеристическая толщина оксида была постоянной ( $L_c = 0.38$  нм) для различных материалов (Si, Ti, GaAs) при

одинаковом режиме окисления [56]. В работе [125] при локальном анодном окислении плёнки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (прикладываемое напряжение -9 В, контактный режим сканирования) также наблюдалось изменение величины  $L_c$  при повышении влажности воздуха от 50 до 60 %. Авторы связывают это с уменьшением эффективного электрического поля при данных условиях окисления из-за снижения количества электронов туннелирования сквозь растущий оксид и скопления кислородсодержащих ионов на его поверхности. Энергия активации процесса ЛАО может быть вычислена из формулы характеристической толщины оксида:

$$L_c = \hbar \times (8m\chi_0)^{-1/2}, \quad (4.3)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $m$  – масса электрона,  $\chi_0$  – энергия активации процесса ЛАО. Таким образом, для монооксида германия эта величина составила ~240 мэВ при влажности 60 % и 68 мэВ при влажности 80 %.

Таблица 4.1. Параметры кинетики процесса локального анодного окисления плёнки GeO в полуконтактном режиме сканирования АСМ

Напряжение, В	Влажность, %	$L_c$ , нм	$t_0$ , мс	$R_0$ , нм/с	$\chi_0$ , мэВ
-9	40	0,24±0.01	1,49±0.02	160±7	165±9
-9	60	0,20±0.01	0,45±0.01	444±1	240±10
-9	80	0,37±0.02	0,18±0.02	2000±80	68±5

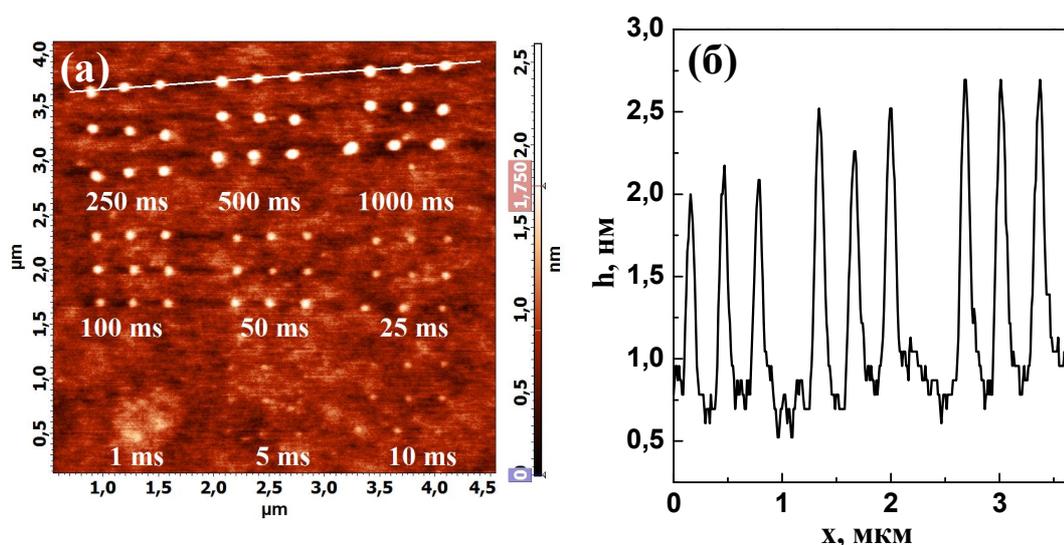


Рис. 4.3: *a* – АСМ-изображение массива оксидных точек, полученных после ЛАО плёнки GeO при различной длительности прикладываемого потенциала, фиксированном напряжении -9 В и влажности воздуха 40 %; *б* – их профиль рельефа вдоль линии

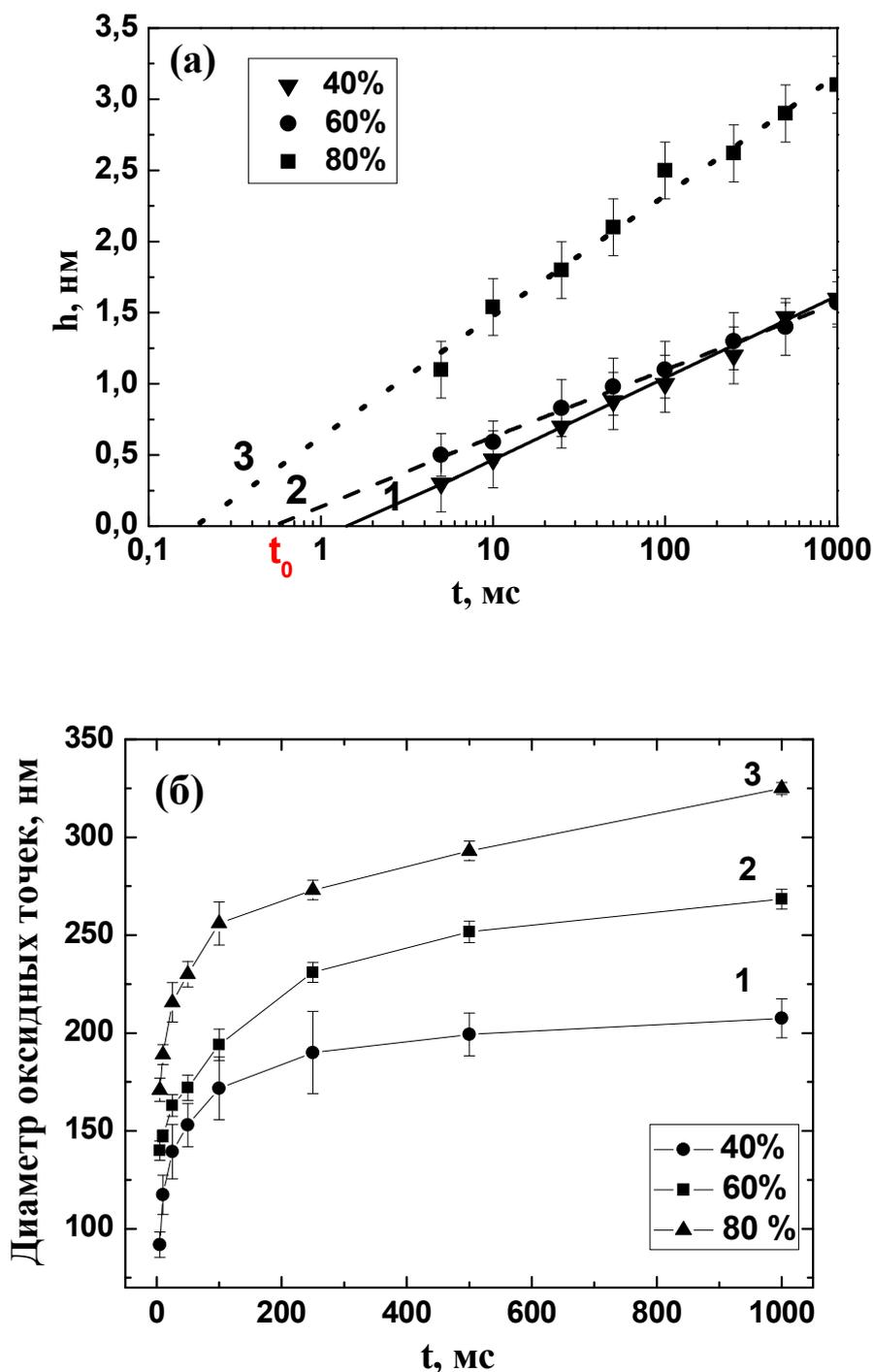


Рис. 4.4 Зависимость высоты (а) и диаметра (б) оксидных точек от длительности прикладываемого напряжения ( $U = -9$  В) при различной влажности воздуха: 1– 40 %; 2– 60 %; 3– 80 %

Установлено, что зависимость высоты оксидных точек от величины прикладываемого напряжения при относительной влажности воздуха 40 % имеет линейный вид (рис. 4.5 а и 4.6, график 1). При повышении влажности воздуха от 40 до 80 % происходило снижение порогового напряжения для начала процесса ЛАО плёнок GeO в полуконтактном режиме

работы АСМ с 7 до 5 В (рис. 4.6). Очевидно, что при низкой влажности воздуха количество кислородсодержащих ионов недостаточно для быстрого протекания реакции окисления. При напряжениях от 8 В и выше происходит резкий рост высоты оксидных точек, характер зависимости  $h(U)$  становится нелинейным. Это можно объяснить формированием большого количества заряженных частиц в сильном электрическом поле и их участием в процессе окисления (рис. 4.5 б и рис. 4.6, кривая 2).

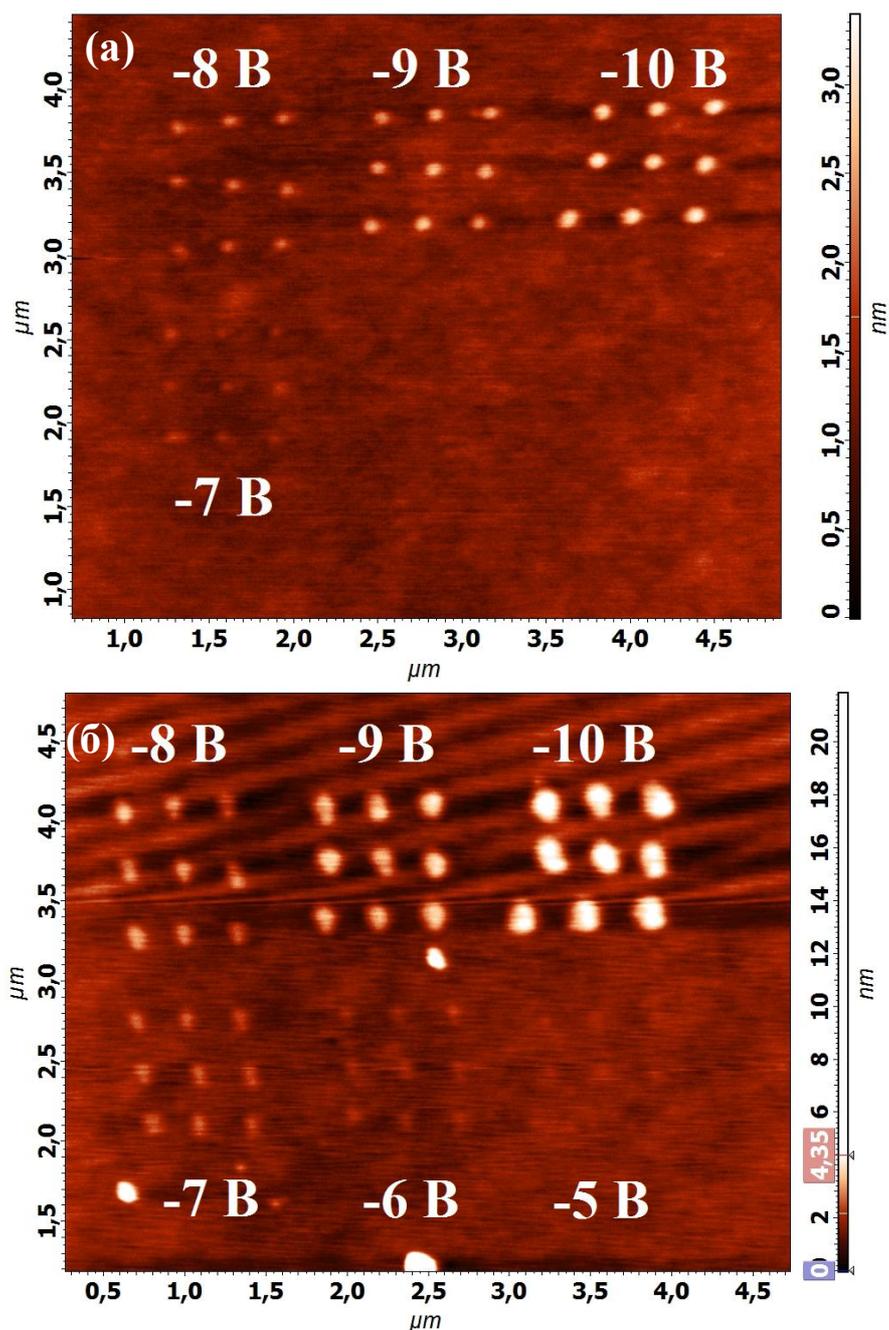


Рис. 4.5: АСМ-изображение оксидных точек, полученных в процессе ЛАО слоя GeO при различных напряжениях,  $t = 500$  мс, относительной влажности воздуха 40 % (а) и 80% (б)

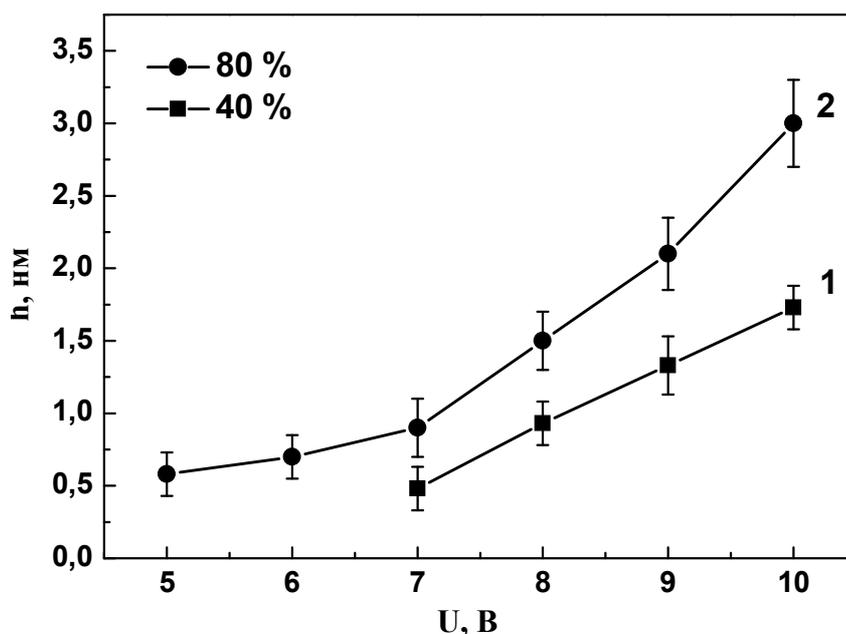


Рис. 4.6 Зависимость высоты оксидных точек от величины приложенного напряжения при относительной влажности воздуха: 1 – 40 % и 2 – 80%, ( $t = 500$  мс)

#### 4.1.2 Локальное анодное окисление в контактном режиме сканирования АСМ

Для электростимулированной АСМ модификации плёнки GeO (толщиной 9-10 нм) в контактном режиме работы АСМ были выбраны проводящие зонды DCP11 с радиусом закругления  $\sim 50$  нм. ЛАО проводили в векторной моде в виде линий (в каждой точке линии подавался импульс напряжения).

Установлено, что локальное анодное окисление плёнок GeO в контактном режиме работы АСМ начинается от  $-3$  В, длительности прикладываемого потенциала 100 мс и влажности 40 % (рис. 4.7 а). Зависимость высоты оксидных структур от прикладываемого напряжения носит нелинейный характер (рис. 4.7 б). При напряжениях  $\geq 9$  В происходит испарение плёнки GeO под зондом АСМ в центре оксидной линии (полевая десорбция) (рис. 4.7 а).

Другой эксперимент по ЛАО плёнки GeO был проведён при высокой влажности воздуха 80 %. При этом параметры электрического воздействия варьировались: длительность взаимодействия зонд-образец от 130 мс до 9 мс, прикладываемое к образцу напряжение от 10 до 6 В (рис. 4.8 а и б). Обнаружено, что при локальном анодном окислении плёнки GeO в контактном режиме сканирования АСМ, высокой влажности 80% и напряжении  $\geq 9$  В форма оксидных структур меняется с куполообразной на двухъярусную [117]. На рис. 4.8 а и б показан профиль рельефа линий (проволок) из GeO<sub>2</sub>, который представляет собой двойной пик на широком основании. Подобный эффект наблюдался при ЛАО плёнок нитрида

кремния [125]. Из-за сильного электрического поля и высокой концентрации кислородсодержащих ионов при данных условиях ЛАО скорость роста оксида оказывается достаточно большой, поэтому формируются узкие пики в центре оксидной линии. Латеральная диффузия кислородсодержащих ионов на границе раздела оксид/водный мениск приводит к уширению основания оксидной линии. Однако, механизм роста anomalно высоких структур из  $\text{GeO}_2$  (в 2 раза превышающих толщину исходной плёнки  $\text{GeO}$ ) при данных условиях ЛАО до конца не ясен [117].

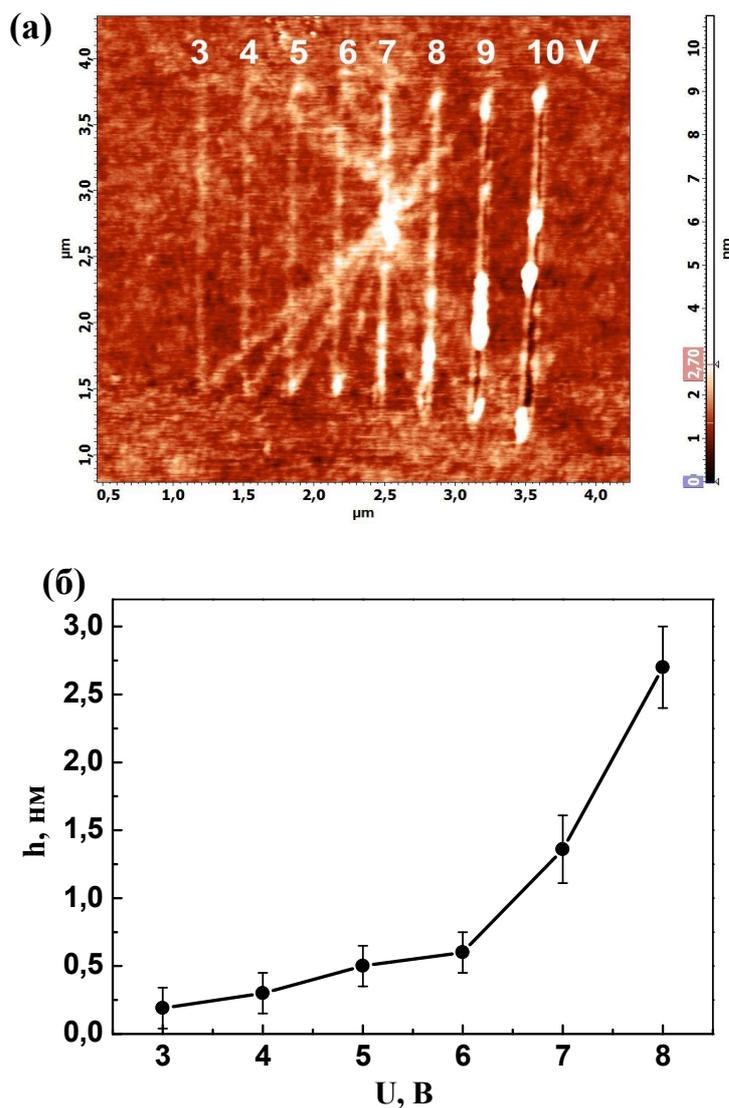


Рис. 4.7: *a* – АСМ-изображение оксидных линий, полученных после ЛАО слоя  $\text{GeO}$  при различных напряжениях,  $t = 100$  мс и относительной влажности воздуха 40 %; *б* – зависимость высоты оксидных линий от величины прикладываемого напряжения

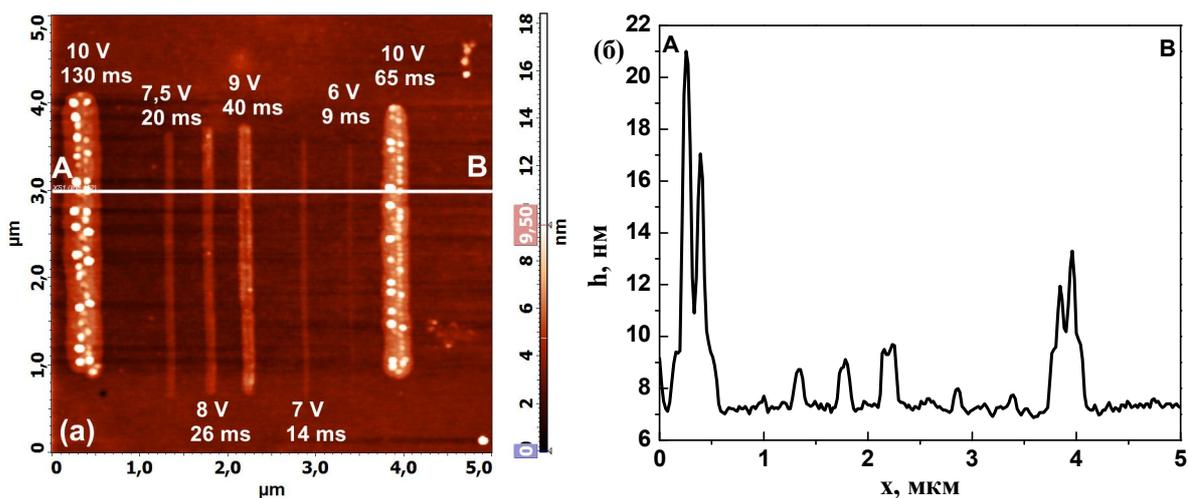


Рис. 4.8: *a* – АСМ-изображение оксидных линий, полученных в процессе ЛАО слоя GeO (толщиной 9 нм) при различных напряжениях и времени приложения потенциала; *б* – профили их рельефа вдоль линии А-В

Для исследования химического состава формируемого оксида были окислены две области  $3 \times 3$  мкм плёнки GeO в полуконтактном режиме со скоростью сканирования  $V = 5.9$  мкм/с и напряжением на зонде  $U = -10$  В. На рис. 4.9 а представлено СЭМ-изображение полученных квадратов с указанием линии, вдоль которой выполняли рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Данные РСМА показали, что исследуемый участок плёнки GeO содержит химические элементы: германий, кислород и кремний (Si подложка). При этом в областях квадратов количество кислорода увеличивается по сравнению с не окисленными участками плёнки GeO (рис. 4.9 б). Накопление кислорода свидетельствует в пользу предположения об образовании диоксида германия. Также оксидные структуры легко травятся в деионизованной воде в течение нескольких минут (см. §4.1.3 и рис. 4.10). Как известно, монооксид германия не растворим в воде. На основе этих данных можно заключить, что участки слоя GeO, модифицированные АСМ в режиме локального анодного окисления, состоят из  $\text{GeO}_x$  с параметром  $x$ , близким к 2.

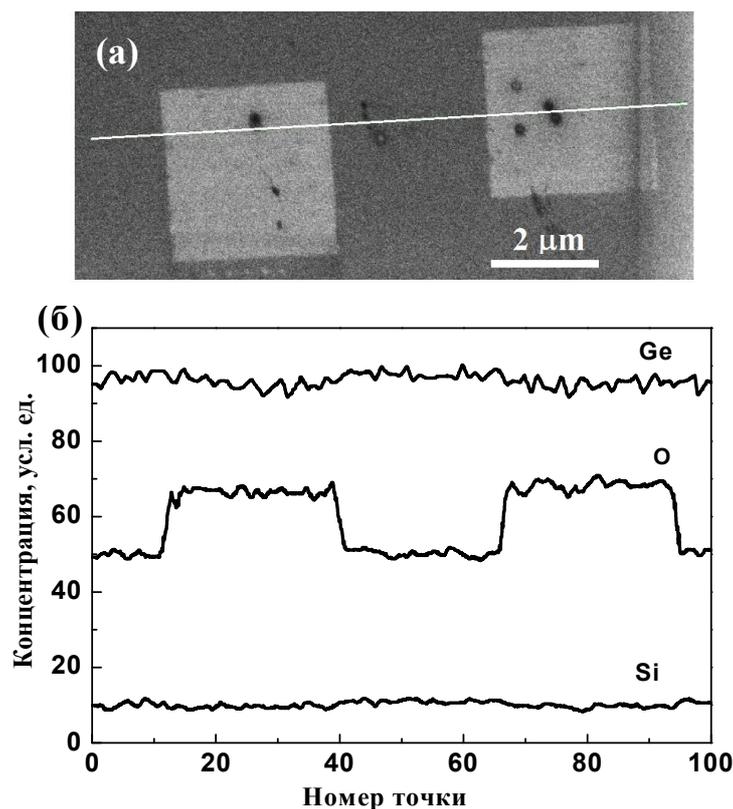


Рис. 4.9: *а* – СЭМ-изображение квадратов, сформированных при локальном анодном окислении плёнки GeO с помощью АСМ; *б* – профиль распределения концентрации химических элементов в плёнке GeO вдоль линии (рентгеновский микроанализ)

### 4.1.3 Создание наноструктур методом ЛАО плёнок GeO

#### I вариант модификации плёнок GeO

Были проведены эксперименты по формированию наноструктур (точки, проволоки, квадраты) путём локального анодного окисления плёнки GeO с помощью АСМ. Так, например, были созданы кольца из диоксида германия, применяя следующие параметры ЛАО: полуконтактный режим сканирования, прикладываемое на зонд напряжение -10 В, скорость сканирования 0.2 мкм/с, влажность воздуха 80 %, параметр SetPoint 0.05 отн. ед. Зонд АСМ двигался по заданному шаблону, а импульсы напряжения прикладывались в каждой точке этого шаблона. В результате, на поверхности плёнки GeO были сформированы кольца из GeO<sub>2</sub> высотой 1 – 1.4 нм (рис. 4.10 а). Ширина на полувывоте линий кольца изменялась от 90 до 100 нм. В процессе ЛАО рост диоксида германия происходил как наружу, так и вглубь плёнки GeO. Из-за теплового дрейфа системы АСМ начальная и конечная точка кольца не сходятся. После вытравливания GeO<sub>2</sub> в течение 4 минут в деионизованной воде в слое монооксида германия образуются канавки глубиной 3.5 – 4.5 нм

и шириной 60 – 70 нм (рис. 4.10 б). Путём вариации параметров локального анодного окисления (радиус кривизны зонда АСМ, прикладываемое напряжение, длительность импульсов напряжения, влажность, параметр SetPoint, контактный/полуконтактный режим сканирования АСМ, толщина плёнки GeO) можно минимизировать разрешение получаемых оксидных структур и канавок. Описанная выше технология указывает на возможность дальнейшего применения плёнок GeO в качестве резиста для взрывной нанолитографии [117].

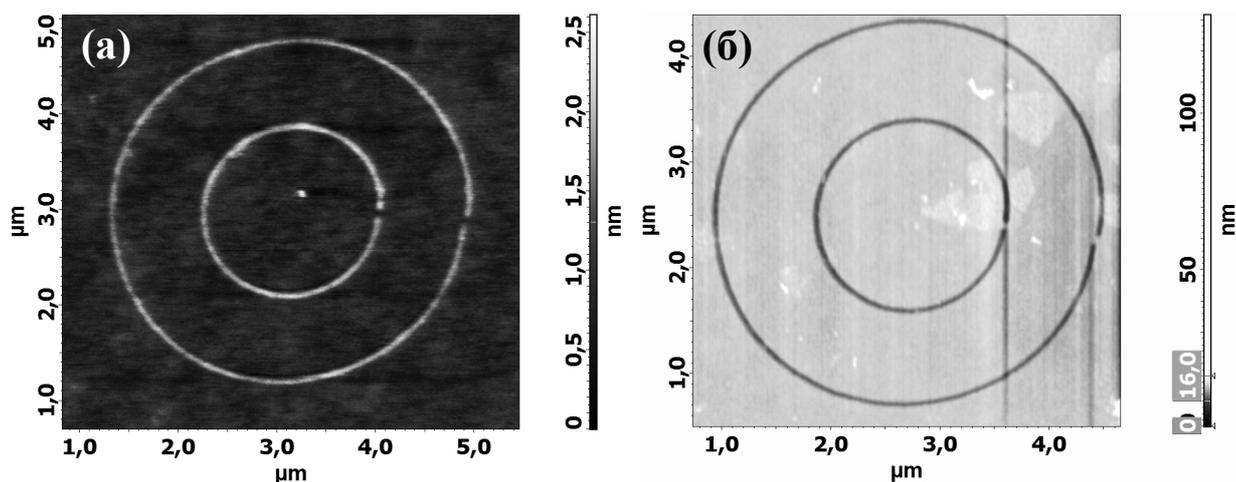


Рис. 4.10 АСМ-изображение: *а* – кольцо из диоксида германия; *б* – канавок в слое GeO после вытравливания окисленных участков

### II вариант модификации плёнок GeO

Удалось реализовать технологию нанолитографии, которая включает ЛАО слоя монооксида германия с помощью АСМ, разложения слоя GeO отжигом и последующего удаления диоксида германия из “проявленного” слоя (см. рис. 4.1). Результатом выполненных операций стал сплошной слой из кластеров Ge, который отсутствовал только в областях электрического воздействия зонда.

В эксперименте использовалась плёнка GeO с линиями из GeO<sub>2</sub>, сформированными методом ЛАО и представленными на рис. 4.8. После проведения ЛАО плёнку GeO отжигали в инертной атмосфере аргона при  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 минут. Далее диоксид германия селективно удаляли в 1% растворе HF. В результате, на поверхности Si подложки формируется сплошной слой толщиной  $\sim 6\text{--}7$  нм из агломерировавшихся кластеров германия. Причем, он отсутствовал в виде узких канавок шириной от 40 до 400 нм, глубиной  $\sim 0.5\text{--}4$  нм там, где были линии из GeO<sub>2</sub> (рис. 4.11).

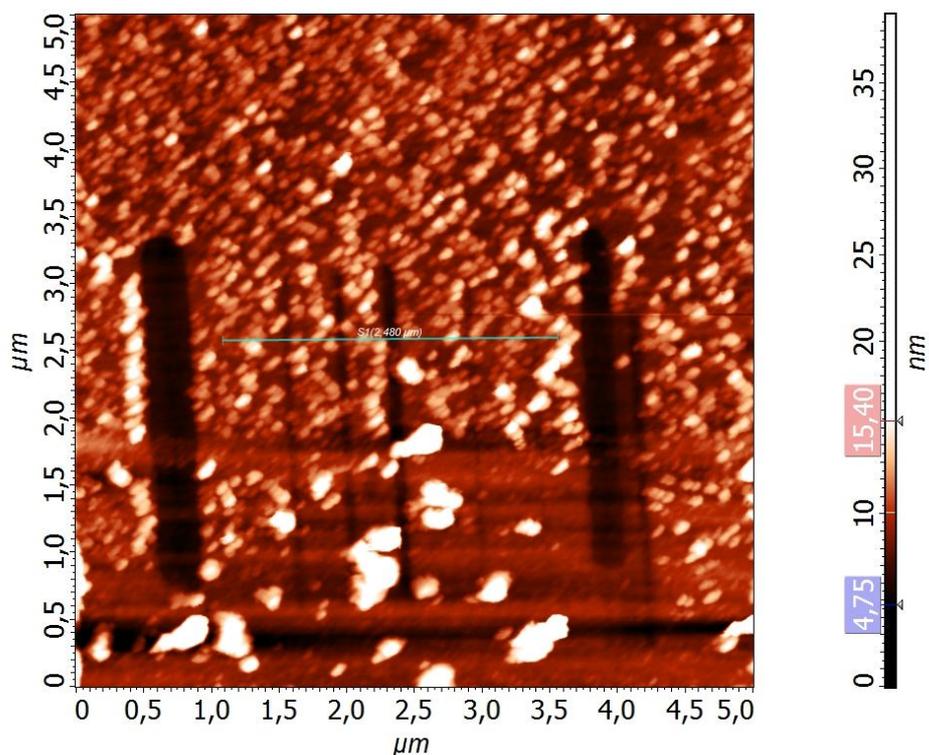


Рис. 4.11 АСМ-изображение канавок в слое пористого Ge, полученных после проведения ЛАО плёнки GeO, последующих операций отжига и удаления диоксида германия

### III вариант модификации плёнок GeO

Были проведены эксперименты по III варианту модификации плёнок GeO (см. рис. 4.1). Путём локального анодного окисления плёнки GeO с помощью АСМ был сформирован квадрат  $3000 \times 3000 \times 4$  нм в полуконтактном режиме со скоростью сканирования 5.9 мкм/с, напряжением на зонде -10 В, влажности воздуха 80 % (рис. 4.12). Затем квадрат из аморфного GeO<sub>2</sub> отжигали при  $T = 700$  °С в течение 4 минут в вакууме ( $10^{-2}$  Па). При этом участки плёнки GeO, которые не были модифицированы АСМ, полностью испарились с подложки. На рис. 4.13 представлено АСМ-изображение и профиль рельефа оксидной структуры, которая осталась на Si подложке после отжига. Высота структуры увеличилась до 7 нм, т.к. в процессе ЛАО рост GeO<sub>2</sub> происходил как наружу, так и вглубь плёнки GeO. Ширина оксидной структуры уменьшилась до 2 мкм из-за того, что в процессе испарения плёнки GeO происходит частичный расход материала GeO<sub>2</sub> по краям. Стоит отметить, что нанопроволки и наностержни на основе гексагональной фазы GeO<sub>2</sub> демонстрируют люминесценцию в голубой области спектра и являются перспективными для оптоэлектроники (1D светоизлучающие устройства, волоконно-оптические линии связи) [127]. Полученные результаты по модификации плёнки GeO могут быть использованы в процессах создания элементов нанoeлектроники.

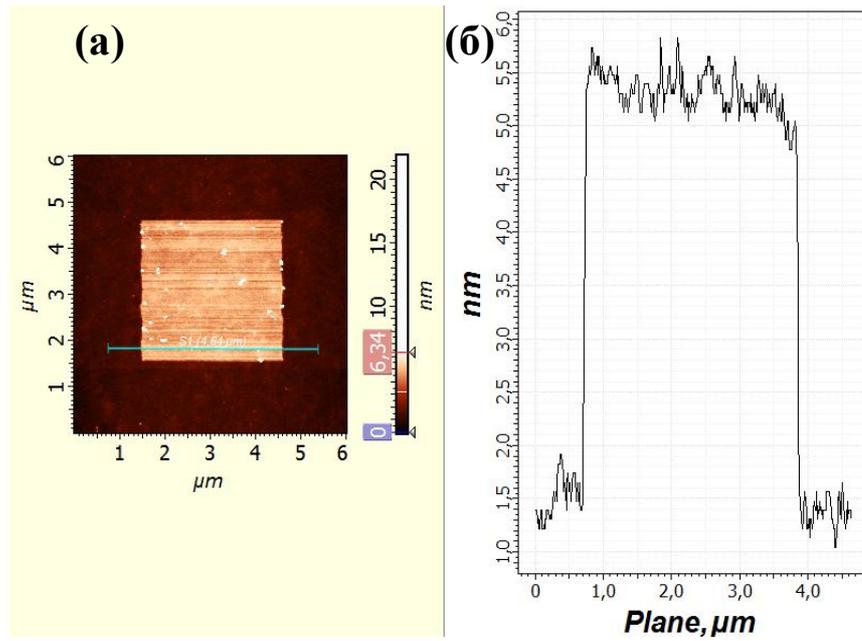


Рис. 4.12: *a* – АСМ-изображение квадрата из  $\text{GeO}_2$ , полученного путём ЛАО плёнки  $\text{GeO}$ , *б* – профиль рельефа окисленного квадрата

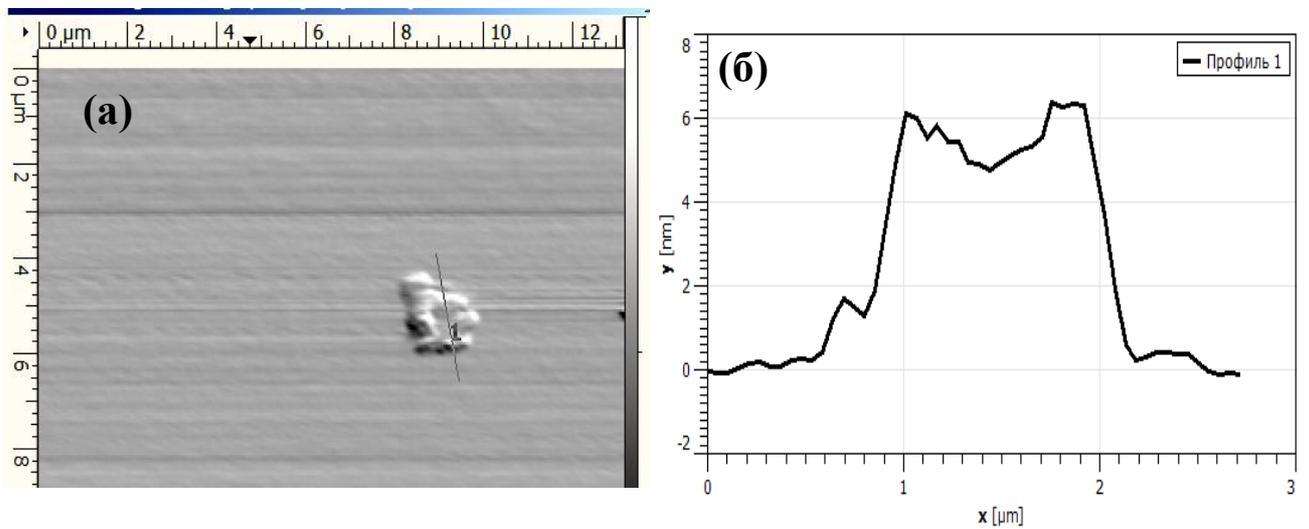


Рис. 4.13: *a* – АСМ-изображение структуры из  $\text{GeO}_2$  на  $\text{Si}$  подложке после проведения процесса ЛАО и отжига, *б* – профиль рельефа оксидной структуры

#### 4.2 Локальная электростимулированная декомпозиция плёнок GeO зондом АСМ

На втором этапе работы исследовалась возможность локальной декомпозиции тонких плёнок GeO с помощью электрического воздействия зонда АСМ. Уи и др. установили, что порошок стехиометрического монооксида германия (диаметр частиц 90-120 нм) демонстрирует высокую чувствительность к облучению электронным пучком. Воздействие пучка с плотностью тока 120-170 пА/см<sup>2</sup> в колонне электронного микроскопа в течение нескольких минут приводит к нагреву и диспропорционированию порошка GeO [128]. Как известно, проводящая игла сканирующего зондового микроскопа может быть источником низкоэнергетичных электронов (<100 эВ). МакКорд и Пиз [59] смогли сформировать линии шириной 20 нм из CaF<sub>2</sub> на Si подложке в вакууме. При приложении на зонд СТМ потенциала величиной 60 В и токе 1 нА локальное облучение электронным пучком вызывало диссоциацию CaF<sub>2</sub>. В результате, фтор выделялся в виде газа, а кальций окислялся и растворялся в воде.

Сильное электрическое поле (~10<sup>8</sup> В/см), которое возникает при подаче на зонд АСМ с (радиусом кривизны 10 нм) напряжения величиной 10 В, может вызывать десорбцию атомов с поверхности подложки или зонда (в зависимости от полярности приложенного напряжения) [4, 56, 57, 58]. Неволин [55] приводит данные о том, что при подаче напряжения 5 В и расстоянии 0.5 нм между зондом сканирующего туннельного микроскопа и подложкой возможно протекание сверхплотного электрического тока ~10<sup>8</sup> А/см<sup>2</sup>. Пучок электронов с зонда (радиус кривизны до 20 нм) может вызвать локальный разогрев подложки. По формуле Фаулера-Нордгейма можно рассчитать плотность тока эмиссии [55]:

$$j = 1.55 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \exp(-6.836 \cdot 10^7 \phi^{3/2} \Theta / E), \quad (4.4)$$

$$\Theta = 0.935 - 10.79 \cdot 10^{-8} E / \phi^2,$$

где  $E$  – напряжённость электрического поля,  $\phi$  – работа выхода электрона из электрода, к которому приложено электрическое поле. Локальный рост температуры от оси пучка по радиусу вдоль поверхности можно вычислить по формуле [55]:

$$\delta T(r) = \frac{UI}{4\pi k l} \left( 2 \frac{l}{r} (1 - e^{-r/l}) - e^{-r/l} \right) \quad (4.5),$$

где  $U$  – приложенное к электродам напряжение,  $I$  – туннельный ток,  $k$  – коэффициент термической проводимости подложки,  $l$  – длина неупругого рассеяния электронов в подложке. Стофер и др. [129] продемонстрировали способ создания бугорков диаметром ~35 нм путём локального нагрева и плавления металлического стекла (Rh<sub>25</sub>Zr<sub>75</sub>) при протекании туннельного тока величиной 300 нА с иглы СТМ. В работе [130] формировали

наноструктуры на основе полиметилметакрилата (20-100 нм), нанесённого на проводящее покрытие Au-Pd, путём подачи на зонд АСМ отрицательного потенциала от 10 до 30 В. За счёт протекания тока величиной 1-10 нА полимер локально нагревался и размягчался, а неоднородное электрическое поле в области зонда оказывало электростатическое давление и приводило к формированию бугорков.

В диссертационной работе установлено, что при относительной влажности воздуха < 30 % и напряжении на зонде АСМ от -3 В до -10 В в полуконтактном режиме не происходило каких-либо модификаций (ЛАО, декомпозиция) плёнок GeO. Было принято решение прикладывать на зонд АСМ не отрицательный, а положительный потенциал относительно подложки в условиях инертной атмосферы, чтобы предотвратить локальное катодное окисление. Из анализа литературных данных можно предположить, что при приложении на зонд АСМ напряжения  $\geq +10$ В сильное электрическое поле и/или протекание сверхплотного электрического тока могут вызвать декомпозицию плёнки GeO (“bias-induced scanning probe lithography”, “current-induced transformation” [4]). Энергия активации такого процесса составляет всего лишь 0.7 эВ [15]. В сильном электрическом поле может происходить разрыв связей [60] в решётке монооксида германия. В результате, запускается процесс перегруппировки атомов путём обмена (трансляции) оборванных вакантных связей между соседними атомами решётки (вакансионный массоперенос). В одних областях вакансии кислорода аннигилируют и обеспечивают образование Ge кластеров, в других формируются области GeO<sub>x</sub>. Второй вероятный механизм распада плёнки GeO при подаче положительного напряжения на зонд АСМ – это термический нагрев. Канал, по которому протекает сверхплотный электрический ток через плёнку GeO, может локально разогреваться, и в его пределах инициируется термический распад монооксида германия на Ge и GeO<sub>2</sub> вдоль траектории движения зонда АСМ (рис. 4.14). Уникальной особенностью таких структур оказывается то, что слой GeO и стеклянная матрица GeO<sub>2</sub> легко растворяются в растворе HF, тогда как Ge нанокластеры обладают достаточно высокой химической стойкостью к плавиковой кислоте ([6], см. § 3.2.1). После вытравливания оксидов германия на подложке должны оставаться линии (нанопроволоки), состоящие из агломировавшихся Ge нанокластеров.

Таким образом, при движении зонда АСМ за счёт электростимулированной реакции в объёме слоя GeO локально могут протекать структурные изменения. Данная идея актуальна с точки зрения разработки нового метода нанолитографии путём использования тонких слоёв твёрдого монооксида германия в качестве резиста для формирования Ge структур с латеральными и вертикальными размерами в десятки нанометров.

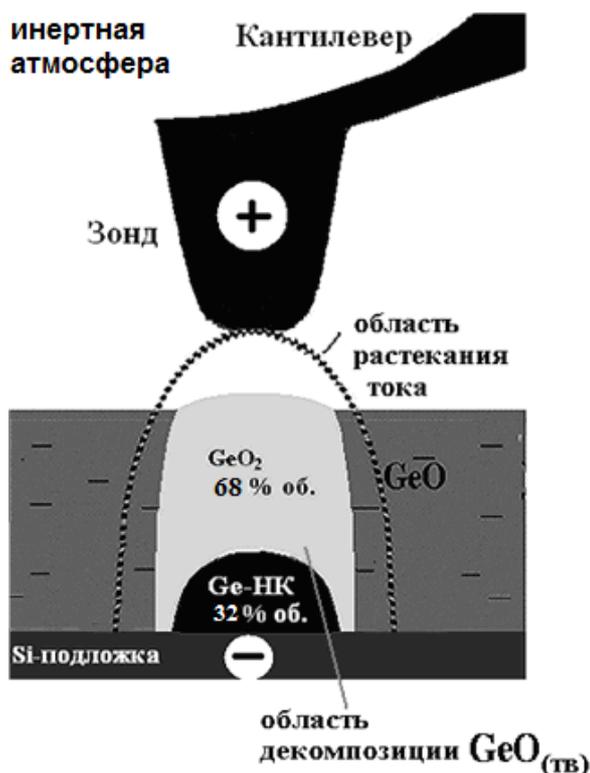


Рис. 4.14 Схема протекания локальной электротермической декомпозиции плёнки GeO, инициированная с помощью АСМ

Совокупность приведенных выше данных позволяла приступить к проверке предложенного метода. Эксперименты по нанолитографии проводились в комнатных условиях на атомно-силовом микроскопе Solver P47H фирмы NT-MDT, используя проводящий кремниевый зонд (NSG11/10, радиус кривизны  $R = 10$  нм, амплитуда колебания кантилевера  $A = 10$  нм, частота колебания  $\nu = 250$  кГц; параметр SetPoint = 1 отн. ед.). Под колпак АСМ напускали азот, чтобы создать инертную атмосферу и предотвратить процесс катодного окисления. Толщина плёнки GeO на подложке Si(100) по данным эллипсометрии составила  $\sim 13$  нм. АСМ зондирование данных слоёв не выявило развитой морфологии на их поверхности, высота рельефа в среднем не превышала 1 нм. Средние значения высоты и ширины определялись по поперечному сечению, сделанному в нескольких местах сформированной линии. Ширина линии измерялась как ширина на полувысоте. Зонд АСМ с приложенным к нему положительным напряжением перемещался по плёнке GeO в полуконтактном режиме вдоль серии прямых линий дискретно по точкам. В каждой из точек проводилась экспозиция в течение нескольких сотен миллисекунд. Ge структуры (линии) визуализировались посредством топографической моды АСМ после химического селективного вытравливания оксидов германия GeO посредством 2% раствора плавиковой

кислоты. На рис. 4.15 а и 4.16 а представлены АСМ-изображения Ge линий (проволок) на Si подложке. При времени приложения потенциала в каждой точке  $t = 200$  мс на зонд АСМ было подано +10 В и в полуконтактном режиме по поверхности плёнки GeO прорисована линия 1, потом при +30 В и при  $t = 500$  мс проведена линия 2. Линии 3 и 4 были проведены при подаче на зонд +10 В, а время воздействия в каждой точке составило 100 мс. Условия формирования и геометрические параметры Ge линий (после удаления германиевых оксидов) представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 Условия формирования и геометрические параметры Ge линий (после удаления германиевых оксидов)

	1 линия	2 линия	3 линия	4 линия
Напряжение, В	+10	+30	+10	+10
$t$ , мс	200	500	100	100
Высота, нм	$2.2 \pm 0.1$	$7.8 \pm 0.5$	$6.7 \pm 0.5$	$6 \pm 0.3$
Ширина, нм	$90 \pm 1$	$185 \pm 2$	$164 \pm 4$	$150 \pm 2$

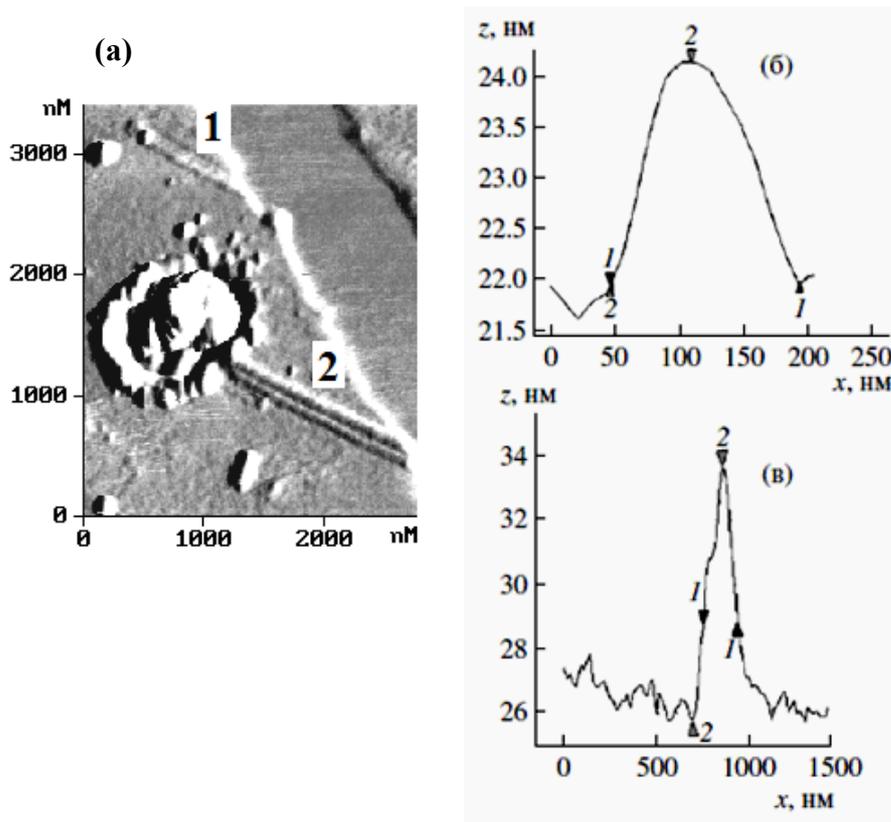


Рис. 4.15: а – АСМ-изображение поверхности кремния с Ge линиями (проволоками) 1 и 2; б – профиль рельефа для Ge линии 1; в – профиль рельефа Ge линии 2

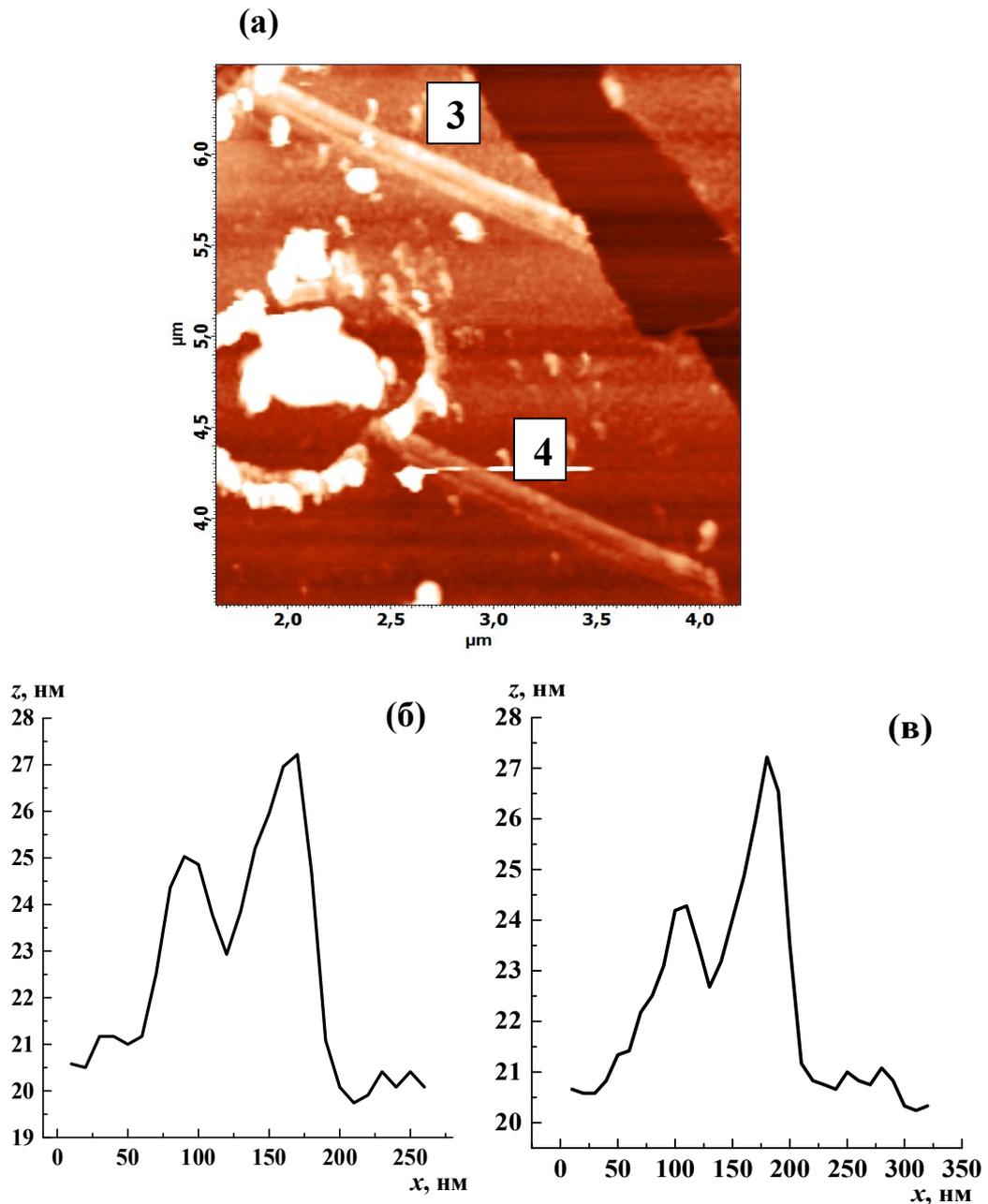


Рис. 4.16: *a* – АСМ-изображение поверхности кремния с Ge линиями (проволоками) 3 и 4; *б* – профиль рельефа для Ge линии 3; *в* – профиль рельефа Ge линии 4

Среднее значение высоты структур, формируемых методом СЗМ литографии, составляет несколько нанометров, поэтому шероховатость модифицируемой поверхности должна быть существенно меньше этого значения. В связи с этим был проведен эксперимент по локальной электростимулированной декомпозиции (ЛЭД) плёнки GeO толщиной 9–10 нм, нанесенной на подложку Si(111) с моноатомными ступенями с шероховатостью поверхности меньше, чем 0.1 нм [62]. На рис. 4.17 и 4.18 приведены АСМ-изображения

таких образцов после проведения процесса ЛЭД (без травления германиевых окислов). В области между реперными точками А и В в полуконтактном режиме была прорисована линия С при подаче на зонд АСМ +10 В и скорости сканирования 6 нм/с (рис. 4.17). Линия D была проведена при подаче на зонд АСМ +30 В и скорости сканирования 2 нм/с. Геометрические параметры линии С: ширина – 150 нм, высота – 1.2 нм (рис. 4.17). Геометрические параметры линии D: ширина – 185 нм, высота – 1 нм. На вкладке рис. 4.17 изображена линия С после удаления GeO и GeO<sub>2</sub> в HF. Высота Ge линии (проволоки) составляет ~5 нм, ширина ~150 нм. Ширина каждой из линий на рис. 4.18 составила ~50 нм, высота 1 нм (напряжение на зонде + 10 В, скорость сканирования 2 нм/с). При работе на Si подложках с моноатомными ступенями повышается точность определения геометрических параметров нанопроволок. Таким образом, варьируя режимы модификации плёнок GeO с помощью АСМ (длительность и величину прикладываемого напряжения, скорость сканирования), можно уменьшать геометрические параметры Ge наноструктур. Стоит отметить, что некоторые германиевые проволоки имеют несимметричную раздвоенную форму. Это, может быть связано с деградацией проводящего покрытия зонда АСМ или образованием наростов на острие в процессе литографии при больших напряжениях [118].

В описанных выше экспериментах остаётся до конца неясным, по какому механизму протекает распад плёнок GeO, и происходит формирование Ge структур. С одной стороны, мы наблюдаем небольшое вспучивание плёнки GeO в местах электрической модификации зондом АСМ до травления (рис. 4.17, линия С и D), что указывает на вероятный термический процесс её распада на Ge и GeO<sub>2</sub> и увеличение объёма (плотность аморфного GeO<sub>2</sub> меньше, чем аморфного GeO, табл. 3.3). Локальное анодное окисление плёнки GeO в данном процессе исключено ввиду инертной атмосферы. После удаления германиевых окислов высота линии С возрастает с ~1 до ~5 нм (рис. 4.17), что указывает на процесс её образования внутри плёнки GeO. С другой стороны, увеличение длительности прикладываемого потенциала от 100 до 200 мс (при постоянном U = +10 В) приводит к уменьшению геометрических параметров Ge линий (табл. 4.2), что может быть связано либо с уплотнением Ge агломерата, либо с полевой десорбцией молекул GeO.

Стоит отметить, что при смене знака потенциала на зонде на “-” процесс ЛЭД плёнки GeO не наблюдался. По нашим предположениям это связано с тем, что система зонд-образец является не симметричной электрической системой. Вероятно, для протекания процесса электростимулированной декомпозиции в этом случае необходимо подавать большие величины напряжений (>10 В). На рис. 4.19 представлена вольт-амперная характеристика, снятая с помощью АСМ на образце с плёнкой GeO (толщиной 10 нм) на подложке Si(100).

Действительно, значение тока при напряжении -10 В составляет |15.2| нА, а при напряжении +10 В оно несколько больше и составляет |20.5| нА. Также было установлено, что при напряжениях  $\geq 9$  В (отрицательное смещение на зонде относительно подложки) в контактном режиме возникает локальная полевая десорбция плёнки GeO, и в ней образуются канавки (рис. 4.7).

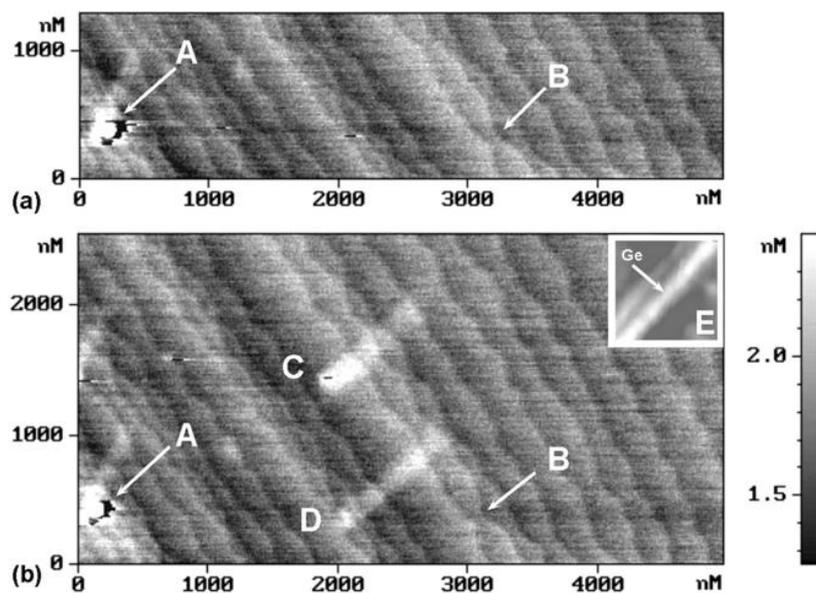


Рис. 4.17 АСМ-изображение слоя GeO на подложке Si(111) с моноатомными ступенями до (а) и после (б) проведения процесса ЛЭТД (до травления). На вкладке изображена Ge линия (проволока) после удаления германиевых оксидов в HF

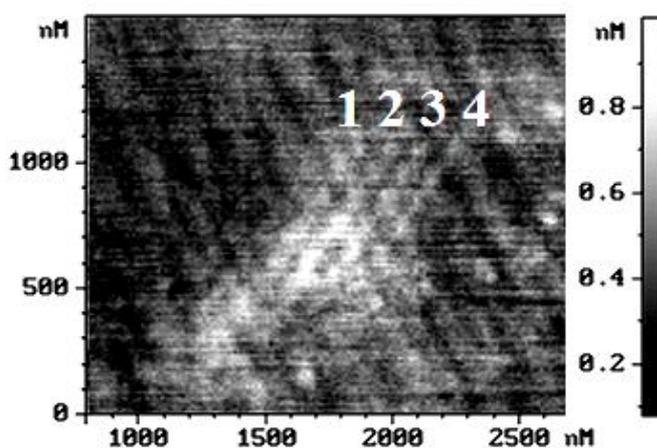


Рис. 4.18 АСМ-изображение слоя GeO на подложке Si(111) с моноатомными ступенями после проведения процесса ЛЭД (без травления германиевых оксидов)

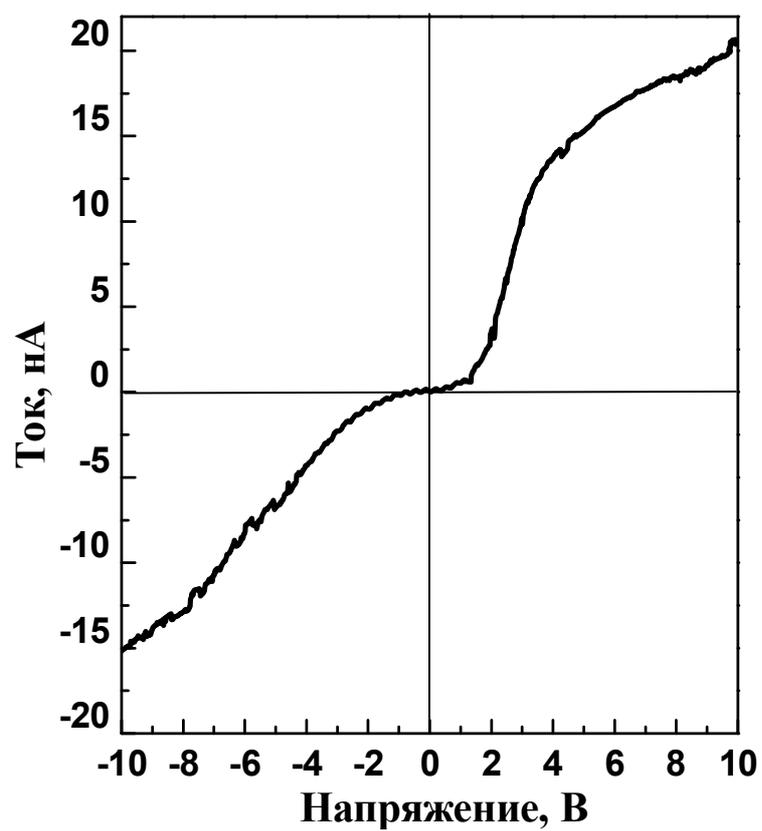


Рис. 4.19 Вольтамперная характеристика слоя GeO (10 нм) на подложке Si(100), снятая с помощью АСМ

#### Заключение к главе 4

Было проведено исследование процесса локального анодного окисления (ЛАО) тонких плёнок GeO с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Методом рентгеновского микроанализа установлено, что окисленные участки плёнки GeO представляют собой диоксид германия, который образуется по реакции:  $\text{GeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ . Высота и диаметр формируемого оксида в процессе ЛАО в полуконтактном режиме зависит от времени приложения напряжения по логарифмическому закону и описывается моделью окисления Кабрера-Мотта. Установлены пороговые напряжения начала процесса локального анодного окисления плёнок GeO в контактном и полуконтактном режиме сканирования АСМ.

Обнаружено, что при локальном анодном окислении плёнок GeO в контактном режиме сканирования АСМ, высокой влажности 80% и напряжении  $\geq 9$  В форма оксидных структур меняется с куполообразной на двухъярусную. Из-за сильного электрического поля и высокой концентрации кислородсодержащих ионов при данных условиях ЛАО скорость роста оксида оказывается достаточно большой, поэтому формируются узкие пики в центре оксидной линии. Латеральная диффузия кислородсодержащих ионов на границе раздела оксид/водный мениск приводит к уширению основания оксидной линии. Однако, механизм роста аномально высоких структур из GeO<sub>2</sub> (в 2 раза превышающих толщину исходной плёнки GeO) при данных условиях ЛАО до конца не ясен.

На основе анализа модели взаимодействия зонда АСМ с поверхностью в условиях приложения к игле положительного смещения относительно подложки выявлен локальный электростимулированный механизм распада слоёв GeO. С применением метода локальной электростимулированной декомпозиции (ЛЭД) на поверхности кремния получены линии германия с характерными латеральными размерами менее 100 нм. Полученные результаты доказали возможность наноструктурирования германия на поверхности кремния посредством метода ЛЭД. Преимуществом данного метода литографии является простота, технологичность, отсутствие сложных условий для его применения (высокий вакуум, низкие или высокие температуры, большое напряжение, подаваемое между зондом АСМ и образцом и пр.), что позволяет контролируемо создавать разнообразные нанообъекты из германия.

## ГЛАВА 5. МОДИФИКАЦИЯ ГЕТЕРОСЛОЁВ $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ С ПОМОЩЬЮ ИМПУЛЬСНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ОТЖИГОВ

Наносекундные и фемтосекундные импульсные лазерные отжиги (ИЛО) применялись для модификации гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ . Для наносекундных ИЛО использовался газовый криптон-фторидный эксимерный лазер с параметрами:  $\lambda = 248$  нм, длительность и частота повторения импульса – 25 нс и 100 Гц, соответственно. Для фемтосекундных ИЛО применялся твёрдотельный титан-сапфировый лазер с параметрами:  $\lambda = 800$  нм, длительность импульса  $< 30$  фс, частота повторения импульса 1000 Гц. Подробное описание особенностей импульсных лазерных отжигов (ИЛО) см. в главе 2. Ранее было обнаружено, что при сканирующих импульсных лазерных отжиггах (ИЛО) плёнок  $\text{GeO}_x$  происходит их испарение, и не удастся найти режимы, которые бы приводили к диссоциации монооксида германия на Ge и  $\text{GeO}_2$  [131]. Поэтому в работе проводили лазерные отжиги гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , а не плёнок GeO.

### 5.1 Отжиги гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ импульсами фемтосекундного лазера

В работе проводили лазерные отжиги плёночных систем двух типов. Гетерослои  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  были без защиты, либо их защищал тонкий слой  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (~25 нм) или  $\text{SiO}_2$ . Защитный слой  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  получали методом плазмохимического осаждения из газовой фазы. Защитный слой  $\text{SiO}_2$  получали методом химического осаждения из газовой фазы. Гетерослои осаждали на подложки Si(100). Луч фемтосекундного лазера фокусировали до размера  $\sim 1$  или  $\sim 30$  мкм: им сканировали со скоростью 100 мкм/с с частотой 10 импульсов на 1 мкм пути (частота повторения импульсов 1000 Гц) [A3, A10]. Перекрытие лазерных пятен составляло 90 %. Образец с гетерослоями  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  располагали на подвижном столике (рис. 5.1 а и б), причём столик при сканировании мог смещаться в плоскости образца и вертикально на расстояние  $\sim 1.5$  мкм, что также позволяло изменять фокусировку лазерного пятна. Лазерные отжиги проводились на воздухе. Плотность энергии импульсов лазера варьировались от 20 до 80 мДж/см<sup>2</sup>.

Вариации плотности энергии импульсов фемтосекундного лазера при облучении гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  приводят к процессам перестроек их структуры: дальнейшему распаду гетерослоёв, росту Ge наночастиц в гетерослое и их кристаллизации, испарению гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  по реакции:  $\text{Ge(НК)} + \text{GeO}_2 \rightarrow 2\text{GeO}\uparrow$ ; взрывному разрушению плёнок и подложек (абляции).

### 5.1.1 Изменения структуры гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ при воздействии импульсами фемтосекундного лазера

При плотностях энергии  $\geq 50$  мДж/см<sup>2</sup> излучение фемтосекундного лазера достигало Si подложки, нагревало её и вызывало взрывное испарение (абляцию) вместе с гетерослоями  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  (рис. 5.2). Это приводило к формированию поверхностных периодических микроструктур (т.н. “ripples”) в кремниевой подложке. Данный эффект можно объяснить интерференцией падающей лазерной волны и приповерхностной неравновесной плазмы, которая возбуждается фемосекундным излучением высокой интенсивности. Это в свою очередь вызывает пространственно-неоднородный нагрев поверхности [132].

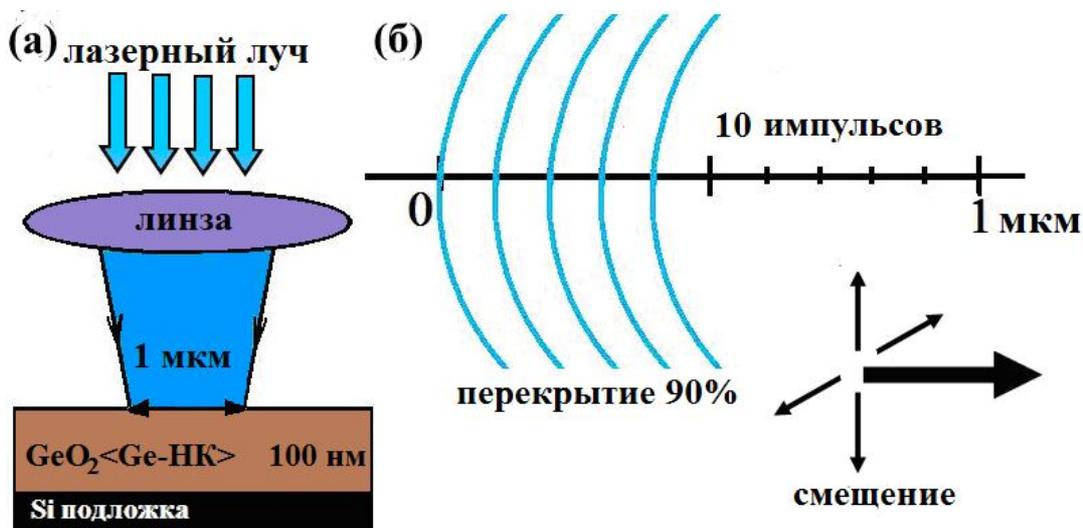


Рис. 5.1 *a* - схема процесса облучения гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  сфокусированным лазерным лучом; *б* - схема засветки лазером в плоскости образца

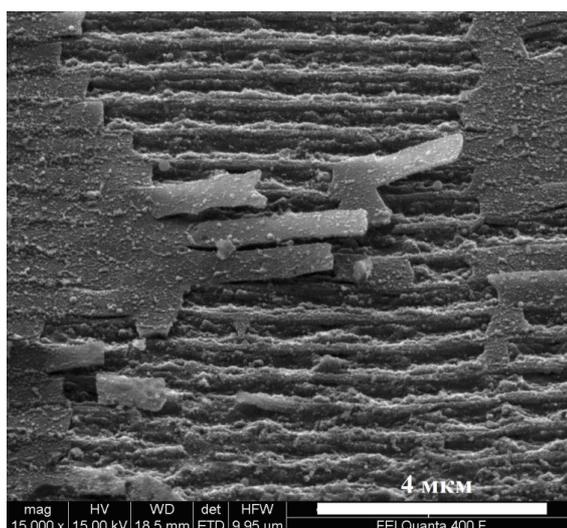


Рис. 5.2 Абляция гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  и Si подложки при воздействии излучения фемтосекундного лазера с плотностью энергии импульсов  $\geq 50$  мДж/см<sup>2</sup>

Если плотность мощности импульсов ниже порога интенсивной абляции, облучение фемтосекундным лазером активирует в гетерослоях  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  различные процессы. Их наблюдали с помощью КРС-спектроскопии, оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ). Комплекс методов позволяет следить за развитием структурных превращений в гетерослоях  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , возникающих поочередно в изменяемых условиях. Облучаемый образец представлял собой гетерослой  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , толщина которого плавно менялась от 300 нм до 600 нм (рис. 5.3). Для предотвращения испарения гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  при воздействии лазерного излучения, его покрывали тонким слоем  $\text{SiN}_x\text{O}_y$  (~25 нм). Плотность энергии лазерных импульсов составляла 50, 69 и 75 мДж/см<sup>2</sup>. Лазерный луч фокусировали до размера 30 мкм и сканировали им вдоль образца, формируя массивы линий. При данных плотностях энергии в центре линий происходило испарение и абляция двухслойной системы  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  и подложки Si (рис. 5.3 б). По данным КРС-спектроскопии исходные гетерослои  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  содержали аморфные и кристаллические наночастицы Ge. Как видно на рис. 5.4 а, в спектрах КРС проявляется широкая полоса с максимумом около 275–280 см<sup>-1</sup>, которая указывает на наличие аморфного германия. Известно, что сигнал КРС от разупорядоченных (аморфных) материалов определяется эффективной (с поправкой на фактор заполнения Бозе-Эйнштейна и сечение рассеяния) плотностью колебательных состояний. Так как поперечных мод в два раза больше, чем продольных, сигнал КРС определяется в основном их плотностью, а при частоте 275–280 см<sup>-1</sup> плотность состояний поперечных оптических колебательных мод максимальна. Согласно улучшенной модели локализации фононов [7], пик КРС вблизи 291 см<sup>-1</sup> – это вклад от Ge нанокристаллов с размерами ~1.5–2 нм. Фемтосекундные ИЛО приводят к росту размеров НК Ge, что отражается в сдвиге положения пика КРС (рис. 5.4 б, в, г). При плотности энергии 50 и 75 мДж/см<sup>2</sup> положение данного пика составляет 297 см<sup>-1</sup>, что соответствует размерам НК ~3–4 нм. При плотности энергии 69 мДж/см<sup>2</sup> пик КРС расположен вблизи 295 см<sup>-1</sup>, что указывает на наличие нанокристаллов Ge с размерами ~2–3 нм. Уменьшение средних размеров нанокристаллов Ge, вероятно, связано с нелинейным поглощением света (многофотонным поглощением), которое начинает проявляться при росте плотности энергии излучения от 50 до 69 мДж/см<sup>2</sup>. В этом случае ИК-излучение фемтосекундного лазера поглощается не только крупными Ge-НК (размером больше 3 нм [110]), но и исходно очень маленькими нанокластерами, которые начинают кристаллизоваться после ИЛО. Количество маленьких нанокристаллов, вероятно, больше, чем крупных, поэтому пик в КРС-спектре сдвигается в сторону меньших частот. При дальнейшем повышении плотности энергии в импульсе до 75 мДж/см<sup>2</sup>, по-видимому,

происходит диффузионный рост нанокристаллов Ge в процессе относительно долговременного ( $\sim 100$  нс) остывания плёнки.

Стоит отметить, что лазерная засветка приводит к росту доли германия не только в нанокристаллической фазе, но и в аморфной фазе: полоса в области  $280\text{ см}^{-1}$  увеличивается по интенсивности (рис. 5.4). По данным КРС-спектроскопии рост плотности энергии импульсов приводит к дальнейшей декомпозиции матрицы  $\text{GeO}_x$  в гетерослое  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ . В его объёме выделяются новые атомы германия. Мигрируя, они срастаются в аморфные Ge нанокластеры. Несущая их матрица из оксидного слоя состава  $\text{GeO}_x$  ( $1 < x < 2$ ) постепенно выстраивает свою атомную сетку в соответствии с сеткой стекла  $\text{GeO}_2$ . Описанный рост Ge наночастиц невозможен без активации массопереноса в гетерослое во время облучения, а это требует сильного разогрева матрицы диэлектрика. Излучение фемтосекундного лазера с энергией фотонов  $1.55\text{ эВ}$  не должно поглощаться широкозонной матрицей  $\text{GeO}_2$ . Однако факт её разогрева говорит об обратном и выявляет процесс рассеяния тепла в объёме плёнки от разогретых излучением Ge наночастиц.

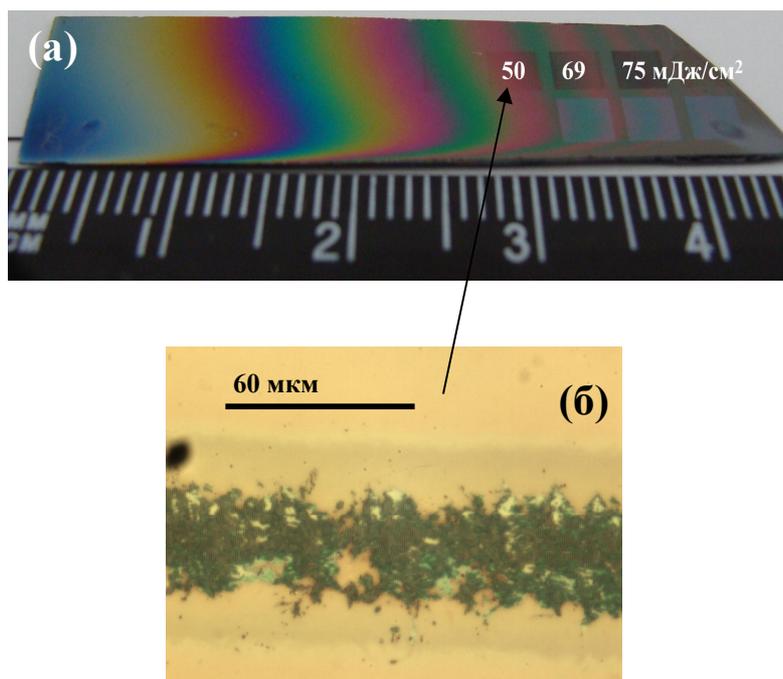


Рис. 5.3 Двухслойная плёнка  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  с массивами линий после сканирования фемтосекундным лазером с плотностью энергии импульсов 50, 69, 75 мДж/см<sup>2</sup>: *a* – фотография образца с двухслойной плёнкой; *б* – оптическое изображение одной из линий в массиве

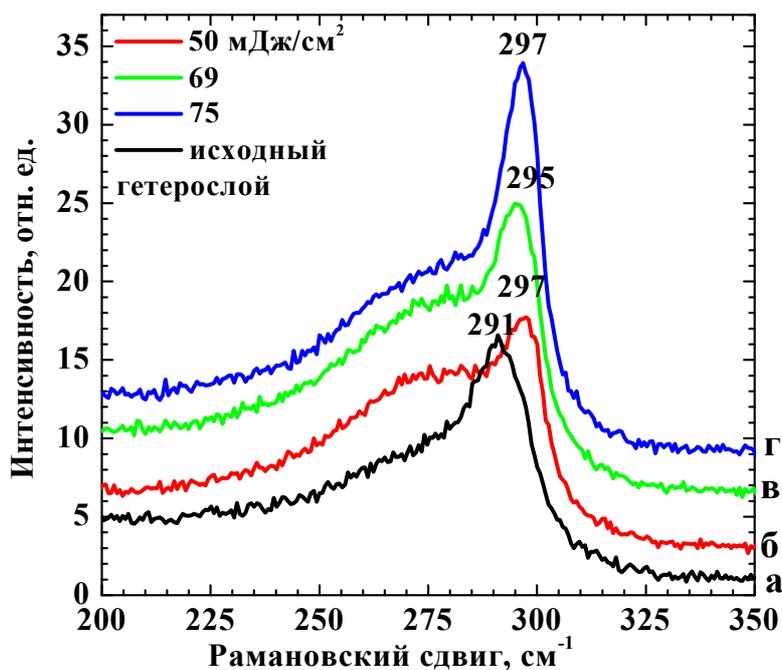


Рис. 5.4 Спектры КРС: *а* – исходных гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  и после отжигаов фемтосекундными лазерными импульсами с различной плотностью энергии: *б* –  $50 \text{ мДж/см}^2$ ; *в* –  $69 \text{ мДж/см}^2$ ; *г* –  $75 \text{ мДж/см}^2$

### 5.1.2 Лазерная микро- и нанолитография с использованием фемтосекундного лазера

Интересной особенностью фемтосекундных ИЛО является то, что фокусировка лазерных импульсов с длительностью в несколько десятков фемтосекунд ( $10^{-15}$  с) позволяет достичь высоких плотностей мощности. При этом начинают проявляться процессы нелинейного (многофотонного) поглощения в прозрачных для данной длины волны излучения диэлектриках. Эффекты многофотонного поглощения интересны тем, что позволяют уменьшить латеральные размеры области воздействия пучка и модифицировать структуру диэлектриков с субдифракционным разрешением.

Самый простой способ использовать гетерослои  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  для лазерной микро- и нанолитографии — это локально испарять их сфокусированным лучом лазера. Были подобраны такие мощности энергии импульсов, при которых воздействие фемтосекундного лазера приводило к локальному разогреву гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  за счёт многофотонного поглощения и испарению по реакции  $\text{Ge-NK} + \text{GeO}_2 \rightarrow 2\text{GeO}(\text{газ})$  без абляции. Таким образом, в гетерослоях  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  на Si подложке были получены массивы параллельных линий при сканировании Ti:Sa лазером ( $\lambda = 800 \text{ нм}$ , длительностью импульсов  $< 30 \text{ фс}$ ). Луч лазера фокусировали до размера  $1 \text{ мкм}$  и сканировали со скоростью

100 мкм/с и с частотой 10 импульсов на 1 мкм пути. Ширина полученных линий изменялась в зависимости от мощности энергии лазерного импульса, а также толщины плёнки. Длина всех линий составляла 5 мм, число линий на 1 мм менялось от 50 до 200. На рис. 5.5 а и б представлены оптические изображения массивов линий в гетерослоях  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ :

а) по данным сканирующей эллипсометрии толщина гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  плавно изменялась от 27 до 37 нм, а затем падала до 3 нм и постепенно обращалась в ноль (Si-подложка без плёнки) при движении вдоль стрелки слева направо. Мощность энергии лазерного импульса варьировалась от 45 до 11 мВт с шагом 2 мВт, при этом ширина линий менялась: от 3 до 1.5 мкм сверху вниз; от 2.5 до 1.5 мкм и от 3 до 2 мкм слева направо для самой маленькой и самой большой энергии импульса, соответственно. При больших толщинах плёнки и значениях мощности энергии наблюдалась абляция гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  и Si подложки и образование рифлёной поверхности (тёмные линии на рисунке 5.5 а). В толстых частях плёнки при небольших энергиях происходит полное испарение гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  без абляции. Это объясняется тем, что излучение лазера поглощается в толстом гетерослое  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  и не доходит до Si подложки, поэтому абляции кремния нет.

б) толщина гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  плавно изменялась от 22 до 39 нм при движении слева направо. Мощность энергии импульса варьировалась от 45 до 7 мВт с шагом 2 мВт, расстояние между линиями 20 мкм. При этом ширина линий менялась: от 2.5 до 0.5 мкм сверху вниз для самой большой энергии импульса и самой маленькой, соответственно. При больших значениях мощности энергии наблюдалось испарение гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  и абляция Si подложки с образованием рифлёной поверхности (темные линии на рисунке 5.5 б).

в) толщина гетероплёнки  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  изменялась от 100 до 110 нм снизу вверх, и от 100 до 80 нм при движении слева направо. Было сформировано 2 массива по 25 одинаковых линий на расстоянии 5 мкм и 20 мкм друг от друга. Мощность энергии импульса составляла 10 и 12.5 мВт. При данных значениях мощности происходит полное испарение гетероплёнки  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  без абляции. Для массива 1 ширина линий составила 2.5 мкм, для массива 2 – 1 мкм (рис. 5.5 в).

г) толщина гетероплёнки  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  изменялась от 80 до 90 нм снизу вверх, и от 100 до 80 нм при движении слева направо. Было сформировано 2 массива по 25 одинаковых линий на расстоянии 10 мкм друг от друга. Мощность энергии импульса составляла 7.5 и 5 мВт. При данных значениях энергии происходит полное испарение гетероплёнки  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$

НК> без абляции. Для массива 1 ширина линий составила 1 мкм, для массива 2 – 0.5 мкм (рис. 5.5 г).

На рис. 5.5 показан эффект дифракции, отчетливо наблюдаемый на полученных решетках в гетерослое  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ . Они эффективно разлагали солнечный свет, начиная с толщин гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  от ~3 нм и более. С помощью данного метода можно сформировать до 1000 линий на 1 мм.

Это новый, простой и дешевый способ формировать дифракционные решётки для различных спектральных приборов методом бесшаблонной сухой микролитографии (т.е. без дополнительных химических воздействий).

При облучении гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  с плотностями энергии, меньших 30 мДж/см<sup>2</sup> и диаметре луча лазера 1 мкм, наблюдался интересный эффект. Как известно, распределение энергии и плотности энергии в сечении лазерного пучка имеет форму кривой Гаусса. При многофотонном поглощении размер области на кривой Гаусса, где плотность энергии превосходит порог реакции, сужается по сравнению с однофотонным поглощением. Это связано с тем, что коэффициент поглощения прямопропорционален интенсивности лазерного излучения в степени  $n$  (где  $n$  – число поглощаемых фотонов). Таким образом, можно достичь субдифракционного разрешения при модификации плёнок [133].

Поскольку процессы нелинейного многофотонного поглощения имеют пороговый характер, то подбором энергии импульса чуть выше порогового, можно достичь субдифракционного разрешения при испарении плёнок (рис. 5.6). На рис. 5.7 представлено СЭМ-изображение линий с нанополостями и отверстиями, образованных за счёт локального вспучивания и испарения гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  при сканировании сфокусированным лучом фемтосекундного лазера с плотностью энергии лазерных импульсов 25 и 22 мДж/см<sup>2</sup>. Чтобы проверить чувствительность гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  к лазерному излучению, столик, на котором располагался образец, при сканировании смещали горизонтально и вертикально на расстояние 1.5 мкм. Вследствие этого в точке 1 (рис. 5.7) диаметр лазерного луча на плёнке был минимальным ( $\sim \lambda$ ), а максимальная энергия в центре луча ( $E_{\max}$ ) превышала порог реакции его испарения  $E_2$ . В точке 2 (рис. 5.7) луч был расфокусирован на плёнке и имел самый большой диаметр, а минимальное значение  $E_{\max} < E_2$  и  $E_1$ . Проходя точку 1, луч лазера испарял материал плёнки, вскрывая в ней до подложки отверстия наноскопических размеров (~11–45 нм, 200 нм) в виде круглых или протяжённых линейных полостей (рис. 5.7). Протяжённость отверстий в гетерослое была невелика, т.к. луч, смещаясь, расфокусировался. По краям этих отверстий идёт процесс вспучивания в гетерослое.

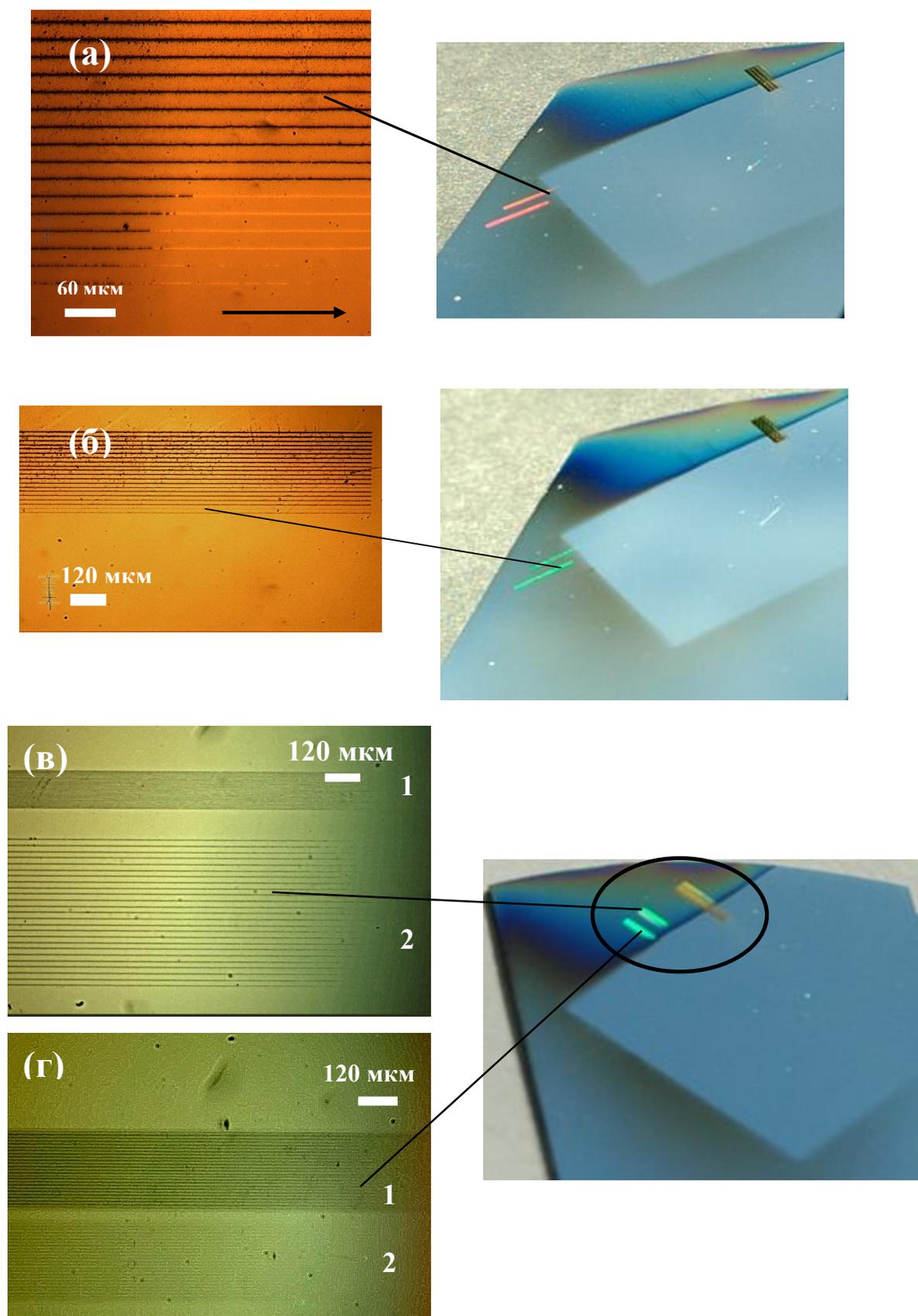


Рис 5.5 а, б, в, г – оптические изображения эффекта дифракции, наблюдаемого на массиве линий в гетерослое  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  на Si подложке, сформированных при сканировании фемтосекундным лазером с разной мощностью энергии импульсов

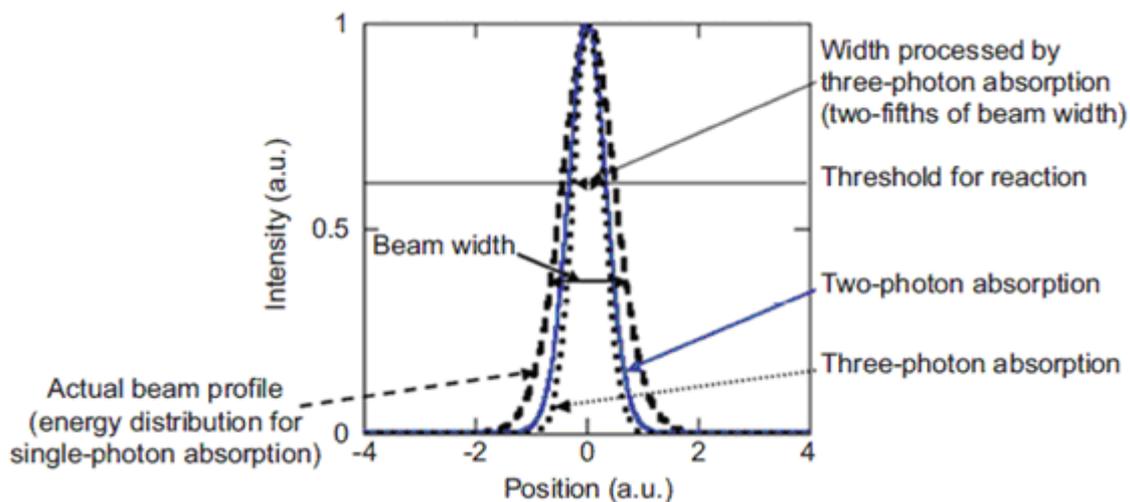


Рис. 5.6 Профиль лазерного пучка и пространственное распределение энергии в нём при однофотонном поглощении (штриховая линия). Пространственное распределение лазерной энергии при двух- и трёхфотонном поглощении (сплошная синяя и чёрная пунктирная линии, соответственно) [133]

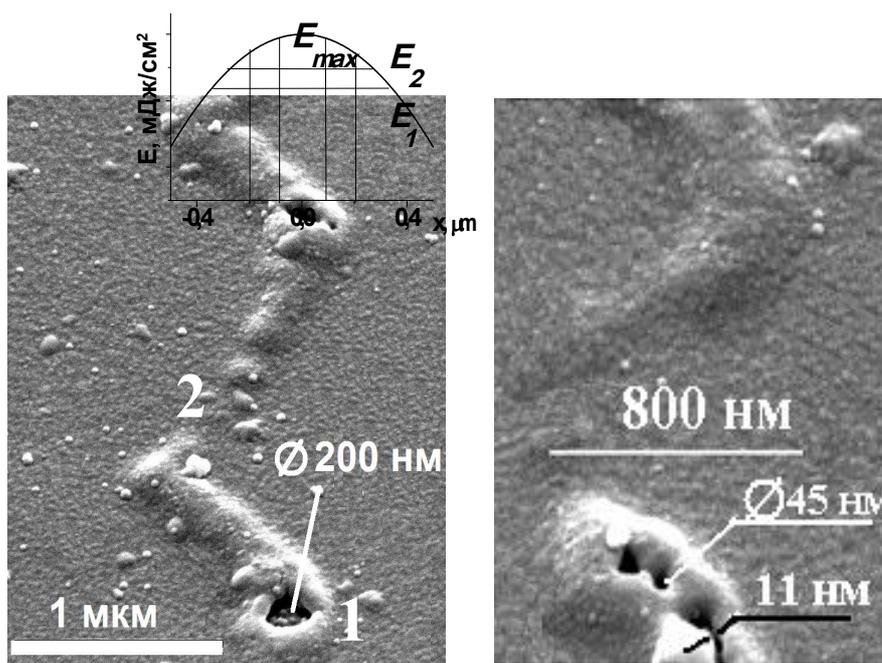


Рис. 5.7 СЭМ-изображение линий с отверстиями и нанополостями, образованных за счёт локального вспучивания и испарения гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  при сканировании сфокусированным лучом фемтосекундного лазера с низкой плотностью энергии лазерных импульсов (в условиях горизонтальных и вертикальных смещений столика)

На рис. 5.8 представлено АСМ-изображение линейных нанополостей, образованных за счёт локального испарения гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  при сканировании сфокусированным лучом фемтосекундного лазера с низкой плотностью энергии лазерных импульсов. Ширина данных структур составила 19 нм. Таким образом, была выявлена возможность использования гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  в лазерной нанолитографии за счёт его локального испарения фемтосекундным лазером по реакции  $\text{Ge(NK)} + \text{GeO}_2 \rightarrow 2\text{GeO}\uparrow$ . Полученный размер структур в гетерослое  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  был в 20–70 раз меньше, чем длина волны фемтосекундного лазера. Это простой, оперативный и дешёвый метод сухой безмасковой лазерной нанолитографии, который за счёт низкого порога испарения гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  не требует длительных экспозиций и больших плотностей энергии импульсов лазера.

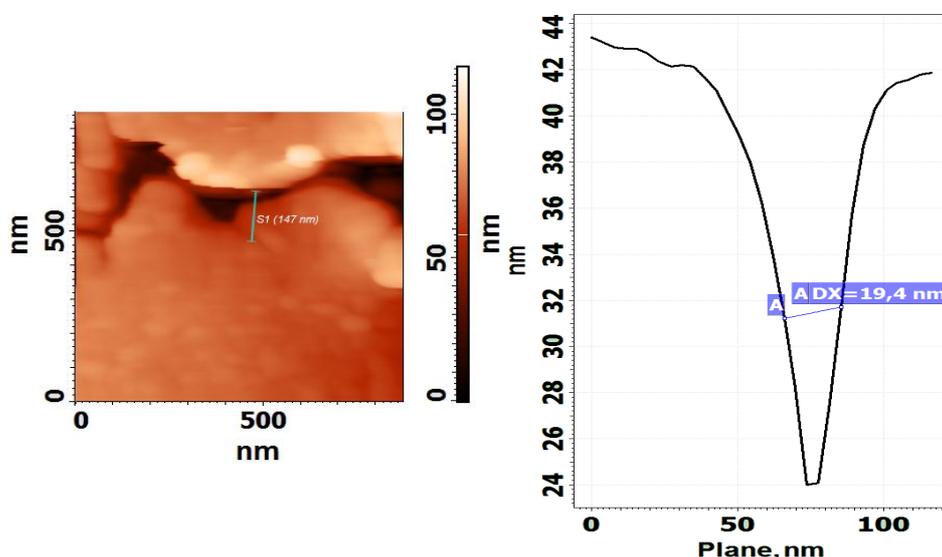


Рис. 5.8 АСМ-изображение и профиль рельефа нанополости, образованной за счёт локального испарения гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  при сканировании сфокусированным лучом фемтосекундного лазера с низкой плотностью энергии лазерных импульсов

### 5.1.3 Нанопена

При плотности мощности ниже порога испарения гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  ( $30\text{--}50$  мДж/см<sup>2</sup>) воздействие импульсов фемтосекундного лазера приводило к их вспучиванию (рис. 5.7). Это можно объяснить следующим образом. По нашим предположениям, в данном случае плотность мощности недостаточна для превышения порога многофотонного поглощения во всём гетерослое. Излучение фемтосекундного лазера с энергией фотона 1.55 эВ поглощают только Ge нанокластеры размером больше 3 нм, т.к. согласно расчётам их оптическая щель  $E_g^{\text{эф}}(\text{Ge-NK}) < 1.5$  эВ [110]. Таким образом, свет данного лазера воздействует на каждую из двух компонент гетерослоя избирательно. Он нагревает лишь Ge

нанокластеры, оставляя холодной несущую их широкозонную матрицу  $\text{GeO}_2$ , оптическая щель которой составляет  $\sim 5$  эВ (рис. 5.9). За время длительности импульса (30 фс) происходит возбуждение электронной подсистемы Ge-НК, а спустя 1–2 пс электронная подсистема релаксирует, разогревая фононную подсистему [100]. Ge-НК разогреваются, и атомы германия вступают в реакцию с диоксидом германия на границе раздела с матрицей:  $\text{GeO}_2 + \text{Ge(НК)} \rightarrow 2\text{GeO}\uparrow$ . Выделяющиеся при этом пары ( $\text{GeO}\uparrow$ ) локализуются вблизи горячих Ge наночастиц в виде нанопузырьков. Высокая температура и давление этих паров вызывают разогрев матрицы  $\text{GeO}_2$ , и её вязкость уменьшается. Для сравнения, при  $T=1300$  °C вязкость стекла  $\text{GeO}_2$  (130 пз) становится всего лишь на 4 порядка больше вязкости воды при нормальных условиях [6]. По нашим оценкам, чтобы нагреть плёнку диоксида германия толщиной 100 нм (площадью  $1 \text{ см}^2$ ) от комнатной температуры до температуры 1300 °C, плотность энергии импульсов должна составлять всего лишь  $24 \text{ мДж/см}^2$ . В нашем случае при ИЛО применялись чуть большие плотности энергии импульсов. При остывании нагретых взрывной вспышкой Ge нанокластеров размякшая матрица твердеет. Вязкость стекла при охлаждении быстро нарастает, и полости, созданные в нем паром GeO, обратно сжаться не успевают. В результате, гетерослой  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  застывает в виде разбухшей массы из наноразмерных пузырьков стекла  $\text{GeO}_2$ , и происходит диффузия тепла в подложку. Известно, что время остывания расплава кремния на стеклянной подложке составляет  $\sim 70$  нс [134]. Т.к. теплопроводность плёнки диоксида германия меньше, чем кремния, то время остывания, вероятно, будет больше и составит  $\sim 100$  нс. По нашим оценкам, время передачи тепла от Ge НК ближайшей области окружающей матрицы составляет  $\sim 1\text{-}2$  нс. Внутри каждой из сформированных нанополостей остается нанокластер, но много меньших размеров (рис. 5.9). Важно, что их размер должен быть единым для всех Ge наночастиц в нанопене, независимо от их исходных величин. В силу квантово-размерного эффекта нанокластеры, уменьшаясь в ходе реакции с матрицей  $\text{GeO}_2$ , должны прекратить поглощение нагревающего их света согласно условию  $h\nu = E_g^{\text{эф}}(\text{НК})$ . Данный прием позволяет получать ансамбли изолированных наночастиц непрямозонных полупроводников с характерной пониженной дисперсией их размеров.

### Процессы, протекающие при воздействии фемтосекундными импульсами ИК-лазера на гетерослой $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$

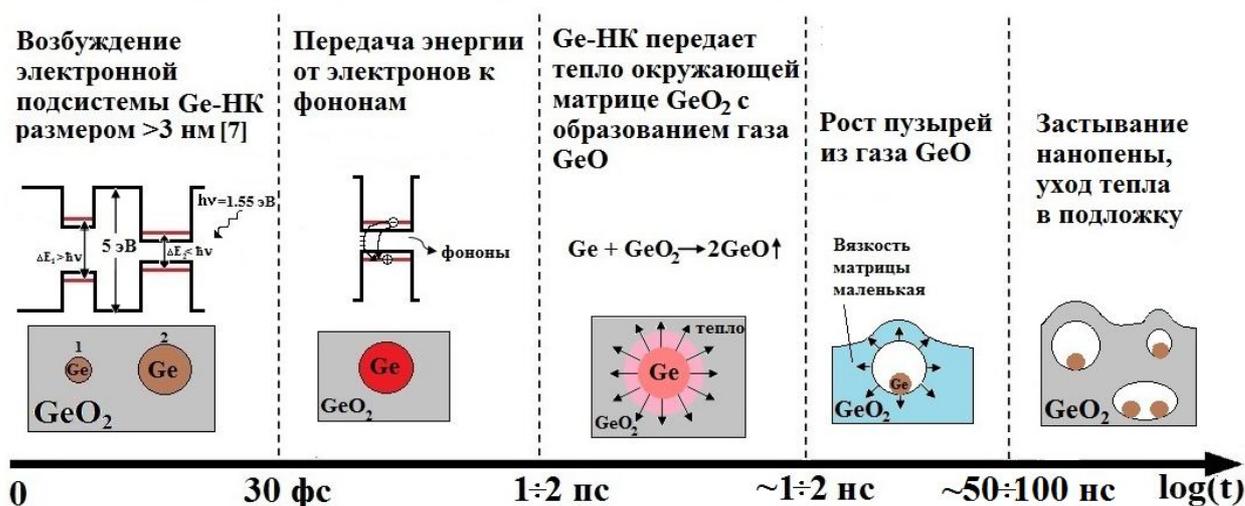


Рис. 5.9 Схематическое изображение процесса образования нанопены, протекающего при воздействии фемтосекундными импульсами ИК-лазера на гетерослой  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$

Для ИЛО использовалась мультислойная система, состоящая из  $\text{SiO}_2 \sim 150$  нм (нижний слой), гетерослоев  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  толщиной  $\sim 80\text{--}250$  нм (средний слой) и  $\text{SiO}_2 \sim 20$  нм (защитный верхний слой) на подложке  $\text{Si}(100)$  (рис. 5.10 а). Впервые массив наночастиц полупроводника в объеме слоя диэлектрика был преобразован в массив наноразмерных пузырьков газа путём разогрева излучением фемтосекундного лазера с плотностью энергии импульсов  $40$  мДж/см<sup>2</sup> и диаметром луча  $30$  мкм. Эффект проявляется в увеличении толщины (объёма) слоистой плёнки, сопровождаемом развитием рельефа её поверхности (рис. 5.10 б, в). По данным АСМ толщина нанопенистого слоя превышала исходную толщину мультислоев  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle/\text{SiO}_2/\text{Si}$  в  $1,5\text{--}3$  раза (рис. 5.10 в). На рис. 5.10 представлено СЭМ-изображение гетероплёнки  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  ( $100$  нм) на кремнии без защитного слоя после воздействия импульсами фемтосекундного лазера с плотностью энергии  $30$  мДж/см<sup>2</sup> и диаметром луча  $1$  мкм. Отчетливо видно, что под действием импульсов лазера происходит испарение гетерослоев в центре полосы, а по краям разбрасываются остатки нанопены.

Структуру нанопены, сформированной при ИЛО мультислойной системы  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , исследовали с помощью КРС-спектроскопии с микроприставкой и ВРЭМ. В спектре КРС мультислоя до отжига присутствовала только широкая полоса вблизи  $280$  см<sup>-1</sup>, которая указывает на наличие аморфного германия в гетерослоях (рис. 5.12, спектр 1, точка 1 на микрофотографии). Данные ВРЭМ коррелируют с данными

КРС-спектроскопии. На рис. 5.13 а представлено ВРЭМ-изображение аморфных кластеров Ge размером  $\sim 5\text{--}8$  нм в гетерослое  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  до ИЛО. Далее в ходе сканирования лучом фемтосекундного лазера (диаметр луча 30 мкм, плотность энергии импульса  $40$  мДж/см<sup>2</sup>) протекал процесс вспучивания и формирования нанопенистой массы из гетерослоев  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  без абляции мультислойной системы. В спектрах КРС появляются пики в области  $290$  и  $291$  см<sup>-1</sup>, которые соответствуют рассеянию света на оптических фононах в нанокристаллах Ge (рис. 5.12, спектр 2 а и 2 б). Используя улучшенную модель локализации фононов в Ge нанокристаллах [7], установлено, что средний размер Ge нанокристаллов в нанопене составляет  $\sim 1.5\text{--}2$  нм. На рис. 5.13 б и в представлено ВРЭМ-изображение нанополостей в гетерослое  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , образованных после отжига импульсами фемтосекундного лазера. В аморфной матрице  $\text{GeO}_2$  также визуализируются включения Ge, имеющие более тёмный контраст на изображении (рис. 5.13 в). Размеры наночастиц варьируются в пределах  $2\text{--}2.5$  нм. К сожалению, разрешение данного микроскопа не позволяет увидеть атомные плоскости в Ge частицах таких размеров.

Таким образом, экспериментальные данные подтвердили правильность наших суждений о процессе формирования нанопены при отжиге гетерослоев  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  импульсами фемтосекундного лазера с небольшой плотностью энергии [А3, А10, 135].

Стекловидная масса  $\text{GeO}_2$  с нанопузырьками GeO и нанокластерами Ge представляет собой материал, обладающий оригинальными физико-химическими, электрическими и другими свойствами, подобно аэрогелям. Аэрогель – это гель, в котором жидкая фаза полностью заменена на газообразную, что делает его высокопористым материалом с объёмом, более чем на половину занятым полостями. Такие материалы обладают чрезвычайно низкой плотностью и теплопроводностью, при этом они прозрачные и твёрдые. Существуют аэрогели на основе аморфного  $\text{SiO}_2$ , глинозёмов, а также оксидов железа, хрома, олова, углерода [136]. У кварцевых аэрогелей [137] доля полостей доходит до  $90\text{--}99\%$  и плотность до  $\sim 1\text{--}150$  кг/м<sup>3</sup>. Образцы кварцевого аэрогеля выдерживают нагрузки в 2000 раз выше своего веса, температура их плавления  $\sim 1200$  °С. Их теплопроводность ( $\sim 0.017$  Вт/мК) в воздухе при нормальном давлении ниже, чем у воздуха ( $0.024$  Вт/мК). Предлагаемый способ синтеза нанопены из гетерослоев  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  физически прост и технологичен. Нанопена может найти применение в качестве low-k диэлектрика.

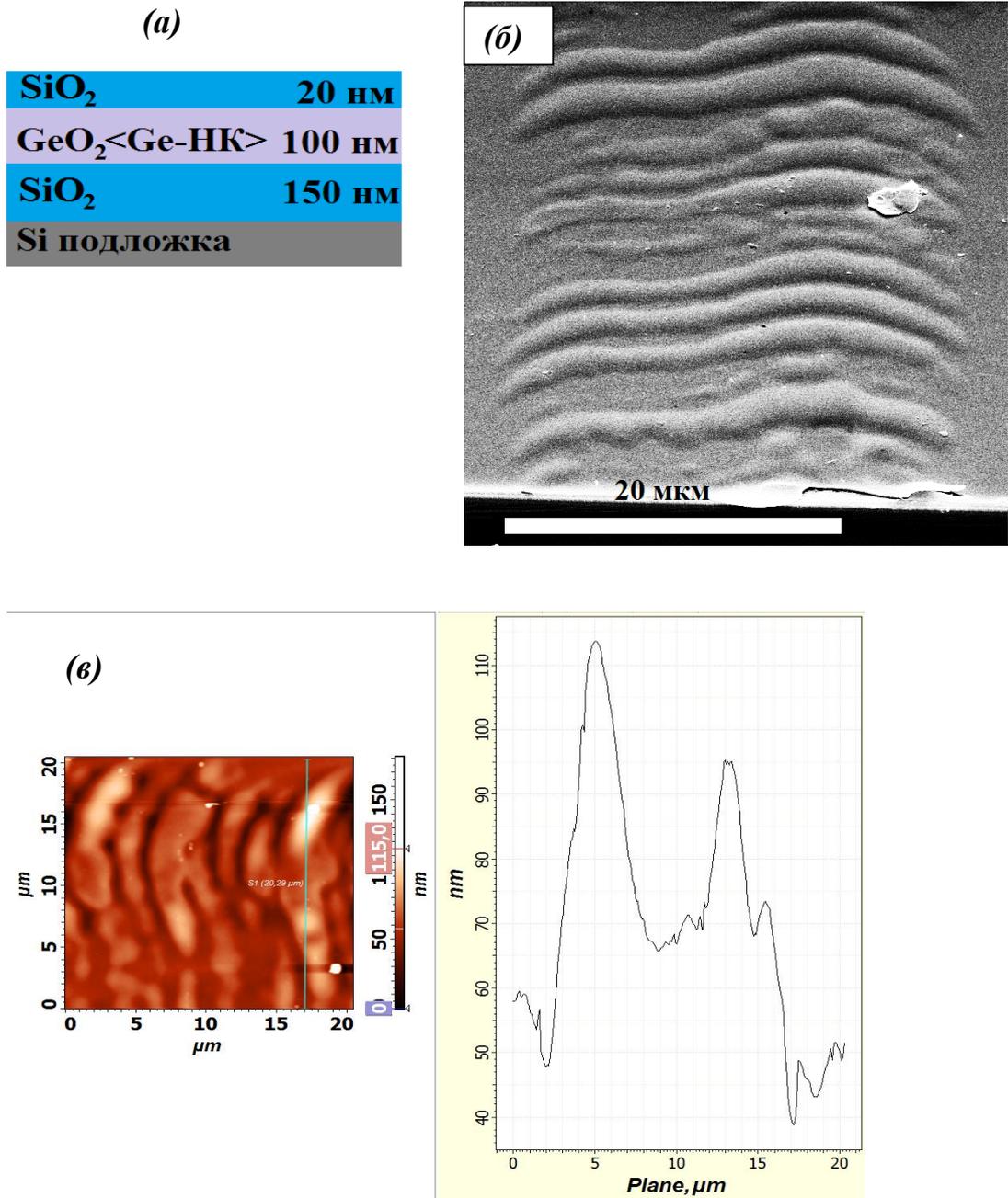


Рис. 5.10 *a* – схема мультислойной структуры SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub><Ge-НК>/SiO<sub>2</sub>/Si в разрезе; *б* – СЭМ-изображение нанопены в мультислое после воздействия импульсами фемтосекундного лазера с плотностью энергии 40 мДж/см<sup>2</sup>, вызывающего развитие его рельефа; *в* – АСМ-изображение поверхности мультислоя с нанопеной и профиль её рельефа

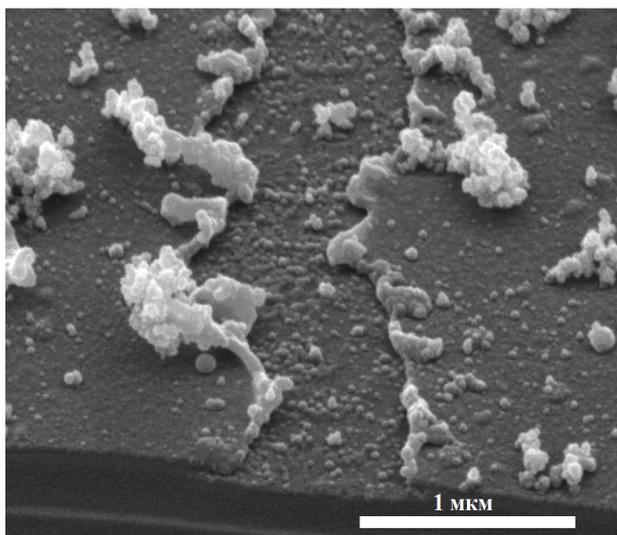


Рис. 5.11 СЭМ-изображение нанопены в гетерослое  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  без защитного покрытия после отжига импульсами фемтосекундного лазера с плотностью энергии  $30 \text{ мДж/см}^2$

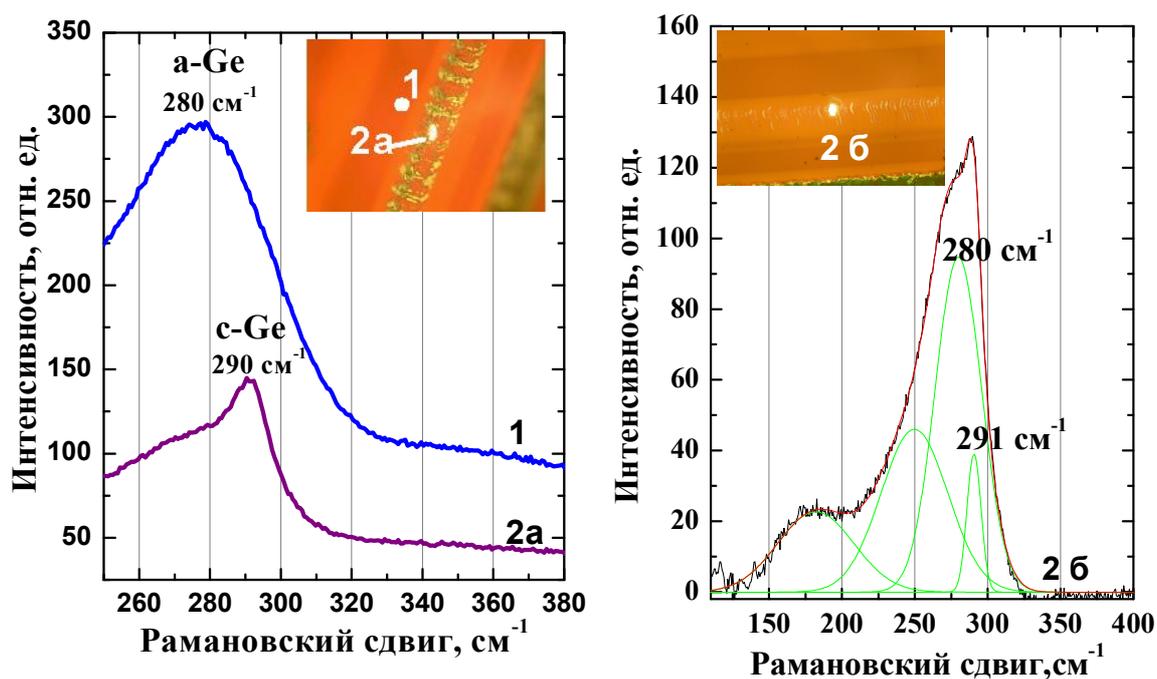


Рис. 5.12 КРС-спектры мультислоя  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , снятые в точках 1 – 2 до и после образования нанопены: 1 – исходная мультислойная плёнка; 2 а и 2 б – область образования нанопены (на вкладке – микрофотографии полосок в местах сканирования лучом фемтосекундного лазера)

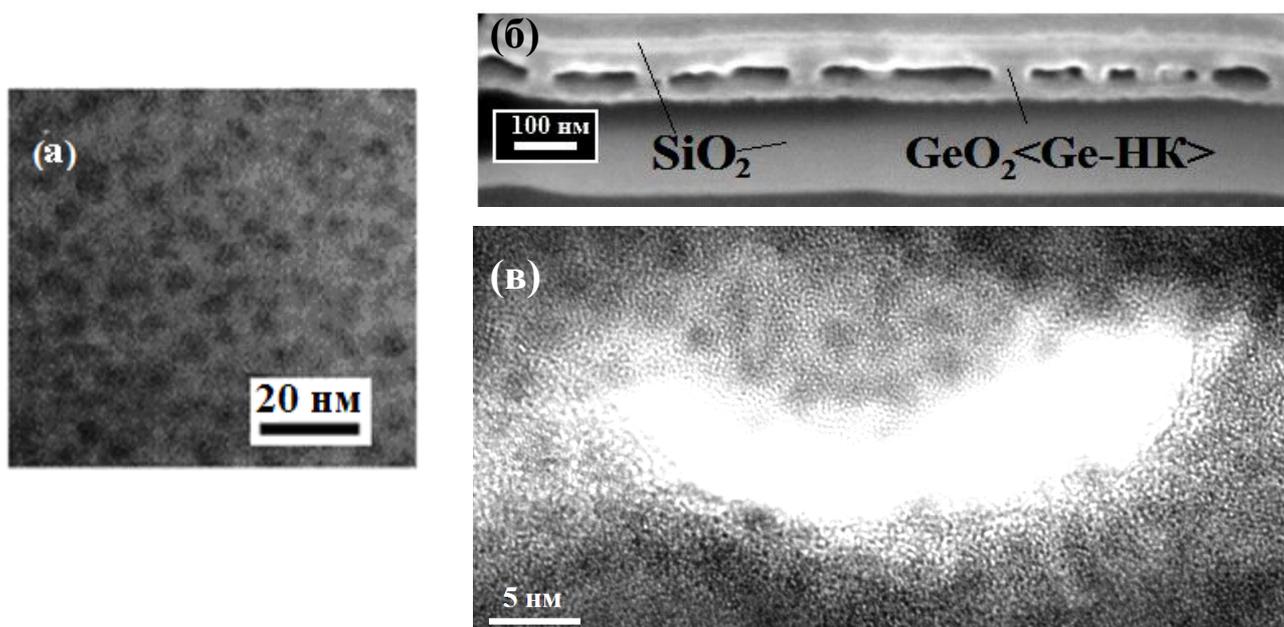


Рис. 5.13 ВРЭМ-изображение: *a* – аморфных нанокластеров Ge в матрице  $\text{GeO}_2$  до отжига импульсами фемтосекундного лазера; поперечного сечения мультислоя  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (*б*) и нанопенистого слоя в гетерослоях  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  (*в*) после отжига импульсами фемтосекундного лазера

## 5.2. Отжиги гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ импульсами наносекундного лазера

Для импульсных лазерных отжигов гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  применялся криптон-фторидный лазер с длиной волны 248 нм, длительностью импульса 25 нс. Луч наносекундного лазера фокусировали сквозь диафрагму квадратного сечения  $200\times 200$  мкм на поверхности образца и сканировали с частотой 100 Гц. Луч лазера смещался по образцу на расстояние  $\sim 180$  мкм вдоль одной из сторон квадрата. Из-за небольшого наложения квадратов при сканировании по краям плёнка экспонировалась двумя импульсами лазера, а на углах – четырьмя импульсами (рис. 5.14 в, г). В эксперименте использовали образец с гетерослоем  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  переменной толщины 400-600 нм, покрытый защитным слоем  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  толщиной 25 нм. Данная двухслойная плёнка наносилась на подложку Si(100).

Гетерослои  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ , покрытые защитным слоем  $\text{SiN}_x\text{O}_y$ , при облучении наносекундным лазером оставались визуально бездефектными, но их цвета интерференции менялись (рис. 5.14 б). Анализ данных, полученных методами АСМ, ИК-спектроскопии, КРС-спектроскопии, позволил сравнить степень изменения структуры и свойств двухслойной плёнки  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle/\text{Si}$  после воздействия импульсов с разной плотностью энергии 170, 150 и 130 мДж/см<sup>2</sup> при толщинах плёнки  $\sim 390$ ,  $\sim 480$  и  $\sim 580$  нм,

соответственно. Изменения цветов интерференции двухслойной системы было результатом её сильного уплотнения: по данным АСМ от  $\sim 5 - 9\%$  при воздействии одним импульсом лазера и до  $\sim 23 - 34\%$  – четырьмя импульсами (рис. 5.15, 5.16, 5.17). Причиной усадки является пониженная плотность и высокая дефектность атомной сетки слоёв  $\text{SiN}_x\text{O}_y$  и  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ , что типично для плёнок, осаждаемых ОГФ методом при пониженных температурах [138]. Обычно, прогревы активируют в них как процессы уплотнения, так и различные химические реакции между образующими слоёв компонентами. Дефектность таких слоёв облегчает процессы массопереноса при реконструкциях их структуры. Часто термообработки слоёв типа ОГФ используют для улучшения и модификации их свойств. Таким образом, уплотнение двухслойной системы при воздействии импульсов наносекундного лазера обусловлено тем, что данное ультрафиолетовое излучение поглощается во всём гетерослое  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ .

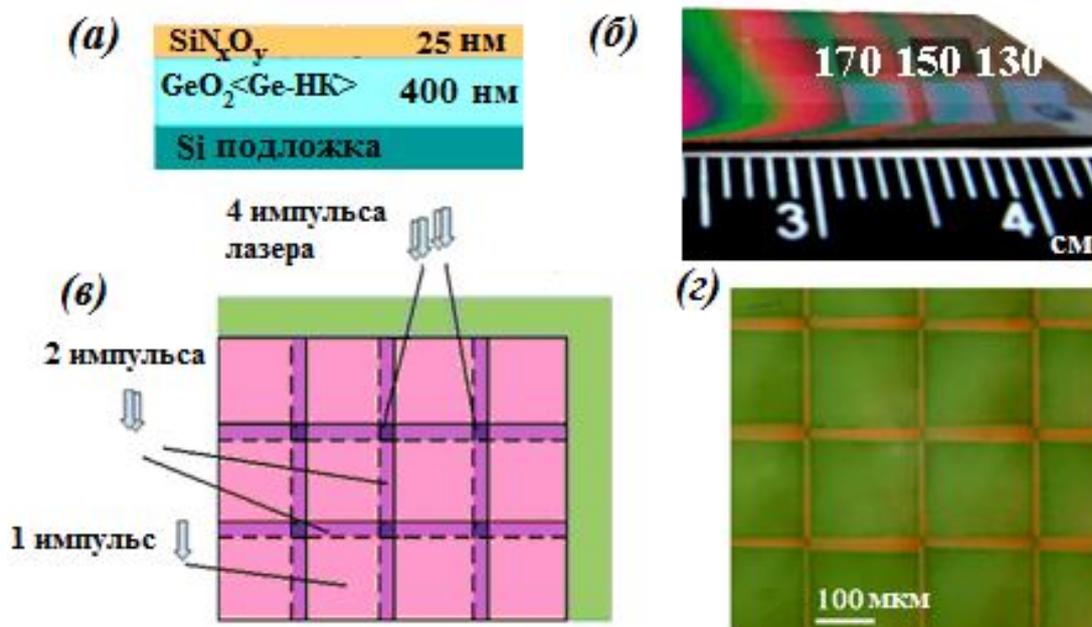


Рис. 5.14 Двухслойная система  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle/\text{Si}$  после отжига импульсами наносекундного лазера: *a* – схема образца в разрезе; *б* – фотография образца с двухслойной системой; *в* – схема сканирования образца лазерным лучом, *г* – оптическое изображение засвеченных областей

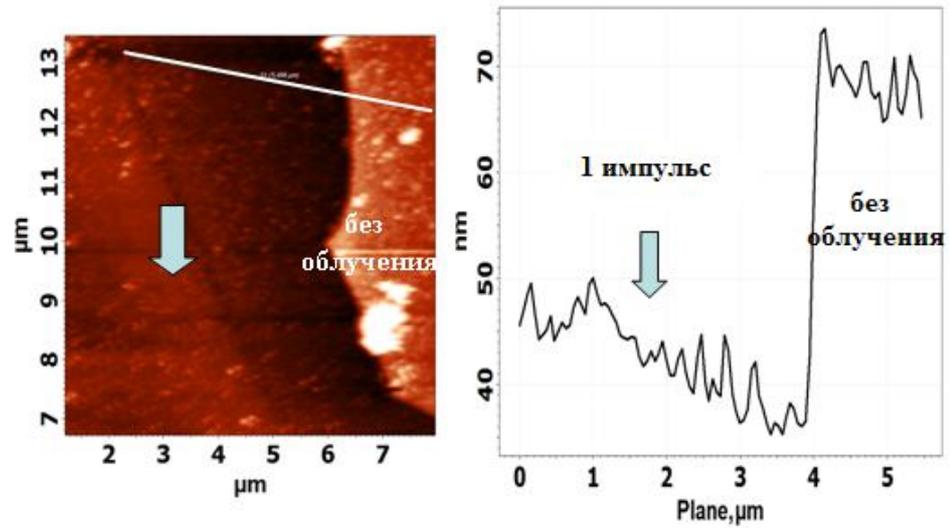


Рис. 5.15 АСМ-изображение морфологии поверхности двухслойной плёнки  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle/\text{Si}$ , облучённой наносекундным лазером с плотностью энергии импульса  $150 \text{ мДж/см}^2$

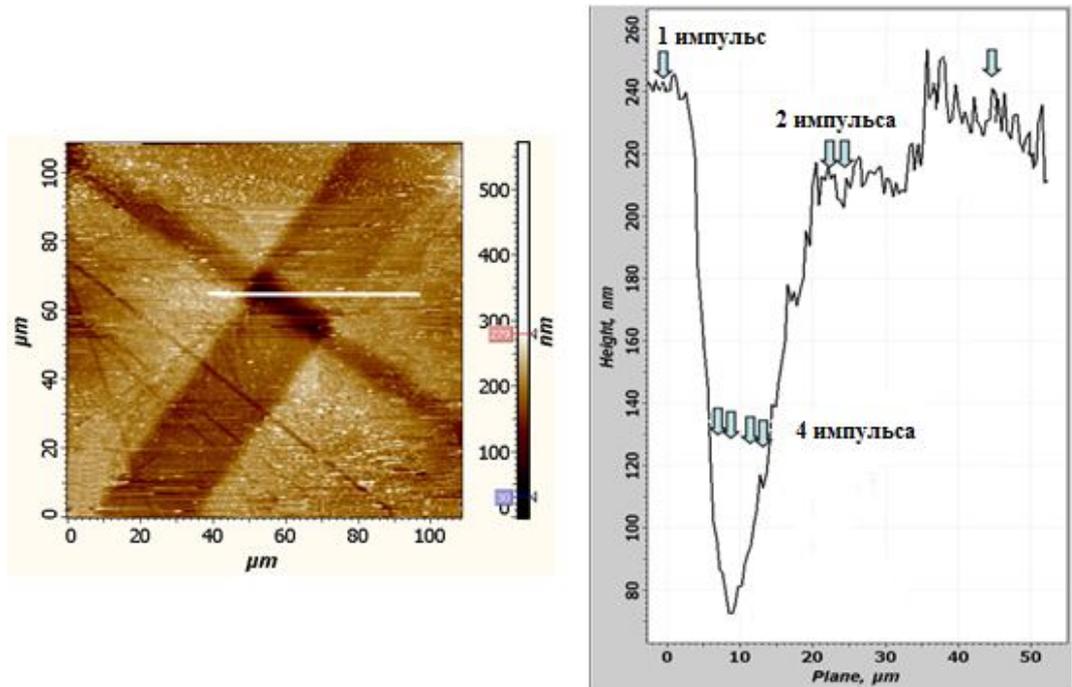


Рис. 5.16 АСМ-изображение и профиль морфологии поверхности двухслойной плёнки  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle/\text{Si}$ , облучённой импульсами наносекундного лазера с плотностью энергии  $150 \text{ мДж/см}^2$

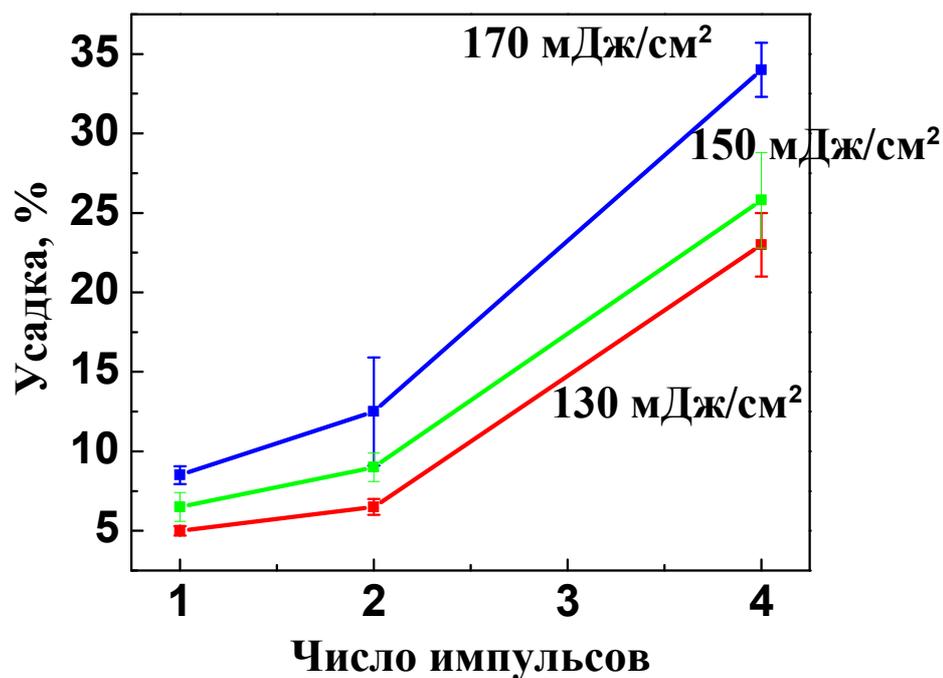


Рис. 5.17 Влияние числа импульсов и плотности энергии импульсов наносекундного лазера на величину усадки двухслойной плёнки  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle/\text{Si}$

По данным КРС-спектроскопии исходные гетерослои  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  уже содержали как аморфные Ge кластеры, так и нанокристаллы размером  $\sim 1\text{-}2$  нм. Наносекундный импульсный лазерный отжиг вызвал рост Ge нанокристаллов до 2-3 нм при плотности энергии импульсов  $130 \text{ мДж/см}^2$  (рис. 5.18 б). При плотности энергии импульса  $150 \text{ мДж/см}^2$  и  $170 \text{ мДж/см}^2$  размер Ge нанокристаллов увеличивался до 3-4 нм (рис. 5.19 а в и 5.18 в). Кроме того, КРС-спектры, снятые с помощью микро-приставки при воздействии двух и четырех импульсов лазера на двухслойную систему  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle/\text{Si}$ , свидетельствуют о выделении несвязанных атомов германия при дальнейшем распаде матрицы GeO и образовании из них аморфных наночастиц, а также росту Ge нанокристаллов до 4–5 нм (рост интенсивности пиков вблизи 280, полоса в области  $299 \text{ см}^{-1}$  на рис. 5.19 б, в). Из этого можно сделать вывод, что наносекундные лазерные обработки приводят к изменению фазового состава гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  и размеров нанокристаллов Ge.

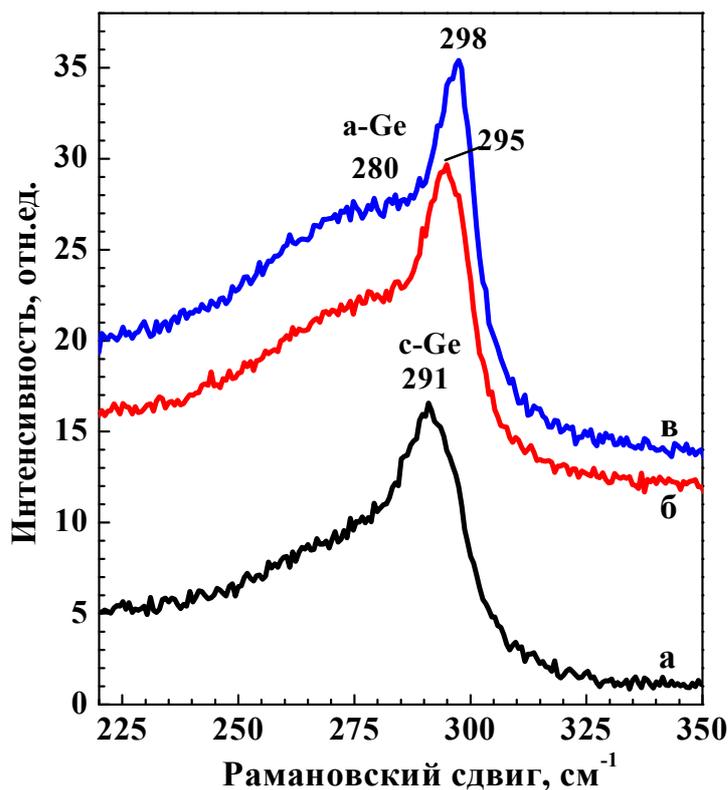


Рис. 5.18 Спектры КРС: *a* – исходной двухслойной плёнки  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-HK}\rangle/\text{Si}$ ; и обработанной наносекундным лазером при различных плотностях энергии импульсов: *б* – 130 мДж/см<sup>2</sup>, *в* – 170 мДж/см<sup>2</sup>

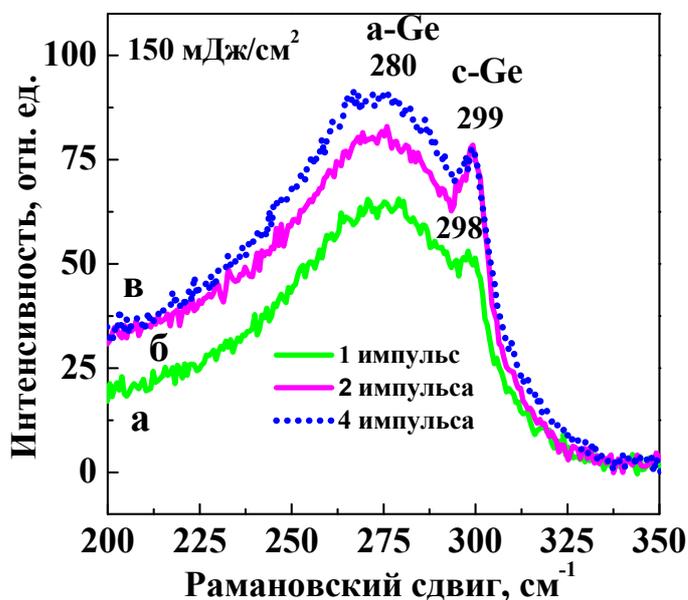


Рис. 5.19 Спектры КРС двухслойной системы  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-HK}\rangle/\text{Si}$  после воздействия одним (*a*), двумя (*б*) и четырьмя (*в*) импульсами наносекундного лазера (плотность энергии в импульсе 150 мДж/см<sup>2</sup>)

Одновременно модифицируется и атомная сетка матрицы диэлектрика, что подтверждают данные ИК-спектроскопии, которые были получены с использованием приставки для исследования микрообразцов. Но процесс оказался не похож на ожидаемое образование “чистого” стеклообразного  $\text{GeO}_2$  в соответствии с реакцией  $2\text{GeO}(\text{тв}) \rightarrow \text{Ge} + \text{GeO}_2$ . При воздействии одним импульсом лазера на двухслойную систему  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle/\text{Si}$  полоса пропускания начинает смещаться в сторону меньших частот (рис. 5.20 б) вместо ожидаемого тренда к максимуму при  $860\text{--}870\text{ см}^{-1}$  (характеристические пики для кристаллического и аморфного  $\text{GeO}_2$ , соответственно). При воздействии двумя импульсами лазера интенсивность поглощения в максимуме сильно падает, при этом вся полоса заметно уширяется (рис. 5.20 в). К сожалению, не удалось получить ИК сигнал с области пленки, где осуществлялось воздействие 4 импульсами наносекундного лазера, из-за её небольшого размера ( $6\times 23\text{ мкм}$ ). Отметим, что в изучаемой двухслойной структуре  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle/\text{Si}$  при отжигах может происходить реакция на межслойной границе плёнок, в которую вовлечена матрица  $\text{GeO}_2$  гетерослоя и материалы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$ , являющиеся компонентами защитного слоя  $\text{SiN}_x\text{O}_y$ . В частности, продукты реакции, протекающей при  $T>650\text{ °C}$ , могут растворяться в  $\text{GeO}_2$  матрице:  $A(\text{GeO}_2) + B(\text{SiN}_x\text{O}_y) \rightarrow C(\text{SiO}_2) + D(\text{Ge}_3\text{N}_4)$ . В итоге, может образоваться сложный стекловидный компаунд  $(\text{GeO}_2)_x:(\text{SiO}_2)_y:(\text{Ge}_3\text{N}_4)_z$  [3]. С помощью программы Fityk 0.9.8 было проведено разложение ИК-спектра пропускания двухслойной структуры  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  после отжига двумя импульсами наносекундного лазера на отдельные спектральные компоненты (рис. 5.21). В результате разложения видно, что в спектре наблюдаются 5 полос: вблизи  $750\text{ см}^{-1}$  – частота валентных колебаний на связях Ge-N в аморфном  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ ;  $800$  и  $830\text{ см}^{-1}$  – частота валентных колебаний на связях Ge-O-Ge в  $\text{GeO}_x$ ,  $870\text{ см}^{-1}$  – частота валентных колебаний на связях Ge-O-Ge в аморфном  $\text{GeO}_2$ ;  $1000\text{ см}^{-1}$  – частота валентных колебаний на связях Ge-O-Si в германо-силикатном стекле. Следовательно, полосы ИК пропускания стекол типа  $(\text{GeO}_2)_x:(\text{SiO}_2)_y:(\text{Ge}_3\text{N}_4)_z$  будут тяготеть каждая в сторону пика своего чистого компонента. Это и может стать причиной смещения и уширения полосы после лазерных воздействий. Интенсивность поглощения ИК излучения падает из-за уменьшения количества  $\text{GeO}_2$  в плёнке: материал матрицы  $\text{GeO}_2$  расходуется как на образование продуктов реакции  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ , так и трёхкомпонентного компаунда  $(\text{GeO}_2)_x:(\text{SiO}_2)_y:(\text{Ge}_3\text{N}_4)_z$ .

Все описанные процессы вызваны тем, что излучение наносекундного ультрафиолетового лазера хорошо поглощают как Ge наночастицы, так и несущая их матрица стеклообразного  $\text{GeO}_2$ . Отметим, что растворение широкозонного стеклообразного  $\text{SiO}_2$  ( $E_g(\text{SiO}_2) \sim 9\text{ эВ}$ ) в матрице гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  радикально изменяет параметры

зонной структуры изучаемой гетеросистемы. Также как и материал  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ , который по величине  $E_g$  близок к  $E_g(\text{GeO}_2) \sim 5$  эВ, но отличается от него высокой диэлектрической проницаемостью ( $\sim 9$ ), а диэлектрическая проницаемость  $\text{SiO}_2$  (3.8), наоборот ниже, чем у стеклообразного  $\text{GeO}_2$  (5.1–5.3). Таким образом, описанные модификации структуры гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  могут стать эффективными для вариаций характеристик их электронной подсистемы, квантовых параметров.

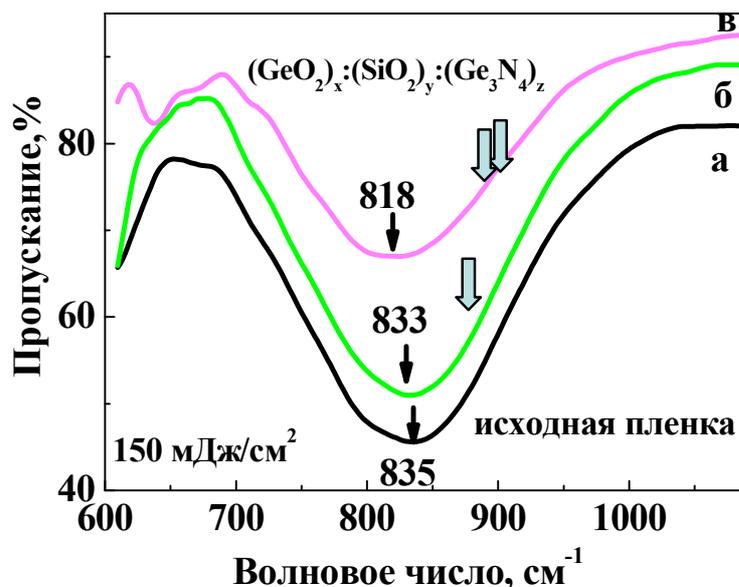


Рис. 5.20 ИК-спектры пропускания: *а* – исходной двухслойной плёнки  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle/\text{Si}$ ; *б*, *в* – после воздействия одним и двумя импульсами наносекундного лазера, соответственно (плотность энергии в импульсе  $150 \text{ мДж/см}^2$ )

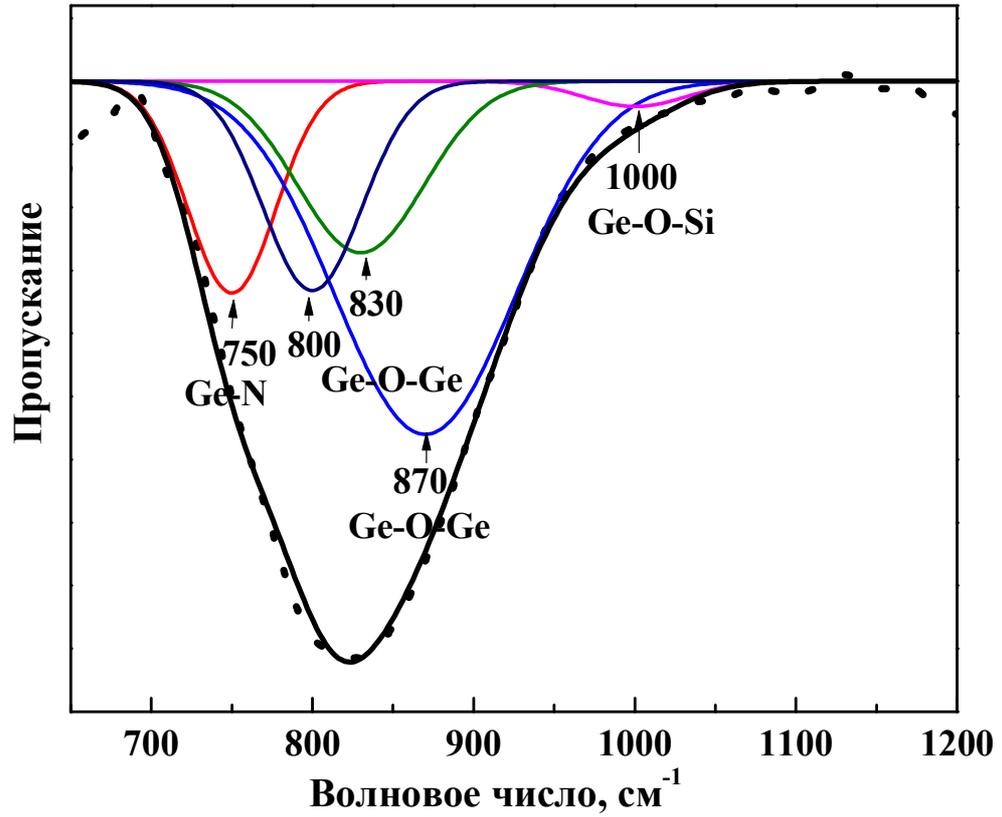


Рис. 5.21 Деконволюция ИК-спектра пропускания двухслойной плёнки  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle/\text{Si}$  после воздействия двумя импульсами наносекундного лазера (плотность энергии в импульсе  $150 \text{ мДж/см}^2$ )

## Заключение к главе 5

Впервые описаны эффекты, возникающие при отжигах гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  импульсами фемто- ( $\lambda = 800$  нм) и наносекундного ( $\lambda = 248$  нм) лазера. Установлено, что фемтосекундные импульсы с мощностью энергии от 5 до 12.5 мВт вызывают испарение изучаемых плёнок путём преобразования их в летучие пары GeO. Фемтосекундные ИЛО с плотностью энергии  $\geq 50$  мДж/см<sup>2</sup> вызывают абляцию плёнок и подложек. В плёнках, защищенных тонкими слоями  $\text{SiO}_2$  или  $\text{SiN}_x\text{O}_y$ , облучение вызывает дальнейший распад гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ ; рост Ge наночастиц в гетерослое и их кристаллизацию; взаимодействие гетерослоёв на границах с защитным слоем  $\text{SiN}_x\text{O}_y$ . Причем, наносекундные ИЛО с плотностью энергии 130–170 мДж/см<sup>2</sup> приводят к существенному уплотнению двухслойной плёнки  $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle/\text{Si}$  до ~23 – 34% при воздействии четырьмя импульсами, тогда как фемтосекундные обработки с плотностью энергии 20–40 мДж/см<sup>2</sup> вызывают вспучивание гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  с образованием нанопенистой массы. Уплотнение гетерослоёв при воздействии импульсов наносекундного лазера обусловлено тем, что данное ультрафиолетовое излучение поглощается во всём гетерослое. Вспучивание гетерослоёв с образованием нанопенистой структуры на основе  $\text{GeO}_2$  при воздействии фемтосекундных импульсов излучения ближнего ИК-диапазона вызвано тем, что данное излучение селективно поглощается наночастицами германия. Подобные гетероструктуры могут быть перспективным материалом для опто- и наноэлектроники. При фемтосекундных ИЛО удалось использовать 3D квантово-размерный эффект в нанокластерах полупроводника, внедренных в диэлектрическую матрицу, не обычным образом, т.е. не только для вариаций свойств электронной подсистемы твёрдого тела, а как инструмент радикальной перестройки решеточной подсистемы в содержащем их материале. Этот процесс резко изменяет физико-химические свойства гетероструктуры, состоящей из диэлектрика  $\text{GeO}_2$  с нанокластерами германия ( $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ ), превращая её в иной вид гетероструктур – нанопену – вспененную массу диэлектрика  $\text{GeO}_2$ , содержащую наноскопические пузырьки GeO и нанокристаллы Ge.

Выявлена возможность использования гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  для лазерной нанолитографии вследствие эффекта его локального испарения по реакции  $\text{Ge(НК)} + \text{GeO}_2 \rightarrow 2\text{GeO}\uparrow$  при воздействии фемтосекундным лазером. Полученный размер структур был в 20–70 раз меньше, чем длина волны фемтосекундного лазера ( $\lambda = 800$  нм). Эффект связан с многофотонным поглощением инфракрасного излучения в гетерослоях.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Разработан метод синтеза тонких плёнок метастабильного монооксида германия стехиометрического состава, включающий две стадии. Первая стадия – формирование методом химического осаждения из газовой фазы гетерослоя, состоящего из стекловидной матрицы  $\text{GeO}_2$  с нанокластерами Ge с мольным составом компонент 1:1. Вторая стадия – испарение в вакууме гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  путём его нагрева и осаждение паров GeO на холодную подложку.

2) Определены показатели преломления и поглощения плёнки GeO в диапазоне длин волн 300–600 нм. Из анализа спектральных характеристик  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  рассчитано, что край поглощения монооксида германия составляет 2.4 эВ.

3) С применением как прямых (ВРЭМ и РФЭС), так и косвенных оптических методов установлено, что структура метастабильных плёнок монооксида германия описывается моделью неупорядоченной случайной сетки. При нагреве от 260 °С и выше в плёнках начинают формироваться нанокластеры германия, а их структура трансформируется к более стабильной, которую можно описать моделью смеси фаз.

4) Методом локального анодного окисления (ЛАО) с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) в тонких в слоях GeO сформированы различные наноструктуры (оксидные точки, проволоки, кольца). Установлено, что кинетика процесса локального зондового окисления GeO в полуконтактном режиме подчиняется модели Кабрера-Мотта для больших времён ( $t \gg t_{\text{непех}}$ ). Установлены пороговые напряжения начала процесса локального анодного окисления плёнок GeO в контактном (-3 В) и полуконтактном (-7 В) режиме сканирования АСМ при относительной влажности 40%. Обнаружено, что при ЛАО плёнки GeO в контактном режиме сканирования АСМ, при влажности  $\geq 80\%$  и отрицательном напряжении  $\geq 9\text{В}$ , форма оксидных структур меняется с куполообразной на двухъярусную.

5) Выявлен механизм декомпозиции слоёв GeO на Ge и  $\text{GeO}_2$ , инициированный протеканием через плёнку электрического тока при приложении положительного смещения на зонд АСМ в атмосфере азота – локальная электростимулированная декомпозиция.

6) Установлены пороги испарения гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , режимы для роста кластеров германия и их кристаллизации в гетерослоях, защищенных тонкими слоями  $\text{SiO}_2$  или  $\text{SiN}_x\text{O}_y$ , при облучении фемто- ( $\lambda = 800$  нм) и наносекундными ( $\lambda = 248$  нм) лазерными импульсами. Обнаружено, что воздействие импульсов ультрафиолетового наносекундного лазера вызывает уплотнение гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ , тогда как воздействие фемтосекундных импульсов излучения ближнего ИК-диапазона приводит к образованию в них нанопенистой структуры.

7) Показано, что гетерослой  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$  можно использовать для лазерной нанолитографии за счёт его локального испарения по реакции  $\text{Ge(NK)} + \text{GeO}_2 \rightarrow 2\text{GeO}\uparrow$  при воздействии импульсами фемтосекундного лазера. Полученный размер структур был в 20–70 раз меньше, чем длина волны фемтосекундного лазера ( $\lambda=800$  нм). Эффект связан с многофотонным поглощением инфракрасного излучения в гетерослоях.

Результаты данной диссертационной работы могут быть использованы при разработке мемристивной памяти, дифракционных решёток на основе плёнок монооксида германия и гетерослоёв  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ , а также в процессах создания элементов нанoeлектроники.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор глубоко признательна к.ф.-м.н. Е.Б. Горохову за увлекательную тему для исследования. Без его оригинальных научных идей и совместной многолетней работы не было бы данной диссертации. Также автор сердечно благодарна научному руководителю д.ф.-м.н. В.А. Володину за помощь в подготовке и защите диссертации, а также академику РАН, профессору А.В. Латышеву за поддержку нашей работы.

Автор выражает благодарность коллегам ИФП СО РАН за помощь при проведении исследований: И.А. Азарову, к.ф.-м.н. Д.В. Марину, к.ф.-м.н. Т.Т. Корчагиной, Г.К. Кривякину, к.ф.-м.н. Г.Н. Камаеву, чл.-корр. РАН А.В. Двуреченскому, к.ф.-м.н. Д.В. Щеглову, А.С. Кожухову, А.Г. Черкову, Т.А. Гавриловой, Ю.А. Живодкову, к.ф.-м.н. С.С. Косолобову, к.ф.-м.н. С.В. Ситникову, к.ф.-м.н. С.В. Голоду, чл.-корр., профессору В.Я. Принцу, к.ф.-м.н. А.В. Принцу, А.И. Комонову, Р.А. Соотс, к.х.н. Б.И. Фомину, к.ф.-м.н., доценту Н.Л. Шварц и к.ф.-м.н. А.Г. Настовьяк. Автор благодарит сотрудников Лазерного Центра Ганновера А.И. Кузнецова и Б.Н. Чичкова за возможность проведения лазерных отжигов, сотрудников Центра коллективного пользования Московского физико-технического института К.В. Булаха, к.ф.-м.н. А.А. Чуприк за АСМ-модификацию плёнок GeO, коллег из Университета Лотарингии (Франция) за сотрудничество в исследовании плёнок GeO, сотрудника Института катализа СО РАН к.х.н. И.П. Просвирина за измерение РФЭ-спектров плёнки GeO. Также автор признательна руководству ЦКП “Высокие технологии и аналитика наносистем” НГУ и ЦКП “Наноструктуры” ИФП СО РАН за возможность работы на аналитическом оборудовании.

**СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ**

АСМ – атомно-силовой микроскоп

ВРЭМ – высокоразрешающая электронная микроскопия

ИК – инфракрасное излучение

ИЛО – импульсный лазерный отжиг

ИМС – интегральная микросхема

КРС – комбинационное рассеяние света

КМОП – комплементарная структура металл-оксид-полупроводник

КРЭ – квантово-размерный эффект

ЛАО – локальное анодное окисление

МДП (металл- диэлектрик- полупроводник) – полевой транзистор с изолированным затвором

НК – нанокластер

нм – нанометр ( $10^{-9}$  м)

нс – наносекунда ( $10^{-9}$  с)

ПЗС – прибор с зарядовой связью

ПХОГФ – метод плазмохимического осаждения из газовой фазы

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия

T – температура

ФЛ – фотолюминесценция

фс – фемтосекунда ( $10^{-15}$  с)

ХОГФ – метод химического осаждения из газовой фазы

*cap*-слой – защитный слой

LED дисплеи (light emitting diode) – дисплеи на основе светодиодов

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будик А. Через пять лет уменьшать техпроцессы станет невозможно // 3DNews Daily Digital Digest: ежедн. интернет-изд. 26.07.2016 / [Электронный ресурс]. –Режим доступа: URL: <http://www.3dnews.ru/936700> (дата обращения: 10.03.2021)
2. Mechanism of GeO<sub>2</sub> resistive switching based on the multi-phonon assisted tunneling between traps / A.V. Shaposhnikov, T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko, C.H. Cheng, and A. Chin // Appl. Phys. Lett. –2012. –V. 100. –P. 243506
3. Volodin V.A. Ge nanoclusters in GeO<sub>2</sub> films: synthesis, structural researches and optical properties / V.A. Volodin, E.B. Gorokhov // Quantum dots: research, technology and applications / ed. R.W. Knoss.– New York: Nova Science Publishers Inc., 2008. –Vol. 9. –P. 333-372
4. Garcia R. Advanced scanning probe lithography / R. Garcia, A.W. Knoll, E. Riedo // Nature nanotechnology. – 2014. – Vol. 9. – P. 577-587
5. Chelikowsky J.R. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors / J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 14, N 2. – P. 556–582
6. Тананаев И. В. Химия германия / И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт. –М.: Химия, 1967. – 452 стр.
7. Volodin V.A. Applying an improved phonon confinement model to the analysis of Raman spectra of germanium nanocrystals / V.A. Volodin, D.V. Marin, V.A. Sachkov, E.B. Gorokhov, H. Rinnet, M. Vergnat // ЖЭТФ. –2014. –Т. 145, № 1. –С. 77–83
8. Germanium (Ge) / Crystran Ltd: Webshop/ [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://www.crystran.co.uk/optical-materials/germanium-ge> (дата обращения: 10.03.21)
9. Неизвестный И.Г. МДП-транзисторы на основе Ge – путь дальнейшего развития КМОП-технологии / И.Г. Неизвестный // Автометрия. –2016. –Т. 52, № 5. –С. 5-13
10. Dag Ö. Synthesis of nanoamorphous germanium and its transformation to nanocrystalline germanium / Ö. Dag, E.J. Henderson, G.A. Ozin // Small. –2012. –Vol. 8, N 6. –P. 921-929
11. Sun W. Size-tunable photothermal germanium nanocrystals / W. Sun, G. Zhong, C. Kübel, A.A. Jelle, C. Qian, L. Wang, M. Ebrahimi, L.M. Reyes, A.S. Helmy, G.A. Ozin // Angew. Chem. Int. Ed. –2017.–Vol. 56. –P. 6329-6334
12. Gastinger E. Über die Darstellung von Germanium(II)-oxyd // Z. anorg.Chem. –1956. –V. 285. –P. 103-112
13. Васютинский Н.А. Структура монооксида германия / Н.А. Васютинский, Ю.И. Рысьева, Г.И. Петров, А.П. Сидоренко // Неорганические материалы. –1965. –Т. 1, №7. – С.1057-1061

14. Мартыненко А.П. Физико-химические свойства моноокисей кремния и германия / А.П. Мартыненко, В.С. Крюков, Б.В. Стрижков, К.Г. Марин // Неорганические материалы. –1973. –Т. 9, № 9. – С. 1568-1571
- 15 Sheng K.W. Kinetic study of GeO disproportionation into a GeO<sub>2</sub>/Ge system using x-ray photoelectron spectroscopy / K.W. Sheng, H-G Liu, A. Toriumi // Appl. Phys. Lett. –2012. –V. 101. –P. 061907
16. Горбунов О.В. Влияние термической обработки на структуру и свойства плёнок монооксида германия / О.В. Горбунов, Ю.Н. Суров, В.Я. Филипченко, С.Х. Финкельштейн // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 157–158
17. Стоянова И.Г. Электроннооптические исследования диэлектрических плёнок монооксида германия, полученных методом термического испарения в вакууме / И.Г. Стоянова, А.А. Тимофеев, А.Н. Зелянина, В.Н. Рыбаков, И.Ф. Анискин, З.А. Маслова, Н.М. Моисеева // Электронная техника. Серия III “Микроэлектроника”. –1972. –Т. 1. –С. 71-75
18. Лященко Г.А. Электрические свойства дефектных слоёв монооксида германия // Известия высших учебных заведений. Серия “Физика”. –1970. –Т. 9. –С.121-124
19. Ardyanian M. Structure and photoluminescence properties of evaporated GeO<sub>x</sub> thin films / M. Ardyanian, H. Rinnert, X. Devaux, and M. Vergant // Appl. Phys. Lett. –2006. –V. 89. –P. 011902
20. Negishi Y. Visible photoluminescence of the deposited germanium-oxide prepared from clusters in the gas phase / Y. Negishi, S. Nagao, Y. Nakamura, and A. Nakajima // J. Appl. Phys. –2000. –Vol. 88, N 10. –P. 6037-6043
21. Джишиашвили Д.А. Получение германиевых квантовых точек в плёнке GeO<sub>2</sub> / Д.А. Джишиашвили, В.В. Гобронидзе, З.В. Беришвили, З.Н. Шиолашвили, Г.А. Схиладзе, Л.Г. Сахвадзе // Труды 5 Международной научно-практической конференции “Современные информационные и электронные технологии”. – 2005. –С. 371-377.
22. Prabhakaran K. Distinctly different thermal decomposition pathways of ultrathin oxide layer on Ge and Si surfaces/ K. Prabhakaran, F. Maeda, Y. Watanabe, and T. Ogino // Appl. Phys. Lett. –2000. –Vol. 76, N 16. –P. 2244-2246
23. Okumura H. Carbon contamination free Ge(100) surface cleaning for MBE / H. Okumura, T. Akane, S. Matsumoto // Appl. Surf. Sci. –1998. –Vol. 125. –P. 125-128
24. Ellis S.G. Surface studies on single-crystal germanium // J. Appl. Phys. –1957. –Vol. 28, N. 11. –P. 1262-1269
25. Горохов Е.Б. Исследование оптических свойств аномально толстых слоёв естественного оксида Ge / Е.Б. Горохов, В.В. Грищенко // Эллипсометрия: теория, методы, приложения / под ред. А.В. Ржанова, Л.А. Ильиной. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1987.

---

–С. 147– 151

26. Simanzhenkov V. Properties of flame synthesized germanium oxide nanoparticles / V. Simanzhenkov, H. Wiggers, P. Roth // *J. Nanosci. Nanotech.* –2005. –Vol. 5, N 3. – P. 436-441
27. Wang S.K. Desorption kinetics of GeO<sub>2</sub>/Ge structure / S.K. Wang, K. Kita, C.H. Lee, T. Tabata, T. Nishimura, K. Nagashio, A. Toriumi // *J. Appl. Phys.* –2010. –Vol. 108. –P. 054104
28. Рожанский Н.В. Роль испарения монооксида в процессах кристаллизации термического оксида на поверхности германия / Н.В. Рожанский, В.А. Арсламбеков // *Поверхность. Физика, химия, механика.* –1984. –Т. 9. – С. 130-135
29. Горохов Е.Б. Процессы испарения и кристаллизации окисных слоёв на германии: дис. ... физ.-мат. наук: 01.04.10. –Новосибирск, 2005. –174 с.
30. Wang S.K. Kinetic study of GeO disproportionation into a GeO<sub>2</sub>/Ge system using x-ray photoelectron spectroscopy / S.K. Wang, H-G Liu, A. Toriumi // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. –Vol. 101. – P. 061907
31. Казенас Е.К. Давление и состав пара над окислами химических элементов / Е.К. Казенас, Д.М. Чижиков. –М.: Наука, 1976. – 342 стр.
32. Ogden J.S. Matrix isolation studies of group IV oxide. II. Infrared spectra and structures of GeO, Ge<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ge<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, and Ge<sub>4</sub>O<sub>4</sub> / J.S. Ogden, M.J. Ricks. // *J. Chem. Phys.* –1970. –Vol. 52, N 1. – P. 352-357
33. Zumbusch A. Raman and IR spectroscopy of (GeO)<sub>n</sub>, with n = 1, 2, 3, 4, isolated in solid argon / A. Zumbusch, H. Schnockel // *J. Chem. Phys.* –1998. –Vol. 108, N 19. – P. 8092-8100
34. Kamata Y. High-k/Ge MOSFETs for future nanoelectronics // *Materials Today.* – 2008. –Vol. 11, N 1-2. – P. 30-38
35. Terakado N. Photo-induced phenomena in GeO<sub>2</sub> glass / N. Terakado, K. Tanaka // *J. Non. Cryst. Solids.* – 2006. – Vol. 352, N 36. – P. 3815–3822
36. Stapelbroek M. Exciton structure in the u.v.-absorption edge of tetragonal GeO<sub>2</sub> / M. Stapelbroek, B.D. Evans // *Solid State Commun.* – 1978. – Vol. 25, N 11. – P. 959–962
37. Micoulaut M. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO<sub>2</sub> / M. Micoulaut, L. Cormier, G.S. Henderson // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – Vol. 18. – P. R753–R784
38. Горшков О.Н. Фотолюминесценция в тонких плёнках аморфного диоксида германия, легированных ионами Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> / О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, А.П. Касаткин, А.Н. Шушунов // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.* –2010. –№ 5 (2). –С. 279-282
39. Fitting H.-J. Cathodoluminescence of crystalline and amorphous SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> / H.-J. Fitting, T. Barfels, A. Trukhin, B. Schmidt // *J. Non. Cryst. Solids.* – 2001. – Vol. 279, N 1. – P. 51–59

- 
40. Nguyen T.D. Formation of GeO<sub>2</sub> complex composed nanostructures by the vapor liquid solid method / T.D. Nguyen, E.-T. Kim, J. O. Kim, S.J. Lee, V.V. Hoang, K.A. Dao // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* –2017. –Vol. 28. –P. 9338–9343
41. Matsubara H. Evidence of low interface trap density in GeO<sub>2</sub>/Ge metal-oxide semiconductor structures fabricated by thermal oxidation / H. Matsubara, T. Sasada, M. Takenaka, S. Takagi // *Appl. Phys. Lett.* –2008. –Vol. 93. –P. 032104
42. Zhang R. High-mobility Ge p- and n-MOSFETs with 0.7-nm EOT using HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GeO<sub>x</sub>/Ge gate stacks fabricated by plasma postoxidation / R. Zhang, P.-C. Huang, J.-C. Lin, N. Taoka, M. Takenaka, S. Takagi // *IEEE T. Electron Dev.* –2013. –Vol. 60, N 3. –P. 927-934
43. Almuslem A.S. Water soluble nano-scale transient material germanium oxide for zero toxic waste based environmentally benign nano-manufacturing / A.S. Almuslem, A.N. Hanna, T. Yapici, N. Wehbe, E. M. Diallo, A.T. Kutbee, R.R. Bahabry, and M.M. Hussain // *Appl. Phys. Lett.* –2017. –V. 110. –P. 074103
44. Киреев В. Технологии и оборудование для производства интегральных микросхем. Состояние и основные тенденции развития // *Электроника: наука, технология, бизнес.* –2004. –Т. 7. –С. 72-77
45. Данилина Т.И. Оборудование для создания и исследования свойств объектов нанoeлектроники. Учебное пособие / Т.И. Данилина, И.А. Чистоедова. –Томск: В-Спектр, 2011. – 96 с.
- 46 Jan C.-H. RF CMOS Technology Scaling in High-k/Metal Gate Era for RF SoC (System-on-Chip) Applications / C.-H. Jan, M. Agostinelli, H. Deshpande, M. A. El-Tanani, W. Hafez, U. Jalan, L. Janbay, M. Kang, H. Lakdawala, J. Lin, Y-L Lu, S. Mudanai, J. Park, A. Rahman, J. Rizk, W.-K. Shin, K. Soumyanath, H. Tashiro, C. Tsai, P. VanDerVoorn, J.-Y. Yeh, P. Bai // *Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting.* –2010. –P. 604-607
47. IBM research alliance produces industry's first 7nm node test chips // IBM News room. News releases. 09.07.2015 / [Электронный ресурс]. –Режим доступа: URL: [https://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/47301.wss?utm\\_source=ixbtcom](https://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/47301.wss?utm_source=ixbtcom) (дата обращения: 10.03.2021)
48. Бахур В. Разработка техпроцесса 3 нм под угрозой срыва. Проблемы у TSMC и Samsung // *Cnews: ежедн. интернет-изд. о высоких технологиях* 04.01.2021 / [Электронный ресурс]. –Режим доступа: URL: [https://www.cnews.ru/news/top/2021-01-04\\_razrabotka\\_tehprotsessa\\_3](https://www.cnews.ru/news/top/2021-01-04_razrabotka_tehprotsessa_3) (дата обращения: 10.03.2021)
49. Silverman J.P. Challenges and progress in x-ray lithography / J.P. Silverman // *J. Vac. Sci. Technol. B.* –1998. –Vol. 16, N 6. –P. 3137-3141

- 
50. Chen W. Fabrication of sub-10 nm structures by lift-off and by etching after electron-beam exposure of poly(methylmethacrylate) resist on solid substrates / W. Chen and H. Ahmed // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1999. – Vol. 11. – P. 2519-2523
51. Lee Y. Plasma source for ion and electron beam lithography / Y. Lee, R.A. Gough, K.N. Leung, J. Vujic, M.D. Williams, N. Zahir, W. Fallman, M. Tockler, and W. Bruenger // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1998. – Vol. 16. – P. 3367-3369
52. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М., Наука – Физматлит. – 2007. – 416 стр.
53. Велихов Б.П. Нанозлектронные приборы и технологические процессы // *Вестник РАН.* – 2003. Т. 73, № 5. – С. 395-399
54. Binnig G. Surface studies by scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rorer, Ch. Gerber, E. Weibel // *Phys. Rev. Lett.* – 1982. – Vol. 49, N 1. – P. 57-61
55. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике / В.К. Неволин. – М., Техносфера, – 2006. – 160 стр.
56. Щеглов Д. В. Наноразмерная модификация поверхности полупроводников и металлов зондом атомно-силового микроскопа: дис. ... физ.-мат. наук: 01.04.07. – Новосибирск, 2004. – 149 с.
57. Mamin H.J. Atomic emission from a gold scanning-tunneling-microscope tip / H.J. Mamin, P.H. Guethner, and D. Rugar // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – Vol. 65. – P. 2418-2421
58. Шкляев А.А. Создание наноструктур германия и кремния с помощью зонда сканирующего туннельного микроскопа / А.А. Шкляев, М. Ичикава // *УФН.* – 2006. – Т. 176, № 9. – С. 913-930
59. McCord M.A. Exposure of calcium fluoride resist with the scanning tunneling microscope / M.A. McCord and R.F.W. Pease // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1987. – Vol. 5. – P. 430-433
60. Park S.W. Nanometer scale lithography at high speeds with the atomic force microscope using spin on glass / S.W. Park, H.T. Soh, C.F. Quate, and S.-I. Park // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 67. – P. 2415-2417
61. Piner R.D. Dip-pen nanolithography / R.D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C.A. Mirkin // *Science.* – 1999. – V. 283, N 5402. – P. 661-663
62. Sheglov D.V. Peculiarities of nanooxidation on flat surface/ D.V. Sheglov, A.V. Prozorov, D.A. Nasimov, A.V. Latyshev and A.L. Aseev // *Phys. Low-Dim. Struct.* – 2002. – V. 5-6. – P. 239-247
63. Соколов Д.В. Механизм нанooksидирования  $n\text{-In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  с помощью атомно-силового микроскопа // *ЖТФ.* – 2002. – Т. 72, № 1. – С. 60-65
64. Vullers R.J.M. Titanium nanostructures made by local oxidation with the atomic force

- microscope / R.J.M. Vullers, M. Ahlskog, C. Van Haesendonck // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. –Vol. 144-145. –P. 584-588
65. Thundat T. Modification of tantalum surfaces by scanning tunneling microscopy in an electrochemical cell / T. Thundat, L.A. Nagahara, P.I. Oden, S.M. Lindsay, M.A. George, W.S. Glaunsinger // *J. Vac. Technol. A.* –1990. –Vol. 8, N. 4. –P. 3537-3541
66. Notargiacomo A. Atomic force microscopy lithography as a nanodevice development technique / A. Notargiacomo, V. Foglietti, E. Cianci, G. Capellini, M. Adami, P. Faraci, F. Evangelisti and C. Nicolini // *Nanotechnology.* –1999. –Vol. 10. –P. 458-463
67. Chien F. S.-S. Nanometer-scale conversion of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  to  $\text{SiO}_x$  / F. S.-S. Chien, J.-W. Chang, S.-W. Lin, Y.-C. Chou, T. T. Chen, and S. Gwo // *Appl.Phys.Lett.* –2000. –Vol. 76. –P. 360-362
68. Ma Y.-R. Tip-induced local anodic oxidation on the native  $\text{SiO}_2$  layer of Si(111) using an atomic force microscope / Y.-R. Ma, C. Yu, Y.-D. Yao, Y. Liou, S.-F. Lee // *Phys. Rew. B.* –2001.–Vol. 64. –P. 195324
69. Круглов А.В. Сканирующая зондовая микроскопия, спектроскопия и литография / А.В. Круглов, Д.О. Филатов, А.О. Голубок, М.Л. Фельштын, О.М. Горбенко, И.Д. Сапожников // Учебное пособие. –г. Москва: компания «НТ-МДТ». –2004. –108 стр.
70. Prinz A.V. Fabrication of GaAs/InGaAs micro- and nano-tubes by means of scanning probe lithography / A.V. Prinz, J.A. Melkonyan, V.A. Seleznev // *Proceedings of 8<sup>th</sup> International workshop and tutorials on electron devices and materials.* –2007. –P. 50-52
71. Vettiger P. The “Millipede”- More than thousand tips for future AFM storage / P. Vettiger, M. Despont, U. Drechsler, U. Durig, W. Haberle, M.I. Lutwyche, H.E. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G.K. Binnig // *IBM Journal of research and developments.* –2000. –V. 44, N 3. –P. 323-340
72. Быков В.А. Микромеханика для сканирующей зондовой микроскопии и нанотехнологии // *Микросистемная техника.* –2000. Т. 1. –С. 21-23
73. Held A. Meeting industry needs with laser micromachining / A. Held and M. Li // *Solid state technology.* –2003. –Vol. 46, N 10. –P. 83-88
74. Chong T.C. Laser precision engineering: from microfabrication to nanoprocessing / T.C. Chong, M.H. Hong and L.P. Shi // *Laser & Photon. Rev.* – 2010. –Vol. 4, N 1. – P. 123-143
75. Bauerle D. Pulsed-laser ablation / D. Bauerle, B. Lukyanchuk, N. Bityrin, and S. Anisimov // *NATO ASI Series E: Applied science. Excimer lasers* / ed. L.D. Laude. –Amsterdam, Netherlands: Kluwer academic publishers, 1994. – Vol. 265. –P. 39-57
76. Koch J. Direct-write subwavelength structuring with femtosecond laser pulses / J. Koch, F. Korte, C. Fallnich, A. Ostendorf, B. Chichkov // *Opt. Eng.* –2005. –Vol. 44, N. 5. –P. 051103

- 
77. Bityurin N. Models for laser ablation of polymers / N. Bityurin, B.S. Luk'yanchuk, M.H. Hong, and T.C. Chong // *Chem. Rev.* –2003. –V. 103, N 2. –P. 519–552
78. Korte F. Far-field and near-field material processing with femtosecond laser pulses / F. Korte, S. Nolte, B.N. Chichkov, T. Bauer, G. Kamlage, T. Wagner, C. Fallnich, and H. Welling // *Appl. Phys. A.* –1999. –V. 69. –P. S7-S11
79. Lin Y. Sub-30 nm lithography with near-field scanning optical microscope combined with femtosecond laser / Y. Lin, M.H. Hong, W.J. Wang, Y.Z. Law and T. C. Chong // *Appl. Phys. A.* –2005. –Vol. 80. –P. 461-465
80. Lu Y.F. Laser Writing of a subwavelength structure on silicon (100) surfaces with particle-enhanced optical irradiation / Y.F. Lu, L. Zhang, W.D. Song, Y.W. Zheng, and B.S. Luk'yanchuk // *JETP Lett.* –2000. –Vol. 72. –P. 457-459
81. Huang S. M. Pulsed laser-assisted surface structuring with optical near-field enhanced effects / S.M. Huang, M.H. Hong, B.S. Luk'yanchuk, Y.W. Zheng, W.D. Song, Y.F. Lu, and T.C. Chong // *J. Appl. Phys.* –2002. –Vol. 92. –P. 2495-2500
82. Nedyalkov N.N. Nanostructuring of silicon surface by femtosecond laser pulse mediated with enhanced near-field of gold nanoparticles / N.N. Nedyalkov, H. Takada, M. Obara // *Appl. Phys. A.* –2006. –V.85. –P.163-168
83. Miura H. Patterning of ZnS–SiO<sub>2</sub> by Laser Irradiation and Wet Etching/ H. Miura, N. Toyoshima, Y. Hayashi, S. Sangu, N. Iwata and J. Takahashi // *Jpn. J. Appl. Phys.* –2006. –V.45. –P. 1410-1413
84. Shintani T. Nanosize fabrication using etching of phase-change recording films / T. Shintani, Y. Anzai, H. Minemura, H. Miyamoto, and J. Ushiyama // *Appl. Phys. Lett.* –2004. –V.85. –P. 639-641
85. Tan C. Ordered nanostructures written directly by laser interference / C. Tan, C.S. Peng, J. Pakarinen, M. Pessa, V.N. Petryakov, Y.K. Verevkin, J. Zhang, Z. Wang, S.M. Olaizola, T. Berthou and S. Tisserand // *Nanotechnology.* –2009. –Vol. 20. –P. 125303-125308
86. Колобов Н.А. Диффузия и окисление полупроводников / Н.А. Колобов, М.М. Самохвалов. –М.: Металлургия, 1975. –456 стр.
87. Дроздов В.Н. Физико-химические и электрофизические свойства системы германий - двуокись германия. I. Кинетика роста и структура плёнок термической двуокиси германия / В.Н. Дроздов, Т.И. Ковалевская, А.В. Ржанов, К.К. Свиташев // *Микроэлектроника.* –1973. –Т. 2, № 1. –С. 46-52
88. Law J.M. Oxidizing of Ge at high temperature / J.M. Law, P.S. Maigs // *J. Electrochem. Soc.* –1957. –V. 104, N. 3. –P. 154-159

- 
89. Ardyanian M. Structure and photoluminescence properties of evaporated  $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$  multilayers / M. Ardyanian, H. Rinnert, and M. Vergnat // *J. Appl. Phys.* –2006. –V. 100. –P. 113106
90. Суслов А. А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) / А.А. Суслов, С.А. Чижик // *Материалы, Технологии, Инструменты.* – 1997. – Т.2, №3. – С. 78-89
91. Рассеяние света в твердых телах: проблемы прикладной физики / под ред. М. Кардоны. –М.: Мир, 1979. –392 стр.
92. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / А. Кросс. –М.:ИЛ, 1961. –275 стр.
93. Швец В.А. Эллипсометрия. Учебно-методическое пособие к лабораторным работам / В.А. Швец, Е.В. Спесивцев. –Новосибирск: Издательство НГУ, 2013. –87 стр.
94. Gorokhov E. Quantum-size dependence of optical properties of dielectric films with Ge nanoclusters: scanning and spectral ellipsometry studies / E. Gorokhov, T. Easwarakhantan, D.V. Marin, V.A. Volodin, K.N. Astankova, I.A. Azarov, M. Vergnat // *Proceedings of 18<sup>th</sup> International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”.* –2010. –P. 329-330
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 // *Proceedings of 14th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”.* – 2006. –P. 170-171
96. Niquet Y.M. Quantum confinement in germanium nanocrystals / Y.M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo // *Appl. Phys. Lett.* –2000. –V. 77. –P. 1182-1184
97. Moulder J.F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / J.F. Moulder W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, J. Chastain (ed.). –Minnesota: Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1992. –261 p.
98. Shindo D. High-resolution electron microscopy for materials science / D. Shindo, Hiraga K. –Tokyo: Springer, 1998. –190 p.
99. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин. Книга 1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 303 с.
100. Корчагина Т.Т. Синтез нанокристаллов Si в диэлектрических пленках с применением импульсных лазерных обработок: дис. ... физ.-мат. наук: 01.04.10. –Новосибирск, 2012. –169 с.
101. Марин Д.В. Эллипсометрия плёнок  $\text{GeO}_2$  содержащих нанокластеры германия: влияние квантово-размерного эффекта на показатель преломления / Д.В. Марин, Е.Б. Горохов, А.Г. Борисов, В.А. Володин // *Оптика и спектроскопия.* –2009. –Т. 106, N 3. –С.488-492

- 
102. Стрекалов В.В. Получение пористых слоев германия новым способом и исследование их состава и структуры: дис. ... магистра техники и технологии. Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 2014. –104 с
103. Володин В.А. Фотолюминесценция в плёнках  $\text{GeO}_2$ , содержащих нанокристаллы германия / В.А. Володин, Е.Б. Горохов, М.Д. Ефремов, Д.В. Марин, Д.А. Орехов // Письма в ЖЭТФ. –2003. –Т. 77, № 8. –С. 485-488
104. Володин В.А. Локальные колебания связей кремний-кремний в нитриде кремния / В.А. Володин, В.А. Гриценко, А.Chin // Письма в ЖТФ. –2018. –Т. 44, № 10. –С. 37-45
105. Jishiashvili D.A. Infrared spectroscopic study of  $\text{GeO}_x$  films / D.A. Jishiashvili, E.R. Kutelia // Phys. Stat. Sol. (b). – 1987. –V. 143. –P. K147-K150
106. Горохов Е.Б. Формирование слоев пористого германия и их исследование оптическими методами / Е.Б. Горохов, К.Н. Астанкова, В.А. Володин, А.Ю. Кравцова, А.В. Латышев // Сибирский физический журнал. –2018. Т. 13, №3. –С. 78-81
107. Каганович Э.Б. Фотолюминесценция германиевых квантовых точек, сформированных импульсным лазерным осаждением / Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Е.В. Бегун // ФТП. –2007. –Т. 41, № 2. –С. 177-181
108. Zacharias M. Blue luminescence in films containing Ge and  $\text{GeO}_2$  nanocrystals: the role of defects / M. Zacharias, P.M. Fauchet // Appl. Phys. Lett. –1997. –V. 71. –P. 380-382
109. Volodin V.A. Quasi-direct optical transitions in Ge nanocrystals embedded in  $\text{GeO}_2$  matrix / V.A. Volodin, E.B. Gorokhov, D.V. Marin, H. Rinnert, P. Miska and M. Vergnat // JETP Letters. –2009. –V. 89, N 2. –P. 76-79
110. Горохов Е.Б. Влияние квантово-размерного эффекта на оптические свойства нанокристаллов Ge в плёнках  $\text{GeO}_2$  / Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, Д.А. Орехов, А.Г. Черков, А.К. Гутаковский, В.А. Швец, А.Г. Борисов, М.Д. Ефремов // ФТП. –2005. –Т. 39, № 10. –С. 1210-1217
111. Пономаренко В.П. Фото- и наноэлектроника на основе двумерных 2D-материалов (обзор) / В.П. Пономаренко, В.С. Попов, С.В. Попов, Е.Л. Чепурнов // Успехи прикладной физики. –2019. –Т. 7, № 1. –С. 10-48
112. Binder J.F. Electronic and structural properties of the Ge/ $\text{GeO}_2$  interface through hybrid functionals: Ph.D. thesis № 5363. –Switzerland, 2012. –133 p.
113. Nazarenkov F.A. Mechanism of photo-stimulated processes in  $\text{GeO}_x$  films / F.A. Nazarenkov, V.A. Sterligov // Thin Solid Films– 1995. – Vol. 254. – P. 164-168
114. Гриценко В.А. Атомная структура аморфных нестехиометрических оксидов и нитридов кремния // Успехи Физических Наук. –2008. –Т. 178. №. 7. – С. 727-737

- 
115. Новиков Ю.Н. Крупномасштабные флуктуации потенциала, обусловленные неоднородностью состава  $\text{SiO}_x$  / Ю.Н. Новиков, В.А. Гриценко // ФТТ. –2012. –Т. 54, № 3. –С. 465-470
116. Shaw R. Vibrational analysis of the emission bands of germanium oxide // Phys. Rev. –1937. –V. 51, N 1. –P. 12-14
117. Горохов Е.Б. Изучение процесса локального анодного окисления тонких пленок GeO и создание наноструктур на их основе / Е.Б. Горохов, К.Н. Астанкова, А.С. Кожухов, И.А. Азаров, А.Ю. Кравцова // Актуальные проблемы физики полупроводников: наноструктуры, эпитаксия, фотоника и электроника. Научные результаты ИФП СО РАН за 2017 год / под ред. А.В. Латышева. – Новосибирск: Параллель, 2018. –С. 79– 80
118. Павлова А.Ю. Наноструктурирование ферромагнитных пленок зондовыми методами для перспективных устройств магнитоакустики и спинтроники: дис. ... тех. наук: 05.27.01. –Саратов, 2015. –135 с.
119. Старцева А.В. Изучение процесса локального зондового окисления тонких плёнок титана / А.В. Старцева, А.И. Максимов // Молодой ученый. –2012. –№ 9. –С. 12-17
120. Cabrera N. Theory of the oxidation of metals / N. Cabrera, N.F. Mott // Rep. Prog. Phys. –1949. –Vol. 12. –P. 163-184
121. Teuschler T. Nanometer-scale field-induced oxidation of Si(111):H by a conducting-probe scanning force microscope: Doping dependence and kinetics / T. Teuschler, K. Mahr, S. Miyazaki, M. Hundhausen, L. Ley // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 67. – P. 3144-3146
122. Dagata J.A. Predictive model for scanned probe oxidation kinetics / J.A. Dagata, F. Perez-Murano, G. Abadal, K. Morimoto, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 76. – P. 2710-2713
123. Stievenard D. Nanooxidation using a scanning probe microscope: An analytical model based on field induced oxidation / D. Stievenard, P.A. Fontaine, E. Dubois // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 70. – P. 3272-3274
124. Агеев О.А. Исследование режимов формирования оксидных наноразмерных структур арсенида галлия методом локального анодного окисления / О.А. Агеев, В.А. Смирнов, М.С. Солодовник, А.В. Рукомойкин, В.И. Авилов // Известия вузов. Электроника. –2012. – № 2(94). –С. 43-50
125. Hsu H.-F. Effect of humidity on nano-oxidation of silicon nitride thin film / H.-F. Hsu, C.-W. Lee // Ultramicroscopy. –2008. –Vol. 108. –P. 1076-1080

126. Chien F.S.-S. Nano-oxidation of silicon nitride films with an atomic force microscope: Chemical mapping, kinetics, and application / F.S.-S. Chien, Y.C. Chou, T.T. Chen, W.-F. Hsieh, T.-S. Chao, S. Gwo // *J. Appl. Phys.* –2001. –Vol. 89. –P. 2465-2472
127. Hidalgo P. GeO<sub>2</sub> nanowires and nanoneedles grown by thermal deposition without a catalyst / P. Hidalgo, B. Méndez, J. Piqueras // *Nanotechnology.* –2005. –Vol. 16. –P. 2521-2524
128. Wu J. In situ structural evolution from GeO nanospheres to GeO/(Ge, GeO<sub>2</sub>) core-shell nanospheres and to Ge hollow nanospheres / J. Wu, L. Hun, N. Wang, Y. Song, H. Chen, H. Chen, J. Hu // *CrystEngComm.* –2011. –Vol. 13. –P. 4611-4616
129. Staufer U. Nanometer scale structure fabrication with the scanning tunneling microscope / U. Staufer, R. Wiesendanger, L. Eng, L. Rosenthaler, H.R. Hidber, H.-J. Gntherodt, N. Garcia // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. –Vol. 51. – P. 244-246
130. Lyuksyutov S.F. Electrostatic nanolithography in polymers using atomic force microscopy / S.F. Lyuksyutov, R.A. Vaia, P.B. Paramonov, S. Juhl, L. Waterhouse, R.M. Ralich, G. Sigalov, E. Sancaktar // *Nature Materials.* –2003. –Vol. 2. –P. 468-472
131. Марин Д.В. Модификация нанокластеров Ge в плёнках GeO<sub>x</sub> при изохронных печных и импульсных отжигах / Д.В. Марин, В.А. Володин, Е.Б. Горохов, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев, М. Vergnat, J. Koch, В.Н. Chichkov // *Письма в ЖТФ.* –2010. –Т. 36, № 9. –С. 102-110
132. Заботнов С.В. Фемтосекундное наноструктурирование кремниевых поверхностей / С.В. Заботнов, Л.А. Головань, И.А. Остапенко, Ю.В. Рябчиков, А.В. Червяков, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, В.В. Яковлев // *Письма в ЖЭТФ.* –2006. –Т. 83, № 2. –С. 76-79
133. Sugioka K. Ultrafast lasers – reliable tools for advanced materials processing / K. Sugioka, Y. Cheng // *Light Sci. Appl.* –2014. –Vol. 3, № 4. –P. e149-12
134. De Unamuno S. A thermal description of the melting of c- and a- silicon under pulsed excimer lasers / S. De Unamuno, E. Forgarassy // *Appl. Surf. Science.* – 1989. – Vol. 36. – P. 1 – 11
135. Кривякин Г.К. Модификация структуры композитной плёнки с нанокластерами Ge фемтосекундными импульсами лазера / Г.К. Кривякин, К.Н. Астанкова, В.А. Володин // Тезисы докладов XXII Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. – 2020. –С. 19
136. Rode A.V. Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation / A.V. Rode, S.T. Hyde, E.G. Gamaly, R.G. Elliman, D.R. McKenzie, S. Bulcock // *Applied Physics A: Materials Science & Processing.* –1999. –Vol. 69. –P. S755-S758
137. Buratti C. 10-Silica nanogel for energy-efficient windows / C. Buratti, E. Moretti // *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction: Materials, Processes and Applications* / ed. F.

- Pacheco-Torgal, M.V. Diamanti, A. Nazari, C-G. Granqvist. Woodhead Publishing, 2013.–Vol. 10. –P. 207-235
138. Gorokhov E.B. A novel nanolithographic concept using crack-assisted patterning and self alignment technology / E.B. Gorokhov, V.Y. Prinz, A.G. Noskov, T.A. Gavrilova // J. Electrochem. Soc. –1998. –Vol. 145, N 6. –P. 2120-2131
- A1 Sheglov D.V. A novel tip-induced local electrical decomposition method for thin GeO films nanostructuring / D.V. Sheglov, E.B. Gorokhov, V.A. Volodin, K.N. Astankova, A.V. Latyshev // Nanotechnology. –2008. –Vol. 19, № 24. –P. 245302
- A2 Астанкова К.Н. Локальная наноразмерная декомпозиция GeO плёнки под иглой атомно-силового микроскопа: наноструктурирование Ge / К.Н. Астанкова, Д.В. Щеглов, Е.Б. Горохов, В. А. Володин, А. Г. Черков, А. В. Латышев, М. Vergnat // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. –2009. –Т. 10.–С. 29-36
- A3 Gorokhov E.B. Laser treatment of the heterolayers GeO<sub>2</sub>:Ge-QDs / E.B. Gorokhov, V.A. Volodin, A.I. Kuznetsov, B.N. Chichkov, K.N. Astankova, I.A. Azarov// Proc. of SPIE. –2011. –Vol. 7994.–P. 79940W
- A4 Астанкова К.Н. Люминесценция в пленках GeO<sub>x</sub>, содержащих нанокластеры германия / К.Н. Астанкова, Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, И.А. Азаров, А.В. Латышев // Российские нанотехнологии. –2016. –Т. 11, № 5-6. –С. 59-63
- A5 Astankova K.N. Local anodic oxidation of solid GeO film: the nanopatterning possibilities / K.N. Astankova, E.B. Gorokhov, I.A. Azarov, V.A. Volodin, A.V. Latyshev // Surfaces and Interfaces. –2017. –Vol. 6. –P. 56-59
- A6 Астанкова К.Н. Исследование процесса локального анодного окисления тонких плёнок GeO и создание наноструктур на их основе / К.Н. Астанкова, А.С. Кожухов, И.А. Азаров, Е.Б. Горохов, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев // ФТТ. –2018. –Т. 60, № 4. –С.696-700
- A7 Astankova K.N. Atomic force microscopy local oxidation of GeO thin films / K.N. Astankova, A.S. Kozhukhov, E.B. Gorokhov, I.A. Azarov, A.V. Latyshev // Semiconductors. –2018. –Vol. 52, № 16. –P. 2081-2084
- A8 Астанкова К.Н. О структуре тонких пленок монооксида германия / К.Н. Астанкова, В.А. Володин, И.А. Азаров // ФТП. –2020. –Т. 54, № 12. –С.1296-1301
- A9 Способ создания плёнок германия : Пат. 2336593 Рос. Федерация. МПК51 H01L21/20 / Е.Б. Горохов, В.А. Володин, К.А. Астанкова, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев, А.Л. Асеев ; № 2007113527 ; заявл. 11.04.07 ; опубл. 20.10.08, Бюл. № 29-13 с.
- A10 Gorokhov E. GeO<sub>2</sub> films with Ge-nanoclusters in layered compositions: structural modifications with laser pulses / E. Gorokhov, K. Astankova, A. Komonov, A. Kuznetsov // Laser

---

Pulses - Theory, Technology, and Applications / ed. I. Peshko.- Rijeka, Croatia: InTech, 2012.-Vol. 13. -P. 383-436