

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи

Грачев Денис Александрович

**Формирование, структурные и оптические свойства тонкопленочных
гетерогенных систем с массивами нановключений германия в
диэлектрике**

*Специальность 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах*

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель:

Кандидат физ.-мат. наук, доцент Ершов Алексей Валентинович

Нижний Новгород, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ.....	10
1.1 Физико-химические свойства германия.....	10
1.1.1 Кристаллический германий	10
1.1.2 Оксиды германия.....	11
1.1.3 Тройные соединения германия с кислородом	14
1.2 Данные по получению и свойствам нанокристаллического германия.....	16
1.2.1 Известные подходы к получению нанокристаллов германия	16
1.2.2 Проблема измерения размера нанокристаллов германия	17
1.2.3 Люминесцентные свойства нанокристаллов германия	19
1.2.4 Проблема визуализации и классификации нанокристаллов в композитах	23
1.3 Микрорезонаторы	24
1.3.1 Типичные конструкции резонаторов. Вертикальные резонаторы	24
1.3.2 Усиление спонтанной эмиссии в резонаторе. Эффект Парселла	30
1.3.3 Спектральные свойства композита.....	32
1.4 Выводы к главе 1.....	35
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	37
2.1 Предварительные вычислительные процедуры	37
2.1.1 Процедура расчета спектральных характеристик резонаторов	37
2.1.2 Аналитические подходы к проектированию вертикальных резонаторов	44
2.2 Методика получения.....	48
2.2.1 Общие подходы к получению	48
2.2.2 Формирование НК Ge в толстых пленках GeO_x	48
2.2.3 Многослойные нанопериодические структуры GeO_x /Оксид.....	49
2.2.4 Многослойные нанопериодические структуры Ge/Оксид.....	50

2.2.5 Вертикальные резонаторы с активным слоем, содержащим нанокристаллы ..	51
2.3 Приборные методики анализа	53
2.3.1 Методика получения снимков электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения	53
2.3.2 Методика измерения комбинационного рассеяния света	53
2.3.3 Методика измерения спектров ИК-поглощения света	54
2.3.4 Методика измерения спектров отражения.....	54
2.3.5 Методики измерения фотолюминесценции.....	54
2.4 Обработка результатов	55
2.4.1 Особенности микроскопических снимков композитов с нанокристаллами	55
2.4.2 Процедура визуализации нанокристаллов.....	57
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ	61
3.1 Многослойные нанопериодические структуры $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$	61
3.1.1 Влияние температуры осаждения на свойства композитных пленок GeO_x	61
3.1.2 Влияние отжига на свойства композитных пленок GeO_x	66
3.1.3 Влияние отжига $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$ на структурные свойства. Размер НК Ge.....	70
3.1.4 Влияние отжига на фазовый состав $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$	73
3.1.5 Влияние отжига на люминесцентные свойства структур $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$	76
3.1.6 Размерный эффект и люминесцентные свойства структур $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$	81
3.1.7 Размер НК Ge в структурах до отжига	89
3.2 Многослойные нанопериодические структуры $\text{Ge}/\text{Оксид}$.....	91
3.2.1 Модификация структуры $\text{Ge}/\text{Оксид}$ на примере Ge/SiO_2	91
3.2.2 Влияние материала барьерного оксида на структурные свойства $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ge/HfO_2	98
3.2.3 Люминесцентные свойства $\text{Ge}/\text{Оксид}$	101
3.2.4 Модификация $\text{Ge}/\text{Оксид}$ имплантацией ионов кислорода и отжигом.....	106
3.3 Выводы к главе 3.....	108

ГЛАВА 4. ВЕРТИКАЛЬНЫЕ МИКРОРЕЗОНАТОРЫ.....	110
4.1 Спектральные характеристики вертикальных резонаторов.....	110
4.1.1 Спектральные характеристики зеркал и микрорезонаторов.....	110
4.1.2 Влияние отжига на спектральные свойства отражателей	112
4.2 Усиливающие свойства резонаторов	113
4.2.1 Повышение спонтанной эмиссии. Проверка эффекта Парселла	113
4.2.2 О выборе источника оптической накачки.....	121
4.3 Выводы к главе 4.....	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	125
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы исследования

История развития полупроводниковых приборов – удешевление, повышение их быстродействия и энергоэффективности – показывает, что этот процесс сопряжен с уменьшением размеров, изменением геометрии, повышением плотности расположения микроэлектронных компонентов. Современные твердотельные полупроводниковые приборы, основанные на германии, будь то транзисторы на нанопроволоках [1], оптические усилители, сенсоры или детекторы для ИК-диапазона [2], устройства энергонезависимой памяти на квантовых точках [3,4], – все они используют элементы пониженной размерности, что требует глубокого понимания, как влияет уменьшение размера на их структурные, электронные и оптические свойства.

В недавнем прошлом, в рамках общей тенденции уменьшения размера элементов изменению подвергся материал подзатворного диэлектрика полевых кремний-германиевых транзисторов – базового компонента полупроводниковой микроэлектроники. Так, с целью уменьшения тока утечки, возрастающего экспоненциально при уменьшении размера до единиц нанометров толщины подзатворного диэлектрика, вместо диоксида кремния SiO_2 начали использовать материалы с большей диэлектрической проницаемостью (high-к диэлектрики [5,6]) – HfO_2 , HfAlO , ZrO_2 , – что позволило сократить энергопотребление чипов.

В свою очередь использование Ge в качестве материала проводящих каналов вместо Si позволяет дополнительно уменьшать толщину диэлектрических барьеров. Это связано с тем, что германий образует термически нестабильный монооксид, легко удаляемый с поверхности операцией отжига [7]. Это обстоятельство позволяет сформировать на поверхности германия однородный слой high-к диэлектрика, обладающего подходящими качествами. Показывая преимущества германия перед кремнием, стоит упомянуть высокую подвижность его носителей и меньшую ширину запрещенной зоны – дополнительные возможности по повышению быстродействия энергоэффективности электронных компонентов.

Говоря о компонентах, использующих элементы пониженной размерности, в частности нульмерные объекты – квантовые точки, реализуемые в виде

нанокристаллов полупроводника в диэлектрической матрице, – следует отметить пониженные температуры формирования наночастиц германия в сравнении с кремниевыми. Это расширяет набор материалов, совместимых с процессом получения нанокристаллов, тем самым давая новые инструменты для зонной инженерии в рамках стандартной кремниевой технологии.

Несмотря на заявленные преимущества устройств на нанокристаллах германия, для более широкого их использования необходимо прояснить ряд вопросов: влияние диэлектрической матрицы на условия получения наночастиц, их температурную устойчивость, совершенство границы, а также связь размера нанокристаллов с энергетическими уровнями носителей заряда. Данная работа направлена внести дополнительную ясность в указанные вопросы.

Цели и задачи

Цель работы состояла в синтезе гетеросистем с нановключениями германия в широкозонной матрице путем отжига многослойных нанопериодических структур $\text{GeO}_x/\text{диэлектрик}$ и в установлении закономерностей поведения их люминесцентных свойств в зависимости от структурно-фазовых и размерных параметров.

Задачи работы состояли в следующем.

1. Синтез массивов НК Ge в диэлектрической матрице путем отжига многослойных нанопериодических структур вида Ge/Оксид и $\text{GeO}_{x \approx 1}/\text{Оксид}$, полученных физическим осаждением в вакууме, где в качестве Оксидов используются SiO_2 и high-к диэлектрики Al_2O_3 и HfO_2 .

2. Анализ оптических и структурных свойств синтезированных гетеросистем методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, комбинационного рассеяния и ИК-поглощения света, фотолюминесцентными методами.

3. Расчет и экспериментальное получение вертикальных микрорезонаторов Фабри-Перо с активной средой из синтезированных гетероструктур, исследование параметров спонтанной эмиссии от массивов нанокристаллов германия.

Научная новизна

1. Определены условия получения нанокристаллов германия с прогнозируемым распределением по размерам в рамках метода, состоящего в отжиге многослойных нанопериодических систем $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$, где в качестве оксида использовались SiO_2 и, впервые, high-к диэлектрики – Al_2O_3 и HfO_2 .
2. Разработан и применен метод визуализации и анализа структурно-морфологических параметров массивов нанокристаллов германия по снимкам просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в диэлектрических композитах.
3. Уточнен вид зависимости энергии люминесценции нанокристаллов германия в оксидных матрицах от их эквивалентного размера в диапазоне от 1 до 10 нм.
4. Реализован метод расчета оптических характеристик слабопоглощающих вертикальных резонаторов, на основе которого были разработаны, экспериментально получены и исследованы микрорезонаторы с нанокристаллами кремния и, впервые, с нанокристаллами германия размерами менее 10 нм.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Продемонстрирована возможность синтеза композитов с нанокристаллами германия двумя взаимодополняющими методами: отжигом многослойных нанопериодических структур $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$ и отжигом структур $\text{Ge}/\text{Оксид}$, облученных ионами кислорода.
2. Установлены технологические особенности и физические принципы использования оксидов SiO_2 , Al_2O_3 и HfO_2 в качестве барьеров, ограничивающих рост нанокристаллов германия в обогащенных германием слоях многослойных наноструктур. Определен температурный диапазон устойчивости формы барьеров и химической устойчивости к германию и его оксидным соединениям.
3. Развитый метод визуализации и кластеризации массивов нановключений в структуре композита, по снимкам электронной просвечивающей микроскопии, может быть обобщен на широкий класс материалов, содержащих группы кристаллических включений в аморфной матрице.
4. Уточненный вид зависимости энергии излучательного перехода от размера нанокристаллов германия расширяет возможности создания новых

устройств микроэлектроники с заданной зонной структурой, а также является важным для фундаментального понимания того, как пространственные ограничения влияют на свойства германиевых наночастиц.

5. Усовершенствован вертикальный резонатор – компонент твердотельной опто- и микроэлектроники, реализованный на квантовых эффектах в нанокристаллах кремния и германия.

Положения, выносимые на защиту

1. Отжиг многослойных нанопериодических систем $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ (или Al_2O_3 , HfO_2), полученных физическим осаждением в вакууме, позволяет формировать в диэлектрической матрице ансамбли нанокристаллов германия прогнозируемых размера и дисперсии путем управления исходной толщиной слоев и температурой отжига.

2. Нанокристаллы германия в диэлектрической матрице, полученные путем отжига при 500–600 °С в атмосфере азота, демонстрируют фотолюминесценцию при комнатной температуре в области 1.4–2.1 эВ, зависимость от их размера.

3. При использовании нанокристаллов германия в диэлектрических матрицах в качестве оптически активной среды вертикальных микрорезонаторов имеет место значительное повышение интенсивности спонтанной эмиссии света при комнатной температуре.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и хорошим согласием с литературными данными. Исследования были проведены при использовании комплекса взаимодополняющих современных методик, включающих в себя просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, Фурье ИК-спектроскопии поглощения, спектроскопию фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света.

Результаты работы были представлены на 19 Всероссийских и международных конференциях, таких как XX Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород 2016 г, Российская Федерация); E-MRS spring meeting (Лилль 2016 г, Франция); Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники (Санкт-

Петербург 2016 г, Российская Федерация); VI Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Нижний Новгород 2016 г, Российская Федерация); V международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина» (Минск 2016 г, Беларусь) и т.д. Участие в 5 конференциях отмечено дипломами.

Всего по теме диссертации в журналах из перечня ВАК опубликовано 8 статей [A2, A6–A10, A12, A14], издано 1 учебно-методическое пособие [A2], имеется 19 публикаций в сборниках трудов и материалов всероссийских и международных научных конференций и симпозиумов.

Личный вклад автора

Диссертантом были получены образцы гетероструктур с массивами нановключений германия в диэлектрике. Им были освоены необходимые экспериментальные методики для достижения цели и решения задач, поставленных научным руководителем. Лично были выполнены измерения оптических характеристик исследуемых образцов, самостоятельно проведен анализ структурных свойств композитов, предложены оригинальные способы обработки и интерпретации результатов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, списка сокращений и условных обозначений, заключения. Общий объём диссертации составляет 148 страниц, включая 88 рисунков и 14 таблиц. Список цитируемой литературы включает 207 наименований.

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

В данной главе приводится краткий обзор опубликованных работ о свойствах гетероструктур на основе германия, помогающий раскрыть суть проблемы исследования.

1.1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИЯ

1.1.1 Кристаллический германий

Германий – непрямозонный полупроводник, кристаллическая решетка – кубическая гранецентрированная типа алмаза, постоянная решетки $5.65 \text{ \AA}$ [8]. Под давлением испытывает полиморфные превращения, образуя еще три модификации [7], которые при нормальных условиях нестабильны. Температура кристаллизации $\sim 550^\circ\text{C}$, температура плавления составляет 937°C , кипения – 2960°C .

Зонная структура объемного германия, полученная с учетом спин-орбитального взаимодействия, представлена на рисунке 1.1 [9]. Край валентной зоны находится в точке Γ_8 , спин-орбитальное расщепление составляет 0.29 эВ (таблица 1). В отличие от кристаллического кремния, минимумы зоны проводимости лежат на границе зоны Бриллюэна в точке L_6 (направление $[111]$) [10,11]. Ширина запрещенной зоны равна 0.76 эВ , минимальное расстояние в Γ -точке составляет 0.90 эВ .

Таблица 1 — Значения энергии в некоторых точках зоны Бриллюэна в германии [9].

Точка	Энергия, эВ	Точка	Энергия, эВ	Точка	Энергия, эВ
Γ_7^v	-0.29	Γ_6^c	3.01	L_6^c	0.76
Γ_8^v	0	Γ_8^c	3.22	L_6^c	4.16
Γ_7^c	0.90	X_5^c	1.16	$L_{4,5}^c$	4.25

Характерный пик от кристаллической фазы германия на спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) имеет максимум при 301 см^{-1} [11]. Из-за вариации изотопного состава руды [7], из которой получают германий, положение

КРС-пика кристалла может значительно варьироваться [12] – сдвиг может достигать единиц обратных сантиметров.

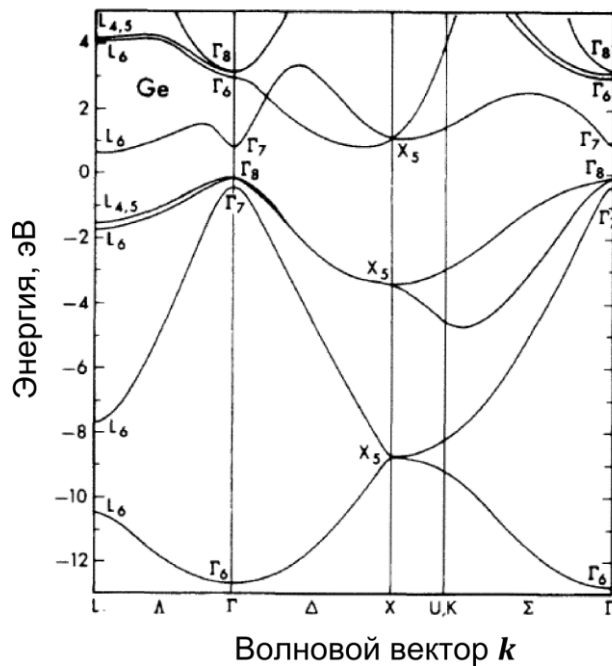


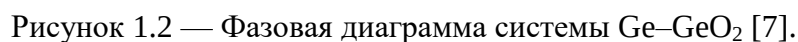
Рисунок 1.1 — Зонная структура Ge [9].

На фоне ИК-полос поглощения своих оксидов полосы при 420 и 350 см^{-1} [13], свойственные кристаллическому германию, выражены слабо. Величина коэффициента поглощения составляет $\sim 3\text{ см}^{-1}$.

1.1.2 Оксиды германия

Фазовая диаграмма Ge–GeO₂, приведенная на рисунке 1.2, была получена и уточнена в работах [6,14,15]. Было установлено существование двух стехиометрических соединений германия с кислородом: оксид германия (II) и диоксид германия (IV). Диоксид германия (IV) имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную, имеющую гексагональную (тригональную) структуру типа α -кварца, и высокотемпературную — тетрагональную структуру типа рутила [7,16]. Температура перехода модификаций лежит в области $980\text{--}1040^\circ\text{C}$. Диоксид германия также может иметь стеклообразную форму при переохлаждении жидкой фазы GeO₂.

Кристаллический диоксид германия в тригональной и тетрагональной структурах, на спектрах комбинационного рассеяния, демонстрирует пики при



Отметим наблюдение на рисунке 1.2 двух температур метастабильного (870 °C) и стабильного (912 °C) эвтектического равновесия прекурсоров в виде композитов [Ge + GeO₂ (гекс.)] и [Ge + GeO₂ (тетр.)] соответственно [7].

Типичный спектр ИК-поглощения GeO_x представлен на рисунке 1.4 [20]. Колебаниям изгиба и растяжения в группе Ge-O-Ge соответствуют полосы при

520–570 и 820–870 см^{-1} соответственно [20–22]. Повышение стехиометрии GeO_2 при продолжительном отжиге приводит к образованию четко выраженного плеча поглощения в области 870–1000 см^{-1} [23]. Хорошо видна характерная особенность полосы поглощения монооксида германия при температурах отжига не более 400 $^{\circ}\text{C}$ – она смещена в длинноволновую область относительно GeO_2 [20].

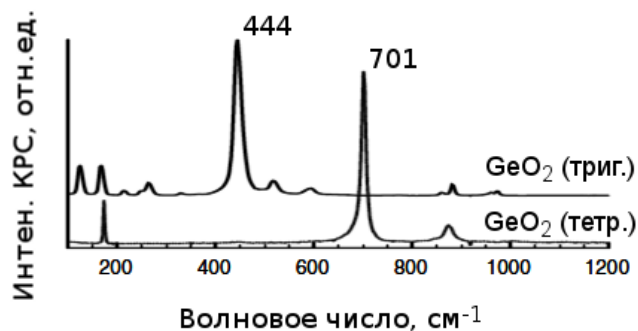


Рисунок 1.3 — Спектры КРС неполяризованного света для двух структурных модификаций GeO_2 : тригональной и тетрагональной [17,24].

Согласно экспериментальным данным [25,26], для стеклообразного GeO_2 ширина оптической щели ограничивается величиной в 4–5 эВ. Для гексагональной фазы GeO_2 – непрямозонного материала – в зависимости от совершенства структуры щель составляет 4–6 эВ. Для тетрагональной модификации – 3–5 эВ, причем такой диоксид является прямозонным [24,27–29].

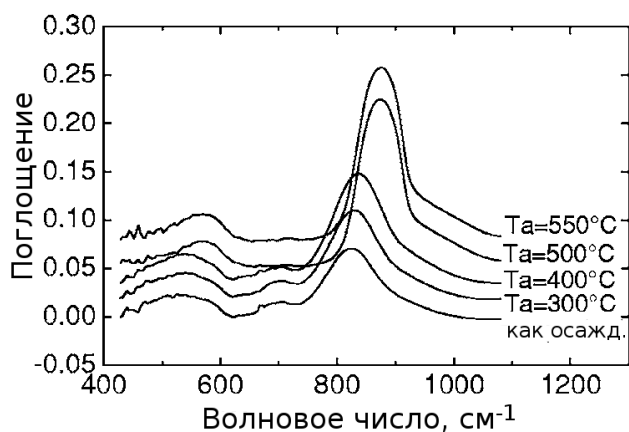


Рисунок 1.4 — Спектры ИК-поглощения света GeO_x пленок, отожженных при разных температурах [20].

Спектр люминесценции GeO_2 в структурной форме рутила при больших энергиях накачки (короче 325 нм) имеет быструю основную полосу люминесценции в области 3.2 эВ с временем затухания ~ 1 нс [30,31]. Для композитных систем, содержащих НК Ge, спектр ФЛ имеет сильную зависимость

от энергии накачки. Так, в диапазоне длин волн 2.3–3.8 нм возбуждающего излучения наблюдается линейная зависимость положения пика люминесценции в диапазоне 2.9–2.1 эВ [24,31], время спада интенсивности имеет как относительно быструю (~100 нс), так и медленную (~100 мкс) составляющие. Примечательно, что существует ряд теоретических работ, предсказывающих ширину оптической щели для GeO_2 в форме рутила около 1.8 эВ [32,33].

Для гексагональной фазы GeO_2 – наиболее часто встречающейся в системах с НК Ge – спектр люминесценции имеет две полосы: довольно слабую при ~ 3.0 эВ (накачка излучением 325 нм) и ярко выраженную полосу при 2 эВ (накачка излучением 532 нм) [24,34–36]. Исследования спектров ФЛ с разрешением по времени показали, что свечение в области 3.0 эВ связано с двумя типами дефектов [34]. Авторы [34] пришли к выводу, что быстрое свечение, с временами спада ~ 1 нс, связано с участием дефектов Ge–O связей, как это наблюдалось в [37,38]. Вторая дефектная полоса люминесценции, с временами ~ 10 мкс, связана с переходами вида $T_1 \rightarrow S_0$ центров окраски в GeO_2 [37].

Полосу ФЛ при ~ 2 эВ большинство авторов [34,39–41] ассоциирует с наличием дефектов на границе Ge/ GeO_2 , так как эта полоса наблюдается преимущественно для композитных систем Ge + GeO_2 , содержащих данную границу раздела фаз.

Теоретические оценки ширины щели аморфного GeO дают величину ~ 3.2 эВ [42]. Если говорить о спектре его люминесценции, то из-за низкой стабильности оксида ему характерны все выше описанные полосы люминесценции.

1.1.3 Тройные соединения германия с кислородом

Поскольку в данной работе рассматриваются системы $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{GeO}_x/\text{HfO}_2$, $\text{GeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, кратко обратимся к возможному формированию бинарных и тройных соединений на основе германия.

Германий образует непрерывный ряд твердых растворов с Si [16]. Что касается соединений германия с алюминием, их диаграмма состояния эвтектического типа: промежуточных фаз не образуется, эвтектика имеет место при температуре ~ 440 °C [16]. С гафнием металлический германий, в зависимости от концентрации компонентов, образует 6 соединений по перитектическим

реакциям. Часто при нагревании систем типа $\text{GeO}_x/\text{HfO}_2$ наблюдается образование фазы HfGe_2 [6].

Максимальная концентрация растворенного германия в SiO_2 составляет 3%. Образование соединений типа $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ химическим путем при температурах ниже 1000°C не происходит. При 1000°C наблюдается слабая реакция вида $x\text{GeO}(\text{г}) + \text{SiO}_2(\text{а}) \rightarrow x\text{GeO} \cdot \text{SiO}_2(\text{ж}) \rightarrow x\text{GeO}(\text{г}) + \text{SiO}_2(\text{к})$ [15]. Смеси, полученные физическими методами, не стабильны. Типичный спектр ФЛ таких смесей – пики в области 3.2 и 4.2 эВ [43], аналогичные для GeO_2 .

Противоположным образом ведут себя соединения типа $\text{GeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, отжиг которых при 800°C приводит к образованию устойчивых соединений алюмогерманата типа Ge-муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$) [44]. В зависимости от избытка исходной фазы, GeO_2 или Al_2O_3 , Ge-муллит образует с ними непрерывный раствор: фазовая диаграмма получена в работе [44].

В отличие от спектров люминесценции или КРС, спектры ИК-поглощения муллитов подробно рассмотрены в литературе [45,46]. На рисунке 1.5 показан типичный спектр поглощения Ge-муллита, визуально состоящий из трех основных полос.

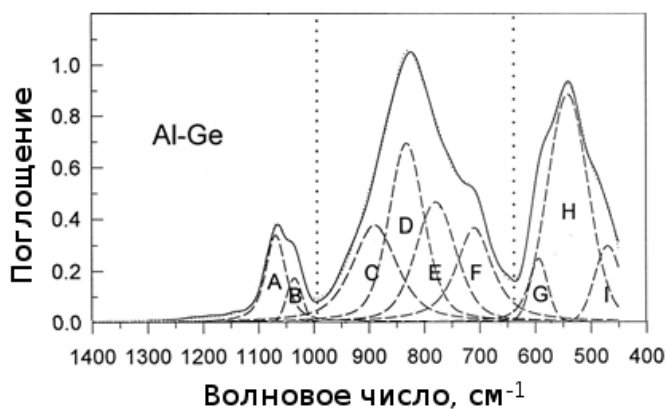


Рисунок 1.5 — Спектры ИК-поглощения света Ge-муллита [46].

Несмотря на то, что HfO_2 является одним из основных материалов для изготовления затворов современных полевых транзисторов [47], данные, характеризующие свойства соединений $\text{GeO}_2\text{--HfO}_2$, представлены в литературе недостаточно обширно.

Тройные соединения германия с гафнием: HfGeO_4 и HfGeO_8 , – наблюдаются при нагревании смеси $[\text{GeO}_2 + \text{HfO}_2]$ свыше 1000°C [48,49]. Однако при

температуре ~ 600 °C на границе Ge/HfO₂ протекает реакция вида $3\text{Ge} + \text{HfO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 + \text{HfGe}_2$ [6]. В случае отжига многослойных наносистем GeO_x/HfO₂ могут ожидать аналогичные продукты реакции.

1.2 ДАННЫЕ ПО ПОЛУЧЕНИЮ И СВОЙСТВАМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ

1.2.1 Известные подходы к получению нанокристаллов германия

Здесь уделено внимание типичным подходам к синтезу НК Ge. В результате анализа публикаций можно составить диаграмму подходов к синтезу НК Ge (таблица 2).

Таблица 2 — Физические методы и подходы к синтезу НК Ge.

Заложенная конструкция	По методу получения	По методу модификации
• Один однородный слой [12,34,50,51] • Многослойная структура [52–63]	• Получение в виде коллоидного раствора [64,65] • Химическое осаждение • Физическое осаждение ○ Электронно-лучевое [52,56,66] ○ Лазерное [67–70] ○ Магнетронное [12,34,51,71] ○ Эпитаксия [72–74]	• Отжиг [12,52,75] • Ионная имплантация [38,76–78] • Диффузия [79–81]

Несмотря на большое разнообразие методов получения наноструктурированного германия, они все направлены на достижение двух основных потребностей: понимание фундаментальных свойств НК Ge и прикладную реализацию их в приборах твердотельной опто- и микроэлектроники.

Зачастую фундаментальные исследования проводятся со структурами, где размеры НК Ge порядка единиц нанометров. Жестких критериев выбора метода для данной области применения не наблюдается, так как спектр интересующих

вопросов довольно широк. Для синтеза образцов подходят все методы, указанные выше в таблице 2.

Говоря о прикладных и приборных задачах синтеза НК Ge, стоит выделить сочетание таких методов, как ионная имплантация и отжиг, или совместное магнетронное распыление и отжиг. Они позволяют сформировать слой квантовых точек, изолированных друг от друга диэлектриком, на определенной глубине с заданной плотностью частиц [68,69,82]. Это применяется, в частности, для устройств энергонезависимой зарядовой памяти, использующих НК Ge в матрице широкозонного диэлектрика (SiO_2 и high-к диэлектрика: HfO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) в качестве 0-мерных ловушек для электронов [47,48].

Развитие устройств оптоэлектроники на основе германия связано с окном прозрачности кварцевого оптоволокна на 1.3 мкм [83]. Благодаря тому, что окно прозрачности лежит по энергии немногим выше ширины запрещенной зоны германия, существует путь использовать наноструктурированный германий для излучения в нужном диапазоне. Размер НК Ge в данном случае ограничивается величиной порядка 100 нм. Зачастую большие наночастицы синтезируются эпитаксиальными методами, а также простым отжигом массивных слоев аморфного германия [84–87].

1.2.2 Проблема измерения размера нанокристаллов германия

Самым результативным способом получения информации о размерах наночастиц, распределении их по размерам и концентрации являются прямые методы исследования, в частности – просвечивающая электронная микроскопия. Выборка публикаций показывает, что половина из них сопровождается иллюстрациями изображений областей поверхности и срезов, полученных микроскопией.

Косвенные методы анализа, такие как анализ спектров комбинационного рассеянного света (рамановского рассеяния), позволяют ускорить и удешевить процесс анализа. Метод основан на том, что вариация размера нанокристаллов сопровождается изменением их оптического фононного спектра, на выявление которого направлен КРС анализ.

Типичный спектр основной однофотонной линии [11] объемного фрагмента *c*-Ge представляет собой узкую одиночную линию при 301 см^{-1} . С уменьшением

размера кристаллического фрагмента происходит уширение полосы, сопровождаемое смещением в длинноволновую область [19,55,76,88–94]. На рисунке 1.6 приведены типичные значения сдвига и уширения в зависимости от размера НК Ge. Заметим, что в разных публикациях положение кривых немного отличается, что мы связываем с разницей в выборе тензора, описывающего фононные переходы. В данной работе анализ КРС-спектров выполнен на основе данных, приведенных в работе [91].

Одной из основных проблем использование КРС как косвенного подхода для установления определения размера НК Ge заключается в том, что экспериментально всегда наблюдается ансамбль наночастиц, имеющих непрерывное распределение по размерам. Так, наблюдаемая полоса является суперпозицией пиков от нанокристаллов разного размера. В этом случае для получения среднего размера по массиву необходимо выполнять дополнительные операции. Один из популярных подходов состоит в представлении спектра в виде нескольких (обычно трех) гауссиан [55,91]. На наш взгляд, такой подход имеет не высокую математическую аргументированность, хотя позволяет оценить средний размер НК Ge в массиве.

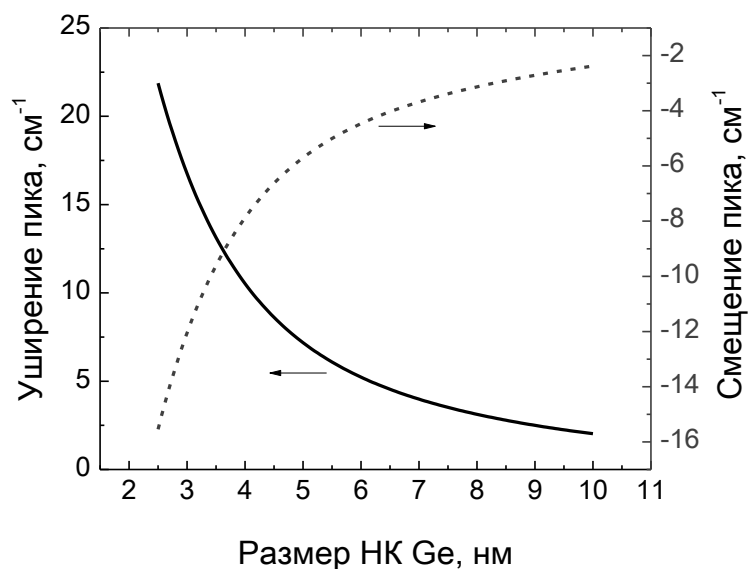


Рисунок 1.6 — Типичные зависимости уширения и смещения основного КРС-пика при 301 см^{-1} от размера НК Ge [91].

1.2.3 Люминесцентные свойства нанокристаллов германия

Диапазон свечения наноструктурированного германия при комнатной температуре на сегодняшний день остается довольно дискуссионным благодаря тому, что экспериментальные работы, призванные прояснить проблему, не только входят в противоречие между собой, но так же не находят хорошего согласия с теоретическими предсказаниями [95–98]. Проблему хорошо иллюстрируют графики на рисунке 1.7. Однозначным считается тот факт, что уменьшение размера кристаллических наночастиц до единиц нанометров приводит к росту ширины запрещенной зоны [11]. В отличие от наноструктурированного кремния [99], с которым сравнивают германий в силу его «непрямозонности», квантово-размерные эффекты проявляются в нем не тождественным образом в силу отличия зонной структуры. Так, влияние деформации решетки и уменьшение размера кристаллических областей могут приводить к противоположным результатам: в частности, напряженный германий — прямозонный [85,87], что не свойственно кремнию.

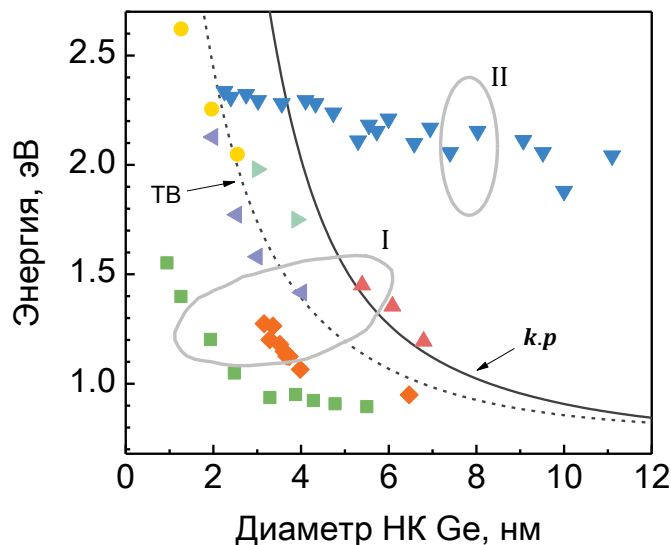


Рисунок 1.7 — Теоретические (кривые) [95] и экспериментальные (точки): (■) Takeoka и др. [51,100], (◆) Lee и др. [64], (●) Горохов и др. [92], (◀) Cosentiono и др. [50], (▲) Parola и др. [101], (▶) Zhang и др. [71], (▼) Maeda и др, а так же подобные работы [57,66,75,102], — зависимости величины ширины запрещенной зоны от размера НК Ge. I и II – выделяемые по природе свечения коррелируемые с размером НК Ge ФЛ полосы.

Многократны были предположения о том, что спектр люминесценции НК Ge размерами порядка единиц нанометров лежит выше по энергетическому спектру, в области ~ 3 эВ, что связано с наблюдением интенсивной полосы ФЛ в этой области спектра [31,36,38,61,70,76,81,88,101,103–117]. Однако подтверждение тому в виде влияния размерных эффектов на спектр ФЛ установлено не было.

В работах [37,88] свечение при 3.13 эВ рассматривалось как результат наличия в структуре соединений GeO_x . Сравнение спектров ФЛ для НК Ge как в матрице SiO_2 , так в Si_3N_4 , выполненное в работе [118], подтверждает предположение о том, что УФ-полоса при 3 эВ связана с присутствием в системе кислорода.

Обобщая экспериментальные данные, представленные на рисунке 1.7, можно выделить 2 основные полосы ФЛ. Первая – это низкоэнергетическая полоса (на рисунке обозначена I: все символы кроме ▼ [41,50,51,64,71,92,100,101]), положение которой с ростом размера нанокристаллов германия приближается к энергии ширины запрещенной зоны объемного германия (~ 0.7 эВ).

Вторая полоса (II, ▼ [57,66,75,102]) лежит в области 1.9–2.3 эВ. Очевидно, положение ее максимума слабо коррелировано с размером наночастиц. Анализ условий получения НК Ge (таблица 3) указывает на то, что данная зависимость возникает преимущественно в системах с низким содержанием GeO_2 при температурах синтеза выше 750 °С. Наиболее часто причину наблюдения полосы видят во влиянии поверхностных состояний НК-Ge/ SiO_2 [113].

Отметим, что полоса II, в отличие от I, хорошо наблюдается при комнатной температуре. Группой авторов [58] было проведено экспериментальное исследование, включающее анализ условий наблюдения обеих полос люминесценции. Ими был выдвинут тезис о том, что свечение в области ~ 2 эВ вызвано быстрыми безфононными переходами, реализуемыми в малых (порядка единиц нанометров) нанокристаллах.

Альтернативный взгляд на источник II полосы отражен в работе [119]. Предполагается, что полоса может быть вызвана многочастичной рекомбинацией носителей в НК Ge. Основанием для такой интерпретации является тот факт, что энергия ее свечения в 2 раза больше оценок ширины запрещенной зоны

нанокристаллов, а характерное время спада люминесценции составляет единицы наносекунд [120,121].

Таблица 3 — Параметры получения НК Ge.

#	Полоса	Прекурсор	Матрица	Получение
1	■, [51,100]	Ge _x SiO ₂	SiO ₂	Отжиг 800 °С, 30 мин.
2	◆, [64]	GeI ₂	Коллоид.раств.	Хим.
3	●, [92]	Ge:GeO ₂	GeO ₂	Осаждение 500-600 °С
4	▼, [50]	SiGeO	SiO ₂	Отжиг 600 °С, 1 час
5	▲, [101]	Ge _x Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Отжиг 450 °С, 1 час
6	▶, [71]	Ge _x SiO ₂	GeO ₂ +SiO ₂	Отжиг 680 °С, 30 мин.
7	▼, [102]	Ge _x SiO ₂	SiO ₂	Отжиг 800-1000 °С, 30 мин.
8	▼, [66]	Ge _x SiO ₂	SiO ₂	Отжиг 800 °С, 30 мин.
9	▼, [75]	GeSi+O ₂ +N ₂	SiO ₂	Послед. отжиг, 750 °С, 30 мин.
10	▼, [57]	Ge+ SiO ₂	SiO ₂	Отжиг 800 °С, 1 час

Интересно отметить, что условия получения НК Ge в работе [51] (■) идентичны работам [57,66,75,102] (▼), однако свечение в области ~ 2 эВ авторы [51] (■) интерпретировали в качестве полосы дефектной ФЛ для SiO₂-матрицы. Отличие работы [51] (■) от [57,66,75,102] (▼) заключается в использовании вместо кремниевых кварцевых подложек для формирования на них композита с НК Ge.

По результатам работы [51] (■) следует заметить, что зависимость положения пика от размера была получена в результате гипотезы, что уменьшение доли германия x в соединении Ge_xSiO₂ приводит к пропорциональному уменьшению размера получаемых наночастиц. С другой стороны, вероятно наличие термодинамического размера, меньше которого наночастицы не образуются [56,122]. Из этого следует, что уменьшение доли германия может приводить не столько к уменьшению размера, сколько к уменьшению общей численности НК Ge без изменения размера, тогда реальная кривая (■) для размеров менее 2 нм может лежать выше.

Что касается проблемы столь сильного разброса полученных результатов для полосы I, то, с нашей точки зрения, она заключается в том, что при температурах синтеза НК Ge, указанных в соответствующих публикациях, на их поверхности не

всегда образуется устойчивый по составу естественный окисел [48]. В частности, основное состояние синтезируемого GeO при температуре ~ 600 °C – газообразное. По этой причине при температурах менее 600 °C химического постоянства поверхности НК Ge экспериментально не наблюдается, а также имеет место сильная зависимость ширины запрещенной зоны как от метода получения, так и от материала матрицы, в которой размещены наночастицы. К примеру, за счет вариации доли кислорода в поверхностном слое GeO_x ширина барьера может сильно варьироваться от 3 до 5 эВ.

О сильном влиянии материала матрицы и/или химического состава оболочки НК Ge на спектр люминесценции сообщается в [96,101,123–125]. В работе [96] была получена зависимость ширины щели НК Ge в матрице SiO_2 от толщины кремниевого покровного слоя наночастиц, где было установлено, что кремниевая оболочка толщиной ~ 1 нм уменьшает щель на ~ 0.3 и 0.9 эВ для нанокристаллов размерами 1.7 и 3.9 нм соответственно.

Проблема установления зависимости энергии перехода для полосы I от размера НК Ge также связана с выявление истинного вида вероятности перехода от размера наночастиц. Этому вопросу посвящено немного экспериментальных работ [51], что затрудняет проверку их достоверности. В данной работе использовалась зависимость, полученная теоретически в [95] (рисунок 1.8).

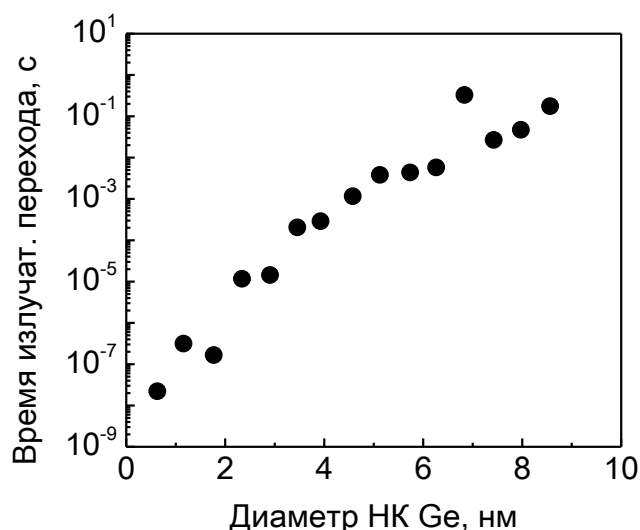


Рисунок 1.8 — Характерные времена радиационного перехода в НК Ge от размера [95].

1.2.4 Проблема визуализации и классификации нанокристаллов в композитах

Здесь кратко представлена ретроспектива подходов и методов обработки снимков электронного просвечивающего микроскопа [126] для структур, представляющих собой композиты с нанокристаллами, с целью установления структурно-морфологических параметров систем. В частности, рассматриваются проблемы классификации нанокристаллов по составу и визуализации отдельных частиц для возможности получать дополнительные метрики систем с композитами, включающие средний размер, форму, взаимную ориентацию.

Процесс получения изображения и его обработка является трудоемкой задачей [127]. Не всегда возможно выполнить исчерпывающий анализ микроскопического изображения, так как часто экспериментальное изображение зашумлено [128], а контраст его кристаллических фрагментов слаб.

Для наполнения ВРПЭМ изображения дополнительной информацией применяют специальные приборные методики, расширяющие функциональные возможности электронного микроскопа. Это – спектроскопия характеристических потерь энергии электрона, использующая встроенные в колонну Ω - и G-фильтры [126,129], что позволяет исследовать фазовый состав материала с высоким разрешением [130]. Также используются приставки для реализации метода энергодисперсионной спектроскопии, позволяющей получить карту концентрации веществ в исследуемом слое вдоль определенной линии профиля [131].

Существует альтернативный, менее затратный подход к анализу нанокристаллических включений, заключающийся в цифровой обработке ПЭМ изображений. Одними из первых в своих работах его описали М. Нүш и др. [132,133], назвав его методом геометрической фазы. Метод позволяет выделять определенные кристаллические фазы на снимке от электронного микроскопа. Подход состоит в использовании масок и фильтров для исходного изображения в обратном пространстве.

Стандартный метод уменьшения уровня шума на изображении, основанный на принципе Винеровской фильтрации [134], был улучшен R. Kilaas [135]. Он привел алгоритм селекции информации о кристаллических областях на фоне сигнала от аморфной матрицы. Этот принцип основан на особенностях представления аморфных и кристаллических фаз в обратном пространстве.

Используя методы статистической обработки сигнала, автор производил «очистку» кристаллических областей на изображении. Этот метод является одной из реализаций вероятностного метода – метода максимального правдоподобия.

Параметрический метод был улучшен М. Seyring и др [136]. Они показали, что распределение радиального шума от аморфной матрицы хорошо описывается логнормальным распределением. В работе [136] авторы описывают процесс работы с ВРПЭМ изображениями композитных структур, содержащих ансамбли нанокристаллов. Применяя метод геометрической фазы, авторы расшифровали микроскопические изображения – определили межплоскостные расстояния нанокристаллов и их кристаллографическую ориентацию.

Широкое распространение метода просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением и увеличение производительности компьютеров привели к дальнейшему развитию метода геометрической фазы. Так, в статьях, посвященных гетероструктурам [137,138], анализируются деформационные поля кристаллической решетки. Р. Fraundorf и др. [138,139] использовали цвет для визуализации деформированных областей, что позволило уменьшить количество конечных изображений, повысив их информативность.

1.3 МИКРОРЕЗОНАТОРЫ

Микрорезонатор – компонент твердотельной микроэлектроники, используемый в интегральных оптоэлектронных приборах. Микрорезонаторы позволяют реализовать фильтрацию, модуляцию и детектирование оптического сигнала для классических систем связи и управление интегральными полупроводниковыми излучателями на квантовых эффектах [140].

1.3.1 Типичные конструкции резонаторов. Вертикальные резонаторы

Анализ опубликованных работ дает представление об основных конструкциях резонаторов. Можно выделить три основных варианта конструкции: вертикальный, трехмерный и дисковый резонаторы. Кратко рассмотрим их.

Вертикальный резонатор является одной из конструктивных реализаций резонатора Фабри-Перо [A1]. Он представляет собой структуру, состоящую из двух зеркал, пространство между которыми занято слоем активной среды длиной d (рисунок 1.9). Зеркала в нашем случае – два распределенных брэгговских

отражателя, которые в окрестности рабочей длины волны λ имеют коэффициенты отражения R_{in} и R_{ex} соответственно. Для обозначения реальной части показателя преломления активной среды далее используется n .

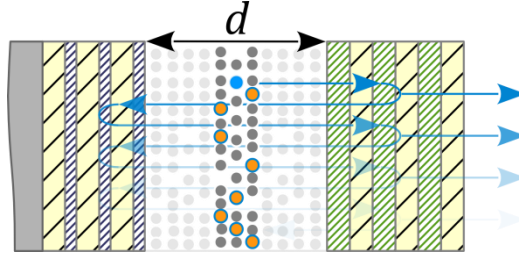


Рисунок 1.9 — Модель вертикального резонатора с распределенными брэгговскими зеркалами и активной средой толщиной d , содержащей нанокристаллы.

Для записи коэффициента отражения R всей резонаторной структуре сделаем ряд упрощений. Здесь не учитывается поглощение структуры, а протяженные отражатели заменены бесконечно тонким зеркалом [141]

$$R = \left| \sqrt{R_{ex}} - \frac{(1 - R_{ex})\sqrt{R_{in}}}{1 - \sqrt{R_{ex}R_{in}} \exp \left[i \frac{2\pi}{\lambda} 2nd \right]} \right|. \quad (1)$$

Из (1) следует наличие областей высокого отражения, сменяющихся областями низкого отражения, определяемых произведением $4\pi nd/\lambda$ (см. рисунок 1.10). Области низкого отражения, наступающего при условии

$$\frac{4\pi nd}{\lambda} = 2|\vec{k}|nd = 2\pi m, \quad m \in \mathbb{Z} \quad (2)$$

называются резонансными модами, и являются результатом интерференции излучения, многократно отраженного зеркалами [142]. Ширина резонансной линии $\Delta\omega$ определяет добротность Q структуры – параметр, определяющий потери внутри резонатора.

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega}. \quad (3)$$

Величина $2|\vec{k}|nd$ определяет набег фазы волны за путь «туда и обратно» между зеркалами; и тот факт, что фаза волны определена с точностью до 2π , объясняет условие (2). Таким образом, это определяет спектр стоячих волн внутри полости резонатора – спектр разрешенных фотонных состояний.

Важно отметить, что на момент написания обзора публикаций, связанных с получением вертикальных резонаторов с НК Ge, найдено не было. В качестве

ближайших аналогов имеются данные о получении и исследовании структур с НК SiGe [143]. В силу этого обзор свойств и апробация структур производилась на вертикальных резонаторах с НК Si, к которым в литературе проявляется значительный интерес. Ниже рассмотрим их кратко.

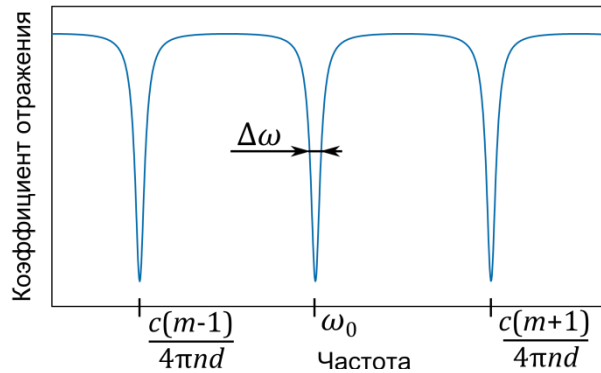


Рисунок 1.10 — Типичный спектр отражения вертикального резонатора (k -пространство).

В силу изотропности вертикальных резонаторов (рисунок 1.9) вдоль его поверхности свойства излучения можно считать одинаковыми. Как было сказано выше, спектральное положение резонансных полос определяется толщиной активного слоя (1), и может быть установлено путем измерения спектров пропускания (или отражения) структуры. Так, на рисунке 1.11, *а* приведены экспериментальные спектры отражения и спектры ФЛ типичного вертикального резонатора, активный слой которого содержит НК Si [144,145].

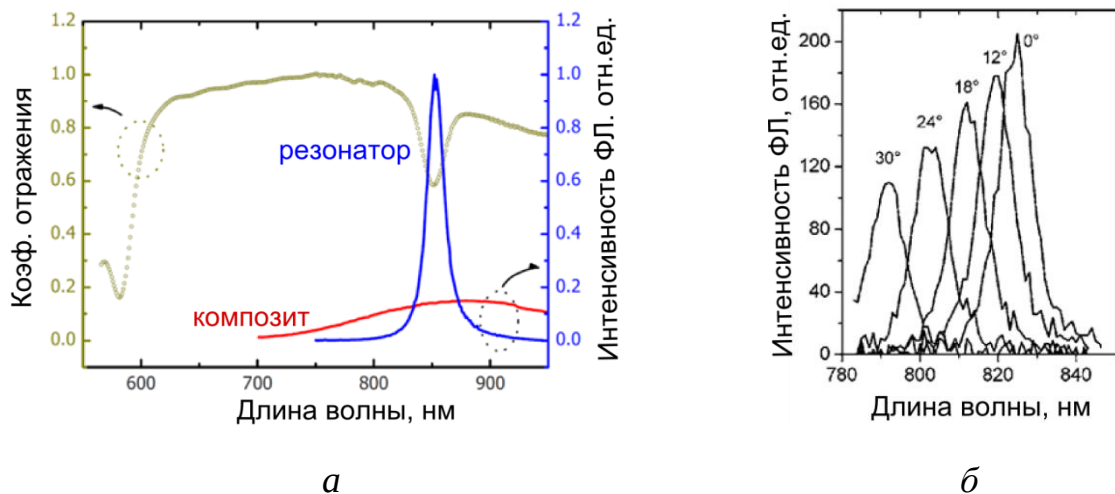


Рисунок 1.11 — Спектр отражения микрорезонатора с НК Si, наложенный на спектры ФЛ обособленной композитной пленки и микрорезонатора на его основе [144] (*а*); спектры ФЛ микрорезонатора, снятые под разными углами к его поверхности [145] (*б*).

Не смотря на кажущуюся простоту конструкции, некоторые его свойства не являются очевидными. Так, спектр на рисунке 1.11, *а* был получен в геометрии измерения, когда детектор был направлен вдоль оси резонатора, однако результат меняется при повороте приемника. С ростом угла наблюдается уменьшение интенсивности и смещение пика в коротковолновую область спектра (рисунок 1.11, *б*). Хотя это может показаться нелогичным, так как происходит рост набегу фаз, но именно такое решение удовлетворяет условию резонанса.

Поведение полосы ФЛ хорошо иллюстрирует диаграмма ее направленности на резонансной длине волны (рисунок 1.12, *а*). Видно, что по сравнению с обособленной пленкой композита, не имеющей ярко выделенных направлений излучения, микрорезонатор формирует поток преимущественно вдоль собственной оси [146]. Отстройка от резонансной длины волны приводит к изменению вида диаграммы – она превращается в конус [147].

Интересно отметить, что диаграмма направленности для основной длины волны имеет усиление потока в направлении углов 20° – 40° , что связывается с влиянием кремниевой подложки: свет в нее проще проходит и сильнее поглощается в нормальном направлении, тогда как под углом происходит рост коэффициента отражения от границы раздела. Это отражается на виде зависимости интегральной интенсивности от угла [147] (рисунок 1.12, *б*): зависимость имеет разную скорость спада – поток имеет выделенные направления в области 0° и $\sim 20^\circ$.

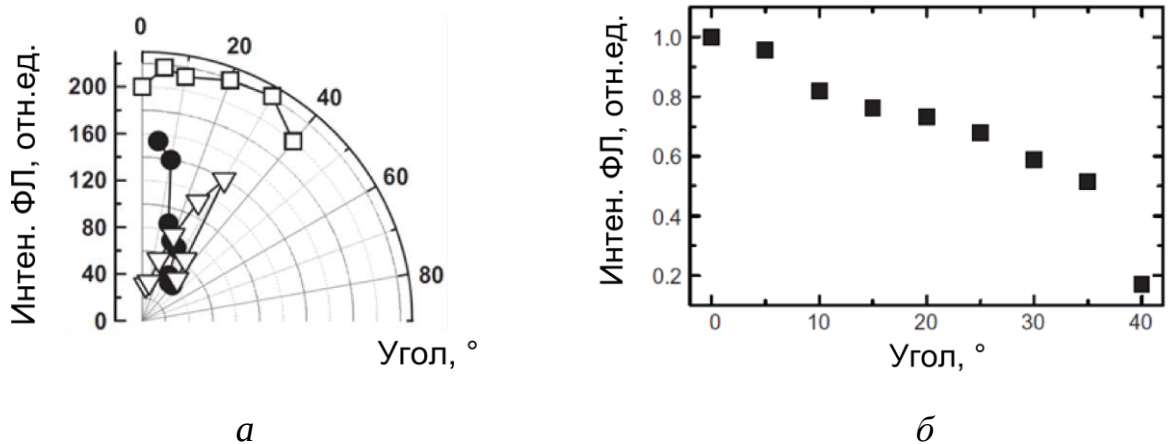


Рисунок 1.12 — Диаграмма направленности пленки активного слоя (□) и микрорезонатора (●) на резонансной длине волны 779 нм, а так же резонатора (▽) при 738 нм (*а*); зависимость интегральной интенсивности ФЛ микрорезонатора от угла (■) (*б*) [147].

Поскольку для формирования активной среды вертикальных резонаторов часто применяется процедура высокотемпературного отжига, то необходим учет его влияния на спектральные характеристики зеркал. В частности, если интерференционные зеркала изготовлены из кремния (рисунок 1.13, *а*) [147], то отжиг порядка 1000 °С приводит к окислению и кристаллизации кремниевых слоев [148]. В результате изменяются спектральные характеристики зеркал, а вместе с ними наблюдается сдвиг резонансной полосы, подобно тому, что отражено на рисунке 1.13, *б*.

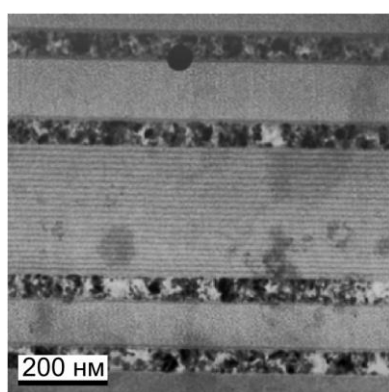
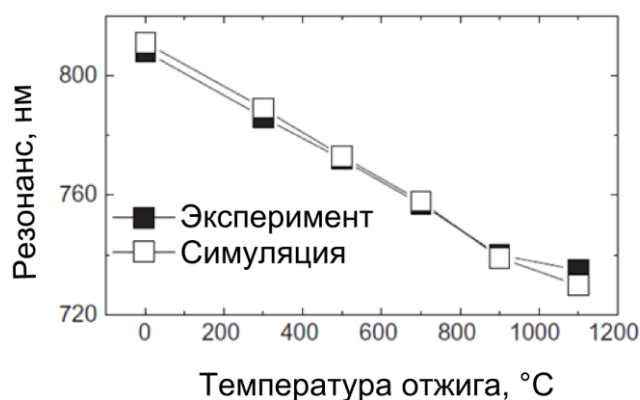
*а**б*

Рисунок 1.13 — ВР ПЭМ снимок микрорезонатора, зеркала которого выполнены на основе Si/SiO₂, а активный слой SiO/SiO₂ (*а*); зависимость положения пика резонанса от температуры отжига структуры (*б*) [147].

Модификацией конструкции вертикального резонатора является трехмерный резонатор, типичная конструкция которого представлена на рисунке 1.14, *а*. Он представляет собой пленку композита, внутри которой проделаны вертикальные цилиндрические отверстия, размещенные определенным образом и заполненные материалом, чей показатель преломления значительно отличается от материала композита. За счет периодичности такая сотовая структура имеет разрешенные и запрещенные фотонные состояния в латеральном направлении [86,149,150], что обеспечивает селективность генерируемого излучения. В вертикальном направлении реализуется принцип описанного выше одномерного (вертикального) резонатора, где в качестве зеркал выступают естественные границы композита.

Встречаются реализации, в которых над и под слоем композита сформированы полноценные брэгговские отражатели, оставляющие лишь одну

резонансную полосу, добротность которых достигает значений ~ 700 [151]. Типичные спектры трехмерного резонатора приведены на рисунке 1.14, б.

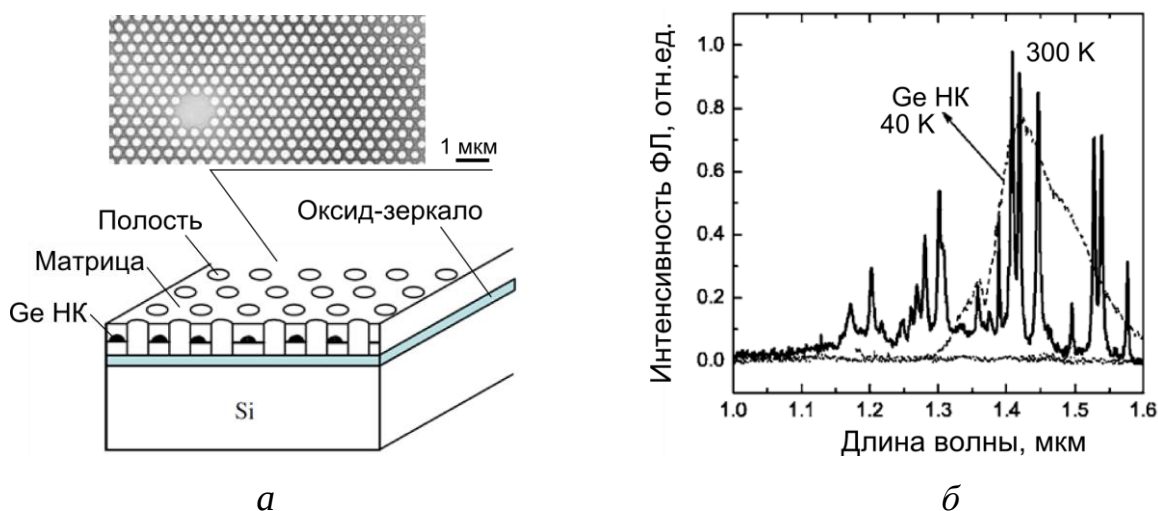


Рисунок 1.14 — Схематическое представление трехмерного резонатора на основе НК Ge (а) [150]; спектры ФЛ отдельной пленки активной среды с НК Ge (40 °К) и трехмерного микрорезонатора на ее основе (б) [149].

Альтернативной конструкцией является дисковый резонатор. В нем отсутствуют зеркала, при этом толщина пленки не влияет на его спектр. Данные преимущества позволяют наиболее простым образом сформировать светодиод, пример реализации которого представлен на рисунке 1.15 [152]. Срез структуры представляет собой сэндвич структуру: между двумя проводящими слоями кремния расположен слой композита, содержащий нанокристаллы германия. Прозрачность проводящих слоев здесь неважна, так как излучение выходит с торца структуры и перенаправляется вверх за счет покровного слоя.

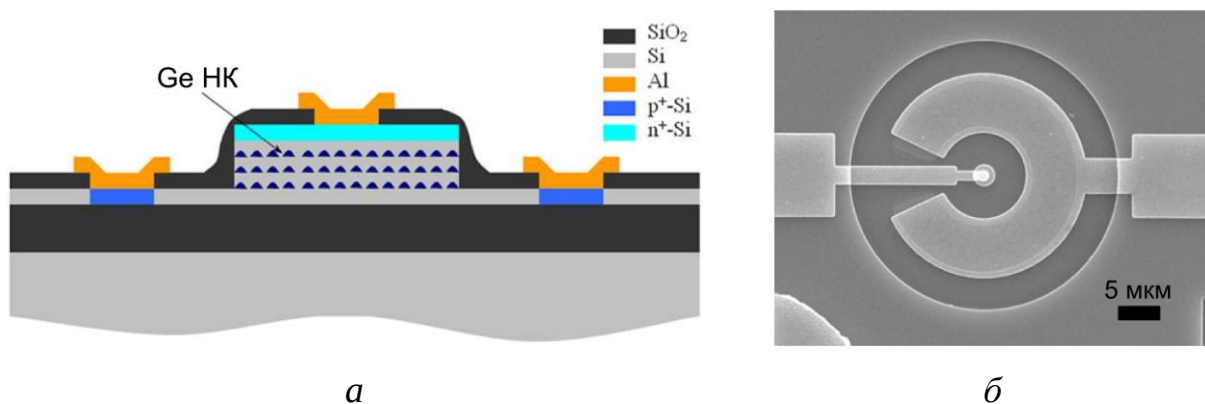


Рисунок 1.15 — Схема диода на основе дискового микрорезонатора с НК Ge (а), ПЭМ снимок структуры (б) [152].

Принцип работы дисковых резонаторов основан на том факте, что электромагнитное излучение, распространяющееся в латеральном направлении, испытывает многократное отражение от границы раздела композита и покровного слоя. Условием наблюдения резонанса является образование стоячей волны в результате многократного отражения света. Очевидно, что таких резонансов может быть несколько. На рисунке 1.16 приведен экспериментальный спектр электролюминесценции диода, на котором под резонансными пиками в виде вставки показано распределение поля для соответствующих мод.

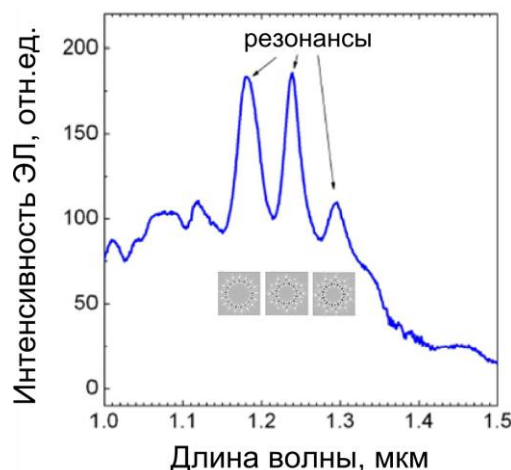


Рисунок 1.16 — Спектры электролюминесценции структуры [152]. На вставке показано распределение поля для резонансных пиков.

В качестве примечания стоит заметить, что светодиодные структуры на основе Ge весьма перспективны, так как спектр люминесценции массивных НК Ge лежит в области 1.3–1.5 эВ, где находятся стандартные окна прозрачности кварцевого оптоволокна.

1.3.2 Усиление спонтанной эмиссии в резонаторе. Эффект Парселла

Полвека назад было сделано открытие, заключающее в том, что наличие стоячих электромагнитных волн в резонаторной структуре приводит к эффективной модификации плотности фотонных состояний, названное эффектом Парселла [141,153]. С ним связано повышение интенсивности спонтанного излучения на резонансных частотах по сравнению с интенсивностью спонтанной эмиссии слоя активной среды без зеркал. Рост потока излучения объясняется пространственным перераспределением вероятности спонтанного излучения W (рисунок 1.17).

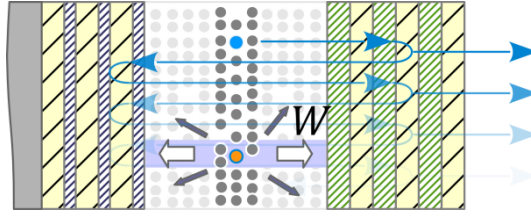


Рисунок 1.17 — Схематическое представление эффекта Парселла: широкой горизонтальной стрелкой вдоль оси резонатора показано направление роста вероятности спонтанного излучения.

Чтобы понять природу эффекта Парселла, воспользуемся логикой изложения, приведенной в книге М. Фокса (M. Fox) [142]. Исходно автор предлагает воспользоваться золотым правилом Ферми, записав таким образом вероятность излучательного перехода W .

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{12}|^2 g(\omega), \quad (4)$$

где $g(\omega)$ – плотность фотонных состояний внутри резонатора, M_{12} – матричный элемент перехода. В силу того, что эффект Парселла описывает спонтанное излучение, можно применить квазиклассический подход, записав матричный элемент перехода в дипольном приближении [154] по отношению к внешнему электрическому полю $\vec{E}$.

$$M_{12} = \langle \vec{d} | \vec{E} \rangle \quad (5)$$

В случае обособленного толстого слоя активной среды без зеркал следует говорить обо всех возможных ориентациях диполя $\vec{d}$ относительно внешнего поля $\vec{E}$. Тогда выражение (5) примет следующий вид

$$M_{12}^2 = \frac{1}{3} d_{12}^2 E^2 = \frac{1}{3} \frac{d_{12}^2 \hbar \omega}{8\pi V_0}, \quad d_{12} = -e \langle 1 | x | 2 \rangle, \quad (6)$$

где V_0 – геометрический объем рассматриваемой пространственной области, в случае резонатора под V_0 понимается объем резонаторной камеры. Используя значение плотности состояний $g(\omega)$ для изотропного пространства [155], можно записать вероятность перехода как

$$W_{\text{ordinal}} = \frac{d_{12}^2 \omega^3}{12\pi^2 \hbar c^3}, \quad g(\omega) = \frac{\omega^2 V_0}{\pi^2 c^3}. \quad (7)$$

Для резонатора будут отличны как матричный элемент перехода, так и плотность фотонных состояний. Говоря о последнем, для описания плотности

состояний одной из мод резонатора можно использовать Лоренцево распределение (рисунок 1.10)

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\Delta\omega} \frac{\Delta\omega^2}{4(\omega - \omega_0)^2 + \Delta\omega^2}. \quad (8)$$

В случае резонанса $\omega = \omega_0$ выражение (8) упрощается

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi \Delta\omega} = \frac{2Q}{\pi\omega_0}. \quad (9)$$

Что касается квадрата элемента матрицы перехода M_{12}^2 , то для него появляется дополнительный множитель ϑ^2 , указывающий преимущественную дипольную ориентацию. В случае отсутствия выделенных направлений $\vartheta^2 = 1/3$, что и было использовано ранее в выражении (6).

$$M_{12}^2 = \vartheta^2 d_{12}^2 E^2 = \vartheta^2 \frac{d_{12}^2 \hbar \omega}{8\pi V_0}, \quad \vartheta = \frac{|\vec{d}||\vec{E}|}{|\vec{d} \cdot \vec{E}|}. \quad (10)$$

В таком случае вероятность излучения задается выражением

$$W_{resonator} = \frac{2Q d_{12}^2}{8\pi \hbar V_0} \vartheta^2 \frac{\Delta\omega^2}{4(\omega - \omega_0)^2 + \Delta\omega^2}. \quad (11)$$

Отношение вероятностей W на резонансной длине волны называется коэффициентом Парселла F_p . Вдоль оси резонатора величина составляет

$$F_p = \frac{W_{resonator}}{W_{ordinal}} = 6\pi \vartheta^2 Q \left(\frac{c}{\omega_0} \right)^3 = \frac{3Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V_0}. \quad (12)$$

Вероятность спонтанного излучения W определяет характерное время люминесценции $\tau \equiv 1/W$, поэтому измерив характерные времена процесса, можно экспериментально установить величину коэффициента Парселла F_p .

1.3.3 Спектральные свойства композита

В предыдущем разделе нами были рассмотрены общие подходы к описанию свойств оптических структур, частным случаем которых являются вертикальные резонаторы Фабри-Перо с распределенными брэгговскими отражателями, а также композитным активным слоем, содержащим нанокристаллы. Оптические свойства упорядоченных композитных материалов в диапазоне длин волн, сравнимых с размерами его неоднородностей, зачастую нетривиальны. Одним из показательных примеров являются метаматериалы [156], обладающие отрицательным показателем преломления. Это связано со спектральными особенностями диэлектрической и

магнитной проницаемостей, которые в некотором диапазоне частот становятся отрицательными.

Возвращаясь к композитам, содержащим наноразмерные включения, хотелось бы отметить зависимость свойств резонаторов от пространственных размеров частиц композита; эффект наиболее выражен в случае металлических нановключений. В работе [157] произведены расчеты спектров отражения резонаторов, активный слой которых содержит металлические наночастицы разного размера в диэлектрике. Результаты показывают, что небольшие изменения свойств композита – увеличение размера металлических нановключений с 2 до 10 нм – приводит к существенной трансформации спектра. Вместо одной резонансной полосы при 420 нм возникают две, разнесенные от исходного пика на 10 нм. Если представить, что структура содержит наночастицы разного размера, то задача определения спектральных характеристик с помощью аналитических методов становится весьма трудоемкой. На практике чаще всего наблюдается подобная ситуация: композит содержит нановключения, чей размер не одинаков и подчиняется логнормальному распределению [66],[A2]. Сложность практической реализации микрорезонатора кроется в том, что не всегда можно должным образом проконтролировать размер наночастиц и, отталкиваясь от одинаковых исходных начальных условий, можно получить разные по свойствам структуры, которые не соответствуют ожиданиям.

Столь резкое изменение оптических свойств резонаторов в данном случае объясняется тем, что был рассмотрен композит на основе металлических наночастиц, в данной же работе мы делаем акцент на полупроводниковых нанокристаллах. Основное различие заключается в том, что мы считаем полупроводниковые нанокристаллы невырожденными, в которых нет достаточного количества свободных носителей, чтобы наблюдать эффекты плазмонного резонанса [158].

Типичные спектры показателя преломления и коэффициента экстинкции композита из НК Si в SiO₂ приведены на рисунке 1.18. Графики построены на основании данных, приведенных в работах [146] и [159], в предположении, что объемные доли нанокристаллов близки. Для оценки характерного размера наночастиц авторы приводят ФЛ-спектры, на которых хорошо различимы

максимумы при 800 нм с характерной шириной на полувысоте ~ 180 и ~ 120 нм соответственно. Такие спектры характерны для ансамбля НК Si, размер которых составляет единицы нанометров [A2]. Напомним, что показатель преломления n связан с диэлектрической и магнитной проницаемостями ε и μ следующим соотношением $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$ [160].

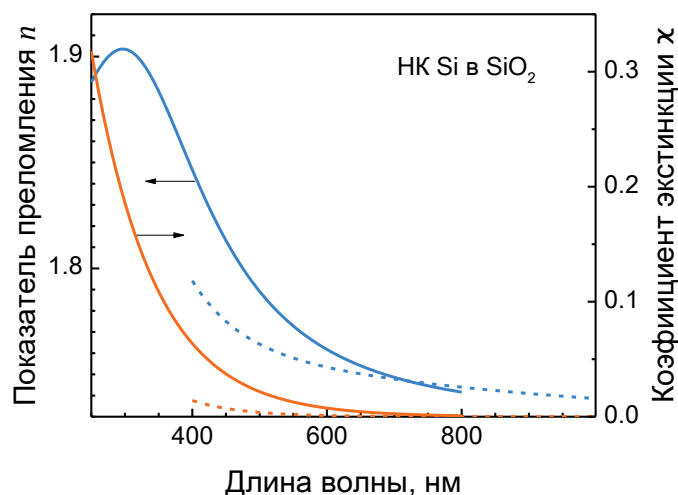


Рисунок 1.18 — Мнимая и реальная части показателя преломления композита НК Si + SiO₂: (плошная кривая) D. Amans и др. [146] и (пунктир) R. Kekatpure и др. [159].

Так как систем, где размер нанокристаллов задан с точностью более 1 нм, при обзоре публикаций не наблюдается, можно сделать вывод, что приведенные значения показателей преломления должны хорошо качественно описывать свойства композита, где средний размер частиц может незначительно варьироваться.

Сложность использования нестехиометрических материалов, таких как GeO_x и SiO_x, заключается в том, что они в результате термообработки могут значительно изменить свой собственный показатель преломления. В частности, как было описано выше, отжиг пленок GeO_x приводит к химической реакции, изменяющей массовую долю Ge, что влечет за собой рост показателя преломления [161,162]. Так, на рисунке 1.19 приведены дисперсионные зависимости реальной и мнимой частей показателя преломления для материала GeO_x, отожженного при 300 и 500 °C. Видимая разница так же может быть следствием разной доли германия в составе GeO_x. Небольшие концентрации НК Ge могут значительно изменять

оптические свойства материала ввиду высокого показателя преломления [163] для видимого и ближнего ИК диапазонов.

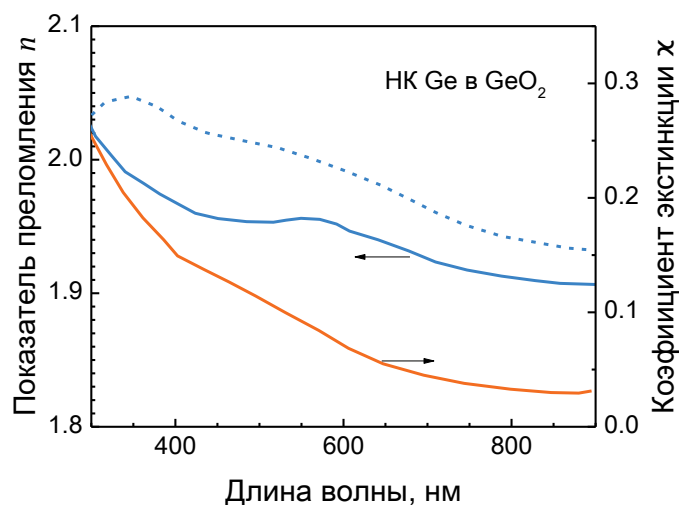


Рисунок 1.19 — Мнимая и реальная части показателя преломления композита [НК Ge + GeO₂]: (плошная кривая, 300 °С) К.Н. Останкова и др. [161] и (пунктир, 500 °С) К. Vijayarangamuthu и др. [162].

1.4 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Суммируя вышесказанное, можно заключить следующее.

1. В кристаллических наночастицах германия, размер которых менее ~ 5 нм, должны проявляться квантово-размерные эффекты в виде полосы фотолюминесценции, энергия которой находится в обратной зависимости от размера НК Ge.

2. Для нанокристаллов германия наблюдаются две полосы люминесценции, положения которых коррелируют с размером наночастиц. Первая, наблюдаемая в области 1.1–2.2 эВ, обусловлена рекомбинацией электронно-дырочных пар в нанокристаллах. Природа второй полосы, лежащей в области 2.0–2.3 эВ, не выявлена однозначно.

3. На момент постановки задачи в публикациях нет согласованного мнения о характерных люминесцентных спектрах, присущих как оксидам германия, так и германатам. Мы связываем это с тем, что только германий с кислородом может образовывать 4 устойчивые фазы, а трехкомпонентных оксидных соединений германия в разы больше. Как результат, зачастую экспериментально наблюдаются сразу нескольких полос (от разных фаз), что значительно зашумляет спектр и

осложняет установление истинного вида зависимости энергии электронно-дырочных переходов от размера нанокристаллов.

4. Несмотря на высокий уровень дискуссии, остается ряд вопросов, относительно методических особенностей визуализации композитов с нанокристаллами в оксидах. Имеется трудность выравнивания контраста наночастиц с разными межплоскостными расстояниями, учет влияния Z-контраста [126] на распределение интенсивности шума, устранение угловой неравномерности шума изображения в обратном пространстве, связанного с проблемами калибровки электронного микроскопа.

5. Из обзора публикаций, по нашим данным, следует, что исследований, посвященных вертикальным резонаторам с НК Ge, не производилось. Это подчеркивает необходимость и новизну поставленной задачи получения и анализа свойств микрорезонаторов.

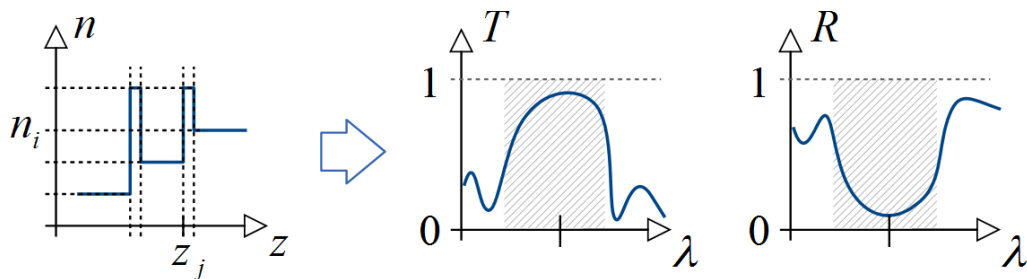
В целом же решение проблемы формирования и исследования свойств наночастиц в резонаторах является весьма полезной, т.к. помимо значительного сужения спектра люминесценции материала, их использование приводит как к повышению интенсивности спонтанной люминесценции, так и к сокращению характерного времени процесса. Таким образом, приборные компоненты, сделанные на основе микрорезонаторов, обладают повышенным быстродействием и эффективностью. С другой стороны, применение микрорезонаторов важно с фундаментальной точки зрения: это позволяет глубже понять физику процесса люминесценции в непрямозонных полупроводниках нанометрового масштаба.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕДУРЫ

2.1.1 Процедура расчета спектральных характеристик резонаторов

Задача анализа вертикальных резонаторов и многослойных систем в целом является прямой – такой, где всегда можно получить конечное однозначное решение. В данном случае решением является спектральная характеристика оптической структуры, полученная при заданной конструкции и оптических постоянных используемых материалов, как это показано на рисунке 2.1.



Рисунке 2.1 — Иллюстрация прямой задачи анализа покрытий, где n_i — показатель преломления i области среды, а z_j — координата геометрической границы между материалами с разными диэлектрическими постоянными. Буквами T , R и λ обозначены коэффициенты пропускания, отражения и длина волны.

Алгоритм математического анализа основан на том, что любую задачу анализа можно свести к случаю распространения света в среде, имеющей ступенчатый профиль показателя преломления (диэлектрической ε и/или магнитной проницаемости μ) вдоль оси Oz . В таком случае, рассмотрев процессы поведения света на одной границе, можно записать общее решение системы.

Процесс отражения и преломления монохроматической электромагнитной волны на плоской границе раздела между однородными средами показан на рисунке 2.2 (падение происходит из среды 1). Величины, относящиеся к падающей и отраженной волнам, помечены соответственно индексами 0 и 1, а к преломленной волне – индексом 2. Направление нормали к плоскости раздела выбрано в качестве оси Oz (с положительным направлением вглубь среды 2).

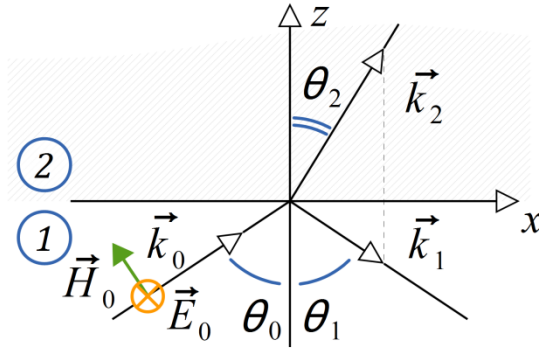


Рисунок 2.2 — Схема поведения электромагнитной волны на плоской границе раздела полубесконечных материалов с разными показателями преломления.

Ввиду полной однородности системы в плоскости xu решение уравнений поля во всем пространстве (в каждой из сред и между собой) должно быть одинаковым. Это значит, что компоненты k_x и k_y волнового вектора $\vec{k}$ для всех трех волн одинаковы, а направления распространения всех волн лежат в одной плоскости, называемой плоскостью падения. Выбрав плоскости xz в качестве плоскости падения, можно записать условие равенства компонент волнового вектора $k_{x0} = k_{x1} = k_{x2}$. Согласно волновому решению уравнений Максвелла [160] связь между $\vec{E}$ -компонентами вектора $\vec{k}$ дается следующими выражениями

$$k_{z0} = -k_{z1} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_1 \mu_1} \cos \theta_0, \quad (13)$$

$$k_{z2} = \sqrt{k_2^2 - k_{x2}^2} = \sqrt{k_2^2 - k_{x0}^2} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_2 \mu_2 - \varepsilon_1 \mu_1 \sin^2 \theta_0}.$$

Величина k_{z2} в общем случае комплексна, причем корень должен быть взят с таким знаком, чтобы волна затухала вглубь среды 2. Практически было установлено, что результат извлечения корня (13) должен быть взят с обратным знаком лишь в том случае, когда и реальная и мнимая части подкоренного выражения меньше нуля.

Для определения амплитуд отраженной и преломленной волны надо обратиться к граничным условиям на поверхности раздела ($z = 0$). При этом рассмотрим два случая. Первый – вектор электрического поля $\vec{E}$ перпендикулярен плоскости падения xz (рисунок 2.2), а во втором – плоскости падения xz перпендикулярен вектор магнитного поля $\vec{H}$. Это соответствует s - и $-$ поляризации поля. Преимущество такого подхода заключается в том, что трехмерную задачу

падения электромагнитной волны на плоскую границу можно свести к одномерной задаче (по Oz , рисунок 2.3), прослеживая изменение волнового вектора – k_z !

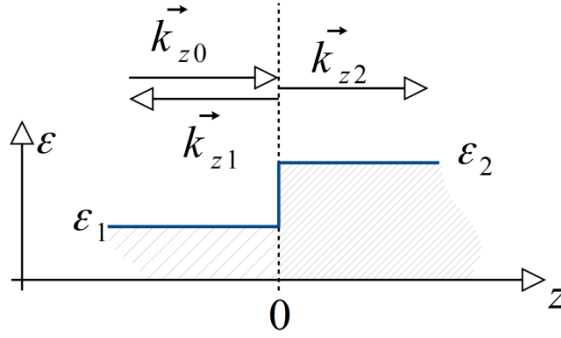


Рисунок 2.3 — Случай падения электромагнитной волны на плоскую границу раздела материалов с разными диэлектрическими постоянными.

В случае s-поляризации граничные условия требуют сохранения E_y и H_x – тангенсальных компонент поля [160], то есть проекций на плоскость границы раздела xOy . Обращаясь к свойствам электромагнитных волн, можно установить связь между H_x и E_y компонентами поля

$$\omega \mu H_x = -ck_z E_y. \quad (14)$$

Таким образом, можно сформулировать систему уравнений относительно лишь E_y компоненты. Учитывая, что для E-поляризации $E_y = E$, система уравнений, описывающих амплитуды электрического поля, принимает вид

$$\begin{cases} E_0 + E_1 = E_2, \\ -\frac{ck_{z0}}{\omega_1 \mu_1} E_0 - \frac{ck_{z1}}{\omega_1 \mu_1} E_1 = -\frac{ck_{z2}}{\omega_2 \mu_2} E_2; \end{cases} \quad \begin{cases} E_0 + E_1 = E_2, \\ \frac{k_0}{\mu_1} (E_0 - E_1) = \frac{k_2}{\mu_2} E_2; \end{cases} \quad (15)$$

Здесь E_0 и E_1 – амплитуды падающей и отраженной волн, а E_2 – амплитуда прошедшей волны. Не трудно заметить, что эта система уравнений выражает условие непрерывности поля $\vec{E}$ и скачка его производной на границе, определяемого магнитной проницаемостью материалов μ_1 и μ_2 . Математически сказанное можно записать как

$$\begin{cases} E_0(t, \vec{x})|_{z=\zeta} + E_1(t, \vec{x})|_{z=\zeta} = E_2(t, \vec{x})|_{z=\zeta}, \\ \left(\frac{1}{\mu_1} \left(\frac{\partial E_0(t, \vec{x})}{\partial z} \right) \Big|_{z=\zeta} + \frac{\partial E_1(t, \vec{x})}{\partial z} \Big|_{z=\zeta} \right) = \frac{1}{\mu_2} \frac{\partial E_2(t, \vec{x})}{\partial z} \Big|_{z=\zeta}; \end{cases} \quad (16)$$

где ζ – определенная координата границы раздела по оси Oz [A3]. Уравнения (16) переходит в (15), если положить $\zeta = 0$.

Величина магнитной проницаемости μ материалов, используемых для оптики, близка к единице [163,164], что в нашем случае означает непрерывность производной поля на границе. При условии $\mu = 1$ система уравнений (16) принимает вид

$$\begin{cases} E_0 e^{ik_{z0}\zeta} + E_1 e^{-ik_{z0}\zeta} = E_2 e^{ik_{z2}\zeta}, \\ E_0 i k_{z1} e^{ik_{z0}\zeta} - E_1 i k_{z1} e^{-ik_{z0}\zeta} = E_2 i k_{z2} e^{ik_{z2}\zeta}. \end{cases} \quad (17)$$

Систему можно переписать в матричном виде относительно амплитуд электрической компоненты поля

$$\begin{pmatrix} E_0 \\ E_1 \end{pmatrix} = \hat{T}_E \begin{pmatrix} E_2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (18)$$

$$\hat{T}_E(\zeta) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{k_{z2}}{k_{z0}}\right) \exp[i(-k_{z0} + k_{z2})\zeta] & \left(1 - \frac{k_{z2}}{k_{z0}}\right) \exp[i(-k_{z0} - k_{z2})\zeta] \\ \left(1 - \frac{k_{z2}}{k_{z0}}\right) \exp[i(k_{z0} + k_{z2})\zeta] & \left(1 + \frac{k_{z2}}{k_{z0}}\right) \exp[i(k_{z0} - k_{z2})\zeta] \end{pmatrix}.$$

Матрица $\hat{T}_E$, связывающая компоненты электрического поля, называется матрицей распространения или трансфер-матрицей [165,166]. При более детальном рассмотрении можно увидеть, что она является результатом перемножения матрицы $\hat{B}$, характеризующей границу, и матриц фаз $\hat{A}$ и $\hat{C}$ в средах 1 и 2

$$\begin{aligned} \hat{T}_E|_{z=\zeta} &= (\hat{A}\hat{B}\hat{C})|_{z=\zeta} = \\ &= \begin{pmatrix} e^{-ik_{z0}\zeta} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z0}\zeta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{k_{z0} + k_{z2}}{2k_{z0}} & \frac{k_{z0} - k_{z2}}{2k_{z0}} \\ \frac{k_{z0} - k_{z2}}{2k_{z0}} & \frac{k_{z0} + k_{z2}}{2k_{z0}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ik_{z2}\zeta} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{z2}\zeta} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (19)$$

Запишем амплитудные коэффициенты отражения r и прохождения t , характеризующие долю отраженной и прошедшей волны, через компоненты матрицы распространения

$$r = \frac{E_1}{E_0} = \frac{T_{E\ 21}}{T_{E\ 11}}, \quad t = \frac{E_2}{E_0} = \frac{1}{T_{E\ 11}}. \quad (20)$$

Экспериментально же фиксируемые коэффициенты пропускания T и отражения R показывают усредненную по времени часть потока излучения $\langle S_z \rangle$ [167], прошедшего и возвращенного от границы раздела соответственно. В общем виде величина потока может быть выражена через $\vec{E}$ и $\vec{H}$ компоненты как

$$\langle S_z \rangle = \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re}([\vec{E} \times \vec{H}^*], \vec{e}_z) = \frac{c^2}{8\pi\omega} \operatorname{Re}\left(\frac{k_z}{\mu}\right) EE^* = \frac{c^2}{8\pi\omega} \operatorname{Re}\left(\frac{k_z}{\varepsilon}\right) HH^*. \quad (21)$$

Тогда энергетические коэффициенты примут вид

$$R_E = \left|\frac{E_1}{E_0}\right|^2 = \left|\frac{T_{E\ 21}}{T_{E\ 11}}\right|^2, \quad T_E = \operatorname{Re}\left(\frac{k_{z2}}{k_{z0}}\right) \left|\frac{E_2}{E_0}\right|^2 = \operatorname{Re}\left(\frac{k_{z2}}{k_{z0}}\right) \left|\frac{1}{T_{E\ 11}}\right|^2. \quad (22)$$

В частности, из выражения (22) могут быть получены формулы Френеля [168], если в него подставить матричные элементы трансфер-матрицы (18) в явном виде.

Аналогичным образом рассматривается задача падения p -поляризованного излучения, когда вектор $\vec{H}$ полностью параллелен границе раздела xu . В этом случае трансфер-матрица принимает вид

$$\hat{T}_H(\zeta) = \begin{pmatrix} e^{-ik_{z0}\zeta} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z0}\zeta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon_2 k_{z0} + \varepsilon_1 k_{z2}}{2\varepsilon_2 k_{z0}} & \frac{\varepsilon_2 k_{z0} - \varepsilon_1 k_{z2}}{2\varepsilon_2 k_{z0}} \\ \frac{\varepsilon_2 k_{z0} - \varepsilon_1 k_{z2}}{2\varepsilon_2 k_{z0}} & \frac{\varepsilon_2 k_{z0} + \varepsilon_1 k_{z2}}{2\varepsilon_2 k_{z0}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ik_{z2}\zeta} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{z2}\zeta} \end{pmatrix},$$

$$\hat{T}_H(\zeta) = \quad (23)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{\varepsilon_1 k_{z2}}{\varepsilon_2 k_{z0}}\right) \exp[i(-k_{z1} + k_{z2})\zeta] & \left(1 - \frac{\varepsilon_1 k_{z2}}{\varepsilon_2 k_{z0}}\right) \exp[i(-k_{z1} - k_{z2})\zeta] \\ \left(1 - \frac{\varepsilon_1 k_{z2}}{\varepsilon_2 k_{z0}}\right) \exp[i(k_{z1} + k_{z2})\zeta] & \left(1 + \frac{\varepsilon_1 k_{z2}}{\varepsilon_2 k_{z0}}\right) \exp[i(k_{z1} - k_{z2})\zeta] \end{pmatrix};$$

а коэффициенты пропускания T и отражения R соответственно (21)

$$R_H = \left|\frac{H_1}{H_0}\right|^2 = \left|\frac{T_{H\ 21}}{T_{H\ 11}}\right|^2, \quad T_H = \operatorname{Re}\left(\frac{\varepsilon_1 k_{z2}}{\varepsilon_2 k_{z0}}\right) \left|\frac{H_2}{H_0}\right|^2 = \operatorname{Re}\left(\frac{\varepsilon_1 k_{z2}}{\varepsilon_2 k_{z0}}\right) \left|\frac{1}{T_{H\ 11}}\right|^2. \quad (24)$$

Для случая резонатора как частной реализации многослойного покрытия обсудим лишь случай s -поляризации излучения, так как рассуждения для случая p -поляризации аналогичны. Будем считать, что рассматриваемая задача стационарна: в любой момент времени в каждой пространственной области w (со своей диэлектрической проницаемостью ε_w) существуют две волны $\vec{E}^+$ и $\vec{E}^-$, распространяющиеся в противоположные стороны с волновыми векторами k_w и $-k_w$. Исключение составляет последняя область, в которой есть только одна убегаящая волна с волновым вектором k . Это условие выражает отсутствие в последней области стороннего источника излучения.

Взяв в качестве примера структуру из 6 материалов с разными показателями преломления (рисунок 2.4), можно для каждой границы выразить связь между амплитудами волн через матрицы распространения

$$\begin{pmatrix} E_0 \\ E_1 \end{pmatrix} = \hat{T}_{1 \leftrightarrow 2}(z_1) \begin{pmatrix} E_2^+ \\ E_2^- \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_2^+ \\ E_2^- \end{pmatrix} = \hat{T}_{2 \leftrightarrow 3}(z_2) \begin{pmatrix} E_3^+ \\ E_3^- \end{pmatrix}, \dots \begin{pmatrix} E_5^+ \\ E_5^- \end{pmatrix} = \hat{T}_{5 \leftrightarrow 6}(z_5) \begin{pmatrix} E \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (25)$$

где E_0 обозначена амплитуда падающей волны, отраженной – E_1 , выходящей – E .

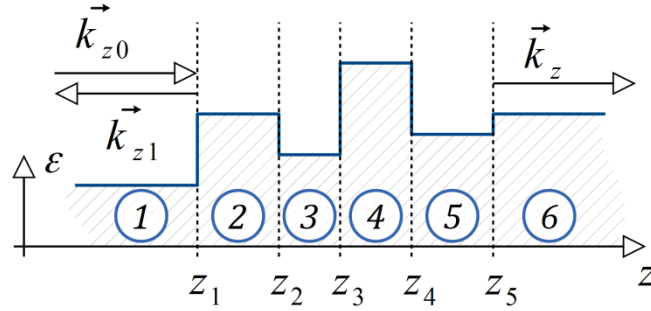


Рисунок 2.4 — Случай многослойной системы с разной диэлектрической постоянной.

Из (25) видно, что связь между амплитудами падающей E_0 и прошедшей E волнами можно выразить одной единственной матрицей $\hat{T}$, полученной в результате мультипликации (умножения) трансфер-матриц для каждой границы:

$$\begin{pmatrix} E_0 \\ E_1 \end{pmatrix} = \hat{T}_{1 \leftrightarrow 2} \hat{T}_{2 \leftrightarrow 3} \hat{T}_{3 \leftrightarrow 4} \hat{T}_{4 \leftrightarrow 5} \hat{T}_{5 \leftrightarrow 6} \begin{pmatrix} E \\ 0 \end{pmatrix} = \prod_w \hat{T}_w \begin{pmatrix} E \\ 0 \end{pmatrix} = \hat{T} \begin{pmatrix} E \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (26)$$

Таким образом, задача сводится к рассмотренной ранее, для которой были получены коэффициенты отражения R и пропускания T (формулы (19), (22-2.24)).

Учет поляризации излучения производится путем введения угла наклона плоскости поляризации падающей волны β по отношению к плоскости падения излучения. Полное выражение для коэффициентов отражения и пропускания записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned} R(\lambda) &= R_H(\lambda) \cos^2 \beta + R_E(\lambda) \sin^2 \beta, \\ T(\lambda) &= T_H(\lambda) \cos^2 \beta + T_E(\lambda) \sin^2 \beta. \end{aligned} \quad (27)$$

Выражение (8) упрощается, если падающее излучение не поляризовано (случай естественного света):

$$R = \frac{1}{2}(R_H + R_E), \quad T = \frac{1}{2}(T_H + T_E). \quad (28)$$

Отметим, что здесь был рассмотрен случай падения волны с одним определенным волновым вектором $\vec{k}$. Чтобы получить спектр, необходимо

рассмотреть целый набор волновых векторов $\vec{k}$, соответствующих интересующему диапазону длин волн.

Раскрыв процедуру расчета спектральных характеристик резонаторов с точки зрения физики, укажем на ее конкретную реализацию с точки зрения вычислительной математики.

Входными данными алгоритма являются массив расчетных длин волн $\Lambda = \{\lambda_i \mid i = 1.. \text{кол. шагов}\}$, геометрические координаты границ $Z = \{z_j \mid j = 1.. \text{кол. границ}\}$ и показатели преломления фрагментов $N = (n_{ij}[\lambda_i])_{(\text{кол. шагов}), (\text{кол. границ} + 1)}^{i,j}$, для расчетных длин волн Λ всех материалов (число сред на единицу больше числа границ).

Проиллюстрировать работу алгоритма можно рисунком 2.5. Алгоритм в общем случае представляет собой два вложенных цикла. Внешний цикл организован путем перебора всех длин волн λ_i , а внутренний – организован по всем границам структуры z_j .

На каждом j -том шаге производится вычисление матрицы распространения $\hat{T}_{j \leftrightarrow (j+1)}(\lambda_i)$ для j границы материалов n_j и n_{j+1} . На выходе внутреннего цикла имеется матрица распространения всей структуры $\hat{T}(\lambda_i)$ для длины волны λ_i . Из нее потом и определяется коэффициент отражения $R(\lambda_i)$. Выполнив данную операцию для всех длин волн, внешний цикл завершается. Программа возвращает массив коэффициентов отражения $R = \{R(\lambda_i) \mid \lambda_i \in \Lambda\}$ в расчетном диапазоне длин волн.

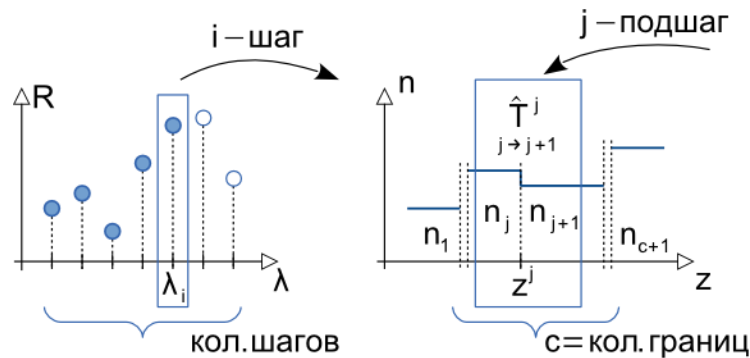


Рисунок 2.5 — Иллюстрация алгоритма вычисления коэффициентов отражения.

Заметим, что приведенный алгоритм не учитывает поляризацию β и угол падения излучения θ . Они опущены для простоты и наглядности восприятия

алгоритма. Программно учет этих параметров производится на каждом шаге внешнего цикла (по λ_i), где формируется массив волновых векторов K^i , необходимый для расчета матрицы распространения: выражения (13) и (23).

2.1.2 Аналитические подходы к проектированию вертикальных резонаторов

В общем случае задача синтеза заключается в определении структуры (числа и комбинаций слоев, их оптических параметров). При этом обеспечивается получение требуемой спектральной характеристики с заданной точностью при ряде ограничений, накладываемых на значения показателей преломления и толщин слоев. Решение задачи синтеза сопряжено со значительными трудностями, характерными для обратных задач. Задачу синтеза не удастся сформулировать с помощью матричных уравнений, как это сделано для прямой задачи. Этим объясняется существование большого числа различных методов конструирования, ориентированных главным образом на решение частных задач.

Большую группу близких по характеру подходов, направленных на упрощение синтеза многослойной системы, образуют методы, основанные на применении аппроксимации спектральных характеристик покрытия. Однако при конструировании конкретных покрытий не всегда удастся учесть ограничения на дисперсию оптических постоянных реальных слоев, в результате чего рассчитанные конструкции часто оказываются сложными для практической реализации.

Для расчета часто используют приближенный метод, основанный на разложении в ряд Тейлора коэффициента отражения или пропускания по показателям преломления n_i и координатам границ ζ_j [164]. Рассмотрим более детально данный метод на примере коэффициента пропускания T .

Если считать, что для системы возможен ограниченный (заданный) набор используемых материалов, то существует конечное число возможных показателей преломления. В этом случае остается возможность варьировать координату границы ζ_j :

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial \zeta_j} \Delta \zeta_j = \alpha_j \Delta \zeta_j. \quad (29)$$

Вспоминая (см. (22), (24)) связь коэффициента пропускания T и компонентов матрицы пропускания $\hat{T}$

$$T = Re \left(\frac{k_{z2}}{k_{z1}} \right) \left| \frac{1}{\hat{T}_{11}} \right|^2, \quad (30)$$

можно записать в явном виде компоненту матрицы α_j – производную коэффициента пропускания T по ζ_j

$$\alpha_j = \frac{\partial T}{\partial \zeta_j} = Re \left(\frac{k_{z2}}{k_{z1}} \right) (-2) \left| \frac{1}{\hat{T}_{11}} \right|^3 \frac{\partial \hat{T}_{11}}{\partial \zeta_j}. \quad (31)$$

Производная $\partial \hat{T} / \partial \zeta_j$ по координате границы j вычисляется путем введения дополнительных множителей – диагональных матриц, составленных из волновых векторов для материалов j и $(j + 1)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{T}}{\partial \zeta_j} &= \hat{T}_{1 \leftrightarrow 2} \dots \hat{T}_{(j-1) \leftrightarrow j} \times \\ &\times \left[\begin{pmatrix} -ik_{z,j} & 0 \\ 0 & ik_{z,j} \end{pmatrix} \hat{T}_{j \leftrightarrow (j+1)} \begin{pmatrix} ik_{z,j+1} & 0 \\ 0 & -ik_{z,j+1} \end{pmatrix} \right] \hat{T}_{(j+1) \leftrightarrow (j+2)} \dots \hat{T}_{u \leftrightarrow (u+1)}. \end{aligned} \quad (32)$$

Такой способ вычисления производной следует из результатов дифференцирования множителя $\hat{T}_{j \leftrightarrow (j+1)}$ – трансфер-матрицы для j границы

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \hat{T}_{j \leftrightarrow (j+1)} &= \\ &= \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \left[\begin{pmatrix} e^{-ik_{z,j}\zeta_j} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}\zeta_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{k_{z1} + k_{z2}}{2k_{z1}} & \frac{k_{z1} - k_{z2}}{2k_{z1}} \\ \frac{k_{z1} - k_{z2}}{2k_{z1}} & \frac{k_{z1} + k_{z2}}{2k_{z1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-ik_{z,j+1}\zeta_j} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j+1}\zeta_j} \end{pmatrix} \right] \\ &= \begin{pmatrix} -ik_{z,j} & 0 \\ 0 & ik_{z,j} \end{pmatrix} \hat{T}_{j \leftrightarrow (j+1)} \begin{pmatrix} ik_{z,j+1} & 0 \\ 0 & -ik_{z,j+1} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (33)$$

Оптимизация формулы покрытия всегда выполняется для определенного диапазона длин волн. Для этого интересующий диапазон дискретизируется множеством $\{\lambda_m\}$, выражение (29) модифицируется следующим образом

$$\Delta T_m = \frac{\partial T(\lambda_m)}{\partial \zeta_j} \Delta \zeta_j = \alpha_{jm} \Delta \zeta_j. \quad (34)$$

Можно сразу записать решение данной системы уравнений относительно приращения координат границ $\Delta \zeta_j$

$$\Delta Z = A^{-1} \Delta T, \quad (35)$$

где A – матрица размером $d \times c$, элементами которой являются частные производные α_{jm} , d и c – длины векторов длин волн $\{\lambda_m\}$ и координат границ материалов $\{\zeta_j\}$ соответственно.

У такого элегантного решения есть ограничение, а именно в таком виде оно возможно лишь для случая, когда матрица A квадратна. В более общем случае необходимо применять метод наименьших квадратов, смысл которого заключается в минимизации квадрата нормы невязки $\|A\Delta Z - \Delta T\|^2$ или нормализации системы линейных уравнений в зависимости от размерности векторов.

Все вышесказанное справедливо лишь для малых значений $\Delta\zeta$, причем условие сходимости требует, чтобы нулевое приближение было выбрано из достаточно малой окрестности минимума целевой функции. Поэтому существенно улучшить характеристику покрытия трудно, и успех зависит от выбора исходной конструкции покрытия.

На сегодняшний момент известно много базовых моделей как отдельных зеркал, так и резонаторов в целом, рассчитанных в общем виде для определенного диапазона длин волн.

Если говорить о зеркалах, то, как правило, зеркала состоят из четвертьволновых ($\lambda_0/4$) чередующихся пленок с высоким (n_B) и низким (n_H) показателями преломления (рисунок 2.6). Максимальный коэффициент отражения R такой многослойной системы зависит от разницы величин показателей преломления смежных слоев, а также от их общего числа, и может превышать значения в 99.5 %, в то время как коэффициент поглощения в таких системах пренебрежимо мал.

$$R_{max} = \left[\frac{1 - \frac{n_{\Pi}}{n_0} \left(\frac{n_B}{n_H} \right)^{2p}}{1 + \frac{n_{\Pi}}{n_0} \left(\frac{n_B}{n_H} \right)^{2p}} \right]^2, \quad (36)$$

где n_{Π} и n_0 – показатели преломления подложки и внешней среды (воздуха), p – число периодов (в качестве примера см. рис. 14). Ширина рабочего диапазона периодической системы λ_1/λ_2 монотонно увеличивается с ростом величины отношения n_B/n_H

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1}{\pi} \arcsin \frac{n_B - n_H}{n_B + n_H}. \quad (37)$$

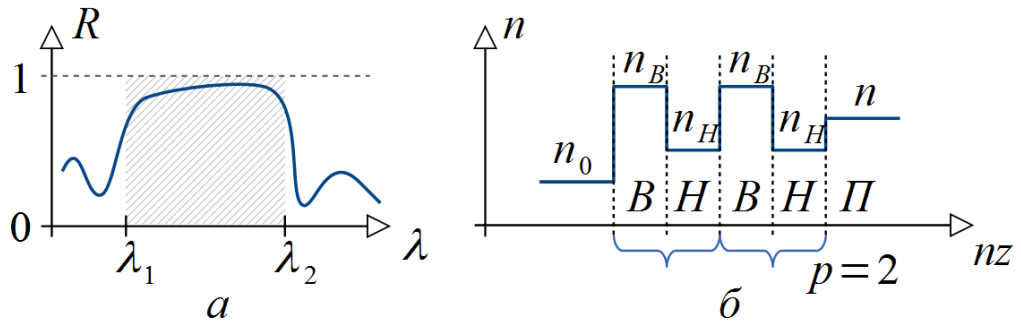


Рисунок 2.6 — Спектры модели интерференционного зеркального покрытия.

Резонаторы, с точки зрения многослойных покрытий, эквивалентны узкополосным фильтрам. Конструкция резонатора состоит из двух зеркал, между которыми находится слой активной среды. В случае применения диэлектрических зеркал оптическая толщина $n_s d_s$ разделительного слоя (показана штриховкой на рисунке 2.7, а) связана с оптической толщиной слоев nd зеркал (показаны фигурными скобками) соотношением

$$n_s d_s = (2p) nd, \quad p \in \mathbb{Z}, \quad (38)$$

а резонансная длина волны ((1) и рисунок 2.7, б) составляет

$$\lambda_{res} = \frac{\lambda}{p} = 2 \frac{nd}{p}. \quad (39)$$

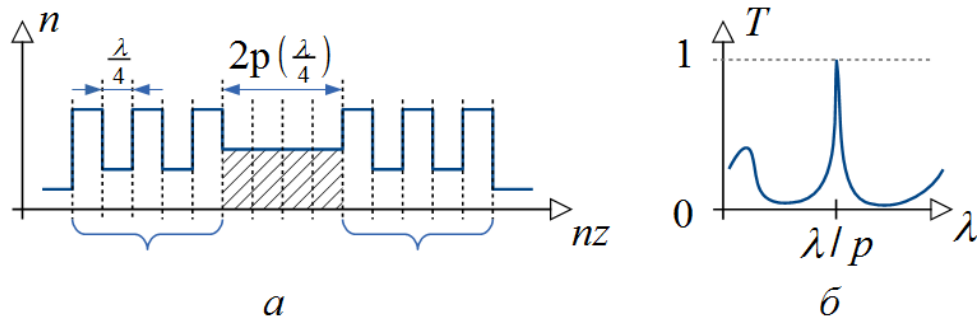


Рисунок 2.7 — Модель конструкции резонатора и характерный спектр его пропускания; штриховкой обозначен разделительный слой, зеркала показаны фигурными скобками.

На положение λ_{res} и добротность резонаторов большое влияние оказывают ошибки в формируемых толщинах слоев покрытия. Поскольку структура состоит из довольно большого числа слоев, то к способу контроля их толщин в процессе нанесения должны предъявляться высокие требования.

2.2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ

2.2.1 Общие подходы к получению

Получение структур осуществлялось на комбинированной вакуумной установке 2G11G2-ElBeam-OQ-03 (Torr Int), оснащенной системой безмасляной откачки. Для контроля толщины пленок и структур использовалась система кварцевого контроля SQM-160. Давление остаточной атмосферы перед напылением не превышало $2 \cdot 10^{-6}$ Тор.

Структуры были осаждены на подложки кремния и германия методом физического осаждения испарением в вакууме. В качестве подложек использовались пластины германия ($\rho = 50 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и кремния марки КЭФ-4.5 ориентации (100) и КДБ-12 ориентации (100), обработанные по стандартной методике для эпитаксиального наращивания.

Испаряемыми материалами для получения пленок и слоев структуры служили: монокристаллический германий марки ГЭС-1, для пленок GeO_x – монооксид германия GeO (II) марки ХЧ, слоев SiO_x – гранулированный монооксид кремния SiO (II) марки ХЧ, для пленок Al_2O_3 – поликристаллической корунд марки ВК-100-1, для пленок SiO_2 – плавленый кварц марки С5-1, для пленок ZrO_2 – холоднопрессованные таблетки из мелкодисперсного порошка ZrO_2 марки Ч, и для пленок HfO_2 – холоднопрессованные таблетки из мелкодисперсного порошка ZrO_2 марки Ч.

Операция отжига проводилась в горизонтальной трубчатой печи в общем случае при температурах до 1100°C , температура кварцевой камеры которой определялась с помощью платина–платинородиевой термопары с точностью 25°C . Отсчет времени отжига начинался с момента помещения образцов в разогретую печь и оканчивался этапом извлечения образцов, при этом в течение ~ 15 мин после извлечения проводилась термализация камеры с образцами, в которой поддерживалась атмосфера, идентичная таковой при отжиге.

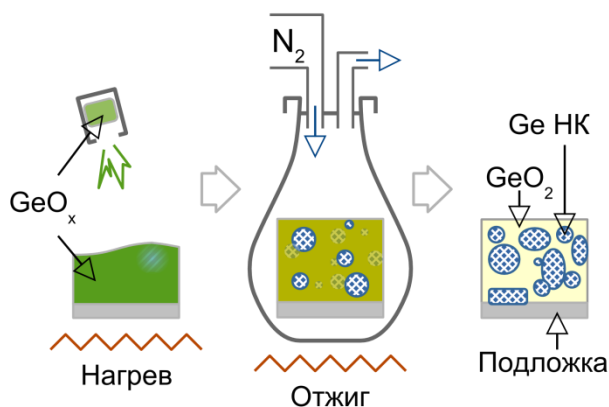
2.2.2 Формирование НК Ge в толстых пленках GeO_x

В работе были получены отдельные однородные пленки GeO_x суммарной толщиной 390 нм. Осаждение структур производилось при семи различных температурах подложки в диапазоне $35\text{--}590^\circ\text{C}$ с шагом $\sim 100^\circ\text{C}$ (см. таблицу 4).

Таблица 4 — Описание условий получения пленок GeO_x .

Состав пленки	Температура подложки при осаждении, °C						
GeO_x	30 ± 10	130	220	300	410	510	550

После осаждения образцы были разделены на отдельные чипы, которые отдельно отжигались в атмосфере азота при температурах 400, 500 и 600 °C. Время отжига составляло 30 минут. Схематически процесс представлен на рисунке 2.8.

Рисунок 2.8 — Принцип получения и последующей модификации отжигом пленок GeO_x .

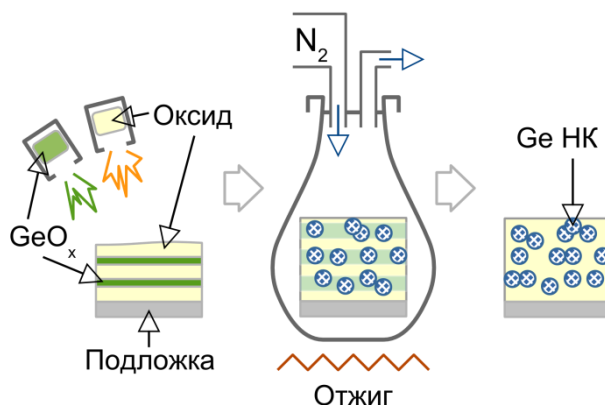
2.2.3 Многослойные нанопериодические структуры GeO_x /Оксид

Для получения многослойных нанопериодических систем GeO_x /Оксид применялся подход поочередного испарения материалов из отдельных источников (рисунок 2.9). Первым на подложку, разогретую до 130 °C, наносился слой оксида германия, затем слой барьерного оксида (SiO_2 , Al_2O_3 или HfO_2), следующим оксид германия и т.д., покровным был слой барьерного оксида. Детально параметры структур представлены в таблице 5.

Разделенные на чипы образцы отжигались в атмосфере азота при температуре 500–800 °C (с шагом 100 °C). Время отжига многослойных структур составляло 30 мин.

Таблица 5 — Описание образцов типа $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$ до разрезания на чипы.

Состав бислоя	Толщина слоев, нм ; Число слоев					
	GeO_x					бар. оксид
$\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$	$20 \pm 1 ; 5$	10 ; 9	6 ; 9	3 ; 9	2 ; 9	8 ; $n_{\text{GeO}}^1 + 1$
$\text{GeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	20 ; 7	10 ; 9	6 ; 9	3 ; 9	2 ; 9	8 ; $n_{\text{GeO}} + 1$
$\text{GeO}_x/\text{HfO}_2$	20 ; 7	10 ; 9	6 ; 9	-	-	8 ; $n_{\text{GeO}} + 1$

Рисунок 2.9 — Схема получения и последующей модификации отжигом многослойных нанопериодических структур $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$, где Оксид – это SiO_2 , Al_2O_3 или HfO_2 .

2.2.4 Многослойные нанопериодические структуры $\text{Ge}/\text{Оксид}$

По аналогии со структурами $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$ были получены структуры $\text{Ge}/\text{Оксид}$, отличающиеся температурой подложки при осаждении (см. таблицу 6) [A4]. В данном случае структуры были получены при температуре подложки 200°C .

Часть образцов $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$, а именно толщинами слоев $2\text{ нм} \setminus 5\text{ нм}$, были подвергнуты облучению ионами кислорода O^+ энергией 20 кэВ при трех дозах $1 \cdot 10^{16}$, $6 \cdot 10^{16}$ и $10 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$. Имплантация была выполнена на установке ИЛУ-3 при комнатной температуре. Численный расчет пробегов ионов кислорода выполнялся при помощи программного продукта SRIM-2013 [169].

Все образцы были разрезаны на чипы. Структуры из первой группы отжигались в атмосфере азота при температуре $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ (с шагом 100°C). Время процесса составляло 60 мин.

¹ Под $n_{\text{GeO}} + 1$ подразумевается число слоев большее на единицу, чем для слоев из GeO_x .

Таблица 6 — Описание образцов типа Ge/Оксид до разрезания на чипы.

Состав бислоя	Толщина слоев для бислоя Ge/Оксид, нм\нм ; Число слоев			
Ge/SiO ₂	7 ± 1 \ 4 ; 19	4 \ 4 ; 19	2 \ 4 ; 19	2 \ 3 ; 21
Ge/Al ₂ O ₃	6 \ 5 ; 19	3 \ 5 ; 19	2 \ 5 ; 19	2 \ 4 ; 21
Ge/HfO ₂	12 \ 4 ; 17	6 \ 4 ; 17	3 \ 4 ; 17	3 \ 3 ; 21

Схематически, в обобщенном виде, процесс получения и модификации структур типа Ge/Оксид представлен на рисунке 2.10.

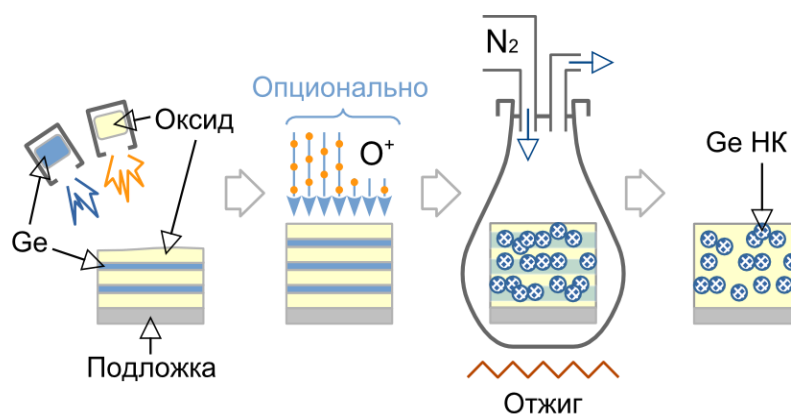


Рисунок 2.10 — Схема получения и последующей модификации имплантацией O⁺ и отжигом многослойных нанопериодических структур Ge/Оксид, где Оксид – это SiO₂, Al₂O₃ или HfO₂.

2.2.5 Вертикальные резонаторы с активным слоем, содержащим нанокристаллы

В работе были выполнены и исследованы вертикальные резонаторные структуры, представляющие собой активный слой композита, содержащий нанокристаллы кремния и германия и расположенный между двумя интерференционными брэгговскими резонаторами. Основные характеристики резонаторных структур приведены в таблице 7, в то время как типовая конструкция на примере композита с НК Ge представлена на рисунке 2.11 [A5,A6].

Зеркала были осаждены на кремниевые подложки поочередным испарением соответствующих пленкообразующих материалов в вакууме методом электронно-лучевого испарения на модифицированной установке ВУ1-А, оснащенной стандартной системой фотометрического контроля толщины Солар ТИИ.

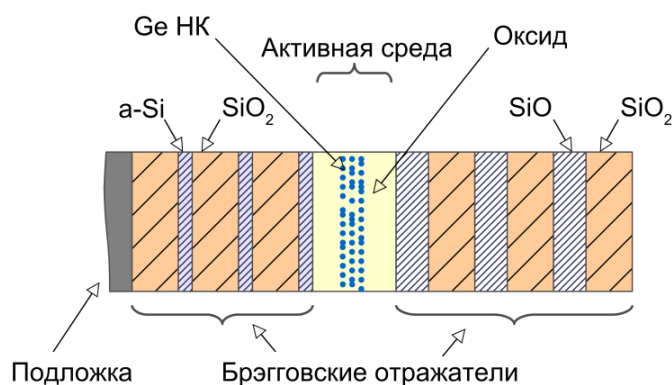


Рисунок 2.11 — Типичная конструкция резонатора, содержащего нанокристаллы Ge.

Первым формировался нижний распределенный брэгговский отражатель из нескольких пар слоев $a\text{-Si}$ и $a\text{-SiO}_2$, предназначенный для отражения не менее 95% излучения, испускаемого нанокристаллами.

Верхнее зеркало было сделано спектрально селективным – таким, чтобы легко пропускать возбуждающее излучение и в то же время быть полупрозрачным в диапазоне люминесценции НК. Для этого зеркала использовалась пара материалов SiO_{x-1} и SiO_2 . Необходимо отметить трудоемкость получения внешнего зеркала, обусловленную рядом факторов: устойчивость к внешним факторам, высокая адгезия к материалу активной среды резонатора, материал зеркал не должен содержать поглощающих или излучающих центров в рабочем диапазоне. Для получения оптимального покрытия производились дополнительные исследования, не отраженные в тексте данной работы.

Таблица 7 — Описание резонаторных структур.

Активный слой			Расчет. резонанс, нм	Брэгговский отражатель			
Состав	Толщина, нм\нм	Кол-во слоев		внутренний		покровный	
$\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$	$4 \pm 1 \setminus 4$	56	730	Si/SiO_2	4	$\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$	7
$\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$	$9 \setminus 4$	23					
$\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	$8 \setminus 3$	19					
$\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$			1030				
$\text{GeO}_x/\text{HfO}_2$	$3 \setminus 8$	19					
$\text{GeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$							

Для получения активной среды микрорезонатора, содержащего Si (или Ge) нанокристаллы, многослойные нанопериодические структуры, представляющие

собой 3-4 нм слои SiO_x (или GeO_x), разделенные 4–8-нанометровыми слоями оксида (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 или HfO_2), были отожжены в атмосфере азота в течение двух часов при температуре 1100 °С для Si-структуры (как это более детально описано в [A5,A7,A8]) и в течение одного часа при 500 °С для Ge-структур. С целью формирования активной среды с определенной толщиной до многослойной структуры и после создавались два утолщающих слоя из материала барьерного оксида. Схематически процесс формирования резонаторных структур показан на рисунке 2.12.

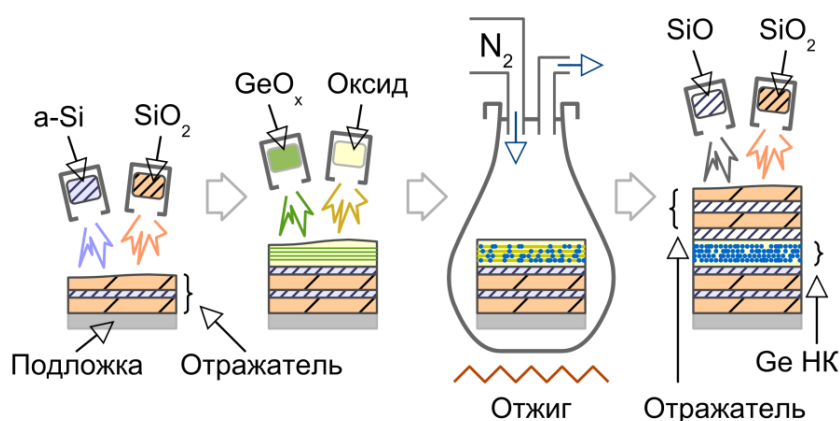


Рисунок 2.12 — Схематическое изображение получения резонаторных структур с активным слоем диэлектрика, содержащим нанокристаллы Ge в частности.

2.3 ПРИБОРНЫЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

2.3.1 Методика получения снимков электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения

Микроструктура образцов была исследована на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ВРПЭМ) JEM-2100F. Характерные исследуемые площади составляли 50×50 нм. Для препарирования образцов использовалась модифицированная методика Gatan [A7].

2.3.2 Методика измерения комбинационного рассеяния света

Измерение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в диапазоне $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ проводилось с помощью сканирующего конфокального спектрометра зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra (NT MDT) с использованием твердотельного лазера с длиной волны 474 нм и мощностью несфокусированного луча ~ 1 мВт.

2.3.3 Методика измерения спектров ИК-поглощения света

Спектры Фурье ИК-пропускания снимались при комнатной температуре на спектрометре Varian 4100 Excalibur со спектральным разрешением 2 см^{-1} по методике многократного накопления сигнала в диапазоне $400\text{--}1400\text{ см}^{-1}$.

2.3.4 Методика измерения спектров отражения

Спектры оптического отражения в диапазоне длин волн $180\text{--}1800\text{ нм}$ измерялись при комнатной температуре на автоматизированных спектрофотометрах Varian Cary 5000i и BRUKER IFS 125 HR.

2.3.5 Методики измерения фотолюминесценции

Для измерения спектров люминесценции использовались три приборные установки. В первом случае спектры измерялись при комнатной температуре в диапазоне длин волн $580\text{--}1100\text{ нм}$ на установке Nanometrics RPM PL Wafer Mapping System. Накачка осуществлялась Nd:YAG лазером мощностью 29.5 мВт на длине волны $\lambda = 532\text{ нм}$. Для детектирования ФЛ-сигнала использовалась матрица CCD512-TE с фильтром 570LP.

Конструкция второй установки позволяла использовать несколько источников возбуждающего излучения: импульсный азотный лазер ИЛГИ–503 ($\lambda = 337\text{ нм}$) с периодом повторения импульсов 26 Гц и длительностью импульсов 10 нс , непрерывный аргоновый лазер ($\lambda = 488\text{ нм}$), и импульсный Nd:YAG лазер с (23 Гц , 10 нс). Оптическая схема включала длиннофокусную линзу, фокусирующую лазерный пучок на образце, конденсор, собирающий излучение на входной щели монохроматора SP-150 (Acton Research Corporation), и фотоумножители R928 (Hamamatsu) (диапазон измерений $350\text{--}900\text{ нм}$) и ФЭУ-62 ($650\text{--}900\text{ нм}$). Перед входной щелью монохроматора применялся фильтр БС-8 или КС-13.

На данной установке также выполнялось определение диаграммы направленности люминесцентного излучения. Оно производилось путем измерения спектра ФЛ в разных апертурных углах. Вариация апертурного угла в пределах $\sim 15^\circ$ производилась путем ступенчатого изменения окна ирисовой диафрагмы, расположенной между образцом и щелью монохроматора. Для проведения этих измерений сигнал ФЛ детектировался фотоумножителем ФЭУ-62 при

использовании решеточного монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems), накачка осуществлялась Nd:YAG импульсным лазером.

Изучение кинетики ФЛ с наносекундным временным разрешением проводили с использованием генератора MOPO-SL Spectra-Physics в оптическом диапазоне 0.44–2.5 мкм (5 нс, 10 Гц). Детектирование сигнала осуществлялось ФЭУ (170–830 нм) при совместном использовании монохроматора spectrometer Acton 2300.

2.4 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

2.4.1 Особенности микроскопических снимков композитов с нанокристаллами

Здесь представлено описание основных принципов обработки ВРПЭМ изображений композитов с нанокристаллами. Описываемый метод основан на Фурье преобразовании оцифрованных изображений (рисунок 2.13, *а*). Нами было использовано радиально центрированное [170] дискретное преобразование Фурье, при котором низкие частоты расположены в центре изображения, а высокие частоты – на границе. В этом случае Фурье изображение похоже на карту-дифрактограмму от поликристалла или текстуры [126], которая выглядит как серия упорядоченных острых всплесков интенсивности от кристаллических областей (рефлексы, пятна) на фоне низкого контраста широкого аморфного гало (рисунок 2.13, *б*). Для преобразования сознательно не использовалось быстрое преобразование Фурье, поскольку этот подход вводит дополнительные искажения – изображение сжимается с потерями или обрезается.

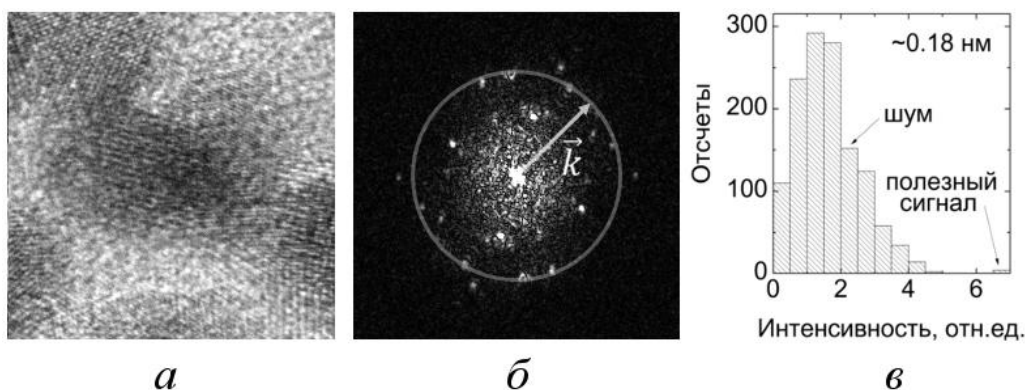


Рисунок 2.13 — Реализация обработки фильтра Винера: ВР-ПЭМ изображение (*а*), центрированное дискретное преобразование Фурье ПЭМ-изображения с кольцевым фильтром (*б*), статистика интенсивности вдоль контура (*в*).

Предварительная обработка ВРПЭМ изображений включает использование фильтра Винера [134,171], что позволяет отделить полезный сигнал от фонового шума, когда известно о его характеристиках заранее. С точки зрения вычислительной математики, используемый метод называется параметрическим методом математического правдоподобия. Согласно свойствам дифракционной картины, шумовой сигнал от аморфной матрицы (выглядит как гало) считается вырожденным в радиальном направлении вектора пространственной частоты [135]. Это означает, что интенсивность шумового сигнала должна быть постоянной вдоль окружности контура $|\vec{k}| = const$ (рисунок 2.13, б). На практике наблюдается случайное отклонение интенсивности вдоль контура и, следовательно, она должна быть описана логнормальной гауссовой статистикой (рисунок 2.13, в) [136]. Согласно законам математической статистики, большая часть изображения заполнена незначащей информацией – шумом, – в то время как сигнал, который не описывается этой статистикой, соответствует полезному сигналу. Именно выбросы используются для реализации фильтра Винера (рисунок 2.13, в).

Важно учитывать проблему выбора квантиля распределения. Если на изображении присутствуют два типа нанокристаллов, отличающихся контрастом, к примеру Z-контрастом [126] (чем тяжелее атом, тем сильнее он рассеивает электроны), то в таком случае определение того, что является выбросом из нормальной статистики затруднительно и может быть чревато потерей ценной информации о слабоконтрастных кристаллических фрагментах изображения.

Такой подход к фильтрации сталкивается по крайней мере с двумя проблемами. Первая из них связана с дефокусировкой электронного пучка в микроскопе [126], что делает невозможным использование контура для набора статистики в виде окружности. Кривая постоянной интенсивности на изображении в обратном пространстве может быть в форме эллипса или гиперболы (рисунок 2.14, а). Как результат, перед тем как появится возможность использования Винеровского фильтра, изображение должно быть перенормировано с учетом углового направления, что равносильно использованию контура уровня постоянного шума в виде эллипса. Очевидно, что в прямом пространстве такое выравнивание интенсивности приводит к небольшому изменению контраста исходного изображения, без существенных искажений.

Во-вторых, не для всего изображения представляется возможность выбрать кривую постоянного уровня шума в виде замкнутой окружности из-за того факта, что оцифрованное ВРПЭМ изображение квадратное. Это означает, что нет способа сделать замкнутый контур для значений волнового вектора $|\vec{k}|$ больше, чем 2 (см. рисунок 2.14, б), здесь для простоты предполагается, что длина стороны квадрата изображения в прямом пространстве положена равной единицы.

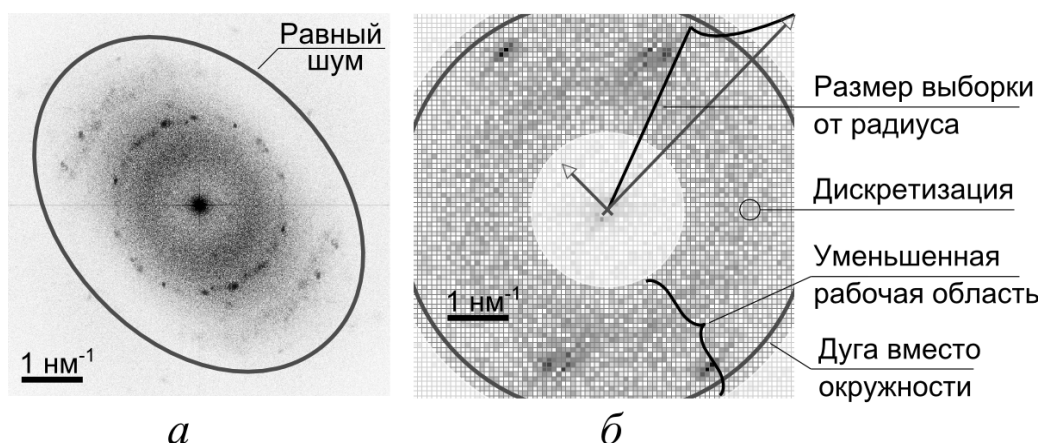


Рисунок 2.14 — Изображение в обратном пространстве: кривая постоянного уровня шума является не окружностью (в данном случае эллиптической) (а), и иллюстрирующее особенности цифровой обработки изображений (б).

Вместо окружности может быть выбрано четыре дуги одинакового радиуса. Их общая длина меньше, чем длина окружности в $\left(\frac{2}{\pi}\right) \arccos\left(\frac{2}{k^2} \sqrt{k^2 - 1}\right)$ раз. Снижение длины контура приводит к уменьшению точности расчетов, так как уменьшается объем выборки. Тем не менее, рост ошибок не влияет на результат обработки, т.к. полезная информация редко располагается в углах изображения, для которых необходимо использовать дуги.

2.4.2 Процедура визуализации нанокристаллов

Понимая, как устроено ВРПЭМ изображение композита, можно применить к нему группу методов для классификации и визуализации нанокристаллов, содержащихся на изображении исследуемого образца.

Предварительно на основе избавленного от шума изображения, как было представлено выше, производится процедура кластеризации полученных рефлексов – выделение близлежащих всплесков интенсивности в одну группу. Алгоритм кластеризации является одной из реализаций метода поиска аномалий

плотности, известный в англоязычной литературе как DBScan [172,173]. На основе полученных групп формируется маска, где каждому кластеру соответствует своя область прозрачности в виде круга. Именно такая маска является основой для метода геометрической фазы (рисунок 2.15, *а*). Преимущество метода анализа аномалий плотности заключается в том, что эта процедура выполняется автоматизировано и позволяет получить список всех пространственных частот и, следовательно, – межплоскостных расстояний, наблюдаемых на изображении. Напомним, что пространственная частота – обратная величина к межплоскостному расстоянию.

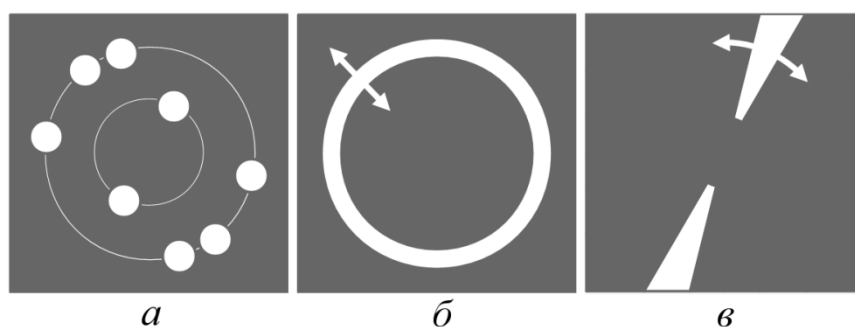


Рисунок 2.15 — Маски Фурье-изображений: маска геометрической фазы (соответствует положению рефлексов) (*а*), кольцевая (*б*) и секторная маски (*в*).

На основе заранее выдвинутых предположений формируется список межплоскостных расстояний [174], соответствующих определенным веществам. Из такого списка формируется дополнительная маска в виде коаксиальных колец (рисунок 2.15, *б*). Ширина колец устанавливается из характерного размера кластера, установленного предыдущим способом.

Для визуализации необходимо формировать целый набор масок. Тогда всю процедуру визуализации (рисунок 2.16) можно представить следующим образом: каждый результат операции применения маски геометрической фазы и маски в виде кольца (рисунок 2.16, *в*) над исходным Фурье-изображением (рисунок 2.16, *б*) отражается из обратного пространства в прямое и окрашивается согласно легенде (рисунок 2.16, *г*). Результатом является суперпозиция всех полученных цветных слоев. С физической точки зрения – черный цвет на рисунках 2.16, *г* символизирует их прозрачность, тогда как остальные соответствуют кристаллическим областям с определенными межплоскостными расстояниями.

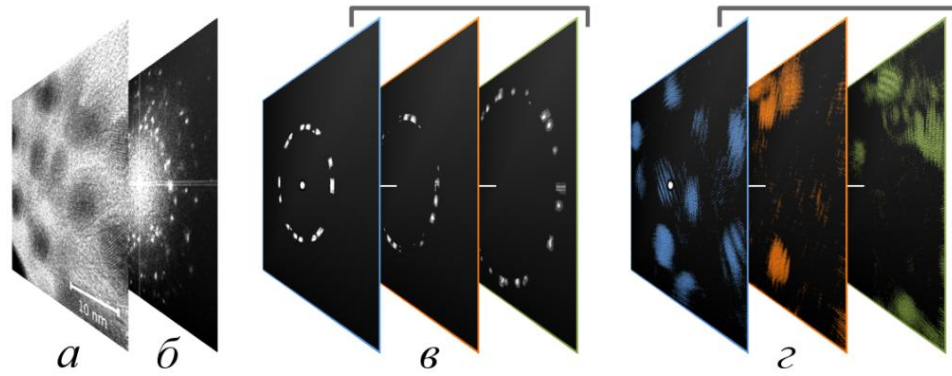


Рисунок 2.16 — Кольцевая фильтрация: ВРПЭМ изображение (а), ФП-изображение (б), набор отфильтрованных ФП-изображений (в) и отделенных цветовых слоев (г).

Информацию о пространственной ориентации частиц относительно друг друга можно получить, используя третий вид маски – секторной, – как это предлагалось в [136,138]. В этом случае маска представляет собой пару секторов, выходящих из центра изображения и исключающих область в окрестности $\vec{k} = 0$ (рисунок 2.15, в). Наложение такой маски на кольцевую маску делает возможным определение угловой ориентации фрагментов кристаллов с указанными межплоскостными расстояниями. Необходимость использования в данном случае кольцевого фильтра мотивирована тем, что на изображении могут присутствовать разные нанокристаллы [99,126,175].

Используя формальный подход, можно сказать, что операция наложения маски на Фурье-изображение в обратном пространстве – это операция произведения, что эквивалентно свертке в прямом пространстве [170]. Это означает, что использование маски приводит к размытию изображения [176], причем чем меньше характерная ширина элементов фильтра, тем сильнее эффект искажения. В прямом пространстве для фильтра в виде кольца сказанное выше может быть записано в виде (40), если заметить, что в радиальном направлении маска представляет собой функцию типа $rect(uk)$.

$$\sin\left(\frac{x}{u}\right) / \left(\frac{x}{u}\right) \quad (40)$$

Для формирования конечного изображения перед операциями придания цвета и наложения изображений использовалась оригинальная процедура выравнивания контраста получившихся слоев изображения. Такая необходимость повышения контраста изображений была указана в работе [136], однако вопрос остался нерешенным. Эта проблема становится очевидной для композита, в

котором содержатся разные кристаллические нановключения. Один тип нанокристаллов может иметь относительно низкую контрастность по сравнению с другими в силу множества факторов: состав, глубина залегания в материале. И для идентификации наибольшее количество нанокристаллов на фоне шума, была разработана и апробирована процедура выравнивания средней интенсивности изображений слоев на каждом шаге. Было эмпирически установлено, что изображение является наиболее контрастным в случае, когда отношение среднего значения интенсивности к максимальному близко к 0.3.

Одной из необычных сложностей применения процедуры фильтрации и цветового маркирования является вырожденное смешивание цветов [177] – ситуация, когда цвет области, полученной в результате наложения двух областей разного цвета, совпадает с третьим цветом, также используемым для маркировки областей. Например, для обозначения межплоскостных расстояний используется три разных цвета: зеленый, синий и желтый. Перекрытие синей и желтой областей будет выглядеть зеленым и может быть неправильно интерпретировано. В качестве оригинального решения мы предлагаем использовать «неравномерную» цветовую шкалу [A10].

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

3.1 МНОГОСЛОЙНЫЕ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ GeO_x /ОКСИД

3.1.1 Влияние температуры осаждения на свойства композитных пленок GeO_x

Данный раздел посвящен анализу свойств пленок GeO_x толщиной порядка микрометра. Как было указано в главе 2, была сформирована серия пленок путем испарения монооксида германия, отличающихся температурой получения. Основная цель данного исследования заключалась в установлении стехиометрии осаждаемого материала. Напомним, что германий с кислородом образует два устойчивых при комнатной температуре оксида GeO (II) и GeO_2 (IV) [7].

На рисунке 3.1, *а* приведены КРС спектры пленки от температуры подложки. Видно, что форма спектров пленок GeO_x слабо зависит от температуры подложки – во всех случаях наблюдается широкий пик рассеяния, максимум которого находится при 275 см^{-1} . Учитывая тот факт, что фаза аморфного германия на КРС спектрах представлена в виде гауссообразного пика с максимумом при 260 см^{-1} [91,93,105], естественно предположить, что смещение пика в коротковолновую область вызвано наличием в составе композита малых НК Ge. Их размер можно оценить из положения полосы, полученной путем вычитания из общего спектра фракции для *a*-Ge [55,91], как это показано на рисунке 3.1, *б*. Оценка размера, выполненная по положению и уширению КРС полосы, дает величину менее 2 нм (рисунок 1.6).

Здесь можно сделать вывод, что осаждаемый при данных условиях GeO_x представляет собой композит из фаз аморфного и кристаллического германия в матрице его оксида. Говоря о суммарной рассеянной интенсивности, стоит заметить, что она растет до $300\text{ }^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры отжига не изменяет долю германия в составе GeO_x .

На рисунке 3.2 приведены ИК-спектры исследуемых пленок GeO_x . На спектрах отчетливо видна полоса поглощения с максимумом при $780\text{--}790\text{ см}^{-1}$, известная по литературным данным как полоса поглощения колебаниями изгиба соединений Ge–O [20–22,37,77]. Также на спектрах можно выделить полосу поглощения колебаниями растяжения в области $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$, однако она выражена слабо. В случае изгибной полосы имеет место выраженное смещение максимума в

область больших волновых чисел, что может быть интерпретировано как незначительный рост доли кислорода x в соединении GeO_x , при этом x остается близким к 1.

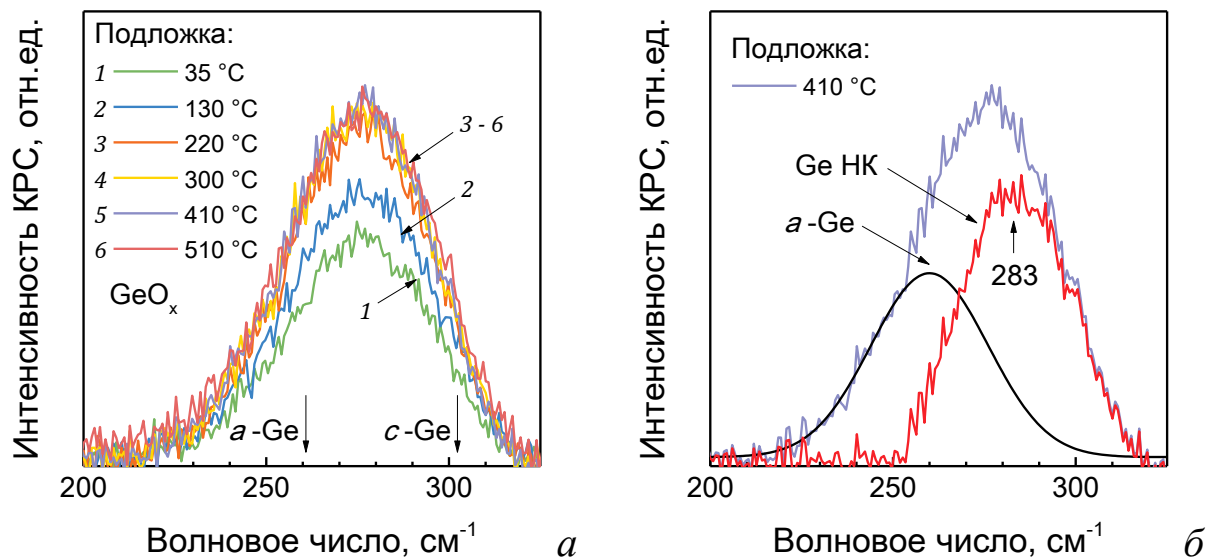


Рисунок 3.1 — КРС-спектры неотожженных GeO_x пленок, полученных при разных температурах подложки (а), КРС-спектры пленки (410 °C) и результат его разложения на вклады от аморфной и нанокристаллической фаз германия (б).

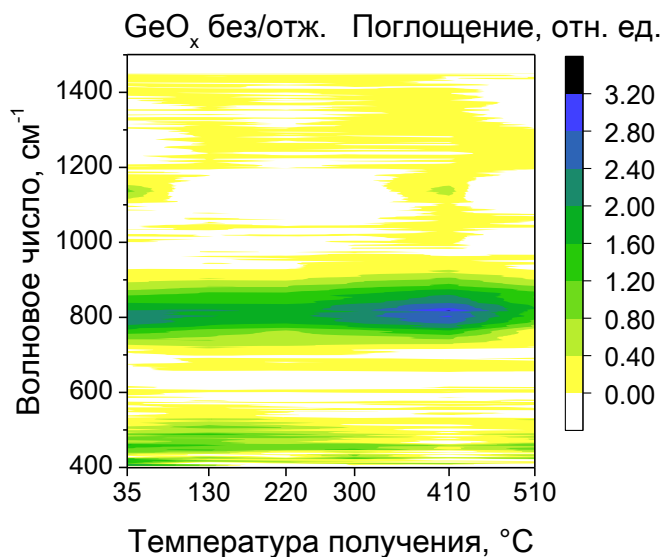


Рисунок 3.2 — Спектры ИК-поглощения света неотожженных GeO_x пленок, отличающихся температурой подложки.

Выразительнее всего влияние температуры подложки прослеживается на спектрах фотолюминесценции, представленных на рисунке 3.3 в виде контурной карты. На ней отчетливо различимы три полосы люминесценции: при 1.2, 1.5–1.7 и

2.1 эВ (на рисунке обозначены как полосы 1, 2 и 3), интенсивность которых сложным образом зависит от условий получения. Так, при температурах подложки менее ~ 300 °С прослеживаются все три полосы с явным доминированием свечения в области ~ 1.2 эВ.

При более высоких температурах отжига остается единственная полоса при 1.5–1.6 эВ (полоса 2), достигающая максимума своей интенсивности при температуре осаждения 410 ± 60 °С. Увеличение температуры отжига от 130 до 510 °С сопровождается уширением полосы и смещением ее в коротковолновую область. Согласно литературным данным (рисунок 1.7), возможно считать, что данная полоса обусловлена наличием в системе НК Ge малого размера, что следует из спектров КРС.

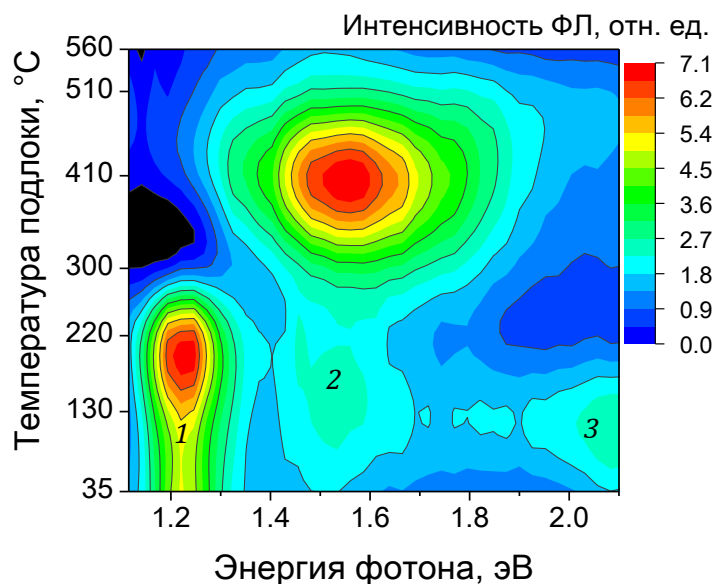


Рисунок 3.3 — Спектры ФЛ неотожженных GeO_x пленок, отличающихся температурой получения.

Для исключения возможного участия кремниевой подложки в процессе люминесценции при 1.6 эВ, были получены аналогичные структуры, но на германиевых подложках. Как видно на рисунке 3.4, материал подложки не влияет на интенсивность и форму спектра люминесценции, доказывая, что источником является сам материал GeO_x .

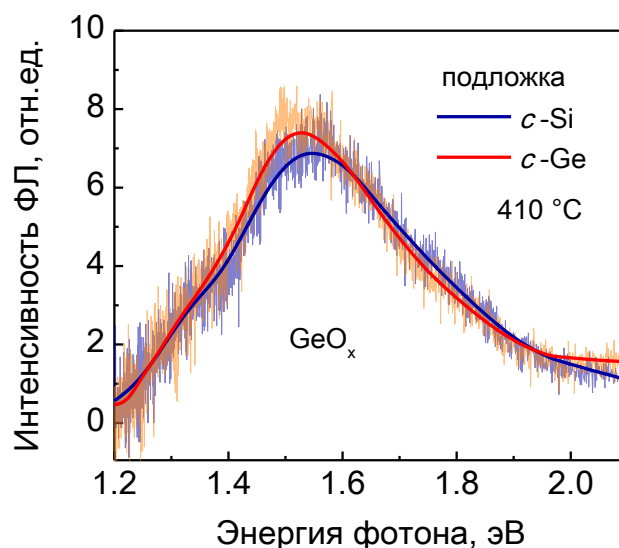


Рисунок 3.4 — Спектры ФЛ неотожженных GeO_x пленок, осажденных на подложки $c\text{-Si}$ и $c\text{-Ge}$.

Приняв гипотезу, что данная полоса связана с НК Ge в матрице GeO_x , можно интерпретировать уширение и смещение полосы ФЛ, которое наблюдается с ростом температуры осаждения, как изменение распределения нанокристаллов по размерам, формируемым в процессе осаждения.

Из того факта, что энергия электронно-дырочного перехода находится в обратной зависимости от размера нанокристалла (рисунок 1.7), следует, что в пленках, полученных при более высоких температурах отжига, содержатся все меньшие по размерам НК Ge. Однако судя по тому, что положение максимума остается неизменным, средний размер НК Ge изменяется слабо. Это означает, что такой метод получения НК Ge не позволяет эффективно управлять средним размером.

Наблюдаемое свечение при 2.0–2.1 эВ (полоса 3) для более низких температур получения может быть связано с образованием в пленках более крупных НК Ge, что следует из спектров их люминесценции (рисунок 1.7). Возможным источником свечения в данном случае являются поверхностные состояния НК Ge нанокристаллов, как это обосновывается в [57,102]). В качестве альтернативы стоит высказать предположение о том, что данная полоса связана с образованием соединения типа $\text{Ge}(\text{SiO})_x$ [178] на границе раздела кремниевой подложки и пленки GeO_x .

Для понимания, чем определяется интенсивность ФЛ полосы от НК Ge, необходимо одновременно рассмотреть соотношение долей чистого германия и оксидной компоненты пленок GeO_x . На рисунке 3.5 приведены зависимости интенсивностей полос КРС и ИК-спектров при 276 и 780 см^{-1} , полосы ФЛ при 1.56 эВ от температуры осаждения. Из рисунка видно, что максимальная интенсивность увеличивается с ростом доли оксида и достигает максимума при 400 °С при постоянстве доли фазы чистого германия. Здесь мы предполагаем, что росту интенсивности способствует повышение вероятности кристаллизации аморфных германиевых нановключений, при этом сам материал ставится более прозрачным для излучения из-за увеличения среднего расстояния между НК Ge.

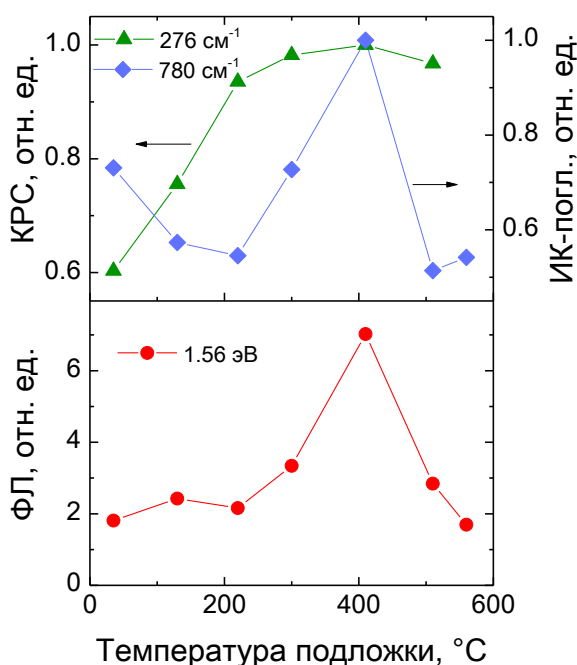


Рисунок 3.5 — Интенсивность полос при 276 и 780 см^{-1} , 1.56 эВ на спектрах КРС, ИК-поглощения и ФЛ света соответственно для неотожженных GeO_x пленок, отличающихся температурой подложки.

При температурах получения 510–560 °С доля GeO_x резко снижается в результате термической неустойчивости GeO . Монооксид германия диспропорционирует с выделением металлической фазы Ge [18,20], что предположительно приводит к росту наночастиц Ge вплоть до того состояния, когда германий не проявляет люминесцентных свойств. На спектре ФЛ это отражается в виде снижения интенсивности.

В данных рассуждениях мы не использовали данные о полосе люминесценции при 1.2 эВ (рисунок 3.3, полоса 1). Источником этого свечения мы считаем кремниевые подложки (см. например [58]), на поверхности которых были сформированы структуры. В главе 4 дано обоснование данному заключению.

3.1.2 Влияние отжига на свойства композитных пленок GeO_x

В этом разделе рассматриваются результаты модификации свойств пленок GeO_x под действием отжига. Поднимаемые вопросы – можно ли управлять размером НК Ge путем отжига структур и при каких температурах происходит рост наночастиц.

Проследим изменение доли фазы германия при отжиге по данным КРС. На рисунке 3.6 приведены КРС-спектры для пленки GeO_x , осажденной при температуре 130 °С.

На рисунке 3.6, *а* видно, что повышение температуры отжига сопровождается ростом доли металлического германия в составе композита, что отражается в росте интенсивности рассеянного света. По сравнению с неотожженными образцами усиление при температурах отжига не более 500 °С составляет единицы раз, при этом доля нанокристаллического германия по сравнению с аморфным в соединении незначительно увеличивается, что видно по небольшому смещению медианы пика в сторону больших волновых чисел. Фрагмент 3.6, *а* является типичным для всех температур формирования.

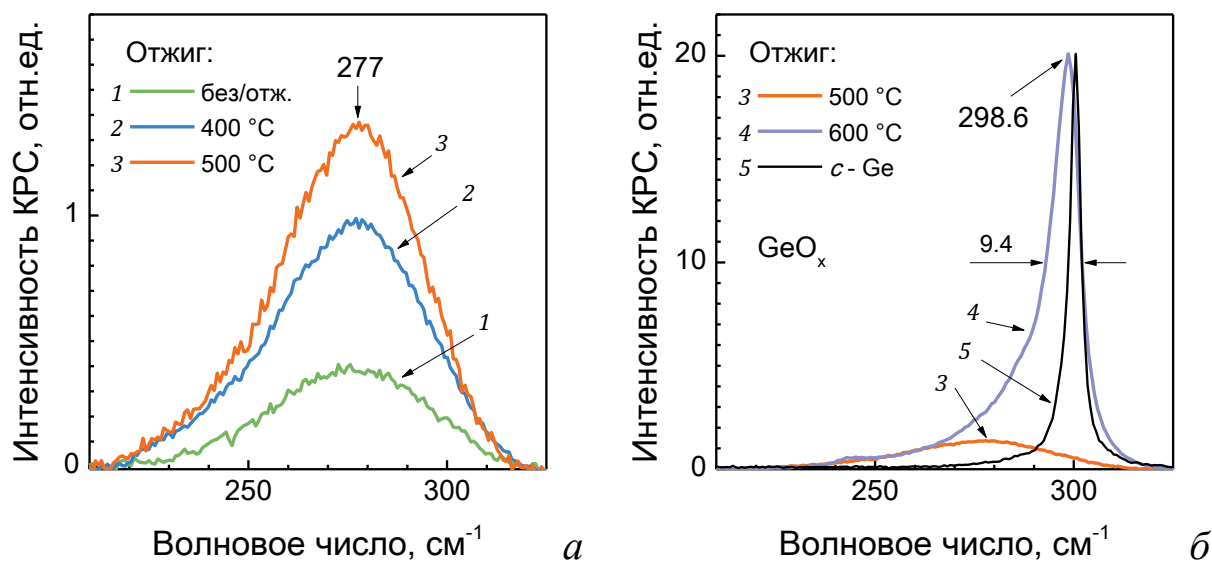


Рисунок 3.6 — Спектры КРС GeO_x от температуры отжига. Осаждены при 130 °С.

Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к значительной модификации фаз металлического германия (рисунок 3.6, б). Появляется острый и интенсивный пик комбинационного рассеяния при 299 см^{-1} [55,88,91,93]. Это свидетельствует о том, что одновременно с ростом объемной доли германия, часть его при отжиге $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ переходит в кристаллическое состояние подобно тому, как это описано в [20,53,54,65,91,113,179]. Для сравнения, на рисунке 3.6, б показан пик рассеяния от объемного фрагмента *c*-Ge.

По положению пика и его уширению (рисунок 1.6) можно оценить размер формируемых кристаллитов. Так, положение максимума КРС-спектра для структур, отожженных при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, указывает на то, что в системе преимущественно формируются НК Ge размером 10 нм и более. Для прецизионных измерений необходимо значительно уменьшить шаг измерений спектра.

Оценка уширения (по сравнению с полосой для *c*-Ge) говорит о том, что в структуре должны содержаться также более мелкие наночастицы размером $\sim 6\text{ нм}$. Все вместе это говорит о том, что при отжиге при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается образование НК Ge, размер которых изменяется в широком диапазоне от единиц нанометров до десятков нанометров.

Заметим, что спектры на рисунке 3.6, б характерны для структур, температура формирования которых не превышала $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Композиты, полученные при более высоких температурах, были не устойчивы к отжигу при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ – наблюдалась активная сублимация материала с кремниевых подложек.

Объяснить наблюдаемый на рисунке 3.6 рост фазы металлического германия довольно просто, если обратиться к спектрам ИК-поглощения, измеренным для композита GeO_x при разных температурах отжига. Как обсуждалось ранее, на ИК-спектрах в диапазоне $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.7) наблюдаются две основные полосы поглощения: растяжения ($450\text{--}570\text{ см}^{-1}$) и изгиба ($800\text{--}900\text{ см}^{-1}$) для Ge–O соединений. Смещение полос при повышении температуры отжига связано с ростом стехиометрии GeO_x . Согласно справочным данным [20–22,37,77,180], положение полос в структурах до отжига задает $x \approx 1$ и $x \approx 2$ – при отжиге $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Здесь, по-видимому, реакция диспропорционирования [18,92,103]: $2\text{GeO}_x \rightarrow x\text{GeO}_2 + (x-1)\text{Ge}$.

При сравнении данных ИК-поглощения и КРС-спектров (рисунки 3.6 и 3.7) стоит обратить внимание на изменение интенсивностей пиков при переходе от 500 до 600 °С. Незначительное изменение интенсивности полос поглощения сопровождается значительным повышением (более 5 раз) интенсивности КРС-полос, иллюстрирующим рост рассеивающей способности НК Ge с ростом их размера.

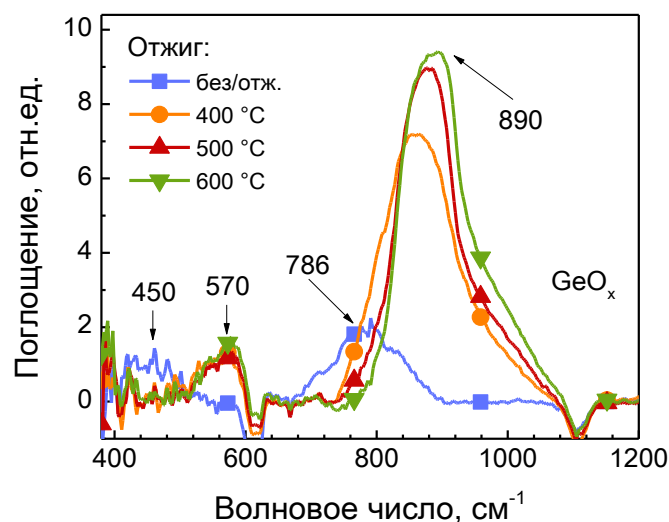


Рисунок 3.7 — Спектры ИК-поглощения пленок GeO_x , осажденных при 130 °С.

Далее обратимся к люминесцентным свойствам композитов. На рисунке 3.8 показаны ФЛ спектры структур, отожженных при 500 °С. Сравнивая спектры ФЛ до (рисунки 3.3) и после отжига, можно выделить два основных отличия. Во-первых, после отжига наиболее интенсивное свечение наблюдается для образцов, плохо люминесцирующих до отжига: это два диапазона – до 220 и свыше 510 °С.

Во-вторых, независимо от температуры получения виден характерный сдвиг пика в область больших энергий (белым пунктиром указано положение максимума до отжига). Согласно литературным данным (см. рисунок 1.6), это должно наблюдаться в результате уменьшения размера НК Ge, однако мы не наблюдаем существенных изменений формы КРС-спектра при отжиге при 500 °С по сравнению со структурами до отжига.

Для снятия данного противоречия можно предположить следующее. Выделяющаяся в результате отжига фаза металлического германия участвует в образовании новых наночастиц германия и росте уже имеющихся [122]. Данный процесс сопровождается ростом дефектов в НК Ge. Предполагая, что отжиг

дефектов «быстрее» выполняется для небольших наночастиц, мы объясняем смещение максимума полосы ФЛ в область больших энергий, спад интенсивности для образцов, полученных при 130–410 °С, укрупнением НК Ge и повышением их дефектности.

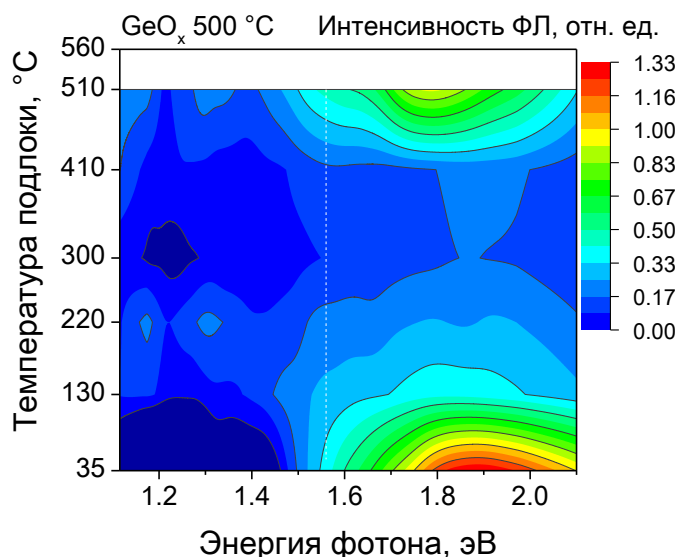


Рисунок 3.8 — Спектры ФЛ отожженных при 500 °С пленок GeO_x , отличающихся температурой получения.

Как уже упоминалось, при температуре отжига 600 °С (условии образования больших НК Ge) структуры, осажденные при 200 °С, термически неустойчивы, поэтому далее для формирования структур на основе GeO_x будем использовать температуру получения 130 °С. Спектр ФЛ для таких пленок GeO_x приведен на рисунке 3.9. Опуская из описания спектр данной структуры до отжига (был рассмотрен выше, рисунок 3.3), сосредоточим внимание на температуре отжига 400 °С. Как хорошо видно, интенсивность свечения такого образца близка к нулю, что хорошо вписывается в предложенную выше модель роста НК Ge. Так, данной температуры не достаточно для отжига дефектов и/или кристаллизации германиевых частиц, полученных в результате выделения германия из фазы GeO_x .

Обращаясь к ФЛ спектрам структур, отожженных при 500 и 600 °С, можно заметить что рост температуры сопровождается увеличением среднего размера нанокристаллов, что видно по смещению пика ФЛ в область меньших энергий (на рисунке 3.9 показано стрелкой). Процесс сопровождается появлением второй полосы ФЛ (обозначена как B), характерной для больших НК Ge (рисунок 1.7). Результат хорошо согласуется с выводами, полученными на основе КРС-спектров.

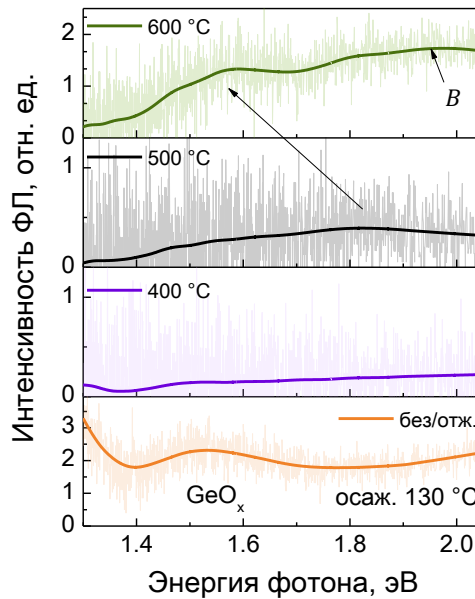


Рисунок 3.9 — Спектры ФЛ пленок GeO_x от температуры отжига. Осаждены при 130 °C.

3.1.3 Влияние отжига GeO_x /Оксид на структурные свойства. Размер НК Ge

В этом разделе рассматривается вопрос: можно ли управлять размером НК Ge путем формирования многослойной структуры, где слои GeO_x чередуются с барьерным диэлектриком. В качестве барьерных оксидов использовались SiO_2 , Al_2O_3 и HfO_2 . Ранее было установлено, что до отжига толстые пленки GeO_x содержат НК Ge, размер которых составляет ~ 2 нм. Отжиг пленок при 500–600 °C приводит к образованию ансамбля НК Ge, размер которых варьируется в широком диапазоне. Многослойность структуры должна приводить к ограничению роста НК Ge, что позволило бы управлять его средним размером, который косвенно можно установить по КРС-спектрам [19,55,76,88,90,91].

Типичный набор КРС спектров представлен на рисунке 3.10, а [A9]. В диапазоне температур отжига до 600 °C наблюдается рост интенсивности полосы рассеяния, связанной с германием, что является результатом увеличения доли фазы металлического германия в структуре. При термообработке германий выделяется в результате реакции диспропорционирования GeO .

Форма КРС спектра при отжиге при 500 °C имеет гауссообразную форму с максимумом при 278 см^{-1} . Учитывая, что германий в аморфном состоянии проявляется в виде полосы при 260 см^{-1} , как и ранее, будем полагать, что измеряемый спектр является результатом суперпозиции аморфной составляющей и рассеяния на малых (порядка единиц нанометров) НК Ge [91,93]. Повышение

температуры отжига до 600 °С модифицирует спектр: появляется ярко выраженный пик в области 299 см⁻¹, что связано с образованием в системе крупных НК Ge, диаметр которых составляет величину ~ 10 нм. Получаемый спектр от НК Ge является несимметричным. Это указывает на то, что исследуемая система представляет собой ансамбль наночастиц разного размера, где каждому размеру соответствует свой пик, сдвинутый и уширенный на характерную величину.

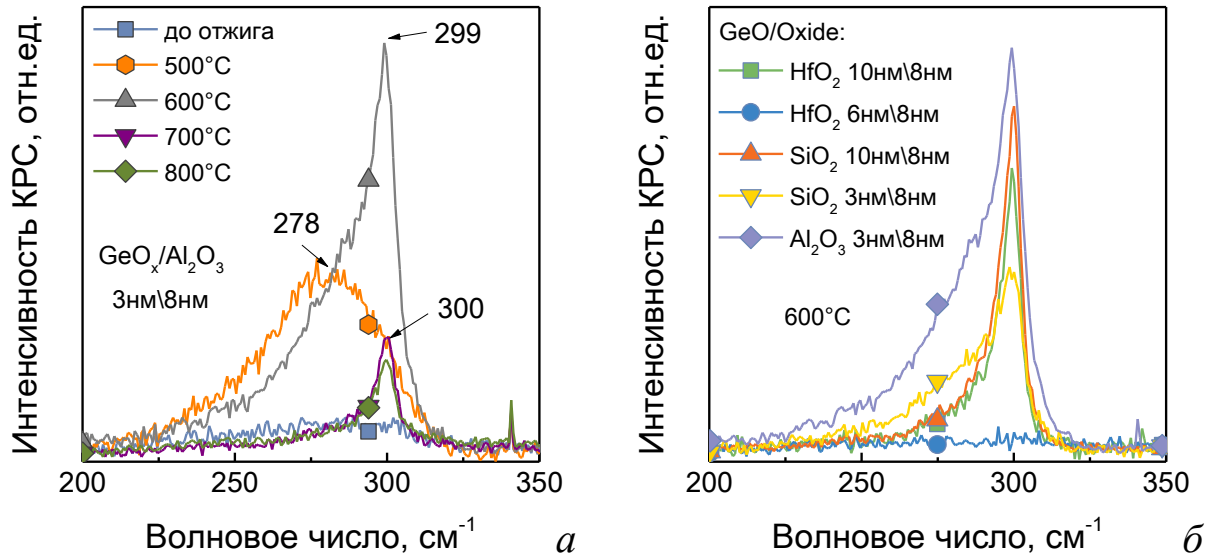


Рисунок 3.10 — КРС спектры (а) для структуры GeO/Al₂O₃ при разных температурах отжига и (б) для структур, отличающихся барьерным диэлектриком при отжиге 600 °С.

Дальнейшее повышение температуры отжига снижает дисперсию НК Ge по размерам – из ансамбля пропадают экстремально малые частицы, – пик становится более симметричным, однако вместе с тем значительно уменьшается доля фазы металлического германия.

Влияние вариации материала матрицы и толщины бислоя представлено на рисунке 3.10, б. Видно, что отожженные при 600 °С структуры GeO/SiO₂ и GeO/Al₂O₃ одинаковой толщины бислоя 3 нм \ 8 нм дают одинаковое уширение. Однако для аналогичных структур GeO/HfO₂, где толщина бислоя меньше 10 нм \ 8 нм, фазы металлического германия не наблюдается. Для образцов с исходно более толстыми слоями GeO, 10 нм, имеет место меньшее уширение КРС-полосы, что объясняется доминирующим наличием в системе более крупных наночастиц.

Для получения численных оценок размеров НК Ge и дисперсии по размерам применялась методика, иллюстрируемая на рисунке 3.11. Для этого использовалась идея разложения спектра на составляющие [55,91]: гауссообразный пик с максимумом при 260 см^{-1} , соответствующий *a*-Ge, и спектр, являющийся результатом рассеяния света на НК Ge. Последний получается в результате вычитания фракции от аморфного германия из всего спектра.

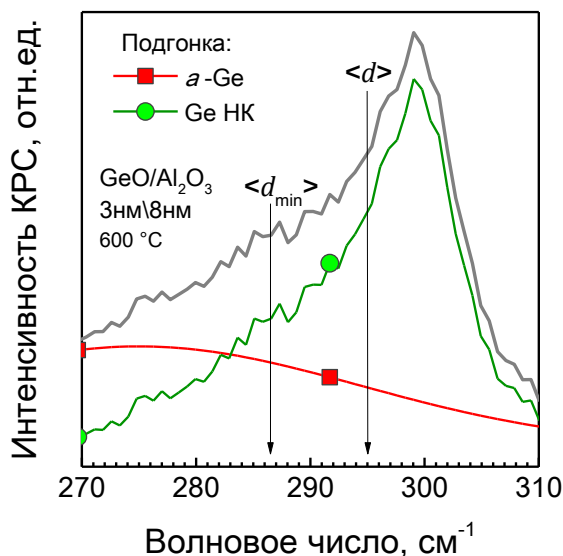


Рисунок 3.11 — Схематическое представление графического способа получения оценок среднего размера НК Ge $\langle d \rangle$ как медианы.

Незнание явной функции распределения НК Ge по размерам и вероятности рассеяния света от размера наночастиц [A2] в целом значительно осложняет задачу. Однако это незнание не запрещает сделать оценки размера на основании особенностей спектра. Будем полагать, что средний размер $\langle d \rangle$ можно оценить из положения медианы пика, а из интерквартильного размаха, уменьшенного на уширении линии *s*-Ge, можно установить дисперсию нанокристаллов по размерам. Так как с ростом волнового числа значительно возрастает погрешность, то в данном случае будем использовать оценки отклонения в меньшую сторону, оценивая $\langle d_{min} \rangle$, как это показано на рисунке 3.11. Результаты обработки спектров представлены в таблице 8.

Анализ результатов показывает, что получение НК Ge путем отжига многослойных структур лучше всего проводить при температуре отжига $\sim 600\text{ °C}$. При меньших значениях температуры средний размер скорее определяется

термодинамическими условиями получения, в то время как превышение $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к росту дисперсии и значительному укрупнению частиц.

Таблица 8 — Оценки размера НК Ge по данным КРС-спектров.

Структура	GeO/Al ₂ O ₃	GeO/SiO ₂		GeO/HfO ₂	
Толщина слоя GeO, нм	3	3	10	6	10
Температура отжига, $^{\circ}\text{C}$	Средний размер НК Ge $\langle d \rangle$, нм / Среднее отклонение $\sqrt{D[d]}$, нм				
500	2.6 ± 0.2 / 0.8 ± 0.3				5.5 ± 0.4 / 2.6 ± 0.6
600	4.9 ± 0.3 / 2.3 ± 0.5	4.9 ± 0.3 / 2.3 ± 0.5	8.1 ± 0.5 / 4.2 ± 0.6	нет Ge	8.1 ± 0.5 / 4.2 ± 0.6
700	7.8 ± 0.5 / 5.5 ± 0.8	7.6 ± 0.5 / 4.2 ± 0.7		нет Ge	
800	7.8 ± 0.5 / 4.9 ± 0.7	9.9 ± 1.5 / 7.4 ± 1.7			

3.1.4 Влияние отжига на фазовый состав GeO_x/Оксид

Данный раздел посвящен анализу состава многослойных структур GeO_x/Оксид под влиянием отжига. Подчеркнем, что использование оксида германия, интенсивно поддающегося диспропорционированию ($\text{GeO} \rightarrow \text{Ge} + \text{GeO}_2$) при температурах выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, должно позволить получить высокую плотность НК Ge, хорошо разделенных GeO₂ в латеральном направлении (вдоль слоев) и барьерным диэлектриком в направлении изменения периода, как это было предложено для НК Si в работе [181].

Динамика изменения доли оксидов GeO и GeO₂ может хорошо быть прослежена по ИК-спектрам. Данные в виде псевдотрехмерных карт ИК-поглощения приведены на рисунке 3.12. Карты соответствуют структурам с самыми толстыми слоями GeO_x, так как выраженность полос поглощения, связанных с оксидом германия, в них наибольшая. Уменьшение толщины не приводит к изменению формы спектра.

Для всех типов структур характерно наблюдение полос поглощения монооксидом германия в неотожженных образцах (полоса 3 при 790 см^{-1}), что позволяет нам в обозначении образцов (GeO_x/оксид) использовать x равным 1. Для

температур отжига 500–600 °С отчетливо видна полоса при 890 см⁻¹ (полоса 2), соответствующая поглощению колебаниями в GeO₂ [A9], как результат реакции термического разложения монооксида германия на диоксид и металлический германий.

Для структур GeO/Al₂O₃ и GeO/HfO₂ отжиг в диапазоне температур 700–800 °С приводит к образованию германатов. В частности, полосы при 520, 790 и 1100 см⁻¹ (обозначены как 6–7) в структуре GeO/Al₂O₃ являются характерными для Гермолита. Формулу соединения германата гафния по наблюдаемым полосам при 450 и 560 см⁻¹ (полосы 4 и 5) в структуре GeO/HfO₂ установить не удалось.

В отличие от Al₂O₃ и HfO₂ использование SiO₂ в качестве барьерного диэлектрика при отжиге свыше 700 °С не приводит к образованию германатов. Так на рисунке 3.12 (фрагмент *a*) влияние температуры преимущественно сводится к упорядочиванию SiO₂ – происходит лишь рост поглощения при 1080 см⁻¹ (полоса 1). Исчезновение GeO₂, по-видимому, обусловлено образованием газообразного GeO(г) вследствие окисления металлического германия [7], что согласуется с наблюдаемым на спектрах КРС уменьшением фазы германия (см. рисунок 3.10).

Поведение GeO_x полос поглощения показывает влияние материала барьерного оксида на эволюцию системы. Графики зависимости положения и интенсивности изгибной полосы поглощения приведены на рисунке 3.13. Из них видно, что использование SiO₂ максимально долго, вплоть до температур отжига 800 °С, позволяет сохранять GeO₂ в системе. Предельная же температура сохранения состава композита неизменна для структур на основе HfO₂ и Al₂O₃ и составляет ~ 600 °С. При повышении температуры отжига спектры ФЛ могут содержать полосы, характерные для германатов, затрудняющие интерпретацию результатов.

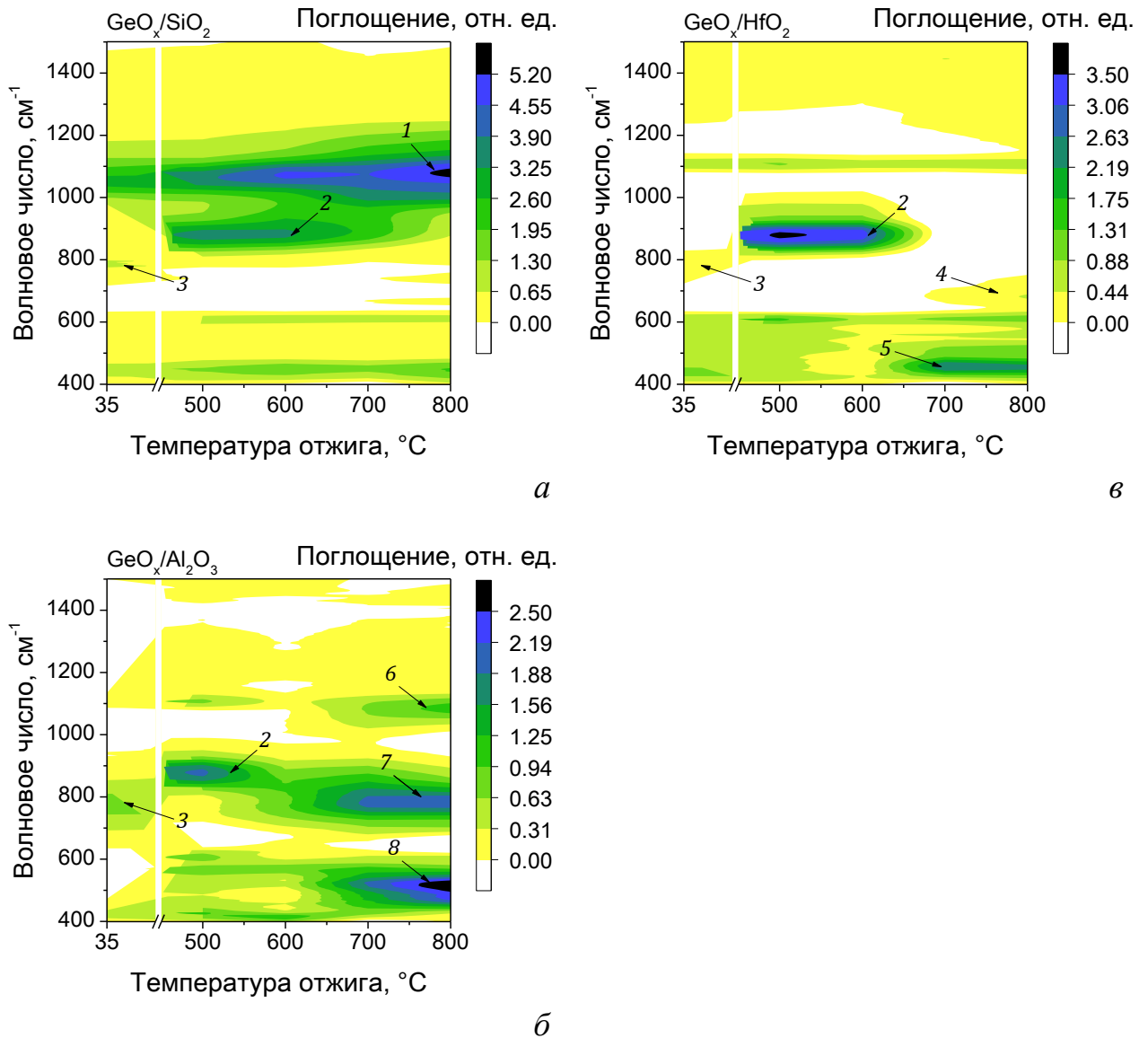


Рисунок 3.12 — Спектры ИК-поглощения света в структурах (а) GeO/SiO₂, (б) GeO/Al₂O₃, (в) GeO/HfO₂, толщина бислоя 20 нм \ 8 нм.

Отметим, что для структур GeO/Al₂O₃ до и после термообработки при 500 °C выраженность GeO_x-полосы меняется слабо, тогда как для других структур наблюдается ее резкий рост. Отжиг же при 600 °C приводит к частичному восстановлению GeO₂, что видно по смещению пика поглощения в длинноволновую область. Детальное понимание данных эффектов требует дополнительных исследований по взаимодействию оксидов германия и алюминия.

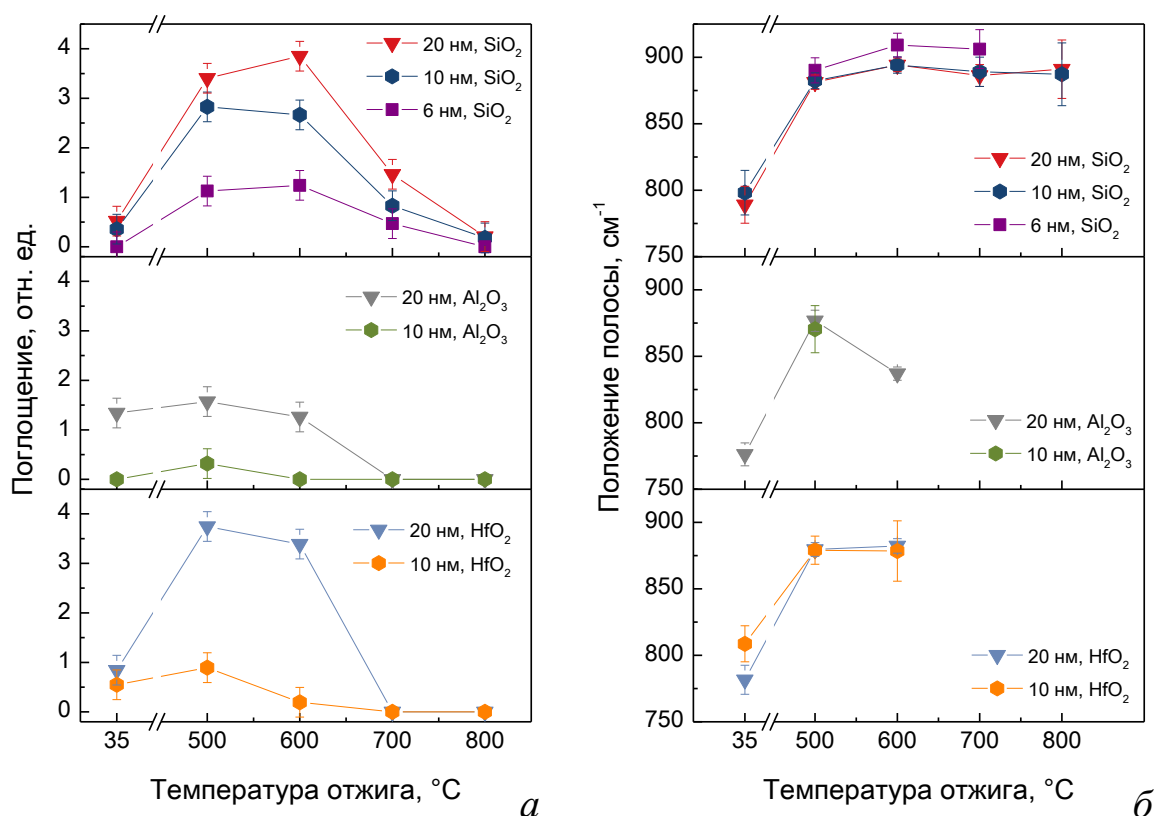


Рисунок 3.13 — Интенсивность (а) и положение (б) GeO_x полос поглощения.

3.1.5 Влияние отжига на люминесцентные свойства структур $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$

На рисунках 3.14–3.16 приведены спектры люминесценции многослойных структур $\text{GeO}/\text{Оксид}$ в зависимости от температуры отжига. На них отчетливо можно выделить три основные полосы: при 1.2, 1.6 и в области 1.6–2.1 эВ. Как было показано выше, свечение в области 1.6–2.1 эВ может быть связано со свечением небольших, размерами порядка единиц нанометров, НК Ge.

Для проверки данной гипотезы по спектру ФЛ можно оценить распределение НК Ge по размерам и сравнить его с данными, полученными на основании КРС-спектров (таблица 8), используя подход, указанный в [A2]. Мы считаем возможным использовать результаты, полученные в приближении сильной связи [95], в качестве зависимости энергии люминесцентного перехода от размера как удовлетворительно описывающие экспериментальные данные. Повторно заметим, что из рассмотрения необходимо исключить образцы структур $\text{GeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и GeO/HfO_2 при температурах отжига 700 °C и выше, так как конечный спектр может быть модифицирован вкладом германатов.

С формальной точки зрения дифференциальная плотность интенсивности (приводимая на спектрах) может быть представлена в виде произведения вероятности излучения нанокристалла $p(d)$ [51,95] диаметром d и плотности распределения НК по размерам $f(d)$. Поскольку дифференциальная интенсивность является функцией энергии, необходимо ввести функцию $g(\hbar\omega): \hbar\omega \rightarrow d$ [A2], связывающую размер НК d с его характерной энергией излучения. В этом случае дифференциальная интенсивность принимает вид

$$I(\hbar\omega) = f[g(\hbar\omega)] p[g(\hbar\omega)]. \quad (41)$$

Пользуясь зависимостью (41), выразим функцию распределения нанокристаллов по размерам

$$f(d) = \frac{I[g^{-1}(d)]}{p(d)}. \quad (42)$$

Средний размер и дисперсия по размерам, оцененные в результате аппроксимации полученных данных функцией Гаусса, приведены в таблице 9. Сравнивая их с данными таблицы 8, можно заключить, что данные для структур находятся в качественном согласии: так оценки среднего значения размера по спектру люминесценции дают близкие, но немногим меньшие значения, чем полученные по КРС-данным, что, вероятно, связано с игнорированием зависимости рассеяния света от размера наночастиц.

Если говорить о среднеквадратичном отклонении, то по данным ФЛ его значение дает величину вполтину меньшую, чем оценки из КРС спектров. Вполне вероятно, что в результате анализа КРС спектров получены завышенные значения дисперсии, так как для их оценок использовались наивные предположения о вкладе разных размеров в интенсивность рассеяния.

Выше сказанное относится к переходам электронно-дырочных пар в НК Ge, однако на спектрах ФЛ также может наблюдаться дополнительная полоса, связываемая с поверхностными состояниями, для которой присуща другая функция $\tilde{g}(\hbar\omega)$. В частности, наблюдение дефектной полосы характерно для больших НК Ge, порядка 10, в связи с чем часть данных, к которым необходимо относиться с осторожностью, в таблице 9 взята в скобки.

В целом, сравнение данных в таблицах 8 и 9 подтверждает тот факт, что положение ФЛ-полосы в области 1.6–2.1 эВ значимо коррелирует с средним размером НК Ge.

Таблица 9 — Оценки распределения НК Ge по данным ФЛ-спектров (для анализа использовалась аппроксимация данных функцией Гаусса).

Структура	GeO/Al ₂ O ₃	GeO/SiO ₂	GeO/HfO ₂
Толщина слоя GeO, нм	3	3 10	6 10
Температура отжига, °C	Средний размер НК Ge (d), нм / Ширина на полувысоте, нм		
500	3.4 ± 0.3 / 1.5 ± 0.4	3.2 ± 0.3 / 2.8 ± 0.4	$[2.9 \pm 0.3]$ / $[0.7 \pm 0.4]$
600	3.6 ± 0.3 / 0.9 ± 0.4	2.9 ± 0.3 / 1.6 ± 0.4 деф. пол.	нет Ge деф. пол.
700	светит германат	3.0 ± 0.3 / 2.4 ± 0.9	нет Ge
800	светит германат	2.9 ± 0.4 / 4.8 ± 0.5	

Одним из следствий является то, что средний размер НК Ge плохо управляется путем задания толщины слоя GeO. Однако такой метод позволяет предсказывать дисперсию распределения нанокристаллов по размерам: в более толстых GeO слоях могут формироваться бóльшие по размерам НК Ge. Подобный вопрос освещался в работе о НК Si, полученных отжигом SiO/SiO₂ многослойных структур [182].

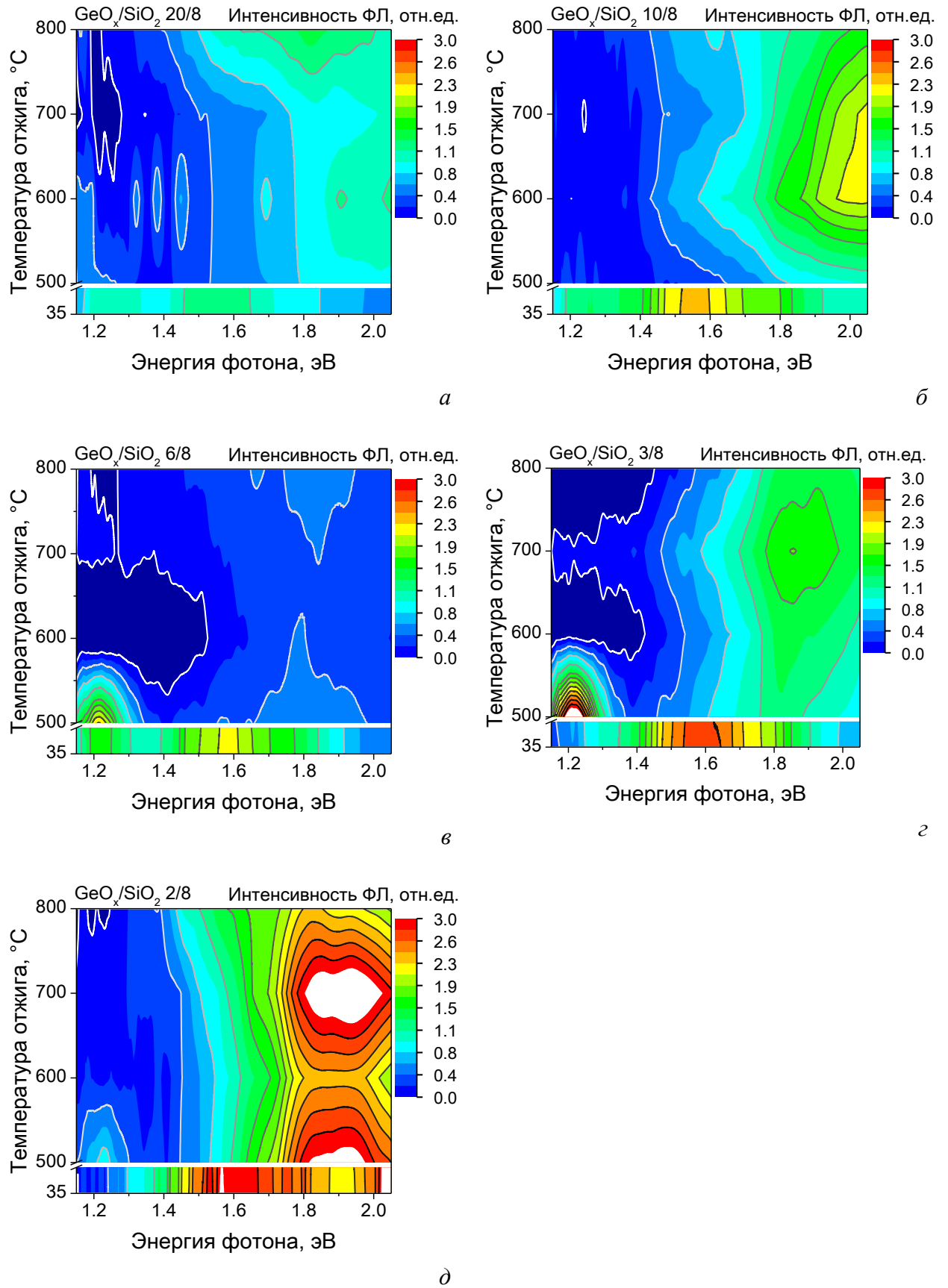


Рисунок 3.14 — Контурные графики спектров ФЛ при разной температуре отжига структур $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ с толщинами бислоя 20/8 (*а*), 10/8 (*б*), 6/8 (*в*), 3/8 (*г*) и 2/8 нм/нм (*д*).

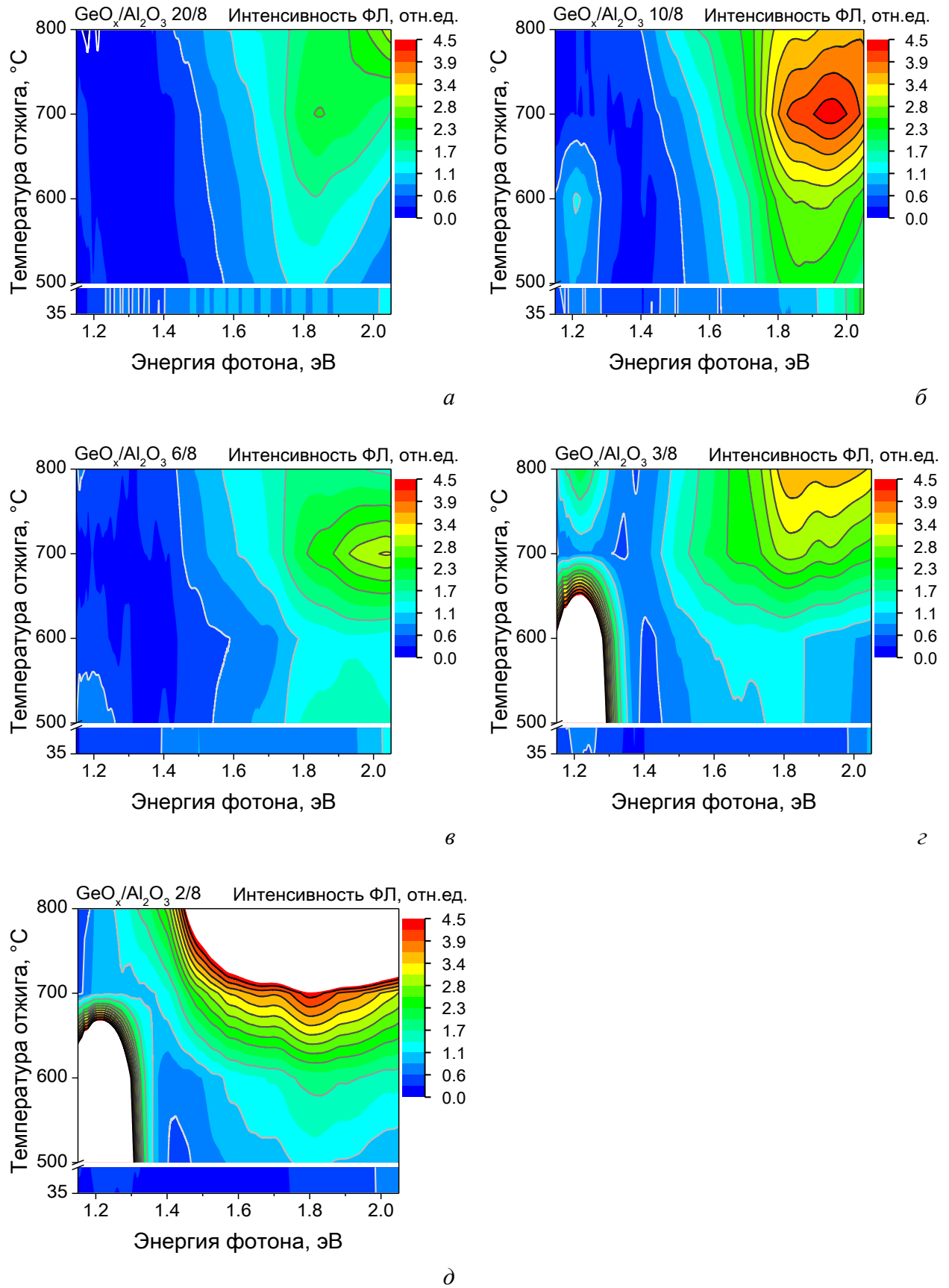


Рисунок 3.15 — Контурные графики спектров ФЛ при разной температуре отжига структур $\text{GeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с толщинами бислоя 20/8 (а), 10/8 (б), 6/8 (в), 3/8 (г) и 2/8 нм/нм (д).

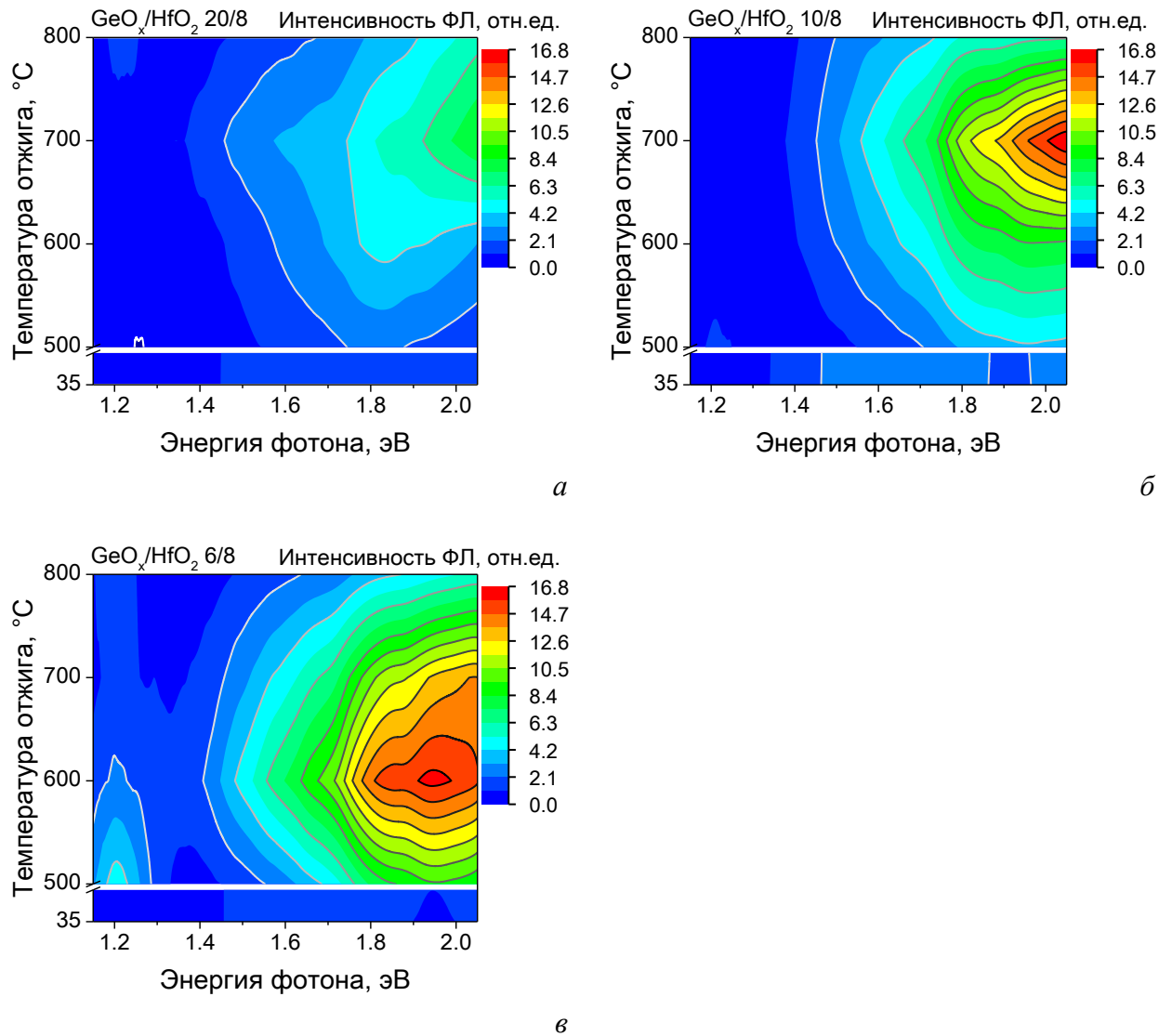


Рисунок 3.16 — Контурные графики спектров ФЛ при разной температуре отжига структур $\text{GeO}_x/\text{HfO}_2$ с толщинами бислоя 20/8 (а), 10/8 (б) и 6/8 нм/нм (в).

3.1.6 Размерный эффект и люминесцентные свойства структур $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$

Для получения зависимости энергии электронно-дырочного перехода от размера наночастиц германия $g^{-1}(d): d \rightarrow \hbar\omega$ на основании экспериментальных ФЛ-спектров необходимо выполнить дополнительные построения.

Выше было показано, что в результате отжига многослойных структур $\text{GeO}/\text{Оксид}$ формируются ансамбли НК Ge разного размера. Зададим искусственно распределение нанокристаллов по размерам $f(d)$. Как было показано в работе [A2], для описания распределения нанокристаллов кремния, получаемых аналогичным методом, допустимо применять логнормальное распределение. К таким же выводам пришли авторы работы [66], исследовавшие по ПЭМ изображениям распределения НК Ge, полученных в результате выпадения фазы германия из

$\text{Ge}(\text{SiO})_x$. Вслед за ними, для описания НК Ge мы тоже предлагаем применить логнормальное распределение. Для получения конкретных параметров считаем возможным использовать данные, полученные из КРС-спектров (см. таблицу 8) с корректировками на основании данных ФЛ-спектров (см. таблицу 9).

Здесь стоит оговориться, что при таком вводе распределений мы завышаем количество больших наночастиц. Это связано с тем, что при получении данных из КРС спектров мы не учитывали вероятность рассеяния от размера, полагая ее одинаковой (слабо изменяющейся для данных размеров НК Ge). В реальности вероятность рассеяния возрастает с укрупнением наночастиц, как это обсуждалось выше для пленок GeO_x .

Полученные плотности распределения для НК Ge для образцов, отождествленных при 600 °C, приведены на рисунке 3.17, *а* (таблица 10). Переведя плотности распределения в профили интенсивности, как это показано на рисунке 3.17, *б*, можно получить точечные оценки для значений энергии от размера нанокристалла.

Таблица 10 — Параметры вводимого логнормального распределения.

Толщина GeO , нм	20	10	6	3	2
медиана (среднее) $\langle d \rangle$	17.1	8.1	6.0	4.8	4.5
отклонение $\sqrt{D[d]}$	4.9	2.1	1.5	1.2	1.1
σ	0.27	0.25	0.24	0.23	0.23
μ	2.84	2.09	1.79	1.57	1.49

Идея такой точечной оценки размера НК Ge заключается в следующем. В начале по аналогии с (41) запишем интенсивность ФЛ как функцию размера НК Ge

$$I_T(d) = f[d] p[d]. \quad (43)$$

Пусть для структур с самыми тонкими слоями GeO максимум интенсивности I_T приходится на размер d_0 . Тогда размеру d_0 можно поставить в соответствие энергию $\hbar\omega_0$, при которой достигает своего максимума спектр ФЛ, полученный экспериментально.

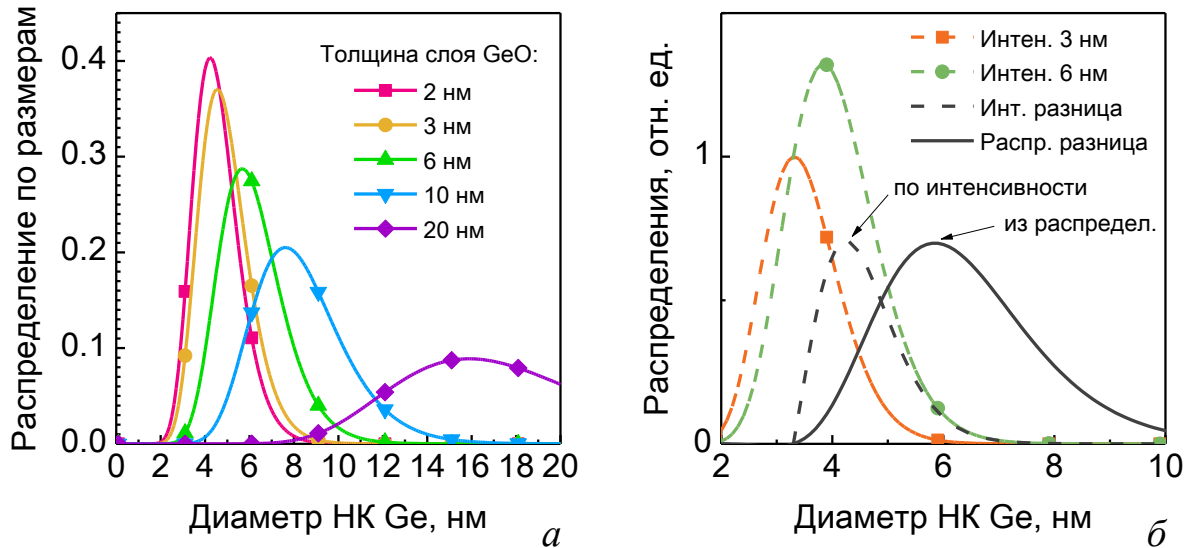


Рисунок 3.17 — Расчетные плотности распределения НК Ge в зависимости от толщины слоя GeO (a) и масштабированные интенсивности $I_T(d)$ (б).

Данную операцию можно распространить на все структуры с разными толщинами слоев GeO_x , но это будет не эффективно, поскольку положение максимума вводимого нами распределения меняется слабо и поэтому все точки будут плотно сгруппированы по размеру (рисунок 3.17, a).

С целью установления вида зависимости $g^{-1}(d)$ для максимального диапазона размеров НК Ge предлагаем использовать следующую операцию. Пусть при размере d_i соответствующая интенсивность $I_T^i(d_i)$ достигает максимума (43). Тогда найдется такое значение γ при котором разность интенсивностей обращалась в ноль $I_T^{i+1}(d_i) - \gamma I_T^i(d_i) \rightarrow 0$, под $i + 1$ понимается структура с более толстыми слоями GeO_x . Размер НК Ge, при котором разность $I_T^{i+1}(d_i) - \gamma I_T^i(d_i)$ достигает максимума, будем считать определяющим в формировании спектра ФЛ.

Сказанное иллюстрирует рисунок 3.17, б, где цветными пунктирными линиями показаны масштабированные интенсивности. Здесь индексу i поставлена в соответствие структура толщиной бислоя 3 нм \ 8 нм, а индексу $i + 1$ – структура с бислоем 6 нм \ 8 нм. Спектры масштабированы таким образом, чтобы в точке максимума интенсивности $I_T^i(d \cong 3.2 \text{ нм})$ разность интенсивностей обращалась в ноль. Максимум разности интенсивностей $I_T^{i+1}(d_i) - \gamma I_T^i(d_i)$ достигается в точке 4.3 нм (черный штрих пунктир). Именно этому значению ставится в соответствие

энергия максимума спектра ФЛ, полученного в результате аналогичной операции масштабирования и вычитании.

Здесь стоит заметить, что установленное таким образом значение 4.3 нм соответствует размеру НК Ge, интенсивность свечения которых максимальна. Истинный средний размер НК Ge в рассматриваемом ансамбле – больше. Чтобы это продемонстрировать, на рисунке 3.17, б приведена истинная плотность распределения НК Ge по размерам.

Применимость такой разностной оценки, с физической точки зрения, обусловлена тем фактом, что в более толстых слоях GeO_x могут формироваться более крупные НК Ge. И такой операцией мы пытаемся оценить изменение спектра, вызванное лишь вкладом более крупных наночастиц.

Здесь для оценки $I_T(d)$ мы использовали зависимость $p(d)$, полученную теоретически [51,95]. Так как истинный вид функции нам не известен, то для удобства мы предлагаем аппроксимировать данные из статьи [95] экспоненциальной функцией вида $p(d) \approx \exp(16 - 1.8 d)$.

Результат операций с экспериментальными ФЛ-спектрами показан на рисунке 3.18 в виде пунктирной линии. Видно, что спектры содержат две характерные размерно-зависимые линии: нанесение положений максимумов на сравнительный график 3.19 показывает, что одна из них, наблюдаемая для больших слоев НК, вероятнее всего, связана с дефектной полосой люминесценции, а вторая, вероятнее всего, связана с электронно-дырочными переходами в НК Ge.

Как видно на рисунке 3.19, полученные значения энергий для дефектной полосы лежат ниже, чем данные, полученные из обзора литературы. Причину заниженных значений энергии мы видим в том, что кроме дефектной полосы в спектре структур с толстыми слоями GeO наблюдается более низкоэнергетическая, собственная полоса ФЛ, вызванная наличием маленьких НК Ge.

Стоит также отметить, что дефектная полоса наблюдается для всех материалов барьерного оксида. Из чего можно сделать вывод, что ее источником служат поверхностные состояния именно в GeO_x . Однако такая независимость не опровергает многочастичную рекомбинацию в качестве причины появления полосы, как это было показано в [119]. Если связывать положение точек для этой кривой с материалом барьера, то можно обнаружить следующую тенденцию: при

прочих равных условиях самые «маленькие» НК Ge образуются при использовании барьеров из SiO_2 и становятся больше для Al_2O_3 и еще «крупнее» для HfO_2 .

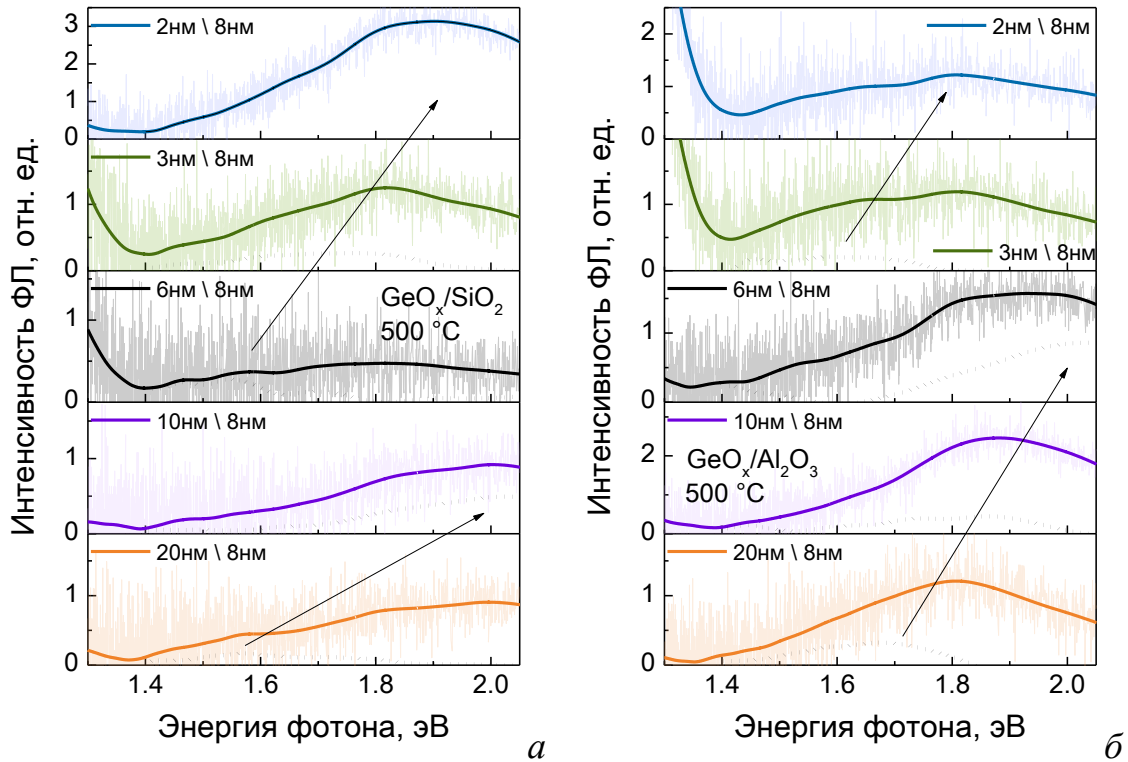


Рисунок 3.18 — Спектры ФЛ для отожженных при 500 °C структур GeO/SiO_2 (а) и $\text{GeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б), пунктирной линией показан результат операции оценки спектра ФЛ, соответствующей разности масштабированных плотностей распределения.

Можно попытаться восстановить аналитический вид функции $g^{-1}(d): d \rightarrow \hbar\omega$, связывающей энергию перехода и размер нанокристалла. По аналогии с НК Si [A2], будем искать $g^{-1}(d)$ в виде

$$g^{-1}(d) = a + \frac{u}{d^q}. \quad (44)$$

В качестве краевого условия примем $0.66 \leq a \leq 0.68$ эВ [10,13], что характерно для объемного германия при комнатной температуре; параметры u и q будем считать неизвестными. Для согласования размерностей под d будем подразумевать величину диаметра НК Ge, отнесенную к 1 нм.

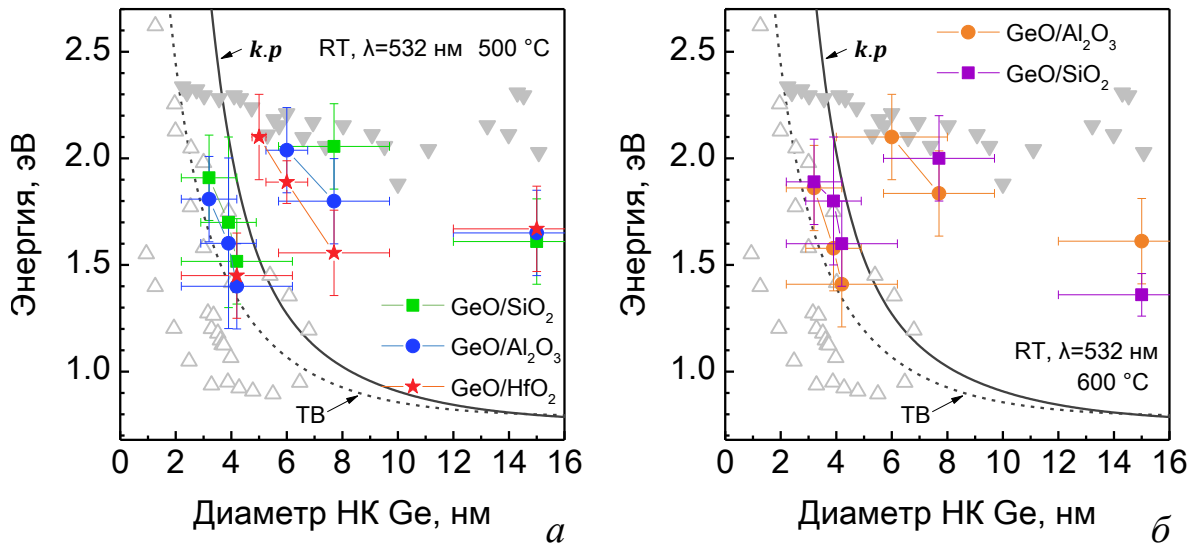


Рисунок 3.19 — Зависимость энергии люминесценции от размера НК Ge в структурах, отожженных при 500 °C (а) и 600 °C (б): экспериментально полученные значения (★ GeO/HfO₂, ● GeO/Al₂O₃, ■ GeO/SiO₂) [A9]; данные публикаций (▼)[57,66,75,102], (▲) [41,50,51,64,71,92,100,101]; рассчитанные теоретически [95].

Решаемая задача подгонки содержит еще один параметр β – коэффициент пропорциональности между измеренной и теоретической интенсивностью ФЛ. В качестве вероятности $p(d)$ использовали аппроксимационную зависимость $p(d) \approx \exp(16 - 1.8 d)$, полученную на основании результатов из работы [95]. Полностью задача выглядит следующим образом

$$|I_3[d, a, p] - \beta f(d)p(d)| \rightarrow \min_{p, q, \beta}. \quad (45)$$

Процедура подгонки была выполнена на спектрах отожженных при 600 °C структур GeO/SiO₂ и GeO/Al₂O₃; для данной температуры отжига было получено распределение по размерам из КРС–спектров. Отжиг структур с барьером из HfO₂ приводил к частичному исчезновению фазы германия, как было показано ранее, поэтому они были исключены из рассмотрения. На рисунке 3.20 показаны выборочные экспериментальные и подгоночные спектры ФЛ.

Результаты подгонки функции $g^{-1}(d)$ приведены на рисунке 3.21. Для наглядности, теплые тона выбраны для структур типа GeO/Al₂O₃, а холодные – для GeO/SiO₂. Качественно видно, что кривые для GeO/SiO₂ согласуются между собой лучше, что, вероятнее всего, связано с тем, что оценка распределения НК Ge по размерам была проведена на основе данных для образцов GeO/SiO₂.

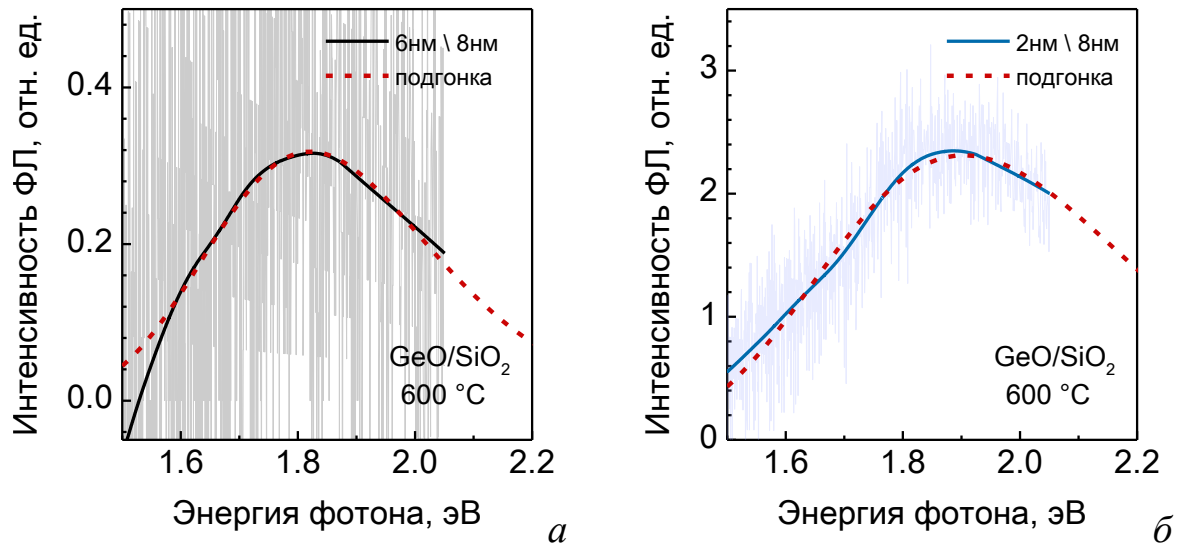


Рисунок 3.20 — ФЛ спектры и их подгоночные кривые для отожженных при 600 °C образцов структур GeO/SiO₂ с толщиной бислоя 6 нм \ 8 нм (а) и 2 нм \ 8 нм (б).

Анализ показывает, что уменьшение размера НК сильнее сказывается на изменении энергии перехода в НК Ge для структур с SiO₂ (таблица 11). В этом можно увидеть влияние барьерного оксида на свойства НК Ge. Выполнить количественные оценки затруднительно, что связано с разностью истинных плотностей распределения НК Ge по размерам и вводимой нами искусственно.

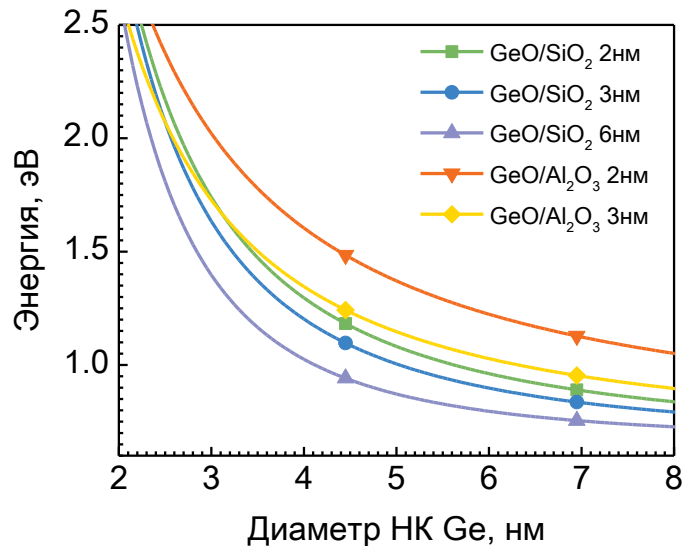


Рисунок 3.21 — Зависимость энергии люминесценции от размера НК Ge, полученные в результате подгонки спектров люминесценции.

Таблица 11 — Параметры зависимости (44) энергии от размера НК Ge.

Система	a , эВ	p , эВ	u , эВ
GeO/SiO ₂	0.67 ± 0.1	9.4 ± 0.4	1.9 ± 0.1
GeO/Al ₂ O ₃	0.67 ± 0.1	5.6 ± 0.4	1.4 ± 0.1
Среднее	0.67 ± 0.1	7.4 ± 0.7	1.8 ± 0.2

На рисунке 3.22 показаны комбинированные результаты анализа спектров ФЛ для отожженных при 600 °С структур. В первую очередь, внимание привлекает хорошее согласие установленной экспериментально зависимости энергии от размера НК Ge $g^{-1}(d)$ с результатами [95], полученными в приближении сильной связи. Расхождения значений зависимости энергии $g^{-1}(d)$ в области менее 1.5 эВ связано с низкой излучательной способностью нанокристаллов размерами более 4 нм. Также полученная зависимость $g^{-1}(d)$ хорошо описывает экспериментальные значения энергии из [41,50,64,71,92,100,101], устраняя противоречия между ними. Как было сказано выше, зависимость для НК размерами менее 4 нм, полученная косвенными измерениями в работе [51], является заниженной.

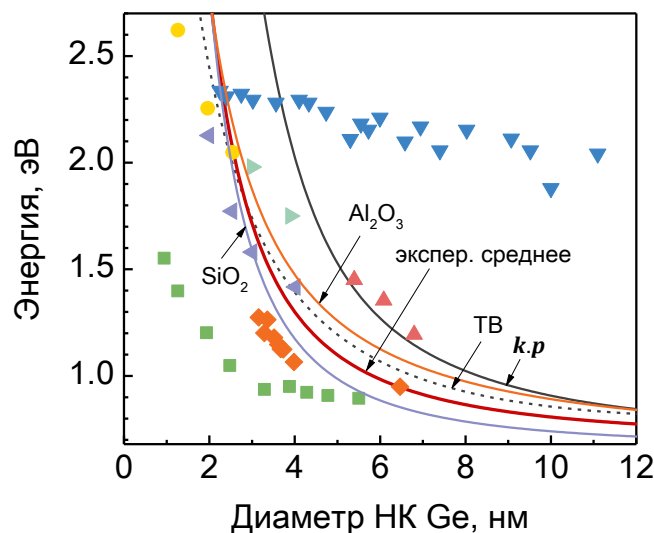


Рисунок 3.22 — Зависимость энергии люминесценции от размера НК Ge: (красная линия: экспер. среднее) экспериментально установленная в данной работе в результате подгонки спектров ФЛ); (■) Takeoka и др. [51,100], (◆) Lee и др [64], (●) Горохов и др. [92], (◀) Cosentiono и др [50], (▲) Parola и др. [101], (▶) Zhang и др. [71], (▼) Maeda и др, а так же подобные работы [57,66,75,102]; рассчитанные теоретически [95].

Представленный на рисунке 3.22 результат позволяет говорить об адекватности примененной модели для описания свойств НК Ge. Повышение точности возможно за счет более прецизионного выбора распределения НК по размерам, к примеру по данным ВРПЭМ, а также уточнение функции вероятности перехода $p(d)$.

3.1.7 Размер НК Ge в структурах до отжига

Здесь приводятся результаты решения обратной задачи: восстанавливается распределение нанокристаллов по размерам по спектрам ФЛ.

Решение задачи для неотожженных пленок GeO_x дает средний размер НК Ge 3.5 ± 0.4 нм, который слабо меняется от температуры формирования. На рисунке 3.23, б представлены результаты восстановления профиля распределения НК Ge из исходного ФЛ-спектра рис. 3.23, а. Для получения профиля использовалась только часть ФЛ-полосы (от 1.4 эВ и выше), что обусловлено примешиванием свечения дефектов в области 1.2 эВ (см. главу 4).

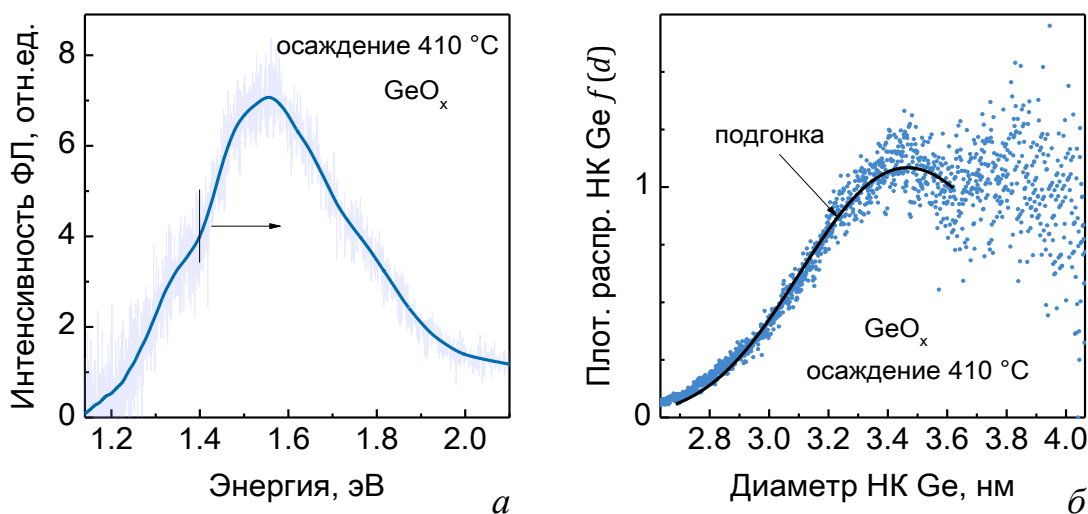


Рисунок 3.23 — Спектр ФЛ толстой пленки GeO_x , полученной при температуре подложки 410 °C (не отжигалась) (а) и полученная из него плотность распределения НК Ge по размерам (б).

Зададимся вопросом – как влияет появление барьера на распределение НК Ge в слое GeO ? Нагляднее всего это можно проследить на неотожженных структурах типа GeO/SiO_2 . На рисунке 3.24 хорошо видно, что появление ограничений для слоя GeO_x эквивалентно повышению температуры осаждения.

Чем тоньше слой GeO_x — тем интенсивнее светит композит, причем рост интенсивности от толщины слоя имеет нелинейный характер.

Рост интенсивности свечения НК Ge ограничен толщиной слоя GeO, при котором, по-видимому, образуются соединения германия с оксидным барьером. В частности, для структур типа GeO/SiO₂ германаты наблюдаются при толщине бислоя 2 нм \ 8 нм (полоса 4, рисунок 3.24, б). К сожалению, для структур с барьерами из Al₂O₃ и HfO₂ эквивалентная минимальная толщина составляет 10 нм \ 8 нм, что не позволяет управлять интенсивностью свечения простой вариацией толщиной слоев GeO_x в неотожженных структурах. Предположительно образование германатов связано с низкими температурами осаждения многослойных структур (130 °C).

Интересно отметить, что введение искусственных барьеров приводит к росту дисперсии размеров наночастиц в системе. Это наглядно проявляется в слабом смещении пика люминесценции в область больших энергий (рисунок 3.24, б) согласно свойствам логнормального распределения. Однако это изменение несущественно: средний размер можно полагать равным 3.5 ± 0.6 нм (рисунок 3.25).

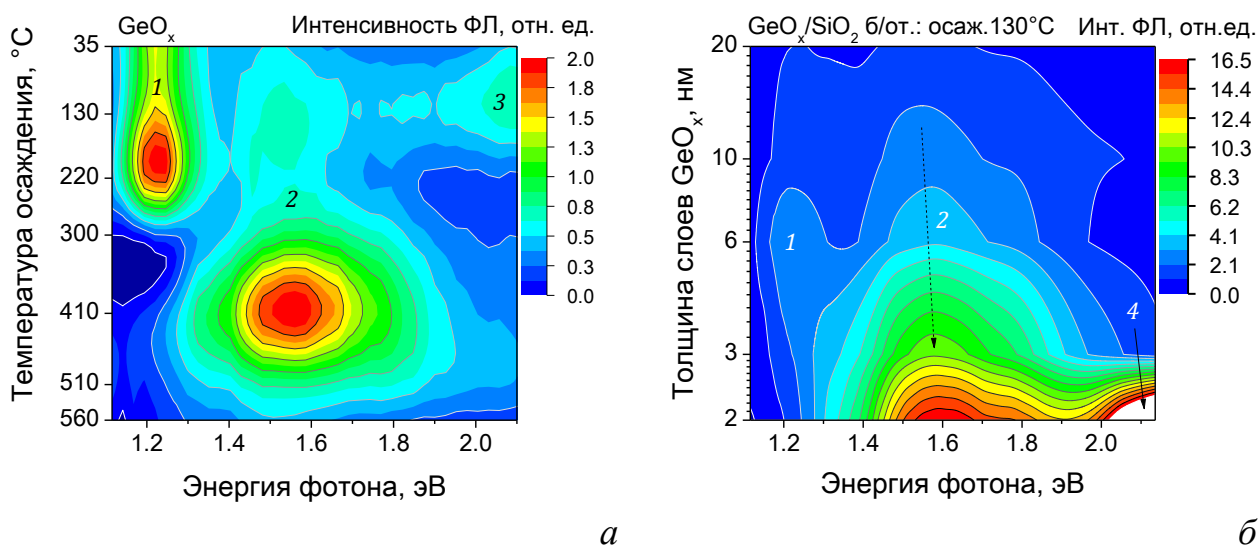


Рисунок 3.24 — Спектры ФЛ неотожженных GeO_x пленок, отличающихся температурой подложки (а) и многослойных структур GeO/SiO₂ (б). Интенсивности нормированы на толщину GeO_x .

Отжиг пленок GeO_x при 500°C модифицирует спектр, смещая его максимум в коротковолновую область (рисунок 3.8). Средний размер НК Ge в таком случае уменьшается, однако значительно возрастает дисперсия: $d \approx 3.2 \pm 1.0$.

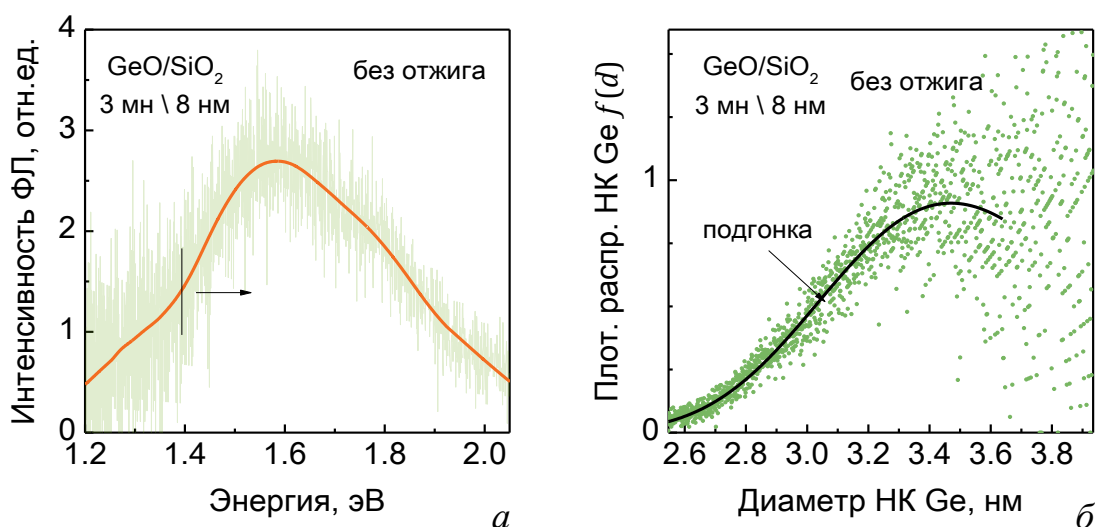


Рисунок 3.25 — Спектр ФЛ толстой неотожженной структуры GeO/SiO_2 (а) и полученная из него плотность распределения НК Ge по размерам (б).

3.2 МНОГОСЛОЙНЫЕ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ Ge/ОКСИД

3.2.1 Модификация структуры Ge/Оксид на примере Ge/SiO_2

Данный раздел посвящен вопросу получения НК Ge путем отжига многослойных нанопериодических структур Ge/Оксид, где сплошные слои германия разделены оксидом (SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2). Идея заключалась в том, чтобы установить возможность синтезировать композиты с НК Ge, дисперсия размеров которых была бы меньше, чем в аналогах на основе $\text{GeO}_x/\text{Оксид}$.

На рисунке 3.26 показаны спектры КРС для структуры Ge/SiO_2 с толщиной бислоя $7\text{ нм} \setminus 4\text{ нм}$. Изображение разбито на 3 фрагмента: левый и центральный отражают в разном масштабе спектры КРС от температуры отжига, на правом приведены нормированные спектры в области 300 см^{-1} и спектр объемного $c\text{-Ge}$.

Данные говорят о том, что вплоть до температуры отжига 500°C слои германия являются микрокристаллическими: отчетливо виден широкий пик с максимумом в области 275 см^{-1} , что можно интерпретировать как суперпозицию аморфной и нанокристаллической фракций (рисунок 3.1). С повышением температуры отжига доля кристаллической фазы германия растет и остается далее

в таком состоянии вплоть до 1000 °С. Однако при высоких температурах, а именно при нагреве выше 900 °С, интенсивность и форма пика изменяются: он уменьшается, сужается и становится более симметричным.

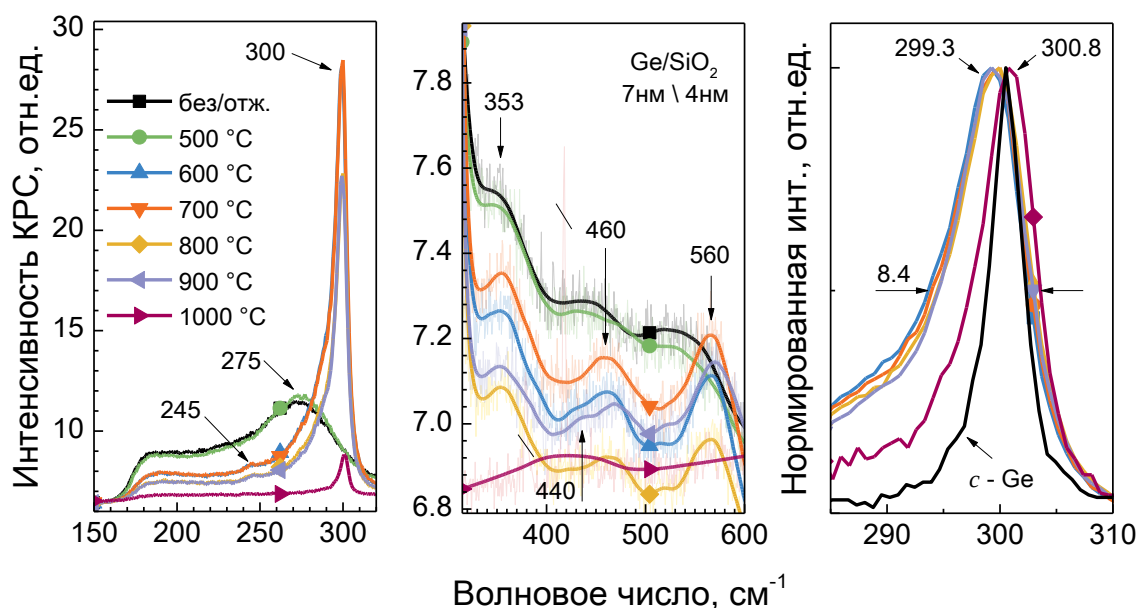


Рисунок 3.26 — Спектры КРС от температуры отжига структуры Ge/SiO₂ с толщиной бислоя 7 нм \ 4 нм.

Из оценки уширения и положения КРС-полосы при отжиге 700 °С и более образуются НК Ge, размер которых составляет более 10 нм (рисунок 1.6). Однако распространение КРС-полосы до 270 см⁻¹ указывает на наличие в системе также более мелких НК Ge, размер которых порядка единиц нанометров.

Видимое снижение интенсивности пика при 300 °С при отжиге 800–900 °С мы связываем с уменьшением доли германия в системе. Столь значительный спад интенсивности рассеянного излучения структурой, отожженной при 1000 °С, вероятно, вызван повышением коэффициента диффузии германия и его взаимодействием с диоксидом кремния. Как было отмечено в работе [15], при температуре свыше 875 °С может иметь место реакция вида $x\text{GeO}(\text{г}) + \text{SiO}_2(\text{а}) \rightarrow x\text{GeO} \cdot \text{SiO}_2(\text{ж}) \rightarrow x\text{GeO}(\text{г}) + \text{SiO}_2(\text{к})$. Из этого следует, что при относительно высоких температурах отжига барьерные слои SiO₂ могут плавиться, изменяя свою форму. Наблюдаемый относительно небольшой пик рассеянного излучения от кристаллического германия при температуре отжига 1000 °С, предположительно, связан с образованием кластеров германия на поверхности подложки сапфира.

В качестве подтверждения этого рассмотрим спектры КРС в области 300–600 см^{-1} на предмет образования GeO_2 . Видно, что при температурах отжига 600–900 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается полоса вблизи 440 см^{-1} [17,26,39,40,183]. Ее максимальная интенсивность достигается при температуре отжига 900 $^{\circ}\text{C}$, что указывает на реакцию окисления германия. Поведение остальных трех линий при 353, 460 и 560 см^{-1} аналогично полосам при 275 и 300 см^{-1} , так как они являются результатом многофононных процессов рассеяния [11].

Рассмотрим спектры ИК-поглощения света в изучаемых образцах. Типичные спектры представлены на рисунке 3.27, где цифрами обозначены наиболее выраженные полосы поглощения. Полоса 4 (600 см^{-1}) является следствием использования кремниевых подложек, к ней в дальнейшем мы обращаться не будем. Полосы 5 и 2 (1080 и 460 см^{-1}) и плечо 1 (1100–1250 см^{-1}) вызваны наличием в образцах SiO_2 [A7,A8]. Повышение температуры отжига сопровождается ростом величины поглощения данных полос, что, по-видимому, связано с улучшением стехиометричности SiO_2 .

Полоса 6 в области 420 см^{-1} , в согласии с [13], соответствует LO + TO колебаниям кристаллического германия. Из-за слабой ее выраженности на фоне других полос поглощения довольно сложно судить об изменениях ее интенсивности при вариации температуры.

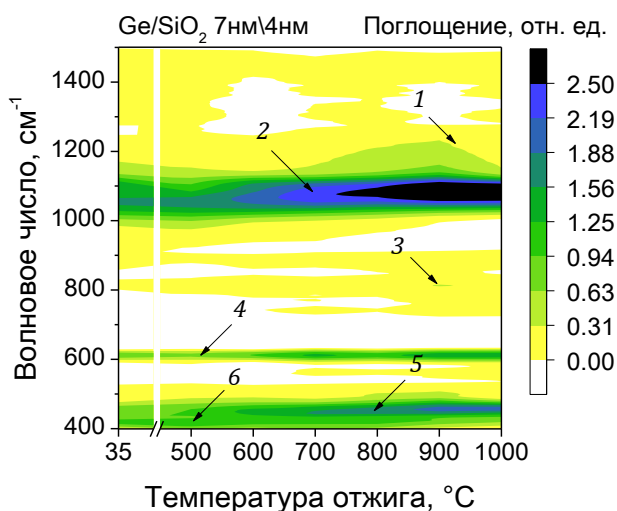


Рисунок 3.27 — Спектры ИК-поглощения света структур Ge/SiO_2 7 нм \ 4 нм.

Интерес представляет широкая полоса 3, максимум которой приходится на 820 см^{-1} и которая по нашему мнению вызвана наличием в системе

нестехиометрического оксида германия GeO_x [20–23,184]. Ее слабая интенсивность говорит о малости доли субоксида в системе, что согласуется с данными КРС.

Детали структуры композита, в частности размер формируемых НК Ge, были установлены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ). Было проведено исследование структурно-морфологических свойств наноструктур Ge/SiO_2 с бислоем 4 нм \ 4 нм до отжига и после при температуре 800 °С. На рисунке 3.28 представлено ПЭМ-изображение поперечного среза Ge/SiO_2 для этих двух случаев. Нижняя пара рисунков представляет собой увеличенные и выделенные штрихпунктиром фрагменты верхних рисунков. Светло-серый оттенок участков ПЭМ-изображений соответствует слоям SiO_2 , а более темный – слоям германия.

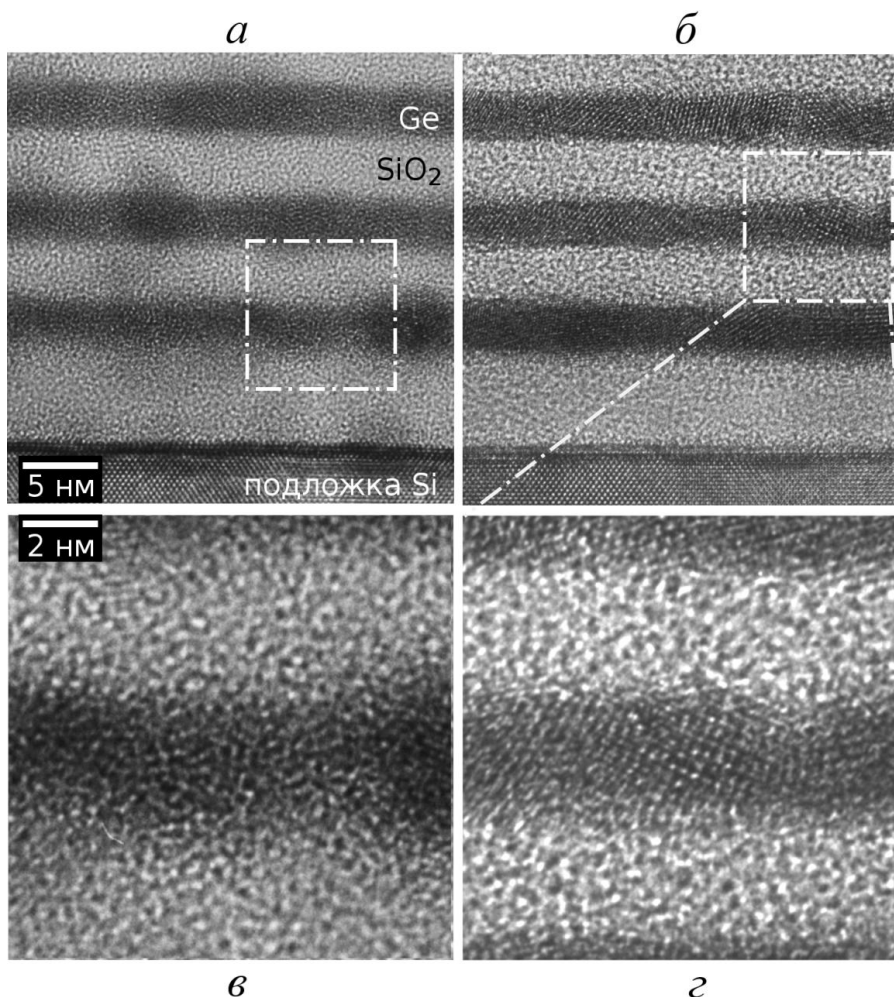


Рисунок 3.28 — ВРПЭМ изображения структуры Ge/SiO_2 с толщиной бислоя 4 нм \ 4 нм: (а, в) до отжига, (б, г) после отжига при 800 °С в течение 1 часа.

Обработка и анализ ПЭМ изображений позволили определить средние толщины слоев Ge и SiO_2 , которые составили 3.6 ± 0.2 нм и 4.2 ± 0.2 нм для

неотожженных структур и 3.7 ± 0.2 нм и 4.0 ± 0.2 нм для отоженных при 800 °С соответственно. Сохранение толщины слоев германия обусловлено плохой растворимостью германия в диоксиде кремния [7]. Тем не менее, при отжиге количество слоев значительно сократилось: так, число бислоев после отжига составляло 3 единицы, в то время как до отжига их было 19. Предположительно повышение температуры отжига для данной системы приведет к ее полному разрушению или неожиданной модификации.

Предварительный визуальный анализ изображений позволяет сказать, что до отжига слои германия выглядят преимущественно аморфными с небольшими нанокристаллическими включениями [A4], что подтверждает выводы, сделанные на основе анализа КРС-спектров (рисунок 3.26). Отжиг при 800 °С приводит к кристаллизации слоев германия: они видны составленными из множества нанокристаллов разной ориентации с границами двойникования. Барьерные слои оксида кремния не претерпели видимых изменений.

На рисунке 3.29 показан результат обработки – фильтрации, классификации по межплоскостному расстоянию и визуализации наночастиц – для структуры Ge/SiO₂ после отжига при 800 °С в течение 1 часа [A10]. В левом верхнем углу представлено исходное ВР-ПЭМ изображение (рисунок 3.29, а). Обработанное изображение показано на фрагменте 3.29, б. Цвет маркирует кристаллические области, соответствующие одному межплоскостному расстоянию (таблица 12).

Таблица 12 — Обнаруженные межплоскостные расстояния.

Межпл. расст., нм	<i>c</i> -Ge, нм [8,174]	hkl индексы плоскостей
0.32 ± 0.02	0.327	111
0.20 ± 0.01	0.200	220
0.17 ± 0.01	0.171	311

Напомним, что предварительная процедура кластеризации рефлексов в обратном пространстве производилась на основе алгоритма поиска аномалий плотности DBscan [173], также к изображению применялся фильтр Винера [134,135] и процедуры нормировки контраста и выравнивания шума. Отметим, что калибровка экспериментальных значений производилась относительно

ненапряженной кремниевой подложки, межплоскостные расстояния для которой считались известными.

Перед анализом отфильтрованного изображения следует указать на метрику качества классификации нанокристаллов. Наглядно видно, что точность метода довольно высока, однако она достигается за счет уменьшения полноты [185]. Другими словами, не все темные участки исходного изображения с намеком на пространственную периодичность определяются как нанокристаллы, однако выделенным областям стоит верить: отфильтрованное изображение содержит незначительное количество артефактов, не затрудняющих интерпретацию.

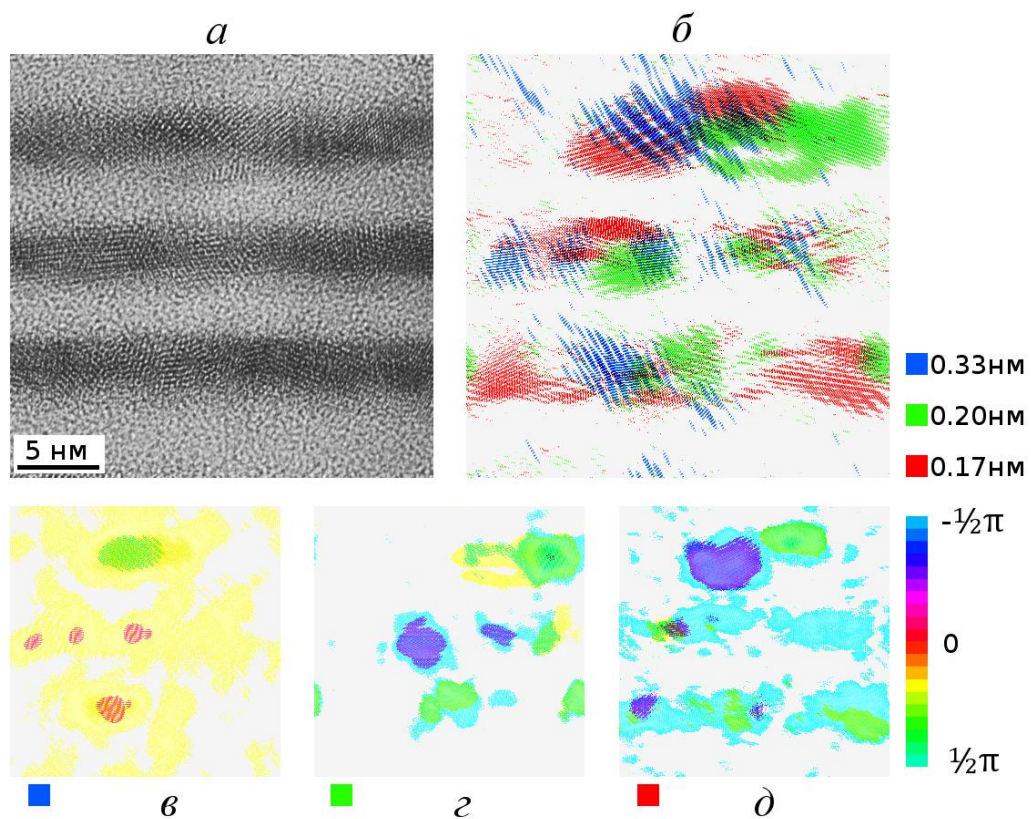


Рисунок 3.29 — ВРПЭМ изображение отожженной структуры Ge/SiO₂: до обработки (*a*), отфильтрованного (*b*), карта ориентации нанокристаллов по углу для межплоскостных расстояний 0.33 нм (*в*), 0.20 нм (*г*), карта для межплоскостных расстояний 0.17 нм (*д*).

Что касается анализа изображения, то на нем наблюдается наложение различных по форме областей с разными межплоскостными расстояниями. Так как рассматриваем структуру на просвет, то более корректно будет говорить, что в одном направлении мы видим проекции кристаллических областей друг на друга, т.е. фрагменты могут находиться на достаточном удалении. Дополнительную информацию может дать анализ ориентации нанокристаллов.

Заметим, что некоторые нанокристаллы выглядят «полосатыми». Именно таким образом проявляется муар [126], вызванный перекрытием нанокристаллов. Муар является эффектом восприятия, в реальности же имеет место биение пространственных частот, под которым видны кристаллические области.

С целью получения карты пространственной ориентации фрагментов была реализована секторная фильтрация (классификация рефлексов по углам, под которыми они видны). Так для каждого значения межплоскостного расстояния германия была получена карта угловой ориентации (см. фрагменты *в*, *г*, *д* на рис. 3.29). Углы, под которыми мы видим нанокристаллы, характеризуются цветами. Величина угла изменяется в диапазоне от $\left(-\frac{\pi}{2}\right)$ до $\left(\frac{\pi}{2}\right)$ – в половине окружности. Объясняется тем, что абсолютное значение сигнала в обратном пространстве равно своему значению в диаметрально противоположном направлении.

Возвращаясь к вопросу точности и полноты классификации [185], отметим, что для определения карты пространственных ориентаций нанокристаллов, параметры алгоритма были модифицированы. Была уменьшена точность и повышена полнота: количество артефактов на изображении возросло. Это связано с тем, что для построения карты используется значительно меньшее количество информации, чем для простого выделения межплоскостных расстояний: в первом случае все изображение одного цвета восстанавливается лишь из сектора кольца (которое соответствует определенному межплоскостному расстоянию), а во втором – изображение восстанавливается из всего кольца. Не стоит также забывать, что каждая операция восстановления порождает размытость изображения. Чем больше стадий фильтрации, тем значительней вносимые в изображение искажения. Сравнивая результаты кольцевой (рисунок 3.29, *б*) и секторной (рисунки 3.29, *в-д*) фильтраций изображений, можно увидеть, что закрашенных областей больше во втором случае.

На картах ориентации видно, что взаимное влияние кристаллических частиц проявляется как вдоль германиевого слоя, так и между слоями. Отжиг структур Ge/SiO₂ приводит к образованию крупных, порядка нескольких толщин бислоя (10 нм и более), кластеров. Тенденцию к росту наночастиц при температурах отжига порядка 700–900 °С также экспериментально наблюдали в работах [56,111,124,186].

Вместе с крупными кластерами на изображении так же различимы уединенные (обладающие собственной ориентацией) НК Ge, которые мы рассматриваем как изолированные друг от друга диэлектриком. Размер таких НК Ge составляет величину порядка толщины исходного слоя германия (~ 5 нм).

В целом можно заключить, что наблюдения указывают на высокую дисперсию НК Ge по размерам и на возможную бимодальность этого распределения, заключающуюся в присутствии как небольших НК Ge, так и крупных кластеров.

Также можно заключить, что при температуре отжига $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ слои SiO_2 не изменяют свою геометрию, тем самым слабо участвуют в процессе модификации слоев германия. Сохранению формы многослойной структуры способствует низкая растворимость Ge в SiO_2 [7].

3.2.2 Влияние материала барьерного оксида на структурные свойства Ge/ Al_2O_3 и Ge/ HfO_2

Анализ свойств систем Ge/ Al_2O_3 и Ge/ HfO_2 выполнен по аналогичной схеме с Ge/ SiO_2 . Так, на рисунке 3.30 приведены КРС-спектры многослойной структуры Ge/ Al_2O_3 в зависимости от температуры отжига. Сопоставляя данные для образцов Ge/ Al_2O_3 и Ge/ SiO_2 (рисунок 3.26), несложно заметить явные различия в реакции систем на температурное воздействие.

В качестве первого различия можно отметить восстановительные свойства Al_2O_3 по отношению к Ge при отжиге до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7]. Это следует из роста интенсивности КРС-пика (рисунок 3.30). В процессе формирования образцов, по-видимому, происходит некоторое перемешивание материалов Ge и Al_2O_3 , приводящее к образованию германатов на границе раздела слоев. Отжиг приводит к появлению четкой границы фаз в результате реакции восстановления Ge, что и наблюдается в виде роста доли фазы металлического германия. Подобный эффект наблюдается для систем, барьерные слои которых были выполнены из HfO_2 (рисунок 3.31).

Для структур типа Ge/ Al_2O_3 в диапазоне температур $600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается кристаллизация германия (рисунок 3.30), причем с ростом температуры происходит как рост интенсивности, так и незначительное сужение пика при 300 см^{-1} . Это указывает на то, что в отличие от систем с барьерами из SiO_2 , Ge/ Al_2O_3

структуры устойчивы к отжигу до 800 °С. Снижение температуры по сравнению с Ge/SiO₂, при которой наступает разрушение многослойной Ge/Al₂O₃, по-видимому, связано с меньшей толщиной слоев структуры.

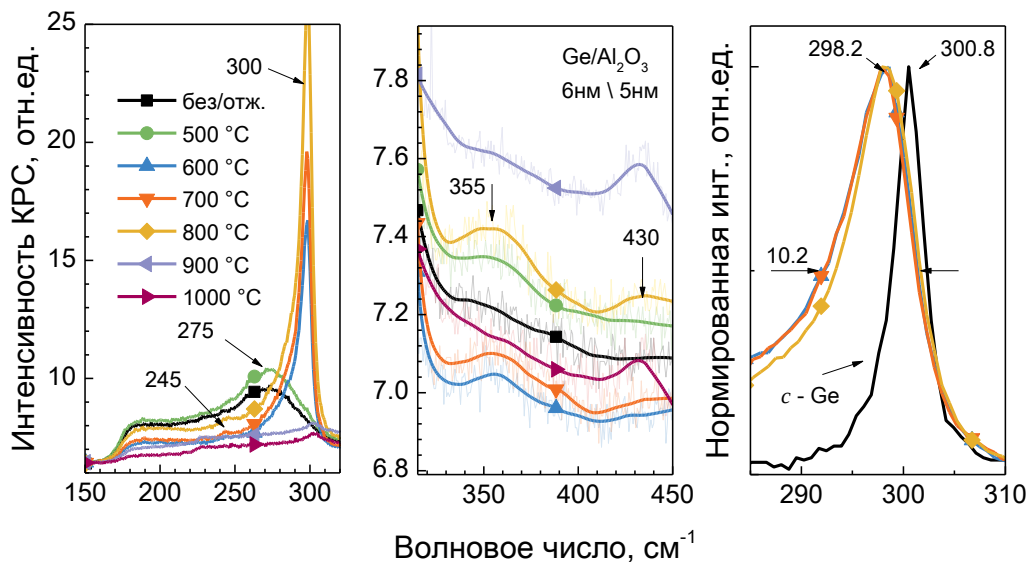


Рисунок 3.30 — Спектры КРС от температуры отжига структуры Ge/Al₂O₃ с толщиной бислоя 6 нм \ 5 нм.

В отличие от вышерассмотренных систем Ge/SiO₂ и Ge/Al₂O₃, поведение структур Ge/HfO₂ при отжиге 700–900 °С отличается коренным образом. В данном температурном интервале фазы металлического германия по данным КРС не наблюдается, что связано с высокой химической активностью HfO₂ по отношению к германию при значительном нагреве.

Обобщая и сравнивая КРС-спектры трех систем, а именно: ширину и положение пика при высокой степени кристалличности германия (правые фрагменты рисунков 3.26, 3.30 и 3.31), – можно заключить, что процесс отжига по-разному влияет на структуру композита. Так, спектры Ge/SiO₂ образцов «содержат в себе» характерный пик для *c*-Ge. Мы объясняем это образованием в системе больших кластеров германия порядка нескольких толщин бислоя. Для Ge/Al₂O₃ и Ge/HfO₂ по КРС-спектрам видно, что пики смещены в область меньших волновых чисел (для Ge/Al₂O₃ сдвиг больше в силу того, что там исходная толщина слоя Ge составляла ~ 6 нм по сравнению с ~ 12 нм для Ge/HfO₂). Это означает, что в системах Ge/Al₂O₃ и Ge/HfO₂ не образуются сверхкрупных кластеров Ge по тому принципу, как это было описано для Ge/SiO₂.

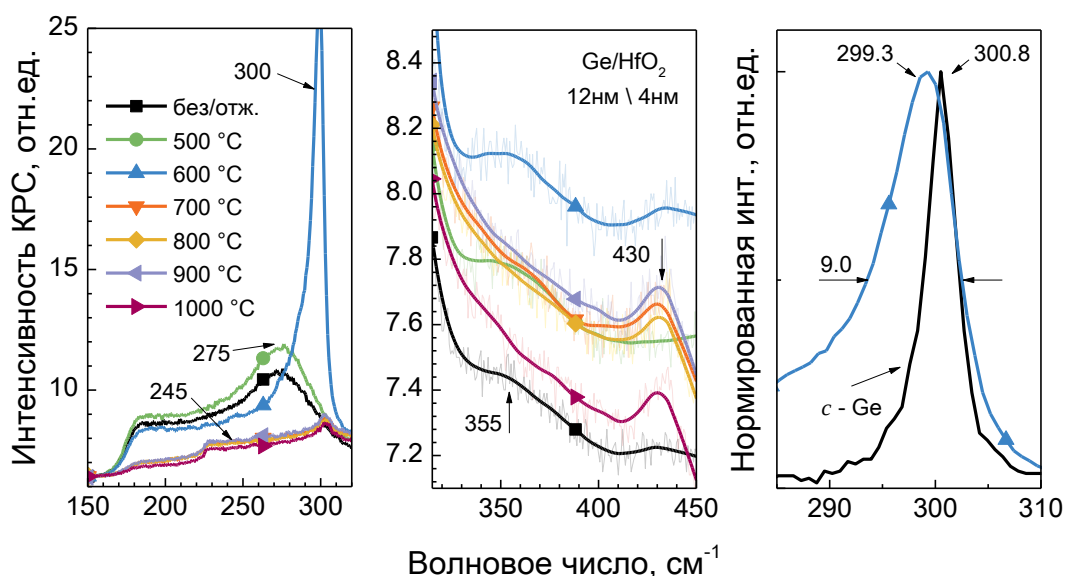


Рисунок 3.31 — Спектры КРС от температуры отжига структуры Ge/HfO_2 с толщиной бислоя 12 нм \ 4 нм.

Оценки размера кластеров Ge по положению пика, к сожалению, затруднительны для образца Ge/HfO_2 с толщиной бислоя 12 нм \ 4 нм, так как слой германия излишне большой и в нем слабо проявляются размерные эффекты. Однако можно утверждать, что размер снизу ограничен величиной порядка 10 нм (рисунок 1.6). Что же касается системы $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с толщиной бислоя 6 нм \ 5 нм, то там размер кластеров Ge ограничен сверху 9 нм, что значительно меньше, чем для аналогичных структур на основе SiO_2 . Средний же размер можно оценить в 6 и 5 нм для образцов на основе Ge/HfO_2 и $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Обобщая, можно заключить, что в результате отжига многослойных наносистем $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ge/HfO_2 свыше 500 °C образуются преимущественно НК Ge, размер которых определяется толщиной исходного слоя Ge.

Анализируя область КРС-спектров 300–450 см^{-1} для структур $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ge/HfO_2 (рисунки 3.30 и 3.31), отметим наличие выраженного пика при 430 см^{-1} , что указывает на образование GeO_x соединений. Так, для структур $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$ рост интенсивности данной полосы сопровождается вплоть до 800 °C и обозрим при 900–1000 °C, тогда когда фаза металлического германия уже отсутствует. Аналогичные наблюдения можно сделать для структур с барьером из HfO_2 . Замечая смещение положения пика по отношению к справочному (440 см^{-1}) значению на 10 см^{-1} , можно предположить, что оксид германия реагирует с материалом барьера, образуя сложные германаты [6,45].

Модификацию химического состава структур можно точнее проследить по данным ИК-спектроскопии поглощения. На рисунке 3.32 приведены спектры ИК-поглощения для структуры Ge/Al₂O₃ и Ge/HfO₂. Видно, что отжиг сопровождается появлением фазы GeO_x (обозначена как 3, полоса изгиба при 900 см⁻¹), что подтверждает данные КРС-спектров. Отметим, что для систем Ge/Al₂O₃ температурный диапазон наблюдения фазы GeO_x составляет 500–700 °С, а для Ge/HfO₂ температура близка к ~ 500 °С. При этом чем тоньше исходный слой Ge, тем выше содержание кислорода в образующемся GeO_x – полоса смещается в область больших волновых чисел [20–22,37,77,180]. Полоса 9, как мы считаем, соответствует колебаниям растяжения Ge–O.

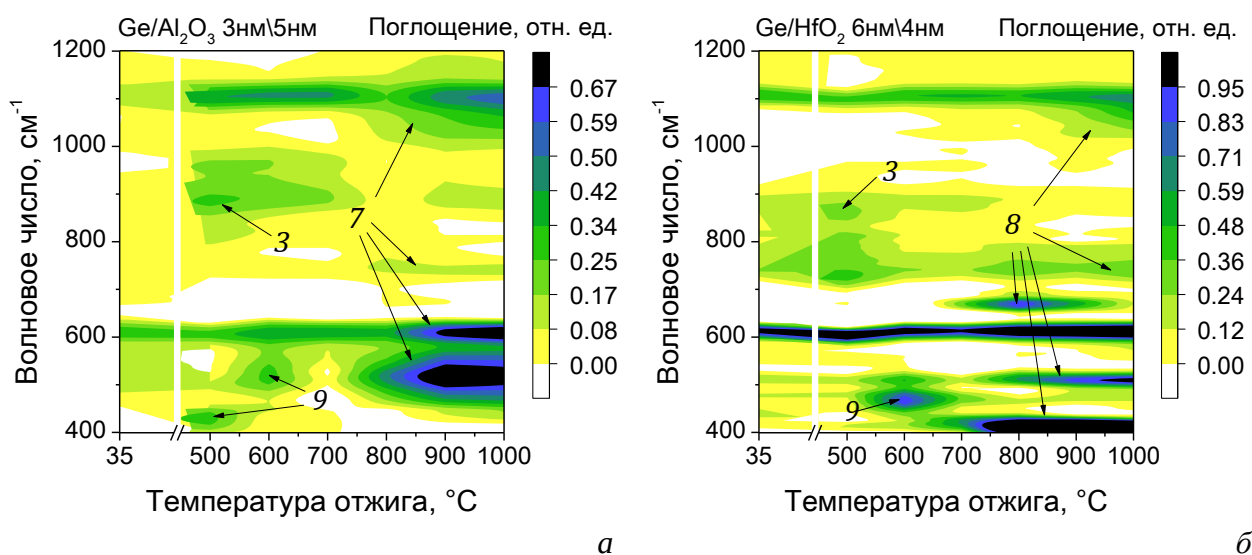


Рисунок 3.32 — Спектры ИК-поглощения структуры Ge/Al₂O₃ с толщиной бислоя 3 нм \ 5 нм (а) и Ge/HfO₂ с толщиной бислоя 6 нм \ 4 нм (б) от температуры отжига.

Отжиг при температурах свыше 700 °С приводит к упорядочиванию барьерного оксида, что проявляется в повышении интенсивности соответствующих полос поглощения: полос 7 для Al₂O₃ [45,187] и 8 для HfO₂ [187,188].

3.2.3 Люминесцентные свойства Ge/Оксид

Ниже мы рассматриваем люминесцентные свойства отожженных структур Ge/Оксид. Предлагаем начать рассмотрение со структур типа Ge/SiO₂.

Ранее было установлено, что под действием отжига до 500 °С включительно германиевые слои в образцах Ge/Оксид представляют собой аморфные пласты с нанокристаллическими включениями. При 600 °С и выше происходит

формирование довольно крупных кристаллических германиевых образований размером порядка единиц толщин бислоя на фоне небольших НК Ge.

Приведем результаты анализа ФЛ спектров Ge/SiO₂ структур после отжига при температурах 500 и 600° С (рисунок 3.33). За исключением «паразитной» полосы от подложки (см. главу 4), обозначенной буквой **A**, структуры, отожженные при 500 °С, практически не проявляют световой эмиссии. Наблюдение свечения подложки говорит о прозрачности структуры в области 1.2 эВ. Это указывает на то, что при данной температуре в составе композита не содержится крупных кристаллических германиевых образований, способных поглощать свет в области 1.2 эВ. Напомним, что ширина зоны для с-Ge составляет ~ 0.7 эВ (см. таблицу 1).

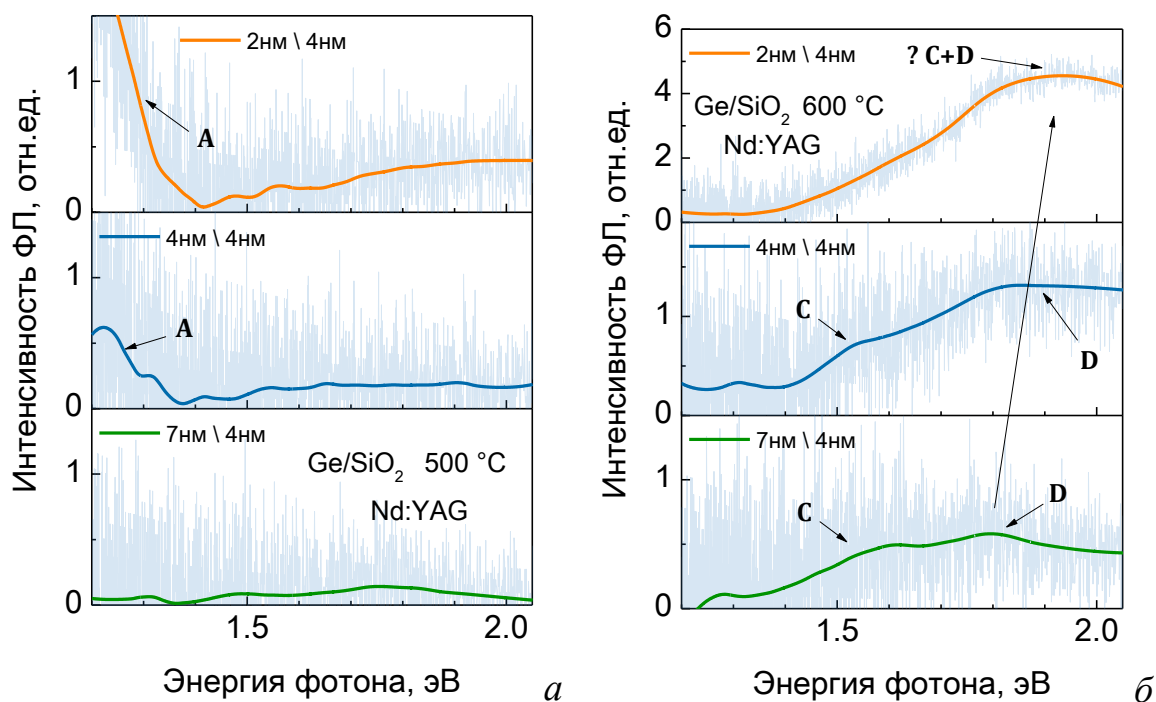


Рисунок 3.33 — Спектры ФЛ систем Ge/SiO₂ для отжига при 500 °С (а) и 600 °С (б).

После отжига при 600 °С на спектрах наблюдается пик, положение которого зависит от толщины слоя Ge. Для толстых слоев германия (7 и 4 нм) полоса в области 1.5–2.1 эВ, предположительно, является суперпозицией экситонного свечения (полоса **C**) и лежащей выше по энергии дефектной полосы (полоса **D**). Сложность в интерпретации вызывает спектр для структуры с толщиной бислоя 2 нм \ 4 нм: является ли наблюдаемый пик результатом только собственной электронно-дырочной рекомбинации. Если это так, то можно считать, что для

структур, где толщина Ge ~ 2 нм, можно получить изолированные нанокристаллы сходного размера. Для проверки данной гипотезы были исследованы ФЛ структуры с большей энергией оптической накачки. Так, на рисунке 3.34 показаны спектры ФЛ для тех же образцов, но при использовании азотного лазера (337 нм).

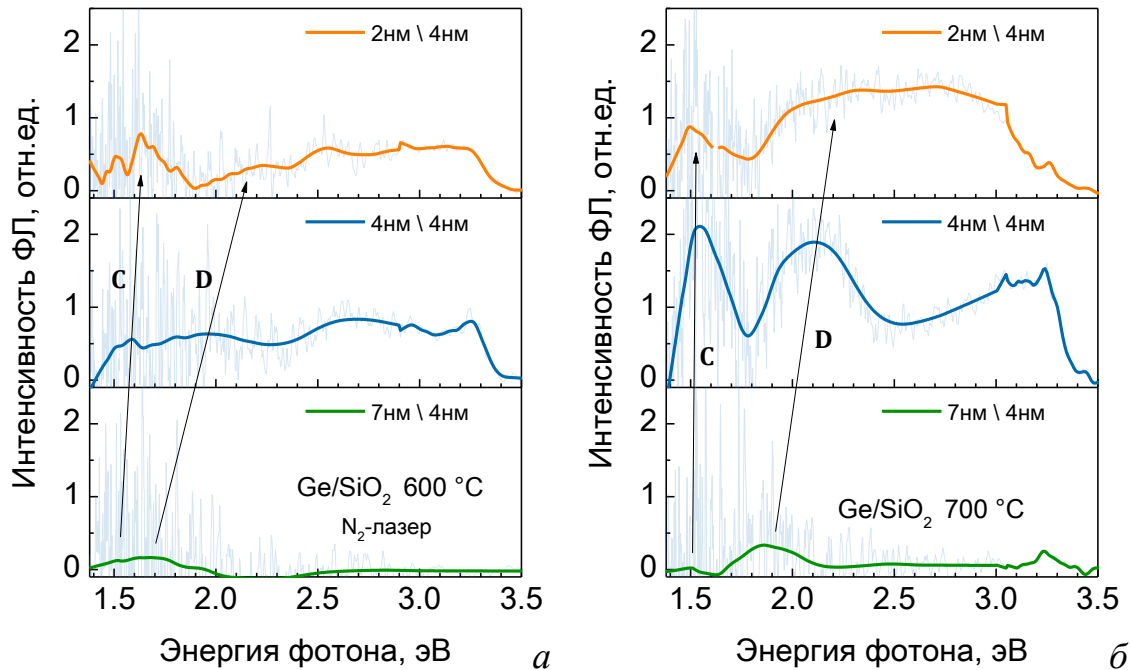


Рисунок 3.34 — Спектры ФЛ систем Ge/SiO₂ для отжига при 500 °C (а) и 600 °C (б).

Анализ спектров, представленных на рисунке 3.34, а, в сравнении с рис. 3.33, б показывает, что для структур Ge/SiO₂ толщиной бислоя 2 нм \ 4 нм при 1.9 эВ (рисунок 3.33, б) высвечивают нанокристаллы размером ~ 2 нм, так как на рис. 3.34, а отдельно видна дефектная полоса (полоса D), лежащая по энергии выше.

Интересно, что дальнейшее повышение температуры отжига до 700 °C приводит к смещению «дефектной» полосы в коротковолновую область, что соответствует уменьшению размера НК Ge, тогда как пик экситонной полосы смещается в область меньших энергий. Вместе это позволяет восстановить картину изменения распределения НК Ge по размерам. Учитывая, что экситонная полоса хорошо проявляется для НК Ge размером менее ~ 4 нм, а дефектная полоса наблюдается для частиц с размером менее ~ 20 нм (рисунок 3.22), можно заключить, что отжиг при 700 °C приводит к уменьшению дисперсии нанокристаллов по размерам. Оценка размера по положению дефектной полосы указывает на то, что средний размер нанокристалла довольно хорошо коррелирует

с толщиной исходного слоя Ge (рисунок 3.35). В целом же, использование толщины слоя Ge в качестве эквивалентного размера НК Ge дает смещенную оценку в меньшую сторону на ~ 1 нм (точки немного ниже), что хорошо согласуется с данными микроскопии.

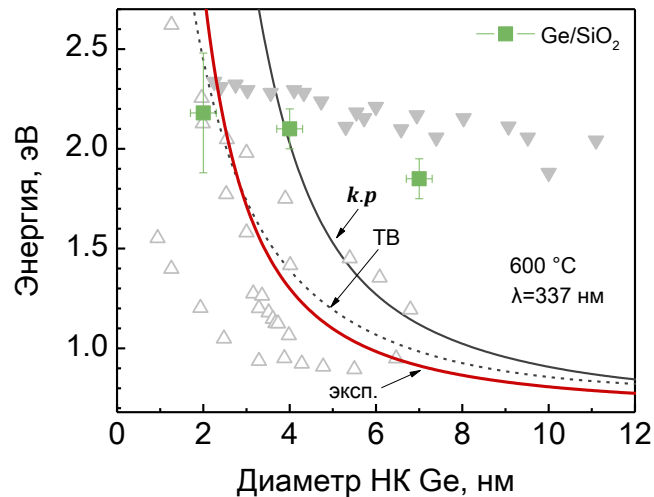


Рисунок 3.35 — Зависимость энергии от размера НК Ge в структурах Ge/Оксид, отожженных при 600 °C (■); установленная для GeO_x/Оксид (сплошная красная линия); данные публикаций (▼)[57,66,75,102], (▲) [41,50,51,64,71,92,100,101]; рассчитанные теоретически [189].

Резонно сравнить результат, полученный из положения дефектной полосы (рисунок 3.35), и размер НК Ge, восстановленный из спектра ФЛ для экситонной полосы (рисунок 3.33,б), для структуры с бислоем 2 нм \ 4 нм. Средний размер, оцениваемый по экситонной полосе ФЛ, составляет 2.9 ± 0.9 нм: результаты хорошо согласуются между собой.

На первый взгляд, может показаться, что такой результат входит в противоречие с полученными данными о структуре методом ВРПЭМ. Но здесь необходимо вспомнить, что там мы наблюдали бимодальное распределение кристаллитов по размерам: относительно маленькие НК Ge, порядка толщины слоя Ge, и большие кристаллические фрагменты порядка толщины нескольких бислоев. На спектрах ФЛ же, мы не можем наблюдать больших кристаллических образований, так как их размер не позволяет проявлять им излучающей активности, а основные рассуждения касаются фракции относительно малых нанокристаллов.

По типичным спектрам на примере структуры Ge/SiO₂ с бислоем 4 нм \ 4 нм, представленным на рисунке 3.36, можно проследить динамику изменения НК Ge. Так, с ростом температуры отжига «дефектная» полоса смещается в область меньших энергий, что отражает увеличение размера НК Ge, – постепенно уменьшаясь в интенсивности.

Свечение в области 2.6 и 3.1 эВ (полосы 2 и 3), наблюдаемое с максимальной интенсивностью при температуре отжига 800 °С, вызвано наличием в системе оксидов германия GeO_x, что подтверждается спектрами КРС и ИК-поглощения света (рисунки 3.26 и 3.27).

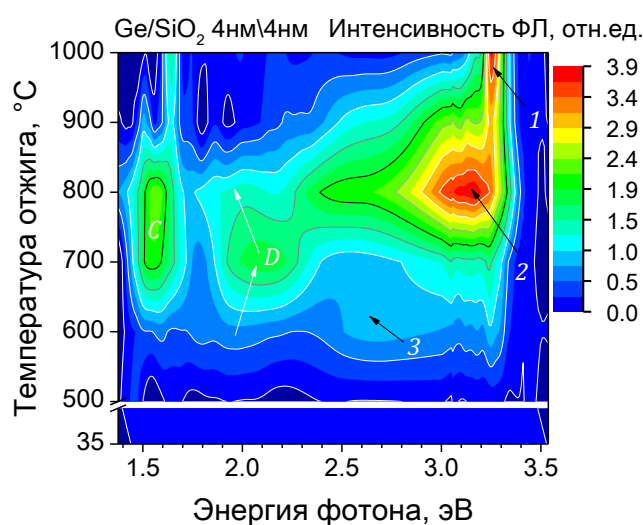


Рисунок 3.36 — Карта спектров ФЛ структуры Ge/SiO₂ с бислоем 4 нм \ 4 нм.

Если говорить о полосе 1 (рисунок 3.36), то она представляет собой довольно острый интенсивный пик с максимумом при 3.24 эВ, который наблюдается преимущественно при условии образования довольно крупных кристаллических фрагментов. Мы полагаем, что одним из наиболее вероятных ее источников являются прямые переходы в Г-точке для Ge кристаллитов (таблица 1).

По спектрам люминесценции структур Ge/Al₂O₃ обсудим предельную температуру формирования НК Ge, размер которых коррелирует с исходной толщиной слоев Ge. На рисунке 3.37 видно – температура образования НК Ge задается величиной ~ 600 °С и вплоть до 700 °С форма спектра остается неизменной. Оценки размера НК Ge по спектру ФЛ для структур с толщиной бислоя 3 нм\4 нм и 2 нм\4 нм дают следующие соответствующие значения: 3.2 ± 1.4 и 2.9 ± 0.9 нм. С ростом температуры отжига (800 °С и более) наблюдается рост

размера НК Ge: экситонная полоса смещается в сторону меньших энергий и появляется «дефектная» полоса НК Ge.

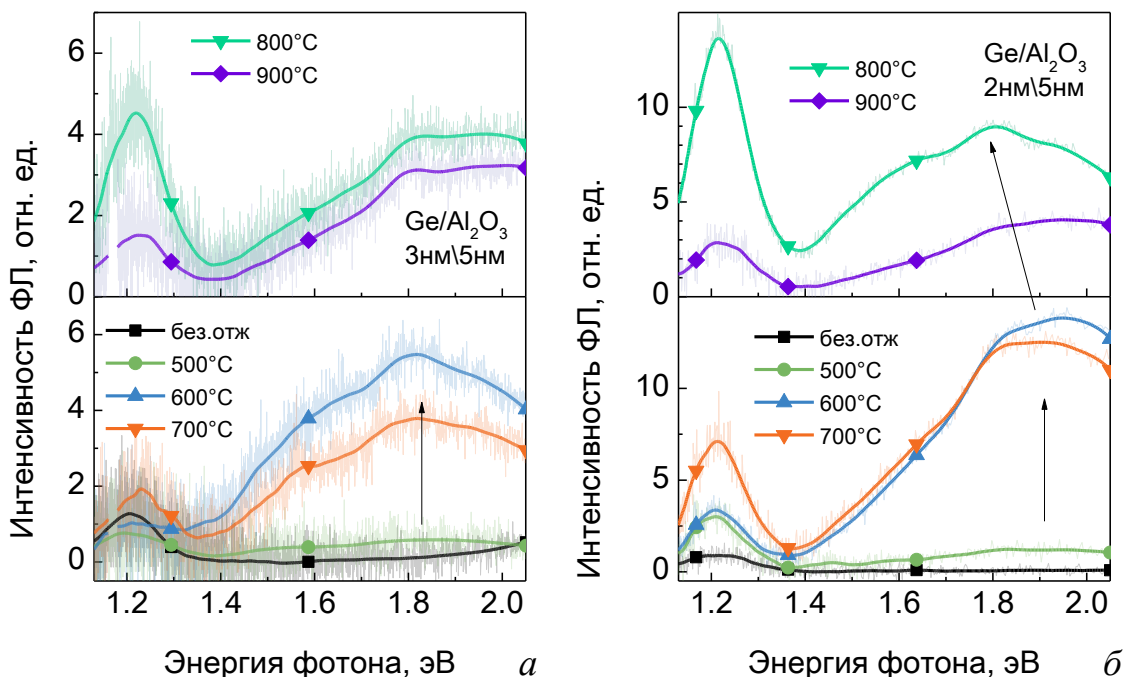


Рисунок 3.37 — Спектры ФЛ систем Ge/Al₂O₃ толщиной бислоя (а) 3 нм\5 нм, (б) 2 нм\5 нм для различных температур отжига.

Структура Ge/HfO₂ имеет особенность в том, что образование НК Ge задается температурным диапазоном в 500–600 °С. Более высокие температуры отжига приводят к исчезновению фазы германия, что следует из КРС-спектров (рисунок 3.31). Средний размер НК Ge, оцениваемый по спектру ФЛ, для структуры с толщиной бислоя 2 нм \ 4 нм составляет 2.9 ± 0.9 нм.

Суммируя сказанное, можно заключить, что метод получения НК Ge путем отжига многослойных нанопериодических структур Ge/Оксид не имеет преимуществ перед аналогом на основе GeO_x/Оксид. В частности, он ограничивает максимальный размер получаемых частиц величиной ~ 3 нм, получение же НК Ge больших размеров сопровождается образованием крупных кристаллитов Ge. Оптимальная температура отжига для получения НК Ge лежит в интервале 600–700 °С, за исключением системы Ge/HfO₂ – не более 600 °С.

3.2.4 Модификация Ge/Оксид имплантацией ионов кислорода и отжигом

Цель имплантации кислорода состояла в проверке идеи: можно ли предотвратить образование крупных кристаллических формирований в структурах

Ge/Оксид? На рисунке 3.38 приведены КРС-спектры структуры толщиной бислоя 2 нм\5 нм, облученной ионами кислорода с дозой 10^{16} см^{-2} , в зависимости от температуры отжига (таблица 6).

Анализ, аналогичный выполненному в данной главе выше, позволяет заключить следующее. При температуре отжига 600 °С происходит образование НК Ge. Температура же исчезновения НК Ge составляет 800 °С.

Отметим, что в результате имплантации ионов кислорода доля металлического германия значительно снижается: полоса кристаллической фазы значительно теряет в интенсивности по сравнению с полосой рассеяния от аморфной фазы. Это указывает на окисление металлического германия. Что касается «заострения» полосы на 300 см^{-1} при переходе от 600 до 700 °С, то мы связываем это с уменьшением дисперсии НК Ge по размерам.

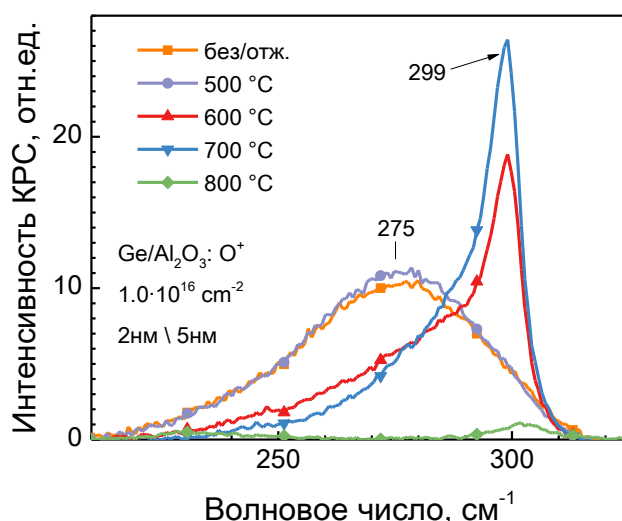


Рисунок 3.38 — Спектры КРС для температур отжига структур $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3:\text{O}^+$ (доза $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 20 кэВ) толщиной бислоя 2 нм\5 нм.

Эти выводы хорошо иллюстрируются спектрами ФЛ (рисунок 3.39). Видно, что в результате окисления германия под действием имплантации ионов кислорода происходит укрупнение размеров НК Ge, участвующих в процессе люминесценции. Рост НК Ge, по-видимому, является следствием амортизации структуры, приводящей к более равномерному перераспределению германия между наночастицами.

Что касается дозовой зависимости, то повышение содержания кислорода приводит к уменьшению размеров НК Ge, что можно проследить по рисунку

3.39, *a* (отжиг при 600 °C). Сравнение интенсивностей показывает, что средняя ($6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) доза является оптимальной для структуры с толщиной бислоя 2 нм\5 нм, которая предполагалась наилучшей при численных расчетах. Из рисунков видно, что имплантация и последующий отжиг германия приводят к уменьшению интегральной интенсивности люминесценции.

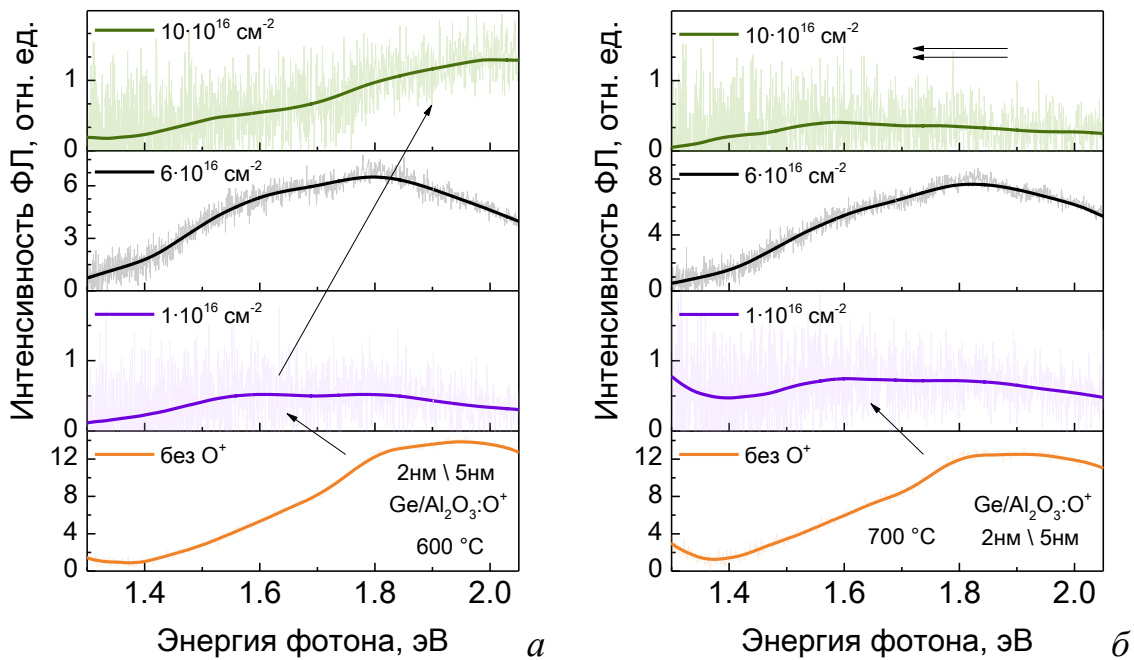


Рисунок 3.39 — Спектры ФЛ структур $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3:\text{O}^+$ толщиной бислоя 2 нм\5 нм после отжига при 600 °C (*a*) и 700 °C (*б*).

Как было установлено по КРС-спектрам (рисунок 3.38), повышение температуры отжига до 700 °C приводит к укрупнению нанокристаллов. На спектрах ФЛ (рисунок 3.39) эффект наиболее ярко выражен для образцов, облученных ионами кислорода максимальной дозой $10 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$: максимум полосы смещается на $\sim 0.4 \text{ эВ}$ в область меньших энергий. Вероятнее всего, столь сильное смещение связано с нарушением геометрии барьерных слоев под действием имплантации.

3.3 Выводы к главе 3

На основании рассмотренного в данной главе можно заключить следующее:

1. Отжиг многослойных наноструктур $\text{GeO}/\text{Оксид}$ (SiO_2 , Al_2O_3 и HfO_2) приводит к формированию НК Ge с распределением по размерам, хорошо

описываемым логнормальной функцией. Для образцов с исходной толщиной слоев GeO 2–20 нм продемонстрирована возможность управления средним размером НК Ge и их дисперсией. До отжига слои GeO_x представляли собой $[\text{GeO}_{x-y} + y \text{ Ge}]$, где размер кристаллических наночастиц германия можно ограничить сверху величиной ~ 4 нм.

2. Температурный интервал синтеза излучающих НК Ge составляет ~ 500 °C для материала барьера из HfO_2 , 500–600 °C – для Al_2O_3 и SiO_2 . В первых двух случаях температура ограничена нежелательным образованием германатов. Отжиг же свыше 700 °C приводит к значительному уменьшению объема металлического германия в результате его окисления и/или возгонки.

3. При аналогичных условиях можно получать НК Ge путем отжига многослойных систем Ge/Оксид, однако в таких системах кроме НК Ge могут формироваться крупные германиевые кристаллиты, на порядок превышающие средний размер НК Ge. Введение дополнительного кислорода в состав композита методом ионной имплантации позволяет разрушать крупные кристаллические образования германия.

4. Спектры люминесценции композитов с НК Ge, независимо от материала барьерного диэлектрика, проявляют две полосы люминесценции, коррелируемые с размером. Одна из них вызвана рекомбинацией электронно-дырочных пар, а вторая, предположительно, связана поверхностными состояниями нанокристаллов германия на границе с GeO_x .

5. Зависимость энергии экситонного перехода от размера НК Ge (более ~ 2 нм) хорошо описывается эмпирической степенной функцией вида $g^{-1}(d[\text{нм}]) = 0.67[\text{эВ}] + \frac{7.4[\text{эВ}]}{(d[\text{нм}]/1[\text{нм}])^{1.8}}$, полученной в результате анализа спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света.

ГЛАВА 4. ВЕРТИКАЛЬНЫЕ МИКРОРЕЗОНАТОРЫ

4.1 СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЕРТИКАЛЬНЫХ РЕЗОНАТОРОВ

4.1.1 Спектральные характеристики зеркал и микрорезонаторов

В данном разделе рассматриваются оптические свойства брэгговских зеркал и микрорезонаторов как пассивных оптических элементов с точки зрения их способностей отражать и пропускать излучение в определенном диапазоне длин волн.

Как было замечено ранее, обзор литературы на момент постановки задачи показал отсутствие публикаций, посвященных вертикальным резонаторам с активным слоем, содержащим НК Ge с размерами порядка единиц нанометров. Однако подобные структуры на основе НК Si интенсивно изучались, что позволяет произвести сравнение полученных нами результатов в контексте других работ и распространить на структуры с НК Ge.

Рассмотрим вначале спектральные свойства резонаторов на основе НК Si. На рисунке 4.1 показаны типичные спектры отражения внутреннего и внешнего зеркал по отдельности, а также микрорезонатора в целом как устройства. Из теоретических представлений [141], [A1] следует, что вид спектра отражения резонатора определяется оптическими свойствами активной среды (толщина и дисперсия показателя преломления) и отражательной способностью зеркал.

Исходя из условий положения резонанса как максимума полосы свечения НК Si [A11], была изготовлена структура, где диапазон отражения внутреннего глухого зеркала составлял 1.5–2.2 эВ, в то время как диапазон отражения покровного полупрозрачного зеркала лежал в области 1.52–1.75 эВ. Полученные резонаторы являются многомодовыми [190], так, помимо основной моды (71 эВ), существует еще несколько резонансов при энергиях 1.51, 1.91 и 2.06 эВ. Особенность конструкции обусловлена необходимостью оставить верхнее покровное зеркало прозрачным для накачивающего излучения при 2.75 эВ.

На рисунке 4.1 представлены спектры отражения, измеренные в геометрии, когда детектор расположен соосно с вертикальным резонатором. Поворот поверхности образца относительно детектора приводит к коротковолновому смещению резонансных пиков [145–147]. Этот эффект является характерной

особенностью микрорезонаторов, зеркала которого выполнены в виде распределенных брэгговских отражателей.

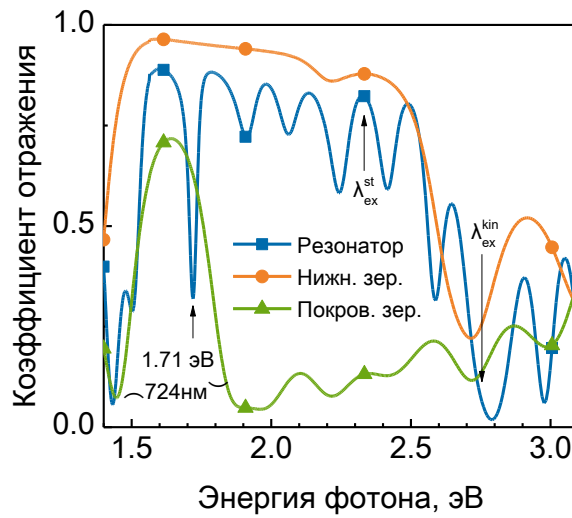


Рисунок 4.1 — Спектры отражения микрорезонатора с активным слоем, содержащим НК Si, а также внутреннего и внешнего зеркала.

Результаты расчета и измерения положения пика резонатора от угла наблюдения представлены на рисунке 4.2, *а*. Расчетная спектральная зависимость коэффициента отражения для энергий фотона в диапазоне 1.2–2.4 эВ показана на рисунке 4.2, *б*. Расчет производился для естественной поляризации света. Видно, что все моды резонатора испытывают нелинейный коротковолновый сдвиг, сопровождающийся уширением резонансных полос при отклонении детектора от нормали к поверхности резонатора.

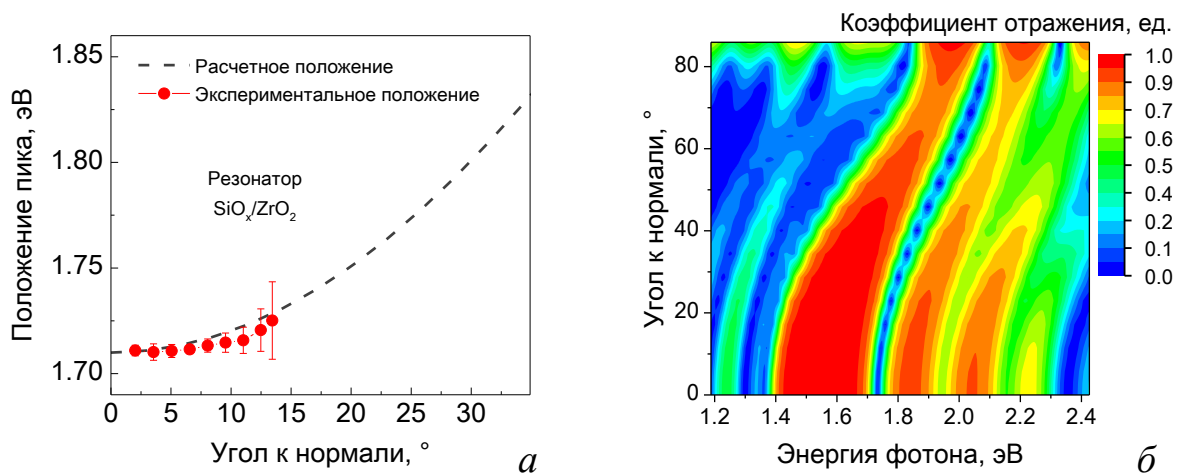


Рисунок 4.2 — Положение пика резонатора с активным слоем $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ (*а*) и его смоделированный спектр отражения в диапазоне углов от 0° до 85° (*б*).

Конструкция микрорезонатора на основе НК Ge была разработана таковой, чтобы иметь как минимум несколько резонансных полос в диапазоне энергий от 1 до 2 эВ. Была разработана и получена структура, имеющая две выраженные моды с низким коэффициентом отражения в запрещенной фотонной зоне при 1.2 и 1.8 эВ (рисунок 4.3). Это было сделано для проверки возможности наблюдения люминесценции от НК Ge, размер которых составляет ~ 5 и ~ 3 нм соответственно (рисунки 3.22 и 4.11).

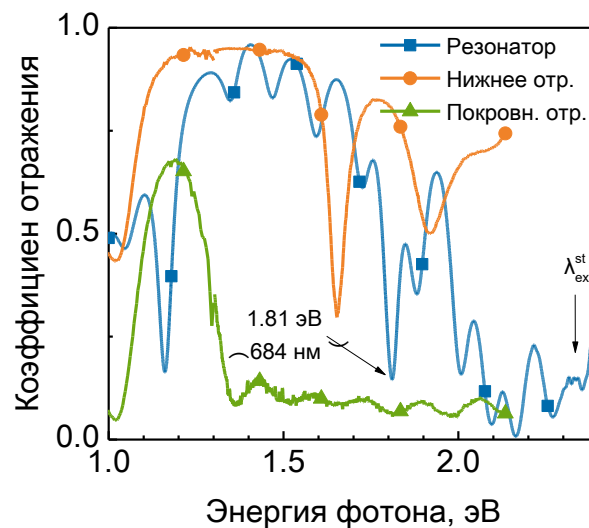


Рисунок 4.3 — Спектры отражения микрорезонатора с активным слоем, содержащим НК Ge, а также внутреннего и внешнего зеркал.

4.1.2 Влияние отжига на спектральные свойства отражателей

Получение вертикальных резонаторов сопряжено с рядом технологических трудностей. В частности, одна из проблем связана с влиянием процедуры отжига структуры на оптические свойства нижнего зеркала. Согласно [148], использование α -Si в качестве высокопреломляющего материала осложнено тем фактом, что окисление кремниевых слоев изменяет геометрию отражателя, что сказывается на его спектральных свойствах. С другой стороны, причиной модификации свойств может быть изменение показателя преломления материалов зеркала.

Необходимость термообработки зеркал вызвана особенностью изготовления вертикальных резонаторов. Образование нанокристаллов внутри композита активного слоя производится путем его высокотемпературного отжига, который выполняется как для композита, так и для внутреннего зеркала.

Типичные результаты модификации спектра в случае предельных условий отжига чередующихся пар слоев α -Si/SiO₂, характерных для синтеза НК Si, – 1100 °С в течение 2 часов в атмосфере азота, – представлены на рисунке 4.4. Видно, что влияние температуры сводится к смещению спектра в область больших энергий, аналогично [147]. Величина среднего смещения составляла ~ 0.2 эВ в области свечения НК Si (1.6–1.8 эВ).

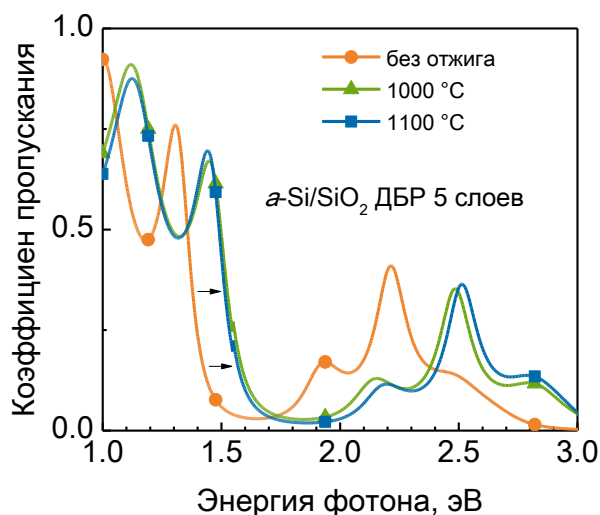


Рисунок 4.4 — Типичные спектры пропускания интерференционного зеркала α -SiO_x/SiO₂ до и после температурной обработки.

С целью проверки возможного окисления слоев зеркал, приводящего к коротковолновому смещению спектра, было выполнено моделирование спектральных свойств зеркала. Было установлено, что такой сдвиг может вызвать окисление слоев кремния на толщину ~ 20 нм, что является вероятным в наших условиях отжига.

4.2 УСИЛИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА РЕЗОНАТОРОВ

4.2.1 Повышение спонтанной эмиссии. Проверка эффекта Парселла

Данный раздел посвящен рассмотрению структур с НК Si и Ge как оптически активных элементов, т.е. в нем рассматриваются вопросы модификации спектра люминесценции наночастиц путем их помещения внутрь вертикального резонатора.

Для определения работоспособности и эффективности резонаторных структур вначале были рассмотрены образцы с активным слоем, содержащим НК Si. На рисунке 4.5 представлены типичные спектры ФЛ композитов с НК Si до «помещения» в резонатор и после, т.е. в качестве активного слоя микрорезонатора. Качественно видно, использование резонатора приводит к значительному усилению интенсивности на резонансной частоте при ~ 1.7 эВ. Рост интенсивности сопровождается значительным сужением полосы ФЛ.

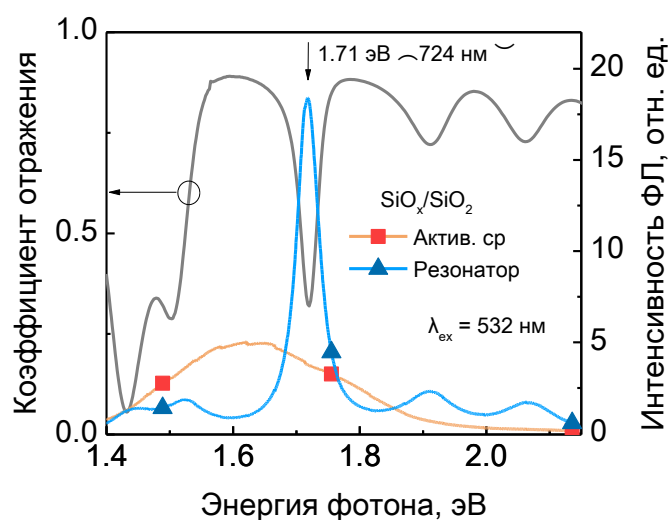


Рисунок 4.5 — Спектр ФЛ обособленной композитной пленки, содержащей НК Si, а также микрорезонатора на ее основе. Спектры ФЛ наложены на спектр отражения микрорезонатора.

На рисунке 4.6 показана типичная топография люминесцентного излучения при однородном возбуждении: положение резонанса (рисунок 4.6, а) и его интенсивность (рисунок 4.6, б). С правого края образца прямоугольной формы виден след от держателя. Центральная часть микрорезонатора является весьма однородной: девиация энергетического положения резонанса лежит в пределах 0.006 эВ на площади 1 мм^2 , в то время как спектральная ширина пика составляет 0.05 ± 0.006 эВ (это аналогично добротности в 37 ± 1 единиц [141,145,147]).

Вариация коэффициента усиления вдоль поверхности образца (рисунок 4.6, б) значительно уширяет доверительный интервал для усредненного значения данной величины. Такой результат может быть следствием высоких технологических требований, предъявляемых к операции синтеза нанокристаллов. В таблице 13 приведены оптические характеристики для всех изучаемых структур.

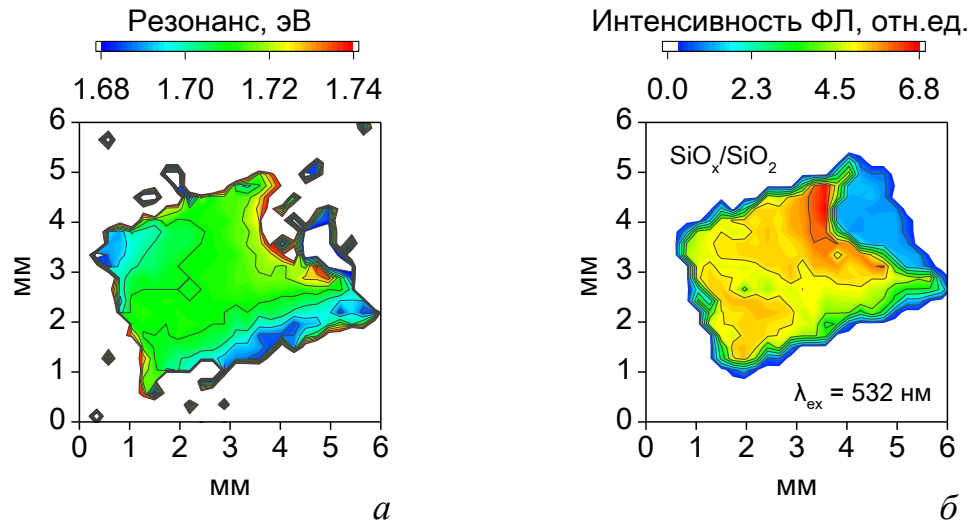


Рисунок 4.6 — Контурные графики положения резонансного пика (а) и его интенсивности (б) для вертикального резонатора с активным слоем из $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$.

Диаграмма направленности на примере структуры с активным слоем $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ представлена на рисунке 4.7. Для резонатора наблюдается ожидаемое [145,147,153,191] усиление излучения вдоль его оптической оси, вместе с тем присутствует очевидная неоднородность главного лепестка диаграммы, так, при 10° – 20° наблюдается его незначительное уширение. Авторы работ [146,147] связывают это с разной угловой зависимостью коэффициентов пропускания и отражения элементов конструкции резонатора, в частности кремниевой подложки.

Таблица 13 — Параметры микрорезонаторов с НК Si.

Образец	Положение пика, эВ	Усиление	Добротность	τ_b^2 , мкс	τ_r , мкс	F_p
	$\lambda_{\text{ex}}^{\text{st}} = 532 \text{ нм}$			$\lambda_{\text{ex}}^{\text{kin}} = 450 \text{ нм}$		
$\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$	1.71 ± 0.01	4.6 ± 0.3	37 ± 1	34 ± 6	11 ± 3	3.1 ± 0.8
$\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$	1.71 ± 0.01	7.0 ± 1.0	45 ± 2	49 ± 8	10 ± 3	4.9 ± 1.0
$\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.51 ± 0.01	3.5 ± 0.5	30 ± 1	60 ± 8	14 ± 3	4.3 ± 1.0

Одним из способов показать, что эффект усиления спонтанной эмиссии света обусловлен помещением композита с нанокристаллами в вертикальный резонатор, является измерение характерного времени спада люминесценции. Согласно

² величины τ_b и τ_r отражают соответственно характерные времена спада ФЛ для обособленной пленки композита и микрорезонатора

эффекту Парселла [141,145,147,153,191], усиление интенсивности в микрорезонаторе должно сопровождаться сокращением характерного времени спада люминесценции.

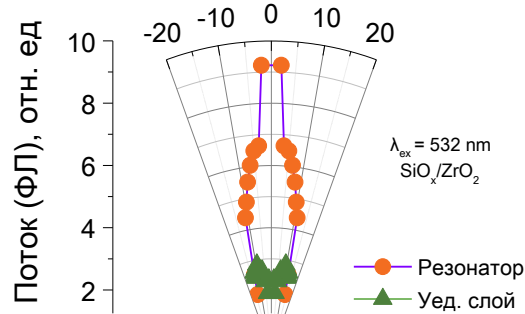


Рисунок 4.7 — Диаграмма направленности излучения отдельной пленки активного слоя $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и аналогичного микрорезонатора.

На рисунке 4.8 приведены с временным разрешением спектры ФЛ для микрорезонатора и отдельного слоя активной среды $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ [A12]. Измерения были выполнены в такой геометрии установки, что угол между нормалью к поверхности образца и детектором составлял $\sim 30^\circ$. Согласно рисунку 4.2, это приводило к тому, что резонансный пик при 1.71 эВ был «виден» в области 1.82 эВ.

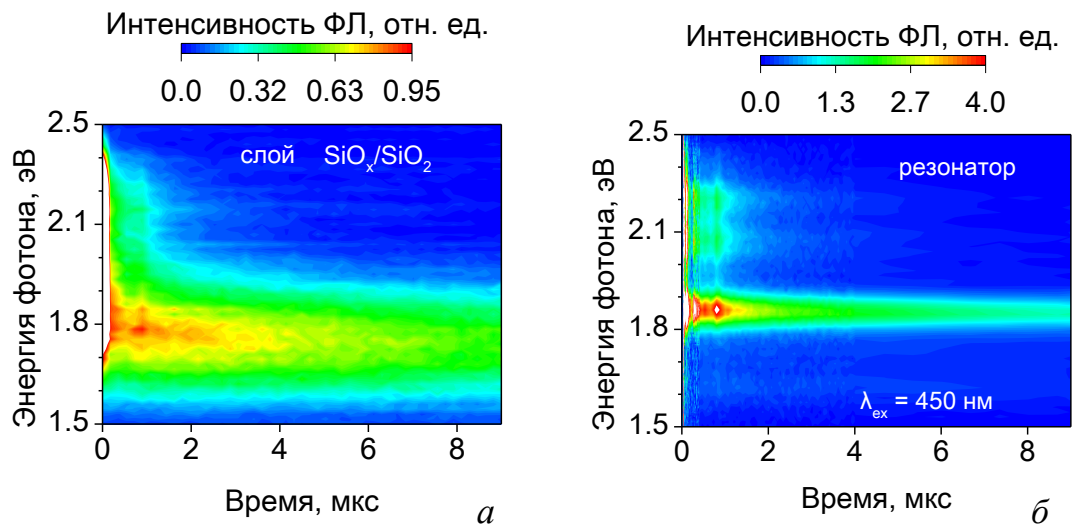


Рисунок 4.8 — Разрешенные по времени спектры фотолюминесценции для отдельного активного слоя $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ (а) и микрорезонатора (б).

Наглядно увидеть результат влияния резонатора на люминесцентные свойства активной среды возможно, если сравнивать на энергии резонанса 1.82 эВ

сечения спектров, представленных на рисунке 4.8. Полученные кривые затухания приведены на рисунке 4.9. Эти зависимости наглядно демонстрируют сокращение времени спада ФЛ – феномена, обусловленного эффектом Парселла, – что подтверждает эффективность использования вертикальных резонаторов для повышения спонтанного излучения нанокристаллов. Так, для структуры, где активный слой выполнен на основе $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, коэффициент Парселла равен $F_p = 3.1 \pm 0.8$.

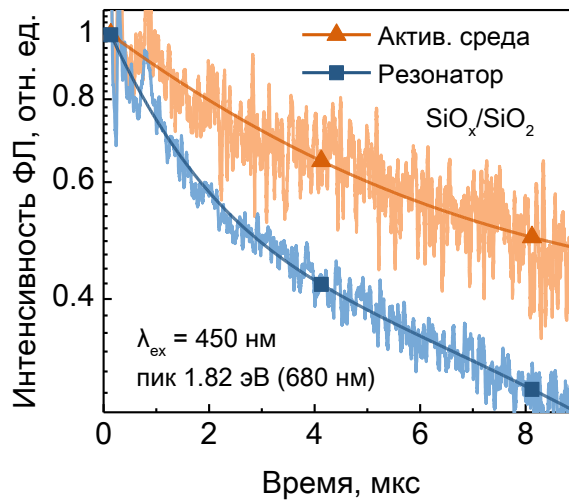


Рисунок 4.9 — Спектры спада ФЛ отдельного слоя $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ и микрорезонатора на энергии 1.82 эВ. Непрерывной линией показаны результаты аппроксимации спектров.

В обобщенном виде интересующие свойства структур: коэффициент усиления в нормальном направлении для фиксированного угла накачки при стационарной накачке, характерное время спада ФЛ, – приведены в таблице 13. Оценка времени спада ФЛ проводилась в соответствии с подходом, описанным в работах [145,192].

Несмотря на явную зависимость коэффициента Парселла от величины диэлектрической проницаемости среды (12), установить в явном виде ее вклад не удалось. В пределах ошибки ускорение процесса люминесценции полностью определяется добротностью резонатора. Вероятно, это связано с тем, что доля материала барьерного диэлектрика (SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) в общем объеме микрорезонатора не достаточно велика для того, чтобы значительно влиять на люминесцентные свойства.

Невзирая на то, что толщины слоев оптически активной среды были сформированы одинаковыми, в результате отжига они претерпели различную модификацию. Так, спектр люминесценции микрорезонатора с активным слоем $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ отличен от подобных между собой структур на основе $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ и $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ [A2,A7,A13]. Различие заключается в том, что для микрорезонатора на основе $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается усиление интенсивности ФЛ на неосновной резонансной частоте – при 1.51 эВ, – в то время как для других материалов энергия резонанса составляет 1.71 эВ. Это связано с различием в среднем размере формируемых НК Si. Данный эффект можно охарактеризовать как технологическую особенность получения вертикальных микрорезонаторов.

На рисунке 4.10 показаны спектры ФЛ микрорезонатора и отдельной пленки активного слоя на $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ [A12]. Спектр последней имеет три основные полосы свечения: 1.2, 1.8 и 2.1 эВ. Детальное описание полос свечения композитных пленок, за исключением первой, нами было дано в предыдущей главе, здесь же мы даем краткую характеристику для понимания механизма работы резонатора.

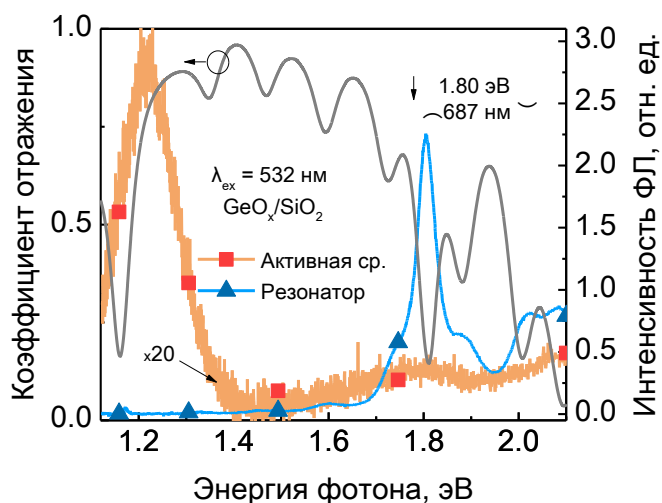


Рисунок 4.10 — Спектр ФЛ отдельной композитной пленки $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$, содержащей НК Ge, а также микрорезонатора на ее основе. Спектры ФЛ наложены на спектр отражения микрорезонатора.

Первую полосу, расположенную в области 1.2 эВ, мы связываем со свечением дефектов на границе раздела подложка кремния – барьерный оксид (SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2). Данный факт становится очевидным, если обратиться к спектру люминесценции микрорезонатора (рисунок 4.10), в котором полностью отсутствует

свечение в данной области энергий. Дело в том, что нижнее «глухое» зеркало полностью отсекает излучение, идущее от поверхности подложки (рисунок 4.3), тогда как активный слой композита не проявляет излучательной активности в данном спектральном диапазоне.

Касательно второй полосы, при 1.8 эВ, мы считаем, что она связана с НК Ge размером ~ 3 нм (см. рисунок 3.22). Для этой полосы наблюдается рост интенсивности ФЛ на резонансной частоте 1.81 эВ. Новым и удивительным качеством микрорезонаторов на основе НК Ge по сравнению кремниевыми структурами является значительный коэффициент усиления спонтанной эмиссии – так, интенсивность ФЛ в пике возрастает на два порядка, что отражено в таблице 14.

Таблица 14 — Параметры микрорезонаторов с НК Ge.

Образец	Положение пика, эВ	Усиление	Добротность τ_b^3 , мкс	τ_r , мкс	F_p
	$\lambda_{ex}^{st} = 532$ нм		ь	$\lambda_{ex}^{kin} = 450$ нм	
GeO/SiO ₂	1.80±0.01	128±7	27±1	значения порядка	-
GeO/HfO ₂	1.80±0.01	50±3	26±1	величины разрешения	
GeO/Al ₂ O ₃	1.80±0.01	146±8	26±1	(5 нс)	

Столь значительное усиление интенсивности свечения в резонаторах на НК Ge по сравнению с НК Si, с нашей точки зрения, может быть следствием особенностей процесса поглощения и испускания света нанокристаллами. Даная гипотеза мотивирована различием в зонной структуре кремния и германия [11].

В целом результат представляет значительный интерес, так как интенсивность ФЛ резонаторных структур на основе НК Ge и на основе НК Si становится сравнимой величиной. В абсолютных единицах интенсивность свечения композитных пленок с НК Ge на порядок меньше, чем аналогов с НК Si.

Мы не выявили закономерности влияния барьерного диэлектрика на свойства резонансной полосы. Уменьшение коэффициента усиления при использовании HfO₂ в качестве материала барьера, по сравнению с материалами

³ величины τ_b и τ_r отражают соответственно характерные времена спада ФЛ для отдельной пленки композита и микрорезонатора

SiO_2 и Al_2O_3 , связано с высокой химической активностью слоев HfO_2 при нагревании.

В качестве источника третьей полосы при 2.1 эВ мы видим большие НК Ge, для которых характерна высокоэнергетическая, зависящая от размера полоса. Здесь мы предлагаем вспомнить тот факт, что спектр люминесценции НК Ge, в отличие от НК Si, состоит из 2 полос: низкоэнергетической в области от 1 до 2 эВ и высокоэнергетической – более 2 эВ (см. рисунок 1.7). Природу первой полосы ФЛ мы связываем с процессом рекомбинации электронно-дырочной пары, локализованной внутри НК Ge. Вторая полоса, предположительно, вызвана участием поверхностных дефектов в процессе люминесценции [113]. Однако, как было отмечено ранее, это предположение является не доказанным, и причины появления второй полосы требуют уточнений. Так, в работе [58] данная полоса рассматривалась как результат быстрых безфононных переходов, а в работе [119] она была интерпретирована как следствие многочастичных переходов.

Используемая энергия накачки (~ 2.3 эВ) приводит к тому, что для исследуемых композитов возбуждаются обе полосы ФЛ: первая для НК Ge, чей размер менее 4 нм, и вторая – для более крупных наночастиц (рисунок 4.11). Этим обстоятельством объясняется тот факт, что в резонаторе не наблюдается свечения (как и усиления) при 1.2 эВ: его «заглушает» более быстрый процесс, приводящий к люминесценции при 2.1 эВ, что схематически отражено в виде вертикальной стрелки на рисунке 4.11.

Методика исследования разрешенных по времени спектров люминесценции при использовании возбуждающего излучения энергией 2.75 эВ не позволила провести измерения коэффициента Парселла и времени спада полосы ФЛ, обусловленной рекомбинацией электронно-дырочных пар. Это связано с тем, что при данных условиях возбуждается преимущественно вторая, быстрая и, предположительно, дефектная полоса люминесценции (рисунок 4.12).

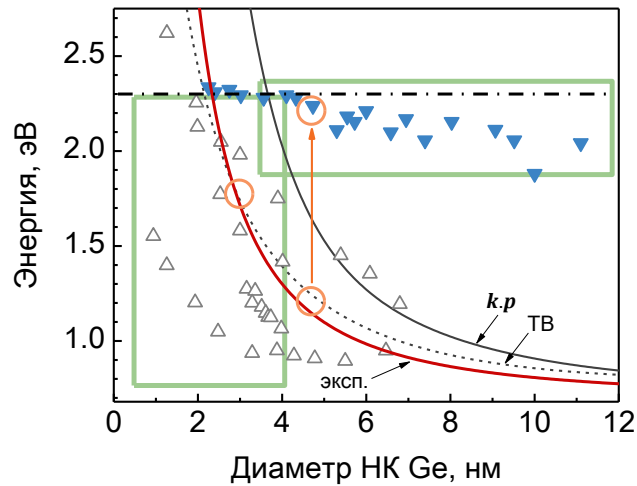


Рисунок 4.11 — Схема, иллюстрирующая механизм оптической накачки НК Ge в резонаторе. Штрихпунктирной линией показана энергия накачки (2.3 эВ). Кругами обозначены энергии резонанса. Данные публикаций зависимости энергии люминесцентного перехода от размера НК Ge (▼)[57,66,75,102], (▲) [41,50,51,64,71,92,100,101]; кривые *к.р* и ТВ [189].

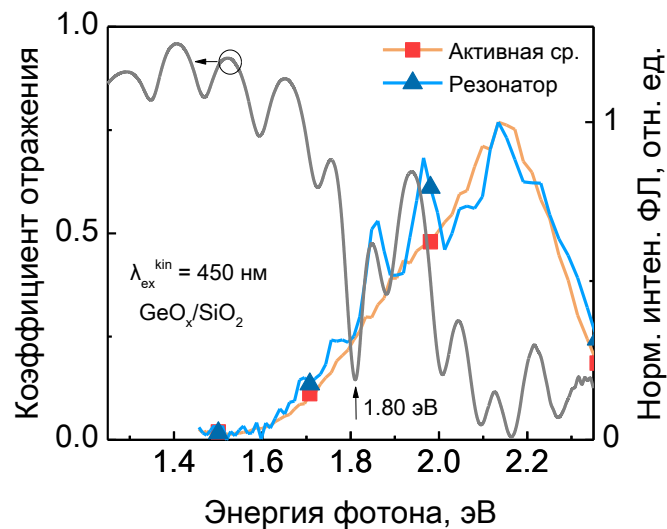


Рисунок 4.12 — Спектр ФЛ отдельной композитной пленки $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$, содержащей НК Ge, а также микрорезонатора на ее основе; накачка при 450 нм. Спектры ФЛ наложены на спектр отражения микрорезонатора.

4.2.2 О выборе источника оптической накачки

Этот раздел посвящен проблеме взаимодействия накачивающего излучения с резонаторной структурой. Одним из важных условий наблюдения резонансного

усиления является малость накачки – режим, когда интенсивность свечения линейно растет с увеличением мощности возбуждающего излучения [A14].

На рисунке 4.13 показаны кривые затухания ФЛ для пленки композита $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, измеренные в пике при энергии 1.70 эВ (рисунок 4.5) при различных интенсивностях накачки в диапазоне 7–4000 мкВт. Заметим, что данные об интенсивности ФЛ первых 15 нс были исключены из рассмотрения, так на данных временах высвечивают центры, не связанные с НК Si [A11,A12].

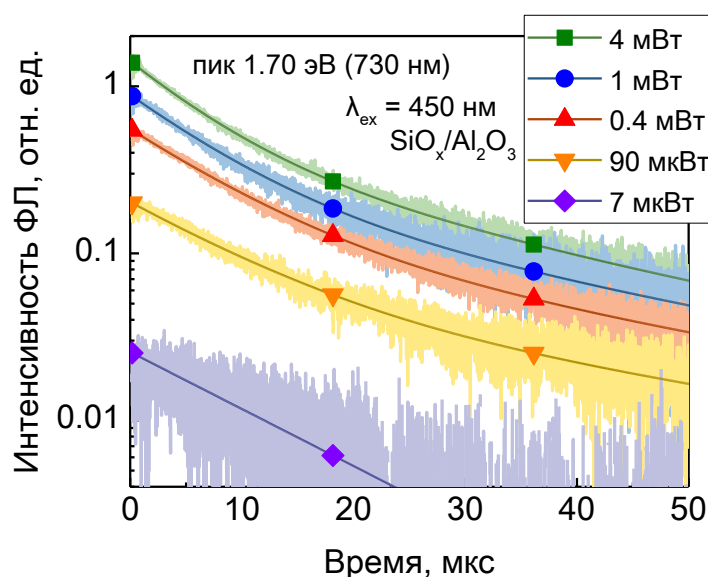


Рисунок 4.13 — Спектры спада ФЛ на энергии 1.70 эВ для отдельного слоя $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ для пяти значений мощности накачивающего излучения в диапазоне 7–4000 мкВт. Плавной линией показаны результаты аппроксимации спектров суммой двух экспонент.

Видно, что кривые на рисунке 4.13 не претерпевают изменения формы, что соответствует линейному режиму, указывая на отсутствие новых механизмов рекомбинации экситонов [193]. Так как все обсуждаемые выше измерения разрешенной по времени ФЛ (рисунки 4.2 и 4.8) были выполнены при минимальном уровне накачки ~ 7 мкВт, можно утверждать, что небольшие изменения в уровнях накачки, вносимые конструкцией микрорезонатора, не могут изменить линейность режима.

Для более детального рассмотрения взаимодействия резонатора и накачивающего излучения [191] необходимо сосредоточить внимание на вопросе влияния поверхностного зеркала, изменяющего поток проникающего в активный слой излучения, а также на эффекте многократного внутреннего отражения. Для

уменьшения влияния данных эффектов конструкция резонатора была разработана таковой, что покровное зеркало было прозрачным для возбуждения при 2.75 эВ (рисунок 4.1). Отражательная способность покровного зеркала не превышала 10% по отношению к границе раздела воздух / активная среда. Таким образом, мы можем предположить, что поглощение света нанокристаллами в отдельной пленке и резонаторе близко [19], а возможная их разница не может приводить к значимым различиям в интенсивности излучения (в несколько раз), как это видно на спектрах ФЛ (рисунок 4.5).

Альтернативный подход, позволяющий показать незначительность изменения зеркалами потока возбуждающего излучения, – использовать разные углы для накачки. Как было показано выше (рисунок 4.2), спектральные характеристики коэффициента отражения зависят от угла к нормали поверхности резонатора. При изменении этого угла наблюдается чередование областей, характеризующихся высокими и низкими коэффициентами отражения. Эффект наиболее хорошо выражен для областей с высокой отражающей способностью, в случае когда покрытие относительно прозрачно – чередование выражено слабо.

Как показывают результаты измерения (рисунок 4.14), в нашем случае вариация угла накачки в диапазоне углов вплоть до 80° не приводила к значимым изменениям в интенсивности свечения микрорезонатора. Это указывает на то, что отражатели слабо взаимодействуют с возбуждающим излучением, подтверждая гипотезу о том, что увеличение интенсивности люминесценции является следствием эффекта Парселла.

4.3 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

В качестве обобщающего результата данной главы стоит выделить следующее:

1. Были сформированы многомодовые вертикальные резонаторы, состоящие из активной среды с нанокристаллами германия и/или кремния в оксидных диэлектриках (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 или HfO_2) и двух распределенных брэгговских отражателей.

2. Использование вертикальных микрорезонаторов с активным слоем из нанокристаллов германия приводит к повышению спонтанной эмиссии последних

на несколько порядков в резонансной частоте при 1.8 эВ и добротностью не менее 26 единиц. Структуры на основе нанокристаллов кремния продемонстрировали повышение интенсивности до 7 раз при добротности не менее 30 единиц.

4. Показано, что эффект повышения спонтанной эмиссии нанокристаллов является следствием эффекта Парселла, в рамках которого происходит сокращение характерного времени спада люминесценции. Коэффициент Парселла для микрорезонаторов на основе кремния лежит в диапазоне 3–5 единиц.

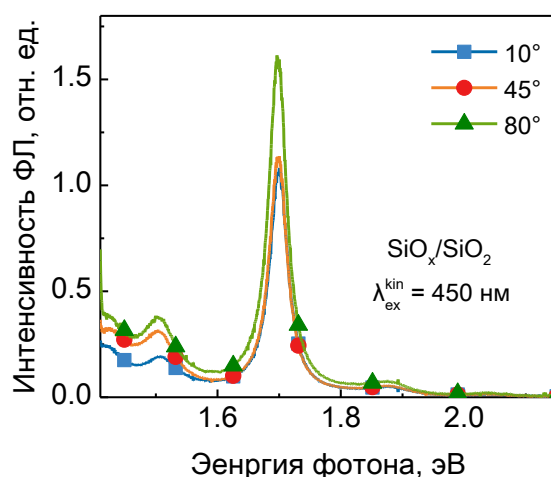


Рисунок 4.14 — ФЛ спектры микрорезонатора с активным слоем $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, полученные при трех разных углах накачки: 10° , 45° и 80° . Детектор располагался соосно с резонатором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следуя поставленной цели и задачам в данной работе, были сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что отжиг многослойных нанопериодических структур $\text{GeO}_x/\text{оксид}$ (SiO_2 , Al_2O_3 и HfO_2) приводит к образованию ансамблей нанокристаллов германия. Управлять средним размером и дисперсией частиц по размерам возможно путем вариации толщины исходного слоя GeO_x . Температурный диапазон синтеза излучающих НК Ge составляет 500–600 °С, нижняя граница которого определена условием роста кристаллических включений германия, сверху же он ограничен условием сохранения объемной доли фазы германия.

2. Показано, что наличие в оксиде (SiO_2 , Al_2O_3 и HfO_2) нанокристаллов германия размерами порядка единиц нанометров приводит к наблюдению двух полос фотолюминесценции при комнатной температуре в диапазоне 1.4–2.1 эВ.

3. Экспериментально уточнена зависимость энергии люминесцентного перехода для электронно-дырочных пар от размера нанокристаллов германия. Зависимость имеет степенной вид $\sim d^{-1.8}$.

4. Впервые получены и исследованы вертикальные микрорезонаторы с оптическим активным слоем из диэлектрика (SiO_2 , Al_2O_3 и HfO_2) с ансамблями нанокристаллов германия размерами не более 10 нм.

5. Продемонстрировано повышение спонтанной эмиссии света нанокристаллами германия в вертикальных резонаторах более чем на 2 порядка при добротности пика при 1.8 эВ не менее 26 единиц.

Автор выражает искренние благодарности д.ф.-м.н., в.н.с. Б.А. Андрееву, к.ф.-м.н., н.с. А.Н. Яблонскому, д.ф.-м.н., проф. А.И. Машину, ас. А.В. Нежданову, к.ф.-м.н., с.н.с Н.В. Байдусю, к.ф.-м.н., н.с. А.И. Белову, м.н.с. Д.С. Королеву, вед.электр. И.А. Карабановой за помощь в проведении экспериментов, а также д.ф.-м.н., г.н.с. И.Н. Ясиевич, н.с. А.В. Герту, к.ф.-м.н., зав.лаб. А.Н. Михайлову, д.ф.-м.н., науч.рук. Д.И. Тетельбауму, д.ф.-м.н., проф. В.А. Бурдову, д.ф.-м.н., проф. Д.А. Павлову за плодотворные дискуссии. Автор выражает признательность научному руководителю к.ф.-м.н., доц. А.В. Ершову.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

эВ	электрон-вольт
кэВ	килоэлектрон-вольт
нм	нанометр
см	сантиметр
нс	наносекунда
мкс	микросекунда
°C	градус Цельсия
К	градус Кельвина
c-Ge	кристаллический германий
a-Ge	аморфный германий
c-Si	кристаллический кремний
a-Si	аморфный кремний
ИК	инфракрасный
KPC	комбинационное рассеяние света
MNS	многослойная нанопериодическая структура
НК	нанокристалл
ВРПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
ФЛ	фотолюминесценция
ФП	Фурье-преобразование
ЭЛ	электролюминесценция
ЭЛИ	электронно-лучевое испарение
high-κ	указание на диэлектрическую проницаемость, большую чем для SiO ₂
<i>k·p</i>	<i>k·p</i> приближение
ТВ	приближение сильной связи

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Germanium nanowire field-effect transistors with SiO₂ and high- κ HfO₂ gate dielectrics / D. Wang, Q. Wang, A. Javey, R. Tu, H. Dai, H. Kim, P.C. McIntyre, T. Krishnamohan, K.C. Saraswat // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83, N 12. – P. 2432–2434. – DOI: 10.1063/1.1611644.
2. Colace, L. Ge-on-Si approaches to the detection of near-infrared light / L. Colace, G. Masini, G. Assanto // IEEE J. Quantum Electron. – 1999. – Vol. 35, N 12. – P. 1843–1852. – DOI: 10.1109/3.806596.
3. Dong-Won Kim Memory characterization of SiGe quantum dot flash memories with HfO₂ and SiO₂ tunneling dielectrics / Dong-Won Kim, Taehoon Kim, S.K. Banerjee // IEEE Trans. Electron Devices. – 2003. – Vol. 50, N 9. – P. 1823–1829. – DOI: 10.1109/TED.2003.815370.
4. Microstructural, chemical bonding, stress development and charge storage characteristics of Ge nanocrystals embedded in hafnium oxide / S. Das, R.K. Singha, S. Manna, S. Gangopadhyay, A. Dhar, S.K. Ray // J. Nanoparticle Res. – 2011. – Vol. 13, N 2. – P. 587–595. – DOI: 10.1007/s11051-010-0054-8.
5. Demkov, A.A. Theory of HfO₂-Based High-k Dielectric Gate Stacks / A.A. Demkov, X. Luo, O. Sharia // Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs. – Boston, MA: Springer US, 2010. – P. 51–92.
6. Kamata, Y. High-k/Ge MOSFETs for future nanoelectronics / Y. Kamata // Mater. Today. – 2008. – Vol. 11, N 1–2. – P. 30–38. – DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70350-4.
7. Тананаев, И.В. Химия германия / И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт. – Москва: Химия, 1967. – 451 р.
8. Горелик, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ : Приложения / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – Москва: Металлургиздат, 1970. – 107 с.
9. 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. – DOI: 10.1103/PhysRevB.14.556.
10. Киттель, Ч. Введение в физику твёрдого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука,

1978. – 791 с.

11. Yu, P.Y. Fundamentals of Semiconductors / P.Y. Yu, M. Cardona. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. – 778 p. – ISBN: 978-3-642-00709-5.

12. Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO₂ glassy matrices / Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, Y. Masumoto // Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 59, N 24. – P. 3168–3170. – DOI: 10.1063/1.105773.

13. IR Absorption and Raman Spectra of Single Crystals of Stable Germanium Isotopes / V.A. Gavva, T. V Kotereva, V.A. Lipskiy, A. V Nezhdanov. – 2016. – Vol. 120, N 2. – P. 255–259. – DOI: 10.1134/S0030400X16020119.

14. Candidus, E.S. Germanium-Oxygen System / E.S. Candidus, D. Tuomi // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23, N 3. – P. 588–588. – DOI: 10.1063/1.1742038.

15. Trumbore, F.A. Germanium-Oxygen System / F.A. Trumbore, C.D. Thurmond, M. Kowalchik // J. Chem. Phys. – 1956. – Vol. 24, N 5. – P. 1112–1112. – DOI: 10.1063/1.1742703.

16. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х томах / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – 1024 с. – ISBN: 5-217-01569-1.

17. Micoulaut, M. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO₂ / M. Micoulaut, L. Cormier, G.S. Henderson // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18, N 45. – P. R753–R784. – DOI: 10.1088/0953-8984/18/45/R01.

18. Phase separation and nanocrystal formation in GeO / C.J. Sahle, C. Sternemann, H. Conrad, A. Herdt, O.M. Feroughi, M. Tolan, A. Hohl, R. Wagner, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, A. Sakko, K. Hämäläinen // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95, N 2. – P. 21910. – DOI: 10.1063/1.3183581.

19. Влияние квантово-размерного эффекта на оптические свойства нанокристаллов Ge в пленках GeO₂ / 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 // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Vol. 39, N 10. – P. 1210–1217.

20. Structure and photoluminescence properties of evaporated GeO_x thin films / M. Ardyanian, H. Rinnert, X. Devaux, M. Vergnat // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89, N 1. – P. 11902. – DOI: 10.1063/1.2218830.

21. Batra, Y. Charge retention and optical properties of Ge nanocrystals embedded

in GeO₂ matrix / Y. Batra, D. Kabiraj, D. Kanjilal // Solid State Commun. – 2007. – Vol. 143, N 4–5. – P. 213–216. – DOI: 10.1016/j.ssc.2007.05.026.

22. Nanocrystalline Ge synthesis by the chemical reduction of hydrothermally grown Si_{0.6}Ge_{0.4}O₂ / D.C. Paine, T.Y. Kim, C. Caragianis, Y. Shigesato // J. Electron. Mater. – 1994. – Vol. 23, N 9. – P. 901–906. – DOI: 10.1007/BF02655362.

23. Kaiser, W. Solubility of Oxygen in Germanium / W. Kaiser, C.D. Thurmond // J. Appl. Phys. – 1961. – Vol. 32, N 1. – P. 115–118. – DOI: 10.1063/1.1735936.

24. Shinde, S.L. Thermal oxidation strategy for the synthesis of phase-controlled GeO₂ and photoluminescence characterization / S.L. Shinde, K.K. Nanda // CrystEngComm. – 2013. – Vol. 15, N 6. – P. 1043–1046. – DOI: 10.1039/C2CE26721G.

25. Böhm, H.F. On the photoconductivity of vitreous GeO₂ / H.F. Böhm // J. Non. Cryst. Solids. – 1972. – Vol. 7, N 2. – P. 192–202. – DOI: 10.1016/0022-3093(72)90289-X.

26. Terakado, N. Photo-induced phenomena in GeO₂ glass / N. Terakado, K. Tanaka // J. Non. Cryst. Solids. – 2006. – Vol. 352, N 36. – P. 3815–3822. – DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.018.

27. Sevik, C. Theoretical study of the insulating oxides and nitrides: SiO₂, GeO₂, Al₂O₃, Si₃N₄, and Ge₃N₄ / C. Sevik, C. Bulutay // J. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 42, N 16. – P. 6555–6565. – DOI: 10.1007/s10853-007-1526-9.

28. Optical properties and thermal stability of germanium oxide (GeO₂) nanocrystals with α -quartz structure / C. V. Ramana, G. Carbajal-Franco, R.S. Vemuri, I.B. Troitskaia, S.A. Gromilov, V. V. Atuchin // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. – Elsevier B.V., 2010. – Vol. 174, N 1–3. – P. 279–284. – DOI: 10.1016/j.mseb.2010.03.060.

29. Stapelbroek, M. Exciton structure in the u.v.-absorption edge of tetragonal GeO₂ / M. Stapelbroek, B.D. Evans // Solid State Commun. – 1978. – Vol. 25, N 11. – P. 959–962. – DOI: 10.1016/0038-1098(78)90311-3.

30. Trukhin, A.N. Luminescence of SiO₂ and GeO₂ crystals with rutile structure. Comparison with α -quartz crystals and relevant glasses (Review Article) / A.N. Trukhin // Low Temp. Phys. – 2016. – Vol. 42, N 7. – P. 561–569. – DOI: 10.1063/1.4959014.

31. Structural and optical characterization of self-assembled Ge nanocrystal layers grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition / S. Saeed, F. Buters, K.

Dohnalova, L. Wosinski, T. Gregorkiewicz // Nanotechnology. – IOP Publishing, 2014. – Vol. 25, N 40. – P. 405705. – DOI: 10.1088/0957-4484/25/40/405705.

32. First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of rutile GeO₂ and α -quartz GeO₂ / Q.-J. Liu, Z.-T. Liu, L.-P. Feng, H. Tian // Solid State Sci. – 2010. – Vol. 12, N 10. – P. 1748–1755. – DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.07.025.

33. Optical properties of germanium dioxide in the rutile structure / M. Sahnoun, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache // Eur. Phys. J. B. – 2005. – Vol. 45, N 4. – P. 455–458. – DOI: 10.1140/epjb/e2005-00219-y.

34. Zacharias, M. Blue luminescence in films containing Ge and GeO₂ nanocrystals: The role of defects / M. Zacharias, P.M. Fauchet // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 71, N 3. – P. 380. – DOI: 10.1063/1.119543.

35. Defect luminescence study in tetragonal GeO₂ crystals / A.N. Trukhin, H.J. Fitting, T. Barfels, A. Veispals // Defects and surface-induced effects in advanced perovskites / ed. D. Borstel, G and Krumins, A and Millers. – Dordrecht, Netherlands: Springer, 2000. – Vol. 77. – P. 379–386.

36. Cathodoluminescence of crystalline and amorphous SiO₂ and GeO₂ / H.-J. Fitting, T. Barfels, A.. Trukhin, B. Schmidt // J. Non. Cryst. Solids. – 2001. – Vol. 279, N 1. – P. 51–59. – DOI: 10.1016/S0022-3093(00)00348-3.

37. Enhanced ultraviolet photoluminescence from SiO₂/Ge:SiO₂/SiO₂ sandwiched structure / J.K. Shen, X.L. Wu, R.K. Yuan, N. Tang, J.P. Zou, Y.F. Mei, C. Tan, X.M. Bao, G.G. Siu // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77, N 20. – P. 3134–3136. – DOI: 10.1063/1.1325399.

38. Luminescence properties of Ge implanted SiO₂:Ge and GeO₂:Ge films / N. Arai, H. Tsuji, M. Hattori, M. Ohsaki, H. Kotaki, T. Ishibashi, Y. Gotoh, J. Ishikawa // Appl. Surf. Sci. – 2009. – Vol. 256, N 4. – P. 954–957. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.05.062.

39. Visible room-temperature photoluminescence from oxidized germanium / J.H. Chen, D.W. Pang, P. Wickboldt, H.M. Cheong, W. Paul // J. Non. Cryst. Solids. – 1996. – Vol. 198–200, PART 1. – P. 128–131. – DOI: 10.1016/0022-3093(95)00666-4.

40. Fabrication of nanopatterned germanium surface by laser-induced etching: AFM, Raman and PL studies / M. Kumar, H.S. Mavi, S. Rath, A.K. Shukla, V.D. Vankar

// Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. – 2008. – Vol. 40, N 9. – P. 2904–2910. – DOI: 10.1016/j.physe.2008.02.007.

41. Okamoto, S. Photoluminescence properties of surface-oxidized Ge nanocrystals: Surface localization of excitons / S. Okamoto, Y. Kanemitsu // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, N 23. – P. 16421–16424. – DOI: 10.1103/PhysRevB.54.16421.

42. Lin, L. Atomic structure, electronic structure, and band offsets at Ge:GeO:GeO₂ interfaces / L. Lin, K. Xiong, J. Robertson // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 97, N 24. – P. 242902. – DOI: 10.1063/1.3525371.

43. Characteristics of 5-eV absorption band in sputter deposited GeO₂-SiO₂ thin glass films / J. Nishii, H. Yamanaka, H. Hosono, H. Kawazoe // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 64, N 3. – P. 282–284. – DOI: 10.1063/1.111181.

44. Miller, J.L. Phase Equilibria in the System GeO₂-Al₂O₃ / J.L. Miller, G.R. McCormick, S.G. Ampian // J. Am. Ceram. Soc. – 1967. – Vol. 50, N 5. – P. 268–269. – DOI: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb15102.x.

45. A new assignment of IR vibrational modes in mullite / D. Voll, P. Angerer, A. Beran, H. Schneider // Vib. Spectrosc. – 2002. – Vol. 30, N 2. – P. 237–243. – DOI: 10.1016/S0924-2031(02)00030-9.

46. Infrared band assignment and structural refinement of Al-Si, Al-Ge, and Ga-Ge mullites / D. Voll, C. Lengauer, A. Beran, H. Schneider // Eur. J. Mineral. – 2001. – Vol. 13, N 3. – P. 591–604. – DOI: 10.1127/0935-1221/2001/0013-0591.

47. Choi, J.H. Development of hafnium based high-k materials - A review / J.H. Choi, Y. Mao, J.P. Chang // Mater. Sci. Eng. R Reports. – Elsevier B.V., 2011. – Vol. 72, N 6. – P. 97–136. – DOI: 10.1016/j.mser.2010.12.001.

48. Claeys, C. Germanium Based Technologies / C. Claeys, E. Simoen. – Amsterdam; London: Elsevier, 2007. – 449 p. – ISBN: 9780080449531.

49. Effect of hafnium germanate formation on the interface of HfO₂/germanium metal oxide semiconductor devices / S. Van Elshocht, M. Caymax, T. Conard, S. De Gendt, I. Hoflijk, M. Houssa, B. De Jaeger, J. Van Steenberghe, M. Heyns, M. Meuris // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88, N 14. – P. 141904. – DOI: 10.1063/1.2192576.

50. Size dependent light absorption modulation and enhanced carrier transport in germanium quantum dots devices / S. Cosentino, E.G. Barbagiovanni, I. Crupi, M. Miritello, G. Nicotra, C. Spinella, D. Pacifici, S. Mirabella, A. Terrasi // Sol. Energy

Mater. Sol. Cells. – 2015. – Vol. 135. – P. 22–28. – DOI: 10.1016/j.solmat.2014.09.012.

51. Size-dependent near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in SiO₂ matrices / S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58, N 12. – P. 7921–7925. – DOI: 10.1103/PhysRevB.58.7921.

52. Ardyanian, M. Structure and photoluminescence properties of evaporated GeO_x/SiO₂ multilayers / M. Ardyanian, H. Rinnert, M. Vergnat // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100, N 11. – P. 113106. – DOI: 10.1063/1.2400090.

53. Dense Ge nanocrystal layers embedded in oxide obtained by controlling the diffusion-crystallization process / A.M. Lepadatu, T. Stoica, I. Stavarache, V.S. Teodorescu, D. Buca, M.L. Ciurea // J. Nanoparticle Res. – 2013. – Vol. 15, N 10. – P. 1–12. – DOI: 10.1007/s11051-013-1981-y.

54. Stacked Ge nanocrystals with ultrathin SiO₂ separation layers / M. Zschintzsch, J. von Borany, N.M. Jeutter, A. Mücklich // Nanotechnology. – 2011. – Vol. 22, N 46. – P. 465302. – DOI: 10.1088/0957-4484/22/46/465302.

55. Structural studies of multilayered Ge nanocrystals embedded in SiO₂ matrix fabricated using magnetron sputtering / B. Zhang, S. Shrestha, S.J. Huang, P. Aliberti, M.A. Green, G. Conibeer // Energy Procedia. – Elsevier, 2010. – Vol. 2, N 1. – P. 243–250. – DOI: 10.1016/j.egypro.2010.07.035.

56. Driving mechanisms for the formation of nanocrystals by annealing of ultrathin Ge layers in SiO₂ / R. Peibst, T. Dürkop, E. Bugiel, A. Fissel, I. Costina, K.R. Hofmann // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2009. – Vol. 79, N 19. – P. 195316. – DOI: 10.1103/PhysRevB.79.195316.

57. The influence of deposition temperature on the correlation of Ge quantum dot positions in amorphous silica matrix / M. Buljan, U. V Desnica, G. Dražić, M. Ivanda, N. Radić, P. Dubček, K. Salamon, S. Bernstorff, V. Holý // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20, N 8. – P. 85612. – DOI: 10.1088/0957-4484/20/8/085612.

58. Sun, K.W. Visible photoluminescence from Ge quantum dots / K.W. Sun, S.H. Sue, C.W. Liu // Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. – 2005. – Vol. 28, N 4. – P. 525–530. – DOI: 10.1016/j.physe.2005.05.063.

59. Influence of hydrogen on thermally induced phase separation in GeO/SiO₂ multilayers / C.J. Sahle, M. Zschintzsch, C. Sternemann, J. von Borany, A. Mücklich, A. Nyrow, N.M. Jeutter, R. Wagner, R. Frahm, M. Tolan // Nanotechnology. – 2011. – Vol.

22, N 12. – P. 125709. – DOI: 10.1088/0957-4484/22/12/125709.

60. Low-temperature fabrication of layered self-organized Ge clusters by RF-sputtering. / S.R. Pinto, A.G. Rolo, M. Buljan, A. Chahboun, S. Bernstorff, N.P. Barradas, E. Alves, R.J. Kashtiban, U. Bangert, M.J. Gomes // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – Vol. 6, N 1. – P. 341. – DOI: 10.1186/1556-276X-6-341.

61. Formation of Ge and GeSi nanocrystals in GeOx/SiO₂ multilayers / V.A. Volodin, D. V. Marin, H. Rinnert, M. Vergnat // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 46, N 27. – P. 275305. – DOI: 10.1088/0022-3727/46/27/275305.

62. Ge quantum dot lattices in Al₂O₃ multilayers / M. Buljan, N. Radić, M. Ivanda, I. Bogdanović-Radović, M. Karlušić, J. Grenzer, S. Prucnal, G. Dražić, G. Pletikapić, V. Svetličić, M. Jerčinović, S. Bernstorff, V. Holý // *J. Nanoparticle Res.* – 2013. – Vol. 15, N 3. – P. 1485. – DOI: 10.1007/s11051-013-1485-9.

63. Anomalous x-ray scattering study of the growth of inverted quantum hut structures in a Si-Ge superlattice emitting strong photoluminescence / M. Sharma, M.K. Sanyal, B. Satpati, O.H. Seeck, S.K. Ray // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2014. – Vol. 89, N 20. – DOI: 10.1103/PhysRevB.89.205304.

64. Colloidal synthesis of infrared-emitting Germanium nanocrystals / D.C. Lee, J.M. Pietryga, I. Robel, D.J. Werder, R.D. Schaller, V.I. Klimov // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131, N 10. – P. 3436–3437. – DOI: 10.1021/ja809218s.

65. Colloidal hydrophilic silicon germanium alloy nanocrystals with a high boron and phosphorus concentration shell / T. Kanno, M. Fujii, H. Sugimoto, K. Imakita // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – Vol. 2, N 28. – P. 5644–5650. – DOI: 10.1039/c4tc00511b.

66. Maeda, Y. Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO₂ matrix: Evidence in support of the quantum-confinement mechanism / Y. Maeda // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 51, N 3. – P. 1658–1670. – DOI: 10.1103/PhysRevB.51.1658.

67. Electroluminescence and charge storage characteristics of quantum confined germanium nanocrystals / S. Das, R.K. Singha, A. Dhar, S.K. Ray, A. Anopchenko, N. Daldosso, L. Pavesi // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110, N 2. – P. 24310. – DOI: 10.1063/1.3610396.

68. Lu, X.B. Effects of forming gas annealing on the memory characteristics of Ge nanocrystals embedded in LaAlO₃ high-k dielectrics for flash memory device application

/ X.B. Lu, P.F. Lee, J.Y. Dai // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 513, N 1–2. – P. 182–186. – DOI: 10.1016/j.tsf.2006.02.015.

69. Memory effect and retention property of Ge nanocrystal embedded Hf-aluminate high- k gate dielectric / P.F. Lee, X.B. Lu, J.Y. Dai, H.L.W. Chan, E. Jelenkovic, K.Y. Tong // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17, N 5. – P. 1202–1206. – DOI: 10.1088/0957-4484/17/5/006.

70. Preparation and photoluminescence properties of Ge nanocrystals embedded in SiO₂ matrices with Ge-GeO_x core-shell structure / R.S. Wu, X.F. Luo, C.L. Yuan, Z.R. Zhang, J.B. Yu // *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. – 2009. – Vol. 41, N 8. – P. 1403–1405. – DOI: 10.1016/j.physe.2009.04.007.

71. Characterisation of size-controlled and red luminescent Ge nanocrystals in multilayered superlattice structure / B. Zhang, S. Shrestha, P. Aliberti, M.A. Green, G. Conibeer // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 518, N 19. – P. 5483–5487. – DOI: 10.1016/j.tsf.2010.04.024.

72. Growth and optical properties of Ge/Si quantum dots formed on patterned substrates / L.. Nguyen, T.. Nguyen-Duc, V. Le Thanh, F.. d'Avitaya, J. Derrien // *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*. – 2004. – Vol. 23, N 3–4. – P. 471–475. – DOI: 10.1016/j.physe.2004.02.009.

73. Densely packed Ge quantum dots grown on SiO₂/Si substrate / L. Zhang, H. Ye, Y.R. Huangfu, C. Zhang, X. Liu // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 256, N 3. – P. 768–772. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.08.057.

74. Local structure of Ge nanoislands on Si(111) surfaces with a SiO₂ coverage / A. V. Kolobov, A.A. Shklyaev, H. Oyanagi, P. Fons, S. Yamasaki, M. Ichikawa // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 78, N 17. – P. 2563–2565. – DOI: 10.1063/1.1367287.

75. Visible photoluminescence from nanocrystalline Ge formed by H₂ reduction of Si_{0.6}Ge_{0.4}O₂ / D.C. Paine, C. Caragianis, T.Y. Kim, Y. Shigesato, T. Ishahara // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 62, N 22. – P. 2842–2844. – DOI: 10.1063/1.109228.

76. Mestanza, S.N.M. The effect of Ge implantation dose on the optical properties of Ge nanocrystals in SiO₂. / S.N.M. Mestanza, E. Rodriguez, N.C. Frateschi // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17, N 18. – P. 4548–4553. – DOI: 10.1088/0957-4484/17/18/004.

77. Defect-related infrared photoluminescence in Ge⁺-implanted SiO₂ films / X.L.

Wu, T. Gao, G.G. Siu, S. Tong, X.M. Bao // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 74, N 17. – P. 2420. – DOI: 10.1063/1.123867.

78. Formation characteristics and photoluminescence of Ge nanocrystals in HfO₂ / S. Kim, S. Won Hwang, S.-H. Choi, R.G. Elliman, Y.-M. Kim, Y.-J. Kim // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105, N 10. – P. 106112. – DOI: 10.1063/1.3132797.

79. Microstructure of oxidized layers formed by the low-temperature ultraviolet-assisted dry oxidation of strained Si_{0.8}Ge_{0.2} layers on Si / V. Craciun, I.W. Boyd, A.H. Reader, W.J. Kersten, F.J.G. Hakkens, P.H. Oosting, D.E.W. Vandenhoude // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 75, N 4. – P. 1972–1976. – DOI: 10.1063/1.356320.

80. Ion beam analysis of the dry thermal oxidation of thin polycrystalline SiGe films / A. Kling, J.C. Soares, A.C. Prieto, J. Jiménez, A. Rodríguez, J. Sangrador, T. Rodríguez // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. – 2005. – Vol. 240, N 1–2. – P. 405–408. – DOI: 10.1016/j.nimb.2005.06.137.

81. Violet luminescence in Ge nanocrystals/Ge oxide structures formed by dry oxidation of polycrystalline SiGe / M. Avella, A.C. Prieto, J. Jiménez, A. Rodríguez, J. Sangrador, T. Rodríguez // Solid State Commun. – 2005. – Vol. 136, N 4. – P. 224–227. – DOI: 10.1016/j.ssc.2005.07.024.

82. The charge trapping and memory effect in SiO₂ thin films containing Ge nanocrystals / R. Ang, T.P. Chen, M. Yang, J.I. Wong, M.D. Yi // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, N 1. – P. 15102. – DOI: 10.1088/0022-3727/43/1/015102.

83. Senior, J.M. Optical fiber communications: principles and practice / J.M. Senior, M.Y. Jamro. – London: Pearson Education, 2009. – 1075 p. – ISBN: 979-0-13-032681-2.

84. Infrared luminescence of annealed germanosilicate layers / M.S. Tokay, E. Yasar, S. Ağan, A. Aydın // J. Lumin. – 2014. – Vol. 147. – P. 121–126. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.10.060.

85. Tensile-strained, n-type Ge as a gain medium for monolithic laser integration on Si. / J. Liu, X. Sun, D. Pan, X. Wang, L.C. Kimerling, T.L. Koch, J. Michel // Opt. Express. – 2007. – Vol. 15, N 18. – P. 11272–11277. – DOI: 10.1364/OE.15.011272.

86. Room-temperature light-emission from Ge quantum dots in photonic crystals / J. Xia, K. Nemoto, Y. Ikegami, N. Usami, Y. Nakata, Y. Shiraki // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 517, N 1. – P. 125–127. – DOI: 10.1016/j.tsf.2008.08.042.

87. Room-temperature direct bandgap electroluminescence from Ge-on-Si light-emitting diodes / X. Sun, J. Liu, L.C. Kimerling, J. Michel // *Opt. Lett.* – 2009. – Vol. 34, N 8. – P. 1198. – DOI: 10.1364/OL.34.001198.

88. Annealing temperature dependence of Raman scattering in Ge⁺-implanted SiO₂ films / X.L. Wu, T. Gao, X.M. Bao, F. Yan, S.S. Jiang, D. Feng // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 82, N 5. – P. 2704. – DOI: 10.1063/1.366089.

89. Characterization of Ge nanocrystals embedded in SiO₂ by Raman spectroscopy / U. Serincan, G. Kartopu, A. Guennes, T.G. Finstad, R. Turan, Y. Ekinici, S.C. Bayliss // *Semicond. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 19, N 2. – P. 247. – DOI: 10.1088/0268-1242/19/2/021.

90. Raman study of stress effect on Ge nanocrystals embedded in Al₂O₃ / S.R.C. Pinto, A.G. Rolo, A. Chahboun, R.J. Kashtiban, U. Bangert, M.J.M. Gomes // *Thin Solid Films.* – 2010. – Vol. 518, N 19. – P. 5378–5381. – DOI: 10.1016/j.tsf.2010.03.035.

91. Phonon confinement in Ge nanocrystals in silicon oxide matrix / Y. Jie, A.T.S. Wee, C.H.A. Huan, Z.X. Shen, W.K. Choi // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109, N 3. – P. 33107. – DOI: 10.1063/1.3503444.

92. Effect of quantum confinement on optical properties of Ge nanocrystals in GeO₂ films / E.B. Gorokhov, V.A. Volodin, D. V. Marin, D.A. Orekhov, A.G. Cherkov, A.K. Gutakovskii, V.A. Shvets, A.G. Borisov, M.D. Efremov // *Semiconductors.* – 2005. – Vol. 39, N 10. – P. 1168–1175. – DOI: 10.1134/1.2085265.

93. Raman characterization of germanium nanocrystals in amorphous silicon oxide films synthesized by rapid thermal annealing / W.K. Choi, V. Ng, S.P. Ng, H.H. Thio, Z.X. Shen, W.S. Li // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 86, N 3. – P. 1398. – DOI: 10.1063/1.370901.

94. Stress measurements of germanium nanocrystals embedded in silicon oxide / A. Wellner, V. Paillard, C. Bonafos, H. Coffin, A. Claverie, B. Schmidt, K.H. Heinig // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 94, N 9. – P. 5639–5642. – DOI: 10.1063/1.1617361.

95. Quantum confinement in germanium nanocrystals / Y.M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77, N 8. – P. 1182. – DOI: 10.1063/1.1289659.

96. Tuning Optical Properties of Ge Nanocrystals by Si Shell / M.O. Nestoklon, A.N. Poddubny, P. Voisin, K. Dohnalova // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120, N 33.

– P. 18901–18908. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05753.

97. Gert, A. V. Lattice deformation in silicon and germanium nanocrystals / A. V. Gert, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich // *Phys. status solidi*. – 2016. – Vol. 213, N 11. – P. 2879–2883. – DOI: 10.1002/pssa.201600372.

98. Quantum confinement in Si and Ge nanostructures / E.G. Barbagiovanni, D.J. Lockwood, P.J. Simpson, L. V. Goncharova // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111, N 3. – P. 34307. – DOI: 10.1063/1.3680884.

99. Pavesi, L. Silicon nanocrystals : fundamentals, synthesis and applications / L. Pavesi, R. Turan, Pavesi. – John Wiley & Sons, 2010. – 652 p. – ISBN: 978-3-527-32160-5.

100. Surface oxide layers of Si and Ge nanocrystals / S. Hayashi, S. Tanimoto, M. Fujii, K. Yamamoto // *Superlattices Microstruct.* – 1990. – Vol. 8, N 1. – P. 13–18. – DOI: 10.1016/0749-6036(90)90267-B.

101. Influence of the embedding matrix on optical properties of Ge nanocrystals-based nanocomposite / S. Parola, E. Quesnel, V. Muffato, J. Bartringer, A. Slaoui // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 113, N 5. – P. 53512. – DOI: 10.1063/1.4789959.

102. Optical and electrical properties of undoped and doped Ge nanocrystals / S. Das, R. Aluguri, S. Manna, R. Singha, A. Dhar, L. Pavesi, S. Ray // *Nanoscale Res. Lett.* – 2012. – Vol. 7, N 1. – P. 143. – DOI: 10.1186/1556-276X-7-143.

103. Origin of photoluminescence peaks in Ge – SiO₂ thin films / C.N.N. Ye, X.. M. Wu, N.Y.Y. Tang, L.J.J. Zhuge, W.G.G. Yao, J. Chen, Y.M.M. Dong, Y.H.H. Yu // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2002. – Vol. 3, N 3. – P. 257–260. – DOI: 10.1016/S1468-6996(02)00024-4.

104. Optical properties of the low-energy Ge-implanted and annealed SiO₂ films / P. He, C. Wang, C. Li, J. Yang, F. Qiu, R. Wang, Y. Yang // *Opt. Mater. (Amst)*. – 2015. – Vol. 46. – P. 491–496. – DOI: 10.1016/j.optmat.2015.05.008.

105. Nayak, A. Microstructure and dielectric functions of Ge nanocrystals embedded between amorphous Al₂O₃ films: study of confinement and disorder / A. Nayak, S. Bhunia // *J. Exp. Nanosci.* – 2012. – Vol. 9, N 5. – P. 463–474. – DOI: 10.1080/17458080.2012.669852.

106. Bregolin, F.L. Structural and optical properties of Ge nanocrystals obtained by hot ion implantation into SiO₂ and further ion irradiation / F.L. Bregolin, M. Behar,

U.S. Sias // J. Lumin. – 2012. – Vol. 132, N 6. – P. 1339–1344. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.01.007.

107. Controlling blue-violet electroluminescence of Ge-rich Er-doped SiO₂ layers by millisecond annealing using flash lamps / A. Kanjilal, L. Rebohle, M. Voelskow, M. Helm, W. Skorupa // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107, N 2. – P. 23114. – DOI: 10.1063/1.3296252.

108. Luminescence and absorption in germanium and silicon nanocrystals: The influence of compression, surface reconstruction, optical excitation, and spin-orbit splitting / H.C. Weissker, N. Ning, F. Bechstedt, H. Vach // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2011. – Vol. 83, N 12. – DOI: 10.1103/PhysRevB.83.125413.

109. Microstructural characteristics and phonon structures in luminescence from surface oxidized Ge nanocrystals embedded in HfO₂ matrix / S. Das, R.K. Singha, S. Gangopadhyay, A. Dhar, S.K. Ray // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108, N 5. – P. 53510. – DOI: 10.1063/1.3475717.

110. Optical behavior of self-assembled high-density Ge nanoislands embedded in SiO₂ / A. Samavati, Z. Othaman, S.K. Ghoshal, S. Zare // Chinese Opt. Lett. – 2013. – Vol. 11, N 11. – P. 112502. – DOI: 10.3788/COL201311.112502.

111. Raman and photoluminescence properties of Ge nanocrystals in silicon oxide matrix / Y.X. Jie, A.T.S. Wee, C.H.A. Huan, W.X. Sun, Z.X. Shen, S.J. Chua // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. – 2004. – Vol. 107, N 1. – P. 8–13. – DOI: 10.1016/j.mseb.2003.09.037.

112. Formation of Ge quantum dots array in layer-cake technique for advanced photovoltaics. / C.Y. Chien, Y.J. Chang, J.E. Chang, M.S. Lee, W.Y. Chen, T.M. Hsu, P.W. Li // Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21, N 50. – P. 505201. – DOI: 10.1088/0957-4484/21/50/505201.

113. Optical and structural investigations of self-assembled Ge/Si bi-layer containing Ge QDs / A. Samavati, Z. Othaman, S.K. Ghoshal, M.R. Dousti // J. Lumin. – 2014. – Vol. 154. – P. 51–57. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.04.003.

114. Electroluminescence induced by Ge nanocrystals obtained by hot ion implantation into SiO₂ / F.L. Bregolin, M. Behar, U.S. Sias, S. Reboh, J. Lehmann, L. Rebohle, W. Skorupa // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106, N 10. – P. 106103. – DOI: 10.1063/1.3262627.

115. Formation and characterization of varied size germanium nanocrystals by electron microscopy, Raman spectroscopy, and photoluminescence / H. Ou, Y. Ou, C. Liu, R.W. Berg, K. Rottwitt // *Opt. Mater. Express.* – 2011. – Vol. 1, N 4. – P. 643. – DOI: 10.1364/OME.1.000643.

116. Ultraviolet and blue photoluminescence from sputter deposited Ge nanocrystals embedded in SiO₂ matrix / P.K. Giri, S. Bhattacharyya, S. Kumari, K. Das, S.K. Ray, B.K. Panigrahi, K.G.M. Nair // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 103, N 10. – P. 103534. – DOI: 10.1063/1.2930877.

117. Strong blue and violet photoluminescence and electroluminescence from germanium-implanted and silicon-implanted silicon-dioxide layers / L. Rebohle, J. von Borany, R.A. Yankov, W. Skorupa, I.E. Tyschenko, H. Fröb, K. Leo // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 71, N 19. – P. 2809–2811. – DOI: 10.1063/1.120143.

118. Influence of post-annealing ambient gas on photoluminescence characteristics for ion beam synthesized Ge nanoparticles in SiO₂ and Si₃N₄ films / C.F. Yu, D.S. Chao, H.S. Tsai, J.H. Liang // *Surf. Interface Anal.* – 2014. – Vol. 46, N 12–13. – P. 1160–1164. – DOI: 10.1002/sia.5563.

119. Carrier multiplication in germanium nanocrystals / S. Saeed, C. de Weerd, P. Stallinga, F.C. Spoor, A.J. Houtepen, L. DA Siebbeles, T. Gregorkiewicz // *Light Sci. Appl.* – 2015. – Vol. 4, N 2. – P. e251. – DOI: 10.1038/lsa.2015.24.

120. Evidence for fast decay dynamics of the photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in SiO₂ / P.K. Giri, R. Kesavamoorthy, B.K. Panigrahi, K.G.M. Nair // *Solid State Commun.* – 2005. – Vol. 133, N 4. – P. 229–234. – DOI: 10.1016/j.ssc.2004.11.007.

121. Kaganovich, É.B. Photoluminescence of germanium quantum dots formed by pulsed laser ablation / É.B. Kaganovich, É.G. Manoilo, E. V Begun // *Semiconductors.* – 2007. – Vol. 41, N 2. – P. 172–175. – DOI: 10.1134/S106378260702011X.

122. Лифшиц, М. О кинетике распада пересыщенных твердых растворов / М. Лифшиц, В. Слёзов // *ЖЭТФ.* – 1958. – Т. 58, № 5. – С. 479–487.

123. Light harvesting with Ge quantum dots embedded in SiO₂ or Si₃N₄ / S. Cosentino, E. Sungur Ozen, R. Raciti, A.M. Mio, G. Nicotra, F. Simone, I. Crupi, R. Turan, A. Terrasi, A. Aydinli, S. Mirabella // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115, N 4. – P. 43103. – DOI: 10.1063/1.4863124.

124. Ray, S.K. Luminescence characteristics of Ge nanocrystals embedded in SiO₂ matrix / S.K. Ray, K. Das // *Opt. Mater. (Amst)*. – 2005. – Vol. 27, N 5. – P. 948–952. – DOI: 10.1016/j.optmat.2004.08.041.

125. Exciton states and photoluminescence in Ge quantum dots / E.B. Kaganovich, D. V Korbutyak, Y. V Kryuchenko, I.M. Kupchak, E.G. Manoilo, A. V Sachenko // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18, N 29. – P. 295401. – DOI: 10.1088/0957-4484/18/29/295401.

126. David B., Willams, C.B.C. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* / C.B.C. David B., Willams, D.B. Williams, C.B. Carter. – New York: Springer, 2009. – Vol. 1–4. – 760 p. – ISBN: 978-0-387-76501-3 0-387-76501-8.

127. *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy* / J. Ayache, L. Beaunier, J.J. Boumendil, G. Ehret, D.D. Laub // *Chemistry &* – Springer Science & Business Media, 2010. – 108-117 p. – ISBN: 978-1-4419-5974-4.

128. Krumeich, F. Phase-contrast imaging in aberration-corrected scanning transmission electron microscopy / F. Krumeich, E. Müller, R.A. Wepf // *Micron*. – 2013. – Vol. 49. – P. 1–14. – DOI: 10.1016/j.micron.2013.03.006.

129. Brundle, M. *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films* / M. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson. – Gulf Professional Publishing, 1992. – 784 p. – ISBN: 9780750691680.

130. Prestat, E. Quantitative TEM and STEM study of Pt-Nanoparticles Coarsening and Ge(Mn)-based Ferromagnetic Semiconductors / E. Prestat. – Université de Grenoble, Karlsruher Institut für Technologie, 2013. – 220 p.

131. Bell, D. *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope* / D. Bell, A. Garratt-Reed. – Garland Science, 2003. – 160 p. – ISBN: 0203483421.

132. Hÿch, M.J. Geometric phase analysis of high-resolution electron microscopy images of antiphase domains: Example Cu₃Au / M.J. Hÿch, L. Potez // *Philos. Mag. A*. – 1997. – Vol. 76, N 6. – P. 1119–1138. – DOI: 10.1080/01418619708214218.

133. Hytch, M.J. Analysis of Variations in Structure from High Resolution Electron Microscope Images by Combining Real Space and Fourier Space Information / M.J. Hytch // *Microsc. Microanal. Microstruct.* – 1997. – Vol. 8, N 1. – P. 41–57. – DOI: 10.1051/mm:1997105.

134. Marks, L.D. Wiener-filter enhancement of noisy HREM images / L.D. Marks

// Ultramicroscopy. – 1996. – Vol. 62, N 1–2. – P. 43–52. – DOI: 10.1016/0304-3991(95)00085-2.

135. Kilaas, R. Optimal and near-optimal filters in high-resolution electron microscopy / R. Kilaas // J. Microsc. – 1998. – Vol. 190, N 1–2. – P. 45–51. – DOI: 10.1046/j.1365-2818.1998.3070861.x.

136. Characterization of grain structure in nanocrystalline gadolinium by high-resolution transmission electron microscopy / M. Seyring, X. Song, A. Chuvilin, U. Kaiser, M. Rettenmayr // J. Mater. Res. – 2009. – Vol. 24, N 2. – P. 342–346. – DOI: 10.1557/JMR.2009.0071.

137. Gutakovskii, A.K. Application of high-resolution electron microscopy for visualization and quantitative analysis of strain fields in heterostructures / A.K. Gutakovskii, A. Chuvilin, S.A. Song // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2007. – Vol. 71, N 10. – P. 1426–1432. – DOI: 10.3103/S1062873807100267.

138. Fraundorf, P. Digital Darkfield Decompositions / P. Fraundorf, L. Fei // Microsc. Microanal. – 2004. – Vol. 10, Supplement S02. – P. 300–301. – DOI: 10.1017/S1431927604886045.

139. Fraundorf, P. Digital Darkfield Analysis of Lattice Fringe Images with ImageJ / P. Fraundorf // Microsc. Microanal. – 2014. – Vol. 20, Supplement S3. – P. 824–825. – DOI: 10.1017/S1431927614005844.

140. High-Q CMOS-integrated photonic crystal microcavity devices. / K.K. Mehta, J.S. Orcutt, O. Tehar-Zahav, Z. Sternberg, R. Bafrali, R. Meade, R.J. Ram // Sci. Rep. – 2014. – Vol. 4, N 4077. – P. 1–6. – DOI: 10.1038/srep04077.

141. Hecht, E. Optics / E. Hecht. – 4. ed., In. – San Francisco: Addison-Wesley, 2010. – 698 p. – ISBN: 978-0-321-18878-6.

142. Fox, M. Quantum Optics: An Introduction / M. Fox. – Oxford; New York: Oxford University Press, 2006. – 378 p. – ISBN: 0191524255.

143. Optical properties of strain-balanced SiGe planar microcavities with Ge dots on Si substrates / K. Kawaguchi, M. Morooka, K. Konishi, S. Koh, Y. Shiraki // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81, N 5. – P. 817–819. – DOI: 10.1063/1.1496142.

144. Seo, S.Y. The effect of temperature on resonator characteristics of a Si nanocrystal planar microcavity / S.Y. Seo, K.J. Kim // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106, N 7. – P. 4–7. – DOI: 10.1063/1.3243082.

145. Belarouci, A. Microcavity enhanced spontaneous emission from silicon nanocrystals / A. Belarouci, F. Gourbilleau // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101, N 7. – P. 73108. – DOI: 10.1063/1.2715839.
146. Optical properties of a microcavity containing silicon nanocrystals / D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, F. Huisken // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* – 2003. – Vol. 101, N 1–3. – P. 305–308. – DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00643-8.
147. Optical properties of a silicon-nanocrystal-based-microcavity prepared by evaporation / M. Grün, P. Miska, X. Devaux, H. Rinnert, M. Vergnat // *Opt. Mater. (Amst).* – 2011. – Vol. 33, N 8. – P. 1248–1251. – DOI: 10.1016/j.optmat.2011.02.021.
148. Технология СБИС: В 2-х книгах. Книга 1 / К. Пирс, А. Адамс, Л. Кац, Д. Цай, Т. Сейдел, Д. Макгиллис. – М.: Мир, 1986. – 404 с.
149. Strong resonant luminescence from Ge quantum dots in photonic crystal microcavity at room temperature / J.S. Xia, Y. Ikegami, Y. Shiraki, N. Usami, Y. Nakata // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89, N 20. – P. 201102. – DOI: 10.1063/1.2386915.
150. Ge islands and photonic crystals for Si-based photonics / P. Boucaud, X. Li, M. El Kurdi, S. David, X. Checoury, S. Sauvage, C. Kammerer, S. Cabaret, V. Le Thanh, D. Bouchier, J.M. Lourtioz, O. Kermarrec, Y. Campidelli, D. Bensahel // *Opt. Mater. (Amst).* – 2005. – Vol. 27, N 5. – P. 792–798. – DOI: 10.1016/j.optmat.2004.08.001.
151. Two-dimensional photonic crystals coupled to one-dimensional bragg mirrors / X. Li, P. Boucaud, X. Checoury, M. El Kurdi, S. David, S. Sauvage, N. Yam, F. Fossard, D. Bouchier, J.M. Fédéli, V. Calvo, E. Hadji // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* – 2006. – Vol. 12, N 6. – P. 1534–1537. – DOI: 10.1109/JSTQE.2006.885097.
152. Room-temperature electroluminescence from Si microdisks with Ge quantum dots. / J. Xia, Y. Takeda, N. Usami, T. Maruizumi, Y. Shiraki // *Opt. Express.* – 2010. – Vol. 18, N 13. – P. 13945–13950. – DOI: 10.1364/OE.18.013945.
153. Pavesi, L. Porous silicon dielectric multilayers and microcavities / L. Pavesi // *La Riv. del Nuovo Cim.* – 1997. – Vol. 20, N 10. – P. 1–76. – DOI: 10.1007/BF02877374.
154. Fowles, G.R. Introduction to Modern Optics / G.R. Fowles // *Am. J. Phys.* – 2nd ed., D. – New York: Dover Publications, 1968. – Vol. 36, N 8. – P. 770. – DOI: 10.1119/1.1975142.

155. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика в 10 т. Т. V. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. – М.: Физматлит, 2002. – Т. 5. – 616 с. – ISBN: 5-9221-0054-8.
156. Engheta, N. Metamaterials: physics and engineering explorations / N. Engheta, R.W. Ziolkowski. – Hoboken N.J.: Wiley-Interscience, 2006. – 414 p. – ISBN: 9780471761020.
157. Moiseev, S. Influence of the size-dependent permittivity of metal inclusions on the optical characteristics of a one-dimensional photonic crystal with a nanocomposite defect / S. Moiseev, V. Ostatochnikov // Opt. Quantum Electron. – Springer US, 2015. – Vol. 47, N 9. – P. 3193–3200. – DOI: 10.1007/s11082-015-0199-x.
158. Spanier, J. Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films / J. Spanier, I. Herman // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61, N 15. – P. 10437–10450. – DOI: 10.1103/PhysRevB.61.10437.
159. Kekatpure, R.D. Fundamental photophysics and optical loss processes in Si-nanocrystal-doped microdisk resonators / R.D. Kekatpure, M.L. Brongersma // Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys. – 2008. – Vol. 78, N 2. – P. 1–13. – DOI: 10.1103/PhysRevA.78.023829.
160. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика в 10 т. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2005. – Т. 8. – 656 с. – ISBN: 5-9221-0023-4.
161. Luminescence in GeOx films containing germanium nanoclusters / K.N. Astankova, E.B. Gorokhov, V.A. Volodin, D. V. Marin, I.A. Azarov, A. V. Latyshev // Nanotechnologies Russ. – 2016. – Vol. 11, N 5–6. – P. 325–330. – DOI: 10.1134/S1995078016030046.
162. Refractive Index of Ge Nanocrystals Embedded in a GeOx Matrix / K. Vijayarangamuthu, C. Singh, S. Rath, A.B. Garg, R. Mittal, R. Mukhopadhyay // AIP Conf. Proc. – 2011. – Vol. 1349, N 785. – P. 785–786.
163. Золоторев, В.М. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник / В.М. Золоторев, В.Н. Морозов, Е.В. Смирнова. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
164. Мешков, Б.Б. Проектирование интерференционных покрытий / Б.Б.

Мешков, П.П. Яковлев. – М.: Машиностроение, 1987. – 185 с.

165. Кард, П.Г. Анализ и синтез многослойных интерференционных пленок / П.Г. Кард. – Таллин: Валгус, 1971. – 235 с.

166. Бурштейн, Э. Туннельные явления в твердых телах / Э. Бурштейн, С. Лундквиста. – М.: Мир, 1973. – 422 с.

167. Кокс, Д.Т. Просветляющие покрытия для видимой и инфракрасной областей спектра / Д.Т. Кокс, Г. Хасс // Физика тонких пленок / под ред. Г. Хасса. – М.: Мир, 1967. – Т. 2. – С. 186–253.

168. Борн, М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М.: Наука, 1973. – 720 с.

169. Ziegler, J. SRIM and TRIM [Электронный ресурс] / J. Ziegler. – Режим доступа: <http://srim.org/> (доступно на: 06.11.2013).

170. Broughton, S.A. Discrete Fourier Analysis And Wavelets; Applications To Signal And Image Processing / S.A. Broughton, K. Bryan. – Hoboken, N.J: Wiley, 2009. – 1-355 p. – ISBN: 9780470294666.

171. Lin, F. An improved Wiener deconvolution filter for high-resolution electron microscopy images / F. Lin, C. Jin // Micron. – 2013. – Vol. 50. – P. 1–6. – DOI: 10.1016/j.micron.2013.03.005.

172. Campello, R.J.G.B. Density-Based Clustering Based on Hierarchical Density Estimates / R.J.G.B. Campello, D. Moulavi, J. Sander. – 2013. – P. 160–172.

173. A density-based algorithm for discovering clusters in large spatial databases with noise / M. Ester, H.-P. Kriegel, J. Sander, X. Xu // Proceedings of 2nd International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (KDD-96). – AAAI Press, 1996. – P. 226–231.

174. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1961. – 864 с.

175. Goodhew, P.J. Electron Microscopy and Analysis, Third Edition / P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland. – CRC Press, 2000. – Vol. 30. – 254 p. – ISBN: 0748409688.

176. Downing, K.H. Restoration of weak phase-contrast images recorded with a high degree of defocus: The “twin image” problem associated with CTF correction / K.H. Downing, R.M. Glaeser // Ultramicroscopy. – 2008. – Vol. 108, N 9. – P. 921–928. –

DOI: 10.1016/j.ultramic.2008.03.004.

177. Burger, W. Principles of Digital Image Processing / W. Burger, M. Burge. – London: Springer London, 2009. – 280 p. – ISBN: 9781848001909.

178. Kuzuu, N. ArF-excimer-laser-induced emission and absorption bands in fused silica synthesized under oxidizing conditions / N. Kuzuu, Y. Komatsu, M. Murahara // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45, N 5. – P. 2050–2054. – DOI: 10.1103/PhysRevB.45.2050.

179. Annealing temperature effect on structure and electrical properties of films formed of Ge nanoparticles in SiO₂ / I. Stavarache, A.-M. Lepadatu, T. Stoica, M.L. Ciurea // Appl. Surf. Sci. – 2013. – Vol. 285. – P. 175–179. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.08.031.

180. Infrared transmittance spectra of photoluminescent oxide films with Si and Ge quantum dots formed by pulsed laser ablation / I.P. Lisovskyy, S.A. Zlobin, E.B. Kaganovich, E.G. Manoïlov, E. V. Begun // Semiconductors. – 2008. – Vol. 42, N 5. – P. 545–549. – DOI: 10.1134/S1063782608050102.

181. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach / M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Bläsing // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80, N 4. – P. 661. – DOI: 10.1063/1.1433906.

182. Size confinement of Si nanocrystals in multilayer structures / R. Limpens, A. Lesage, M. Fujii, T. Gregorkiewicz // Sci. Rep. – Nature Publishing Group, 2015. – Vol. 5, November. – P. 17289. – DOI: 10.1038/srep17289.

183. Formation of Ge nanocrystals from ion-irradiated GeO₂ nanocrystals by swift Ni ion beam / V. Saikiran, N. Srinivasa Rao, G. Devaraju, G.S. Chang, A.P. Pathak // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. – 2013. – Vol. 312. – P. 1–6. – DOI: 10.1016/j.nimb.2013.07.005.

184. Ardyanian, M. Influence of hydrogenation on the structure and visible photoluminescence of germanium oxide thin films / M. Ardyanian, H. Rinnert, M. Vergnat // J. Lumin. – 2009. – Vol. 129, N 7. – P. 729–733. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2009.02.013.

185. Müller, A.C. Introduction to machine learning with Python : a guide for data scientists / A.C. Müller, S. Guido. – Tokyo: O'Reilly Media, 2016. – 376 p. – ISBN: 1449369901.

186. Structure and infrared photoluminescence of GeSi nanocrystals formed by high temperature annealing of GeOx/SiO₂ multilayers / V.A. Volodin, M.P. Gambaryan, A.G. Cherkov, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat // Mater. Res. Express. – IOP Publishing, 2016. – Vol. 3, N 8. – P. 85019. – DOI: 10.1088/2053-1591/3/8/085019.

187. Atomic layer deposition of HfO₂, Al₂O₃, and HfAlO_x using O₃ and metal(diethylamino) precursors / R. Katamreddy, R. Inman, G. Jursich, A. Soulet, C. Takoudis // J. Mater. Res. – 2007. – Vol. 22, N 12. – P. 3455–3464. – DOI: 10.1557/JMR.2007.0439.

188. Neumayer, D.A. Materials characterization of ZrO₂-SiO₂ and HfO₂-SiO₂ binary oxides deposited by chemical solution deposition / D.A. Neumayer, E. Cartier // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90, N 4. – P. 1801–1808. – DOI: 10.1063/1.1382851.

189. Interconnection effects on the electronic and optical properties of Ge nanostructures: A semi-empirical approach / A. Miranda, A. Trejo, E. Canadell, R. Rurali, M. Cruz-Irisson // Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. – 2012. – Vol. 44, N 7–8. – P. 1230–1235. – DOI: 10.1016/j.physe.2012.01.017.

190. Moiseev, S.G. Defect mode suppression in a photonic crystal structure with a resonance nanocomposite layer / S.G. Moiseev, V. a. Ostatochnikov, D.I. Sementsov // Quantum Electron. – 2012. – Vol. 42, N 6. – P. 557–560. – DOI: 10.1070/QE2012v042n06ABEH014822.

191. Cazzanelli, M. Temperature dependence of the photoluminescence of all-porous-silicon optical microcavities / M. Cazzanelli, C. Vinegoni, L. Pavesi // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 85, N 3. – P. 1760. – DOI: 10.1063/1.369320.

192. Determination of absorption cross-section of Si nanocrystals by two independent methods based on either absorption or luminescence / J. Valenta, M. Greben, Z. Remeš, S. Gutsch, D. Hiller, M. Zacharias // Appl. Phys. Lett. – 2016. – Vol. 108, N 2. – P. 23102. – DOI: 10.1063/1.4939699.

193. Излучение кремниевых нанокристаллов О б з о р / О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Ясиевич // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, № 2. – С. 147–167.

A1. Ершов, А.В. Фотолюминесценция микрорезонатора Фабри–Перо с активным слоем SiO₂, содержащим нанокристаллы кремния / А.В. Ершов, Д.А.

Грачев, И.А. Карабанова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2014. – Т. 1, № 1. – С. 46–51.

A2. Quenching the photoluminescence from Si nanocrystals of smaller sizes in dense ensembles due to migration processes / V.A. Belyakov, K. V. Sidorenko, A.A. Konakov, A. V. Ershov, I.A. Chugrov, D.A. Grachev, D.A. Pavlov, A.I. Bobrov, V.A. Burdov // J. Lumin. – 2014. – Vol. 155. – P. 1–6. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.05.038.

A3. Машин, А.И. Задачи синтеза и анализа в проектировании многослойных оптических покрытий. Методическое пособие [Электронный ресурс]/ А.И. Машин, А.В. Ершов, Д.А. Грачев // Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. – 2016. – С. 36. – Режим доступа: www.unn.ru/books/met_files/dif-syn.pdf (доступно на: 09.02.2017).

A4. Оптические и структурные свойства отоженных многослойных нанопериодических систем Ge/SiO₂ / Д.А. Грачев, А.В. Ершов, Е.А. Суровегина, А.В. Нежданов, А.В. Пирогов, Д.А. Павлов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2014. – Т. 1, № 2. – С. 59–63.

A5. Массивы нанокристаллов кремния в матрице SiO₂: структура и люминесцентные свойства / Д.А. Грачев, А.И. Бобров, И.А. Чугров, А.В. Ершов, Д.А. Павлов, Д.А. Грачёв, А.И. Бобров, И.А. Чугров, А.В. Ершов, Д.А. Павлов // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2013. – Т. 171. – С. 231–237.

A6. Si and Ge nanocrystals in resonator multilayer structures / D.A. Grachev, A. V. Ershov, A. V. Belolipetsky, L. V. Krasilnikova, A.N. Yablonskiy, B.A. Andreev, O.B. Gusev // Phys. Status Solidi (a). – 2016. – Vol. 213, N 11. – P. 2867–2872. – DOI: 10.1002/pssa.201600383.

A7. Эволюция структурно-морфологических свойств при отжиге многослойной нанопериодической системы SiO_x/ZrO₂, содержащей нанокластеры кремния / А.В. Ершов, Д.А. Павлов, Д.А. Грачев, А.И. Бобров, И.А. Карабанова, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, № 1. – С. 44–48.

A8. Термическая эволюция морфологии, структуры и оптических свойств многослойных нанопериодических систем, полученных путем вакуумного испарения SiO и SiO₂ / А.В. Ершов, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум, А.И. Машин,

Д.А. Павлов, А.В. Нежданов, А.И. Бобров, Д.А. Грачев // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, № 4. – С. 460–465.

A9. Luminescence and structural properties of germanium nanocrystals formed by annealing multilayer GeOx/Al₂O₃ nanostructures / D.A. Grachev, S.A. Garakhin, A. V Belolipetsky, A. V Nezhdanov, A. V Ershov // J. Phys. Conf. Ser. – 2016. – Vol. 741. – P. 12129. – DOI: 10.1088/1742-6596/741/1/012129.

A10. Грачев, Д.А. Аспекты обработки изображений просвечивающей электронной микроскопии композитных структур, содержащих нанокристаллы германия и кремния / Д.А. Грачев, А.В. Ершов, Д.А. Павлов // Научная визуализация. – 2016. – Т. 8, № 5. – С. 113–121.

A11. Exciton self-trapped on Si-Si dimers on the surface of silicon nanocrystal: Experimental evidence / B.A.Andreev, A.N. Yablonskiy, Z.F. Krasilnik, A. V. Ershov, D.A. Grachev, A. V. Gert, O.B. Gusev, I.N.Yassievich // Phys. status solidi. – 2016. – Vol. 253, N 11. – P. 2150–2153. – DOI: 10.1002/pssb.201600525.

A12. Effect of surface Si-Si dimers on photoluminescence of silicon nanocrystals in the silicon dioxide matrix / O.B. Gusev, A. V. Ershov, D.A. Grachev, B.A. Andreev, A.N. Yablonskiy // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2014. – Т. 145, № 5. – С. 830–837. – DOI: 10.7868/S0044451014050061.

A13. Формирование нанокристаллов кремния в многослойных нанопериодических структурах Al₂O₃/SiO_x/Al₂O₃/SiO_x/.../Si (100) по данным синхротронных исследований и фотолюминесценции / С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, Д.А. Коюда, Д.Е. Спирин, Е.В. Паринаова, Д.Н. Нестеров, Д.А. Грачев, И.А. Карабанова, А.В. Ершов, А.И. Машин // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, № 3. – С. 421–425.

A14. Photoluminescence of Si nanocrystals embedded in SiO₂: Excitation/emission mapping: Photoluminescence of Si nanocrystals embedded in SiO₂ / L. Vaccaro, L. Spallino, A.F. Zatsepin, E.A. Buntov, A. V. Ershov, D.A. Grachev, M. Cannas // Phys. Status Solidi (b). – 2015. – Vol. 252, N 3. – P. 600–606. – DOI: 10.1002/pssb.201451285.