

На правах рукописи



Астанкова Ксения Николаевна

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК МЕТАСТАБИЛЬНОГО GeO И ИХ МОДИФИКАЦИЯ ЗОНДОМ
АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА И ЛАЗЕРНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ**

01.04.10 - физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2021

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

Научные руководители:

Володин Владимир Алексеевич

доктор физико-математических наук, доцент

Горохов Евгений Борисович

кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты:

Редькин Аркадий Николаевич

доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. н. с., руководитель экспериментально-технологической лаборатории

Старинский Сергей Викторович

кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, н. с.

Ведущая организация:

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

Защита состоится «15» июня 2021 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.037.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, а также на сайте: <https://www.isp.nsc.ru/obrazovanie/dissertatsionnyj-sovet/zasedaniya/astankova-kseniya-nikolaevna>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, доцент



Погосов Артур Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Чтобы не допустить замедления темпов роста быстродействия интегральных микросхем, ведущие полупроводниковые компании и научные центры интенсивно разрабатывают следующие поколения элементов электронных приборов, которые, как ожидается, будут опираться на принципиально новые конструктивные решения, материалы и технологии [1]. Исследователи ищут не только новые материалы, но и возвращаются к известным ранее. В частности, к таким материалам можно отнести германий и его оксиды. В объёмном Ge подвижность дырок ($1900 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) является самой высокой среди полупроводников IV группы и соединений A_3B_5 , поэтому можно повысить быстродействие и снизить энергопотребление МДП-транзисторов, используя Ge в качестве материала токопроводящего канала, а GeO_2 – как один из компонентов подзатворного диэлектрика. Оксиды GeO_2 и GeO_x перспективны для создания мемристоров благодаря высокой плотности дефектов (вакансий кислорода), которые являются ловушками для носителей заряда [2].

В отличие от хорошо изученных германия и диоксида германия, о структуре и оптических свойствах твёрдого монооксида германия нет согласованных данных. Вниманием к себе слои GeO обязаны свойству, которое не позволило им занять достойного места среди традиционных диэлектрических плёнок, используемых в микро- и нанoeлектронике – структурной нестабильности. Во многом благодаря метастабильности, слои GeO обладают низкими порогами процессов модификации при внешних активирующих локальных воздействиях (термическое, электрическое, радиационное). Известно, что плёнки монооксида германия при разложении образуют композитную систему, состоящую из нанокластеров Ge в матрице GeO_2 [3]. Это создаёт предпосылки для формирования наноструктур на основе слоёв GeO с помощью зондовой и лазерной нанолитографии, и обосновывает актуальность их исследования.

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

микроскопии (СЗМ) также является одним из активно развиваемых методов получения наноструктур. В её основе лежит модификация зондом СЗМ поверхности различных материалов: полупроводников, металлов, полимеров, керамики, биологических молекул [4]. Преимуществами сканирующей зондовой литографии являются: относительная простота (отсутствие масок, резистов); дешевизна оборудования; создание элементов с нанометровым пространственным разрешением и возможность их одновременной визуализации и контроля.

Цель работы

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

Задачи работы состояли в следующем:

1. Получение тонких плёнок монооксида германия путём испарения в вакууме гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ и осаждения паров на холодную подложку.
2. Анализ структурных и оптических свойств синтезированных плёнок монооксида германия методами спектроскопии КРС, ИК-спектроскопии, РФЭС, эллипсометрии, атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии (просвечивающей и сканирующей).
3. Модификация структуры плёнок GeO, инициированная электрическим воздействием зонда атомно-силового микроскопа при различной полярности.
4. Модификация структуры гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ фемтосекундными и наносекундными импульсными лазерными воздействиями.

Новизна работы

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

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработан двухстадийный метод синтеза однородных по толщине и фазовому составу тонких плёнок метастабильного монооксида германия (GeO) стехиометрического состава с контролируруемыми условиями роста и свойствами формируемых слоёв.
2. Установлены режимы электрического воздействия зонда АСМ на плёнки GeO для создания наноструктур.

3. Найдены режимы локального испарения гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ импульсами фемтосекундного лазера, что может быть перспективно для лазерной микро- и нанолитографии. Этот подход был применен для создания макетов дифракционных решёток на основе гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$.

4. Разработан метод формирования нанопены в гетерослоях $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ с применением импульсных воздействий фемтосекундного лазера с длиной волны 800 нм.

Положения, выносимые на защиту

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

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

3. В гетерослоях $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$, защищённых тонкими слоями SiN_xO_y , воздействие импульсов наносекундного лазера ($\lambda=248$ нм) приводит к росту размеров Ge нанокристаллов и уплотнению гетерослоёв. Это обусловлено тем, что УФ-излучение поглощается во всём гетерослое. Образование нанопенистой структуры при воздействии фемтосекундных импульсов лазера ($\lambda=800$ нм) на гетерослои $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ вызвано тем, что ИК-излучение селективно поглощается наночастицами германия.

Степень достоверности и апробация работы

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

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 11-ти российских и международных конференциях: 8th International workshop and tutorials on Electron Devices and Materials (EDM) (Erlagol, Altai, 2007), International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology” (2008, 2009, 2010, 2011, 2018), XXII Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, Россия, 2008), International student school and seminar “Modern problems of nanoelectronics, micro- and nanosystem technologies” (INTERNANO) (Novosibirsk, Russia, 2009), 9-я Международная научно-практическая конференция “Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности” (Санкт-Петербург, Россия,

2010), ICONO/LAT (Kazan, Russia, 2010), XXII Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 2020). Автор являлась стипендиатом конкурса молодых ученых ИФП СО РАН в 2009–2011 г., победителем конкурса грантов мэрии г. Новосибирска для молодых учёных в 2011 году. Автор была награждена дипломом за лучший доклад среди молодых учёных на 19 Международном симпозиуме “Nanostructures: Physics and Technology” (Ekaterinburg, Russia, 2011) и получила премию из фонда Ж.И. Алферова. В 2011 г. награждена почётной грамотой администрации Советского района за вклад в развитие науки в г. Новосибирске.

Публикации

По теме диссертации опубликована 21 научная работа: из них – 8 статей в рецензируемых научных журналах (4 – из перечня ВАК, 4 – в базе Web of Science), патент, монография и 11 тезисов в трудах российских и международных конференций.

Личный вклад автора

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

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов. Работа содержит 158 страниц, включая 93 рисунка и список литературы из 138 наименований.

Основное содержание работы

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

Глава 1. Обзор литературы. §1.1 посвящен обзору физико-химических свойств германия, твёрдого и газообразного монооксида германия, диоксида германия. Даётся обоснование перспективности использования германия и его оксидов для наноэлектроники. В §1.2 описываются методы модификации поверхности с помощью сканирующей зондовой микроскопии и прямой лазерной литографии как альтернатива традиционной оптической литографии.

Глава 2. Синтез плёнок монооксида германия и методы их экспериментальных исследований. Разработан двухстадийный метод синтеза тонких плёнок стехиометрического монооксида германия (§2.1-2.2). Первая стадия – формирование методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) композитной плёнки, состоящей из стекловидной матрицы

GeO₂ с нанокластерами Ge. В проточном реакторе, в зоне А, нагретой до температуры ~650 °С, устанавливали Ge пластины параллельно пропускаемому сквозь реактор потоку инертного газа (рис. 1 а). После откачки воздуха из реактора до 0.1 Торр подавали инертный газ He с небольшим содержанием кислорода и паров H₂O (0.002%), которые реагируют с германием с образованием летучего монооксида. Инертный газ, насыщенный парами GeO, поступает в зону Б реактора с понижающейся температурой (550 °С > Т > 200 °С), где из охлаждающегося газ-носителя избыток GeO конденсируется в виде твёрдой фазы. В силу термодинамической неустойчивости при данных температурах GeO распадается на гетерофазную плёнку GeO₂<Ge-НК> с мольным соотношением компонент Ge:GeO₂ = 1:1. Вторая стадия – испарение в вакууме (10⁻⁴ Па) гетерослоёв GeO₂<Ge-НК> за счет резистивного нагрева и осаждение паров GeO на холодную подложку (рис. 1 б). Также в работе исследовались плёнки GeO_x с параметром x≈1.2, изготовленные в Университете Лотарингии (Франция). Плёнки GeO_x получали методом электронно-лучевого испарения порошка GeO₂ в высоком вакууме (10⁻⁸ Торр).

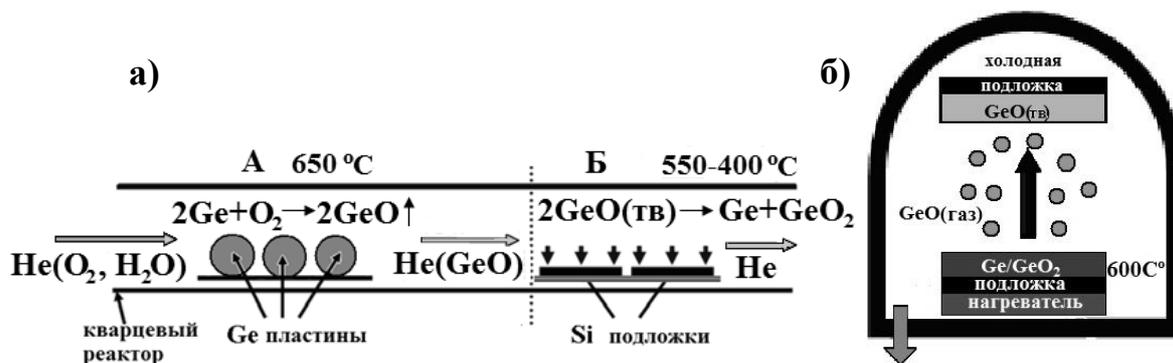


Рисунок 1. а) Схема ХОГФ процесса синтеза гетерослоёв GeO₂<Ge-НК>; б) Схема синтеза плёнок GeO

Данные о фазовом и химическом составе, толщине, оптических свойствах, эволюции структуры плёнок GeO и гетерослоёв GeO₂<Ge-НК> получали с помощью методик, описанных в §2.4–2.9: спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС); ИК-спектроскопия; эллипсометрия (сканирующая и спектральная); электронная микроскопия; спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) и катодолюминесценции; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Для определения размеров нанокристаллов (НК) германия в матрице GeO₂ по спектрам КРС, применялась улучшенная модель локализации фононов [5]. Чем больше пик КРС на оптических фононах, локализованных в нанокристаллах Ge, сдвинут в сторону меньших частот по сравнению с пиком КРС на объёмном Ge (301.5 см⁻¹), тем меньше их размер.

Данные о морфологии поверхности плёнок GeO получали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). В литографическом режиме работы АСМ при различной полярности выполнялась модификация структуры плёнок GeO, условия которой представлены в §2.3.

Термические отжиги плёнок GeO проводили в вакууме или в атмосфере Ar. Для модификации структуры гетерослоёв GeO₂<Ge-НК> применяли лазерные отжиги с фемто- (30 фс) и наносекундой (25 нс) длительностью импульсов. Длина волны наносекундного Krf лазера составляла 248 нм. Фемтосекундные отжиги проводились с помощью Ti:Sa лазера с длиной волны 800 нм. Условия проведения отжигов описаны в §2.10.

Глава 3. Структура и физико-химические свойства полученных плёнок GeO. §3.1 посвящен изучению фазового и химического состава, структуры, оптических свойств гетерослоёв GeO₂<Ge-НК>, полученных методом ХОГФ. С помощью комплекса структурно-чувствительных методов установлено, что изучаемая плёнка это гетероструктура, состоящая из стекловидной матрицы GeO₂ с включенными в неё нанокластерами Ge (аморфными или кристаллическими). По мере смещения к выходу из зоны Б реактора толщина гетерослоёв GeO₂<Ge-НК> плавно уменьшалась вдоль подложки, а кристаллические включения Ge сменялись на аморфные, что вызвано уменьшением концентрации паров GeO в газе-носителе и понижением температуры в реакторе. По данным высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) размеры нанокластеров Ge варьировались от 5 до 10 нм, а их поверхностная плотность в одном слое GeO₂ составляла 10¹⁰-10¹⁴ НК/см² (в зависимости от условий осаждения). Из аппроксимации спектров пропускания был рассчитан край поглощения для гетерослоя GeO₂<Ge-НК>, выращенного на сапфире и содержащего Ge-НК размером ~3 нм. Край поглощения гетерослоёв GeO₂<Ge-НК> (~1.8 эВ) сильно смещён от значения ширины запрещенной зоны Ge (0.67 эВ). Так как оптическая щель в GeO₂ составляет ~5.5 эВ, то можно сделать вывод, что свет поглощается нанокластерами Ge. В спектре ФЛ при комнатной температуре проявляется пик в жёлто-красной области спектрального диапазона с максимумом 2.09 эВ, что можно объяснить квантово-размерным эффектом в Ge-НК [6].

В §3.2 приводятся данные по изучению состава, структуры и оптических свойств плёнок GeO, полученных путём испарения в вакууме гетерослоёв GeO₂<Ge-НК>. По данным АСМ шероховатость поверхности плёнки GeO толщиной 10 нм в среднем не превышала 0.5 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии плёнка GeO имеет аморфную структуру, однородна по составу и не содержит кластеров Ge. В спектре КРС плёнки GeO не обнаружено пиков в диапазоне 240–330 см⁻¹ (рис. 2, кривая 1), значит отсутствуют связи Ge-Ge в концентрации, достаточной для обнаружения, т. е. нет кластеров германия (согласуется с данными ПЭМ). После отжига в вакууме при температуре 260 °С в течение 6 мин. в спектре возникает широкая полоса вблизи 275–280 см⁻¹, которая соответствует рассеянию света на локальных колебаниях в аморфном германии (рис. 2, кривая 2). Т.о., плёнка GeO начинает диспропорционировать на матрицу GeO₂ и кластеризованный Ge. При повышении температуры отжигов интенсивность данной полосы возрастает (рис. 2, кривая 3, 4), что указывает на

увеличение количества аморфных кластеров Ge. В ИК-спектре поглощения плёнки GeO присутствуют полосы в области 770 см^{-1} и 524 см^{-1} , которые соответствуют валентным и деформационными колебаниям мостика Ge–O–Ge монооксида германия, соответственно (рис. 3, кривая 1). После серии кратковременных отжигов в вакууме интенсивность данных полос возрастает, и они плавно смещаются в сторону больших частот (рис. 3, кривые 2, 3, 4). Это связано с появлением в плёнке некоторого количества аморфного GeO_2 , полоса ИК-поглощения которого лежит в области 870 см^{-1} (рис. 3, спектр 5).

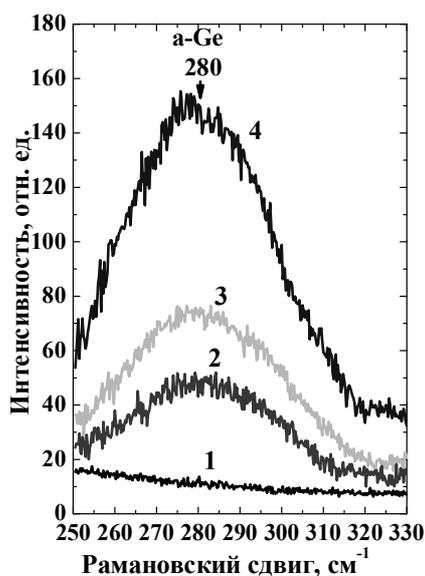


Рис. 2. Спектры КРС плёнки GeO: 1 – до отжига; после серии отжигов: 2 – 260 °C(6 мин.), 3 – 290 °C(4 мин.), 4 – 320 °C(4 мин.)

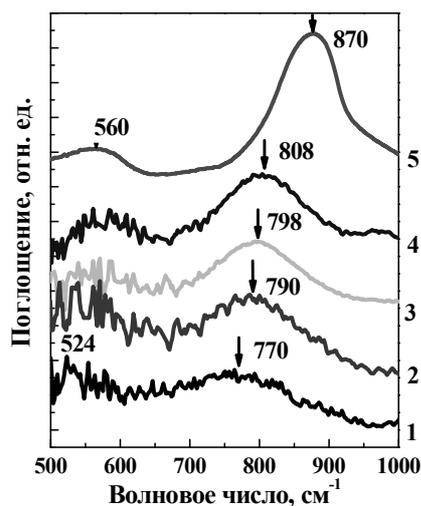


Рис. 3. ИК-спектры поглощения: 1 – исходной плёнки GeO; 2, 3 и 4 – последовательные отжижки плёнки GeO в вакууме (10^{-8} Торр) при 260 °C(6 мин.), 290 °C(4 мин.) и 320 °C(4 мин.), соответственно; 5 – плёнки аморфного GeO_2

С помощью спектральной эллипсометрии были определены показатель преломления (n) и поглощения (k) плёнки GeO в диапазоне длин волн 300–600 нм. Коэффициент поглощения (α) был получен из формулы $\alpha(E) = 4\pi k(E)/\lambda$ и построен в специальных координатах Тауца в виде зависимости $\alpha^{1/2}$ от энергии фотона (E). В этих координатах экспериментальные зависимости спрямляются, что позволило путём интерполяции линейной части графика на ось абсцисс получить значение края поглощения для монооксида германия – 2.4 эВ.

В плёнках GeO_x после серии отжигов впервые обнаружены пики катодоллюминесценции в видимом спектральном диапазоне (400 нм и 660 нм) при комнатной температуре. Исследовались как толстые плёнки GeO_x ~100 нм, так и мультислойные структуры, состоящие из 10 пар тонких плёнок $\text{GeO}_x/\text{SiO}_2$ (2 нм/4 нм) на подложке Si(001). Все образцы были покрыты защитным слоем SiO_2 (100 нм) для предотвращения испарения GeO_x при отжиге в атмосфере аргона. Применяли два вида отжигов толстых слоёв GeO_x : 300 °C/40 мин., либо 480 °C/3 мин. и 530 °C/1 мин. Мультислойные образцы отжигались при температуре 480 °C/3 мин. Сигналы КЛ в области 660 нм и ФЛ в жёлто-зелёной области (2.1–2.4 эВ), наблюдаемые в плёнках GeO_x

после серии отжигов, можно объяснить квазипрямыми высокоэнергетическими переходами в “свернутых” L-долинах в Ge-НК. КЛ в области 400 нм могут вызывать дефекты ($\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$ центры) в аморфной матрице GeO_2 [7]. Результаты §3.2. опубликованы в работах [A3, A4, A10, A17, A18].

Из анализа РФЭ-спектра свежеприготовленной плёнки GeO_x был рассчитан её состав $x=1.07$. По данным РФЭС атомная структура твёрдого монооксида германия хорошо описывается моделью неупорядоченной случайной сетки (random bonding (RB) model) и состоит из сочленённых тетраэдров 5 типов: GeGe_4 , GeOGe_3 , GeO_2Ge_2 , GeO_3Ge , GeO_4 , при этом атомы кислорода случайным образом распределены по объёму матрицы (рис. 4).

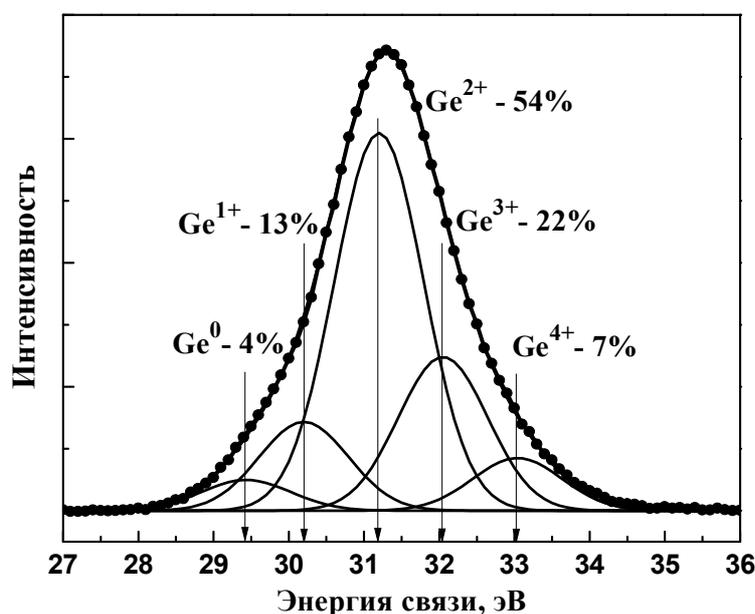


Рисунок 4. РФЭ-спектр атомного Ge3d-уровня в свежеприготовленной плёнке GeO. Показана деконволюция спектра на отдельные спектральные компоненты

При температуре от 260 °C и выше метастабильная структура GeO начинает трансформироваться в более стабильную, которую можно описать моделью смеси фаз Ge и GeO_2 (random mixture (RM) model). С наибольшей вероятностью в решётке GeO_x (при $x=1$) можно обнаружить тетраэдры с конфигурацией GeO_2Ge_2 , GeO_3Ge , GeOGe_3 (установлено из уравнения вероятности нахождения тетраэдров в субоксидах кремния для модели RB [8] и эксперимента). Причиной метастабильности плёнки GeO, предположительно, является наличие внутренних механических напряжений в атомной сетке, выстроенной из неправильных тетраэдров. Результаты §3.3. опубликованы в работах [A8, A10, A14, A15].

Глава 4. Модификация плёнок GeO зондом атомно-силового микроскопа. На первом этапе работы исследовался процесс локального анодного окисления (ЛАО) плёнок GeO и возможность создания наноструктур на их основе. Когда зонд приближается достаточно близко

к образцу вследствие капиллярного эффекта возникает перемычка из адсорбированной на поверхности воды. В данном процессе зонд АСМ является катодом, поверхность подложки анодом, а водный мениск – электролитом, который поставляет оксианионы: $\text{GeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. С помощью АСМ на поверхности плёнки GeO был сформирован массив оксидных точек в полуконтактном режиме при различной длительности прикладываемого потенциала от 1 до 1000 мс, влажности воздуха 40 % и фиксированном напряжении -9 В (рис. 5). При увеличении длительности импульсов приложенного электрического напряжения высота и диаметр оксидных структур возрастали по логарифмическому закону (рис. 6). Экспериментальные точки аппроксимируются зависимостью:

$$h = L_c \cdot \ln(t/t_0) \quad (1),$$

где h – высота окисла, t – длительность прикладываемого напряжения, L_c – характеристическая толщина оксида, при которой ростом оксида начинает управлять электронный ток, t_0 – период времени, который необходим для начала роста оксида после приложения напряжения. Т.о., кинетика процесса ЛАО плёнки GeO согласуется с теоретической моделью окисления Кабрера-Мотта для больших времен [9], когда процессом окисления начинает управлять электронный ток. Это происходит, если толщина растущего оксида превысит некоторое критическое значение, и туннелирование электронов сквозь него к поверхности плёнки GeO затрудняется. Электроны не успевают скомпенсировать заряд, переносимый ионами Ge, и ограничивают дальнейшую электромиграцию ионов. В результате электронный ток становится лимитирующим фактором процесса окисления. При увеличении влажности до 80% высота оксидных точек возрастает в среднем в 2 раза (рис. 6), что можно объяснить значительным увеличением количества групп OH⁻ в системе зонд – поверхность плёнки GeO [9].

Из логарифмической зависимости (1) можно вывести уравнение затухания скорости роста оксида при увеличении его высоты:

$$dh/dt = R_0 \cdot \exp(-h/L_c) \quad (2),$$

где $R_0 = L_c/t_0$ – начальная скорость окисления. Если прямые линии, аппроксимирующие зависимости на рис. 6, продолжить до пресечения с осью длительности прикладываемого потенциала, можно найти t_0 . Тогда уравнение (1) позволяет вычислить характеристическую толщину оксида L_c и рассчитать R_0 . В табл. 1 приведены рассчитанные параметры кинетики ЛАО плёнки GeO (10 нм) при различной влажности воздуха. Начальная скорость роста окисла (R_0) значительно увеличивается, а время начала окисления (t_0) уменьшается при повышении влажности воздуха на 20 %. Константа L_c составляла ~ 0.2 нм при относительной влажности воздуха 40 и 60 % и возросла в 1.5 раза при увеличении влажности до 80 % (см. табл. 1). В этом случае величина L_c совпадает с характеристической толщиной оксида для Si, Ti, GaAs [10]. Энергия активации процесса ЛАО может быть вычислена из формулы характеристической

толщины оксида: $L_c = \hbar * (8m\chi_0)^{-1/2}$, где \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона, χ_0 – энергетический барьер для туннелирования электронов. Т.о., для монооксида германия эта величина составила ~ 165 мэВ при влажности 40 % и ~ 68 мэВ при влажности 80 %.

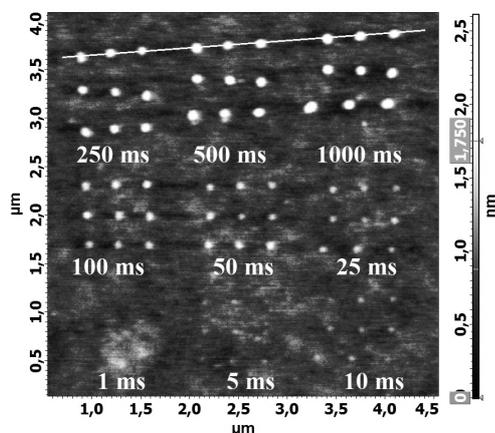


Рисунок 5. АСМ-изображение массива оксидных точек, полученных после ЛАО плёнки GeO при различной длительности прикладываемого потенциала, напряжении -9 В и влажности воздуха 40 %

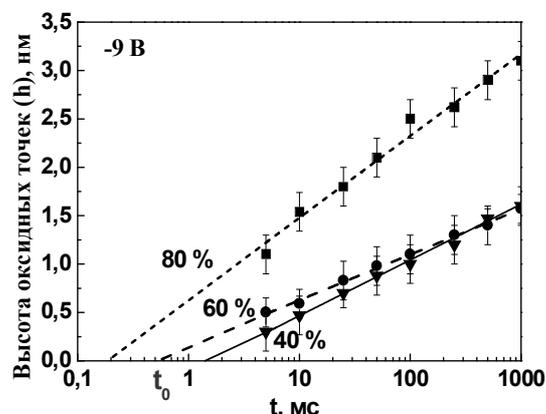


Рисунок 6. Зависимость высоты оксидных точек от длительности прикладываемого потенциала при различной влажности воздуха

Таблица 1. Параметры кинетики ЛАО плёнки GeO с помощью АСМ в полуконтактном режиме

Напряжение, В	Влажность, %	L_c , нм	t_0 , мс	R_0 , нм/с	χ_0 , мэВ
-9	40	$0,24 \pm 0,01$	$1,49 \pm 0,02$	160 ± 7	165 ± 9
-9	60	$0,20 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$	444 ± 1	240 ± 10
-9	80	$0,37 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,02$	2000 ± 80	68 ± 5

Установлено, что зависимость высоты оксидных точек от величины прикладываемого напряжения при относительной влажности воздуха 40 % имеет линейный вид. При повышении влажности воздуха от 40 до 80 % происходило снижение порогового напряжения для начала процесса ЛАО плёнок GeO в полуконтактном режиме работы АСМ с 7 до 5 В.

Обнаружено, что при ЛАО плёнки GeO в контактном режиме сканирования АСМ, высокой влажности 80% и напряжении ≥ 9 В форма оксидных структур меняется с куполообразной на двухъярусную. Из-за сильного электрического поля и высокой концентрации кислородсодержащих ионов при данных условиях ЛАО скорость роста оксида оказывается достаточно большой, поэтому формируются узкие пики в центре оксидной линии. Латеральная диффузия кислородсодержащих ионов на границе раздела оксид/водный мениск приводит к уширению основания оксидной линии. Результаты §4.1 опубликованы в работах [A5-A7, A19, A20].

На втором этапе работы исследовалась модификация плёнок GeO с помощью АСМ при приложении на зонд положительного смещения относительно подложки. Из анализа литературы следует, что сильное электрическое поле ($\sim 10^8$ В/см) и/или протекание сверхплотного электрического тока при подаче на зонд АСМ напряжения величиной 10 В, могут вызвать декомпозицию плёнки GeO (“bias-induced or current-induced transformation” [4, 11]). Энергия активации такого процесса составляет всего лишь 0.7 эВ [12]. Сильное электрическое поле может приводить к разрыву связей в решётке монооксида германия. В результате, запускается процесс перегруппировки атомов путём обмена (трансляции) оборванных вакантных связей между соседними атомами решётки (вакансионный массоперенос). В одних областях вакансии кислорода аннигилируют и обеспечивают образование Ge кластеров, в других формируются области GeO_x. Второй вероятный механизм распада плёнки GeO при подаче положительного напряжения на зонд АСМ – это термический нагрев. Токовый канал в плёнке локально разогревается, и в его пределах инициируется термический распад монооксида германия на Ge и GeO₂ вдоль траектории движения зонда АСМ – локальная электростимулированная декомпозиция (ЛЭД). Если селективно удалить оксиды германия в плавиковой кислоте, то на подложке должен остаться агломерат из Ge наночастиц. Используя данный подход, на подложке Si(100) были сформированы нанопроволоки из германия (рис. 7 и 8). Условия формирования проволок были следующими. Эксперименты проводили в атмосфере азота, чтобы предотвратить локальное катодное окисление. При времени приложения потенциала в каждой точке $t = 500$ мс на зонд АСМ было подано +30 В и в полуконтактном режиме по поверхности плёнки GeO прорисована линия 1, потом при +10 В и при $t = 200$ мс проведена линия 2. Ширина на полувысоте линии 1 составила ~ 185 нм, высота ~ 7.81 нм (рис. 7 в). Профиль рельефа для линии 2 составил ~ 90 нм в ширину, и ~ 2.2 нм в высоту (рис. 7 б). Был проведен эксперимент по ЛЭД плёнки GeO толщиной 10 нм, нанесенной на подложку Si(111) с моноатомными ступенями с шероховатостью поверхности меньше, чем 0.1 нм. На рис. 8 приведено её АСМ-изображение после проведения процесса ЛЭД (без травления германиевых окислов). Между реперными точками А и В в полуконтактном режиме была сформирована линия С при подаче на зонд АСМ +10 В и скорости сканирования 6 нм/с (рис. 8). Линия D была сформирована при подаче на зонд АСМ +30 В и скорости сканирования 2 нм/с. На вставке рис. 6 изображена Ge проволока после удаления GeO и GeO₂ в HF, её высота составляет ~ 5 нм, ширина ~ 150 нм. Использование подложек Si с моноатомными ступенями повышает точность определения размеров нанопроволок. Результаты §4.2 опубликованы в работах [A1, A2, A9, A11-A13].

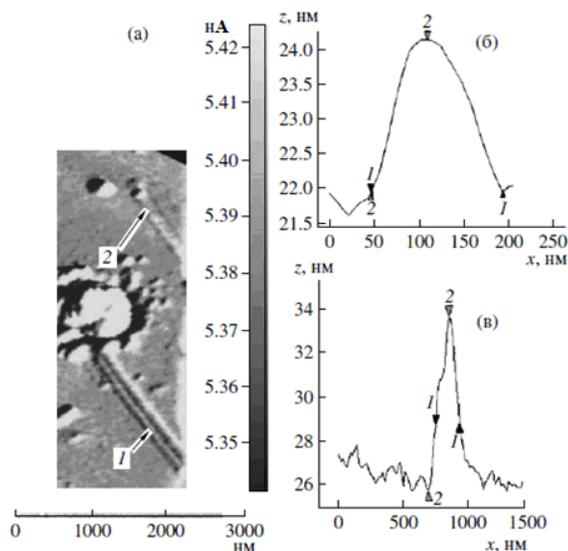


Рисунок 7: *a* – АСМ-изображение поверхности кремния с Ge проволоками 1 и 2; *б* – профиль рельефа для Ge проволоки 2; *в* – профиль рельефа Ge проволоки 1

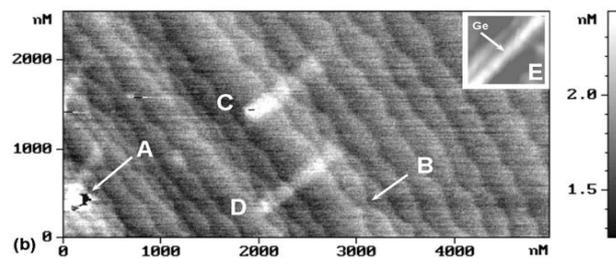


Рисунок 8. АСМ-изображение слоя GeO на подложке Si(111) с моноатомными ступенями после проведения процесса ЛЭТД (без травления германиевых окислов). На вставке изображена Ge проволока после удаления GeO и GeO₂ в HF

Глава 5. Модификация гетерослоёв GeO₂<Ge-НК> с помощью импульсных лазерных отжигов. Ранее было обнаружено, что при импульсных лазерных отжигах (ИЛО) плёнок GeO_x порог их испарения ниже порога распада на Ge и GeO₂ [13], поэтому проводились ИЛО гетерослоёв GeO₂<Ge-НК>. Тонкие (20–100 нм) и толстые (300–600 нм) гетерослои GeO₂<Ge-НК> на подложках Si(100) покрывали защитным слоем SiO₂ (20 нм) или SiO_xN_y (25 нм), либо оставляли без защитного слоя. Применялся Ti:Sa лазер ($\lambda=800$ нм) с длительностью импульса < 30 фс и частотой повторения импульсов – 1000 Гц. Образец располагали на подвижном столике, который при сканировании мог смещаться на ~1.5 мкм вертикально и в плоскости образца. Плотность энергии варьировались от 20 до 80 мДж/см².

Фокусировка лазерных импульсов с длительностью в несколько десятков фемтосекунд позволяет достичь высоких плотностей мощности [14]. При этом начинают проявляться процессы нелинейного (многофотонного) поглощения в прозрачных для данной длины волны излучения диэлектриках. При плотностях энергии ≥ 50 мДж/см² излучение фемтосекундного лазера вызывало абляцию гетерослоёв GeO₂<Ge-НК> и Si подложек, увеличение доли аморфной и кристаллической фазы Ge в гетерослое, рост Ge-НК. Были подобраны такие энергии импульсов, при которых воздействие фемтосекундного лазера приводило к локальному разогреву гетерослоёв GeO₂<Ge-НК> за счет многофотонного поглощения и испарению по реакции Ge-НК + GeO₂ → 2GeO(газ) без абляции. Это позволило сформировать в гетерослоях GeO₂<Ge-НК> с толщинами от ~3 нм и более периодические массивы линий шириной от 0.5 мкм до 3 мкм (до 200 линий на 1 мм), которые работали как дифракционные решётки.

Распределение плотности энергии в сечении лазерного пучка имело форму кривой Гаусса. Поскольку процессы нелинейного многофотонного поглощения имеют пороговый характер, то подбором плотности энергии импульса чуть выше порогового, можно достичь субдифракционного разрешения при испарении плёнок. Применяя данный подход, были получены линии с нанополостями шириной 11–45 нм и отверстиями диаметром ~200 нм, образованными за счет локального испарения гетерослоя $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ (70 нм) при сканировании сфокусированным лучом фемтосекундного лазера с плотностью энергии лазерных импульсов 25 и 22 мДж/см² в условиях горизонтального и вертикального смещения.

При плотностях энергии ниже порога испарения гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ воздействие импульсов фемтосекундного лазера приводило к их вспучиванию и увеличению толщины в 1.5-3 раза (данные АСМ). По нашим предположениям, в данном случае плотность мощности недостаточна для превышения порога многофотонного поглощения во всём гетерослое. Излучение фемтосекундного лазера с энергией фотона 1.55 эВ поглощают только Ge нанокластеры размером больше 3 нм, т.к. согласно расчётам их оптическая щель меньше 1.5 эВ [15], а широкозонная матрица GeO_2 остается холодной (рис. 9). За время длительности импульса (30 фс) происходит возбуждение электронной подсистемы Ge-НК, а спустя 1-2 пс электронная подсистема релаксирует, разогревая фононную подсистему [16]. Ge нанокластеры разогреваются, и атомы германия вступают в реакцию с диоксидом германия на границе раздела с матрицей: $\text{GeO}_2 + \text{Ge(НК)} \rightarrow 2\text{GeO}\uparrow$. Выделяющиеся при этом пары GeO локализуются вблизи горячих Ge наночастиц в виде пузырьков. Высокая температура и давление этих паров вызывают нагрев матрицы GeO_2 , и её вязкость уменьшается. При $T=1300$ °С вязкость стекла GeO_2 (130 пз) становится всего лишь на 4 порядка больше вязкости воды при нормальных условиях. При охлаждении вязкость стекла быстро нарастает, и полости, созданные паром GeO, не успевают сжаться. В результате, спустя ~100 нс гетерослой $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ застывает в виде “нанопены” из пузырьков в стекле GeO_2 , и происходит диффузия тепла в подложку. Предположительно, внутри каждой из сформированных нанополостей остаётся кластер Ge, но меньших размеров, чем он был до ИЛО (рис. 9).

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

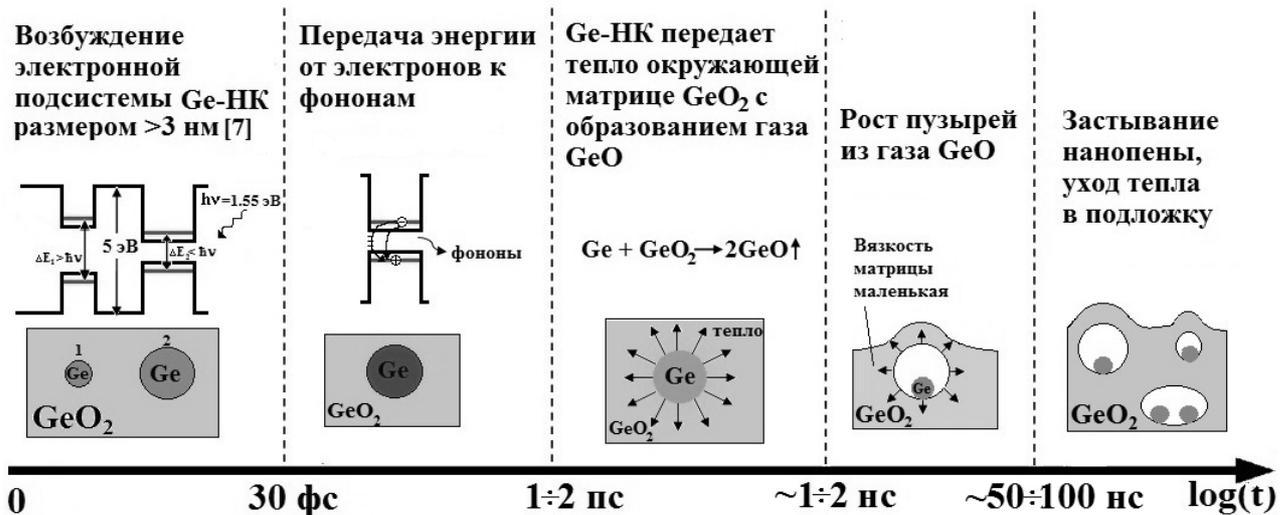


Рисунок 9. Схематическое изображение процесса образования нанопены, протекающего при воздействии фемтосекундными импульсами ИК-лазера на гетерослой $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$

Используя спектроскопию КРС и электронную микроскопию, впервые удалось обнаружить эффект уменьшения размеров Ge-NK в процессе формирования нанопены при фс-ИЛО гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$. Исходные образцы представляли собой мультислойную систему, состоящую из SiO_2 ~150 нм толщиной (нижний слой), гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ ~ 90–250 нм (средний слой) и SiO_2 ~20 нм (защитный слой) на подложке Si(100). До ИЛО в спектре КРС гетерослоя присутствовала только широкая полоса рассеяния света на локальных колебаниях в аморфном германии (рис. 10, спектр 1). По данным ВРЭМ размер аморфных Ge кластеров в исходном гетерослое $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ варьировался от ~5 до 8 нм (рис. 11 а). После фс-ИЛО (диаметр луча 30 мкм, плотность энергии импульса 40 мДж/см²) наблюдалось вспучивание и образование нанопенистой массы из гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ без абляции и нарушений сплошности двухслойной системы. В спектре КРС появляется пик в области 290 см⁻¹, который соответствует рассеянию света на оптических фононах в Ge-NK (рис. 10, спектр 2). Применяя улучшенную модель локализации фононов в Ge-NK для определения их размеров из анализа спектров КРС, можно оценить, что их средний диаметр в нанопене составляет ~2 нм. На рис. 11 б и 11 в представлено ВРЭМ-изображение нанополостей в гетерослое $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$, образованных после фс-ИЛО. В аморфной матрице GeO_2 также визуализируются включения Ge размером 2 – 2.5 нм (более темный контраст на рис. 11 в). Нанопена может найти применение в качестве low-k диэлектрика.

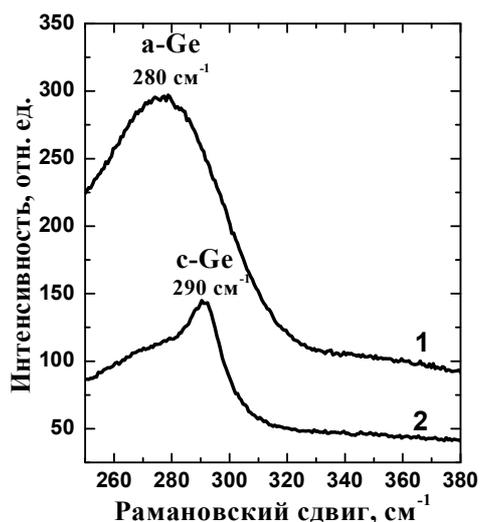


Рисунок 10. КРС-спектры гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ под сар-слоем SiO_2 до (1) и после (2) фс-ИЛО

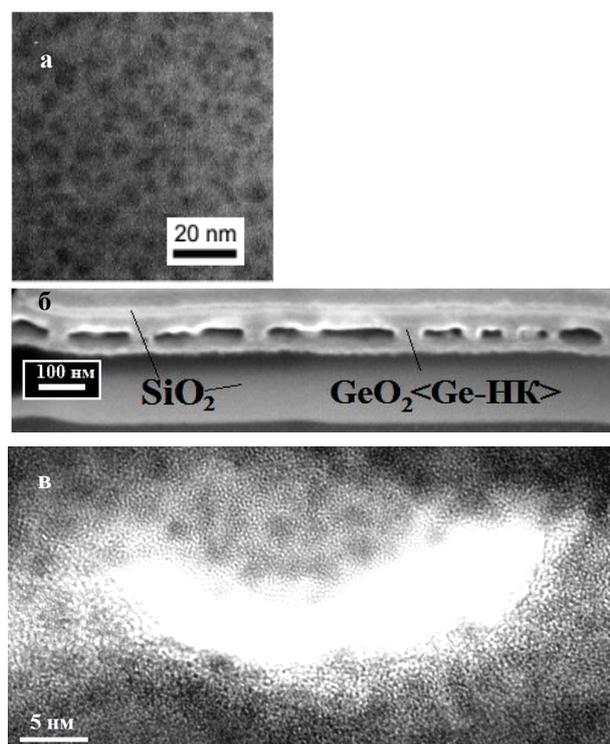


Рисунок 11. ВРЭМ-изображение: *a* – аморфных нанокластеров Ge в матрице GeO_2 до фс-ИЛО; поперечного сечения мультислоя (*б*) и нанопены в гетерослое (*в*) после фс-ИЛО

§5.2 посвящён ИЛО гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ с помощью KrF эксимерного лазера ($\lambda=248$ нм) с длительностью импульса 25 нс. Исследовались изменения структуры и свойств гетерослоя $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ (390–580 нм), покрытого защитным слоем SiN_xO_y (25 нм), после воздействия импульсов с разной плотностью энергии 170, 150 и 130 мДж/см². Луч лазера фокусировали сквозь диафрагму квадратного сечения 200×200 мкм на поверхности образца и сканировали с частотой 100 Гц и шагом 180 мкм. Из-за небольшого перекрытия квадратов при сканировании по краям плёнка экспонировалась двумя импульсами лазера, а на углах – четырьмя импульсами. По данным спектроскопии КРС исходные гетерослои $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ содержали аморфные и кристаллические наночастицы Ge размером ~1.5–2 нм (рис. 12, спектр *a*). После нс-ИЛО с плотностью энергии 130 мДж/см² размер Ge-NK увеличился до 2-3 нм (рис. 12, спектр б), а при плотностях энергии 150 и 170 мДж/см² размер составил 3-4 нм (рис. 12, спектр в). При воздействии двумя или четырьмя импульсами лазера размер Ge-NK возростал до 4-5 нм. При этом интенсивность широкого пика КРС на локальных колебаниях в аморфных нанокластерах Ge возрастала. Из этого можно сделать вывод, что нс-ИЛО приводят к дальнейшему распаду гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ и увеличению размеров нанокластеров.

По данным АСМ усадка двухслойной плёнки $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ составила $\sim 5\text{--}9\%$ при воздействии одним импульсом лазера и $\sim 23\text{--}34\%$ – четырьмя импульсами. Причиной усадки является пористость и высокая дефектность атомной сетки слоёв SiN_xO_y и $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$, что типично для плёнок, полученных методом осаждения из газовой фазы при низких температурах. Излучение наносекундного лазера с энергией фотона 5 эВ поглощается как широкозонной матрицей GeO_2 , так и нанокластерами Ge. В результате чего прогрев активирует в двухслойной плёнке как процессы уплотнения, так и различные химические реакции между компонентами слоёв. Это подтверждают данные ИК-спектроскопии. При воздействии двумя импульсами наносекундного лазера на двухслойную плёнку $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ полоса пропускания смещается в сторону меньших частот (рис. 13, спектр *в*). При этом интенсивность поглощения падает, и вся полоса заметно уширяется. Это можно объяснить тем, что происходит реакция на межслойной границе гетерослоя и оксинитрида кремния. Продукты реакции растворяются в GeO_2 -матрице: $\text{A}(\text{GeO}_2) + \text{B}(\text{SiN}_x\text{O}_y) \rightarrow \text{C}(\text{SiO}_2) + \text{D}(\text{Ge}_3\text{N}_4)$. В итоге, образуется сложный стекловидный компаунд $(\text{GeO}_2)_x:(\text{SiO}_2)_y:(\text{Ge}_3\text{N}_4)_z$. С помощью программы Fityk 0.9.8 было проведено разложение ИК-спектра пропускания структуры $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ после отжига двумя импульсами наносекундного лазера. В спектре присутствовали полосы пропускания аморфного Ge_3N_4 (750 см^{-1}), GeO_x (830 см^{-1}), аморфного GeO_2 (870 см^{-1}) и германо-силикатного стекла (1000 см^{-1}). Появление этих компонентов и может стать причиной смещения и уширения полосы пропускания после лазерных воздействий. Интенсивность поглощения ИК излучения падает из-за уменьшения количества GeO_2 в плёнке: материал

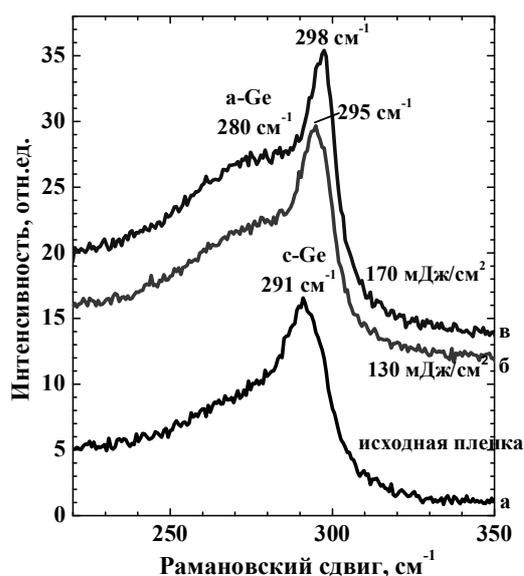


Рисунок 12. Спектры КРС: *а* – исходной двухслойной плёнки $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$; после nano-ИЛО при плотностях энергии 130 мДж/см^2 (*б*) и 170 мДж/см^2 (*в*)

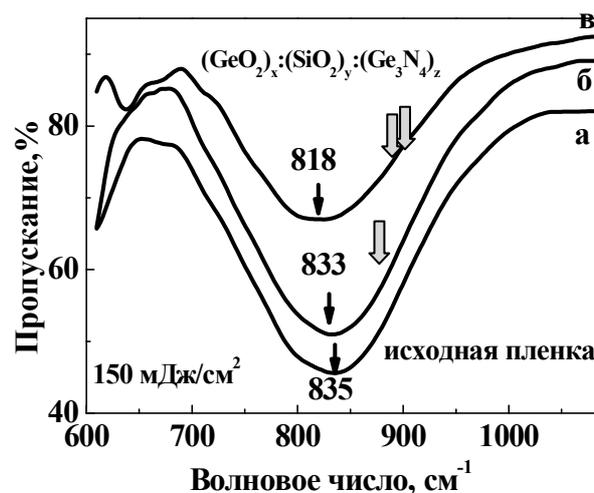


Рисунок 13. ИК-спектры: *а* – исходной двухслойной плёнки $\text{SiN}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$; *б*, *в* – после воздействия одним и двумя импульсами, соответственно (плотность энергии в импульсе 150 мДж/см^2)

матрицы GeO_2 расходуется как на образование продуктов реакции SiO_2 и Ge_3N_4 , так и на образование трехкомпонентного компаунда $(\text{GeO}_2)_x:(\text{SiO}_2)_y:(\text{Ge}_3\text{N}_4)_z$. Результаты главы 5 опубликованы в работах [A3, A10, A16, A18, A19, A21].

Основные результаты и выводы:

- 1) Разработан метод синтеза тонких плёнок метастабильного монооксида германия стехиометрического состава, включающий две стадии. Первая стадия – формирование методом химического осаждения из газовой фазы гетерослоя, состоящего из стекловидной матрицы GeO_2 с нанокластерами Ge с мольным составом компонент 1:1. Вторая стадия – испарение в вакууме гетерослоя $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ путём его нагрева и осаждение паров GeO на холодную подложку.
- 2) Определены показатели преломления и поглощения плёнки GeO в диапазоне длин волн 300–600 нм. Из анализа спектральных характеристик $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ рассчитано, что край поглощения монооксида германия составляет 2.4 эВ.
- 3) С применением как прямых (ВРЭМ и РФЭС), так и косвенных оптических методов установлено, что структура метастабильных плёнок монооксида германия описывается моделью неупорядоченной случайной сетки. При нагреве от 260 °С и выше в плёнках начинают формироваться нанокластеры германия, а их структура трансформируется к более стабильной, которую можно описать моделью смеси фаз.
- 4) Методом локального анодного окисления (ЛАО) с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) в тонких в слоях GeO сформированы различные наноструктуры (оксидные точки, проволоки, кольца). Установлено, что кинетика процесса локального зондового окисления GeO в полуконтактном режиме подчиняется модели Кабрера-Мотта для больших времён ($t \gg t_{перех}$). Установлены пороговые напряжения начала процесса локального анодного окисления плёнок GeO в контактном (-3 В) и полуконтактном (-7 В) режиме сканирования АСМ при относительной влажности 40%. Обнаружено, что при ЛАО плёнки GeO в контактном режиме сканирования АСМ, при влажности $\geq 80\%$ и отрицательном напряжении $\geq 9\text{В}$, форма оксидных структур меняется с куполообразной на двухъярусную.
- 5) Выявлен механизм декомпозиции слоёв GeO на Ge и GeO_2 , инициированный протеканием через плёнку электрического тока при приложении положительного смещения на зонд АСМ в атмосфере азота – локальная электростимулированная декомпозиция.
- 6) Установлены пороги испарения гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$, режимы для роста кластеров германия и их кристаллизации в гетерослоях, защищённых тонкими слоями SiO_2 или SiN_xO_y , при облучении фемто- ($\lambda = 800$ нм) и наносекундными ($\lambda = 248$ нм) лазерными импульсами. Обнаружено, что воздействие импульсов ультрафиолетового наносекундного лазера вызывает

уплотнение гетерослоёв $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$, тогда как воздействие фемтосекундных импульсов излучения ближнего ИК-диапазона приводит к образованию в них нанопенистой структуры.

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

Основные публикации по результатам работы:

A1 Sheglov, D.V. A novel tip-induced local electrical decomposition method for thin GeO films nanostructuring / D.V. Sheglov, E.B. Gorokhov, V.A. Volodin, K.N. Astankova, A.V. Latyshev // *Nanotechnology*. –2008.–Vol. 19, № 24. –P. 245302

A2 Астанкова, К.Н. Локальная наноразмерная декомпозиция GeO плёнки под иглой атомно-силового микроскопа: наноструктурирование Ge / К.Н. Астанкова, Д.В. Щеглов, Е.Б. Горохов, В.А. Володин, А.Г. Черков, А.В. Латышев, М. Vergnat // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. –2009. –Т.10.–С. 29-36

A3 Gorokhov, E.B. Laser treatment of the heterolayers $\text{GeO}_2\text{:Ge-QDs}$ / E.B. Gorokhov, V.A. Volodin, A.I. Kuznetsov, B.N. Chichkov, K.N. Astankova, I.A. Azarov // *Proc. of SPIE*. –2011. –V. 7994.–P. 79940W

A4 Астанкова, К.Н. Люминесценция в пленках GeO_x , содержащих нанокластеры германия / К.Н. Астанкова, Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, И.А. Азаров, А.В. Латышев // *Российские нанотехнологии*. –2016. –Т.11, № 5-6. –С. 59-63

A5 Astankova, K.N. Local anodic oxidation of solid GeO film: the nanopatterning possibilities / K.N. Astankova, E.B. Gorokhov, I.A. Azarov, V.A. Volodin, A.V. Latyshev // *Surfaces and Interfaces*. –2017. –V.6. –P. 56-59

A6 Астанкова, К.Н. Исследование процесса локального анодного окисления тонких плёнок GeO и создание наноструктур на их основе / К.Н. Астанкова, А.С. Кожухов, И.А. Азаров, Е.Б. Горохов, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев // *ФТТ*. –2018. –Т. 60, № 4. –С.696-700

A7 Astankova, K.N. Atomic force microscopy local oxidation of GeO thin films / K.N. Astankova, A.S. Kozhukhov, E.B. Gorokhov, I.A. Azarov, A.V. Latyshev // *Semiconductors*. –2018. –V. 52, № 16. –P. 2081-2084

A8 Астанкова, К.Н. О структуре тонких пленок монооксида германия / К.Н. Астанкова, В.А. Володин, И.А. Азаров // *ФТП*. –2020. –Т. 54, № 12. –С.1296-1301

A9 Способ создания плёнок германия: Пат. 2336593 Рос. Федерация. МПК51 H01L21/20 / Е.Б. Горохов, В.А. Володин, К.А. Астанкова, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев, А.Л. Асеев; №2007113527; заявл. 11.04.07; опубл. 20.10.08, Бюл. № 29-13 с.

A10 Gorokhov, E. GeO_2 films with Ge-nanoclusters in layered compositions: structural modifications with laser pulses / E. Gorokhov, K. Astankova, A. Komonov, A. Kuznetsov // *Laser Pulses - Theory, Technology, and Applications* / ed. I. Peshko.– Rijeka, Croatia: InTech, 2012.–Vol. 13. –P. 383-436

Тезисы и труды конференций:

A11 Astankova, K.N. Nano-patterning on the basis of germanium compositions using scanning probe microscopy / K.N. Astankova, E.B. Gorokhov, D.V. Sheglov, V.A. Volodin, A.V. Latyshev, A.L. Aseev // 8th International Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM'2007 : workshops proceedings, Erlago1, July 1-5 2007. –P. 86-87

A12 Sheglov, D.V. Scanning probe induced local decomposition of solid germanium monoxide films: the nano-patterning possibilities / D.V. Sheglov, E.B. Gorokhov, V.A. Volodin, K.N. Astankova, A.V. Latyshev // *Nanostructures: Physics and Technology* : proceedings of 16th International Symposium, Vladivostok, July 14-18 2008. –P. 181-182

- A13 Щеглов, Д.В. Локальная наноразмерная декомпозиция GeO пленки под иглой атомно-силового микроскопа: Наноструктурирование Ge / Д.В. Щеглов, Е.Б. Горохов, В.А. Володин, К.Н. Астанкова, А.В. Латышев // Российской конференции по электронной микроскопии : сбор. тез. 22-ой Российской конф., Черногловка, 3-6 июня 2008. –Черногловка : Богородский печатник, 2008. –С. 78
- A14 Gorokhov, E.B. Role of sp^3 -hybridization in metastability of solid GeO films / E.B. Gorokhov, K.N. Astankova, V.A. Volodin, M. Vergnat // Nanostructures: Physics and Technology : proceedings of 17th International Symposium, Minsk, Belarus, June 22-26 2009. –P. 146-147
- A15 Astankova, K.N. The decomposition mechanism of metastable solid GeO film // K.N. Astankova, E.B. Gorokhov, V.A. Volodin, A.V. Latyshev, M. Vergnat // International School and Seminar on Modern Problems of Nanoelectronics, Micro- and Nanosystem Technologies INTERNANO'2009 : proceedings, Novosibirsk, October 28-31 2009. –P. 69-73
- A16 Горохов, Е.Б. Модификация структуры гетерослоев “Ge-КТ в слое GeO₂” фемто- и наносекундными импульсами лазера / Е.Б. Горохов, В.А. Володин, А. Kuznetsov, В.Н. Chichkov, К.Н. Астанкова, И.А. Азаров // Высокие технологии, исследования, промышленность. Т. 3 : сбор. тр. 9-ой междунар. науч.-практ. конф. ”Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности”, 22-23 апреля 2010, Санкт-Петербург, Россия / под ред. А.П. Кудинова. –СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. –С. 245-251
- A17 Gorokhov, E. Quantum-size dependence of optical properties of dielectric films with Ge nanoclusters: scanning and spectral ellipsometry studies / E. Gorokhov, T. Easwarakhanthan, D.V. Marin, V.A. Volodin, K.N. Astankova, I.A. Azarov, M. Vergnat // Nanostructures: Physics and Technology : proceedings of 18th International Symposium, St Petersburg, July 14-18 2010. –P. 329-330
- A18 Astankova, K.N. New technologies for nano- and optoelectronics based on layers with varied optical parameters - GeO₂ films with Ge-nanoparticles // K.N. Astankova, A.N. Aksenov, E.B. Gorokhov, I.A. Azarov, D.V. Marin, V.A. Volodin // Nanostructures: Physics and Technology: proceedings of 19th International Symposium, Ekaterinburg, June 18-22 2011. –P. 87-88
- A19 Astankova, K.N. GeO(s) films – new resist for nanolithography / K.N. Astankova, E.B. Gorokhov, K.V. Bulah, A.A. Chouprik, A.I. Kuznetsov and A.V. Latyshev // Nanostructures: Physics and Technology: proceedings of 19th International symposium, Ekaterinburg, June 18-22 2011. –P. 89-90
- A20 Astankova, K.N. Atomic force microscopy local oxidation of GeO thin films / K.N. Astankova, A.S. Kozhukhov, E.B. Gorokhov, I.A. Azarov, A.V. Latyshev // Nanostructures: Physics and Technology : proceedings of 26th International symposium, Minsk, Belarus, June 18-22 2018.– P. 144-145
- A21 Кривякин, Г.К. Модификация структуры композитной плёнки с нанокластерами Ge фемтосекундными импульсами лазера / Г.К. Кривякин, К.Н. Астанкова, В.А. Володин // Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нанoeлектронике : тезисы докладов 22-ой Всерос. науч. молодежн. конф., 23-27 ноября 2020 г. –СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2020. –С. 19.

Список цитируемой литературы:

1. Будик А. Через пять лет уменьшать техпроцессы станет невозможно // 3DNews Daily Digital Digest: ежедн. интернет-изд. 26.07.2016 / [Электронный ресурс]. –Режим доступа: URL: <http://www.3dnews.ru/936700> (дата обращения: 10.02.2021)
2. Shaposhnikov, A.V. Mechanism of GeO₂ resistive switching based on the multi-phonon assisted tunneling between traps / A.V. Shaposhnikov, T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko, C.H. Cheng, and A. Chin // Appl. Phys. Lett. –2012. –V. 100. –P. 243506
3. Volodin, V.A. Ge nanoclusters in GeO₂ films: synthesis, structural researches and optical properties / V.A. Volodin, E.B. Gorokhov // Quantum dots: research, technology and applications / ed. R.W. Knoss.– New York: Nova Science Publishers Inc., 2008. –Vol. 9. –P. 333-372

-
4. Garcia, R. Advanced scanning probe lithography / R. Garcia, A.W. Knoll, E. Riedo // *Nature nanotechnology*. – 2014. – Vol. 9. – P. 577-587
 5. Volodin, V.A. Applying an improved phonon confinement model to the analysis of Raman spectra of germanium nanocrystals / V.A. Volodin, D.V. Marin, V.A. Sachkov, E.B. Gorokhov, H. Rinnet, M. Vergnat // *ЖЭТФ*. – 2014. – Т. 145, № 1. – С. 77–83
 6. Володин, В.А. Фотолюминесценция в плёнках GeO_2 , содержащих нанокристаллы германия / В.А. Володин, Е.Б. Горохов, М.Д. Ефремов, Д.В. Марин, Д.А. Орехов // *Письма в ЖЭТФ*. – 2003. – Т. 77, № 8. – С. 485-488
 7. Zacharias, M. Blue luminescence in films containing Ge and GeO_2 nanocrystals: the role of defects / M. Zacharias, P.M. Fauchet // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71. – P. 380
 8. Гриценко, В.А. Атомная структура аморфных нестехиометрических оксидов и нитридов кремния // *Успехи Физических Наук*. – 2008. – Т. 178. № 7. – С. 727-737
 9. Старцева, А.В. Изучение процесса локального зондового окисления тонких плёнок титана / А.В. Старцева, А.И. Максимов // *Молодой ученый*. – 2012. – № 9. – С. 12-17
 10. Щеглов Д. В. Наноразмерная модификация поверхности полупроводников и металлов зондом атомно-силового микроскопа: дис. ... физ.-мат. наук: 01.04.07. –Новосибирск, 2004. –149 с.
 11. Lyuksyutov, S.F. Electrostatic nanolithography in polymers using atomic force microscopy / S.F. Lyuksyutov, R.A. Vaia, P.B. Paramonov, S. Juhl, L. Waterhouse, R.M. Ralich, G. Sigalov, E. Sancaktar // *Nature Materials*. – 2003. – Vol. 2. – P. 468-472
 12. Sheng, K.W. Kinetic study of GeO disproportionation into a GeO_2/Ge system using x-ray photoelectron spectroscopy / K.W. Sheng, H-G Liu, A. Toriumi // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 101. – P. 061907
 13. Марин, Д.В. Модификация нанокластеров Ge в плёнках GeO_x при изохронных печных и импульсных отжигах / Д.В. Марин, В.А. Володин, Е.Б. Горохов, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев, М. Vergnat, J. Koch, B.N. Chichkov // *Письма в ЖТФ*. – 2010. – Т. 36, № 9. – С. 102-110
 14. Liu, X. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses / X. Liu, D. Du, G. Mourou // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1997. Vol. 33, № 10. – P. 1706-1716.
 15. Горохов, Е.Б. Влияние квантово-размерного эффекта на оптические свойства нанокристаллов Ge в плёнках GeO_2 / Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, Д.А. Орехов, А.Г. Черков, А.К. Гутаковский, В.А. Швец, А.Г. Борисов, М.Д. Ефремов // *ФТП*. – 2005. – Т. 39, № 10. – С. 1210-1217
 16. Корчагина, Т.Т. Синтез нанокристаллов Si в диэлектрических пленках с применением импульсных лазерных обработок: дис. ... физ.-мат. наук: 01.04.10. –Новосибирск, 2012. –169 с.