

На правах рукописи

Бунтов Евгений Александрович

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИМПЛАНТИРОВАННЫХ
ПЛЕНОК SiO_2 С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург 2013

Работа выполнена на кафедре «Физические методы и приборы контроля качества» физико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор,
Кортов Всеволод Семенович

Официальные
оппоненты: Арбузов Валерий Иванович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГУП Научно-исследовательский и
технологический институт оптического
материаловедения ВНЦ «ГОИ им. С. И.
Вавилова», начальник лаборатории лазерных
стекол

Огородников Игорь Николаевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина», профессор кафедры
экспериментальной физики

Ведущая организация: ФГБУН Институт электрофизики Уральского
отделения РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится 15 февраля 2013 года в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02, созданного на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19 (5-й учебный корпус), аудитория I главного учебного корпуса (зал Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан ___ января 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
профессор, доктор физико-математических наук

Г.И. Пилипенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Исследования низкоразмерных и наноструктурированных материалов относятся к наиболее активно развивающемуся направлению современной физики конденсированного состояния. В таких исследованиях важное место отводится изучению люминесцентно-оптических свойств квантово-размерных систем, что связано с необходимостью решения новых фундаментальных и прикладных проблем оптоэлектроники и нанофотоники. В круг подобных проблем входят ионно-лучевой синтез эффективных светоизлучающих структур на базе непрямозонных полупроводников, интеграция на одном чипе световодов, оптических усилителей, элементов памяти и др.

Благодаря уникальным свойствам и возможности регулирования спектральных характеристик, наибольший научный и практический интерес представляют композитные структуры с квантовыми точками в диэлектрических матрицах. Под квантовыми точками понимаются квазинульмерные образования (0D) с дискретным спектром электронных состояний, в которых электронные возбуждения (носители заряда или экситоны) претерпевают квантовое ограничение по всем трем измерениям. Варьирование размеров, формы, структуры и состава полупроводниковых квантовых точек (сульфидных, карбидных, оксидных и др.) позволяет управлять целым комплексом их электронно-оптических свойств.

Свойства низкоразмерных структур сильно отличаются от таковых для объемных материалов, характеризуются квантовыми эффектами и могут быть адекватно описаны лишь с применением комплекса современных методов исследования. В настоящее время использование оксидных структур с полупроводниковыми квантовыми точками ограничивается недостаточным знанием их энергетического строения и природы оптических переходов. Дисперсия размеров наночастиц и кластеров, получаемых методами ионно-лучевых технологий, приводит к статистическому распределению их спектрально-кинетических параметров, обеспечивая многообразие механизмов переноса и диссипации энергии в подобных структурах. Внедрение наночастиц в структуру твердого тела дополнительно ставит проблему взаимодействия в системе «частица-матрица». Использование широкозонных диэлектрических матриц пониженной размерности, характерных для современной полупроводниковой технологии, таких как тонкие пленки SiO_2 , значительно расширяет спектр возможных взаимодействий между элементарными возбуждениями матрицы, имплантационными дефектами и квантовыми точками, которые в настоящее время не изучены. Таким образом, исследование

электронно-оптических свойств квантовых точек и их взаимодействий с диэлектрической матрицей является актуальной проблемой физики конденсированного состояния.

Целью диссертационной работы является комплексное исследование закономерностей формирования люминесцентных свойств квантовых точек Si, C, SiC, а также фоточувствительных молекулярных ионов кислорода и серы в ионно-имплантированных пленках диоксида кремния.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие основные задачи:

1. Адаптация экспериментальных методик нестационарной фотолюминесцентной и фотоэмиссионной спектроскопии для исследования ионно-имплантированных пленок SiO_2 с люминесцирующими квантовыми точками. Разработка методики моделирования эффектов интерференции в спектрах УФ и ВУФ возбуждения фотолюминесценции тонких пленок.
2. Изучение спектрально-люминесцентных и фотоэмиссионных свойств нанокластеров элементарного состава, сформированных в пленках диоксида кремния при имплантации ионов Si^+ , Sn^+ .
3. Исследование закономерностей низкотемпературной люминесценции кластеров Si, C, SiC в имплантированных пленках SiO_2 .
4. Анализ энергетической структуры молекулярных центров кислорода и серы как модификаторов люминесценции имплантированных пленок SiO_2 .

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые на примере тонких пленок SiO_2 предложена и реализована в программных кодах новая методика моделирования и коррекции эффектов интерференции в спектрах УФ- и ВУФ-возбуждения квантовых точек.
2. Впервые получены спектры фотолюминесценции (ФЛ), возбуждения ФЛ (ВФЛ), температурные и кинетические зависимости ФЛ пленок SiO_2 с нанокластерами Si, C, SiC при возбуждении синхротронным излучением в области ближнего и вакуумного ультрафиолета.
3. Впервые методом фотолюминесценции с селективным возбуждением исследовано влияние термической обработки на свойства углеродсодержащих кластеров в пленках SiO_2 .
4. Впервые методами фотолюминесценции и комбинационного рассеяния обнаружены и изучены электронно-колебательные состояния молекулярных ионов серы и кислорода в имплантированных пленках SiO_2 .

Основные защищаемые положения:

1. Разработанная методика моделирования и учета эффектов интерференции обеспечивает достоверность спектральных измерений и повышает информативность спектров возбуждения фотолюминесценции ионно-имплантированных пленок SiO_2 толщиной 300 – 800 нм в УФ и ВУФ диапазонах.
2. Экспериментально установленные температурные зависимости фотолюминесценции кластеров кремния и углерода при возбуждении в ВУФ-области спектра в интервале 7 – 300 К характеризуются двумя стадиями, обусловленными различными механизмами тушения.
3. Схема фотовозбуждения люминесцирующих нанокластеров углерода включает каналы передачи энергии с участием подвижных и автолокализованных экситонов тонкопленочной матрицы SiO_2 .
4. Имплантация ионов O^+ и S^+ с последующим отжигом при температуре 900 °С приводит к образованию в пленках SiO_2 оптически активных молекулярных центров, идентифицированных как O_2 , O_2^- , S_2 .

Практическая значимость

1. Разработана методика и соответствующая компьютерная программа, обеспечивающие повышенную информативность при моделировании эффектов интерференции и коррекции УФ (ВУФ)-спектров возбуждения фотолюминесценции, искаженных вследствие неоднородного распределения возбуждающего света в тонкопленочных структурах с квантовыми точками.
2. Предложен новый наноструктурный материал на основе пленок SiO_2 с наночастицами олова с повышенным выходом люминесценции и расширенной областью спектрального возбуждения, предназначенный для использования в качестве элементов волоконной техники и интегральной оптики (микроминиатюрных источников света и конверторов УФ и ВУФ излучения).
3. Оригинальные методики для анализа спектральных зависимостей ФЛ и фотостимулированной электронной эмиссии (ФСЭЭ), реализованные в виде специализированного пакета зарегистрированных в государственном реестре РФ программ для ЭВМ, представляют интерес для фотолюминесцентной и фотоэмиссионной спектроскопии широкого класса объектов.

Личный вклад автора

Автор выполнил весь комплекс измерений стационарной фотолюминесценции, фотостимулированной электронной эмиссии, описание результатов, обработку и анализ спектров люминесценции с возбуждением синхротронным излучением. Время-разрешенные ВУФ-спектры ФЛ и ВФЛ измерены В.А. Пустоваровым. Изготовление и первичная аттестация образцов проведена в научных группах Г.Й. Фиттинга (Германия) и Д.И. Тетельбаума (г. Нижний Новгород).

Автором разработаны и реализованы в виде компьютерных программ методики учета интерференционных эффектов и коррекции спектров возбуждения фотолюминесценции. Автору лично принадлежат формулировки защищаемых положений, выводов по главам и заключения диссертации.

Апробация работы Основные результаты диссертации были представлены на следующих конференциях: на 18 семинаре «Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-18)» (Гатлинбург, США, 2010); на 7, 8 и 9 международных симпозиумах «SiO₂, Advanced Dielectrics and Related Devices» (Сен-Этьен, Франция, 2008, Варенна, Италия, 2010, Йер, Франция, 2012); на 15 международной конференции «Luminescence and Optical spectroscopy of Condensed Matter» (Лион, Франция, 2008); на 19 и 20 Международных конференциях «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Звенигород, 2009, 2011); на Всероссийской конференции «Физические и физико-химические основы ионной имплантации – ФФХОИ-2010» (Нижний Новгород, 2010); на третьей всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009» (Екатеринбург, 2009); на 12, 13, 14 и 17 Всероссийских научных конференциях студентов-физиков и молодых ученых (Новосибирск, 2006; Ростов-на-Дону, Таганрог, 2007; Уфа, 2008; Екатеринбург, 2011); на международной научно-технической школе-конференции «Молодые ученые - науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике» (Москва, 2006, 2008); на международной школе-семинаре для молодых ученых «Сцинтилляционные материалы и детекторы ионизирующих излучений» (Харьков, Украина, 2008).

Исследования по тематике диссертационной работы проводились в рамках проектов РФФИ:

- № 08-02-01072 «Электронно-колебательные состояния и радиационные дефекты в неупорядоченных, низкоразмерных и наноструктурированных оксидных матрицах на основе кремния и его аналогов»;

- № 08-02-99080 «Синтез и радиационно-оптические свойства наноразмерных кристаллов широкозонных оксидов».

Публикации

Результаты исследований представлены в 10 статьях в зарубежных и отечественных реферируемых журналах, 3 статьях в сборниках трудов и 11 тезисах докладов международных и российских конференций, в 5 свидетельствах о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 145 страниц, включая 8 таблиц, 50 рисунков и библиографический список из 200 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна полученных результатов, приведены практическая значимость, защищаемые положения и личный вклад автора, структура диссертации.

В первой главе «Нанокластеры в твердотельных структурах» сделан краткий обзор, проведены анализ и обобщение литературных данных по ионно-лучевым методам формирования, электронно-оптическим свойствам и механизмам люминесценции полупроводниковых квантовых точек в диэлектрической матрице.

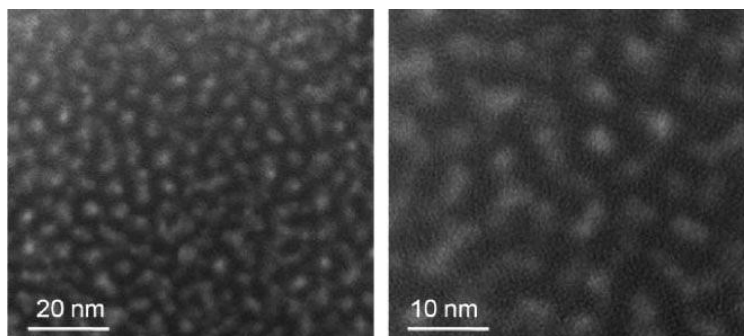
Рассмотрение материала осуществлялось в следующей последовательности: области применения и методы получения наночастиц в тонкопленочной матрице; особенности спектроскопии и оптические свойства наноструктурированных тонкопленочных структур, включая размерные, интерференционные эффекты и методы модификации оптических характеристик; свойства и механизмы люминесценции полупроводниковых квантовых точек простого и сложного состава. Обсуждаются возможные способы сенсбилизации фотолюминесценции тонкопленочных систем с квантовыми точками. Глава заканчивается выводами, обоснованием и формулировкой основных задач диссертации.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» приведено описание объектов исследования, измерительных установок и экспериментальных методик.

Объекты исследования

Образцами первого типа стали пленки SiO_2 толщиной 500 нм с атомно-гладкой поверхностью, выращенные на кремниевой подложке n-типа путем высокотемпературного окисления. Пленки были изготовлены в университете г. Росток, Германия. Для исследования влияния размерных эффектов использовались более тонкие пленки диоксида кремния толщиной 300 нм, а также более толстые слои SiO_2 (800 нм), полученные в НИФТИ ННГУ, г. Нижний Новгород. В качестве объемной матрицы для сравнения использовалось механически полированное промышленное кварцевое стекло КУ-1 оптического качества.

Указанные матрицы подвергались ионной имплантации (ионы Si^+ , O^+ , S^+ , Sn^+ , C^+) с последующим отжигом. Варьируемыми параметрами являлись энергия ионов, доза облучения, а также



и продолжительность и интенсивность промежуточной и постимплантационной термической обработки. Энергии ионов подбирались таким образом, чтобы обеспечить максимум их концентрации на половине глубины пленки. Аттестация образцов проводилась методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и спектроскопии комбинационного рассеяния. Данные электронной микроскопии подтверждают присутствие в имплантированных и отожженных пленках кремниевых нанокластеров диаметром 3 – 5 нм (рис. 1). Спектры комбинационного рассеяния демонстрируют наличие молекул кислорода в пленках SiO_2 , имплантированных ионами O^+ .

Измерительные установки и методики

Спектры люминесценции при стационарном возбуждении регистрировались на установке кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ. Возбуждение осуществлялось монохроматическим излучением дейтериевой лампы, температура образца варьировалась в диапазоне 90 – 350 К.

Время-разрешенные спектры фотолюминесценции с импульсным возбуждением в УФ и ВУФ диапазонах (3.7 – 20 эВ) и кинетика затухания ФЛ

были записаны на станции SUPERLUMI немецкого синхротрона DESY при гелиевых и комнатных температурах.

Эффекты интерференции в тонкопленочных структурах

В ходе предварительных исследований было установлено, что сложная «ступенчатая» форма экспериментальных спектров возбуждения ФЛ имплантированных пленок SiO_2 обусловлена влиянием эффектов интерференции возбуждающего излучения (рис. 2, а). Наибольшая интенсивность интерференционных эффектов наблюдается в случае имплантации ионов кремния. Интерференционный профиль $I_{int}(h\nu)$ (рис. 2, в), отражающий картину сложения стоячих волн в пленке и учитывающий пространственное распределение внедренных ионов (рис. 2, б), может исказить собственный спектр возбуждения (спектральную зависимость относительного квантового выхода люминесценции) $\eta_{PLE}(h\nu)$, так что в эксперименте наблюдается функция $\eta_{PLE}^*(h\nu)$:

$$\eta_{PLE}^*(h\nu) = I_{int}(h\nu) \cdot \eta_{PLE}(h\nu). \quad (1)$$

Таким образом, основная задача заключалась в получении исходного неискаженного спектра с помощью модельной функции $I_{int}(h\nu)$. Наиболее очевидным способом является обратное деление экспериментального спектра на $I_{int}(h\nu)$. Однако восстановление реальных спектров осложнено следующими обстоятельствами:

- Шероховатость поверхности пленки влияет на коэффициент отражения возбуждающего света, а ее точная величина в большинстве случаев неизвестна;
- Хотя толщина пленки обычно измеряется или рассчитывается, она всегда содержит определенную погрешность;
- Угол падения возбуждающего света может быть нарушен за счет неточной установки образца.

В рамках диссертации разработана методика моделирования эффектов интерференции в спектрах возбуждения УФ и ВУФ диапазона для тонкопленочных систем с квантовыми точками. Моделирование распределения интенсивности электрического поля по глубине тонкопленочных образцов осуществляется путем решения уравнения Френеля для интерфейсов вакуум-пленка и пленка-подложка. Карта распределения интенсивности света внутри пленки $I(z, h\nu)$ интегрируется по глубине с использованием распределения ионов в качестве весовой функции:

$$I_{int}(h\nu) = \int_0^d I(z, h\nu) \cdot C(z) \cdot A(z) dz, \quad (2)$$

где d – толщина пленки, $C(z)$ – распределение имплантированных ионов (рис. 2, б), $A(z)$ – коэффициент, учитывающий оптическое поглощение люминесцентного излучения.

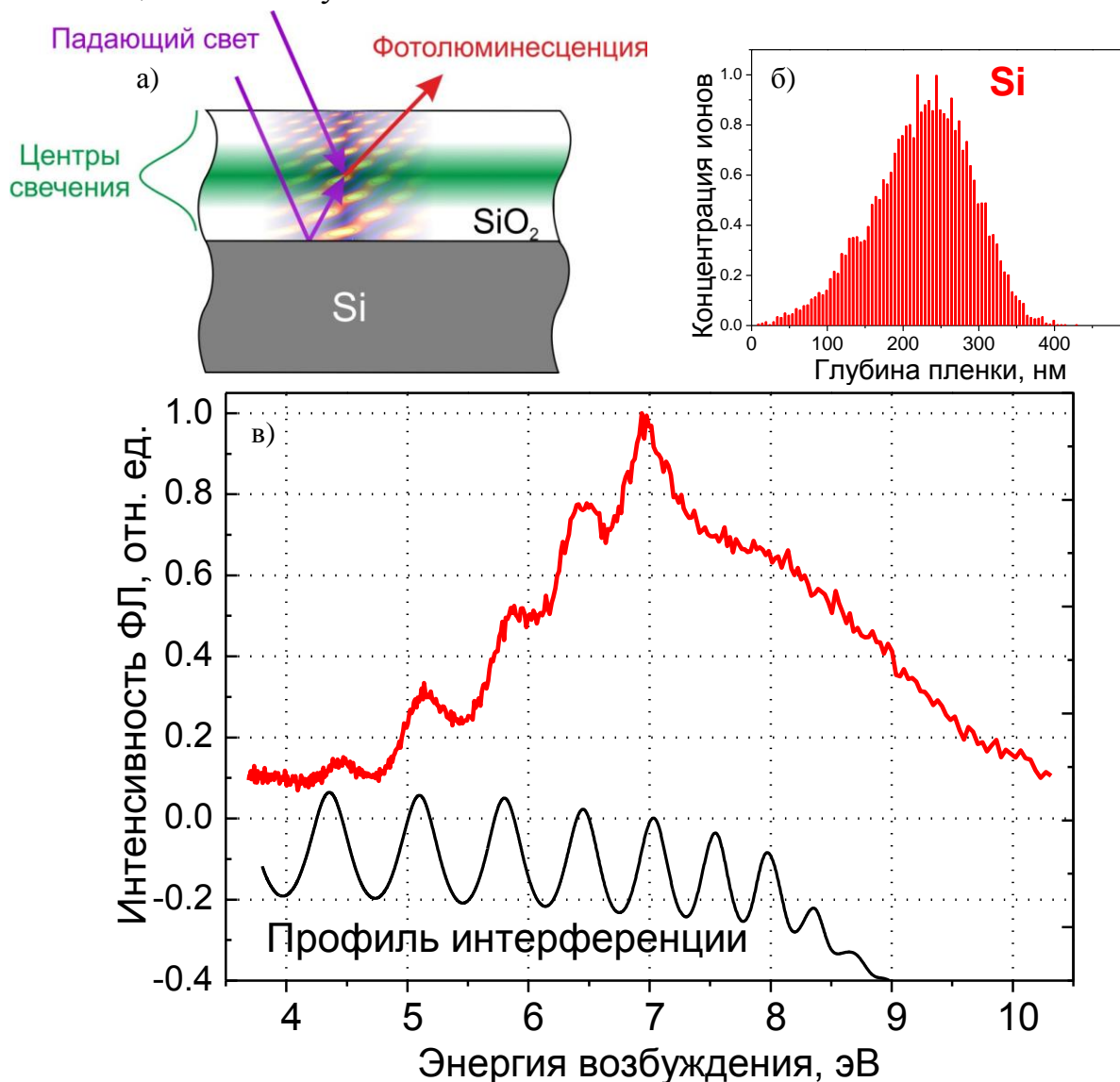


Рис. 2. Интерференционные эффекты в спектре возбуждения полосы ФЛ 2.18 эВ имплантированной пленки $\text{SiO}_2:\text{Si}^+$. а) схема интерференции падающего и отраженного лучей; б) расчетное распределение концентрации имплантированных ионов по толщине пленки; в) сравнение экспериментального спектра возбуждения и рассчитанного профиля интерференции.

Для устранения влияния неучтенных факторов, таких как шероховатость интерфейсов, неточное определение толщины пленки и угла падения света, вместо простого деления искаженного спектра на расчетный профиль интерференции, используется метод нелинейной оптимизации с подгонкой четырех параметров:

$$\eta_{PLE}(hv) = \frac{\eta_{PLE}^*(hv)}{a_2 \cdot I_{\text{int}}(a_1 \cdot hv + b_1) + b_2}, \quad (3)$$

где a_1, a_2 – масштабирующие коэффициенты для энергии и интенсивности, соответственно; b_1, b_2 – смещения для тех же величин.

Создано оригинальное программное обеспечение для коррекции искаженных интерференцией спектров возбуждения. Методика успешно апробирована и показала свою эффективность на примере систем $\text{SiO}_2:\text{Si}^+$. Спектроскопические параметры полос ФЛ и ВФЛ в скорректированных спектрах близки к характеристикам нанокластеров и точечных дефектов матрицы SiO_2 , известным из литературных источников. Далее все экспериментальные спектры возбуждения ФЛ в данной работе корректировались с учетом интерференционных эффектов.

Третья глава «Фотолуминесцентные и фотоэмиссионные свойства имплантированных пленок SiO_2 » содержит результаты исследования методами фотолуминесцентной и фотоэмиссионной спектроскопии тонкопленочных систем с квантовыми точками на примере структур $\text{SiO}_2:\text{Si}^+$ и $\text{SiO}_2:\text{Sn}^+$.

Показана эффективность применения синхротронного излучения для исследования наночастиц в широкозонной матрице. Спектры фотолуминесценции пленок, имплантированных кремнием и оловом, содержат в своем составе полосы люминесценции наноразмерных кластеров внедренных ионов. В экспериментальных работах зависимость ширины запрещенной зоны от диаметра полупроводниковой наночастицы, обусловленного квантово-размерным эффектом, принято выражать формулой [1]:

$$E_g(d) = E_g(\infty) + \frac{C}{d^n}, \quad (4)$$

где $E_g(\infty)$ – ширина запрещенной зоны объемного полупроводника; C – постоянный коэффициент; n – показатель степенной зависимости, принимающий значения от 1 до 1.5. Для кремниевых нанокристаллов можно принять в качестве $E_g(\infty)$ ширину запрещенной зоны объемного кремния (1.1 эВ), $C = 3.9$, $n = 1.22$. На основе указанных данных нами был построен график функции на врезке рис. 3. Расчет диапазона размеров наночастиц по энергии люминесцентного излучения (1.2 – 2.0 эВ, рис. 3) дает распределение по диаметрам от 3 до 11 нм. При этом большая интенсивность полосы ФЛ 1.7 эВ указывает на преобладание мелких кластеров диаметром 4 – 6 нм. Спектральный сдвиг полос люминесценции указывает на проявление эффектов квантово-размерного ограничения в нанокластерах кремния и олова.

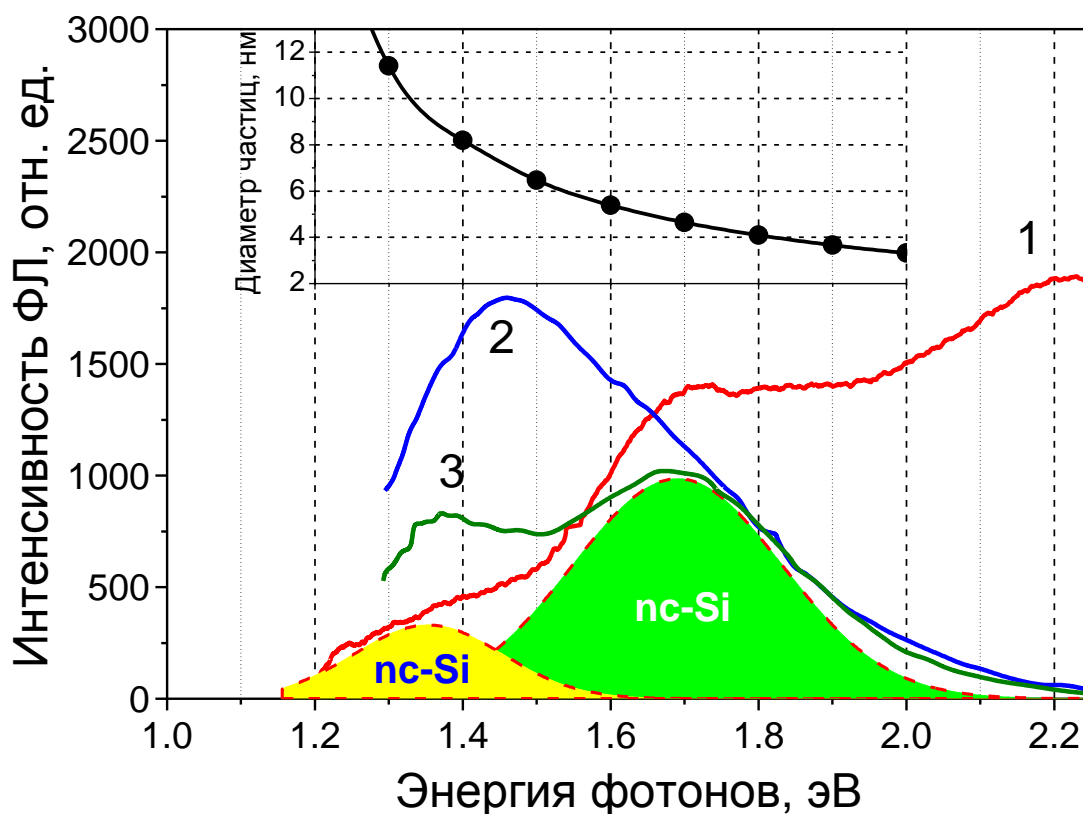


Рис. 3. Спектры ФЛ нанокластеров кремния в различных матрицах: 1 - пленки $\text{SiO}_2\text{:Si}$; 2 – стекло $\text{SiO}_2\text{:Si}$; 3 – пленка $\text{SiO}_2\text{:Si}$ [2]. Спектральное положение полос ФЛ nc-Si обусловлено эффектом квантового ограничения. На врезке показана расчетная зависимость ширины энергетической щели от диаметра кремниевых нанокластеров.

Проявление квантово-размерных эффектов в фотолюминесценции позволяет считать нанокластеры кремния *квантовыми точками*. Подобная трактовка хорошо согласуется с экспериментальными фактами:

- Присутствие кластеров кремния размером 3 – 5 нм на электронно-микроскопических снимках, что совпадает с расчетными данными;
- Сдвиг энергии квантов ФЛ относительно ширины запрещенной зоны объемного кремния (1.1 эВ) на 0.3 – 0.7 эВ;
- Боровский радиус экситона в объемном кремнии (4.2 – 4.9 нм) превышает средний размер нанокластера, что обеспечивает условия проявления квантово-размерных эффектов;
- Существование связей Si-Si по данным РФЭС и КРС.

Наиболее эффективное возбуждение люминесценции квантовых точек наблюдается в области вакуумного ультрафиолета, соответствующей возбужденным состояниям дефектов и экситонов SiO_2 . При этом возбуждение с участием дефектов SiO_2 в диапазоне энергий 4 – 7 эВ обеспечивает сокращение времени жизни до десятков и единиц наносекунд по сравнению с областью 7 – 12 эВ, связанной с экситонами и электронно-дырочными парами оксида.

Установлено, что имплантация олова в совокупности с отжигом в атмосфере азота и воздуха приводит к образованию нанокластеров α -Sn, в то время как стабильная нанофаза SnO_2 не формируется. Интенсивные длинноволновые полосы ФЛ исследованных образцов приписаны наноразмерным кластерам α -олова с радиусом наночастиц не более 5 нм, сформированным в результате имплантации и термических отжигов.

Фотостимулированная электронная эмиссия имплантированных пленок при УФ-возбуждении позволяет регистрировать эффекты ионизации точечных дефектов SiO_2 и электронных состояний интерфейса «пленка-подложка» и может быть использована в качестве дополнительного метода исследования релаксационных процессов в светоизлучающих тонкопленочных структурах. Данные ФСЭЭ указывают на значительное разупорядочение матрицы SiO_2 вследствие ионной имплантации, которое сохраняется даже после высокотемпературного отжига. Подобный эффект может быть обусловлен встраиванием наночастиц кремния в структуру оксида, что сопровождается дополнительными механическими напряжениями, скоплением точечных дефектов в треках внедренных ионов на внутренних интерфейсах частица-матрица. В то же время следует констатировать, что результаты эмиссионных измерений не дают прямой информации о наличии квантовых точек, внедренных в пленку диоксида кремния.

В целом, можно утверждать, что ФСЭЭ спектроскопия является перспективным методом исследования энергетических зон и дискретных центров ионизации тонкопленочных диэлектрических материалов. Доступные в настоящее время условия УФ-возбуждения и регистрации фотостимулированной электронной эмиссии не позволяют напрямую исследовать процессы изменения зарядового состояния нанокластеров. В то же время в качестве дополнительного метода указанный вариант ФСЭЭ спектроскопии может давать ценную информацию о трансформации объемных и поверхностных дефектов в имплантированных матрицах.

Четвертая глава «Низкотемпературная люминесценция квантовых точек в пленках $\text{SiO}_2:\text{Si}:\text{C}$ » посвящена исследованию механизмов возбуждения и релаксации электронной подсистемы кремнийуглеродных нанокластеров, сформированных в пленках SiO_2 методом ионной имплантации.

При оптическом возбуждении ВУФ-диапазона в спектрах люминесценции имплантированных пленок зарегистрированы три основных максимума фотолюминесценции наноразмерных кластеров ионов-имплантантов Si, C и SiC (полосы R, G и B, рис. 4, а). Анализ спектрально-люминесцентных характеристик пленок свидетельствует о реализации квантового эффекта размерного ограничения в люминесцирующих нанокластерах. На основе величины спектрального сдвига полосы люминесценции кластеров (квантовых точек) рассчитаны их размеры (средний диаметр 4 нм), которые согласуются с данными электронной микроскопии.

Экспериментально получена температурная зависимость свечения люминесцирующих кластеров углерода и кремния (рис. 4, б). Форма полученных зависимостей существенно отличается от таковых для дискретных центров свечения. Установлено, что наиболее интенсивной является

низкотемпературная ФЛ в диапазоне 7 – 50 К. Особенность тушения ФЛ заключается в том, что процессы безызлучательной релаксации квантовых точек протекают уже при гелиевых температурах. Таким образом, низкотемпературная люминесценция кластеров углерода и кремния характеризуется высокой вероятностью безызлучательных переходов.

Анализ экспериментальных спектров возбуждения показывает, что низкотемпературная люминесценция углеродных нанокластеров может возникать при прямом и непрямом возбуждении. Прямое возбуждение

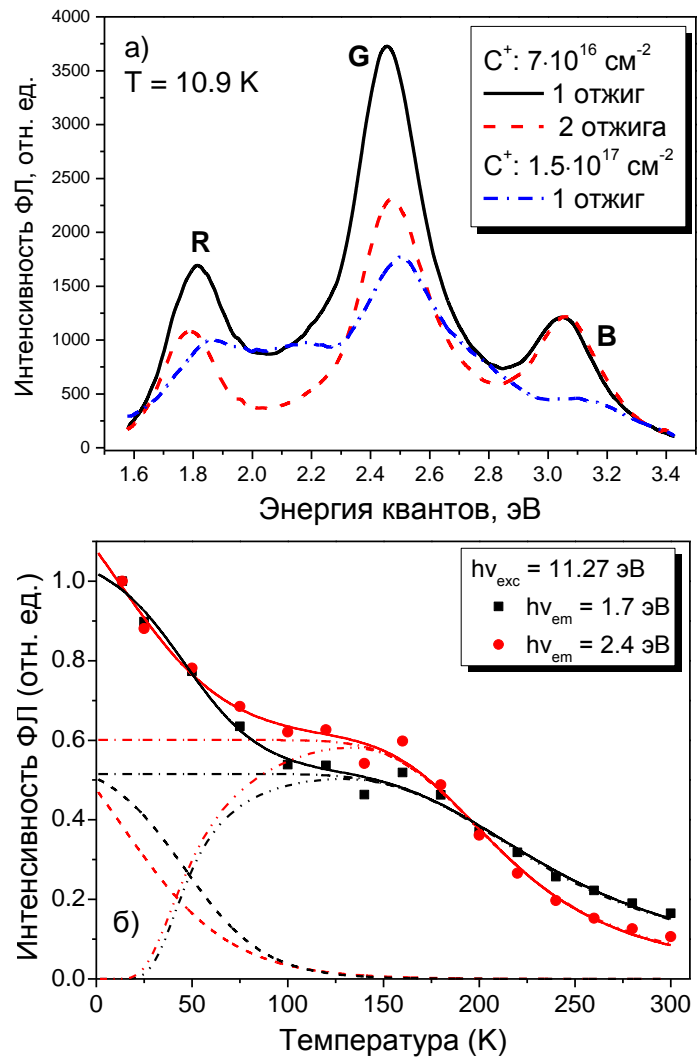


Рис. 4. Люминесцентные характеристики имплантированных пленок $\text{SiO}_2:\text{Si}:\text{C}$:

(а) Спектры ФЛ однократно и двукратно отожженных пленок при разных энергиях фотонного возбуждения: 11.3 эВ (сплошная линия), 13.3 эВ (пунктир), 6.39 эВ (штрихпунктир).

(б) Кривые температурного тушения ФЛ полос R и G для пленки без промежуточного отжига.

реализуется при фотостимуляции в области 4.5 и 8.3 эВ, соответствующих собственным возбужденным состояниям С-пс. Канал непрямого возбуждения подразумевает участие энергетических состояний точечных дефектов и экситонов SiO₂.

При гелиевых температурах доминирующим способом возбуждения квантовых точек является передача энергии от экситонов матрицы. Анализ лоренцевой формы линии возбуждения 10.2 эВ (рис. 5) позволил установить высокую подвижность экситонов, участвующих в процессах возбуждения [3]. Миграция экситонов в объеме матрицы обуславливает микросекундный диапазон кинетики затухания люминесценции при высокоэнергетическом возбуждении.

В рамках главы детально описаны результаты изучения спектрально-люминесцентных характеристик углеродных кластеров, на основе выявленных закономерностей возбуждения и тушения фотолюминесценции предложена схема оптических переходов в системе «матрица-кластер» с участием свободных и автолокализованных экситонов SiO₂ (рис. 6). Схема содержит два канала

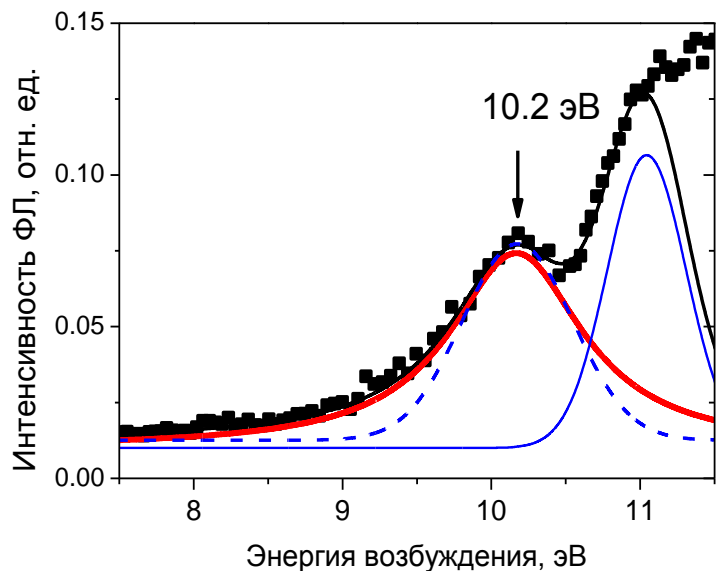


Рис. 5. Экситонная полоса возбуждения ФЛ кластеров углерода. Жирной линией показана аппроксимация максимума 10.2 эВ функцией Лоренца. Пунктир – стандартная гауссова аппроксимация.

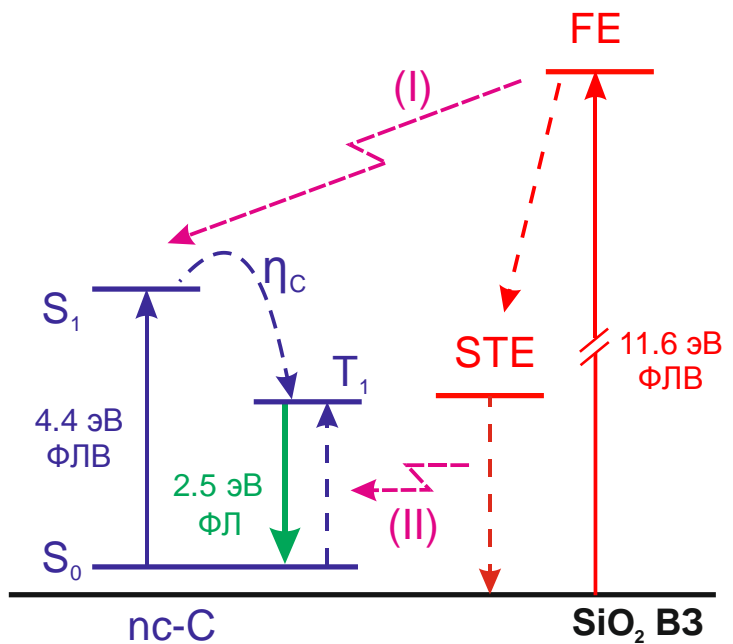
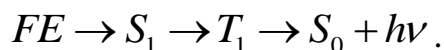


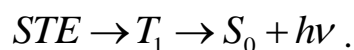
Рис. 6. Предлагаемая схема электронных переходов углеродного нанокластера при возбуждении с участием свободных (FE) и автолокализованных (STE) экситонов. S₀, S₁ – синглетные состояния экситонов нанокластеров; T₁ – нижайшее триплетное состояние

передачи энергии на синглетные и триплетные состояния пространственно-ограниченных экситонов кластера С.

Наиболее вероятным путем безызлучательной релаксации свободных экситонов SiO_2 является передача энергии на синглетные возбужденные состояния углеродных квантовых точек с последующей интеркомбинационной конверсией и излучательной рекомбинацией (канал I, рис. 6):



Локализованные экситоны могут либо рекомбинировать с испусканием фотонов, либо резонансно передавать энергию триплетным состояниям ближайших кластеров в соответствии с реакцией (канал II, рис. 6):



В целом полученные результаты демонстрируют возникновение в системе $\text{SiO}_2:\text{Si}:\text{C}$ белого свечения с возможностью управления спектральным составом ФЛ посредством варьирования режимов термообработки и концентрации имплантированных ионов. Однако эффективное использование квантовых точек в качестве микроминиатюрных источников света требует сенсibilизации за счет ввода дополнительных доноров энергии возбуждения.

Сенсibilизация фотолюминесценции наноструктурированных систем может осуществляться за счет увеличения концентрации доноров, передающих энергию фотовозбуждения квантовым точкам или люминесцирующих акцепторов, получающих энергию от наночастиц. Условием спектральной сенсibilизации является перекрытие полос свечения донора и оптического поглощения акцептора. В качестве доноров и акцепторов могут выступать примесные ионы, намеренно введенные в матрицу. Известны, в частности, работы [4] по безызлучательной передаче энергии от нанокластеров кремния молекулярным ионам кислорода, осуществляемой в твердых и жидких средах. При этом передача энергии возбуждения реализуется методом прямого электронного обмена. Эти данные указывают на потенциальную возможность модификации люминесцентных свойств исследуемых тонкопленочных систем, содержащих фоточувствительные нанокластеры. В частности, усиление красной, синей и зеленой люминесценции требует подбора конкретных ионов-сенсibilизаторов с определенной структурой возбужденных состояний.

Пятая глава «Модификация

люминесцентных свойств пленок SiO₂ при имплантации ионов кислорода и серы» содержит результаты исследования пленок SiO₂, подвергнутых имплантации ионов кислорода и серы. По данным предварительных экспериментов ионы кислорода и серы могут быть выбраны в качестве потенциальных

модификаторов пленок SiO₂, важной особенностью которых является отсутствие тушения люминесценции при комнатной температуре. Выбор указанных ионов-имплантантов обусловлен также возможностью формирования люминесцирующих наночастиц оксидного и сульфидного типов.

Спектр комбинационного рассеяния имплантированной пленки (рис. 7) помимо пиков 500 и 1000 см⁻¹, связанных с кремниевой подложкой, содержит асимметричный максимум в области 1500 см⁻¹. Разложение сложного максимума на гауссовы компоненты дает два элементарных пика 1380 и 1550 см⁻¹. Высокочастотный максимум по спектроскопическим параметрам совпадает с известной полосой люминесценции молекулы O₂, встроенной в структуру SiO₂. Полоса 1380 см⁻¹ может быть связана с альтернативной структурной позицией или зарядовым состоянием кислородного дефекта.

Имплантация кислорода и серы приводит к появлению колебательной структуры в спектрах свечения и возбуждения ФЛ (рис. 8, 9). На основе анализа тонкой структуры спектров свечения и возбуждения установлено взаимодействие электронных состояний с внутримолекулярными колебаниями центров свечения. Для интерпретации наблюдаемой структуры спектров были рассчитаны колебательные частоты и факторы ангармонизма возбужденных состояний молекулы. Зависимости положения осцилляций от колебательных чисел n' и n'' могут быть аппроксимированы квадратичными выражениями для спектров возбуждения $\nu(n') = \nu_{00} + (\omega_e' - \omega_e' x_e')n' - \omega_e' x_e' n'^2$ и для спектров ФЛ $\nu(n'') = \nu_{00} - (\omega_e'' - \omega_e'' x_e'')n'' + \omega_e'' x_e'' n''^2$. Здесь ν_{00} – частота перехода 0–0 между основным и возбужденным состоянием, ω_e' и ω_e'' – колебательные частоты, $\omega_e' x_e'$ и $\omega_e'' x_e''$ – параметры ангармонизма для тех же термов.

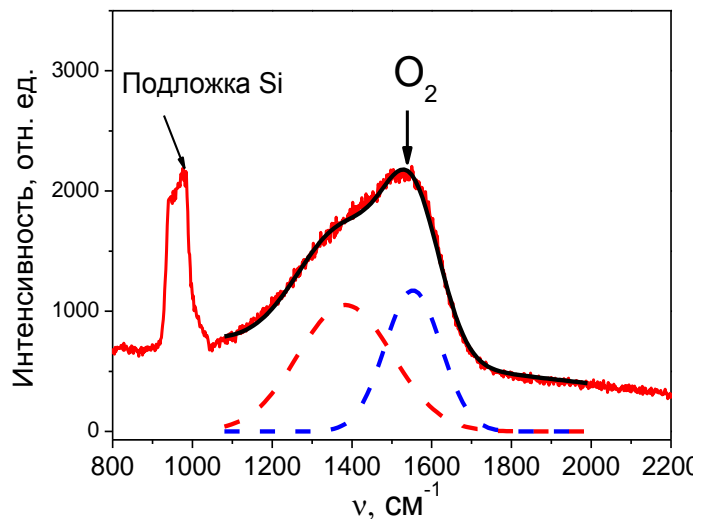


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния пленки SiO₂:O⁺. Пунктиром показаны гауссовы компоненты полосы 1500 см⁻¹, связанной с люминесценцией кислорода.

ионов-имплантантов обусловлен также

возможностью формирования люминесцирующих наночастиц оксидного и

сульфидного типов.

Спектр комбинационного рассеяния имплантированной пленки (рис. 7)

помимо пиков 500 и 1000 см⁻¹, связанных с кремниевой подложкой, содержит

асимметричный максимум в области 1500 см⁻¹. Разложение сложного

максимума на гауссовы компоненты дает два элементарных пика 1380 и 1550

см⁻¹. Высокочастотный максимум по спектроскопическим параметрам

совпадает с известной полосой люминесценции молекулы O₂, встроенной в

структуру SiO₂. Полоса 1380 см⁻¹ может быть связана с альтернативной

структурной позицией или зарядовым состоянием кислородного дефекта.

Имплантация кислорода и серы приводит к появлению колебательной

структуры в спектрах свечения и возбуждения ФЛ (рис. 8, 9). На основе анализа

тонкой структуры спектров свечения и возбуждения установлено

взаимодействие электронных состояний с внутримолекулярными колебаниями

центров свечения. Для интерпретации наблюдаемой структуры спектров были

рассчитаны колебательные частоты и факторы ангармонизма возбужденных

состояний молекулы. Зависимости положения осцилляций от колебательных

чисел n' и n'' могут быть аппроксимированы квадратичными выражениями для

спектров возбуждения $\nu(n') = \nu_{00} + (\omega_e' - \omega_e' x_e')n' - \omega_e' x_e' n'^2$ и для спектров ФЛ

$\nu(n'') = \nu_{00} - (\omega_e'' - \omega_e'' x_e'')n'' + \omega_e'' x_e'' n''^2$. Здесь ν_{00} – частота перехода 0–0 между

основным и возбужденным состоянием, ω_e' и ω_e'' – колебательные частоты,

$\omega_e' x_e'$ и $\omega_e'' x_e''$ – параметры ангармонизма для тех же термов.

Внедрение ионов кислорода с последующей термической обработкой приводит к формированию в структуре пленки нейтральных молекул O_2 и молекулярных ионов O_2^- . Широкая полоса ВФЛ пленок $SiO_2:O^+$ в спектральной области 8.5 – 10.5 эВ (рис. 9) идентифицирована как возбуждение энергетического уровня $e^3\Delta_{2u}$ нейтральной молекулы кислорода O_2 . Дальнейшая релаксация приводит к возбуждению иона O_2^- и реализации основного оптического перехода $A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$.

Установлено, что имплантация ионов серы приводит к формированию молекулярных центров свечения, аналогичных таковым в допированных серой стеклах. Характерные колебательные линии, наблюдаемые в спектрах катодо-, фотолюминесценции и возбуждения ФЛ, позволяют идентифицировать их как молекулы S_2 и SO_2 . В частности, сложный спектр возбуждения системы $SiO_2:S^+$ содержит внутрицентровые переходы $X^3\Sigma_g^- \rightarrow B^3\Sigma_u^-$ молекулы S_2 (рис. 8) и $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow \tilde{C}^1B_2$ молекулы SO_2 .

Оценены колебательные параметры основных и возбужденных состояний молекулярных центров (табл. 1). Количественное отличие колебательных частот молекулярных ионов в тонкопленочной матрице SiO_2 от аналогичных значений в других матрицах обусловлено влиянием атомов окружения.

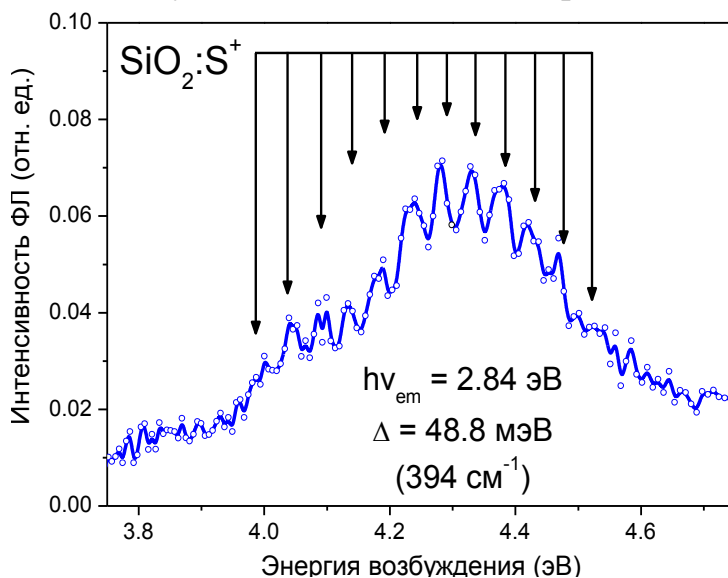


Рис. 8. Колебательная структура спектров возбуждения ФЛ пленок SiO_2 , имплантированных серой (полоса ФЛ 2.8 эВ). Стрелками указано положение линий, соответствующих колебательным подуровням.

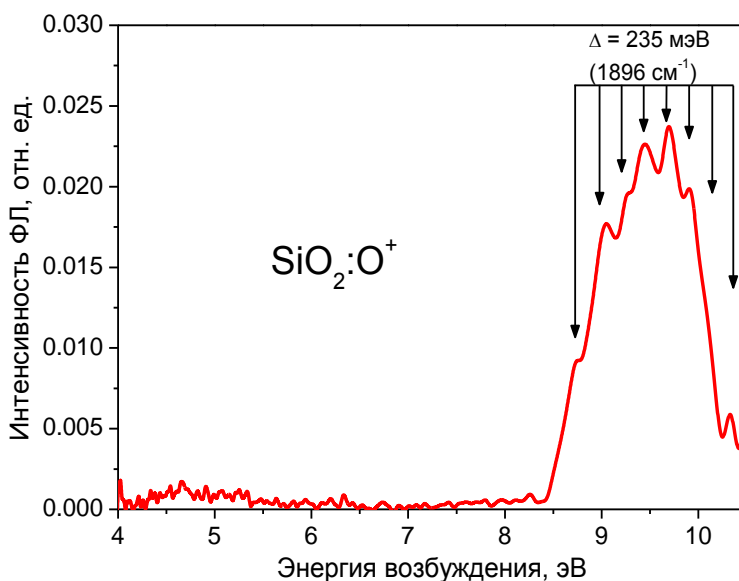


Рис. 9. Колебательная структура спектров возбуждения ФЛ пленок SiO_2 , имплантированных кислородом (полоса 2.38 эВ).

Благодаря наличию интенсивной волны ВУФ-возбуждения центры O_2 и O_2^- в имплантированных пленках SiO_2 могут быть предложены в качестве эффективных конверторов высокоэнергетического излучения с энергией 8.5 – 10 эВ в излучение видимого диапазона. Указанные центры потенциально могут быть использованы для сенсбилизации красной люминесценции при комнатных температурах в качестве акцепторов безызлучательной передачи энергии от нанокластеров кремния, а при гелиевых температурах в качестве доноров с излучательной передачей энергии на нижайшие возбужденные состояния квантовых точек типа Si.

Табл. 1. Колебательные параметры люминесцирующих молекулярных центров кислорода и серы в спектрах излучения и возбуждения ФЛ имплантированных пленок SiO_2 .

Молекула	Терм	Параметры, cm^{-1}		
		Обозначение	Лит. Данные [5,6]	Эксперимент
S_2	$X^3\Sigma_g^-$	ω_e''	707	940 ± 20
		$\omega_e''x_e''$	1.9	4 ± 2
	$B^3\Sigma_u^-$	ν_{00}	30805	31830 ± 30
		ω_e'	434	420 ± 10
		$\omega_e'x_e'$	2.5	2 ± 2
O_2^-	$X^2\Pi_g$	ω_e''	1090	850 ± 20
		$\omega_e''x_e''$	8.1	10 ± 2
	$A^2\Pi_u$	ν_{00}	25000	20000 ± 30
		ω_e'	574.5	550 ± 20
		$\omega_e'x_e'$	7.1	9 ± 3
O_2	$e^3\Delta_{2u}$	ν_{00}	67272	68796 ± 300
		ω_e'	2052	2100 ± 200
		$\omega_e'x_e'$	-	30 ± 20

В отличие от кислородных центров люминесценции, молекулы серы в матрице SiO_2 характеризуются широким и сложным спектром возбуждения, состоящим из множества перекрывающихся полос. Детальное рассмотрение энергетической структуры данных молекул указывает на возможность их использования в качестве сенсбилизаторов зеленой люминесценции с передачей энергии возбуждения между молекулами S_2 , SO_2 и кластерами углерода.

Заключение

Основные результаты исследований люминесцентно-оптических свойств имплантированных пленок SiO_2 сводятся к следующему:

1. Обоснована и подтверждена необходимость применения синхротронного излучения для исследования закономерностей люминесценции полупроводниковых наночастиц в широкозонных диэлектрических матрицах. Разработаны новые методики автоматического анализа сложных спектров ФЛ и ФСЭЭ. Методики реализованы в виде комплекса программных модулей («SemiFit», «OSEE fitter»), внесенных в государственный реестр программ для ЭВМ. Методики и программный комплекс успешно использованы для анализа электронно-оптических свойств систем $\text{SiO}_2:\text{Si}$, $\text{SiO}_2:\text{Sn}$, $\text{SiO}_2:\text{Si}:\text{C}$.

2. Характерная особенность фотолюминесцентной спектроскопии имплантированных тонкопленочных наноструктур с синхротронным ВУФ-возбуждением состоит в том, что получаемая в эксперименте информация искажена эффектами интерференции. Для анализа указанных эффектов разработан и реализован расчетный метод моделирования интерференционных явлений, учитывающий пространственное распределение люминесцирующих кластеров (квантовых точек) по толщине тонкопленочной матрицы. С использованием разработанного метода и оригинального программного обеспечения выполнена коррекция экспериментальных спектров, на основе которых определены достоверные значения спектроскопических параметров люминесцирующих пленок $\text{SiO}_2:\text{Si}^+$, $\text{SiO}_2:\text{Sn}^+$.

3. Изучены закономерности низкотемпературной люминесценции имплантированных пленок, установлено проявление квантово-размерных эффектов в люминесценции кластеризованных ионов-имплантантов, идентифицированы квантовые точки простого (Si , C) и бинарного (SiC) составов. В рамках модели люминесценции пространственно-ограниченных экситонов рассчитаны размерные характеристики люминесцирующих наночастиц Si (3 – 5 нм), согласующиеся с результатами электронно-микроскопических исследований.

4. Показано, что при температурах жидкого гелия в процессе возбуждения люминесценции квантовых точек значительную роль играют подвижные экситоны матрицы SiO_2 . Вывод о высокой подвижности экситонов базируется на анализе лоренцевой формы полосы возбуждения 10.2 эВ и микросекундной кинетике затухания свечения. На основе установленных закономерностей для системы «матрица SiO_2 – кластер углерода» предложена соответствующая схема оптических переходов.

5. Исследована энергетическая структура имплантированных пленок $\text{SiO}_2:\text{O}^+$, $\text{SiO}_2:\text{S}^+$. Идентифицированы молекулярные центры свечения O_2 , O_2^- ,

S_2 , SO_2 и детально изучены их спектроскопические свойства. Общая закономерность люминесценции центров кислорода и серы состоит в проявлении внутримолекулярных электронно-колебательных взаимодействий. Отличительная особенность люминесценции центров O_2 заключается в аномально большом интервале между энергетическим положением полос возбуждения и излучения. Совпадение энергетического положения возбужденных состояний молекулярных центров, кремниевых и углеродных кластеров указывает на потенциальную возможность безызлучательной передачи энергии между возбужденными состояниями $nc-Si \rightarrow O_2(O_2^-)$, $nc-C^* \rightarrow S_2^*$ и $nc-C^* \rightarrow SO_2^*$ при повышенных (комнатных) температурах.

б. Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет прогнозировать принципиальную возможность использования квантовых точек Si и C для эффективной сенсбилизации люминесценции молекулярных центров O_2 , O_2^- и S_2 в имплантированных пленках SiO_2 при комнатной температуре.

Цитируемая литература:

1. L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu et al. / Optical properties of silicon nanocrystals embedded in a SiO_2 matrix. // *Physical Review B* 72, 125419 (2005).
2. R. Smirani, F. Martin, G. Abel et al. / The effect of size and depth profile of Si-nc imbedded in a SiO_2 layer on the photoluminescence spectra // *J. Luminescence* 115, 62–68 (2005).
3. Y. Toyozawa / Dynamics and instabilities of an exciton in the phonon field and the correlated absorption-emission spectra // *Pure & Appl. Chem.*, 69 (6) (1997) 1171-1178.
4. E. Gross, D. Kovalev, N. Kunzner et al. / Spectrally resolved electronic energy transfer from silicon nanocrystals to molecular oxygen mediated by direct electron exchange // *Physical Review B* 68, 115405 (2003).
5. Герасимова В. И., Рыбалтовский А. О., Чернов П. В. и др. / Влияние матрицы кварцевого стекла на спектры междуузельных молекул S_2 // *Физика и химия стекла.*, 28 (2) (2002) 89-98.
6. К.-Р. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1979.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах:

Статьи из перечня ВАК

1. Mechanism of quantum dot luminescence excitation within implanted $\text{SiO}_2\text{:Si:C}$ films / A.F. Zatsepin, E.A. Buntov, V.S. Kortov, D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov // *Journal of Physics: Condensed Matter*, V.24, No. 045301, 2012, P.1–10.

2. Низкотемпературная фотолюминесценция имплантированных пленок и стекол $\text{SiO}_2\text{:Sn}^+$ / А. Ф. Зацепин, Е. А. Бунтов, В. С. Кортов, В. А. Пустоваров, Н.-J. Fitting, В. Schmidt, Н. В. Гаврилов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2012, № 8, с. 44–49.

3. Electronic and vibrational states of oxygen and sulfur molecular ions inside implanted SiO_2 films / E.A. Buntov, A.F. Zatsepin, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, H.-J. Fitting // *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 1977–1980.

4. Фотоэлектронная эмиссия имплантированных пленок $\text{SiO}_2\text{:Se}^+$ / А. Ф. Зацепин, Е. А. Бунтов, В. С. Кортов, Н.-J. Fitting, Ю. С. Поносов // *Известия РАН. Серия физическая*, 2010, том 74, № 2, с. 271–275.

5. The relation between static disorder and photoluminescence quenching law in glasses: A numerical technique / A.F. Zatsepin, E.A. Buntov, A.L. Ageev // *Journal of Luminescence* 130 (2010) 1721–1724.

6. Низкотемпературная люминесценция свинцовосиликатного стекла / Зацепин А. Ф., Кухаренко А. И., Бунтов Е. А., Пустоваров В. А., Чолах С. О. // *Физика и химия стекла*, 2010, Том 36, № 2, с.205-211.

7. Time-resolved photoluminescence of implanted $\text{SiO}_2\text{:Si}^+$ films / A.F. Zatsepin, V.A. Pustovarov, V.S. Kortov, E.A. Buntov, H.-J. Fitting // *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 1119–1122.

8. Urbach rule in photoelectron emission from surface states of low-sized silica / A.F. Zatsepin, E.A. Buntov // *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 1123–1127.

9. Photosensitive defects in silica layers implanted with germanium ions / A.F. Zatsepin, H.-J. Fitting, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, В. Schmidt, E.A. Buntov // *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 61–67.

10. Образование и электронно-лучевой отжиг имплантационных дефектов в тонкопленочной гетероструктуре Si-SiO₂ / А.Ф. Зацепин, С. Касчиева, Д.Ю. Бирюков, С.Н. Дмитриев, Е.А. Бунтов // *Журнал технической физики*, 2009, том 79, вып. 2, с.155-158.

11. Characteristics of the electron-emission defects introduced in Si-SiO₂ structures by MeV electron irradiation / A.F. Zatsepin, S. Kaschieva, S.N. Dmitriev,

Е.А. Buntov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266 (2008) p.5027–5031.

Прочие публикации

12. Люминесценция имплантированных пленок $\text{SiO}_2\text{:Si:C}$ при возбуждении импульсным синхротронным излучением / Зацепин А.Ф., Бунтов Е.А., Кортков В.С., Михайлов А.Н., Тетельбаум Д.И. // Труды конференции «Физические и физико-химические основы ионной имплантации – ФФХОИ-2010», 26-29 октября 2010. Нижний Новгород: ННГУ, 2010. С.48-49.

13. The formation of luminescent SiC nanoclusters within ion-implanted SiO_2 films / Zatsepin A.F., Buntov E.A., Kortov V.S., Mihailov A.N., Tetelbaum D.I. // 18th International Work-shop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-18): book of abstracts. Gatlinburg, USA, 2010. P.61.

14. Electronic and Vibrational States of Oxygen and Sulfur Molecular Ions inside Implanted SiO_2 Films / Buntov E.A., Zatsepin A.F., Kortov V.S., Pustovarov V.A., Fitting H.-J. // Abstracts of 8th Symposium “ SiO_2 , Advanced Dielectrics and Related Devices”, June 21-23. Varenna, Italy, 2010. P.9.

15. Фотоэлектронная эмиссия имплантированных пленок $\text{SiO}_2\text{:Se}^+$ / Зацепин А.Ф., Бунтов Е.А., Кортков В.С., Fitting H.-J. // Сборник трудов 19й Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью - ВИП2009". В 2-х т. М.: МАИ, 2009. Т. 1. С.352-355.

16. Низкотемпературная фотолюминесценция ионно-имплантированных пленок $\text{SiO}_2\text{:Sn}^+$ / Алексашина И.А., Бунтов Е.А., Зацепин А.Ф. // Труды «17й Всероссийской научной конференции студентов-физиков», 25 марта - 1 апреля 2011. г. Екатеринбург: АСФ, 2011. С.48-49.

17. Time-resolved photoluminescence of implanted $\text{SiO}_2\text{:Si}^+$ films / Zatsepin A.F., Pustovarov V.A., Kortov V.S., Buntov E.A., Fitting H.-J. // 7th Symposium « SiO_2 Advanced Dielectrics and Related Devices», Centre de Congrès de Saint-Etienne (France) June 30th - July 2nd, 2008: book of abstracts. Saint-Etienne:Universite Jean Monnet, 2008. P.59-60.

18. Urbach Rule in Photoelectron Emission from Surface States of Low-Sized Silica / Zatsepin A.F., Buntov E.A. // 7th Symposium « SiO_2 Advanced Dielectrics and Related Devices», Centre de Congrès de Saint-Etienne (France) June 30th - July 2nd, 2008: book of abstracts. Saint-Etienne: Universite Jean Monnet, 2008. P.59-60.

19. Фотоэлектронная эмиссия пленок SiO_2 , имплантированных ионами Si^+ , O^+ и S^+ / Бунтов Е.А., Зацепин А.Ф. // Материалы международной научно-технической школы-конференции «Молодые ученые - науке, технологиям и

профессиональному образованию», 10-13 ноября 2008 г. Москва. В 2-х т. М.:МИРЭА, 2008. Т.2. С. 178-181.

20. Фотостимулированная электронная эмиссия гетероструктуры SiO₂-Si с радиационными дефектами / Бунтов Е.А., Зацепин А.Ф. // 13-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: материалы конференции. Таганрог: Южный федеральный ун-т., 2007. С. 76-77.

Компьютерные программы для спектроскопических исследований:

1. А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков, В.С. Кортов, С.Ю. Гроховский, Е.А. Бунтов / Программа для отображения данных ФСЭЭ-спектроскопии («Фотоэлектрон») // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2006610036 от 10.01.2006.

2. А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков, В.С. Кортов, С.Ю. Гроховский, Е.А. Бунтов / Программа для обработки и анализа спектральных кривых ФСЭЭ («Спектрограф») // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2006610037 от 10.01.2006.

3. А.Ф. Зацепин, Е.А. Бунтов / Программа для анализа неселективной компоненты спектров ФСЭЭ («OSEE fitter») // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2008615379 от 11.10.2008 .

4. Е.А. Бунтов, А.Ф. Зацепин, А.Н. Кислов / Программный модуль для расчета дисперсионных фононных мод твердых тел («Phonon3D») // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2009616529 от 19.11.2009.

5. Е.А. Бунтов, А.Ф. Зацепин, И.А. Алексашина / Программа для полуавтоматической аппроксимации спектроскопических данных «SemiFit» // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2011617995 от 12.10.2011 .