

Особенности формирования и свойства светоизлучающих структур на основе ионно-синтезированных нанокристаллов кремния в матрицах SiO_2 и Al_2O_3

© А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.Б. Костюк, И.Ю. Жаворонков, Д.С. Королев, А.В. Нежданов, А.В. Ершов, Д.В. Гусейнов, Т.А. Грачева, Н.Д. Малыгин, Е.С. Демидов, Д.И. Тетельбаум

Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 25 апреля 2011 г.
В окончательной редакции 22 июня 2011 г.)

Выполнено комплексное сравнительное исследование слоев оксидов SiO_2 и Al_2O_3 с нанокристаллами Si, сформированными путем имплантации ионов Si^+ и высокотемпературного отжига. Информация о морфологии, фазовом составе, структуре и люминесцентных свойствах массивов ионно-синтезированных нанокристаллов Si получена с использованием методов конфокальной рамановской микроскопии, рентгеновской дифракции, инфракрасной Фурье-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и фотолюминесценции. Установлено, что особенности образования нанокристаллов, их распределение по глубине, структура и характер химических связей подобны для обеих оксидных матриц, но обусловленная нанокристаллами фотолюминесценция в диапазоне длин волн 600–1000 nm в матрице Al_2O_3 имеет место только в случае формирования вокруг нанокристаллов Si оболочек SiO_2 . Необходимое для формирования оболочек окисление поверхности нанокристаллов возможно как за счет избыточного кислорода в матрице Al_2O_3 (случай имплантации Si в осажденную пленку Al_2O_3), так и за счет притока кислорода из атмосферы отжига (случай имплантации Si в сапфир). Для проверки квантово-размерного механизма излучения света анализируются данные по температурной зависимости фотолюминесценции. Проанализированы также механизмы токопереноса и возбуждения электролюминесценции в диодных структурах на основе тонких ионно-синтезированных слоев с нанокристаллами кремния.

Работа выполнена частично в рамках АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“, ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“, гранта Президента РФ (МК-185.2009.2) и гранта РФФИ (10-02-00995).

1. Введение

Потребности современного этапа развития микроэлектроники и оптоэлектроники стимулировали исследования наноструктур на основе кремния. Нанокристаллы (НК) Si в широкозонной диэлектрической матрице демонстрируют люминесценцию при комнатной температуре в широком спектральном диапазоне (от 500 до 1000 nm, в зависимости от размера НК) и обеспечивают надежное хранение заряда в элементах flash-памяти на основе структур „металл–диэлектрик–полупроводник“. Эффект квантово-размерного ограничения носителей заряда в НК делает возможным использование подобных структур в качестве источников света в устройствах энергонезависимой памяти, солнечных элементах нового поколения и др. (см. коллективную монографию [1]).

Традиционной диэлектрической матрицей для НК Si является „родной“ для кремния оксид SiO_2 . Чаще всего для формирования наноразмерных включений Si используется высокотемпературная обработка нестехиометрического оксида SiO_x ($x < 2$), получаемого различными методами осаждения (см., например, [2,3]) или путем ионной имплантации Si в SiO_2 (см., например, [4–6]).

Разделение фаз в такой системе в общем случае описывается на основе классических представлений о фазовом переходе первого рода, включающем стадии зародышеобразования, диффузионно лимитированного роста и коалесценции (созревания по Оствальду) с поправками, учитывающими взаимодействие близко расположенных включений Si в процессе роста [5,6]. Изменение степени пересыщения в системе $\text{SiO}_2:\text{Si}$, температуры и времени отжига позволяет варьировать в широких пределах морфологию и структуру массивов НК Si в SiO_2 . Накопленные за последние 15–20 лет результаты экспериментальных и теоретических исследований НК Si (квантовых точек) в матрице SiO_2 дают возможность судить о природе явлений, определяющих их электронные и оптические свойства [7]. Изменению среднего размера НК от 3 до 7 nm соответствует сдвиг положения максимума фотолюминесценции (ФЛ) от ~ 1.7 до ~ 1.4 eV [8]. Основной вклад в излучение дают локализованные в квантовых точках экситоны, взаимодействующие с полярированными вибронами на границе раздела НК Si/ SiO_2 [7,8]. При размерах НК менее 3 nm энергетически выгоден захват и рекомбинация возбужденных носителей на интерфейсных состояниях Si=O [8] (по аналогии со случаем окисленного пористого кремния [9]).

Значительно в меньшей степени изучены свойства систем с НК на основе других оксидных матриц. Среди них наибольший интерес представляет использование матриц, которые бы повышали степень пригодности НК Si для конкретных применений. Например, подбор таких параметров, как ширина запрещенной зоны и диэлектрическая проницаемость, возможный для ряда оксидов металлов (Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 и др.), может быть использован для управления туннельными токами (в случае возбуждения электролюминесценции) или хранения заряда (в случае элементов памяти). При этом под вопросом остается возможность формирования НК Si (в рамках описанного выше подхода) в силу ограниченной термодинамической стабильности некоторых оксидов в контакте с кремнием.

Случай матрицы Al_2O_3 интересен тем, что на процесс выделения фазы кремния существенное влияние оказывает кристалличность либо аморфность исходного оксида и механические напряжения, возникающие на границах раздела НК Si/матрица, а также процесс кристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термическом отжиге. Напряжения, приводя к разрыву химических связей и появлению центров безызлучательной рекомбинации, могут служить причиной отсутствия типичной ФЛ (в области 650–900 nm) НК Si, сформированных в кристаллической матрице Al_2O_3 (сапфире)[10,11]. В то же время пленочный вариант системы Al_2O_3 :НК Si проявляет характерную ФЛ в ближней инфракрасной (ИК) области спектра, что связано, в частности, с возможностью окисления поверхности НК Si [12]. Ранее нами было высказано предположение [11], что именно формирование вокруг НК оболочек SiO_x обеспечивает релаксацию напряжений и проявление ФЛ НК Si, ионно-синтезированных в исходно аморфных пленках Al_2O_3 . Для проверки этого предположения логично провести параллель со случаем НК Si в пленках SiO_2 путем сравнительного анализа структуры НК и природы ФЛ с использованием одних и тех же методов, а также исследовать влияние окисления НК Si, контролируемого путем вариации условий (атмосферы) отжига.

Успешное применение наноструктурированных материалов требует знания оптимальных условий их изготовления, информации о структуре нановключений, их элементном составе и характере межатомных связей, а также о структуре и составе матрицы для каждого метода формирования включений. Одним из наиболее употребительных и воспроизводимых методов формирования массивов НК Si в оксидных матрицах является ионная имплантация Si^+ с последующим высокотемпературным отжигом. В настоящей работе указанная информация получена и проанализирована в сравнении для массивов НК Si, сформированных в классической (SiO_2) и альтернативной (Al_2O_3) оксидных матрицах методом ионной имплантации. Варьировались концентрация имплантированного кремния (в пределах от ~ 7 до ~ 45 at.%), температура отжига (700–1100°C) и атмосфера отжига (0–100% O_2 в смеси $\text{N}_2 + \text{O}_2$). На основе данных ФЛ определялись оптимальные с точки зрения светоизлучающих свойств режимы ионно-лучевого

синтеза. Для исследования морфологии, структуры и дефектности массивов НК Si использовались методы конфокальной рамановской микроскопии, рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Для анализа механизма ФЛ измерялась температурная зависимость спектров, из нее рассчитывалась зависимость энергии термической активации ФЛ (в диапазоне температур 8–300 K) от длины волны излучения, и эта зависимость сопоставлялась с моделью обменного расщепления энергии экситона в квантовой точке (КТ) Si [13]. Для изучения особенностей электронного транспорта и электролюминесценции (ЭЛ) в тонких пленках SiO_2 и Al_2O_3 с НК Si были изготовлены диодные структуры с проводящим оптическим окном ИТО (indium tin oxide — оксид индия-олова). Вольтамперные характеристики (ВАХ) описывались в рамках традиционно используемых моделей термической эмиссии и туннелирования носителей заряда [13–16], а также анализировались в рамках оригинальной модели дискретного туннелирования [17].

Поскольку исследование выполнено в едином цикле (для унификации условий имплантации, отжига и измерений), это позволяет сравнивать данные для обоих типов матриц без поправки на различие методик приготовления образцов, что невозможно на основе использования только опубликованных данных.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных оксидных материалов были использованы образцы в виде аморфных пленок SiO_2 и Al_2O_3 , а также пластины плавленого кварца и монокристаллического сапфира C -ориентации (0001). Пленка SiO_2 толщиной ~ 580 nm была получена методом термического окисления при 1100°C в цикле „сухой–влажный–сухой“ на подложке кремния КЭФ-4.5. Пленка Al_2O_3 (~ 300 nm) осаждалась на подложку кремния БКЭФ-15 путем электронно-лучевого испарения в вакууме холоднопрессованных таблеток Al_2O_3 на модернизированной серийной установке ВУ-1А. Осаждение осуществлялось в атмосфере O_2 ($1 \cdot 10^{-2}$ Pa). Начальное давление составляло $(6–8) \cdot 10^{-4}$ Pa, ток электронной эмиссии 200 mA. Температура подложки при осаждении составляла 150°C. Имплантация ионов Si^+ с энергией 100 keV в интервале доз $5 \cdot 10^{16}–3 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} проводилась на установке ИЛУ-200. Пластины плавленого кварца были подвергнуты имплантации ионами Si^+ с энергией 140 keV в том же интервале доз. Последующий отжиг осуществлялся при температурах 700–1100°C в течение 2 h в потоке осушенного N_2 .

Для изучения влияния атмосферы отжига на процесс формирования и свойства НК Si в оксидных матрицах была приготовлена отдельная серия образцов пленок SiO_2 , Al_2O_3 и сапфира, облученных Si^+ с энергией 100 keV и дозой $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} . Отжиги проводились при 1100°C в течение 2 h в смеси кислорода (чистота 99.7%) и азота (чистота 99.996%) с вариацией содержания газов.

Для изготовления диодных структур использовались аналогичные тонкие пленки SiO₂ (~ 90 nm) на КЭФ-4.5 и Al₂O₃ (~ 150 nm) на КДБ-0.005 с внедренными ионами Si⁺ с энергиями 40 и 100 keV, соответственно, отожженные при 1100°C в течение 2 h в потоке осушенного N₂. На поверхность пленок методом электронно-лучевого испарения в вакууме наносился проводящий прозрачный слой ИТО толщиной ~ 100 nm, после чего структура нагревалась до 250°C на воздухе для доокисления ИТО, улучшения его проводимости и прозрачности (последняя составила более 95% в диапазоне длин волн 400–1400 nm).

ФЛ измерялась в спектральном диапазоне 350–900 nm при возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны λ_{exc} = 337 nm (длительность импульса ~ 10 ns, мощность в импульсе ~ 3 kW). Излучение регистрировалось с помощью монохроматора Acton SP-150 и фотоумножителя Hamamatsu R928. Температурная зависимость ФЛ исследовалась для спектрального диапазона 650–1000 nm с использованием непрерывного аргонового лазера (λ_{exc} = 488 nm, плотность мощности ~ 10 W/cm²) и фотоумножителя ФЭУ-62, для чего образец помещался в гелиевый криостат замкнутого цикла Janis CCS-150, позволяющий проводить измерения при температурах 8–300 K. Форма спектров излучения корректировалась с учетом спектральной зависимости чувствительности оптической схемы.

Инфракрасная Фурье-спектроскопия на пропускание осуществлялась на приборе Varian DigiLab FTS-7000 со спектральным разрешением 8 cm⁻¹. Для увеличения отношения „сигнал-шум“ применялось многократное накопление сигнала. Спектры пропускания измерялись при комнатной температуре.

Конфокальная рамановская микроскопия была реализована на базе зондовой нанолаборатории НТ-МДТ Интегра Спектра. Спектры рассеяния света в диапазоне рамановских сдвигов 150–3000 cm⁻¹ с разрешением 1.7 cm⁻¹ регистрировались охлаждаемой ПЗС-камерой при возбуждении твердотельным лазером на длине волны λ_{exc} = 473 nm. Излучение фокусировалось объективом (×100) с числовой апертурой NA = 0.95, что обеспечивало размер фокусного пятна ~ 0.6 μm при данной длине волны.

Рентгеновская дифракция изучалась на установке Дрон-УМ-1 в геометрии Брэгга-Брентано. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов 2θ от 25 до 35° (число сканов 5, шаг 0.01°, время экспозиции 10 s).

Измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона Bruker EMX+ с частотой переменного электромагнитного поля 9.4 GHz (диапазон магнитных полей от 0 до 1.45 T, чувствительность 1.6 · 10⁹ spin/G, стабильность поля 10⁻⁸, точность измерения поля 800 mG).

ВАХ диодных структур регистрировались на анализаторе параметров полупроводниковых приборов Agilent

V1500A. Точность измерения по току составляла 0.1 fA, шаг по напряжению равнялся 0.04 V. ЭЛ измерялась с использованием той же оптической схемы и тех же методов регистрации, что и ФЛ. Возбуждение ЭЛ проводилось с использованием характеристикографа Orion TR 8405 в непрерывном режиме. Для синхронного детектирования ЭЛ возбужденное излучение модулировалось механическим прерывателем с частотой 135 Hz.

3. Результаты и их обсуждение

Прежде всего, обсудим в сравнении особенности влияния имплантации Si⁺ и отжига на спектры ФЛ для матриц SiO₂ и Al₂O₃. В соответствии с литературными [5,8] и нашими [6,18] данными массив НК Si с размерами менее 5 nm в пленках SiO₂ (оптимальный с точки зрения эффективности ФЛ) формируется при концентрации имплантированного кремния ~ 10 at.% и температуре отжига 1100°C.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ (λ_{exc} = 337 nm) исходных пленок SiO₂ и Al₂O₃, а также пленок, подверг-

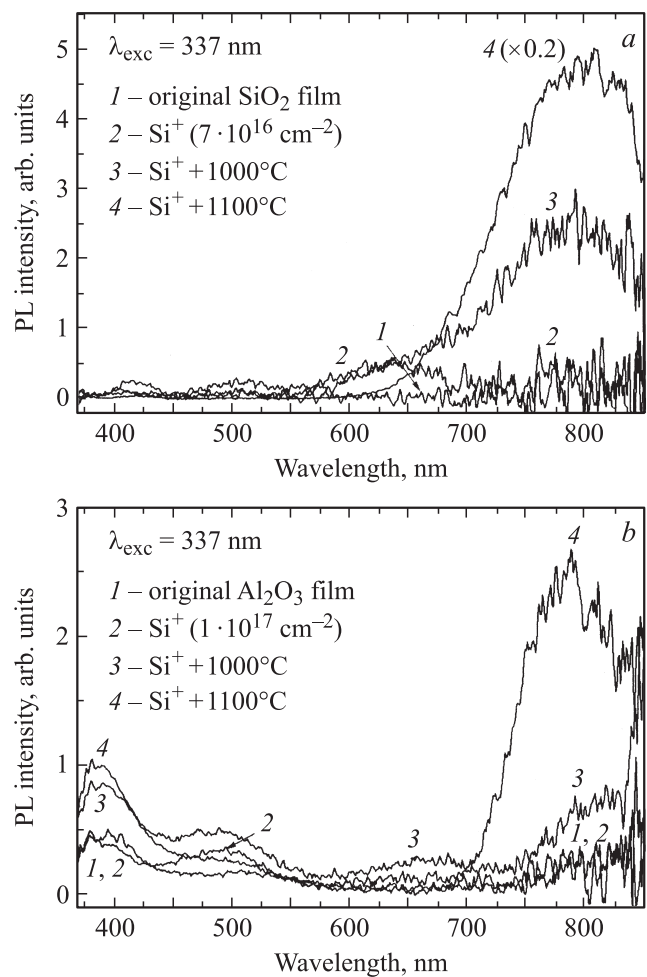


Рис. 1. Спектры ФЛ пленок SiO₂ (a) и Al₂O₃ (b) до имплантации (1), после имплантации Si⁺ (2) и после отжига при различных температурах (3, 4).

нутых имплантации Si^+ с дозой, близкой к оптимальной, и последующему отжигу при различных температурах. Как видно из рис. 1, *a*, после облучения пленка SiO_2 в отсутствие отжига характеризуется тремя слабыми полосами ФЛ в видимой области. Эта ФЛ связана с исходными и радиационными дефектами в SiO_2 , а также с дефектами, образованными в результате внедрения избытка атомов кремния: излучение в области 350–550 nm — с диамагнитными кислороддефицитными центрами [19], а ФЛ при 620–640 nm — с радиационными парамагнитными дефектами типа немостикового атома кислорода (НАК) [20]. Последующий отжиг приводит к разделению фаз и восстановлению стехиометрии матрицы (формированию системы SiO_2 :НК Si). После отжига при 1000°C имеются как НК, так и аморфные кластеры Si, излучающие в области 600–700 nm [2]. Эту ФЛ нельзя отнести к дефектам типа НАК, так как последние отжигаются при более низких температурах [20]. Полоса ФЛ при 800 nm, связанная с излучательной рекомбинацией между уровнями размерного квантования в НК Si с размерами 3–5 nm [8], существенно интенсивнее после отжига при 1100°C, что обусловлено дополнительной кристаллизацией аморфных включений Si и возрастанием их числа. Увеличение дозы Si^+ (данные не приведены) приводит к закономерному длинноволновому сдвигу и ослаблению ФЛ, что обусловлено увеличением размера вследствие коалесценции НК Si [5,6].

Для пленок Al_2O_3 (рис. 1, *b*) ситуация качественно аналогична случаю системы SiO_2 :НК Si. Имплантация Si^+ несколько модифицирует ФЛ в области 350–550 nm, связанную с излучением одиночных и агрегатных центров окраски (*F*-центров) в оксидной матрице [21]. Важным результатом нужно считать появление после отжига при высоких температурах (более 900°C) „красной“ ФЛ в области 700–850 nm, типичной для НК Si. Ее выход, как и для системы SiO_2 :НК Si, монотонно зависит от дозы Si^+ и достигает максимального значения при дозе $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Следует отметить, что связанная с НК Si ФЛ в пленках Al_2O_3 возникает при более низких температурах отжига по сравнению с SiO_2 — уже при 900°C (см. рис. 1, *b*). Это, по-видимому, обусловлено более низкой температурой, при которой в Al_2O_3 начинается достаточно быстрая для процесса разделения фаз диффузия.

При имплантации кремния в кристаллическую матрицу Al_2O_3 (сапфир) такая ФЛ отсутствует, хотя НК Si формируются (что ранее было подтверждено электронной микроскопией высокого разрешения)[11]. В случае пленок Al_2O_3 положительное влияние на ФЛ НК Si оказывает формирование вокруг них оболочек SiO_2 [11], демпфирующих напряжения, которые препятствуют проявлению люминесцентных свойств нанокристаллов в сапфире из-за разрыва интерфейсных межатомных связей — формирования центров безызлучательной рекомбинации.

Данные ИК-спектроскопии для пленок Al_2O_3 выявили в зависимости от дозы Si^+ и температуры отжига те

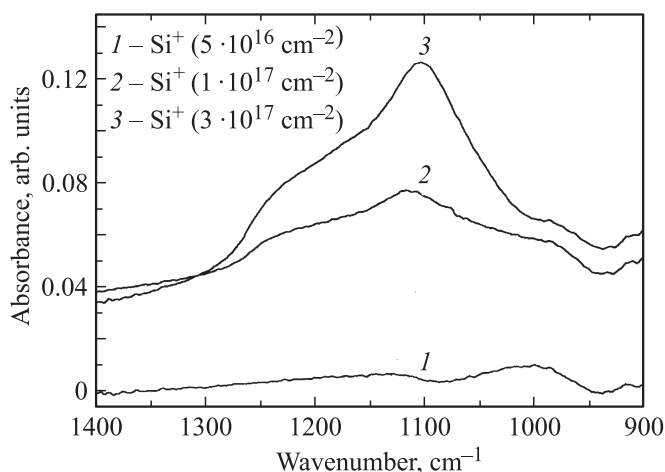


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения пленок Al_2O_3 , подвергнутых имплантации Si^+ с разными дозами и отжигу при 1100°C, за вычетом поглощения в аналогичных пленках, не содержащих имплантированного кремния.

же закономерности, что и опубликованные ранее [11]: с ростом температуры отжига происходит восстановление стехиометрии и кристаллизация матрицы Al_2O_3 , а при температурах более 900°C проявляется фаза SiO_2 . Эта фаза может формироваться за счет окисления как имплантированного кремния, так и подложки Si. Чтобы определить, какая из этих возможностей реализуется, в настоящей серии экспериментов вместе с имплантированными пленками отжигались идентичные пленки Al_2O_3 , не содержащие кремния. На рис. 2 представлены спектры ИК-поглощения, полученные путем вычитания спектров поглощения неимплантированных пленок из спектров поглощения пленок с НК Si. Видно, что интенсивность полосы поглощения при 1100 cm^{-1} (колебания Si–O–Si), которая при таком способе обработки спектров связана с окислением именно имплантированного кремния, а не подложки, увеличивается с ростом дозы кремния. Это подтверждает факт окисления поверхностных слоев НК Si при отжиге. Как уже говорилось, окисление обеспечивает релаксацию механических напряжений на границе раздела с матрицей, что способствует проявлению люминесцентных свойств НК Si.

Для получения информации о морфологии массивов НК Si, неоднородно распределенных по глубине имплантированного слоя, и о состоянии НК Si была использована конфокальная рамановская микроскопия на базе зондовой нанолаборатории НТ-МДТ. Последняя обеспечивает регистрацию спектральной зависимости комбинационного рассеяния света в процессе послойного объемного сканирования с пространственным разрешением до $\sim 0.4 \mu\text{m}$. Измерения производились для массивов НК Si, сформированных в поверхностных слоях оптически прозрачных пластин кварца и сапфира. На рис. 3 представлены двумерные изображения спектров рамановского рассеяния, полученные при сканировании фокуса возбуждающего лазерного излучения по глубине

образцов. Для обоих образцов интенсивность рамановского рассеяния немонотонно зависит от глубины зондирования. В отличие от аналогичных работ, в которых фокусировка лазерного излучения осуществлялась на

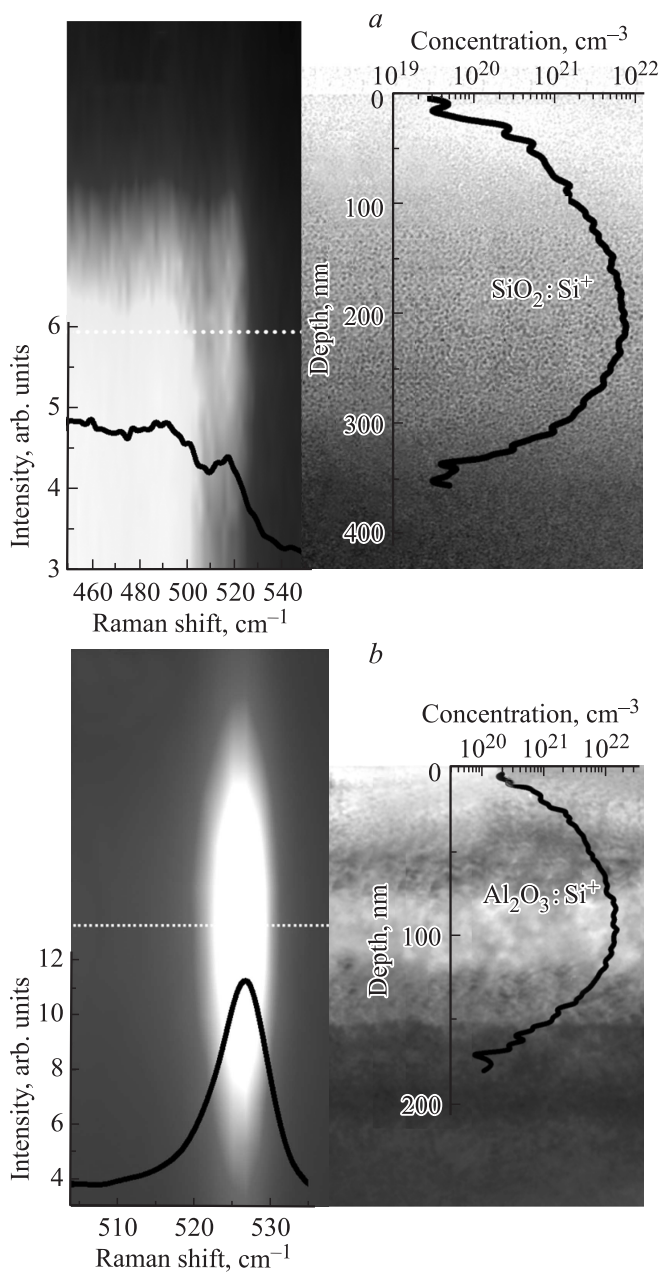


Рис. 3. Двумерные изображения (слева) зависимостей интенсивности рамановского рассеяния от значения рамановского сдвига (по оси абсцисс) и глубины зондирования (по оси ординат), совмещенные с электронно-микроскопическими изображениями поперечных сечений [11,18] и расчетными профилями концентрации имплантированного Si (справа): *a* — для плавленого кварца, подвергнутого имплантации Si⁺ (140 keV, $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$); *b* — для сапфира, подвергнутого имплантации Si⁺ (100 keV, $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Отжиг проводился при 1100°С. Для наглядности слева внизу представлены спектры рамановского рассеяния для глубин, соответствующих максимальной интенсивности рассеяния *a* и *b*.

фиксированных глубинах (например, на поверхности и в глубине образца [20]), в настоящей работе регистрация рассеянного излучения производилась для разных глубин с шагом, который задавался с точностью до нескольких нанометров (с использованием пьезосканера). Это позволило достаточно точно совместить картины рамановского рассеяния с электронно-микроскопическими изображениями поперечных сечений, полученными ранее в Университете Осло [11,18] для аналогичных изготовленных нами образцов, а также с рассчитанными по программе TRIM [23] профилями ионов Si (рис. 3). Критерием правильности совмещения являлось совпадение максимума интенсивности рамановского рассеяния с максимумом концентрации кремния при одинаковых масштабах по оси глубин. Такое совмещение является оправданным, поскольку любое смещение фокуса лазерного зонда (имеющего достаточно резкое распределение интенсивности излучения по глубине) относительно максимума профиля Si должно приводить к ослаблению регистрируемой интенсивности рассеяния, несмотря на возможные искажения фокусировки [22].

Для кварца (рис. 3, *a*) на соответствующих глубинах и на фоне широких собственных полос обнаруживается пик рассеяния с рамановским сдвигом 515–520 cm⁻¹. Этот пик, очевидно, обусловлен рассеянием от нанокристаллов Si: меньшее значение сдвига по сравнению с массивным кремнием (521 cm⁻¹) обусловлено эффектом размерного ограничения фононов в НК Si. Оценка среднего размера (в предположении сферической формы НК) по положению пика рассеяния [24] дает значение $\sim 3.8 \text{ nm}$, которое с учетом погрешности согласуется со значением среднего размера $3.3 \pm 0.8 \text{ nm}$, полученным при статистической обработке электронно-микроскопических изображений. В случае сапфира (рис. 3, *b*) величина сдвига 526–527 cm⁻¹, превышающая значение 521 cm⁻¹, присущее массивному Si, свидетельствует о наличии сжимающих напряжений, действующих на НК со стороны матрицы. Оценка величины всестороннего сжатия с использованием данных работы [25] дает значение $\sim 1.3 \text{ GPa}$. Это значение близко к величине 1.7 GPa, полученной в [10]. Наличие таких напряжений в общем случае связано с двумя факторами: с процессом преципитации кремния внутри матрицы (ростовые напряжения) и с термической историей образцов (термические напряжения). Ростовые напряжения рассчитать весьма трудно, так как это требует детального знания механизма образования и роста преципитатов. В условиях высокотемпературного отжига они должны в значительной степени или полностью релаксировать за счет пластического течения и компенсации точечными дефектами. Термические напряжения возникают из-за нестационарности температурного режима при охлаждении образцов после постимплантационного отжига ввиду большой скорости остывания, особенно в его начальной стадии. Теоретическая оценка термических напряжений, действующих на НК Si со стороны матрицы, дала значение $\sim 1 \text{ GPa}$ [11]. Если учесть, что размерное ограничение должно приводить к уменьшению

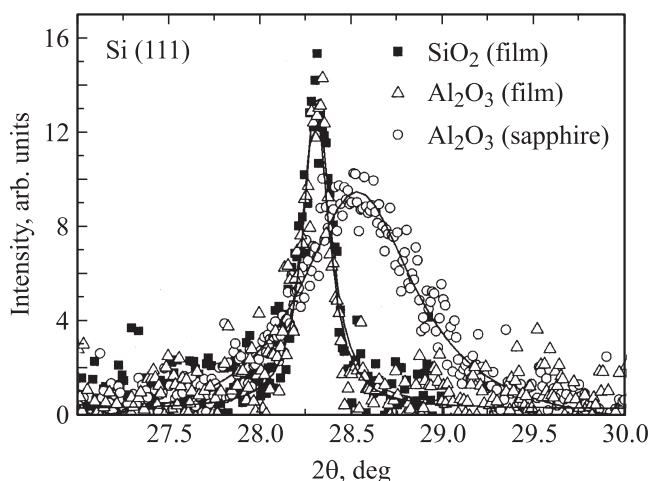


Рис. 4. Рентгенодифракционные линии Si(111) для подвергнутых имплантации слоев сапфира Al_2O_3 (Si^+ : 100 keV, $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), пленок SiO_2 и Al_2O_3 (Si^+ : 100 keV, $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) после отжига при 1100°C . Для наглядности в виде сплошных кривых представлен результат аппроксимации экспериментальных данных гауссовой функцией.

рамановского сдвига, реальные напряжения в системе в действительности выше, чем приведенные выше оценочные значения. Такие напряжения превышают предел прочности Si, они приводят к образованию оборванных связей (центров безызлучательной рекомбинации) на границе раздела НК Si/сапфир и, как следствие, к гашению ФЛ.

Как уже было сказано, в отличие от сапфира в пленках Al_2O_3 НК Si окружены оболочками SiO_2 (по данным ИК Фурье-спектроскопии). С учетом коэффициентов термического расширения Si, SiO_2 и Al_2O_3 , напряжения, действующие на НК в матрицах Al_2O_3 и SiO_2 , имеют противоположные знаки. Поэтому наличие оболочки SiO_2 вокруг НК Si снижает суммарную величину напряжения. Кроме того, термические напряжения, возникающие на начальной стадии охлаждения после отжига, при наличии оболочки SiO_2 будут релаксировать за счет пластической деформации оболочки (сравним температуру размягчения кварцевого стекла $\sim 1200^\circ\text{C}$ и температуру плавления сапфира $\sim 2050^\circ\text{C}$ [26]). В результате действия указанных факторов для НК, сформированных в пленках Al_2O_3 , величина напряжений должна быть существенно меньше, чем в случае имплантации кремния в сапфир; соответственно будет меньше оборванных связей на границах раздела с матрицей и обусловленных ими центров безызлучательной рекомбинации. Это объясняет тот факт, что, в отличие от случая имплантации Si^+ в сапфир, при имплантации в пленки Al_2O_3 НК Si проявляют характерные люминесцентные свойства.

Для независимого подтверждения факта формирования кристаллической фазы Si в сапфире и пленках Al_2O_3 рассмотрим данные рентгеновской дифракции (рис. 4). Анализ проводился для пленок оксидов с

максимальной дозой Si^+ ($3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), в сравнении с сапфиром с оптимальной дозой Si^+ ($1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Дифрактограмма образца с НК Si, сформированными в термических пленках SiO_2 , характеризуется наличием четко выраженной линии Si(111), обусловленной ионно-синтезированными НК Si. В случае имплантации Si^+ в исходно аморфные пленки Al_2O_3 впервые получено независимое подтверждение формирования НК Si в процессе отжига по наличию линии Si(111). Картина рентгеновской дифракции в этом случае практически повторяет таковую для пленки SiO_2 :НК Si. Параметры решетки НК Si в обеих оксидных пленках ($a = 0.546 \text{ nm}$ для НК в SiO_2 и $a = 0.545 \text{ nm}$ для НК в Al_2O_3), рассчитанные по положению дифракционных линий, практически совпадают и несколько превышают значение параметра решетки для объемного Si ($a = 0.543 \text{ nm}$) — наблюдается небольшое растяжение решетки кремния, окруженной SiO_2 . Это растяжение связано с тем, что коэффициент термического расширения SiO_2 меньше, чем Si; при охлаждении НК Si стремятся сжаться, а SiO_2 сдерживает это сжатие и растягивает решетку НК. Линия дифракции от НК Si, сформированных в сапфире, характеризуется сдвигом и уширением. Соответствующий параметр решетки кремния составляет 0.537 nm . Уменьшение постоянной решетки по отношению к объемному материалу ($\Delta a/a = 1.1\%$) подтверждает указанное выше присутствие сильных напряжений сжатия НК Si со стороны окружающей матрицы Al_2O_3 .

Ионное внедрение кремния сопровождается радиационным повреждением оксидного слоя, а выделение при отжиге фазовых включений кремния создает многочисленные границы раздела с матрицей, которые содержат характерные парамагнитные дефекты. Проследить за дефектностью и эволюцией оксидных слоев при имплантации позволяет спектроскопия ЭПР.

На рис. 5 представлены дифференциальные спектры ЭПР пленок SiO_2 и Al_2O_3 на разных стадиях обработки. Исходные пленки обоих оксидов характеризуются низкой концентрацией дефектов, не обнаруживаемой при комнатной температуре измерения. Облучение пленки SiO_2 ионами Si^+ приводит к появлению серии интенсивных линий поглощения с g -факторами в диапазоне $2.00-2.01$ (рис. 5, а), обусловленных дефектными центрами типа E' , EX , $EP2$ и НАК [20]. При высоких температурах эти дефекты отжигаются, и появляется новая линия ЭПР с $g \approx 2.0055$. Эта линия может быть связана с P_b -центрами — типичными дефектами границы раздела НК Si с матрицей SiO_2 [5]. Положение линии характерно и для вакансионных VV-центров или оборванных связей в аморфном кремнии [27]. Интенсивность линии с $g \approx 2.0055$ возрастает с увеличением дозы Si^+ (концентрации избыточного кремния, расходуемого на образование аморфных нанокластеров или НК Si) и уменьшается с ростом температуры отжига. Это согласуется с результатами [5], показывающими наличие антикорреляции в поведении интенсивности ФЛ и концентрации P_b -центров (центров безызлучательной

рекомбинации), что связано с возрастанием степени кислородной пассивации границ раздела при отжиге.

Пленки Al_2O_3 (рис. 5, *b*) после облучения с максимальной дозой Si^+ (без отжига) характеризуются слабой полосой поглощения с $g \approx 2.0055$, которая является признаком формирования при таких концентрациях фазы аморфного кремния.

В отличие от случая пленок SiO_2 , отжиг приводит к увеличению амплитуды линии с $g \approx 2.0055$ с ростом температуры отжига при данной дозе кремния, что подтверждает факт окисления поверхности НК Si и формирования вокруг НК Si оболочек SiO_2 с границей, содержащей P_b -центры.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что НК Si, ионно-синтезированные в осажденных пленках

Al_2O_3 , по своим структурным параметрам близки к НК Si в пленках SiO_2 , и это объясняет их близкие люминесцентные свойства. Указанное сходство обусловлено возможностью окисления поверхностей НК Si в Al_2O_3 , которое является необходимым условием для проявления ФЛ НК Si.

Почему процесс окисления НК Si протекает в осажденных пленках Al_2O_3 и не имеет места в случае формирования НК Si в сапфире? Ответ на этот вопрос может быть получен при установлении источника кислорода, необходимого для процесса окисления. Причиной окисления НК Si может являться присутствие свободного кислорода в исходном материале, а также наличие остаточного кислорода в атмосфере отжига. Для установления источника кислорода при отжиге рассмотрим результаты по ФЛ пленок SiO_2 , Al_2O_3 и образцов сапфира после имплантации Si^+ ($1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) и отжига при 1100°C в смеси N_2 и O_2 с различным составом.

В пленках SiO_2 при увеличении доли кислорода в атмосфере отжига наблюдается снижение интенсивности ФЛ ($\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$) и сдвиг максимума в сторону меньших длин волн (рис. 6, *a*), что объясняется уменьшением среднего размера НК вследствие их частичного окисления [28] с учетом влияния квантово-размерного эффекта. При содержании кислорода, равном 20%, наблюдается значительный „синий“ сдвиг максимума ФЛ в область 740–750 nm, а при более высоких содержаниях O_2 весь имплантированный кремний окисляется, что приводит к полному гашению ФЛ (рис. 6, *a* и 7). В противоположность этому, в пленках Al_2O_3 с ростом содержания кислорода наблюдается увеличение интенсивности ФЛ на длинах волн 750–800 nm, связанной с НК Si (рис. 7). Это объясняется окислением границы раздела НК/матрица, лучшей ее пассивацией и, как следствие, более эффективной ФЛ. Важным результатом является наблюдение ФЛ от НК Si, погруженных в матрицу сапфира (рис. 6, *b*), что, по нашим данным, установлено впервые. Для пленок Al_2O_3 и для сапфира зависимость интенсивности ФЛ от доли кислорода одна и та же (рис. 7). Отличие лишь в том, что окисление НК Si в пленках происходит и в чистом азоте, что свидетельствует об участии в окислении, наряду с кислородом атмосферы, также и свободного кислорода, содержащегося в оксидной матрице. Максимальная интенсивность ФЛ для Al_2O_3 в обоих случаях достигается при содержании кислорода в атмосфере отжига 60–80% (рис. 7).

Поскольку люминесцирующие НК Si в Al_2O_3 окружены оболочкой SiO_2 , то механизм ФЛ индивидуальных НК Si в Al_2O_3 , по-видимому, тот же, что и в SiO_2 . При этом характер межатомных связей на поверхности НК Si, от которого зависит механизм ФЛ, таков же, как и в случае НК Si, синтезированных в матрице SiO_2 . Однако, различие в механизмах может проявиться в условиях, когда в процесс ФЛ вовлечен энергетический обмен между НК (миграция экситонов и носителей [29]), т. е. в случае плотных массивов НК.

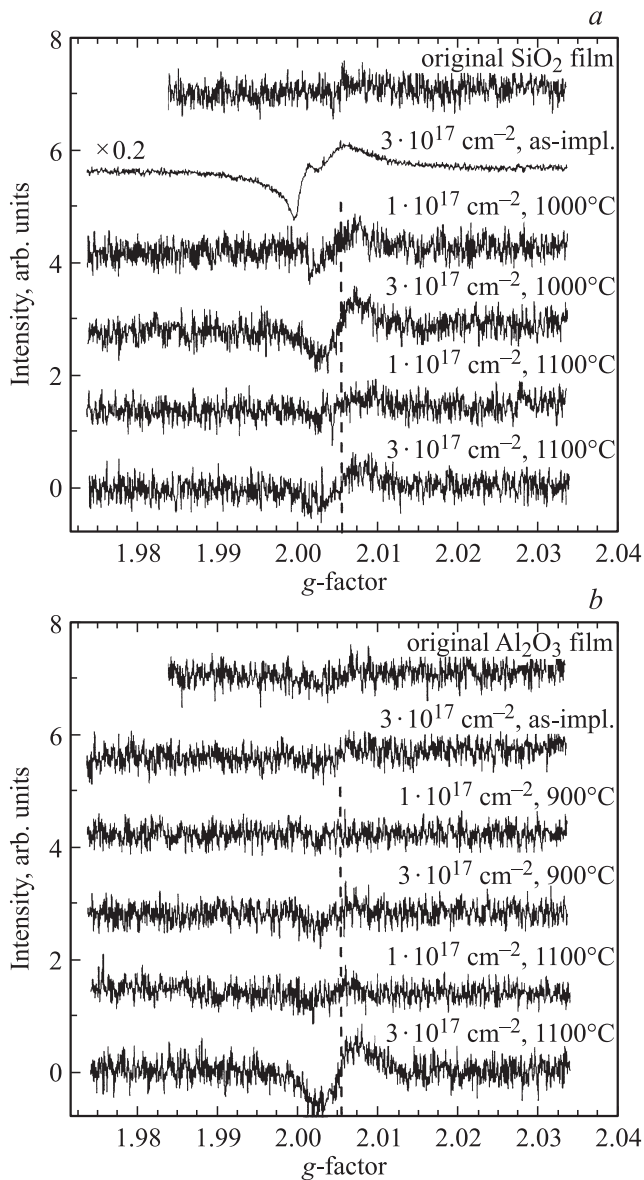


Рис. 5. Спектры ЭПР пленок SiO_2 (*a*) и Al_2O_3 (*b*), подвергнутых имплантации Si^+ и отжигу в различных условиях. Штриховой линией отмечено значение $g = 2.0055$.

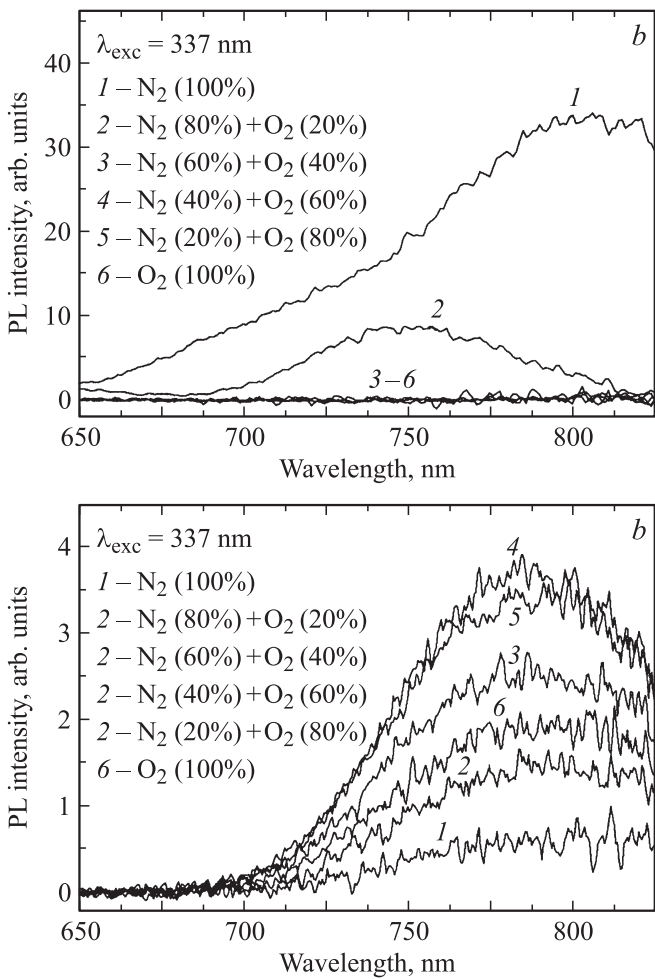


Рис. 6. Спектры ФЛ пленок SiO₂ (a) и сапфира (b), подвергнутых имплантации Si⁺ (100 keV, 1 · 10¹⁷ cm⁻²), после отжига при 1100°C в атмосфере с различным содержанием кислорода.

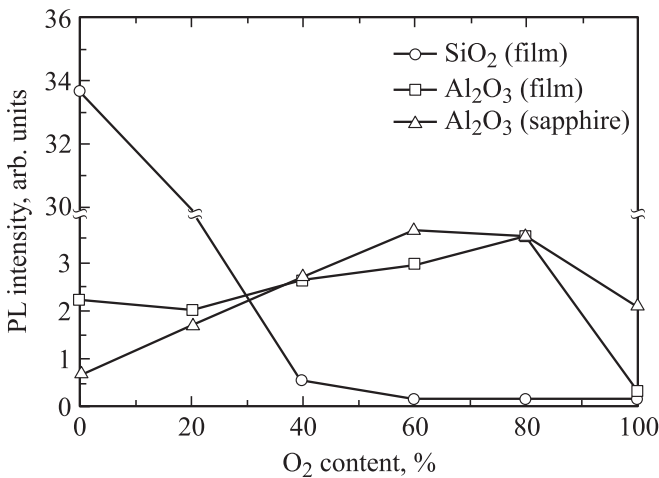


Рис. 7. Зависимости интенсивности ФЛ при 750–800 nm пленок SiO₂ и Al₂O₃, а также сапфира, облученных ионами Si⁺ (100 keV, 1 · 10¹⁷ cm⁻²), от доли O₂ в атмосфере отжига при 1100°C.

При изучении закономерностей ФЛ важно знать, проявляют ли нанокластеры свойства КТ в том смысле, что ФЛ происходит вследствие рекомбинации экситонов, локализованных в этих точках. Для понимания механизма излучения можно использовать данные по температурной зависимости спектров ФЛ, пользуясь подходом, представленным в [30]. Температурная зависимость ФЛ в полупроводниках определяется конкуренцией процессов излучательной и безызлучательной рекомбинации. Зависимость интенсивности ФЛ (I_{PL}) от температуры можно представить следующим выражением [30]:

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{(1 + A \exp(\frac{E_r}{kT})) + (1 + B \exp(-\frac{E_{nr}}{kT}))}, \quad (1)$$

где E_r и E_{nr} — энергии термической активации процессов излучательной и безызлучательной рекомбинации соответственно, A и B — константы, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана.

Отличительным свойством КТ Si является зависимость энергии термической активации излучательной рекомбинации от размера КТ (и тем самым от энергии излучаемого фотона). При этом в соответствии с моделью [13] энергия активации E_r должна совпадать с величиной обменного расщепления (ΔE_x) энергетического уровня экситона. Это расщепление из-за ограничения в малой области пространства выражено гораздо сильнее, чем в объемном Si, за счет усиления обменного взаимодействия электрона и дырки.

Если источниками ФЛ являются локализованные в НК экситоны, то энергия излучаемого фотона E_{PL} и величина ΔE_x связаны соотношением [29]:

$$\Delta E_x(E_{PL}) = D(E_{PL} - E_g^{bulk})^{3/\gamma}, \quad (2)$$

где $D = \Delta E_x^{bulk} d_x^3 F^{-3/\gamma}$, $\Delta E_x^{bulk} = 3.165 \cdot 10^{-4}$ eV — обменная энергия электрона и дырки в объемном кремнии, $d_x = 4.3$ nm, E_g^{bulk} — ширина запрещенной зоны объемного кремния, F и γ — константы, определяющие зависимость энергии квантового ограничения ($E_{conf} = E_{PL} - E_g^{bulk}$) от размера КТ (d) [29]:

$$E_{conf}(d) = Fd^{-\gamma}. \quad (3)$$

В (2) и (3) энергии выражены в eV, а d — в nm.

Температурные зависимости ФЛ были измерены при возбуждении на длине волны $\lambda_{exc} = 488$ nm в диапазоне температур 9–300 K для образцов пленок SiO₂ и Al₂O₃ с НК Si, синтезированных при 1100°C. Из полученных данных путем аппроксимации температурных зависимостей интенсивности ФЛ соотношением (1) для набора длин волн в пределах спектра ФЛ были найдены значения E_r и E_{nr} .

На рис. 8, а представлено сравнение расчетной спектральной зависимости энергии термической активации излучательной рекомбинации E_r с расчетной зависимостью, полученной в работе [30], а также с зависимостью $\Delta E_x(E_{PL})$, построенной в соответствии с (2) при

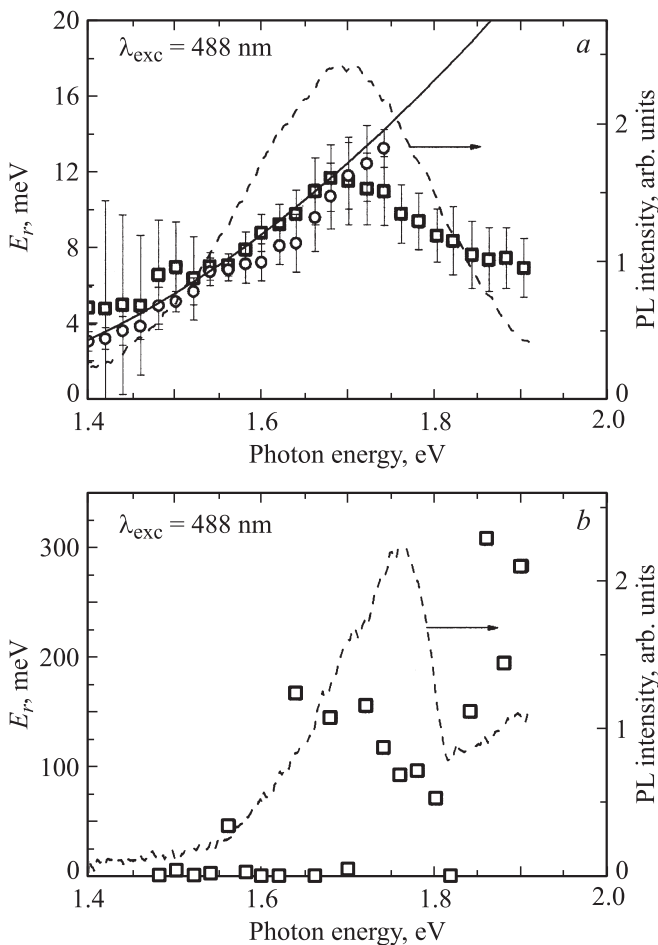


Рис. 8. Зависимости энергии термической активации излучательной рекомбинации от энергии фотона для массивов НК Si, синтезированных при 1100°C в пленке SiO₂ (Si⁺: 100 keV, 7 · 10¹⁶ см⁻²) (a) и в пленке Al₂O₃ (Si⁺: 100 keV, 1 · 10¹⁷ см⁻²) (b). Квадратами представлены наши расчетные данные, кружками — данные Wang et al. [30], сплошной линией — кривая, построенная по формуле (2), штриховой линией — спектры ФЛ при 9 К.

$F = 3.73 \text{ eV} \cdot \text{nm}^\gamma$ и $\gamma = 1.59$. Для наглядности приведен также экспериментальный спектр ФЛ при 9 К. Видно, что в диапазоне энергий фотонов 1.4–1.7 eV характер расчетной зависимости удовлетворительно согласуется с результатами [30] и кривой $\Delta E_x(E_{PL})$. Последнее свидетельствует о квантово-размерном механизме ФЛ в нашем образце для указанного диапазона энергий фотонов. В то же время при энергиях более 1.7 eV (т. е. при размерах НК менее 3 nm, что следует из формулы (3) при $\gamma = 1.59$) наблюдается сильное отклонение зависимости, полученной из эксперимента, от зависимости, предсказанной теоретически. В частности, изменяется знак производной. Надо отметить, что в [30] данные расчета для этого диапазона не приведены.

Одной из причин отклонения спектральной зависимости энергии активации может являться иной (не межзонный) механизм ФЛ в случае НК малого разме-

ра, связанный с участием поверхностных состояний. При размерах НК Si менее 3 nm наблюдается захват возбужденных электронно-дырочных пар на интерфейсных состояниях связей Si=O, энергетические уровни которых оказываются внутри эффективной оптической щели НК [9,13]. Разумеется, излучательная рекомбинация через эти уровни характеризуется иным механизмом и другими энергетическими параметрами, в том числе E_r , что должно проявляться в искажении расчетной зависимости в данной области энергий фотонов. Искажение в данной области спектра может быть вызвано и упомянутой выше миграцией экситонов из НК одного размера в НК большего размера, в которых уровни энергии экситонов расположены ниже [29]. Ясно, что вероятность указанной миграции больше для мелких НК, для которых количество соседних НК с большим размером выше, чем для крупных НК. Учет этих факторов требует рассмотрения температурной зависимости ФЛ с использованием более общей модели излучательных и безызлучательных переходов, которое будет являться предметом отдельной публикации.

Спектр ФЛ, возбужденной на длине волны 488 nm, для пленки Al₂O₃ с НК Si (рис. 8, b), на первый взгляд, типичен для излучательных переходов в КТ Si, так же как и в случае матрицы SiO₂ (рис. 8, a). Однако расчетные значения энергии термической активации ФЛ (рис. 8, b) характеризуются очень большим разбросом и не проявляют определенной закономерности. Это может означать, что либо излучательная рекомбинация в НК Si в Al₂O₃ идет по другому механизму, либо источником излучения в данной области спектра являются, кроме НК Si, и другие центры. Наиболее вероятно, что на ФЛ квантовых точек Si накладывается излучение примесных центров в исходном материале матрицы. Часто встречающиеся в Al₂O₃ светоизлучающие примеси — это хром и титан, ионы которых обеспечивают широкую полосу поглощения в диапазоне 400–600 nm и пики люминесценции в диапазоне 650–900 nm [31]. В нашем случае излучение лазера ($\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$) попадает в полосу поглощения для этих примесей и способно вызвать их резонансное возбуждение. Это затрудняет идентификацию природы ФЛ, связанной с НК Si в Al₂O₃.

Перейдем к обсуждению электронно-транспортных свойств структур с НК Si. Типичные ВАХ диодных структур, сформированных на основе тонких пленок SiO₂ и Al₂O₃ с НК Si, представлены на рис. 9. Данные приведены для одной из ветвей ВАХ, соответствующей отрицательному смещению на контакте ИТО. Анализ механизмов протекания тока в рамках традиционно используемых моделей Френкеля–Пула (Frenkel–Poole) и Фаулера–Нордгейма (Fowler–Nordheim) при больших напряжениях проводился по аналогии с [16] на примере диодной структуры с тонким слоем SiO₂:НК Si (рис. 9, a). Первая модель описывает термическую эмиссию носителей тока через барьер, связанный с диэлектриком (материалом матрицы). Плотность тока J в этом случае зависит от приложенного к структуре электрического

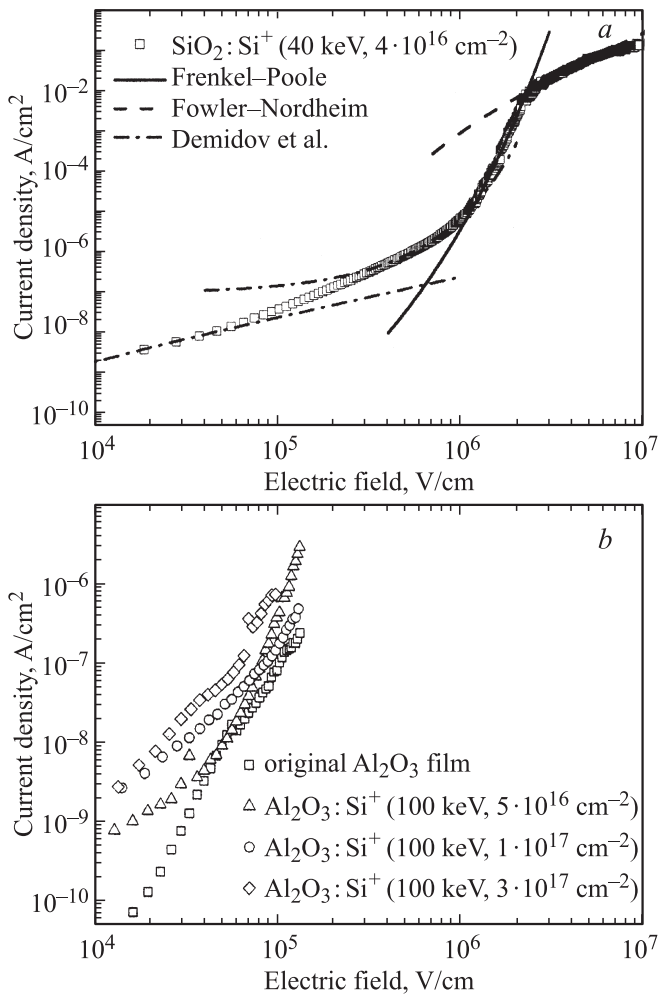


Рис. 9. Типичные ВАХ диодных структур на основе пленок SiO₂ (а) и Al₂O₃ (б) с НК Si, ионно-синтезированными при 1100°С. Результаты аппроксимации экспериментальной ВАХ в рамках моделей Френкеля–Пула, Фаулера–Нордгейма и модели авторов [17] представлены сплошной, штриховой и штрихпунктирной линиями соответственно.

поля E следующим образом [32]:

$$J = DE \exp\left(-\frac{1}{\xi kT} \left(e\phi_B - \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon}} \sqrt{E} \right)\right), \quad (4)$$

где D — константа, e — заряд электрона, T — температура, ϕ_B — высота барьера, ϵ — диэлектрическая проницаемость НК Si, ξ — фактор, варьируемый в интервале от 1 до 2.

В модели Фаулера–Нордгейма предполагается туннелирование через образованный полем треугольный барьер, и ток описывается выражением [33]:

$$J = D_1 \frac{e^2 E^2}{\pi^2 \hbar \phi_B} \exp\left(\frac{-D_2 \sqrt{m^*} (e\phi_B)^{3/2}}{\hbar e E}\right), \quad (5)$$

где D_1 и D_2 — параметры модели, \hbar — постоянная Планка, m^* — эффективная масса электрона.

Аппроксимация производилась путем построения экспериментальных ВАХ в соответствующих координатах и нахождения линейных участков. Проводимость по Френкелю–Пулу реализуется в нашем случае в диапазоне напряженностей поля 1–2 MV/cm (рис. 9, а). Фактор ξ при этом принимает характерное значение 1.3. Механизм Фаулера–Нордгейма становится возможным для напряженностей поля более 2 MV/cm, что соответствует сильному изгибу зон и туннелированию через треугольный барьер.

Начальный участок ВАХ анализировался на основе оригинальной модели, изложенной в [17]. Она применима для широкого круга гетерофазных сред и описывает протекание тока в режиме кулоновской блокады туннелирования через систему параллельных цепочек гранул в приближении однородного среднего поля (в пределе малых токов). В соответствии с моделью для цепочки одинаковых гранул, равноотстоящих друг от друга и от контактов, в области малых и средних токов ВАХ должна описываться законом:

$$J = \frac{e}{RC} \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{eE}{NkT}\right), \quad (6)$$

где R — туннельное сопротивление между соседними гранулами, C — электрическая емкость гранулы, N — линейная плотность гранул в цепочке. Этот закон в области малых токов ($eE \ll NkT$) дает линейную зависимость тока от напряжения:

$$J = \frac{e}{RC} \left(\frac{eE}{NkT}\right) \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right), \quad (7)$$

а при средних токах — экспоненциальную зависимость

$$J = \frac{e}{RC} \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right) \exp\left(\frac{eE}{NkT}\right). \quad (8)$$

Модель хорошо описывает экспериментальную ВАХ структуры SiO₂:НК Si при малых и средних полях (до 2 MV/cm), что позволяет получить информацию о концентрации и распределении НК, образующих токопроводящие цепочки гранул. Оценка дает количество гранул, равное 55 на длине 90 nm (толщина пленки SiO₂), следовательно, туннелирование осуществляется через гранулы со средним (проецированным на нормаль к плоскости пленки) расстоянием между центрами, равным 1.6 nm. Если приближенно положить, что расстояние между центрами гранул равно их диаметру, то средний диаметр гранулы получается также равным 1.6 nm. Эта величина может быть заниженной ввиду искривления цепочек, по которым течет ток, и не противоречит данным ФЛ.

Для диодных структур на основе пленок Al₂O₃ (рис. 9, б) ВАХ демонстрируют ожидаемое увеличение тока с ростом концентрации внедренного кремния. Расчет в рамках модели дискретного туннелирования дает для разных доз значения среднего размера НК в пределах 4–16 nm при том же предположении, что

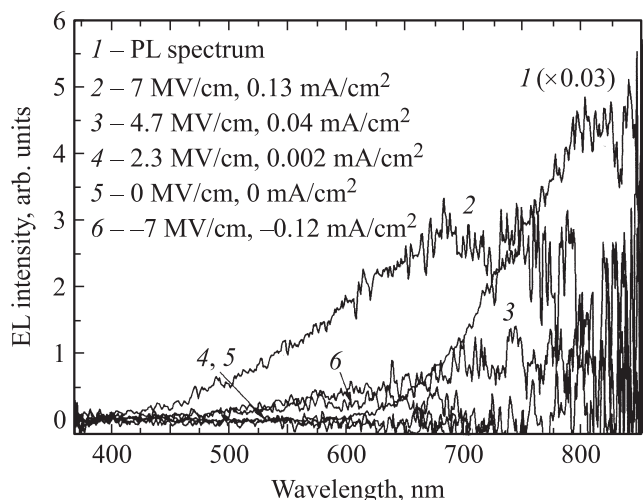


Рис. 10. Спектры ЭЛ диодной структуры ITO/SiO₂:HK Si/*n*-Si, ВАХ которой представлена на рис. 7,а, в сравнении со спектром ФЛ той же структуры.

и указанное выше. Такая оценка тоже реальна, хотя, судя по данным ФЛ, люминесцирующие НК имеют меньшие размеры. Низкие напряжения пробоя как исходных, так и подвергнутых имплантации пленок Al₂O₃, соответствующие значениям электрической прочности 0.1–0.2 MV/cm, не позволили определить механизмы протекания тока в рамках моделей Френкеля–Пула и Фаулера–Нордгейма.

На рис. 10 приведены спектры ЭЛ для одной из диодных структур ITO/SiO₂:HK Si/*n*-Si в сопоставлении со спектром ФЛ активного слоя. Широкая полоса ЭЛ с максимумом при 700 nm наблюдается в электрических полях более 4 MV/cm. Полоса ЭЛ несколько смещена относительно ФЛ в сторону больших энергий фотонов и наблюдается только при прямом смещении (положительный потенциал на подложке Si), что близко к результатам [34].

В литературе чаще всего рассматриваются два варианта возбуждения электронно-дырочных пар в НК Si — ударная ионизация атомов горячими электронами, инжектированными в НК Si, при сильных полях [14,35] и совместное туннелирование электронов и дырок из контактов [8,15]. Инжекция горячих электронов, участвующих в ударной ионизации, также осуществляется за счет туннелирования [14,35], поэтому сложно разделить эти два механизма по характеру ВАХ. В нашем случае при использовании в качестве подложки *n*-Si (так же, как и в работе [34]) инжекция электронов и ударная ионизация возможны при обеих полярностях, в то время как для совместного туннелирования электронов и дырок необходимо перевести подложку Si *n*-типа в режим инверсии типа проводимости, что возможно только при одной полярности. Как видно из рис. 10, ЭЛ имела место только при полярности, соответствующей формированию инверсного слоя. Высокие значения электрического поля (более 4 MV/cm) приводят к изгибу зон, достаточ-

ному и для перевода подложки в режим аккумуляции дырок, и для реализации биполярного туннелирования Фаулера–Нордгейма [15], как это показано на схеме (рис. 11). Таким образом, ЭЛ обусловлена совместным туннелированием и рекомбинацией в НК Si электронов из слоя ITO и дырок из инверсного слоя подложки. С ростом напряжения все большее число квантовых точек вовлекается в этот процесс, и интенсивность ЭЛ монотонно возрастает (рис. 10), причем вплоть до полей ~ 10 MV/cm деградации диодной структуры не происходит (в отличие от [8]). Следует отметить высокую стабильность во времени, а также воспроизводимость ВАХ и спектров ФЛ для данных диодных структур.

„Синий“ сдвиг спектров ЭЛ по сравнению со спектром ФЛ (рис. 10) можно объяснить тем, что распределение НК по концентрации и размеру отличается на разных глубинах в силу гауссовой формы профиля концентрации имплантированного кремния: вблизи контактов к пленке концентрация Si меньше, а средние размеры и концентрация НК ниже. Кроме того, возможны флуктуации плотности и среднего размера НК по площади контакта. В результате электрическое поле тоже распределено неоднородно — оно сильнее в тех местах, где меньше НК, и именно там НК имеют более высокую вероятность возбудиться и внести вклад в ЭЛ. Поскольку средний размер НК там меньше, а расстояния между энергетическими уровнями в валентной зоне и в зоне проводимости, определяющими положение пика люминесценции, в силу размерного квантования, больше, это приводит к увеличению средней энергии эмитированных квантов. В случае ФЛ такой эффект отсутствует, так как свет лазера проникает через пленку и возбуждает НК по всей ее толщине. Приведенная выше оценка размеров НК Si, лежащих на пути тока и, следовательно, вносящих вклад в ЭЛ, также показывает, что их диаметр меньше, чем средний размер НК Si, ответственных за

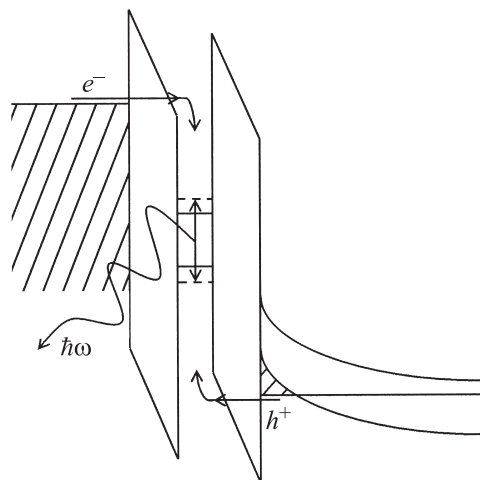


Рис. 11. Упрощенное изображение зонной диаграммы диодной структуры ITO/SiO₂:HK Si/*n*-Si при большом прямом смещении, соответствующем инверсии типа проводимости в подложке Si.

ФЛ. Это обусловлено неоднородностью (флуктуациями) распределения НК в сечении, параллельном поверхности образца.

Альтернативное объяснение синего сдвига ЭЛ может заключаться в заполнении нижних уровней квантовых точек (band-filling effect) с усилением электрической накачки [15], что приводит к увеличению разности энергий между электронами и дырками, участвующими в излучательной рекомбинации. В этом случае синий сдвиг должен расти с увеличением напряжения. Такая тенденция действительно наблюдается (ср. положения максимума ЭЛ для кривых 3 и 2 на рис. 10).

В отличие от термических пленок SiO₂, осажденные пленки Al₂O₃, как было отмечено выше, характеризовались низкими напряжениями пробоя, что затрудняет обнаружение в них ЭЛ при достигаемых значениях рассеиваемой мощности (менее 1 μW). Для получения ЭЛ в структурах на основе Al₂O₃ необходимо улучшение качества пленок (повышение электрической прочности) за счет более тщательного контроля примесного состава и оптимизации условий осаждения. Обнаружение ФЛ НК Si в сапфире открывает возможность возбуждения ЭЛ планарных диодных структур, изготовленных на этом материале, что может иметь важное практическое значение.

4. Заключение

Комплексный сравнительный анализ люминесцентных свойств, морфологии, фазового состава и структуры оксидных слоев SiO₂ и Al₂O₃, подвергнутых ионной имплантации Si с целью синтеза НК Si, позволил установить, что закономерности формирования и свойства НК в оксидных матрицах двух видов в целом аналогичны, но необходимым условием проявления ФЛ НК Si в Al₂O₃ является образование вокруг них оболочек SiO₂, которые снижают уровень механических напряжений, приводящих к разрыву связей на границе раздела НК/матрица. Формирование таких оболочек требует притока кислорода к растущим НК Si при отжиге.

В осажденных пленках Al₂O₃ (в отличие от сапфира) НК Si с оболочками SiO₂, обеспечивающие характерную полосу ФЛ при ~ 800 nm, формируются при отжиге даже в нейтральной атмосфере — за счет наличия избыточного кислорода в исходных пленках. Эти НК по своим параметрам близки к НК Si в „классической“ матрице SiO₂. Использование окисляющей атмосферы отжига (N₂ + O₂) с контролируемым содержанием кислорода позволяет управлять процессом окисления НК Si в матрице Al₂O₃ и тем самым — интенсивностью их люминесценции. Впервые обнаружена ФЛ НК Si, полученных путем ионной имплантации кремния в сапфир с последующим отжигом в окисляющей атмосфере, что открывает принципиальную возможность поисков путей формирования светоизлучающих структур на базе этого радиационно стойкого материала.

Исследование механизма излучения света для системы НК Si в SiO₂ путем анализа данных по температурной зависимости спектров ФЛ показало, что люминесценция обусловлена межзонной рекомбинацией между уровнями размерного квантования (при размерах НК не менее 3 nm). Поскольку в Al₂O₃ люминесцирующие НК окружены оболочками SiO₂, следует полагать, что для этой системы механизм ФЛ тот же, что и в случае матрицы SiO₂. Однако проверить это тем же способом, как для SiO₂, не удалось, и для уточнения механизма требуются дополнительные исследования.

Вольтамперные характеристики тонких слоев SiO₂ и Al₂O₃ с НК Si проанализированы в рамках традиционно используемых моделей, а также оригинальной модели дискретного туннелирования в условиях кулоновской блокады, позволившей оценить число и размеры нанокристаллов, участвующих в токопереносе. ЭЛ обнаружена только в диодных структурах на основе слоев SiO₂ с НК Si и объяснена механизмом совместного туннелирования электронов и дырок.

Полученные результаты показывают, что при изучении свойств ансамблей НК Si в различных матрицах целесообразно проведение этих исследований параллельно с системой SiO₂: НК Si, служащей своеобразным эталоном.

Авторы выражают благодарность В.К. Васильеву и Ю.А. Дудину за проведение ионной имплантации.

Список литературы

- [1] L. Pavesi, R. Turan. Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim (2010). 613 p.
- [2] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoli, Y. Kurata, S. Hasegawa. J. Appl. Phys. **83**, 2228 (1998).
- [3] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi. Phys. Rev. B **62**, 16 820 (2000).
- [4] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh. Appl. Phys. Lett. **65**, 1814 (1994).
- [5] B. Barrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. J. Appl. Phys. **91**, 798 (2002).
- [6] Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.М. Гапонова, С.В. Морозов. ФТТ **47**, 17 (2005).
- [7] A. Sa'ar. J. Nanophotonics **3**, 032 501 (2009).
- [8] B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, C. Garcia, P. Pellegrino, R. Ferre, J.A. Moreno, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, J. de la Torre, A. Souifi. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **216**, 213 (2004).
- [9] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. Phys. Rev. Lett. **82**, 197 (1999).
- [10] S. Yerci, U. Serincan, I. Dogan, S. Tokay, M. Genisel, A. Aydinli, R. Turan. J. Appl. Phys. **100**, 074 301 (2006).
- [11] Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.В. Ершов, Е.А. Питиримова, С.М. Планкина, В.Н. Смирнов, А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, R. Turan, S. Yerci, T.G. Finstad, S. Foss. ФТТ **51**, 385 (2009).

- [12] L. Bi, J.Y. Feng. *J. Lumin.* **121**, 95 (2006).
- [13] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead. *J. Phys.: Cond. Matter* **5**, L91 (1993).
- [14] G. Franzo, A. Irrera, E.C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, F. Priolo. *Appl. Phys. A* **74**, 1 (2002).
- [15] B.Y. Park, S. Lee, K. Park, C.H. Bae, S.M. Park. *J. Appl. Phys.* **107**, 014 314 (2010).
- [16] T. Creazzo, B. Redding, E. Marchena, J. Murakowski, D.W. Prather. *J. Lumin.* **130**, 631 (2010).
- [17] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, К.А. Марков, В.В. Сдобняков. *ФТТ* **51**, 385 (2009).
- [18] D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhaylov, V.K. Vasiliev, A.I. Belov, A.I. Kovalev, D.L. Wainstein, Yu.A. Mendeleva, T.G. Finstad, S. Foss, Y. Golan, A. Osherov. *Surf. Coat. Technol.* **203**, 2658 (2009).
- [19] А.Ф. Зацепин. *ФТТ* **52**, 1104 (2010).
- [20] M.Ya. Vakakh, V.A. Yukhimchuk, V.Ya. Bratus', A.A. Konchits, P.L.F. Hemment, T. Komoda. *J. Appl. Phys.* **85**, 168 (1999).
- [21] B.D. Evans, G.J. Pogatshnik, Y. Chen. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Rev. B* **91**, 258 (1994).
- [22] D. Barba, F. Martin, G.G. Ross. *Nanotechnol.* **19**, 115 707 (2008).
- [23] J.F. Ziegler. *J. Appl. Phys.* **85**, 1249 (1999).
- [24] J. Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 200 (1996).
- [25] J. Macia, E. Martin, A. Perez-Rodriguez, J. Jimenez, J.R. Morante, B. Aspar, J. Margail. *J. Appl. Phys.* **82**, 3730 (1997).
- [26] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [27] М. Бродски. Аморфные полупроводники. Мир, М. (1982). 419 с.
- [28] M.L. Brongersma, A. Polman, K.S. Min, E. Boer, T. Tambo, H.A. Atwater. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2577 (1998).
- [29] J. Heitmann, F. Muller, L. Yi, M. Zacharias, D. Kovalev, F. Eichhorn. *Phys. Rev. B* **69**, 195 309 (2004).
- [30] J. Wang, M. Righini, A. Gnoli, S. Foss, T. Finstad, U. Serincan, R. Turan. *Solid State Commun.* **147**, 461 (2008).
- [31] S. Küick. *Appl. Phys. B* **72**, 515 (2001).
- [32] W.R. Harrell, J. Frey. *Solid Films* **352**, 195 (1999).
- [33] S.M. Sze, K.K. Ng. *Phys. Semicond. Devices*. Wiley, Hoboken (2007). 815 p.
- [34] M. Kulakci, U. Serincan, R. Turan. *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 1527 (2006).
- [35] O. Jambois, A. Vila, P. Pellegrino, J. Carreras, A. Perez-Rodriguez, B. Garrido, C. Bonafos, G. BenAssayag. *J. Lumin.* **121**, 356 (2006).