

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс  
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"

А.Н. Михайлов,  
А.И. Белов,  
М.О. Марычев,  
В.А. Бурдов,  
Д.И. Тетельбаум

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОННО-ЛУЧЕВОГО ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА  
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК КРЕМНИЯ В ДИЭЛЕКТРИКЕ  
(Учебно-методический комплекс)

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия

Учебные дисциплины: «Физико-химия наноструктурированных материалов», «Ионно-лучевые методы формирования микро- и наноструктур»

Специальности, направления: «Нанотехнология», «Нанотехнология в электронике»

## СОДЕРЖАНИЕ

Назначение и состав учебно-методического комплекса .....	3
Актуальность направления, его место в электронике и нанотехнологии .....	4
Изменение параметров кремния при его наноструктурировании.....	7
Физические основы ионно-лучевого формирования нановключений кремния в матрице SiO <sub>2</sub> .....	13
Некоторые свойства кремниевых наноструктур – люминесценция и электронный транспорт .....	24
Применение кремниевых наноструктур .....	32
Список использованной литературы.....	41

## **Назначение и состав учебно-методического комплекса**

Учебно-методический комплекс (УМК) предназначен для студентов старших курсов, магистрантов, обучающихся по направлению 210600 – «Нанотехнология», и аспирантов физического факультета ННГУ.

Обеспечивает учебно-методическую поддержку следующих учебных дисциплин:

«Физико-химия наноструктурированных материалов» – курс лекций для студентов 3 курса физического факультета ННГУ по специальности 210601 – «Нанотехнология в электронике»;  
«Ионно-лучевые методы формирования микро- и наноструктур» – курс лекций для студентов 4 курса физического факультета ННГУ по специальности 210601 – «Нанотехнология в электронике».

Включает цикл лекций (6 часов) и комплектуется описанием лабораторной работы «Фотолюминесценция слоев диоксида кремния с ионно-синтезированными нанокристаллами кремния» для студентов и магистрантов физического факультета ННГУ.

## **Актуальность направления, его место в электронике и нанотехнологии**

Важность и актуальность этого направления связана с рядом тенденций в развитии микроэлектроники.

Постоянное увеличение степени интеграции, уменьшение размеров активных элементов современной электроники перевело технологию создания интегральных схем (ИС) в область нанотехнологий, по определению оперирующих с объектами размером менее 100 нм. Это согласуется с известным законом Гордона Мура (одного из основателей корпорации Intel), описывающим ежегодный прирост числа транзисторов на кристалле (микропроцессоре) и, соответственно, уменьшение размера транзисторов (длины затвора) [1] (рис. 1а). Началом нанотехнологии в электронике, согласно рис. 1б, формально можно считать 2000 год, когда длина затвора МОП-транзистора перешла рубеж 100 нм. Переход в область наноразмеров меняет физические принципы электроники и кладет предел чисто количественному подходу, обеспечивавшему выполнение закона Мура на протяжении полувека; в частности, возникает необходимость учета квантово-размерных эффектов. Фактический рубеж в этом смысле достигается в 2010-2015 гг. (рис. 1б), так как в кремнии квантово-размерный эффект становится выраженным при размерах менее 10 нм.

Другой фактор, диктующий необходимость отказа от прежнего количественного подхода, заключается в том, что быстродействие ИС начинает лимитироваться задержками, обусловленными сопротивлением и емкостями металлических межсоединений, общая длина которых резко возрастает с ростом степени интеграции (порядка сотни км). Проблема может быть в принципе решена путем перехода к оптоэлектронным ИС – путем замены электрических межсоединений оптическими и комбинации на одном чипе микроэлектронных (транзисторов) и оптоэлектронных (светодиоды, лазеры, фотоприемники, световоды) элементов, выполняющих функции генерации, передачи и обработки сигналов, а в дальнейшем – путем перехода к чисто оптическим ИС [2]. Альтернативный подход состоит в использовании спиновых эффектов (спинтроника).

Понятно, что отмеченные тенденции накладывают новые и очень серьезные требования как на применяемые технологические методы, так и на используемые материалы.

Главным материалом электроники и по сей день остается кремний. Именно его электронные и физико-химические свойства определили магистральный путь развития и современное состояние элементной базы и технологии микроэлектроники. Это связано с удивительным сочетанием ряда благоприятных обстоятельств – практически неисчерпаемыми запасами сырья для получения кремния, его сравнительной дешевизной,

качеством термического окисла кремния и границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Здесь сама природа шла навстречу технологии. Массовое производство кремниевых ИС и аппаратуры на их основе привело к внедрению продуктов микроэлектроники практически во все области индустрии и повседневной жизни. Однако возникает вопрос о возможности использования того же кремния при создании оптоэлектронных элементов ИС – прежде всего источников излучения. Причиной тому служит фундаментальный недостаток – непрямозонность энергетической структуры кремния и связанная с этим низкая эффективность излучения света. Между тем, сохранение кремния в качестве основного элемента было бы весьма заманчиво, особенно потому, что это позволило бы использовать великолепные достижения планарной технологии, наработанные более чем за полвека!

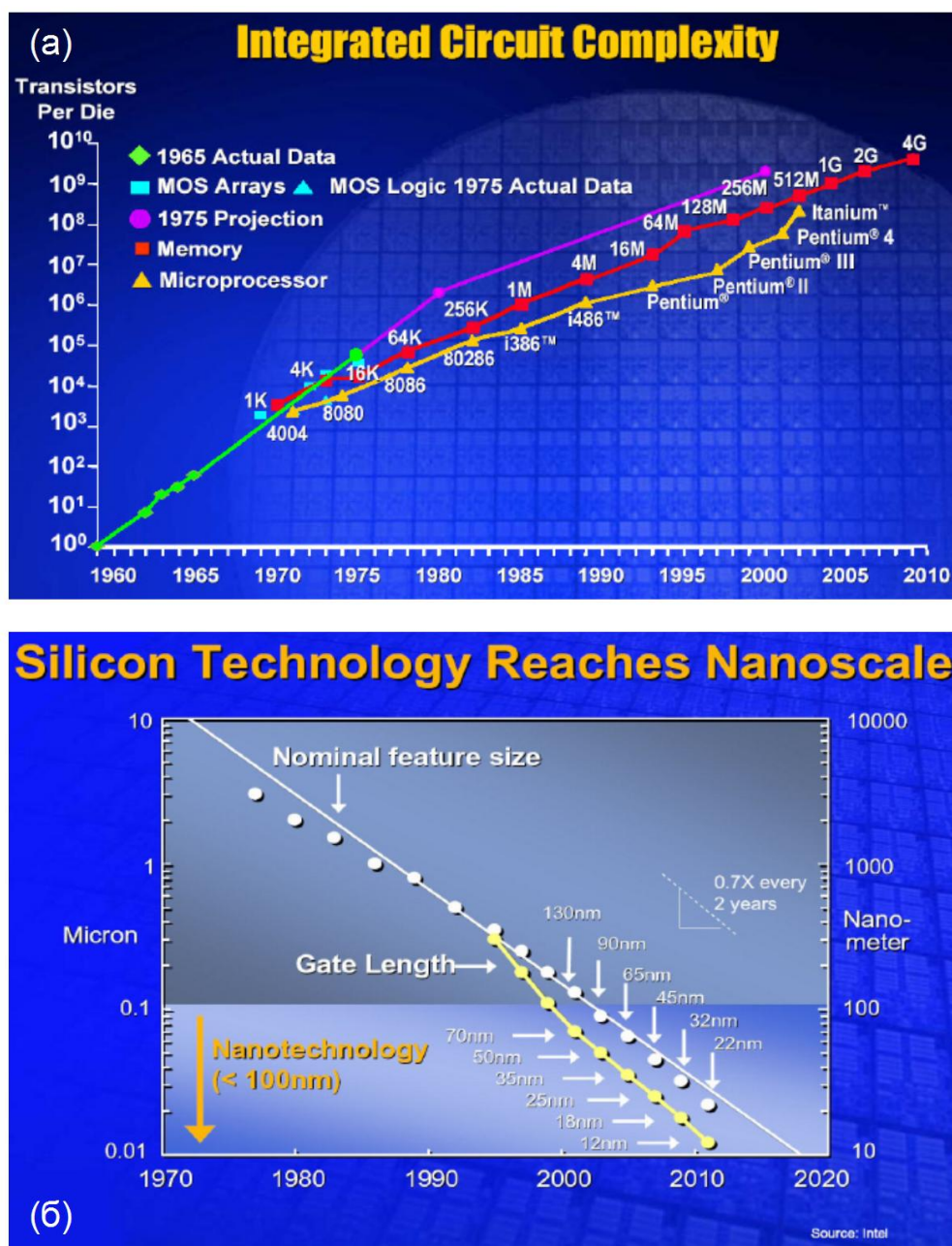


Рис. 1. Закон Мура, иллюстрирующий рост числа транзисторов на чипе со временем и уменьшение размера элементов микросхем со временем [1].

Одно из эффективных решений проблемы сохранения Si как основного материала электроники будущего – наноструктурирование кремния, заключающееся в формировании нанокристаллов (НК) Si в широкозонных матрицах (оксидах). Этот подход, за счет использования квантово-размерного эффекта, роль которого мы обсудим отдельно, обеспечивает интенсивное излучение света при комнатной температуре.

Не менее важная функция электронных схем – хранение информации – при общей тенденции перехода к нанометровым размерам должна также основываться на квантово-размерных эффектах, проявляющих себя в электронно-транспортных свойствах. Нановключения (квантовые точки), погруженные в тонкие диэлектрические слои, играют и здесь определяющую роль в разработке нового поколения элементов энергонезависимой памяти. При разработке устройств будущей нанокремниевой технологии важным моментом служит выбор матрицы. Для элементов памяти оказалось необходимым использовать в качестве матриц диэлектрики с большой диэлектрической проницаемостью (high-k). Однако для других применений наиболее подходящим остается традиционный диэлектрик SiO<sub>2</sub>, пленки которого, наряду с кремнием, были основными материалами микроэлектроники на протяжении половины последнего столетия. Это обусловлено исключительно удачным симбиозом кремния и его диоксида как в технологическом, так и в физическом планах.

Цель данного цикла лекций заключается в ознакомлении студентов с физико-химическими основами формирования наноразмерных включений кремния в широкозонном диэлектрическом материале (диоксид кремния), а также в изучении физических процессов, определяющих специфические свойства наноструктур и их применение.

Техника наноструктурирования кремния и исследование свойств нанокристаллического кремния стали бурно развиваться с начала 90-х годов, когда была обнаружена интенсивная люминесценция одной из форм этого объекта – пористого кремния [3]. Исследования эти непрерывно продолжаются [4]. Закономерности формирования кремниевых наноструктур и их свойства будут рассматриваться в основном на качественном уровне, с учетом общепринятых и проверенных физических моделей.

## Изменение параметров кремния при его наноструктурировании

### Электронная структура массивного кремния. Факторы, влияющие на эффективность излучательной рекомбинации

Как уже отмечалось, фундаментальным недостатком кремния, как кандидата в оптоэлектронные материалы, является непрямозонность его энергетической структуры: дно (минимум энергии) зоны проводимости в пространстве волновых векторов смещено по отношению к потолку (энергетическому максимуму) валентной зоны (рис. 2).

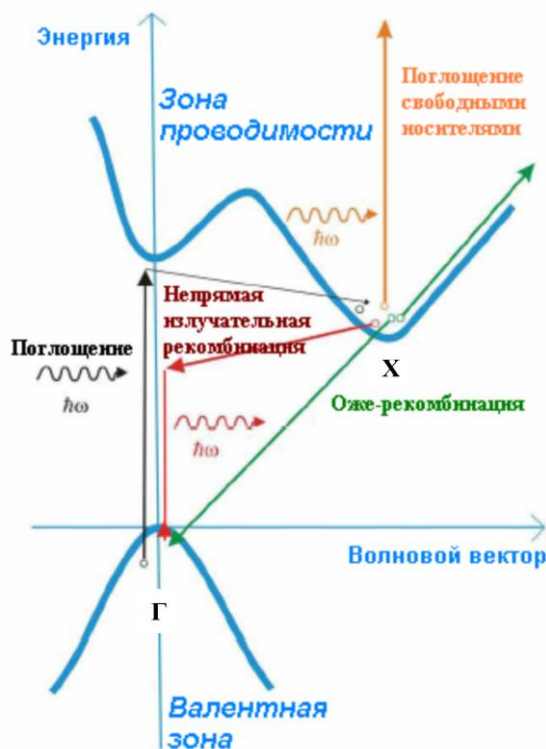


Рис. 2. Схематическое изображение энергетической зонной структуры кремния, а также возможные процессы поглощения электромагнитной энергии, излучательной и безызлучательной рекомбинации [5].

Возбужденный электрон с энергией, близкой к минимуму в зоне проводимости имеет квазиимпульс, с хорошей точностью равный  $0.86 \times 2\pi\hbar/a$  (именно таково расстояние от центра зоны Бриллюэна до любого из шести эквивалентных минимумов энергии в зоне проводимости), где  $a$  – постоянная решетки кремния. Это значение близко к размеру зоны Бриллюэна. Вместе с тем, квазиимпульс свободного электронного состояния (дырки) в окрестности потолка валентной зоны, в которое должен перейти электрон из зоны проводимости, излучив фотон с энергией, равной разности энергий этих двух электронных состояний, близок к нулю. В соответствии с законом сохранения импульса (или квазиимпульса), весь квазиимпульс электрона из зоны проводимости должен унести с собой излученный в результате электронно-дырочной рекомбинации фотон. Однако частота фотона и его волновой вектор связаны соотношением  $\omega = ck/n$ , где  $c$  – скорость света, а  $n$  –

показатель преломления кремния, равный примерно 3.5. Зная ширину запрещенной зоны кремния (немногом более 1 эВ), совпадающей с энергией излученного фотона, можно оценить волновой вектор (импульс) фотона. Оценки дают значение, более чем на три порядка меньше размера зоны Бриллюэна и, соответственно, квазиимпульса электрона в начальном состоянии. Это означает, что процесс межзонной рекомбинации с испусканием одного только фотона невозможен – такой процесс запрещен законом сохранения импульса. Поэтому электронно-дырочный излучательный переход сопровождается, как правило, испусканием или поглощением одного или нескольких фононов, имеющих малую энергию, но обладающих необходимым импульсом.

Данный процесс весьма маловероятен и характеризуется очень большими временами (порядка миллисекунд). Но большое время излучательной рекомбинации само по себе не является главной проблемой. Дело в том, что в реальных полупроводниках скорость излучения света  $W$  определяется конкуренцией процессов излучательной и безызлучательной рекомбинации:

$$W = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}, \quad (1)$$

где  $\tau_R$  и  $\tau_{NR}$  – времена жизни излучательной и безызлучательной рекомбинации, соответственно. Интенсивность же излучения при стационарной накачке пропорциональна отношению  $\tau/\tau_R$ . Возбужденные носители в массивном кремнии могут распространяться по всему объему полупроводника и «становятся жертвами» различных центров быстрой безызлучательной рекомбинации (в основном, дефектного происхождения). Помимо этого, могут играть роль и такие факторы, как безызлучательная Оже-рекомбинация (рекомбинация двух носителей с передачей энергии третьему), а также поглощение излучения свободными носителями. Два последних фактора доминируют при больших уровнях возбуждения и зависят от наличия свободных (лишних) носителей в зоне проводимости кремния, что, в частности, определяется уровнем его легирования.

### ***Определение квантовой точки (КТ). Энергетический спектр КТ Si. Излучательная рекомбинация в идеальной КТ Si***

Принципиальным решением проблемы низкой эффективности люминесценции массивного кремния является его наноструктурирование – создание квантовых точек (КТ) Si.

Обычно используют следующее определение КТ. Квантовая точка (нульмерный объект) – фрагмент проводника или полупроводника, в котором движение электрона локализовано по всем трем пространственным направлениям. Такая локализация, как правило, является следствием конечности размеров данного фрагмента. В свою очередь,



локализация электронного движения (правильно говорить о локализации волновой функции) приводит к тому, что энергетический спектр электрона становится полностью дискретным. Ограниченность движения обусловлена наличием потенциальных барьеров на границе квантовой точки, роль которых играет разрыв энергетических зон двух соседствующих материалов – в нашем случае полупроводникового нанокристалла (КТ) и диэлектрической матрицы, в нашем случае –  $\text{SiO}_2$  (см. рис. 3).

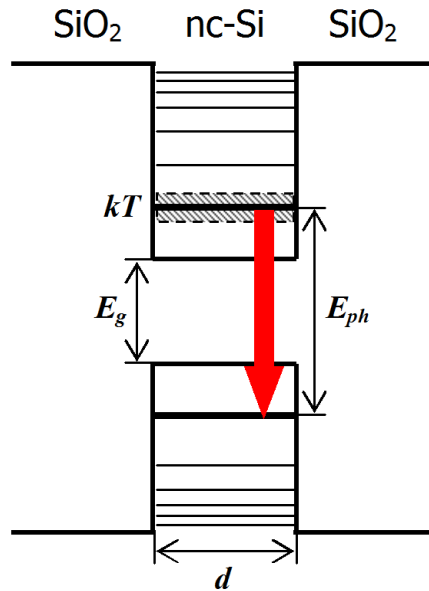


Рис. 3. Энергетическая структура КТ Si в  $\text{SiO}_2$ .

В случае, если разрыв зон гораздо больше характерного расстояния между уровнями размерного квантования, а энергии близки к дну зоны проводимости или потолку валентной зоны, часто используют модель бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной ямы для КТ, имеющих формы параллелепипеда или сферы. Спектр электрона в этих двух случаях соответственно определяется выражениями:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \pi^2 \hbar^2 \left[ (n_1/a)^2 + (n_2/b)^2 + (n_3/c)^2 \right] / 2m^* \quad (2)$$

или

$$E_{nl} = \hbar^2 (\mu_{nl})^2 / 2m^* R^2, \quad (3)$$

где  $m^*$  – эффективная масса электрона,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – размеры параллелепипеда,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – целые числа,  $R$  – радиус сферы,  $\mu_{nl}$  –  $n$ -й корень сферической функции Бесселя порядка  $l$ . В случае параллелепипеда спектр не вырожден, в то время как в сферической квантовой точке имеет место вырождение по проекции момента импульса на ось  $z$ . Поэтому во втором случае энергия зависит только от двух квантовых чисел. Волновые же функции характеризуются тремя числами, включая  $m$  – проекцию момента на ось  $z$ . Здесь, однако, следует заметить, что наличие вырождения по магнитному квантовому числу связано с использованием слишком упрощенной модели закона дисперсии – модели изотропной эффективной массы. Реальная

зонная структура многих полупроводников, и в том числе кремния, обладает сильной анизотропией. Как следствие, в кремнии, закон дисперсии в окрестности одного из шести минимумов зоны проводимости (расположенного в направлении (001)) имеет следующий вид:  $\varepsilon(\mathbf{p}) = (p_x^2 + p_y^2)/2m_t + p_z^2/2m_l$ , где  $m_t$  и  $m_l$  – так называемые «поперечная» и «продольная» эффективные массы, составляющие 0.19 и 0.92 массы свободного электрона, соответственно. Вблизи потолка валентной зоны, помимо анизотропии энергетических ветвей, имеет место и вырождение зон, что делает вообще невозможным введение понятия эффективной массы. Наличие анизотропии и вырождения закона дисперсии приводит, как правило, к снятию вырождения по квантовому числу  $m$  даже в случае квантовой точки с идеальной сферической формой.

Фактически, независимо от конкретной формы квантовой точки, при условии, что ее форма имеет только один характерный размер (в случае с параллелепипедом это значит, что все три стороны одного порядка), который можно обозначить через  $d$ , в спектре можно выделить некий типичный энергетический масштаб – значение энергии размерного квантования, представляющей собой характерное расстояние между уровнями:

$$\Delta E = \hbar^2/m^*d^2. \quad (4)$$

Очевидно, для проявления дискретного спектра в эксперименте, необходимо чтобы характерное значение  $\Delta E$  превышало некоторые другие энергетические масштабы задачи, такие как, например, тепловая энергия или величина радиационного (или фононного) уширения уровня. Эти требования накладывают ограничения на размер КТ, который должен быть мал в указанном выше смысле.

Еще одно принципиальное условие, накладываемое на размер КТ Si, это то, что размер ее должен быть меньше боровского радиуса экситона (в кремнии – 4,9 нм), что обеспечивает эффективную пространственную локализацию носителей и модификацию зонной структуры. Это требование продиктовано тем, что при возбуждении КТ образующиеся электрон и дырка связываются кулоновской силой в экситон, и, если данное условие не выполняется, то квантово-размерные эффекты практически не оказывают влияния.

Итак, в нашей системе мы имеем КТ Si с диаметром менее 10 нм, необходимым для проявления квантово-размерного эффекта. Каким же образом он влияет на эффективность люминесценции кремния? Известно соотношение Гейзенберга, которое связывает неопределенности импульса и координаты частицы:

$$\Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta r}. \quad (5)$$

Чем точнее мы знаем координату частицы, тем меньше мы знаем о ее скорости и направлении движения. Уменьшение  $\Delta r$  приводит к увеличению  $\Delta p$  и размытию волновых функций носителей в пространстве квазиимпульса для электронов и дырок, находящихся в смещенных по импульсу экстремумах зоны Бриллюэна (рис. 4).

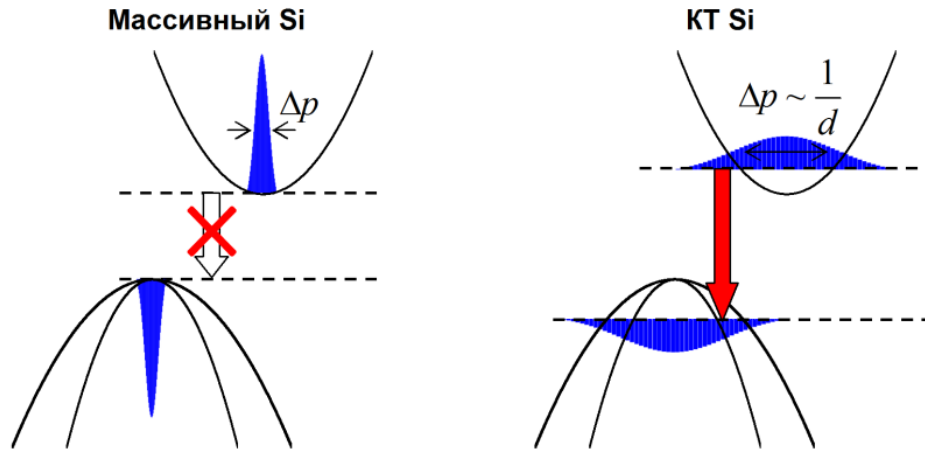


Рис. 4. Влияние соотношения неопределенностей на вероятность прямых излучательных переходов в KT Si.

В соответствии с «золотым» правилом Ферми, вероятность излучательной рекомбинации возбужденного электрона и дырки, посчитанная за единицу времени, определяется квадратом матричного элемента оператора электрон-фотонного взаимодействия в базисе начального и конечного состояний:

$$P_{if} \sim \left| \int \psi_f V \psi_i dv \right|^2. \quad (6)$$

В объемном кремнии волновые функции начального и конечного состояний, как мы уже отмечали прежде, локализованы в импульсном пространстве в малой окрестности дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, соответственно, как показано на левой половине рис. 4. Перекрывание волновых функций начального и конечного состояний полностью отсутствует, в результате чего, вероятность излучательного перехода (6) обращается в нуль. В квантовой точке электрон локализован на масштабах, равных ее размеру, что приводит к неопределенности импульса электрона, составляющему величину порядка  $\hbar/d$ , как показано на правой половине рис. 4. Теперь перекрывание волновых функций начального и конечного состояний имеет место, и переход становится разрешенным даже без участия фононов, так как существует ненулевая вероятность обнаружения электрона и дырки с равными импульсами (переходы становятся квазипрямыми).

Излучательный переход осуществляется между уровнями энергии размерного квантования основных электронного и дырочного состояний (то есть между нижним уровнем зоны проводимости и верхним уровнем валентной зоны). Для случая бесконечно высоких барьеров соответствующая энергия перехода принимает вид:

$$E_{ph} = \frac{A}{d^2} + E_g, \quad (7)$$

где  $A = \text{const}$  – некая размерная постоянная, зависящая от параметров зонной структуры объемного кремния, а  $E_g$  – ширина его запрещенной зоны. Видно, что энергия перехода зависит от размера, что является важной характеристикой КТ.

Кроме того, надо отметить, что пространственная локализация носителей в КТ препятствует их миграции и безызлучательной рекомбинации на дефектах, расположенных в объеме структуры за пределами области локализации волновых функций электронов и дырок. При этом, из-за быстрого затухания волновых функций в диэлектрике, по мере удаления от границы КТ/SiO<sub>2</sub>, размер области локализации волновой функции оказывается близок к радиусу КТ.

## Физические основы ионно-лучевого формирования нановключений кремния в матрице SiO<sub>2</sub>

### Общий подход и используемые технологии

В основе подхода лежит создание нестехиометрического оксида SiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) с последующей высокотемпературной обработкой (отжигом) (рис. 5). Нестехиометричность заключается в изменении соотношения кремния и кислорода в химическом соединении SiO<sub>2</sub> в пользу первого элемента. В процессе высокотемпературного отжига избыточный кремний выделяется в виде наноразмерных включений, погруженных в стехиометрическую оксидную матрицу. Соответствующая реакция имеет вид:

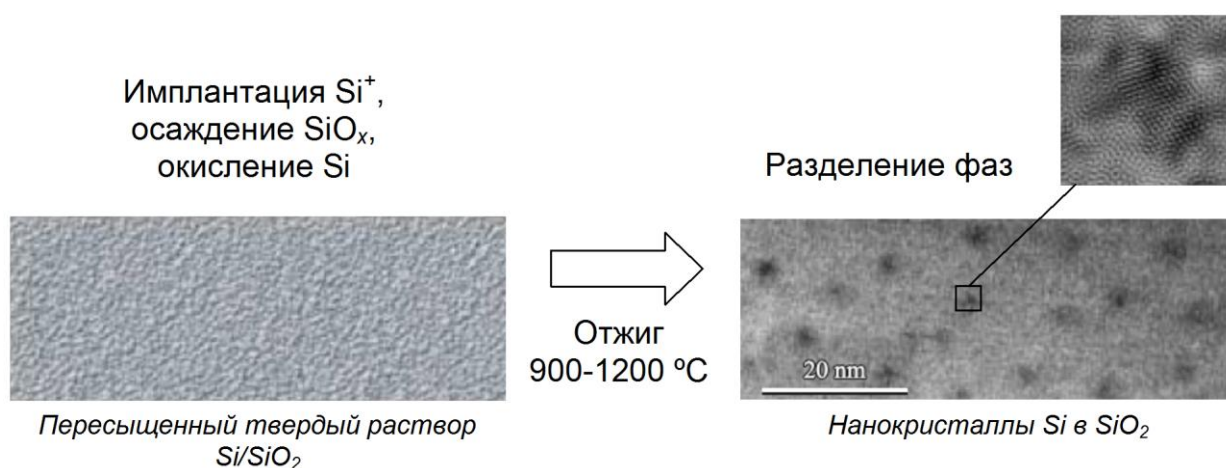


Рис. 5. Схема формирования нанокристаллов кремния в SiO<sub>2</sub>. Для иллюстрации приведены электронно-микроскопические изображения облученных и отожженных слоев [6].

Наиболее часто для получения слоев нестехиометрического оксида используются следующие методы [4]:

- Осаждение путем резистивного, лазерного или электронно-лучевого испарения порошка SiO в вакууме или кислородосодержащей атмосфере.
- Плазмохимическое осаждение из газовой смеси, содержащей Si и O.
- Осаждение путем совместного магнетронного распыления Si и SiO<sub>2</sub>.
- Ионная имплантация Si<sup>+</sup> в SiO<sub>2</sub> (ионно-лучевой синтез). Обеспечивает наилучшую контролируемость введения избыточного кремния и чистоту.

Слово «синтез» в химии подразумевает соединение различных элементов в единое целое. В случае формирования нановключений элементарного Si, речь не идет о синтезе химического соединения из двух или более элементарных веществ, а о соединении атомов Si в нанокристаллы.

Под матрицей для нановключений понимается среда (твердое тело), окружающая и связывающая нановключения в единый массив.

Имплантация ионов Si в SiO<sub>2</sub> представляет собой первый этап ионно-лучевого синтеза. В результате формируется слой оксида, содержащий избыточные атомы кремния. Если имплантация ионов производится с одной энергией, то профиль распределения кремния в аморфном слое SiO<sub>2</sub> неоднороден и в первом приближении близок к Гауссовому (нормальному распределению) [7] (рис. 6а):

$$N(x) = N_0 \exp \left[ -\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right], \quad (9)$$

где  $N_0 = 0,4\Phi/\Delta R_p$  – концентрация в максимуме (в ат/см<sup>3</sup>),  $\Phi$  – доза (в ион/см<sup>2</sup>),  $R_p$  – средний проецированный пробег (его значение есть положение максимума по координате),  $\Delta R_p$  – страгглинг (дисперсия распределения). Концентрация имплантированных атомов в максимуме определяет максимальную концентрацию избыточного кремния, который участвует в образовании нановключений и обычно принимает значения более 1 ат.%. Для создания однородного (или близкого к нему) распределения используется многократная имплантация с подбором доз и энергий ионов (рис. 6б).

Последующий высокотемпературный отжиг (второй этап) приводит к выделению включений новой фазы – кремния.

Если рассматривать слой SiO<sub>2</sub> с избытком Si пересыщенным твердым раствором Si в SiO<sub>2</sub>, то процесс разделения фаз в этой системе может быть рассмотрен на основе классических представлений о фазовом переходе I рода, включающем зарождение, рост и созревание нановключений Si.

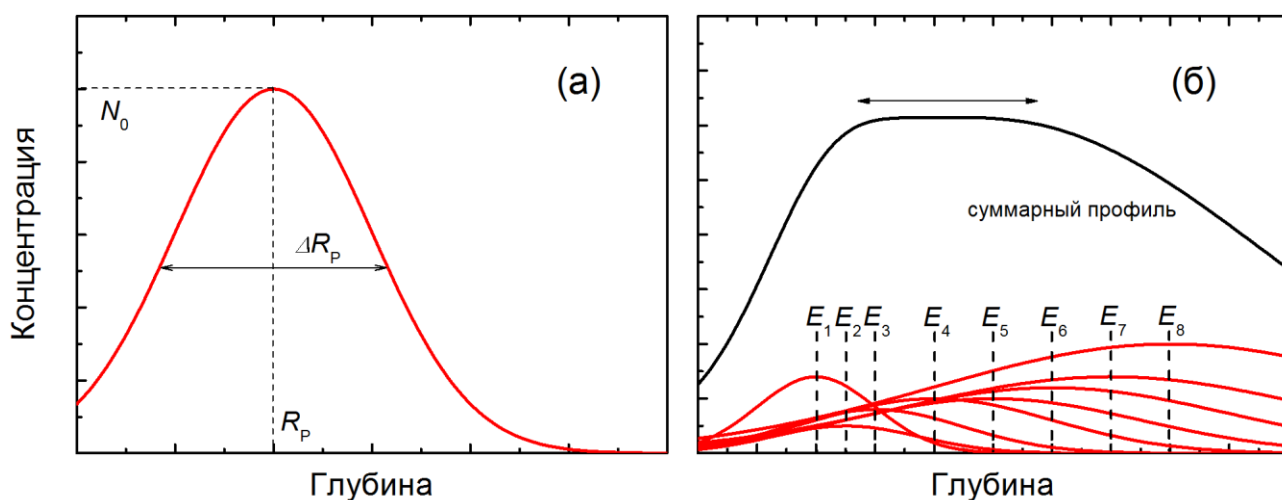


Рис. 6. Схематическое изображение профилей распределения при однократной (а) и многократной (б) имплантации ионов.

### ***Фазовый переход первого рода, стадии формирования нановключений***

Фазовыми переходами первого рода называются фазовые превращения, при которых термодинамические потенциалы меняются непрерывно, а их первые производные терпят разрыв. Энтропия системы меняется скачком, выделяется или поглощается теплота фазового перехода ( $q = T(s_2 - s_1)$ ). Для таких переходов характерно образование межфазных границ, велика роль поверхностной энергии.

В общем случае фазовый переход I рода включает стадии зародышеобразования (нуклеации), постнуклеационную стадию роста включений и стадию созревания (коалесценции). Первая удовлетворительная теория зарождения новой фазы была предложена Фольмером и Вебером (1926 г.), а затем обобщена Френкелем на основе статистической механики (1939). Более последовательная теория была разработана в рамках кинетического подхода в работах Беккера и Деринга (1935), Фаркаша (1927) и Зельдовича (1942). Рассмотрим упрощенное описание стадий нуклеации и роста зародышей новой фазы [8].

#### ***Зародышеобразование (нуклеация) и рост зародышей***

Движущей силой фазового перехода в метастабильном состоянии исходной фазы (пересыщенный раствор), соответствующем локальному минимуму свободной энергии, является гетерофазная флуктуация – спонтанное локальное отклонение плотности вещества или числа частиц новой фазы. Образование включения новой фазы связано (без учета поверхностной энергии) с уменьшением химического потенциала вещества (который по определению отвечает за изменение энергии при изменении числа частиц). Однако образование границы раздела фаз приводит к увеличению свободной энергии системы в той ее части, которая связана с поверхностным натяжением. Для случая сферического включения новой фазы полное изменение свободной энергии системы в результате его образования можно записать в следующем виде:

$$\Delta F = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3 \Delta \mu}{3\nu}, \quad (10)$$

где  $r$  – радиус включения,  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия,  $\nu$  – удельный объем новой фазы,  $\Delta \mu = \mu_{\text{исх. фазы}} - \mu_{\text{нов. фазы}}$  – разница химических потенциалов исходной и новой фаз.

При малых значениях радиуса основной вклад в изменение свободной энергии дает первый квадратичный по  $r$  член. Следовательно, образование центров нуклеации малого радиуса является термодинамически невыгодным процессом, так как выигрыш в химическом потенциале компенсируется положительным членом – поверхностной энергией. На рис. 7

показана зависимость изменения свободной энергии от радиуса. При  $\Delta\mu > 0$  она имеет максимум при некотором критическом значении радиуса  $r_k = \frac{2\sigma\nu}{\Delta\mu}$ . Таким образом, если при  $r < r_k$  увеличение размера зародыша новой фазы приводит к увеличению свободной энергии, то при  $r > r_k$  рост центра зародышеобразования становится термодинамически выгодным процессом.

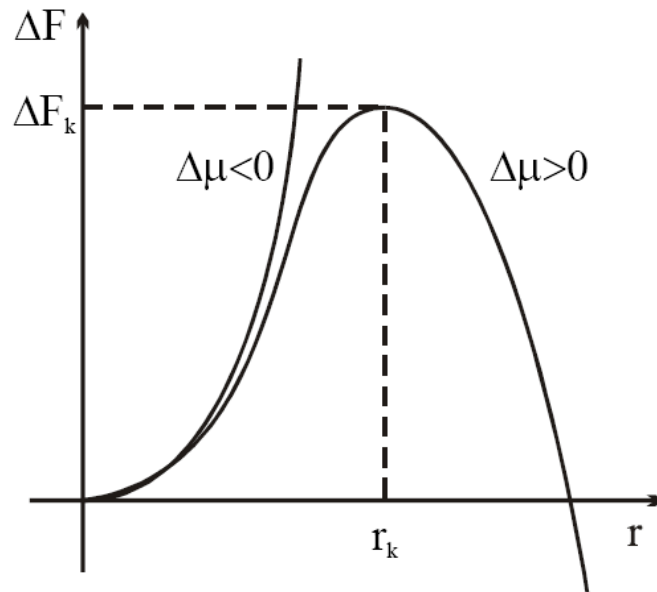


Рис. 7. Зависимости свободной энергии системы от радиуса образующегося включения новой фазы при разных знаках изменения химического потенциала.

Разность химических потенциалов можно выразить через макроскопические параметры, такие как температура и концентрация раствора  $C$ :

$$\Delta\mu = T \ln C - T \ln C_{0\infty} = T \ln \frac{C}{C_{0\infty}}, \quad (11)$$

где  $C_{0\infty}$  - концентрация насыщенного раствора, находящегося в равновесии с плоской поверхностью растворяемого вещества. В случае малого пересыщения

$$\Delta\mu \approx \frac{T(C - C_{0\infty})}{C_{0\infty}} = T\Delta\tilde{C}, \quad (12)$$

где  $\Delta\tilde{C}$  - относительное пересыщение, выражение для радиуса критического зародыша принимает следующий вид:

$$r_k = \frac{2\sigma\nu}{T\Delta\tilde{C}}. \quad (13)$$

Итак, в классической теории фазообразования предполагается, что надкритические зародыши образуются спонтанно вследствие флуктуации, причем скорость их образования растет со степенью пересыщения.



Рост образовавшихся надкритических зародышей новой фазы происходит за счет подвода вещества путем диффузии атомов из окружающего раствора. Диффузионный поток ( $I$ ) по направлению к зародышу определяется из решения уравнения диффузии и зависит от коэффициента диффузии ( $D = D_0 \exp\left[-\frac{E_d}{kT}\right]$ , где  $E_d$  – энергия активации диффузии,  $k$  – постоянная Больцмана), концентрации растворенных атомов и размера включения. Для малых частиц в первом приближении:

$$I = 4\pi D(r - r_k)(C - C_{0\infty}). \quad (14)$$

Скорость роста размера включения прямо пропорциональна потоку:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Iv}{4\pi r^2} = \frac{Dv}{r^2}(r - r_k)(C - C_{0\infty}). \quad (15)$$

### ***Созревание по Оствальду (коалесценция)***

Мы рассмотрели стадии зародышеобразования и диффузионно-стимулированного роста включений. Характерной особенностью этих стадий является малая масса образующейся новой фазы, что позволяет пренебречь влиянием процесса на пересыщение раствора. На самом деле при дальнейшем росте включений пересыщение начинает уменьшаться, и скорость зарождения существенно падает в силу ее резкой зависимости от пересыщения.

Наиболее важным последствием является рост размера  $r_k$  критического зародыша. При этом часть образовавшихся ранее частиц новой фазы, для которых  $r$  стал меньше  $r_k$  ( $r < r_k$ ) становятся неустойчивыми и растворяются, давая материал для роста крупных частиц ( $r > r_k$ ). Этот процесс получил название коалесценция (или созревание по Оствальду) и заключается в растворении частиц новой фазы с размером менее критического и ростом за счет этого более крупных частиц. Эффект определяется стремлением системы частиц к минимуму свободной энергии, в частности, к уменьшению площади поверхности соприкосновения фаз.

Основным теоретическим подходом, описывающим эту позднюю стадию созревания, является приближение «среднего поля» Лифшица-Слезова-Вагнера [9] (в простом случае предполагающее малое и равномерное пересыщение в пространстве между включениями новой фазы без учета непосредственного взаимодействия включений). Это означает, что включения растут «не видя» друг друга и «чувствуя» лишь среднее пересыщение (среднее поле). Опуская детали решения кинетических уравнений, приведем лишь некоторые результаты, полученные в предположении неограниченного объема системы. Средний

размер  $\bar{r}$  частиц возрастает, пересыщение  $\Delta\tilde{C}$  уменьшается по асимптотическому закону, а число включений ( $N$ ) падает со временем  $t$  (в асимптотике, то есть при  $t \rightarrow \infty$ ):

$$\bar{r} \sim t^{\frac{1}{3}}, \Delta\tilde{C} \sim t^{-\frac{1}{3}}, N \sim t^{-1}. \quad (16)$$

Существенным допущением теории Лифшица-Слезова является малость относительного пересыщения, которая, в частности, приводит к независимости распределения включений образующейся фазы по размеру от исходного пересыщения. Одним из недостатков этой теории является также то, что в ее рамках сложно связать все стадии процесса эволюции системы.

### ***Гетерогенное зародышеобразование***

Остановимся еще на одной особенности процесса зарождения. Все, что было изложено выше, относится к так называемому гомогенному зарождению, то есть предполагается, что образование центра зарождения происходит равновероятно во всех частях системы. На практике же важную роль играют процессы гетерогенного зарождения. В этом случае при определенных условиях возможно дополнительное уменьшение свободной энергии образования критического зародыша. Такое уменьшение возможно тогда, когда образование зародыша связано с исчезновением части поверхности гомогенного зародыша и формированием новой поверхности, так что в целом поверхностная энергия становится меньше, чем в случае гомогенного зарождения. Роль центров гетерогенного зародышеобразования, которая состоит в ускорении формирования включений новой фазы, могут играть собственные точечные дефекты в матрице, атомы примесей или примесные комплексы.

### ***Влияние основных параметров синтеза (дозы имплантации, времени отжига, температуры отжига)***

Рассмотрим теперь проявление стадий зарождения и роста, а также их специфику непосредственно на примере ионно-лучевого синтеза нановключений Si в аморфной матрице SiO<sub>2</sub>. Основными параметрами ионно-лучевого синтеза являются доза имплантации Si, время отжига и температура отжига.

Доза имплантации определяет пересыщение твердого раствора SiO<sub>2</sub>:Si. Эффективное формирование включений Si при температурах отжига 900-1200 °C возможно при степени пересыщения или концентрации избыточного Si > 1 ат.%. Температура отжига влияет на одну из самых важных характеристик зарождения и роста включений – коэффициент диффузии атомов Si, который достаточно мал (отсюда такие высокие температуры отжига):

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_d}{kT}\right] \approx 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с (при 1100 °С)}. \quad (17)$$

(Согласно некоторым работам [10,11], определяющим фактором при зарождении и росте нановключений Si является диффузия не кремния, а кислорода, которая быстрее, чем диффузия Si в SiO<sub>2</sub>. Однако, это фактически не влияет на описанные процессы, так как уход кислорода из локальной области SiO<sub>x</sub> эквивалентен ее обогащению кремнием). Кроме того, температура отжига определяет конечное структурное состояние включения Si, о чем будет сказано позднее.

На рис. 8 представлены зависимости среднего размера НК Si от времени отжига для разных пересыщений [12]. Стадии зародышеобразования и роста завершаются в первые минуты высокотемпературного отжига и сменяются стадией созревания по Оствальду, в силу малости коэффициента диффузии. Как и предсказывает теория коалесценции, средний размер НК слабо зависит от дозы (исходного пересыщения) на первом участке дозовой зависимости, однако резко возрастает при увеличении концентрации избыточного кремния выше 10 ат. % (при 1100 °С).

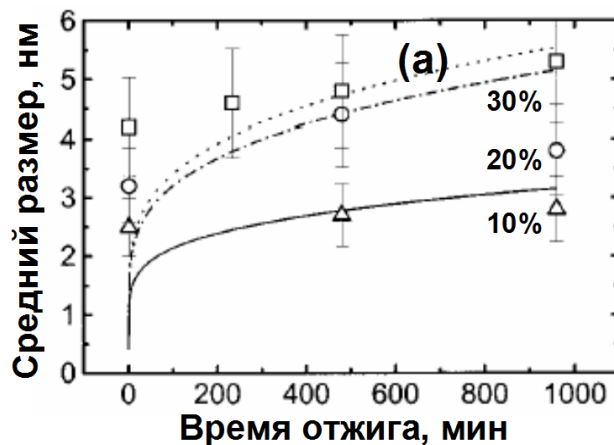


Рис. 8. Зависимость среднего размера НК Si от времени отжига при различных пересыщениях [12].

Схематически зависимость морфологии массива нановключений Si от дозы Si можно изобразить следующим образом (рис. 9) [13]. На первом участке дозовой зависимости увеличение концентрации Si в силу высокой скорости зародышеобразования приводит к увеличению числа включений (рис. 9), а медленное асимптотическое созревание по Оствальду почти не сказывается на их среднем размере. На втором участке дозовой зависимости, когда расстояние между включениями становится сравнимым с длиной диффузии, а именно, происходит перекрытие градиентов концентраций вблизи растущих включений, начинается прямой переток атомов между соседними включениями, что приводит к ускорению процесса коалесценции — растворению включений малого размера, росту более крупных и наблюдаемому увеличению среднего размера.

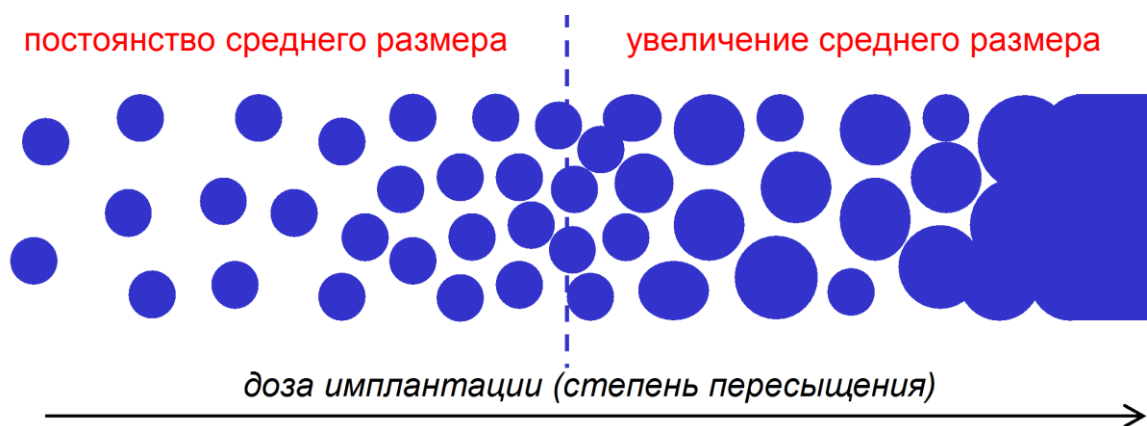


Рис. 9. Зависимость морфологии нановключений Si от дозы Si.

Специфика исходного нестехиометричного оксида кремния или субоксида  $\text{SiO}_x$  ( $x = 0 \div 2$ ) заключается в том, что, согласно одной модели, он имеет однородную структуру, где атомы кремния и кислорода распределены случайно и равномерно (что и предполагалось нами при обсуждении распада твердого раствора  $\text{SiO}_2:\text{Si}$ ), а в соответствии с другой моделью – это сильно неоднородная система, содержащая фракции элементарного кремния и  $\text{SiO}_2$ . Так, например, при достаточно малых значениях  $x$  даже в отсутствие термического отжига в  $\text{SiO}_x$  присутствуют кластеры аморфного кремния, поэтому не совсем корректно применять к этому случаю модели гомогенного зародышеобразования и роста.

С другой стороны можно также рассматривать  $\text{SiO}_x$  как оксид  $\text{SiO}_2$  с большим количеством кислородных вакансий или их комплексов. В простом случае аморфную модификацию  $\text{SiO}_2$  (например, термический окисел кремния, плавленый кварц) можно представить как набор связанных между собой тетраэдров, в вершинах которых находятся двухвалентные атомы кислорода, а в центре – четырехвалентные атомы кремния. Такая аморфная структура не имеет дальнего порядка, поскольку эти тетраэдры случайно ориентированы друг относительно друга. Один из вариантов кислородной вакансии – это парный дефект Si-Si, образующийся при замыкании оборванных около вакансий связей атомов Si, непосредственно примыкающих к вакансии кислорода (рис. 10) [14]. Связь Si-Si является предшественником (“прекурсором”) более сложного включения Si и при отжиге выступает в качестве зародыша фазы Si (фактически это разновидность гетерогенного зарождения).

Именно температура отжига определяет *конечное структурное состояние* включений Si. В отсутствие отжига в имплантированном слое присутствует большое количество связей Si-Si, которые при повышении температуры объединяются в цепочки, кольца из атомов Si, ветвящиеся фракталлоподобные образования [15]. Такие включения называются «нефазовыми», поскольку отсутствует ярко выраженная граница раздела фаз. Компактные фазовые включения – кластеры аморфного Si формируются при температурах более 600 °C и

кристаллизуются при температурах выше 1000 °С. Температура кристаллизации наноразмерных включений Si существенно выше температуры кристаллизации объемного кремния, что связано с действием поверхности включения в силу малости отношения радиуса к площади поверхности и меньшим значением поверхностного натяжения  $\sigma$  для аморфного включения. При фиксированной температуре отжига разные состояния кремния в SiO<sub>2</sub> могут существовать совместно, но можно выделить характерные температуры, при которых эти состояния доминируют (рис. 10).

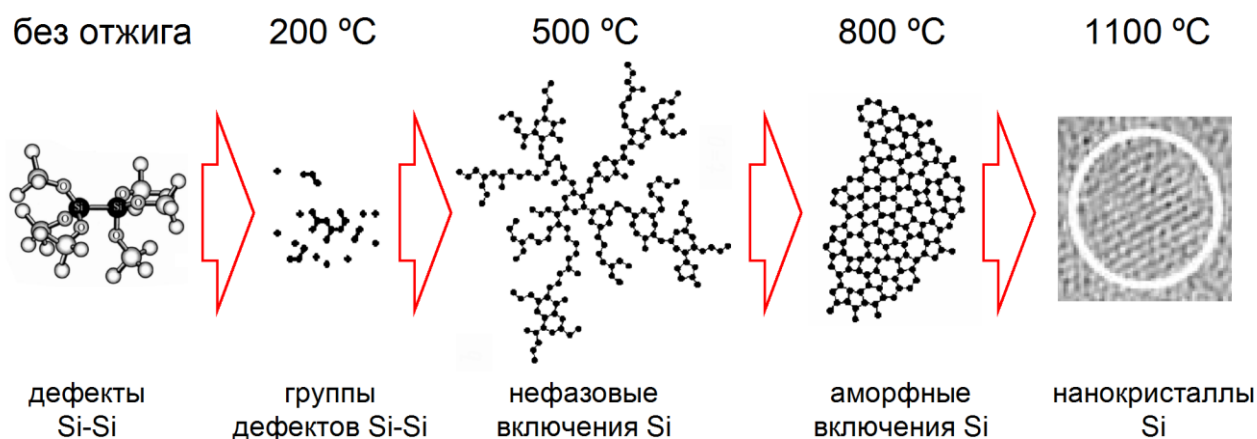


Рис. 10. Различные состояния включений Si, образующиеся в SiO<sub>2</sub>, в зависимости от температуры отжига [14,15].

Отметим, что представленные рассуждения не противоречат описанным выше моделям фазообразования, а имеют отношение лишь к более детальным особенностям формирования нановключений Si в SiO<sub>2</sub>.

### ***Морфология и структура оптимального массива нановключений Si в SiO<sub>2</sub>***

Оптимальными параметрами ионно-лучевого синтеза нанокристаллов Si в SiO<sub>2</sub> являются следующие:

- температура отжига – 1100 °С, достаточная как для диффузионно-стимулированного роста, так и кристаллизации включений Si;
- время отжига более 2 часов, необходимое для почти полного завершения распада твердого раствора и отжига дефектов как в объеме, так и на поверхности НК;
- концентрация внедренного Si ~ 10 ат.%, чему при энергии ионов 150 кэВ соответствует доза 10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> (эта концентрация обеспечивает максимальную плотность диффузионно не взаимодействующих НК).

При данных режимах на глубине среднепроецированного пробега ионов формируется стабильный массив НК Si сферической формы со средним размером  $\bar{r}=3.5$  нм и поверхностной плотностью порядка 10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup> (рис. 11). Распределение НК по размеру подчиняется логнормальному закону (рис. 11) [16]:

$$f(r) = \frac{1}{r\sigma_r\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(\ln\frac{r}{\bar{r}}\right)^2}{2\sigma_r^2}\right]. \quad (18)$$

Здесь  $\sigma_r$  – среднеквадратичный разброс величины  $\ln(r/\bar{r})$ . Обратим внимание на то, что данная форма распределения в линейном по  $r$  масштабе асимметрична и характеризуется хвостом со стороны размеров, превышающих средний.

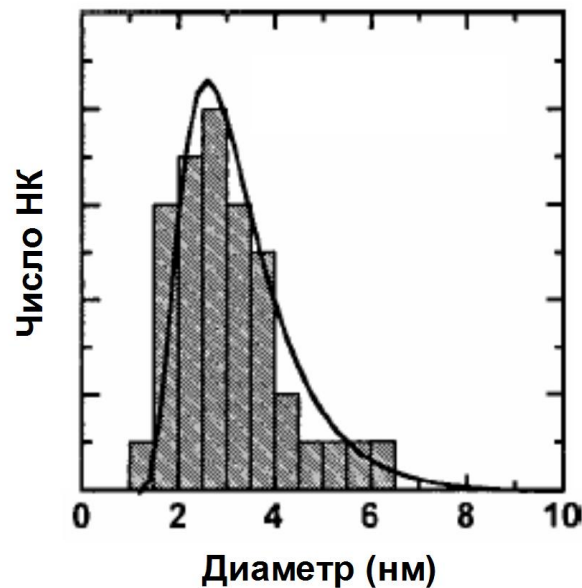


Рис. 11. Распределение НК Si по размеру [16].

Ориентация НК Si, образующихся в аморфной матрице  $\text{SiO}_2$ , случайна. Кристаллическая структура НК совпадает с таковой для массивного кремния. Возможно наличие переходного слоя нестехиометричного состава  $\text{SiO}_x$  между НК Si и матрицей  $\text{SiO}_2$ . На границе раздела (интерфейсе) могут содержаться дефекты, такие как  $P_b$ -центры и двойные связи  $\text{Si}=\text{O}$  (рис. 12).  $P_b$ -центр – это типичная оборванная связь на границе раздела с  $\text{SiO}_2$ , а двойные связи  $\text{Si}=\text{O}$  возникают при разрыве связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Эти дефекты могут играть важную роль в проявлении оптических свойств НК Si.

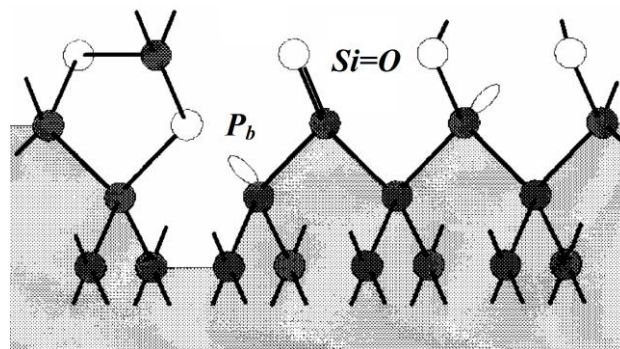


Рис. 12. Типичные дефекты на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> [17].

### ***Влияние состава и структуры диэлектрической матрицы на процесс формирования нановключений***

Состав и структура диэлектрической матрицы оказывают существенное влияние на процесс формирования и свойства нановключений Si. Так, при использовании вместо SiO<sub>2</sub> оксида смешанного состава SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>, наряду с рассмотренными нами диффузионно-контролируемыми процессами, большую роль играют так называемые реакционно-стимулированные процессы. Внедренный избыточный кремний в этом случае выступает в качестве активатора термодинамически выгодной реакции изовалентного замещения атомов германия в сетке оксида на атомы кремния (восстановление Ge):  $\text{GeO}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Ge (nc)}$  [18]. Таким образом, при отжиге может обеспечиваться формирование НК Ge или сплавных НК SiGe.

Процесс роста нановключений Si в исходно кристаллической матрице Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит параллельно с рекристаллизацией ионно-аморфизованного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18]. При этом, в отличие от случая аморфной матрицы SiO<sub>2</sub>, происходит преимущественная ориентация НК выделяющейся фазы относительно кристаллической матрицы. Кроме того, существенное различие термических коэффициентов расширения фаз приводит к большим механическим напряжениям на границах раздела НК / матрица и большой концентрации дефектов.

## Некоторые свойства кремниевых наноструктур – люминесценция и электронный транспорт

### *Механизмы люминесценции в реальной системе $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$*

Термин люминесценция происходит от латинского слова *lumen* – свет и суффикса – *escent*. Люминесценция определяется как излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний. Первая часть определения отделяет люминесценцию от теплового равновесного излучения, которое в видимой области спектра заметно только при температуре тела в несколько сотен или тысяч градусов (в соответствии с законом Планка). Люминесценция поэтому часто называется холодным свечением. Вторая часть определения (признак длительности) была введена С.И. Вавиловым, чтобы отделить люминесценцию от различных видов рассеяния, отражения света и т.д.

Люминесценцию можно классифицировать по типу возбуждения (например, фото- и электролюминесценция), механизму преобразования энергии, временным характеристикам свечения. Элементарный акт люминесценции включает три процесса (за исключением резонансной люминесценции): возбуждение на высокоэнергетическое состояние, безызлучательный переход на более низкоэнергетический уровень и излучательный переход (с испусканием фотона) в основное состояние, то есть всегда есть так называемый сдвиг Стокса между частотами поглощаемого и излучаемого света.

Простейший механизм ФЛ в КТ Si заключается в возбуждении электрона с занятых дискретных уровней валентной зоны на один из уровней зоны проводимости, его термализации (безызлучательный переход в основное состояние зоны проводимости с передачей энергии фононам) и последующей рекомбинации с дыркой, находящейся в основном состоянии валентной зоны (рис. 13а). В результате рекомбинации выделяется квант света с соответствующей энергией. Однако электрон может вернуться в основное состояние, используя также и безызлучательный канал. В последнем случае энергия перехода расходуется на нагрев системы, на низкочастотное излучение и т.д.

Эти два механизма релаксации (излучательный и безызлучательный) являются конкурирующими, и интенсивность фотолюминесценции напрямую зависит от их эффективности. При этом, существенным оказывается то, каким образом происходит возбуждение носителей в зону проводимости: импульсное или непрерывное возбуждение.



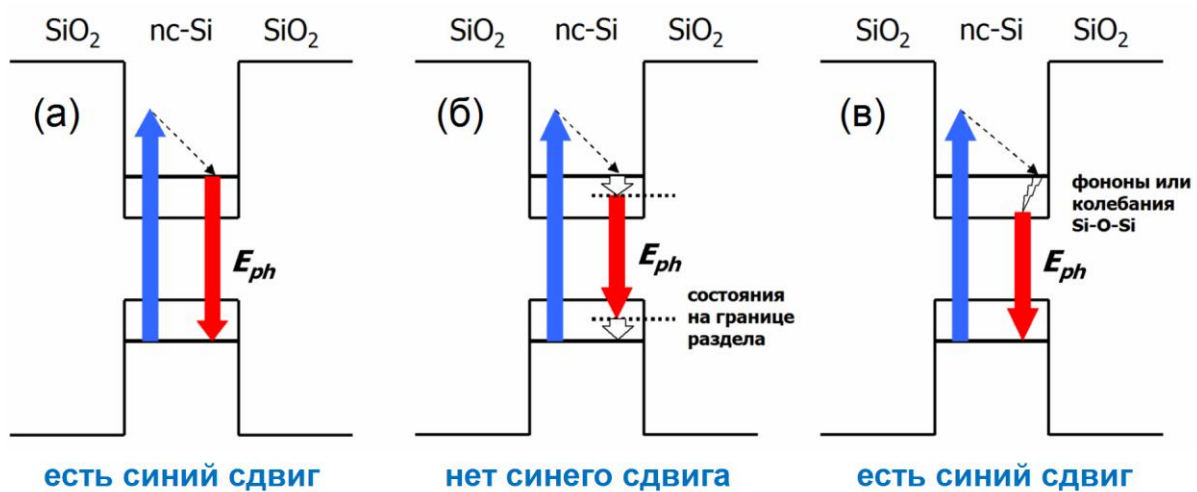


Рис. 13. Схематическое представление возможных механизмов ФЛ в системе  $\text{SiO}_2\text{:nc-Si}$ .

Рассмотрим сначала индуцированное излучение, полученное с помощью импульсного лазера. Пусть в начальный момент после импульса накачки в системе есть  $N$  кристаллитов радиуса  $R$ , которые возбуждены и потенциально могут испустить фотон с энергией кванта  $\hbar\omega(R)$ , равной ширине оптической щели КТ. Число возбужденных кристаллитов  $N \equiv N(t=0, R) = N(0, R)$  определяется сечением поглощения возбуждающего фотона, длительностью импульса накачки и т.д., но, в любом случае, оно не совпадает с общим числом КТ в массиве. Как уже говорилось, кроме излучательных переходов возможны также и безызлучательные с такой же энергией перехода  $\hbar\omega(R)$ , которая теперь уже не будет, конечно, энергией фотона. Поэтому изменение числа возбужденных КТ радиуса  $R$  будет описываться уравнением

$$\frac{dN(t, R)}{dt} = -\frac{N(t, R)}{\tau_R} - \frac{N(t, R)}{\tau_{NR}}, \quad (19)$$

где символы  $\tau_R$  и  $\tau_{NR}$  обозначают времена излучательной и безызлучательной рекомбинации, соответственно. Решение уравнения (19) записывается в виде:

$$N(t, R) = N(0, R) \exp(-t/\tau_{PL}). \quad (20)$$

Здесь введено время фотолюминесценции  $\tau_{PL}$  посредством соотношения  $\tau_{PL}^{-1}(R) = \tau_R^{-1}(R) + \tau_{NR}^{-1}(R)$ . Очевидно, что интенсивность излучения на частоте  $\omega(R)$  можно рассчитать по формуле:

$$I(t, R) = \hbar\omega(R) \left| \frac{dN(t, R)}{dt} \right|_{\text{RAD}} = \hbar\omega(R) \frac{dN(t, R)}{\tau_R} = \hbar\omega(R) \tau_R^{-1} N(0, R) \exp(-t/\tau_{PL}), \quad (21)$$

где подстрочный индекс “RAD” обозначает, что в производной следует учитывать только ту часть, которая описывает излучательные переходы.

Из выражения (21) следует, что интенсивность в начальный момент после импульса накачки максимальна и определяется формулой (как правило, именно эта величина и измеряется в экспериментах с импульсным возбуждением)  $I(0, R) = \hbar\omega(R)\tau_R^{-1}N(0, R)$ . Видно, что  $I(0, R)$  не зависит от скорости безызлучательной рекомбинации. Тем не менее, уменьшение интенсивности со временем определяется полным временем фотолюминесценции  $\tau_{PL}$ . Если посчитать интегральную интенсивность излучения, т.е. полную излученную за все время энергию, то можно получить следующее выражение:

$$E(R) = \int_0^{\infty} I(t, R) dt = \hbar\omega(R)N(0, R)\tau_R^{-1}(R)/\tau_{PL}^{-1}(R). \quad (22)$$

Видно, что  $E(R)$  определяется относительным вкладом излучательной рекомбинации в межзонный переход. Отношение  $\tau_R^{-1}/\tau_{PL}^{-1}$  часто принято называть квантовым выходом люминесценции. Таким образом, полная излученная энергия зависит от скоростей, как излучательного, так и безызлучательного переходов, в отличие от максимальной интенсивности  $I(0, R)$ .

Теперь рассмотрим случай непрерывного возбуждения, который в эксперименте реализуется с помощью лазерной накачки постоянной мощности. Для этого запишем уравнение заселенности для нижнего состояния в зоне проводимости:

$$\frac{dw}{dt} = -\frac{w}{\tau_{PL}} + \tau_0^{-1}, \quad (23)$$

где  $w$  – вероятность заселения уровня, приходное слагаемое  $\tau_0^{-1}$  обусловлено переходами электронов с верхних уровней, попавших туда за счет накачки. В установившемся (стационарном) режиме  $dw/dt = 0$ , откуда  $w = \tau_{PL}/\tau_0$ . В итоге, для интенсивности фотолюминесценции получаем

$$I_{PL} = \hbar\omega N(0, R) \left| \frac{dw}{dt} \right|_{RAD} = \hbar\omega N(0, R) \frac{w}{\tau_R} = \frac{\hbar\omega N(0, R)}{\tau_0} \frac{\tau_R^{-1}}{\tau_{PL}^{-1}}. \quad (24)$$

Как видим, в режиме непрерывного возбуждения интенсивность определяется вероятностью того, что переход пойдет по излучательному каналу (квантовый выход). Стоит отметить, что формула (24) справедлива и в случае переменной мощности лазера накачки. В этом случае под  $I_{PL}$  понимают среднюю энергию излучения за период.

Существует множество теоретических работ, в которых описывается энергетический спектр реальной кремниевой КТ, погруженной в матрицу  $\text{SiO}_2$ , и вероятность излучательной рекомбинации. В таких расчетах необходимо учитывать различные детали, такие, например, как конечность высоты потенциальных барьеров (в отличие от бесконечно глубокой

потенциальной ямы), скачок эффективной массы на границе раздела, энергии электростатического взаимодействия электрона и дырки и т.д. Сложно привести общую количественную закономерность, точно описывающую зависимость оптической щели НК Si от их размера. Учитывая разнообразие экспериментальных подходов, применяемых для формирования НК Si, можно лишь качественно говорить о «синем» сдвиге пика ФЛ с уменьшением размера – необходимом атрибуте указанного механизма люминесценции, связанного с переходами между уровнями размерного квантования. Для оценки энергии испускаемого фотона ( $E_{ph}$ ) в зависимости от размера НК можно воспользоваться следующим, часто используемым выражением [19]:

$$E_{ph} = \frac{3.73}{d^{1.39}} + E_g, \quad (25)$$

Видно, что энергия перехода больше  $E_g$  и увеличивается с уменьшением размера (рис. 14б) (так называемый «синий сдвиг»).

Типичный спектр ФЛ структуры SiO<sub>2</sub>:nc-Si в диапазоне 650-950 нм приведен на рис. 14а. Это достаточно широкий пик, интегральная интенсивность которого пропорциональна числу светоизлучающих НК Si, а ширина определяется распределением НК по размеру (максимальное число НК имеет средний размер, соответствующий положению максимума пика). По полуширине пика ( $\Delta E_{ph}$  или  $\Delta \lambda_{ph}$ ), пользуясь формулой (25) также можно оценить разброс НК по размеру ( $\Delta d$ ) и однородность массива КТ.

В экспериментах часто наблюдается практически независимость положения пика ФЛ от размера НК. Отсутствие «синего» сдвига ФЛ может быть связано с излучательными переходами через энергетические состояния дефектного происхождения (рис. 13б). Наличие таких состояний, обусловлено дефектами типа двойных связей Si=O на границе раздела НК с матрицей SiO<sub>2</sub> [20]. Их участие в процессе люминесценции теоретически обосновано для размеров НК менее 2 нм (для малых размеров НК характерна высокая дефектность границы раздела и большая квантово-размерная оптическая щель, обеспечивающая захват возбужденных электронно-дырочных пар на нижележащие дефектные состояния).

Как мы уже видели, квантовое ограничение обеспечивает высокую вероятность прямых межзонных переходов в КТ Si. Однако в чистом виде эти переходы могут быть реализованы лишь в КТ малого размера (с диаметром менее 2 нм). При больших размерах, в силу сохраняющейся непрямозонности кремния, излучательная рекомбинация между основными состояниями в КТ Si облегчается фононами, но энергия излучаемого фотона по-прежнему зависит от размера НК. При формировании НК Si в матрице SiO<sub>2</sub> большую роль играют локальные колебания на границе раздела [21,22]. Возбужденные в КТ электронно-дырочные пары активно взаимодействуют с сильно полярными связями Si-O-Si. Именно этот

процесс (рис. 13в) – излучательная рекомбинация между уровнями размерного квантования с участием фононов или локальных колебаний – рассматривается как основной механизм «красной» ФЛ НК Si, ионно-синтезированных в качественных термических пленках SiO<sub>2</sub> [23].

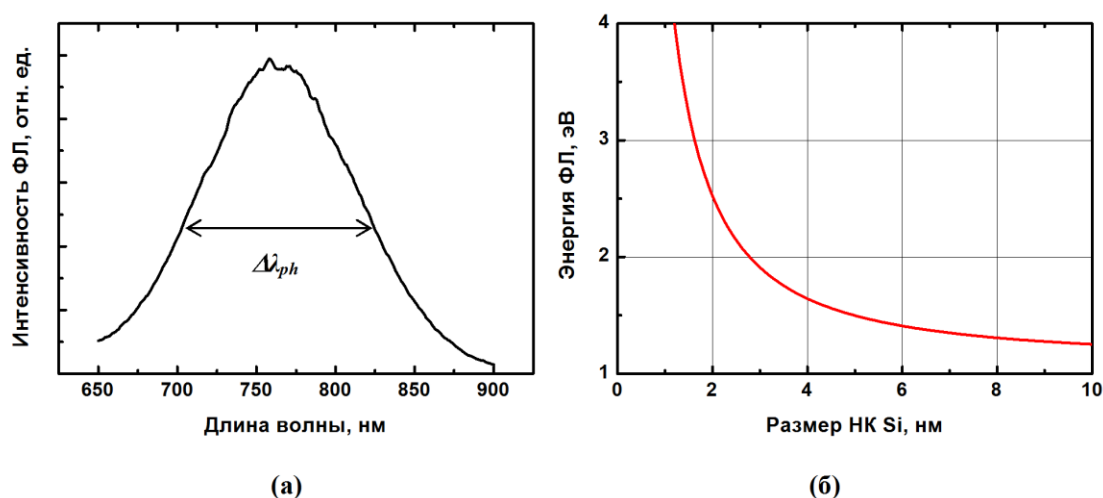


Рис. 14. Типичный спектр фотолюминесценции НК Si в SiO<sub>2</sub> (а) и зависимость энергии ФЛ от размера НК (б).

### ***Влияние режимов ионно-лучевого синтеза на характеристики люминесценции***

Основные параметры спектра ФЛ – положение максимума и интенсивность ФЛ – зависят от режимов ионно-лучевого синтеза, определяющих в первую очередь морфологию и качество границы раздела НК с матрицей.

В зависимости от времени отжига на начальном этапе интенсивность ФЛ растет без существенного изменения длины волны, а затем выходит на насыщение, что связано с кислородной пассивацией безызлучательных дефектов типа  $P_b$ -центров на границе раздела [12] (рис. 15а).

На первом участке дозовой зависимости интенсивность ФЛ возрастает за счет увеличения концентрации НК без существенного сдвига пика (рис. 15б), а в режиме усиленной коалесценции рост размеров НК приводит к красному сдвигу излучения и ослаблению интенсивности, что обусловлено уменьшением вероятности излучательной рекомбинации.

При разных температурах отжига сохраняется немонотонный характер изменения интенсивности ФЛ в зависимости от дозы (концентрации) Si, но оптимальная доза сдвигается в сторону меньших значений с ростом температуры [13] (рис. 15в).

Если абстрагироваться от конкретных режимов синтеза, а рассматривать только зависимость энергии излучения от размера НК Si, то она имеет следующий вид (рис. 15г). Как и предсказывают модели, основанные на межзонной рекомбинации между уровнями размерного квантования, энергия излучения претерпевает синий сдвиг с уменьшением

размера (диаметра) до 2-2.5 нм. Однако имеет место постоянный сдвиг по энергии вниз, называемый сдвигом Стокса, равный 0.26 эВ, от энергии края поглощения НК Si, обусловленный вкладом локальных колебания O-Si-O с энергией 0.13 эВ [12]. При размерах менее 2-2.5 нм положение пика ФЛ уже не зависит от размера в силу захвата носителей и их рекомбинации на поверхностных состояниях.

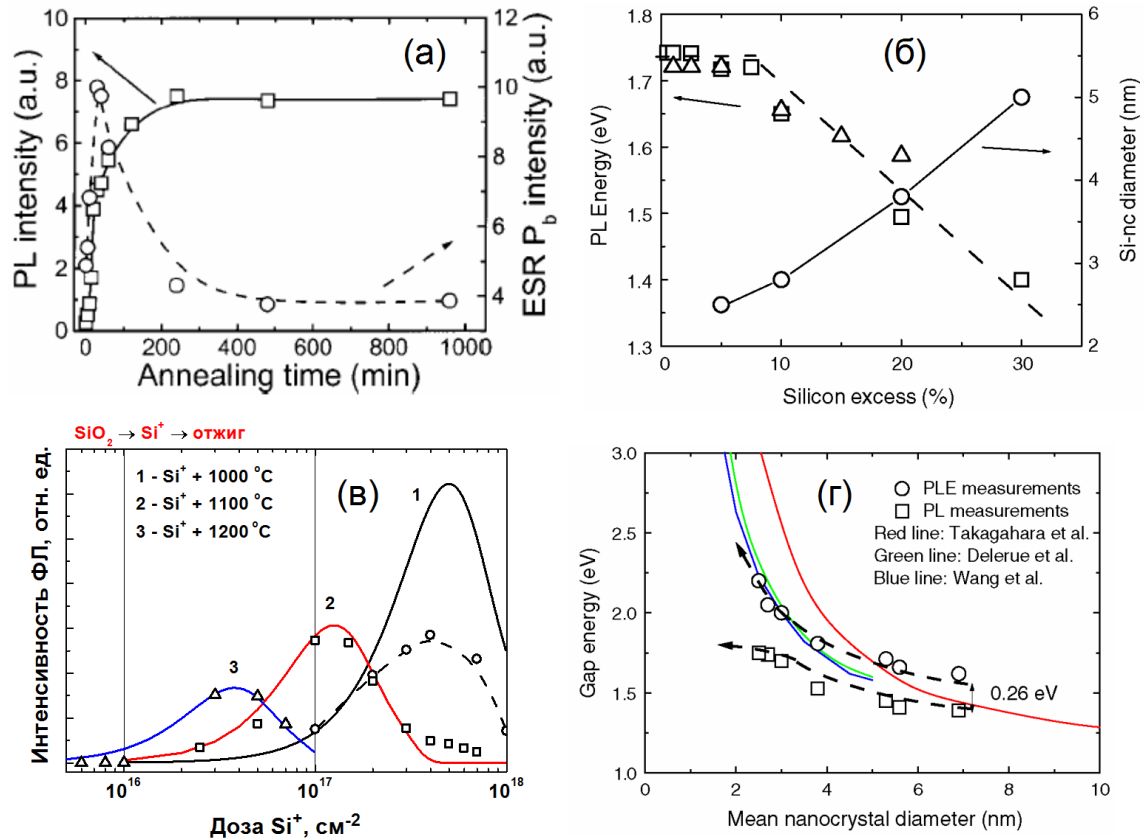


Рис. 15. Зависимости параметров ФЛ от времени отжига при 1100 °C (а), концентрации Si при 1100 °C (б), дозы Si при разных температурах отжига (в) и среднего размера НК (г) [12,13,23].

### ***Протекание тока через КТ Si в SiO<sub>2</sub>, модели электронного транспорта***

Практически важно изучение и понимание процесса протекания тока через систему КТ Si, встроенных в диэлектрическую матрицу, поскольку именно он отвечает за процессы возбуждения электролюминесценции и хранения информации.

Основной механизм протекания тока через систему с потенциальными барьерами – это туннелирование – квантовый эффект, характеризующийся конечной вероятностью преодоления частицей барьера, даже если кинетическая энергия меньше потенциальной. Туннелирование через барьер треугольной формы описывается формулой Фаулера-Нордгейма [24,25]:

$$J = \frac{BF^2}{\phi} \exp\left[-\frac{\lambda\phi^{3/2}}{F}\right], \quad (26)$$

где  $J$  – плотность туннельного тока,  $B$  и  $\lambda$  – константы,  $F$  – напряженность электрического поля,  $\varphi$  – высота барьера.

Сущность КТ как изолированного контейнера электронов и квантово-размерного объекта вносит свои особенности в процесс электронного транспорта. В общем случае возможно проявление двух эффектов – кулоновской блокады туннелирования и резонансного туннелирования [26]. Рассмотрим вкратце два этих эффекта на примере простейшего МОП-диода, в котором тонкий слой диэлектрика  $\text{SiO}_2$  содержит массив ионно-синтезированных КТ Si (рис. 16а). Основной особенностью, вносимой нановключениями Si, является наличие всплесков или ярко выраженных ступенек на вольтамперной характеристике такого диода (рис. 16б).

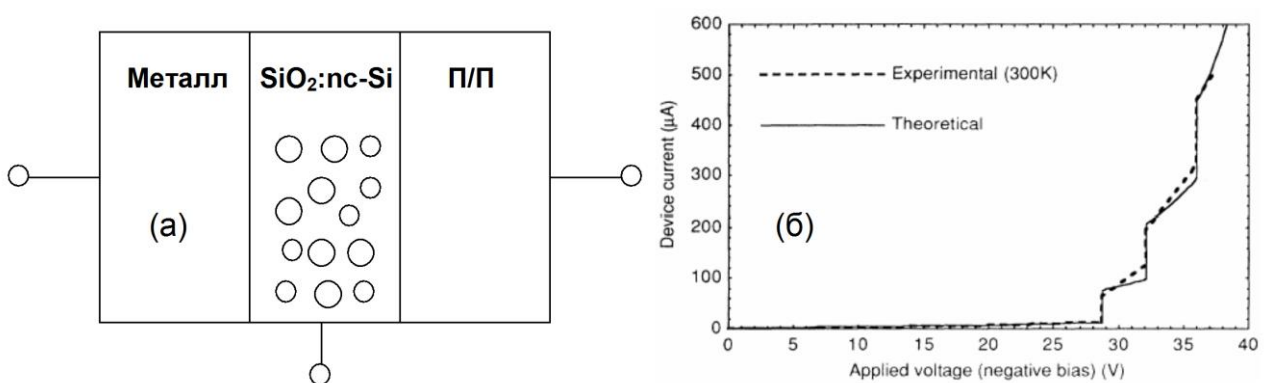


Рис. 16. Схематическое изображение МОП-диода (а) и его типичная вольтамперная характеристика (б) [27].

### ***Кулоновская блокада туннелирования***

Кулоновская блокада – блокирование прохождения электронов через КТ, встроенную в диэлектрик между двумя туннельными контактами, обусловленное кулоновским потенциальным барьером для электрона в контакте; барьер создан электроном, уже попавшим в точку. Этот барьер определяется кулоновской энергией заряженной КТ:

$$E_C \sim e^2/\epsilon R, \quad (27)$$

где  $\epsilon$  – статическая диэлектрическая постоянная кремния.

Для преодоления барьера необходимо приложить дополнительное напряжение, что и приводит к появлению ступенек на вольтамперной характеристике. Явление проявляется тогда, когда кулоновская энергия КТ заметно больше чем тепловая энергия и расстояние между уровнями КТ.

### ***Резонансное туннелирование***

В МОП-диоде мы имеем КТ, расположенную между двумя потенциальными барьерами. Явление резонансного туннелирования заключается в возрастании туннельной прозрачности туннелирования через двойной барьер в том случае, когда энергия электрона в

одном из контактов контакте становится равной энергии дискретного уровня в КТ, при условии, что энергия электрона во втором контакте ниже, чем в первом [27] (рис. 17). Управлять резонансом можно, либо меняя изгиб зон, либо путем введения третьего контакта (затвора) и изменения положения уровней в КТ.

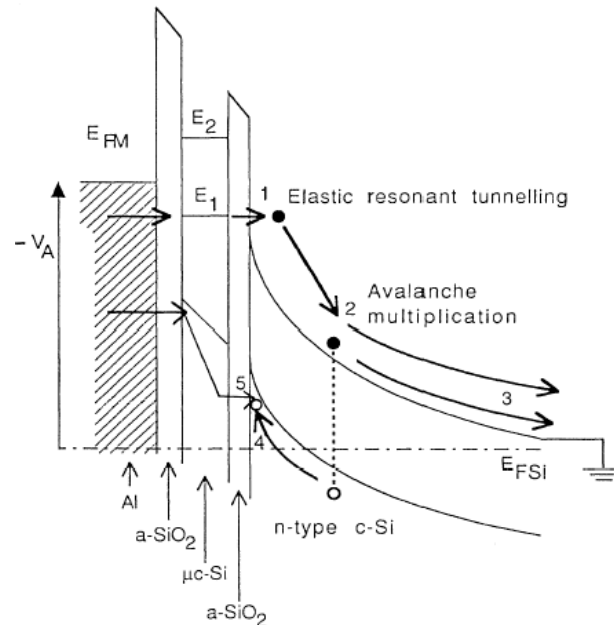


Рис. 17. Схема резонансного туннелирования через КТ Si [27].

Совместное проявление эффектов резонансного туннелирования и кулоновской блокады – достаточно сложное физическое явление, зависящее от множества факторов, таких как величина прикладываемого напряжения, высоты барьеров, соотношение кулоновской энергии и энергии размерного квантования, особенности электронного спектра материалов контактных областей и КТ. Детальное описание выходит за рамки этого курса.

## Применение кремниевых наноструктур

Наиболее простое применение структур  $\text{SiO}_2\text{:nc-Si}$  основано на явлениях люминесценции и особенностях протекания / захвата носителей тока. Возможные приборные структуры и элементы микросхем – светодиоды, лазеры, активные волноводы, элементы энергонезависимой памяти [4].

### *Электролюминесценция, светодиоды*

Электролюминесценция (ЭЛ) – люминесценция, возбуждаемая электрическим полем.

На явлении ЭЛ основана работа светоизлучающего диода (светодиода) – полупроводникового прибора, преобразующего электрическую энергию в энергию оптического излучения.

Рассмотрим пример МОП-светодиода, в котором диэлектрический слой  $\text{SiO}_2$  содержит ионно-синтезированные НК Si (рис. 18) [28]. Стандартная процедура его изготовления включает в себя ионную имплантацию Si в термическую пленку  $\text{SiO}_2$  на высокопроводящей подложке Si, удаление верхнего слоя оксида, высокотемпературный отжиг для формирования НК Si, нанесение верхнего контакта. В качестве верхнего контакта можно использовать полупрозрачную пленку металла (алюминия, золота, серебра) или пленку ИТО (indium tin oxide – проводящий и прозрачный в видимом диапазоне материал).

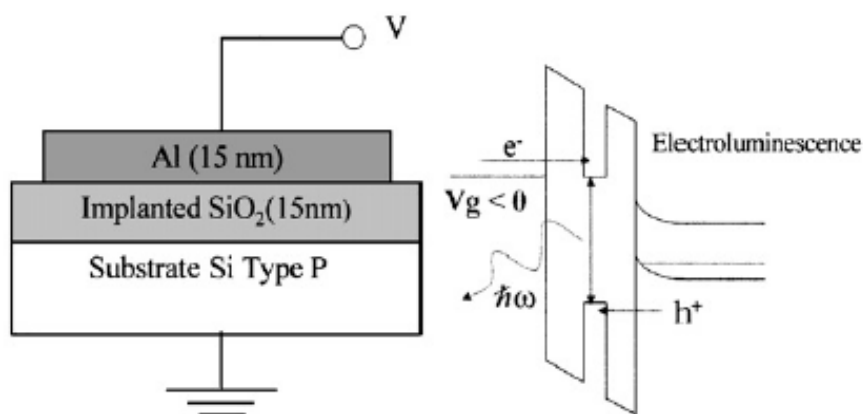


Рис. 18. Схематическое изображение МОП-диода и зонная диаграмма в режиме совместной инжекции электронов и дырок [28].

В зависимости от режима возбуждения (величины прикладываемого электрического поля) разделяют инжекционную [23,29] и предпробойную [30,31] ЭЛ. Первая возникает при рекомбинации в КТ электронов и дырок, инжектированных совместно из верхнего контакта и из подложки, соответственно (рис. 18б). Предпробойный режим (или режим ударной ионизации в условиях лавинного пробоя) наблюдается в сильных электрических полях, когда ускоренные полем электроны (так называемые «горячие» электроны, энергия которых



настолько велика, что они не успевают термализоваться при рассеянии на колебаниях решетки) ионизуют атомы, создавая высокую концентрацию электронно-дырочных пар. Второй (предпробойный) режим может привести к разогреву решетки и деградации свойств диодной структуры.

В силу большого удельного сопротивления  $\text{SiO}_2$  необходимы малые толщины ( $\sim 10$  нм) оксидного слоя и, соответственно, малые энергии имплантации  $\text{Si}^+$  (единицы кэВ). К проблемам подобных кремниевых светодиодов можно отнести высокие рабочие напряжения (десятки вольт) и низкую эффективность люминесценции.

### ***Лазерное излучение. Оптическое усиление. Волноводы и резонаторы***

Излучение светодиода представляет собой суперпозицию электромагнитных волн, излучаемых большим числом НК Si спонтанно и независимо друг от друга. Оно является хаотическим, многочастотным и не имеет строгой направленности. В то же время для использования наноструктур в качестве источников света в дисплеях и оптических межсоединениях необходимы узкий спектр излучения и высокие частоты модуляции (малое время жизни излучения) [32], характерные для лазерного излучения.

В лазере реализуется когерентное электромагнитное излучение, возникающее при вынужденных переходах (согласованное по времени, частоте, направлению и поляризации).

В общем случае работа лазера основана на трех компонентах [2] (рис. 19):

- Активная среда, в которой происходит генерация и усиление света путем вынужденного излучения фотонов;
- Оптический резонатор, обеспечивающий оптическую обратную связь и вынужденное излучение;
- Накачка, переводящая вещество в состояние с инверсной населенностью.

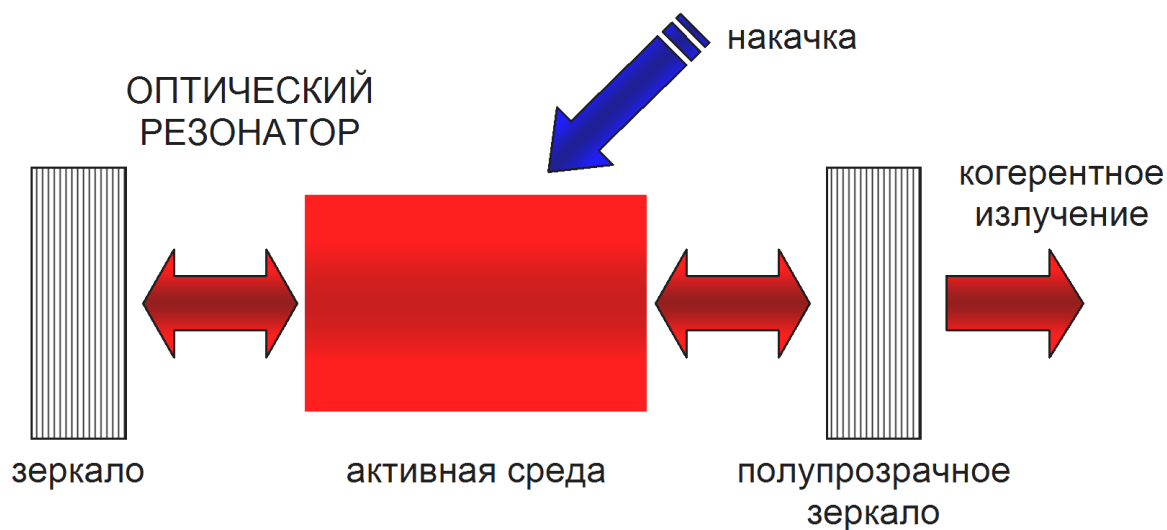


Рис. 19. Основные компоненты лазера.

Инверсия населённостей – это неравновесное состояние вещества, при котором более высокие уровни энергии больше «населены» частицами, чем нижние. В обычных условиях (при тепловом равновесии) имеет место обратное соотношение: на верхних уровнях находится меньше частиц, чем на нижних.

Инверсная населённость энергетических состояний играет определяющую роль в достижении лазерного эффекта. При распространении в среде световой волны с энергией  $h\nu$ , соответствующей разности каких-либо двух энергетических уровней  $E_1, E_2$ , происходят два процесса:  $E_1 \rightarrow E_2$  – поглощение, и  $E_2 \rightarrow E_1$  – вынужденные переходы (рис. 20). Именно инверсия населённостей уровней  $E_1$  и  $E_2$ , при которой  $N_2 > N_1$ , обеспечивает доминирование вынужденного излучения над поглощением и усиление световой волны.

При этом изменение интенсивности излучения при прохождении через среду в одномерном случае можно представить следующей формулой:

$$I = I_0 e^{(g-\alpha)l}, \quad (28)$$

которую можно считать обобщением закона Буггера-Ламберта-Бэра на случай активной среды. Здесь  $l$  – характерная длина среды,  $\alpha$  – коэффициент поглощения, а  $g$  – показатель оптического усиления, который является основной характеристикой лазерного излучения ( $g$  – величина, обратная расстоянию, проходимому светом в активной среде, на котором поток монохроматического излучения усиливается в  $e$  раз в результате вынужденного излучения среды).

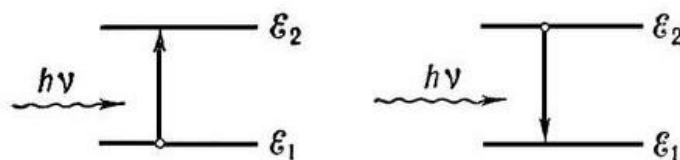


Рис. 20. Квантовые переходы, соответствующие поглощению волны и вынужденному излучению.

Эффективный лазер на КТ Si, встроенных в матрицу SiO<sub>2</sub>, еще не создан, однако есть все предпосылки для реализации описанных выше трех основных элементов лазера [2].

Во первых, обнаружено усиление света в активной среде, представляющей собой массив НК Si, погруженных в SiO<sub>2</sub> [5]. Чаще всего для обнаружения вынужденного излучения и оценки оптического усиления в условиях инверсной населенности используют два подхода (рис. 21):

- Метод варьируемой длины полосы возбуждения (ВДПВ).
- Метод накачки-зондирования (pump and probe method).

В первом случае усиливается собственное спонтанное излучение вещества (НК Si в нашем случае). Возбуждающее излучение фокусируется в виде узкой полосы на поверхности

планарной структуры. Длина полосы возбуждения изменяется путем перемещения экрана, а излучение собирается с торца образца. В рамках модели одномерного усилителя интенсивность усиленного спонтанного излучения ( $I_{ASE}$ ) зависит приблизительно экспоненциально от длины засвечиваемой области ( $l$ ) [5]:

$$I_{ASE} \propto \frac{J_{sp}(\Omega) \times l}{g_{mod}} (e^{g_{mod} l} - 1), \quad (29)$$

где  $g_{mod} = g - \alpha$  – так называемый общий модовый коэффициент усиления, учитывающий потери, а  $J_{sp}(\Omega)$  – интенсивность спонтанного излучения в телесный угол  $\Omega$ . Эффект усиления наблюдался при определенной мощности возбуждения и характеризовался показателем усиления до  $100 \text{ см}^{-1}$  (рис. 21б). Очевидно, что обнаружение  $g_{mod} > 0$  свидетельствует о доминировании вынужденного излучения над потерями и процессом поглощения, не сопровождающимся излучением (в частности, над Оже-рекомбинацией или поглощением связанными носителями в КТ Si [5]).

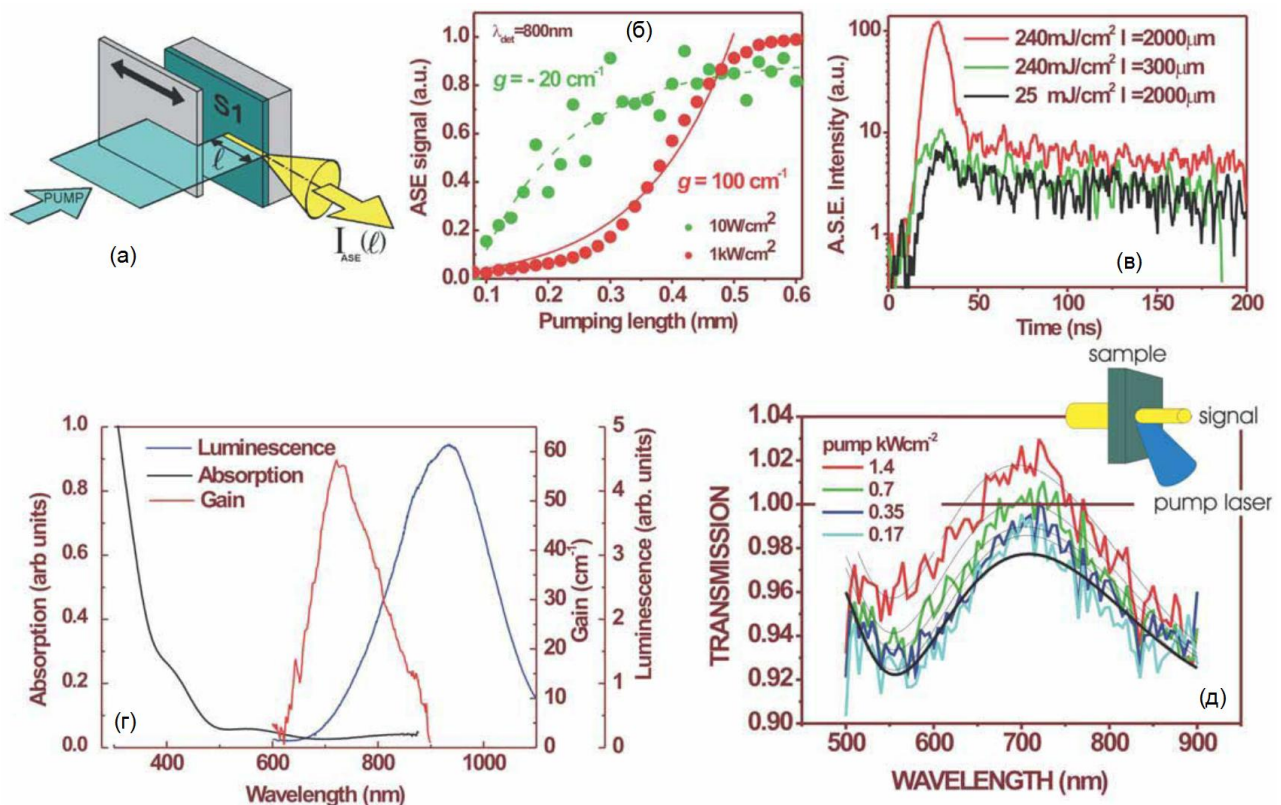


Рис. 21. Геометрия измерений усиленного спонтанного излучения (метод ВДПВ) (а), зависимость интенсивности усиленного спонтанного излучения от длины засветки при двух мощностях накачки (б), временные зависимости усиленного спонтанного излучения при различных условиях накачки (в), спектры люминесценции, поглощения и усиления для волноводов с НК Si (г), спектры пропускания при различных мощностях накачки (метод накачки-зондирования) (д) [5].

Второй метод основан на измерении коэффициента пропускания внешнего излучения с частотой, равной частоте спонтанного перехода в слое с НК Si, при одновременной накачке

НК Si другим лазером. При определенной мощности возбуждения наблюдается коэффициент пропускания больше единицы, означающий усиление излучения (рис. 21д).

В обоих случаях необходимым условием оптического усиления является создание инверсной населенности, которое было объяснено в рамках четырехуровневой системы [33] (рис. 22). Безызлучательные переходы  $E_3 \rightarrow E_2$  и  $E_1 \rightarrow E_0$  имеют очень малые времена в отличие от медленного излучательного  $E_2 \rightarrow E_1$ , что обеспечивает инверсную населенность ( $N_2 > N_1$ ). Природа этой четырехуровневой системы пока не ясна, авторы модели считают, что возбуждение происходит между уровнями размерного квантования в НК Si, а излучение – между поверхностными состояниями.

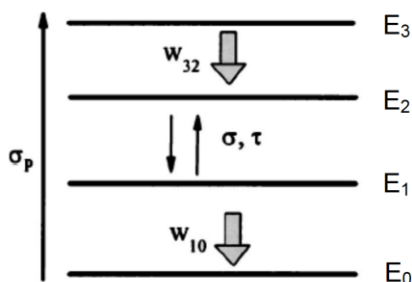


Рис. 22. Четырехуровневая схема, принятая для объяснения оптического усиления в системе  $\text{SiO}_2\text{:nc-Si}$  [33].

Важный элемент лазера – это оптический резонатор. Ионно-синтезированный слой НК Si в  $\text{SiO}_2$  характеризуется большим эффективным показателем преломления по сравнению со слоями чистого  $\text{SiO}_2$ , что позволяет использовать его как активный планарный волновод [34]. Можно создать горизонтальные или вертикальные резонаторы. Первые формируются путем «записи» дифракционных решеток в активном слое путем, например, лазерного облучения [34] (рис. 23а). Вторые формируются путем нанесения многослойных интерференционных покрытий сверху и снизу активного слоя [35] (рис. 23б).

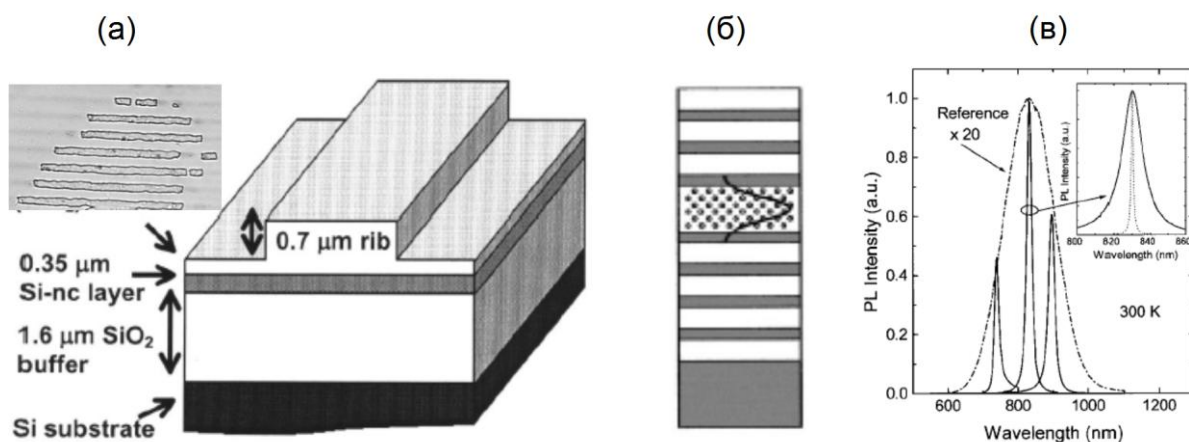


Рис. 23. Схематическое изображение волноводных наноструктур с активными слоями  $\text{SiO}_2\text{:nc-Si}$ , встроенными в горизонтальный (а) и вертикальный (б) резонаторы и типичный спектр излучения структуры с вертикальным резонатором (в) [34,35]

Разрабатываются и другие дизайны резонаторов, в том числе с применением фотонных кристаллов [36]. Правильный подбор параметров резонатора позволяет «запирать» излучение с определенной длиной волны в пределах интегрального спектра люминесценции вещества в активном слое. Лазерное излучение характеризуется направленностью и узкой спектральной шириной (рис. 23в).

### *Элементы энергонезависимой памяти (flash-памяти)*

Еще одно из возможных применений НК Si, основанное на процессах протекания тока и хранения заряда в КТ – это создание быстродействующих устройств энергонезависимой памяти. В основе современных устройств Flash-памяти лежат полевые транзисторы, в которых в качестве области хранения заряда используется так называемый «плавающий» затвор из поликристаллического кремния (рис. 24а), окруженный со всех сторон оксидом, или слой нитрида кремния, содержащий глубокие уровни-ловушки [37]. Запись одного бита информации производится путем туннелирования горячих электронов из канала, формирующегося при приложении напряжения между стоком и истоком, а стирание – путем подачи напряжения между управляющим затвором и истоком (туннелировании Фаулера-Нордгейма). Несмотря на коммерческий успех, есть ряд ограничений в развитии этой технологии, обусловленный в первую очередь свойствами подзатворного диэлектрика, который, с одной стороны, должен обеспечивать быстрый и эффективный перенос заряда при низких рабочих напряжениях, с другой стороны, обеспечивать хорошую изоляцию области заряда и долговременное его хранение. Последнее требование осложняется деградацией оксида [38], появлением объемных или интерфейсных ловушек заряда или каналов протекания токов утечки.

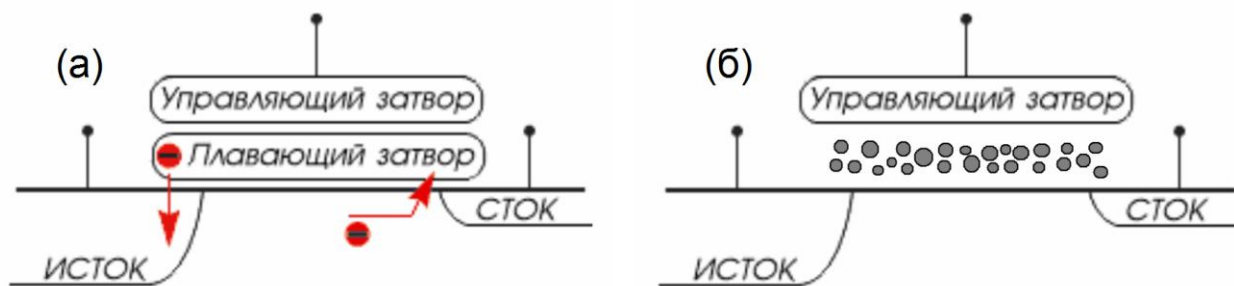


Рис. 24. Схематическое изображение элементов памяти с плавающим затвором (а) и с массивом КТ Si (б).

В отличие от стандартных устройств с плавающим затвором, в случае массива КТ Si (рис. 24б) реализуется принцип распределенного заряда, который обеспечивает более надежное и защищенное хранение информации и позволяет применять более тонкие подзатворные диэлектрические слои, уменьшая рабочее напряжение и увеличивая быстродействие. За счет этого, а также эффекта кулоновской блокады туннелирования [26]

практически снимается проблема деградации окисла и токов утечки, имеющая место в случае сплошных кремниевых или нитридных слоев. Кроме того, использование НК делает запоминающие элементы более компактными, в том числе за счет перехода к использованию одиночных КТ для хранения заряда [39].

### *Солнечные элементы*

Зависимость ширины оптической щели от размера НК, интенсивная люминесценция и специфические транспортные свойства делают привлекательным использование НК Si в солнечных элементах (СЭ) третьего поколения.

Большинство проданных в начале 2000 годов СЭ были изготовлены на основе монокристаллических кремниевых пластин по так называемой технологии “первого поколения” [40]. Стоимость этих элементов была довольно высока, причем 70% общей стоимости составляла стоимость исходных материалов (монокристаллических пластин кремния большого диаметра).

Второе поколение фотовольтаики основано на тонкопленочной технологии. Эта технология позволяет за счет отказа от использования монокристаллических кремниевых пластин значительно снизить стоимость единицы площади СЭ, а также многократно увеличить площадь поверхности СЭ путем нанесения пленок кремния на поверхность, например, стекла с размерами до 1 м<sup>2</sup>. Однако, солнечные элементы второго поколения обладают более низким коэффициентом преобразования солнечной энергии (5-10%) по сравнению с первым поколением. Таким образом, дальнейшее развитие тонкопленочной фотовольтаики состоит в увеличении эффективности СЭ при не слишком сильном удорожании производства.

В основу создания высокопроизводительных и дешевых СЭ третьего поколения положено увеличение КПД в 2-3 раза за счет использования новых фундаментальных принципов тонкопленочной технологии. Есть два основных механизма потери энергии в СЭ с одиночной запрещенной зоной – невозможность поглощения фотонов с энергиями ниже ширины запрещенной зоны и потери за счет рассеяния носителей на фононах (термализация носителей). Предлагается несколько подходов для снижения или исключения этих потерь: (а) создание СЭ на основе комбинации полупроводников с различными запрещенными зонами; (б) захват возбужденных носителей до начала процесса термализации; (в) генерация нескольких пар носителей при поглощении высокоэнергетического фотона или одной пары при поглощении нескольких низкоэнергетических фотонов (механизмы даун- и ап-конверсии). Концепция тандемных солнечных элементов позволяет реализовать подход (а). Тандемный СЭ формируется путем размещения солнечных элементов с различной шириной



запрещенной зоны ( $E_g$ ) друг над другом, в порядке возрастания  $E_g$  [40,41]. Каждая ячейка поглощает часть солнечного спектра, пропуская фотоны с энергией меньшей, чем  $E_g$  в нижележащие ячейки. Зависимость оптической щели НК Si от размера позволяет использовать НК Si в tandemных СЭ. Для их успешного применения необходимо строго контролировать размер НК (ширину оптической щели), что достигается путем создания сверхрешеток НК Si/оксид [42,43].

На рис. 25 показана схема tandemного СЭ с одной ячейкой на основе НК Si и его зонная диаграмма. Над стандартной кремниевой ячейкой можно располагать две и более ячейки с различными значениями эффективной оптической щели, полученными путем вариации размеров НК Si, что еще больше повышает эффективность поглощения.

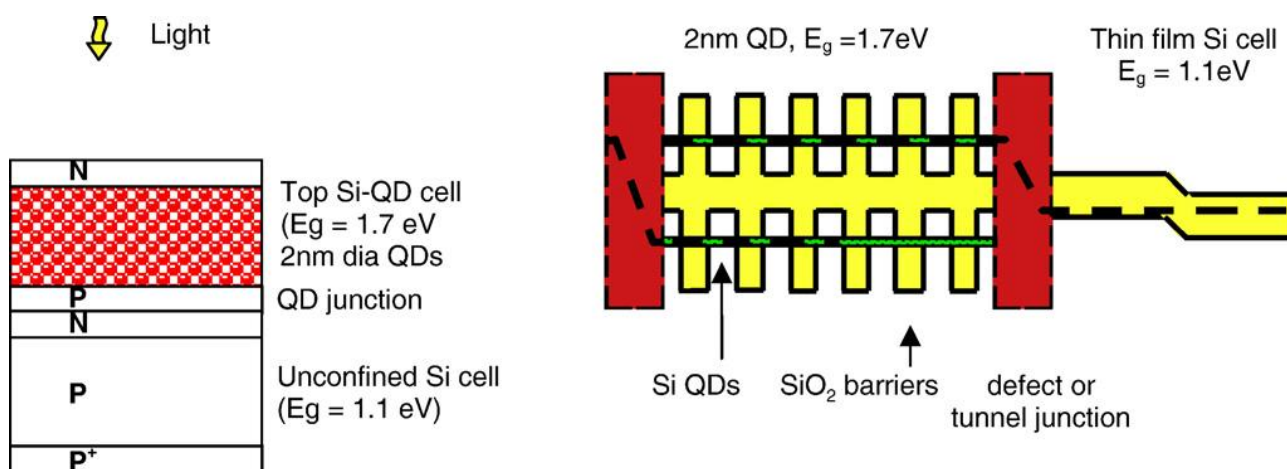


Рис. 25. Схема кремниевого tandemного СЭ с одной верхней ячейкой на основе НК Si в  $\text{SiO}_2$  и его зонная диаграмма [43].

Главной задачей при разработке tandemных солнечных элементов с НК Si является достижение высокой подвижности носителей и, следовательно, значительной проводимости. Это предполагает формирование сверхрешеток с перекрытием волновых функций квантовых состояний в соседних НК Si. Другое требование для tandemных СЭ – это наличие  $p$ - $n$  перехода для сепарации носителей противоположного знака. Это возможно либо путем контролируемого легирования слоев с НК Si, либо использования их в качестве среднего слоя в  $p$ - $i$ - $n$ -структуре.

В основе подхода (б) лежит снижение скорости “охлаждения” фотовозбужденных носителей за счет ограничения числа фононных мод в сверхрешетках с НК Si. “Горячие” носители собираются в очень узком диапазоне энергий селективными энергетическими контактами, представляющими собой двухбарьерные структуры оксид/НК Si/оксид. Нанокристаллы кремния обеспечивают дискретные энергетические уровни между двумя диэлектрическими барьерами, через которые происходит резонансное туннелирование [44].

Для повышения эффективности преобразования солнечной энергии предлагается также встраивать слои с НК Si в антиотражающие покрытия, расположенные на стандартном СЭ [45]. НК Si в SiO<sub>2</sub> здесь служат как даун-конвертеры, то есть высокоэнергетические фотоны поглощаются НК Si, возбуждая ФЛ в красной области, которая затем поглощается основным кремниевым СЭ [45] (фактически реализуется подход (в)). Усиленное поглощение синего и зеленого света СЭ с НК Si, по сравнению с обычным кремниевым СЭ, и появление за счет этого дополнительного фототока также способствует повышению эффективности СЭ [46,47].

### *Другие применения*

Помимо электрооптических применений в электронике и фотонике, НК Si применяются и в биомедицине. Было обнаружено, что НК Si могут выступать в качестве эффективных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода [48]. Данный вид возбужденного молекулярного кислорода отличается очень высокой химической активностью, что обуславливает его применение в биологии, экологии и медицине. При возбуждении НК Si с размерами порядка нескольких нанометров возникают экситоны, которые могут эффективно передавать свою энергию молекулам O<sub>2</sub>, адсорбированным на поверхности нанокристаллов. Это обусловлено близостью энергий экситонов в НК Si к энергиям электронных переходов в молекулах O<sub>2</sub>, в результате чего реализуется процесс резонансной передачи энергии (прямое оптическое возбуждение синглетных состояний запрещено правилами отбора по спину и орбитальному квантовому числу). Эксперименты на раковых клетках фибробластов мыши [49] продемонстрировали значительное (до 80 %) уменьшение их числа при контакте с фотовозбужденными НК Si.

Согласно некоторым сообщениям [50,51] кремниевые наноструктуры могут проявлять и сверхпроводящие свойства. Авторы утверждают, что высокотемпературные сверхпроводящие свойства кремниевых сэндвич-наноструктур на Si (100) *n*-типа, представляющих собой сверхузкие кремниевые квантовые ямы *p*-типа с высокой подвижностью носителей тока, ограниченные  $\delta$ -барьерами, сильно легированными бором, проявлялись при измерении температурных и полевых зависимостей удельного сопротивления, термоэдс, теплоемкости и статической магнитной восприимчивости [50]. Однако, эти результаты пока не получили независимого подтверждения.



## Список использованной литературы

1. Thompson, S.E. Moore's law: the future of Si microelectronics / S.E. Thompson, S. Parthasarathy // *Materials Today*. – 2006. – Vol.9, №6. – P.20-25.
2. Optical Interconnects. The Silicon Approach / L. Pavesi G. Guillot (Eds.) – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 389 p.
3. Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L.T. Canham // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol.57, №10. – P.1046-1048.
4. Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications / L. Pavesi, R. Turan (Eds.) – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010. – 613 p.
5. Pavesi, L. Routes toward silicon-based lasers / Lorenzo Pavesi // *Materials Today*. – 2005. – Vol.8, №1. – P.18-25.
6. Формирование кремниевых нанокристаллов в слоях SiO<sub>2</sub> при имплантации ионов Si с промежуточными отжигами / Г.А. Качурин, В.А. Володин, Д.И. Тетельбаум, Д.В. Марин, А.Ф. Лейер, А.К. Гутаковский, А.Г. Черков, А.Н. Михайлов // *ФТП*. – 2005. – Т.39, №5. – С.582-586.
7. Зорин, Е.И. Ионное легирование полупроводников / Е.И. Зорин, П.В. Павлов, Д.И. Тетельбаум. – М.: Энергия, 1975. – 129 с.
8. Разумов В.Ф. Курс лекций по синергетике. Часть 1: ИПХФ РАН, Черноголовка, 2002. – 128 с.
9. Лифшиц, И.М. О кинетике распада пересыщенных твердых растворов / И.М. Лифшиц, В.В. Слезов // *ЖЭТФ*. – 1958. – Т.35, вып.2, №8. – Р.479-492.
10. Фазово-структурные превращения в пленках SiO<sub>x</sub> в процессе вакуумных термообработок / И.П. Лисовский, И.З. Индутный, Б.Н. Гненный, П.М. Литвин, Д.О. Мазунов, А.С. Оберемок, Н.В. Сопинский, П.Е. Шепелявый // *ФТП*. – 2003. – Т.37, В.1. – С.98-103.
11. Кинетика фазово-структурных преобразований в тонких пленках SiO<sub>x</sub> в процессе быстрого термического отжига / В.А. Данько, И.З. Индутный, В.С. Лысенко, И.Ю. Майданчук, В.И. Минько, А.Н. Назаров, А.С. Ткаченко, П.Е. Шепелявый // *ФТП*. – 2005. – Т.39, №10. – С.1239-1245.
12. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> / B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol.91, №2. – P.798-807.
13. О влиянии процесса коалесценции и характера исходного оксида на фотолюминесценцию ионно-синтезированных нанокристаллов Si в SiO<sub>2</sub> / Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.М. Гапонова, С.В. Морозов // *ФТТ*. – 2005. – Т.47, №1. – С.17-21.
14. Численное моделирование собственных дефектов в SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, А.В. Шапошников, Ю.Н. Мороков // *ФТП*. – 2001. – Т.35, №9. – С.1041-1049.
15. Моделирование формирования нанопреципитатов в SiO<sub>2</sub>, содержащем избыточный кремний / А.Ф. Лейер, Л.Н. Сафронов, Г.А. Качурин // *ФТП*. – 1999. – Т.33, №4. – С.389-394.
16. Characterization of Si nanocrystals grown by annealing SiO<sub>2</sub> films with uniform concentrations of implanted Si / S. Guha, S.B. Qadri, R.G. Musket, M.A. Wall, T. Shimizu-Iwayama // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol.88, №7. – P.3954-3961.

17. Stesmans, A. Electron spin resonance features of interface defects in thermal (100)Si/SiO<sub>2</sub> / A. Stesmans, V.V. Afanas'ev // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol.83, №5. – P.2449-2457.
18. Свойства нанокристаллов кремния, сформированных и легированных методом ионной имплантации в различных оксидных матрицах / Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, В.А. Бурдов, А.В. Ершов, А.И. Белов, Д.А. Камбаров, В.К. Васильев, А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, Д.М. Гапонова, R. Turan, S. Yerci, L. Pavesi, L. Ferraioli, T.G. Finstad, S. Foss // Нанотехника. – 2006. – №3. – С.36-52.
19. Delerue, C. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon / C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol.48, №15. – P.11024-11036.
20. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen / M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol.82, №1. – P.197-200.
21. Kanemitsu, Y. Resonantly excited photoluminescence from porous silicon: Effects of surface oxidation on resonant luminescence spectra / Y. Kanemitsu, S. Okamoto // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol.56, №4. – P.R1696-R1699.
22. Photoluminescent spectrum and dynamics of Si<sup>+</sup>-ion-implanted and thermally annealed SiO<sub>2</sub> glasses / Y. Kanemitsu, N. Shimizu, T. Komoda, P.L.F. Hemment, B.J. Sealy // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol.54, №20. – P.14329-14332.
23. Optical and electrical properties of Si-nanocrystals ion beam synthesized in SiO<sub>2</sub> / 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. – 2004. – Vol.216. – P.213-221.
24. Simmons, John. Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film / J.G. Simmons // J. Appl. Phys. – 1963. – Vol.34, №9. – P.2581-2590.
25. Fowler–Nordheim tunneling in MOS capacitors with Si-implanted SiO<sub>2</sub> / E. Kameda, T. Matsuda, Y. Emura, T. Ohzone // Solid-State Electronics. – 1998. – Vol.42, №11. – P.2105-2111.
26. Glazman, L.I. Single electron tunneling / L.I. Glazman // J. Low Temp. Phys. – 2000. – Vol.118, №5/6. – P.247-269.
27. Boeringer, D.W. Avalanche amplification of multiple resonant tunneling through parallel silicon microcrystallites / D.W. Boeringer, R. Tsu // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol.51, №19. – P.13337-13343.
28. Optical properties of silicon nanocrystal LEDs / J. De La Torre, A. Soui, A. Poncet, C. Busseret, M. Lemitte, G. Bremond, G. Guillot, O. Gonzalez, B. Garrido, J.R. Morante, C. Bonafos // Physica E. – 2003. – Vol.16. – P.326-330.
29. Enhancement of light emission from silicon nanocrystals by post-O<sub>2</sub>-annealing process / B.Y. Park, S. Lee, K. Park, C.H. Bae, S.M. Park // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol.107. – P.014314.
30. Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures / G. Franzo, A. Irrera, E.C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, F. Priolo // Appl. Phys. A. – 2002. – Vol.74. – P.1-5.
31. Charge transport along luminescent oxide layers containing Si and SiC nanoparticles / O. Jambois, A. Vila, P. Pellegrino, J. Carreras, A. Perez-Rodriguez, B. Garrido, C. Bonafos, G. BenAssayag // J. Lumin. – 2006. – Vol.121. – P.356-360.
32. Fauchet, P.M. Light emission from Si quantum dot / Philippe M. Fauchet // Materials Today. – 2005. – V. 8, N 1. – P. 26-33.

33. Light amplification in silicon nanocrystals by pump and probe transmission measurements / L. Dal Negro, M. Cazzanelli, B. Danese, L. Pavesi, F. Iacona, G. Franzò, F. Priolo // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol.96, №10. – P.5747-5755.
34. Low-loss rib waveguides containing Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> / P. Pellegrino, B. Garrido, C. Garcia, J. Arbiol, J.R. Morante, M. Melchiorri, N. Daldosso, L. Pavesi, E. Scheid, G. Sarabayrouse // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol.97. – P.074312.
35. Toshiakiyo, K. Enhanced optical properties of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloy nanocrystals in a planar microcavity / K. Toshiakiyo, M. Fujii, S. Hayashi // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93, N 4. – P. 2178-2181.
36. Design of a nanoscale silicon laser / S.L. Jaiswal, J.T. Simpson, S.P. Withrow, C.W. White, P.M. Norris // *Appl. Phys. A.* – 2003. – Vol.77. – P.57-61.
37. De Blauwe, J. Nanocrystal nonvolatile memory devices / Jan De Blauwe // *IEEE Trans. Nanotechnology.* – 2002. – Vol.1., №1. – P.72-77.
38. Грехов, И.В. Дegrаdация туннельных МОП структур при высокой плотности тока / И.В. Грехов, А.Ф. Шулекин, М.И. Векслер // *ФТП.* – 1998. – Т.32, №6 – С.743-747.
39. Takahashi, N. A directional current switch using silicon electron transistors controlled by charge injection into silicon nano-crystal floating dots / N. Takahashi, H. Ishikuro, T. Hiramoto // *IEEE Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig.* – 1999. – P.371–374.
40. Green, M.A. Third generation photovoltaics / M.A. Green. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. – 160 p.
41. Progress with all-silicon tandem cells based on silicon quantum dots in a dielectric matrix / M.A. Green, G. Conibeer, D. König, R.C. Cho, D. Song, Y. Cho, T. Fangsuwannarak, Y. Huang, G. Scardera, E. Pink, S. Huang, C. Jiang, T. Trupke, R. Corkish and T. Puzzer // *Proc. of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany, 4-8 September 2006.* – 2006. – P.10-14.
42. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells / G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-Ch. Cho, Ch.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K.-l. Lin // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol.511-512. – P.654-662.
43. Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells / G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. Konig, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, D. Mansfield // *Thin Solid Films.* – 2008. – Vol.516. – P.6748-6756.
44. Resonant tunneling through defects in an insulator: Modeling and solar cell applications / Ch.-W. Jiang, M.A. Green, E.-Ch. Cho, G. Conibeer // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol.96, №9. – P.5006-5012.
45. Svrcek, V. Silicon nanocrystals as light converter for solar cells / V. Svrcek, A. Slaoui, J.-C. Muller // *Thin Solid Films.* – 2004. – Vol.451-452. – P.384-388.
46. Size-dependent photocurrent of photodetectors with silicon nanocrystals / S.K. Kim, B.H. Kim, C.H. Cho, S.J. Park // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol.94, – P.183106.
47. Electrical and optical characteristics of silicon nanocrystal solar cells / S.K. Kim, C.H. Cho, B.H. Kim, S.J. Park, J.W. Lee // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol.95. – P.143120.
48. Kovalev, D. Silicon Nanocrystals: Photosensitizers for Oxygen Molecules / D. Kovalev, M. Fujii // *Adv. Mater.* – 2005. – Vol.17. – P.2531–2544.
49. Кремниевые нанокристаллы как фотосенсибилизаторы активного кислорода для биомедицинских применений / В.Ю. Тимошенко, А.А. Кудрявцев, Л.А. Осминкина, А.С.

Воронцов, Ю.В. Рябчиков, И.А. Белогорохов, Д. Ковалев, П.К. Кашкаров // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – В.83. – С.492-495.

50. Сверхпроводящие свойства кремниевых наноструктур / Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, А.А. Кудрявцев, А.М. Маляренко, В.В. Романов // ФТП. – 2009. – Т.43, №11. – С.1481-1495.

51. Квантование сверхтока и андреевское отражение в кремниевых наноструктурах / Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, А.А. Кудрявцев, А.М. Маляренко, Г.А. Оганесян, Д.С. Полоскин // ФТП. – 2009. – Т.43, №11. – С.1496-1506.