

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

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

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОЕВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ИОННО-
СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ КРЕМНИЯ**

Описание лабораторной работы

Нижний Новгород
2010 г.

УДК 537.9:539.534.9:535.37

Фотолюминесценция слоев диоксида кремния с ионно-синтезированными нанокристаллами кремния: описание лабораторной работы / Сост. А.Н. Михайлов, М.О. Марычев, Д.И. Тетельбаум. – Н. Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2010, 22 с.

В данной лабораторной работе изучаются основы ионно-лучевого синтеза нанокристаллов Si в матрице SiO₂ и методика исследования люминесцентных свойств данной системы.

Предназначена для студентов старших курсов и магистрантов, обучающихся по направлению 210600 – «Нанотехнология».

Составители: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИФТИ ННГУ Михайлов А.Н., кандидат физико-математических наук, зав. лаб. НОЦ ФТНС ННГУ Марычев М.О., доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИФТИ ННГУ Тетельбаум Д.И.

ВВЕДЕНИЕ

Низкая эффективность люминесцентных свойств массивного кремния, основного материала микроэлектроники, делает затруднительным создание на его основе светоизлучающих приборов, что обусловлено непрямозонной энергетической структурой данного материала (рис. 1). Различие в квазиимпульсах возбужденных электронов и дырок, находящихся на дне зоны проводимости и у потолка валентной зоны, соответственно, разрешает лишь маловероятную непрямую излучательную рекомбинацию с участием одного или нескольких фононов кремниевой решетки. Кроме того, играют роль другие негативные факторы, такие как безызлучательная Оже-рекомбинация, захват носителей на дефектах-ловушках и поглощение излучения свободными носителями (рис. 1).

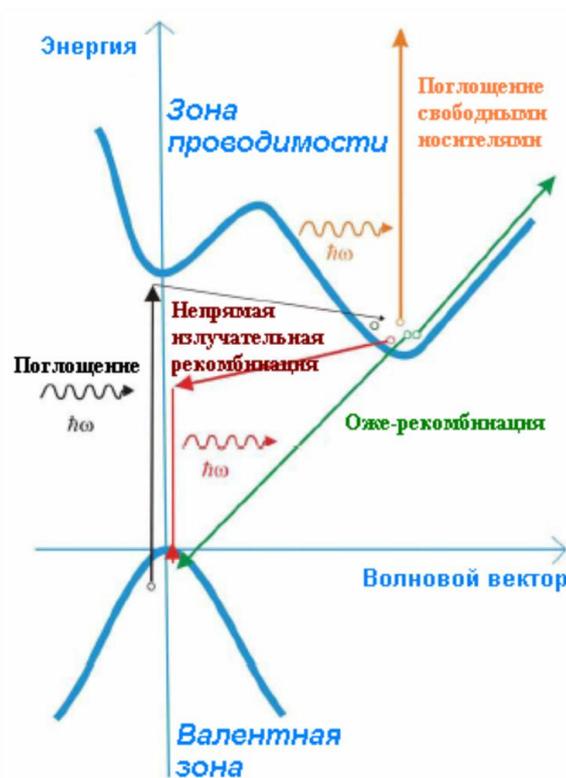


Рис. 1. Схематическое изображение энергетической зонной структуры кремния, а также возможные процессы поглощения излучения, излучательной и безызлучательной рекомбинации [2].

Наиболее удачное решение указанной проблемы получило развитие в начале 90-х годов прошлого столетия, а именно, с момента обнаружения эффективной люминесценции пористого кремния [1]. Наноструктурирование кремния, заключающееся большей частью в формировании нанокристаллов

(НК) кремния в широкозонных диэлектрических матрицах, обеспечивает люминесценцию при комнатной температуре в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра, не присущую этому материалу в объемном состоянии. Улучшение люминесцентных свойств кремния обусловлено квантово-размерным эффектом, позволяющим повысить вероятность прямых излучательных переходов.

В течение последних 15 лет наибольшее внимание исследователей привлекает система НК Si в матрице диоксида кремния ($\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$), формируемая при высокотемпературном распаде пересыщенного твердого раствора $\text{SiO}_2:\text{Si}$. Лидирующие позиции среди методов создания такой системы занимает ионная имплантация [2,3,4], которая прекрасно совместима с современной планарной технологией микроэлектроники и обеспечивает контролируемое введение самых разных элементов в твердые тела.

Целью лабораторной работы является ознакомление с физическими основами метода ионно-лучевого синтеза люминесцирующей системы $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ и практическое освоение метода измерения фотолюминесценции такой системы.

МЕТОД ИОННО-ЛУЧЕВОГО СИНТЕЗА СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$

В основе ионно-лучевого синтеза системы $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ лежат методы ионной имплантации Si в SiO_2 и высокотемпературного постимплантационного отжига.

Ионная имплантация – способ модификации приповерхностных свойств твердых тел и тонких пленок, основанный на облучении ускоренными ионами (с энергиями, как правило, в интервале 1 кэВ – 10 МэВ). В более узком смысле под ионной имплантацией подразумевают введение в твердое тело химических элементов с помощью ионного пучка. Взаимодействуя с атомами твердого тела, ионы многократно рассеиваются, теряют энергию и останавливаются на некотором расстоянии от поверхности, обычно на глубинах 0,01–1 мкм. Метод широко используется для легирования полупроводников [5] и обладает рядом существенных преимуществ:

- универсальность – принципиально возможно внедрение любого элемента в любое вещество без термодинамических ограничений;

- широкие пределы достижимых концентраций – от 10^{-6} ат.% до десятков ат.% (путем выбора дозы имплантации ионов), возможность регулировки глубины проникновения (путем выбора энергий ионов) и, соответственно, контролирование профилей распределения имплантированных атомов;
- чистота вводимой примеси (это достигается путем сепарации ионов по массе с помощью магнитных полей);
- низкотемпературность процесса – ионы внедряются за счет приобретенной в ускорителе кинетической энергии, а не теплового движения, как в случае диффузионного легирования.

Все эти отличительные особенности позволяют успешно применять данный метод для контролируемого внедрения большой концентрации избыточных атомов кремния в SiO_2 . Имплантация ионов Si представляет собой первый этап ионно-лучевого синтеза (рис. 2). В результате формируется слой пересыщенного твердого раствора $\text{SiO}_2:\text{Si}$. Последующий высокотемпературный отжиг ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ и более) приводит к фазовому переходу I рода и выделению в растворе включений новой фазы – нанокристаллического кремния.

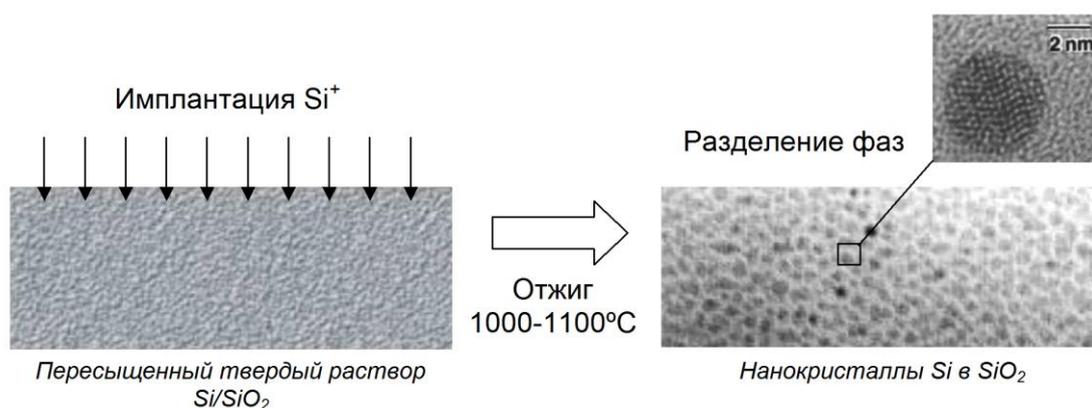


Рис. 2. Схема ионно-лучевого синтеза нанокристаллов кремния в SiO_2 . Для иллюстрации приведены электронно-микроскопические изображения облученных и отожженных слоев [6].

Процесс формирования НК Si в общем случае включает стадии гомогенного зародышеобразования (зародышами служат комплексы из двух атомов кремния), роста зародышей за счет диффузионного стока атомов кремния из окружающего твердого раствора и коалесценции [3,4,7]. Последняя стадия наиболее ярко проявляется в случае больших концентраций избыточного

кремния (более 10 ат.%) и заключается в распаде малых и росте больших включений Si, который термодинамически более выгоден [8]. При оптимальном режиме синтеза (концентрация внедренного Si ~ 10 ат.%, температура отжига – 1100 °С) на глубине среднепроецированного пробега ионов формируется массив НК Si сферической формы со средним диаметром 3-5 нм и поверхностной плотностью порядка 10^{12} см⁻². Хотя рост НК практически завершается уже в течение первых минут отжига [3], используются времена термообработки в интервале 0,5-2 часа для отжига дефектов на границе раздела НК с матрицей, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СИСТЕМЫ SiO₂:nc-Si

Определение понятия люминесценции

Термин люминесценция происходит от латинского слова *lumen* - свет и суффикса *-escent*, означающего слабое действие, и 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. 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. По механизму элементарных процессов различают резонансную, спонтанную, вынужденную и рекомбинационную люминесценцию. 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.

Люминесценция, связанная с НК Si

Как было отмечено выше, НК Si формируются в диэлектрической матрице SiO₂, обладающей большой шириной запрещенной зоны (более 8 эВ) и обеспечивающей существенные барьеры для электронов и дырок в НК Si (более 3 эВ). При данных барьерах и размерах менее 10 нм НК Si может считаться квантовой точкой (КТ), поскольку трехмерное ограничение приводит к квантованию энергетического спектра носителей в разрешенных зонах кремния (см. рис. 3а). При этом расстояние между дискретными уровнями размерного квантования оказывается больше теплового уширения уровней, величина которого порядка kT , даже при комнатной температуре. Простейший механизм фотолюминесценции (ФЛ) в такой КТ заключается в возбуждении электрона на один из вышележащих дискретных уровней зоны проводимости, термализации электрона (безызлучательный переход на основное состояние в зоне проводимости с передачей энергии фононам решетки) и последующей рекомбинации с дыркой, находящейся в основном состоянии валентной зоны. В результате рекомбинации выделяется квант света с соответствующей энергией. Несмотря на непрямозонную структуру кремния (см. выше), такой излучательный процесс становится возможным, поскольку в соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга сильное ограничение в пространстве приводит к большой неопределенности по импульсу. В результате вероятность того, что электрон и дырка будут иметь один и тот же квазиимпульс, резко возрастает [7]. Более строгое рассмотрение показало, что дело обстоит гораздо сложнее, чем в этой простой модели, но основной вывод о необходимости размерного квантования для проявления люминесценции НК Si остается в силе.

Существует множество теоретических работ, в которых описывается энергетический спектр кремниевой КТ, погруженной в матрицу SiO₂, 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 и т.д. [9]. Для оценки энергии испускаемого фотона (E_{ph}) в зависимости от размера НК можно воспользоваться следующим выражением [10], достаточно хорошо согласующимся с экспериментальными данными:

$$E_{ph} = \frac{3.73}{d^{1.39}} + E_g, \quad (1)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны массивного кремния (в эВ), d – диаметр КТ (в нм). Видно, что энергия перехода в КТ больше E_g и уменьшается с увеличением размера (так называемый «красный сдвиг» излучения). Типичный спектр ФЛ структуры $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ в диапазоне 650-950 нм приведен на рис. 3б. Это довольно 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 (ΔE_{ph} или $\Delta \lambda_{ph}$), пользуясь формулой (1) также можно оценить разброс НК по размеру (Δd), то есть однородность массива КТ.

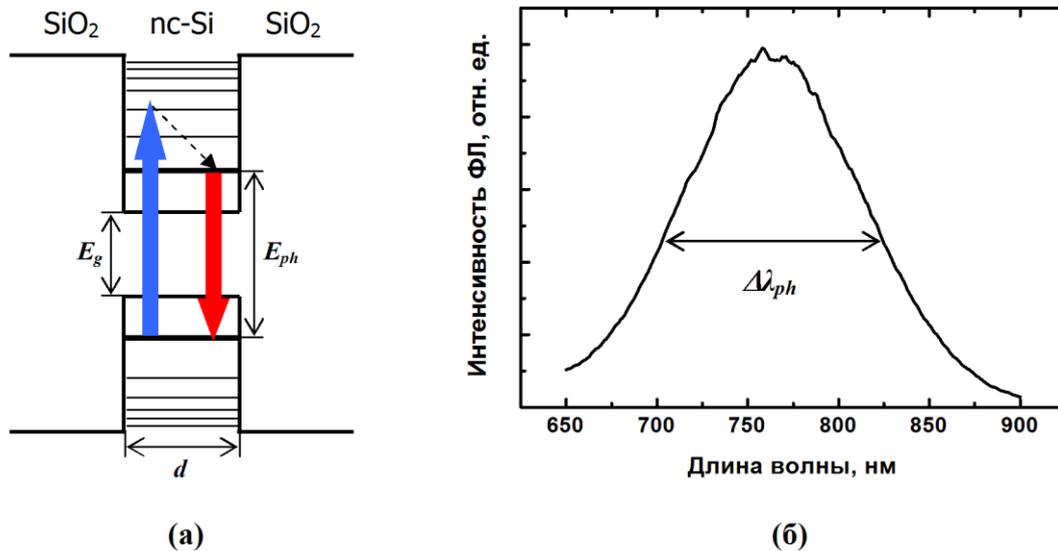


Рис. 3. Схематическое изображение энергетической диаграммы квантовой точки Si в SiO_2 (а) и типичный спектр фотолюминесценции системы $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ (б).

Люминесценция, связанная с дефектами в SiO_2

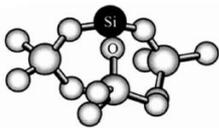
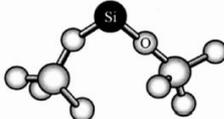
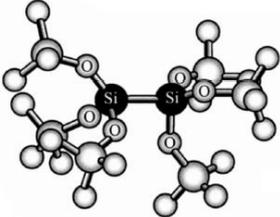
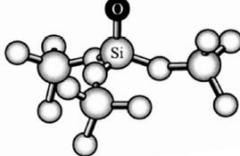
Процессы ионного облучения слоя диоксида кремния, последующего отжига, формирования нанокристаллов, сопровождающие ионно-лучевой синтез приводят к модификации свойств самого диоксида, в частности, к существенной перестройке его дефектной структуры. Важно проследить за эволюцией дефектов на каждом этапе синтеза, так как некоторые типы дефектов являются центрами излучательной рекомбинации.

В простом случае аморфную модификацию SiO_2 (например, термический окисел кремния, плавный 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. Дефекты могут присутствовать в исходном оксиде, они связаны с отклонениями в стехиометрии, возникающими при термическом росте или осаждении SiO_2 (исходный недостаток или избыток кислорода), либо формируются при радиационном повреждении материала. Ниже перечислены основные модели дефектов [11]:

- 1) *Трехкоординированный атом кремния* $\text{O}_3\equiv\text{Si}\cdot$ (E' -центр);
- 2) *Двухкоординированный атом кремния* $=\text{Si}\cdot$, нейтральная кислородная дивакансия (НКД) или силиленовый центр;
- 3) *Кремний-кремниевая связь* $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$, нейтральная кислородная моновакансия (НКМ);
- 4) *Однокоординированный атом кислорода* $=\text{SiO}\cdot$, «немостиковый» атом кислорода (НАК).

В табл. 1 приведены схематические изображения указанных дефектных центров, а также некоторые реакции, ответственные за их образование.

Тип дефекта	Химические реакции	Тип дефекта	Химические реакции
E' -центр 	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv \rightarrow$ $\equiv\text{Si}\cdot^+\text{Si}\equiv + \text{O} + e^-$ $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv \rightarrow$ $\equiv\text{Si}\cdot^+\text{Si}\equiv + e^-$	НКД 	Недостаток кислорода \rightarrow дивакансия кислорода
НКМ 	Недостаток кислорода \rightarrow моновакансия кислорода $^*\equiv\text{Si}-\text{H}-\text{H}-\text{Si}\equiv \rightarrow$ $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2$	НАК 	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv \rightarrow$ $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot + \cdot\text{Si}$ $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv \rightarrow$ $2(\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot)$ $^*\equiv\text{Si}-\text{OH} \rightarrow$ $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot + \cdot\text{H}$

*Примечание: отмечены реакции, которые имеют место в случае SiO_2 , насыщенного водородом.

Табл. 1. Схематические изображения дефектных центров в SiO_2 и реакции, ответственные за их образование [11]. Черным цветом показаны атомы, образующие дефект.

Несмотря на то, что оптические и люминесцентные свойства диоксида кремния исследуются с 50-х годов прошлого столетия, до сих пор нет единой

картины, описывающей светоизлучающие свойства данных дефектов. Однако, основываясь на результатах последних 10-15 лет (см., например, работы [12,13,14,15,16,17,18,19]), можно выделить следующие пики поглощения и люминесценции SiO_2 (рис. 4). Ответственные за них переходы происходят между локализованными энергетическими уровнями, создаваемыми дефектными центрами.

Так, полосы поглощения при энергиях около 5,8 и 4,8 эВ обусловлены парамагнитными дефектами типа E' -центров [17] и НАК [18], соответственно. Поглощение при 4,8 эВ (НАК) сопровождается *излучательным* переходом с энергией $\sim 1,9$ эВ, а E' -центры являются *безызлучательными*. Наличие заряда на этих центрах позволяет четко отслеживать их концентрацию, а также корреляцию с оптическими свойствами методом электронного парамагнитного резонанса. Наиболее затруднительна интерпретация полос поглощения в районе 5 эВ (так называемая B_2 -полоса) и 7,6 эВ, которые связаны с нейтральными диамагнитными дефектами типа НКМ и НКД [12-17]. Эти полосы непосредственно связаны с полосами ФЛ в диапазонах 4-4,5 эВ и 2,7-3,2 эВ, соответственно.

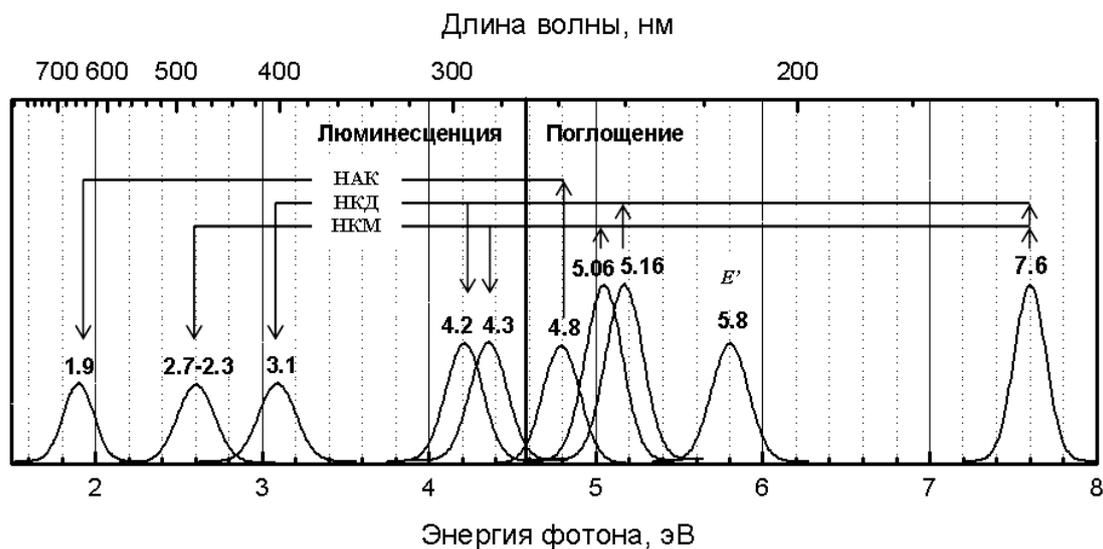


Рис. 4. Схематическое изображение спектров поглощения и люминесценции некоторых дефектов в SiO_2 .

Хотя кислородные вакансии НКМ и НКД имеют различную структуру, они обеспечивают серию энергетических уровней в запрещенной зоне SiO_2 . Как показали расчеты [12,13], два связанных атома кремния в случае НКМ (Si-Si) приводят к возникновению связывающих и антисвязывающих за счет комбинации sp^3 -гибридизованных орбиталей каждого из атомов, а два

незадействованных в связях электрона НКД ($\text{Si}\cdot$) образуют уединенную пару, которая возбуждается и деактивируется с излучением кванта света. Структура энергетических уровней кислородных вакансий приведена на рис. 5. Основную роль в процессах *поглощения* света играют основное синглетное состояние S_0 , первое возбужденное триплетное состояние T_1 и возбужденное синглетное состояние S_1 . Переход $S_0 \rightarrow S_1$ ответственен за поглощение при 5 эВ и сопровождается быстрым (время жизни порядка 10^{-9} с) *излучательным* переходом $S_1 \rightarrow S_0$ с энергиями в интервале 4-4,5 эВ. Переход $T_1 \rightarrow S_0$ приводит к более слабому и медленному (время жизни порядка 10^{-3} с) излучению, поскольку в общем случае запрещен правилами отбора по спину, хотя запрет снимается за счет спин-орбитального взаимодействия. Поглощение с энергией 7,6 эВ может быть обусловлено либо более высокими возбужденными состояниями, либо участием разрешенных зон SiO_2 в зависимости от относительного положения уровней [13,16]. Следует отметить, что энергия перехода $T_1 \rightarrow S_0$ в структуре уровней НКМ очень сильно зависит от расстояния между взаимодействующими атомами кремния и меняется в пределах 2,3-2,7 эВ.

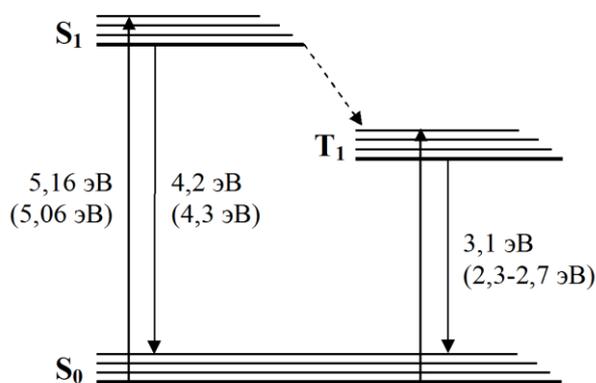


Рис. 5. Схема энергетических уровней НКД и НКМ в запрещенной зоне SiO_2 . В скобках приведены энергии переходов НКМ. Сплошными стрелками отмечены переходы, ответственные за поглощение и люминесценцию, а штриховыми – безызлучательные переходы.

В конечном итоге пики люминесценции при 4,3 и 2,7-2,3 эВ можно приписать дефектам типа НКМ, а пики при 4,2 и 3,1 эВ – НКД (рис. 4). В исходных слоях SiO_2 чаще всего присутствует невысокая концентрация кислородных вакансий, причем число НКД на несколько порядков выше, чем НКМ [17]. Ионное облучение за счет выбивания атомов из узлов может

приводить как к усилению всех полос ФЛ, связанных с дефектами, так и к ее ослаблению за счет внесения безызлучательных центров типа E' .

Интересно поведение люминесценции дефектов при отжиге. Дефекты типа E' и НАК, имеющие чаще всего радиационную природу (формируются при облучении), отжигаются при температурах около 500-600 °С [20]. Дефекты, связанные с избытком кремния, в первую очередь это НКМ, служат предшественниками более сложных комплексов атомов избыточного кремния [19]. Так, на примере слоев SiO_2 , облученных ионами Si [21], и осажденных слоев SiO_x [22] было показано, что в процессе отжига в интервале температур 100-900 °С НКМ (прямые связи Si-Si) последовательно трансформируются в цепочки ...-Si-Si-Si..., нефазовые включения (не имеющие четкой фазовой границы), аморфные кластеры кремния [7]. При этом пик ФЛ сдвигается от 500 нм (характерное положение пика ФЛ одиночных НКМ) в сторону больших длин волн до 700 нм. Отжиг при более высоких температурах (выше 900 °С) приводит к появлению интенсивного пика ФЛ при 700-900 нм, обусловленного рекомбинацией носителей в НК кремния. Итак, при изучении и интерпретации спектров ФЛ слоев SiO_2 , облученных ионами Si, необходимо учитывать возможную модификацию дефектной структуры матрицы SiO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные образцы

В данной работе предлагается исследовать спектры фотолюминесценции следующих структур:

- 1) Исходная пленка SiO_2 , выращенная на Si (КДБ-12) при 1100 °С во влажной атмосфере.
- 2) Пленки SiO_2 , облученные ионами Si^+ с энергией 100 кэВ и дозами $5 \cdot 10^{16}$ и $3 \cdot 10^{17}$ см⁻².
- 3) Пленки SiO_2 , облученные ионами Si^+ и отожженные в атмосфере азота при 900-1100 °С в течение 2 часов.

Предлагаемая серия образцов на основе данных ФЛ позволяет проследить за трансформацией дефектной структуры SiO_2 в процессе ионного облучения и последующего отжига, за изменением размера, концентрации НК и их структурного состояния с увеличением дозы Si (степени пересыщения твердого раствора) и температуры отжига.

Методика измерения фотолюминесценции

Метод спектроскопии ФЛ основан на регистрации спектральной зависимости интенсивности вторичного излучения исследуемого образца.

Типичная схема спектроскопической установки для исследования спектров фотолюминесценции приведена на рис. 6 [23]. Источником первичного возбуждающего излучения служит лазерная система на базе оптического параметрического генератора, состоящая из оптического параметрического генератора СОРО 2200А и твердотельного импульсного Nd:YAG лазера накачки LF114. Оптический параметрический генератор лазерной системы содержит нелинейно-оптический кристалл типа ВВО (β -BaB₂O₄), обеспечивающий перестройку длины волны импульсного лазерного излучения в диапазоне 420-2200 нм (за исключением нерабочего окна 690-730 нм), а также модуль удвоения частоты, с помощью которого диапазон перестройки расширяется в ближнюю УФ область спектра (240-310 нм). Частота повторения импульсов может плавно регулироваться в диапазоне 1-20 Гц. Излучение лазерной системы фокусируется на образце. Часть вторичного излучения (ФЛ) собирается линзой на входную щель решётчатого оптического монохроматора SP-150 (Acton Research Corp., США). При этом используется симметричная геометрия, когда расстояние от образца до линзы равно её двойному фокусному расстоянию $2f$ и равно также расстоянию от линзы до входной щели монохроматора. Например, для линзы с $f = 94$ мм, используемой в работе, оно равно 188 мм, и общее расстояние $4f$ «образец - входная щель монохроматора» равно 376 мм. При этом эффективность регистрации полезного сигнала максимальна.

На пути вторичного излучения устанавливается отсекающий светофильтр, который не пропускает свет, длина волны которого меньше некоторого граничного значения λ_0 , и пропускает свет с большими длинами волн. Он необходим, чтобы отсекал излучение, которое будет давать вклад во второй, третий и т.д. порядки дифракции, накладываясь на излучение, идущее от дифракционной решётки в направлении первого дифракционного порядка. Это означает, что для измерений в идеале доступен диапазон от λ_0 до $2\lambda_0$. Фильтр, установленный перед входной щелью монохроматора, должен эффективно отсекал как нежелательную часть спектра вторичного излучения,

чтобы избежать наложения дифракционных максимумов разных порядков, так и линию лазерного излучения, рассеиваемого образцом. В настоящей работе при измерениях в диапазоне 350 – 900 нм применяется светофильтр марки БС-8. Основное его назначение в данном случае – отсеечение рассеянного излучения на длине волны лазера (при возбуждении ФЛ излучением с длиной волны менее 350 нм). Как правило, используется значительный угол падения (обычно 45-50°) первичного лазерного пучка на образец, чтобы минимизировать долю рассеянного излучения лазера, которая пойдёт в сторону входной щели монохроматора.

Сигнал с детектора излучения (ФЭУ R-928 (Hamamatsu) на диапазон 200-900 нм, или ФЭУ-62 на диапазон 400-1200 нм) подаётся на синхронный цифровой усилитель SR-810 (Stanford Research Systems, США).

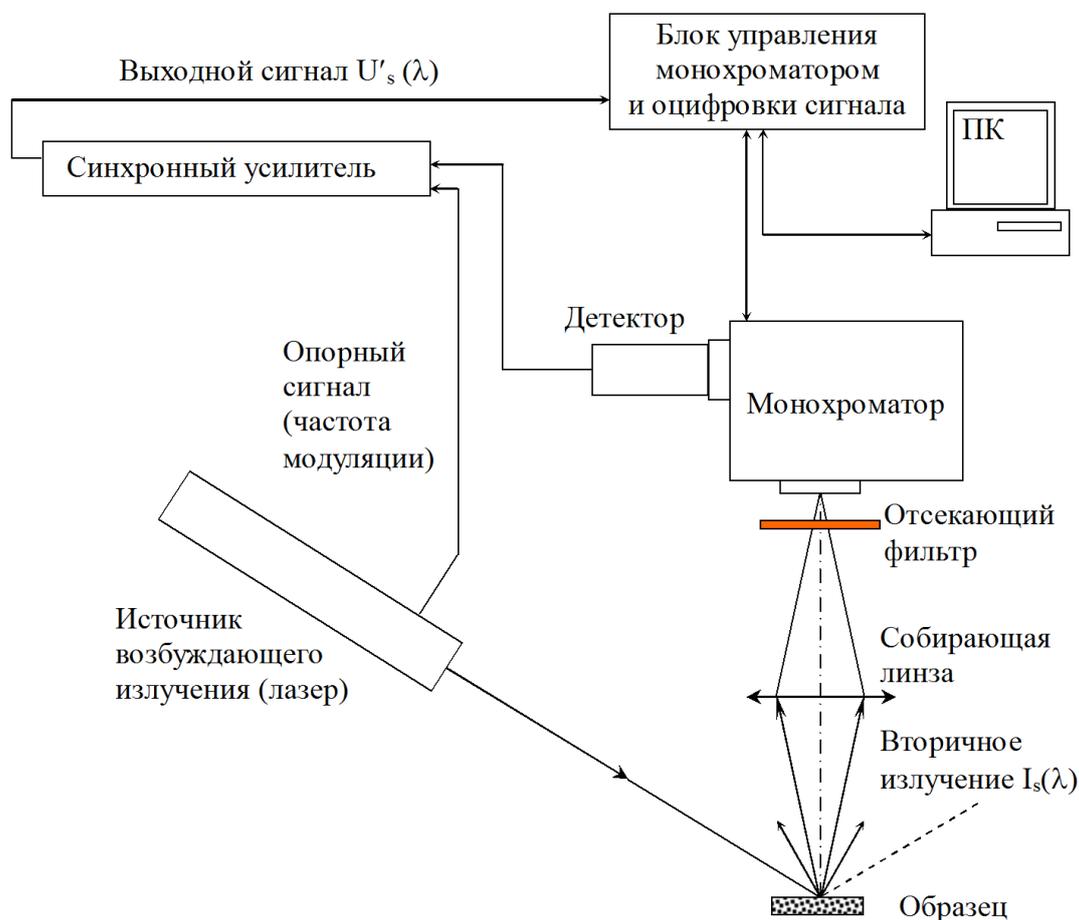


Рис. 6. Схема для исследования спектров ФЛ.

Для повышения отношения сигнал/шум регистрация электрического сигнала с фотодетектора проводится по стандартной селективной методике с синхронным детектированием (Lock-In). Синхронный детектор – прибор,

выделяющий из исследуемого сигнала только ту часть, которая синхронна и синфазна с опорным сигналом, обычно генерируемым схемой питания импульсно-периодического источника возбуждения (лазера). Синхронный детектор определяет коэффициент взаимной корреляции сигналов, поступающих на его сигнальный и опорный входы. Такая схема позволяет отстроиться от шумов, частота которых не попадает в узкую полосу пропускания синхронного усилителя, в том числе от медленных изменений сигнала, связанных с медленными изменениями внешних условий.

В настоящей работе опорным сигналом при синхронном детектировании служит сигнал, генерируемый блоком питания импульсного лазера. Для адаптации опорного сигнала, генерируемого блоком питания лазера, к синхронному усилителю SR-810, этот сигнал пропускается через дополнительный селективный усилитель У2-11 (на рис. 6 не показан), и затем подаётся на соответствующий вход усилителя SR-810.

Соотношение сигнал/шум в случае синхронного детектирования зависит от постоянной времени синхронного детектора. При оптимальных постоянных времени удастся выделить сигнал, амплитуда которого много меньше средней амплитуды шума. Однако, при увеличении постоянной времени не только повышается соотношение сигнал/шум, но и увеличивается инерционность прибора, что при достаточно высокой скорости сканирования спектра может приводить к существенному уширению аппаратной функции спектрометра и сдвигу спектральных линий в сторону направления сканирования спектра. Для того, чтобы в спектре отсутствовали искажения, связанные с инерционностью измерительной системы, необходимо устанавливать постоянную времени синхронного детектора меньше времени сканирования наиболее узкой особенности спектра. В противном случае пики на спектре будут смещены в область больших длин волн (при сканировании от коротких длин волн к длинным) и уширены (в значительной степени за счёт «обрезания» по высоте).

Выходной аналоговый усиленный сигнал с усилителя SR-810 подаётся на блок NCL (Acton Research Corp., США), осуществляющий управление монохроматором и оцифровку аналогового сигнала.

Управление монохроматором с компьютера и запись спектра излучения производится с помощью программы Spectra Sense™ (Acton Research Corp.).

Спектр сигнала, получаемого в такой схеме, необходимо делить на спектральную зависимость коэффициента пропускания спектральной установки, измеренную в тех же условиях (с тем же набором оптических элементов, как на рис. 6), для получения истинного спектра вторичного излучения (ФЛ) исследуемого образца. Определение этой зависимости называется калибровкой функции коэффициента пропускания спектральной установки.

На рис. 6 излучение в образце возбуждается внешним источником излучения. При этом образец может рассматриваться как самостоятельный источник излучения, для которого необходимо получить спектр, то есть зависимость спектральной плотности интенсивности излучения от длины волны в некотором диапазоне длин волн.

Обозначим спектральную функцию (далее – просто спектр) излучения образца через $I_s(\lambda)$. Очевидно, что излучение от образца, прежде чем попасть на детектор, проходит через воздух, фокусирующую линзу, собирающую излучение на входной щели монохроматора, далее внутри монохроматора оно отражается от зеркала, коллимирующего излучение на дифракционную решётку, отражается в первом порядке дифракции от дифракционной решётки, затем фокусируется ещё одним зеркалом на выходную щель монохроматора, и затем попадает на детектор. Если на пути излучения от образца к детектору присутствуют другие дополнительные оптические элементы (линзы, светофильтры, и др.), то они также будут вносить вклад в искажение первичного спектра образца $I_s(\lambda)$.

Обозначим преобразованный спектр излучения, попадающего на детектор, через $I'_s(\lambda)$. Выходной сигнал детектора (обычно напряжение, или ток), обозначенный на рис. 6 как $U'_s(\lambda)$, будет определяться через функцию $I'_s(\lambda)$ и спектральную чувствительность детектора $S(\lambda)$ выражением:

$$U'_s(\lambda) = S(\lambda) I'_s(\lambda) \quad (2)$$

Спектр $I'_s(\lambda)$, как сказано выше, получается при взаимодействии исходного спектра образца $I_s(\lambda)$ с оптическими элементами, стоящими на пути света между образцом и детектором. Обозначив спектральные функции

коэффициентов пропускания (отражения) этих n элементов через $\{\tau_1(\lambda), \tau_2(\lambda), \dots, \tau_n(\lambda)\}$, получим

$$I'_s(\lambda) = \tau_1(\lambda) \tau_2(\lambda) \dots \tau_n(\lambda) I_s(\lambda). \quad (3)$$

Тогда

$$U'_s(\lambda) = S(\lambda) \tau_1(\lambda) \tau_2(\lambda) \dots \tau_n(\lambda) I_s(\lambda) = T(\lambda) I_s(\lambda), \quad (4)$$

где через $T(\lambda)$ обозначено произведение $S(\lambda)$ и $\{\tau_1(\lambda), \tau_2(\lambda), \dots, \tau_n(\lambda)\}$, по смыслу являющееся передаточной функцией установки – функцией коэффициента пропускания спектральной установки (трансмиссией).

Поскольку функции $\{\tau_1(\lambda), \tau_2(\lambda), \dots, \tau_n(\lambda)\}$, а в ряде случаев и $S(\lambda)$, неизвестны, то вид функции $T(\lambda)$ необходимо определять с помощью специального эксперимента, то есть калибровкой функции коэффициента пропускания спектральной установки.

Для этого необходимо измерить спектральную зависимость электрического сигнала, взяв в качестве образца источник излучения с известной в заданной области спектральной плотностью распределения интенсивности, например, физическую модель абсолютно чёрного тела.

Обозначим известный спектр такого источника через $I_{s0}(\lambda)$, тогда соответствующий сигнал, измеренный в эксперименте, будет выражаться аналогично (2)

$$U'_{s0}(\lambda) = T(\lambda) I_{s0}(\lambda). \quad (5)$$

Определив из этого равенства функцию $T(\lambda)$, мы затем можем находить собственный спектр образца $I_s(\lambda)$ при помощи отношения

$$I_s(\lambda) = \frac{U'_s(\lambda)}{T(\lambda)}. \quad (6)$$

Очевидно, что условия эксперимента по оценке функции $T(\lambda)$ с использованием калибровочного источника и условия эксперимента по измерению неизвестного заранее спектра исследуемого образца должны быть идентичными, то есть в оптическом тракте установки должны присутствовать те же элементы и один и тот же детектор, геометрия установки также должна быть по возможности одинаковой в обоих экспериментах.

Дополнительно следует отметить ещё одно обстоятельство. Сигналы $U'_s(\lambda)$ и $U'_{s0}(\lambda)$ не являются первичными электрическими сигналами детектора излучения, а получаются из последних усилением с помощью синхронного усилителя (или иной усилительной схемы). Следовательно, в приведенных выше выражениях (2), (4), (5) и (6) в неявном виде присутствует коэффициент усилительной схемы. Поскольку он, как правило, не зависит от длины волны, его в данных выражениях можно не указывать. Очевидно также, что с помощью указанных выражений мы восстанавливаем форму истинного спектра излучения образца, но никоим образом не получаем абсолютные величины энергетических параметров излучения. Однако, проводя измерения спектров излучения серии образцов, и подбирая в каждом случае подходящий коэффициент усиления усилительной схемы, при условии, что прочие условия эксперимента абсолютно идентичны, мы можем сравнивать интенсивности спектров различных образцов, измеренные в относительных единицах. Для этого их необходимо приводить к одной шкале, зная соотношения коэффициентов усиления усилительной схемы для различных пар образцов. Если установка подвергается повторной юстировке (сборке), то необходимо также иметь некий стандартный (опорный) образец, спектр которого будет задавать единицу измерения по указанной относительной шкале.

ЗАДАНИЕ

1. Собрать и отъюстировать оптическую схему, представленную на рис. 6, с использованием оптимального набора элементов (светофильтры, дифракционная решетка, фотодетектор), необходимых для регистрации фотолюминесценции в диапазоне спектра 350-900 нм.
2. Измерить спектры фотолюминесценции исследуемых образцов пленок SiO_2 , подвергнутых имплантации ионов кремния и последующей термообработке с целью синтеза нанокристаллов (квантовых точек) Si.
3. Построить спектры фотолюминесценции и восстановить их истинную форму с использованием калибровочной кривой спектральной чувствительности оптической схемы.
4. Качественно идентифицировать полосы фотолюминесценции, связанные с излучением дефектов и наноразмерных включений кремния на основе

анализа эволюции спектров фотолюминесценции на разных стадиях ионно-лучевого синтеза в зависимости от дозы имплантации кремния и температуры отжига.

5. С помощью формулы (1) оценить значения среднего размера и дисперсии по размеру в массивах нанокристаллов Si, синтезированных при различных концентрациях (дозах) имплантированного кремния.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова связь между режимами ионного облучения (массой, энергией, дозой ионов) и параметрами распределения ионов в облученном слое (глубина залегания и концентрация в максимуме распределения имплантированных атомов)?
2. Каковы основные стадии зарождения и роста включений кремния при термической обработке твердого раствора $\text{SiO}_2:\text{Si}$?
3. Как влияют концентрация имплантированного кремния, температура и время отжига на морфологию и структурное состояние формирующихся нановключений кремния?
4. Дайте определение квантовой точки и опишите, в чем состоит отличие ее электронной структуры от электронной структуры объемного материала.
5. За счет чего и при каких условиях становятся возможными прямые излучательные переходы между уровнями размерного квантования в зоне проводимости и валентной зоне нанокристаллов кремния?
6. Как влияют свойства диэлектрика, в котором находятся квантовые точки кремния, на электронную структуру и фотолюминесценцию последних?
7. В чем заключается метод синхронного детектирования?
8. Опишите общий принцип юстировки произвольной оптической схемы и методику юстировки схемы рис. 6 для измерения спектров фотолюминесценции.
9. Опишите методику калибровки функции коэффициента пропускания спектральной установки.
10. Укажите назначение отсекающего светофильтра на схеме рис. 6.
11. Дайте описание принципа действия, устройства и основных параметров фотоэлектронного умножителя.

12. Расскажите об основных параметрах спектральных приборов, а также принципе действия оптического решёточного монохроматора.
13. Что нужно сделать, чтобы более четко выделить интересующую область спектра, если она зашумлена из-за малой величины калибровочной функции в этом диапазоне спектра?
14. Как можно отличить полосы фотолюминесценции, связанные с нанокристаллами Si, от полос, обусловленных дефектами в оксидной матрице?

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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.
2. Pavesi, L. Routes toward silicon-based lasers / Lorenzo Pavesi // *Materials Today.* – 2005. – Vol.8, №1. – P.18-25.
3. Optical and electrical properties of Si-nanocrystals ion beam synthesized in SiO₂ / 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.
4. 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.
5. Зорин, Е.И. Ионное легирование полупроводников / Е.И. Зорин, П.В. Павлов, Д.И. Тетельбаум. – М.: Энергия, 1975. – 129 с.
6. Visible light emission from Si nanocrystals grown by ion implantation and subsequent annealing / S. Guha, M.D. Pace, D.N. Dunn, I.L. Singer // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol.70, №10. – P.1207-1209.
7. Физические основы ионно-лучевого формирования и свойства квантовых точек кремния в диэлектрике / А.Н. Михайлов, А.И. Белов, М.О. Марычев, В.А.

- Бурдов, Д.И. Тетельбаум. – Учебно-методический комплекс (электронное издание). Нижний Новгород. ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2010. – 44 с.
8. Лифшиц, И.М. О кинетике распада пересыщенных твердых растворов / И.М. Лифшиц, В.В. Слезов // ЖЭТФ. – 1958. – Т.35, вып.2, №8. – P.479-492.
9. Бурдов, В.А. Зависимость ширины оптической щели кремниевых квантовых точек от их размера / В.А. Бурдов // ФТП. – 2002. – Т.36, №10. – С.1233-1236.
10. 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.
11. Численное моделирование собственных дефектов в SiO_2 и Si_3N_4 / В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, А.В. Шапошников, Ю.Н. Мороков // ФТП. – 2001. – Т.35, №9. – С.1041-1049.
12. Skuja, L. Isoelectronic series of twofold coordinated Si, Ge, and Sn atoms in glassy SiO_2 : a luminescence study / Linards Skuja // J. Non-Cryst. Sol. – 1992. – Vol.149, №1-2. – P.77-95.
13. Sulimov, V.B. Cluster modeling of the neutral oxygen vacancy in pure silicon dioxide / V.B. Sulimov, V.O. Sokolov // J. Non-Cryst. Sol. – 1995. – Vol.191, №3. – P.260-280.
14. Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation / H. Nishikawa, T. Shiroyama, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol.45, №2. – P.586-591.
15. Meinardi, F. Native and radiation-induced photoluminescent defects in SiO_2 : Role of impurities / F. Meinardi, A. Paleari // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol.58, №7. – P.3511-3514.
16. Gallagher, M. Spectroscopy of defects in germanium-doped silica glass / M. Gallagher, U. Osterberg // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol.74, №4. – P.2771-2778.
17. Nature and origin of the 5-eV band in $\text{SiO}_2\text{:GeO}_2$ glasses / H. Hosono, Y. Abe, D.L. Kinser, R.A. Weeks, K. Mutta, H. Kawazoe // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol.46, №18. – P.11445-11451.
18. Formation and decay of nonbridging oxygen hole centers in SiO_2 glasses induced by F_2 laser irradiation: In situ observation using a pump and probe technique / K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol.79, №12. – P.1757-1759.

19. Люминесцирующие дефекты в наноструктурном диоксиде кремния / В.С. Кортов, А.Ф. Зацепин, О.В. Горбунов, А.М. Мурзакаев // ФТТ. – 2006. – Т.48, №7. – С.1205-1211.
20. Optical and electron paramagnetic resonance study of light-emitting Si⁺ ion implanted silicon dioxide layers / M.Ya. Valakh, V.A. Yukhimchuk, V.Ya. Bratus', A.A. Konchits, P.L.F. Hemment, T. Komoda // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol.85, №1. – P.168-173.
21. Моделирование формирования нанопреципитатов в SiO₂, содержащем избыточный кремний / А.Ф. Лейер, Л.Н. Сафронов, Г.А. Качурин // ФТП. – 1999. – Т.33, №4. – С.389-394.
22. Si rings, Si clusters, and Si nanocrystals – different states of ultrathin SiO_x layers / L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol.81, №22. – P.661-663.
23. Марычев, М.О. Практическое руководство по оптической спектроскопии твердотельных наноструктур и объёмных материалов / М.О. Марычев, А.П. Горшков. – Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые подходы в исследованиях и разработках информационно-телекоммуникационных систем и технологий» (электронное уч. пособие). Нижний Новгород. ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2007. – 89 с.