Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Черкова Светлана Глебовна

ФОРМИРОВАНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ КРЕМНИЕВЫХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР РАДИАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

01.04.10 - физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

д.ф.-м.н., в.н.с. Качурин Г.А.

д.ф.-м.н, с.н.с., доцент Володин В. А.

НОВОСИБИРСК - 2018

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- НК нанокристалл
- НК-Si нанокристалл кремния
- ФЛ фотолюминесценция
- КРС комбинационное рассеяние света
- ИК инфракрасный
- ИЛО импульсный лазерный отжиг
- нс-ИЛО наносекундный лазерный отжиг
- фс-ИЛО фемтосекундный лазерный отжиг
- ЭПР электронный парамагнитный резонанс
- ВРЭМ высокоразрешающая электронная микроскопия
- ПЭМ просвечивающий электронный микроскоп
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ПХО плазмохимическое осаждение
- RTA быстрый термический отжиг (RTA, rapid thermal annealing)
- FLA импульсный ламповый отжиг (FLA, flash lamp annealing)
- FTIR ИК-Фурье-спектроскопия (FTIR, Fourier transformed infrared)
- Т температура

СОДЕРЖАНИЕ

<u>стр.</u>
ВВЕДЕНИЕ 5
Глава 1. ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР
НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (ОБЗОР
ЛИТЕРАТУРЫ) 10
§1.1 Свойства квантово-размерных нанокластеров кремния. 10
§1.2 Ионная имплантация как метод создания нанокристаллов кремния в SiO ₂ . 15
§1.3 Модификация полупроводниковых нанокластеров с применением
импульсных и радиационных воздействий. 18
§1.3.1 Импульсные отжиги. 18
§1.3.2 Радиационные эффекты в кремниевых наноструктурах (на примере
пористого кремния). 23
§1.3.3 Внедрение легирующих примесей в нанокристаллы кремния. 30
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ 34
§2.1 Методики приготовления образцов с нанокластерами кремния. 34
§2.2 Методика фотолюминесценции. 37
§2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света и ИК-спектроскопия. 40
§2.4 Электронная микроскопия образцов. 43
§2.5 Оже и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. 44
Глава 3. ФОРМИРОВАНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
КРЕМНИЯ В ПЛЕНКАХ SiO _x С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ
ОТЖИГОВ 48
§3.1 Формирование и модификация нанокластеров кремния в пленках SiO _x при
быстрых термических и импульсных световых воздействиях. 48
§3.2 Модификация нанокластеров кремния в пленках SiO _x при нано- и
фемтосекундных лазерных воздействиях. 49
§3.3 Обсуждение диффузионных механизмов образования нанокристаллов Si при
быстрых термических и импульсных световых воздействиях. 54

Глава 4. ФОРМИРОВАНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ 64

§4.1 Фазовое расслоение и формирование нанокластеров кремния в пленках SiO₂
 при воздействиях тяжелых ионов высоких энергий.
 65

§4.2 Стимулирование зародышеобразования нанокластеров кремния в пленкахSiOx при воздействиях тяжелых ионов высоких энергий.72

§4.3 Действие быстрых тяжелых ионов на многослойные гетероструктуры Si/SiO₂.77

Основные результаты и выводы по главе 4.

Глава 5. ДЕЙСТВИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОКРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ В ПЛЕНКАХ SiO₂ 90

§5.1 Облучение легкими частицами: действие радиационных дефектов на светоизлучающие свойства нанокристаллов кремния в пленках SiO₂.
90

§5.2 Влияние интенсивности торможения ионов при облучении на дефектообразование в нанокристаллах кремния.106

§5.3 Внедрение бора и фосфора в светоизлучающие нанокристаллы кремния в пленках SiO₂.

Основные результаты и выводы по главе 5.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 130 ЗАКЛЮЧЕНИЕ 132

ЛИТЕРАТУРА	133

88

129

Введение

Интерес к исследованию полупроводниковых нанокристаллов (НК) и аморфных нанокластеров в диэлектрических плёнках обусловлен перспективами их использования в оптоэлектронных приборах и устройствах энергонезависимой памяти [1, 2]. Основным и наиболее изученным материалом современной микроэлектроники по-прежнему остается кремний. При этом главной тенденцией интегральной электроники на сегодня является сокращение размеров приборных элементов. Исследования ведутся в нанометровом диапазоне, где классические представления о поведении носителей заряда перестают быть справедливыми. Когда размеры элементов становятся соизмеримы с дебройлевской длиной волны электрона, существенную роль начинают играть квантовые явления. В частности, квантово-размерные эффекты в НК-Si приводят к сдвигу края поглощения и появлению интенсивной люминесценции в видимом диапазоне [3, 4, 5]. Термодинамические свойства столь малых объектов тоже меняются. С уменьшением размеров, поверхностная и объемная энергии нанообъектов становятся сопоставимы. В частице размерами 2-3 нм почти половина атомов составляют поверхностный слой. Вследствие ЭТОГО могут изменяться температуры плавления И кристаллизации материала, структурные характеристики [6, 7, 8]. Возросший вклад поверхности в термодинамику наночастиц также может внести существенные различия в образование и отжиг дефектов по сравнению с объемным материалом. Причиной является наличие близкой поверхности - потенциального стока для генерируемых подвижных вакансий и междоузлий. Кроме того, в НК вакансии и междоузлия не имеют возможности удаляться друг от друга посредством диффузии и вынуждены взаимодействовать между собой до аннигиляции либо образования устойчивых комплексов. Наконец, на формирование дефектов структуры могут оказать влияние силы поверхностного натяжения в НК [9, 10].

Особый интерес к кремниевым наноструктурам возник после выхода работы Кэнхэма в 1990 г., в которой он впервые обнаружил интенсивную видимую фотолюминесценцию (ФЛ) в пористом кремнии и объяснил ее

происхождение квантово-размерными эффектами в Si столбиках с размерами порядка нескольких нанометров в диаметре [5]. Известно, что объемный кремний вследствие непрямой структуры зон не пригоден для оптоэлектроники, так как вероятность излучательной рекомбинации возбужденных носителей заряда Обнаружение интенсивной видимой низкая. люминесценции открывало перспективы создания оптоэлектронных приборов и схем на базе кремния. Впоследствии огромное количество работ, появилось посвященных светоизлучающим кремниевым наноструктурам. Однако пористый кремний обладает рядом существенных недостатков. И среди прочих – открытая развитая взаимодействие окружением, что поверхность, С зачастую усложняет интерпретацию результатов. Поэтому предложенный в 1993 г. метод создания нанокристаллов кремния в SiO₂ матрице посредством ионной имплантации [11, вызвал большой интерес со стороны исследователей [13, 12] 14. 15]. Формирование НК происходит путем распада при температуре свыше 1000 °С пересыщенного твердого раствора SiO_x на Si и SiO_2 . Полученные кристаллиты дают интенсивную видимую люминесценцию, очень стабильную во времени благодаря пассивирующей матрице окисла. Вслед за созданием стабильных светоизлучающих кремниевых НК со всей очевидностью встал вопрос о возможности их модификации и управлении их свойствами. В этой области проблем. Узость остается ряд нерешенных дозового И температурного в которых происходят образование нанопреципитатов и диапазонов, ИХ кристаллизация, накладывают существенные ограничения на возможности придания системе нужных свойств. Исследуются возможности дополнительного введения примесей [16, 17, 18, 19, 20, 21], импульсного отжига [14, 22], отжига под давлением [23], радиационной обработки [24, 25]. Работы делались на различных объектах – на пористом кремнии, на структурах полученных распылением, имплантированных слоях, и результаты зачастую неоднозначны. Таким образом, изучение процессов формирования и модификации кремниевых наноструктур при радиационных и термических воздействиях являлось актуальной задачей.

6

Цель работы состояла в установлении закономерностей формирования и модификации светоизлучающих квантово-размерных кремниевых наноструктур при импульсных радиационных воздействиях. Для решения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установить параметры импульсных воздействий (длительность, плотность энергии в импульсе, число импульсов), необходимых для формирования светоизлучающих кремниевых наноструктур в пленках оксида кремния, имплантированных ионами кремния.

2. Изучить процессы фазового расслоения и зародышеобразования нанокластеров кремния в треках тяжелых ионов высоких энергий при облучении пленок SiO_x и многослойных гетероструктур Si/SiO_2 в зависимости от энергетических потерь, дозы ионов, стехиометрического состава SiO_x и постимплантационных отжигов.

3. Установить закономерности процессов дефектообразования и аморфизации нанокристаллов кремния в слоях SiO₂ в зависимости от дозы облучения и потерь энергии ионов при радиационных воздействиях.

Новизна работы

1. Показано, что наносекундные лазерные отжиги слоев SiO₂, имплантированных Si⁺, приводят к сегрегации кремния и образованию в SiO₂ нанопреципитатов кремния, люминесцирующих в видимом диапазоне. Обнаружено, что при наносекундных отжигах с плотностью энергии 0.2-0.3 Дж/см² аморфные нанокластеры кремния в пленках SiO₂ кристаллизуются.

2. Установлены закономерности эволюции светоизлучающих центров в слоях SiO_x (0< $x \le 2$) при облучении тяжелыми ионами высоких энергий в зависимости от энергетических потерь ионов и стехиометрического параметра x.

3. Обнаружена фотолюминесценция от квантово-размерных нанокристаллов кремния, формируемых в многослойных структурах Si/SiO₂ в результате облучения тяжелыми ионами высоких энергий и последующих отжигов. Наблюдается упорядочение нанокластеров вдоль треков ионов. Интенсивность фотолюминесценции растет при облучении до доз, соответствующих перекрытию треков ионов.

4. Показано, что гашение фотолюминесценции нанокристаллов кремния в SiO_2 происходит при введении единичных радиационных дефектов в нанокристаллы с размерами 3-5 нм, а для их аморфизации необходимы дозы, соответствующие ~0.1 смещению/атом.

Теоретическая и практическая значимость работы

Продемонстрированы возможности радиационных методов ДЛЯ формирования и модификации нанокристаллов кремния в слоях SiO_x и многослойных гетероструктурах Si/SiO₂. Предложенный подход позволяет контролировать размеры нанокристаллов кремния В многослойных Si/SiO₂, задавая толщину Si, гетероструктурах слоев a также достичь вертикального упорядочения нанокристаллов кремния в треках ионов. Получен эффект увеличения интенсивности фотолюминесценции в квантово-размерных нанокристаллах кремния при радиационных воздействиях легкими частицами с последующими отжигами (эффект малых доз).

Методология и методы диссертационного исследования

Результаты диссертации получены с применением комплекса экспериментальных методик. Основным методом являлась спектроскопия ФЛ. Также широко задействованы методики комбинационного рассеяния света (КРС), инфракрасной спектроскопии, эллипсометрии, электронной микроскопии. При анализе результатов использовалось численное моделирование.

Положения, выносимые на защиту:

1. В результате наносекундных лазерных отжигов происходит сегрегация кремния в слоях SiO₂, имплантированных Si. Наблюдаемая под действием наносекундных отжигов кристаллизация нанокластеров кремния в слоях SiO₂ происходит посредством плавления.

2. Облучение тяжелыми высокоэнергетичными ионами приводит к образованию нанокристаллов и аморфных нанокластеров кремния в многослойных гетероструктурах Si/SiO₂. Облучение создает зародыши, облегчающие при последующем отжиге формирование светоизлучающих нанокристаллов Si, наблюдается их упорядочение вдоль треков ионов.

3. Образование и отжиг радиационных нарушений в нанокристаллах Si с размерами 3-5 нм и в объемном кремнии существенно различаются. Различия обусловлены близостью стока (поверхности нанокристаллов) к месту генерации дефектов и значительным вкладом поверхностной энергии в термодинамику структурных перестроек.

В результате проведенных исследований впервые обнаружены эффекты:

- гашения фотолюминесценции в нанокристаллах Si при дозах облучения ~1 смещ./ нанокристалл;

- отжига радиационных повреждений и восстановления фотолюминесценции в нанокристаллах Si при температурах 600-800°C;

- аморфизации нанокристаллов Si при дозах облучения, соответствующих ~0.1 смещ./ атом;

- кристаллизации нанокластеров Si при комнатной температуре под облучением (~1 смещ./нанокристалл).

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием ряда экспериментальных методик, воспроизводимостью результатов, проведенными Результаты прошли расчетами И оценками при анализе. проверку на конференциях и в процессе публикации материалов, изложены в 17-ти публикациях в реферируемых журналах, докладывались на международных и российских конференциях: «Кремний» (2002, 2009, 2012 гг.), «Радиационнотермические эффекты и процессы в неорганических материалах» (2000, 2002, 2006 гг.), «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (2002, 2006. «Полупроводники» 2008 гг.). (2007,2009 гг.), «Аморфные И микрокристаллические полупроводники» (2006, 2008 гг.), «Ion-Surface Interaction» (2005, 2007 гг.), «Nanostructures: Physics and Technology» (2010 г.), «Films and Structures for Innovative Applications» (2012 г.), International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (2013 г.). Автор являлась стипендиатом конкурса для молодых ученых ИФП СО РАН, участвовала в выполнении фундаментальных проектов РФФИ, INTAS, была исполнителем в прикладных тематиках.

Глава 1. ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

§1.1 Свойства квантово-размерных нанокластеров кремния

Пониженная размерность оказывает существенное влияние на оптические переходы в наноструктурах. Эффекты размерного квантования, лежащие в основе светоизлучающих приборов, начинают проявляться, когда размеры НК становятся сравнимы с Боровским радиусом электрона, для кремния эта величина составляет около 5 нм. Численные расчеты [26, 27, 28] показывают увеличение ширины запрещенной зоны и повышение вероятности излучательной рекомбинации в кластерах с уменьшением их размеров. В объемных кристаллах непрямозонных материалов из-за разницы волнового вектора для потолка валентной зоны и дна проводимости электронно-дырочная рекомбинация возможна только ЗОНЫ благодаря эмиссии или поглощению фононов. При этом должен выполняться закон сохранения импульса. Третий участник (фонон) нужен для передачи избыточного импульса. Именно это и является причиной того, что эффективность излучательной рекомбинации в объемном Si много меньше эффективности безызлучательной рекомбинации. Объемный кремний не может эффективно излучать даже в ближнем ИК диапазоне. Один из возможных подходов к проблемы непрямой природы Si преодолению оптических переходов В заключается В смягчении правил отбора по квазиимпульсу благодаря пространственному ограничению носителей заряда в низкоразмерных структурах. Одновременно такой подход снимает проблему малой ширины запрещенной HK-Si Высокая эффективность излучательной рекомбинации В 30НЫ. обуславливается перекрытием волновых функций носителей заряда. При уменьшении размеров кремниевого кристаллита существенную роль начинает играть неопределенность импульса:

$$\Delta x \, \Delta p \ge h \tag{1.1}$$

При уменьшении неопределенности по координате возрастает неопределенность волнового вектора k, что может привести к перекрытию волновых функций электрона и дырки в k-пространстве. При этом становится возможной квазипрямая излучательная межзонная рекомбинация. Таким образом, вероятность излучательной рекомбинации, а значит ее интенсивность, должны зависеть от размера нановключения, так как, чем больше перекрытие волновых функций, тем больше вероятность оптического перехода. Вторым существенным моментом является отсутствие (либо подавление) каналов безызлучательной рекомбинации в столь малом объеме [26].

При возбуждении излучением носители заряда находятся в ограниченном объеме с высокими потенциальными стенками. Если мы говорим о НК-Si в матрице окисла, ширина запрещенной зоны SiO₂ составляет ~8 эВ. Ситуация сводится к задаче квантовой механики о частице в глубокой потенциальной яме. Вероятность проникновения носителей заряда в диэлектрик очень мала. Следовательно, волновая функция электрона и дырки на границе НК должна стремиться к нулю. При решении уравнения Шредингера получается дискретный набор энергетических уровней, на которых могут находиться электрон и дырка. Это приводит к тому, что разность энергий между нижним разрешенным уровнем в зоне проводимости и верхним уровнем в валентной зоне становится больше ширины запрещенной зоны в объемном кремнии (1.12 эВ при 300 К) и зависит от [26-28, 29, 30]. В размеров квантовой точки частности, многие экспериментальные работы указывают на появление сдвига в коротковолновую область спектра ФЛ при уменьшении размеров кремниевых наночастиц [2, 31]. Расчеты ширины запрещенной зоны в квантовой точке, сделанные в приближении эффективных масс, в зависимости от размера Si-HK приведены на рисунке 1.1 [26]. Как видно, при диаметре частицы около 5 нм и менее, ширина запрещенной зоны увеличивается по гиперболическому закону. При размерах НК-Si ~3 нм ширина запрещенной зоны составляет около 2 эВ. При размерах НК-Si более 7 нм ограничения пропадают, ширина запрещенной квантово-размерные зоны стремится к значению 1.12 эВ, характерному для объемного материала.

Наблюдаемый сдвиг максимума люминесценции от размеров НК-Si вследствие квантово-размерных эффектов, в целом соответствует рассчитанным значениям. С одной стороны, мы находимся в узких рамках: увеличение размеров до 6-7 нм приводит к исчезновению квантово-размерных ограничений, и соответственно, ФЛ; но когда размеры частицы становятся менее 1-2 нм, из-за поверхностного натяжения кристаллическая решетка теряет устойчивость. С другой стороны, по одной из гипотез, излучение связано с размерным квантованием, но рекомбинация электронно-дырочной пары происходит на центрах у границы Si-SiO₂ (рис. 1.2) [15]. И отчасти это может объяснять наблюдаемое в экспериментальных работах постоянство длины волны излучения НК-Si несколько отличающихся по размерам. Наиболее вероятным для представляется существование локализованных в НК состояний, дающих энергетические уровни, расстояние между которыми превышает значение запрещенной зоны в объемном кремнии. Один из носителей заряда (например, дырка) может быть захвачен на такое состояние в НК, а затем другой носитель заряда (электрон, локализованный на поверхностном состоянии) рекомбинирует с первым с излучением кванта света. Также возможен захват обоих носителей заряда на близкорасположенные поверхностные состояния, a затем туннелирование одного из них и рекомбинация с испусканием кванта света. При ЭТОМ энергия кванта будет зависеть ОТ энергетического положения локализованных состояний в НК. В работах [32, 33] были исследованы затухания спектральная зависимости времени ΦЛ температурная И И температурная зависимость интенсивности ФЛ в НК-Si, полученных методом имплантации ионов кремния с кремния В оксид последующим высокотемпературным отжигом. Время затухания широкой полосы ФЛ с максимумом ~1.5 эВ определялось «растянутой» экспонентой:

$$I(t) = I_0 \exp\{-(t/\tau)^{\beta}\},$$
 (1.2)

где τ - время затухания, а β - фактор дисперсии системы [33]. Аппроксимация кривой затухания дает значения τ =60 мкс и β =0.73. Результаты были объяснены с использованием модели автолокализованных экситонов, образованных на



Рис. 1.1. Рассчитанная зависимость ширины запрещенной зоны нанокристаллов (+) и проволок (100: х; 110: *; 111: о) Si от диаметра *d*. Сплошные линии – интерполяция и экстраполяция степенной функции d⁻ⁿ [26].



Рис. 1.2. Модель излучательной рекомбинации в нанокристалле кремния, погруженного в SiO₂ [15].

димерах Si-Si, расположенных на границе нанокристалл – окисел. Из экспериментальных данных были оценены времена излучательной (составляет значения от 1.5 до 2 мс) и безызлучательной (составляет значения от 68 до 90 мкс) рекомбинации при 300 К и энергия расщепления между синглетным и триплетным состояниями автолокализованного экситона. Данное расщепление зависимость интенсивности ΦЛ определяло температурную при низких температурах (меньше 60 К), определенное из аппроксимации температурной зависимости интенсивности ФЛ расщепление составляло около 5-5.5 мэВ. Модель автолокализованного экситона, предложенная на основе полученных [34], подробно описана в работах [35, 36]. данных экспериментальных Фотовозбуждение НК-Si приводит к образованию «горячих» экситонов. Эффективный энергетический обмен между «горячими» экситонами в НК и автолокализованного поверхностного состоянием экситона приводит К возбуждению колебаний поверхностного дефекта Si-O. Состояние автолокализованного экситона реализуется путем эффективного захвата свободных носителей на поверхностные состояния за субнаносекундные времена. Авторы работы [34] утверждают, что получили экспериментальные свидетельства существования автолокализованных экситонов из анализа данных поглощения и кинетики поглощения на возбуждённых экситонах (длительность возбуждающего экситоны импульса составляла менее 1 пс). Поскольку уровень дефекта, определяющий энергию автолокализованного экситона, не зависит от размера НК-Si, а энергия запрещенной зоны изменяется из-за квантово-размерного эффекта, энергетические барьеры для обоих процессов возрастают для НК меньших размеров. Следовательно, образование автолокализованного экситона не влияет на эмиссию крупных НК-Si, для которых энергия автолокализованного состояния превосходит ширину запрещенной зоны и терморелаксация является более эффективной. Ситуация меняется для мелких НК, при этом состояние автолокализованного экситона становится более стабильным и, следовательно, доминируют излучательные переходы с участием автолокализованных экситонов. Концепция, использующая автолокализованные экситоны, позволяет объяснить,

14

почему в эксперименте не происходит дальнейшего «голубого» сдвига максимума ФЛ при уменьшении диаметра НК-Si от 2.5 нм.

Помимо изменения энергетического спектра носителей заряда, пространственных и квантовых ограничений, свойства субмикронных И нанометровых частиц твердого тела коренным образом отличаются от обычных макроскопических свойств из-за изменения и увеличения вклада поверхностной энергии в свободную энергию частицы. С уменьшением размеров у свободных частиц (нанопорошков) снижается устойчивость кристаллической решетки, понижается температура плавления (рис. 1.3) [7]. Так же есть экспериментальные работы, в которых на примере наноразмерных слоев Si в тугоплавкой матрице показано, что температура кристаллизации растет с уменьшением толщины слоев (рис. 1.4) [8, 37]. Сдвиг по температуре фазовых трансформаций есть следствие дополнительного вклада свободной энергии поверхности в общую свободную энергию Гиббса. Дело в том, что для НК размером несколько нм, и состоящем из 2000 атомов, поверхности принадлежит ~30% атомов. Это делает систему менее устойчивой. В частности, есть работы, указывающие на невозможность существования кристалла с диаметром менее 2 нм в диаметре [38].

Таким образом, изучение свойств кремниевых наночастиц потребовало нового подхода и серьезного теоретического и экспериментального анализа.

§1.2 Ионная имплантация как метод создания нанокристаллов кремния в SiO₂

Среди основных методов получения кремниевых наноструктур можно выделить следующие:

- Электрохимическое травление монокристаллического кремния в электролите на основе плавиковой кислоты HF (пористый кремний) [5];
- Ионная имплантация Si⁺ в матрицу SiO₂ с последующей высокотемпературной обработкой [11-15];
- Напыление, или совместное распыление кремния и диоксида кремния из



Рис. 1.3. Зависимость температуры плавления нанокристалла Si от размера [7].



Рис. 1.4. Температура кристаллизации многослойных структур в зависимости от тощины Si слоя [37].

разных источников с последующим высокотемпературным или импульсным лазерным отжигом (ИЛО) [3, 39];

- Лазерная абляция [40];
- Молекулярно-пучковая эпитаксия для получения кристаллических пленок Si нанометровой толщины (создание сверхрешеток Si/SiO₂) [41];
- Плазмохимическое осаждение из газовой фазы с последующими печными или импульсными лазерными отжигами [4, 42, 43].

Методы позволяют синтезировать нанообъекты, отличающиеся своими характеристиками, такими как, например, средний размер частиц, функция распределения по размерам, степень кристалличности центрального ядра, состав оболочки, наличие примесей, производительность и пригодность для массового производства. Практически BO всех методиках присутствует этап высокотемпературного отжига, на котором происходит устранение структурных дефектов, возникающих при низкотемпературном осаждении или ионной имплантации. Стоит отметить, что некоторые дефекты являются центрами безызлучательной рекомбинации и их присутствие отрицательно сказывается на эффективности люминесценции НК-Si.

Одним из перспективных универсальных методов создания HK-Si в диэлектрических слоях SiO₂, Al₂O₃ является ионная имплантация [11-15]. Удачное сочетание Si с SiO₂ стало одной из причин доминирования кремния в микроэлектронике. Окисел защищает материал от загрязнений, пассивирует оборванные связи на границе раздела, обладает хорошими диэлектрическими свойствами и весьма технологичен. Гетероструктура Si-SiO₂ лежит в основе кремниевых интегральных схем. Суть описываемого метода состоит в создании избытка Si в захороненных слоях. При последующих высокотемпературных отжигах происходит распад пересыщенного твердого раствора и образуются HK-Si. Данным методом создаются изолированные HK в пассивирующей матрице окисла. Варьируя параметры имплантации и отжига можно создавать слои с кристаллитами на контролируемой глубине, управлять плотностью и размерами кристаллов. Типичный спектр ФЛ от HK-Si, полученных посредством ионной имплантации имеет максимум на границе видимого и ближнего ИК-диапазонов (λ_{max} ~800 нм) и характерной полушириной 130-140 нм, представлен на рисунке 1.5 [12]. Положение пика несколько смещается в сторону меньших энергий при увеличении дозы имплантированного Si.

Для формирования центров излучательной рекомбинации основным параметром является доза ионов [15, 44]. Она должна обеспечивать такую концентрацию атомов имплантированного Si, чтобы избыток кремния составлял несколько атомных процентов. Введение избыточного Si приводит к коалесценции кристаллитов и росту их размеров до значений, когда квантовые эффекты исчезают. Интенсивная видимая ФЛ вблизи границы видимой и ИК областей спектра появляется после высокотемпературных отжигов ~1000 °C [11]. Высокие температуры обеспечивают достаточную подвижность атомов Si и оствальдовское созревание кристаллитов [45].

§1.3 Модификация полупроводниковых нанокластеров с применением импульсных и радиационных воздействий

§1.3.1 Импульсные отжиги

Преимуществом импульсных обработок является возможность модификации поверхностных слоев без изменения свойств матрицы, нагрева и плавления локальных микроучастков, не затрагивая смежных областей и нижележащих слоев. Кроме того, импульсные отжиги используют и для подавления диффузии примесей.

Для формирования НК-Si в слоях SiO_x применялись импульсные ламповые отжиги длительностью от 20 мс до 40 с [14, 46], а также комбинации печных и импульсных отжигов [22, 47]. В работе [47] было отмечено, что при последовательном использовании отжига 1100 °C в течение 1 часа и затем импульсов эксимерного лазера удается существенно усилить ФЛ нанокристаллов и сдвинуть максимум излучения в ИК область. В работе [22] для формирования



Рис. 1.5. Спектр ФЛ нанокристаллов кремния, полученных имплантацией в кварцевое стекло ионов Si⁺ 1 MeV, дозами: (*a*) $4 \cdot 10^{17}$, (*b*) $2 \cdot 10^{17}$ (*c*) $1 \cdot 10^{17}$ cm⁻² с последующим отжигом 1100 °C, 60 минут [12].

НК-Si использовали комбинацию длительного высокотемпературного отжига в печи и быстрого термического отжига (RTA, rapid thermal annealing) до 1100 °С. Если RTA предшествовал печному отжигу, то ФЛ усиливалась, а максимум смещался в длинноволновую сторону. RTA после печной термообработки ухудшал ФЛ. Согласно данным [48] спектр люминесценции нанокристаллов, полученных с помощью RTA, отличается от спектра HK-Si сформированных печным отжигом. В частности, в первом случае наряду с обычным для HK-Si пиком вблизи 800 нм, появляется полоса излучения в районе 600 нм. Данных по формированию HK-Si в SiO₂ с помощью импульсных лазерных отжигов на момент начала работы, в литературе не было.

Хотя действие на полупроводники коротких мощных лазерных импульсов исследуется с середины 70-х годов [49, 50, 51], физика протекающих при этом пор обсуждается. На ранних процессов до сих этапах исследований предполагалось, что кристаллизация аморфного Si под действием наносекундных импульсов происходит при таких плотностях мощности (1-10 MBt/cm²), что благодаря сильной ионизации и ослаблению межатомных связей она имеет атермическую природу [52]. Впоследствии все же возобладала точка зрения, что наносекундный лазерный отжиг объясняется кратковременным плавлением поверхности полупроводника. Экспериментальные работы показали, что при импульсных аморфизованных лазерных отжигах слоев кремния монокристаллическая структура восстанавливалась, если расчетная глубина плавления была сопоставима с толщиной слоя [53]. Модель плавления позволяет объяснить перераспределение примесных атомов за времена порядка 10-7 с и фазовые превращения в напыленных слоях. Вклад вносит и выделяющаяся при кристаллизации латентная теплота, обеспечивающая в определенных условиях самоподдерживающийся фазовый переход [54, 55]. Тем не менее, возможности Si фотостимулирования при кристаллизации аморфного продолжают исследоваться [56]. Изучаются возможности применения импульсных отжигов и для создания нанообъектов. В работе [57] было показано, что с помощью наносекундных лазерных импульсов можно формировать HK-Si в пленках

аморфного кремния на стеклянной подложке. Для проведения лазерных обработок использовался эксимерный лазер XeCl с длинной волны излучения 308 нм и длительностью импульса 5 нс. Коэффициент поглощения света в аморфном кремнии для этой длины волны равен 1.5·10⁻⁶ см⁻¹. В спектре комбинационного рассеяния света образца, прошедшего обработку излучением эксимерного лазера с плотностью энергии 110 мДж/см², был обнаружен пик, обусловленный фононах, рассеянием на оптических локализованных В HK-Si. Этот "нанокристаллический" пик имеет положение 512 см⁻¹, что соответствует среднему размеру кристаллитов 3-5 нм.

Интересные возможности дают фемтосекундные воздействия. Характерная длительность импульсов фемтосекундных лазеров сопоставима с периодом атомного колебания, а выделяемая плотность мощности достигает 10⁸⁻10⁹ МВт/см². По оценкам [58] под действием фемтосекундных импульсов внутри мишени могут развиваться давления до ~10 ТПа. Действие фемтосекундных импульсов на объемный Si изучалось в [59]. При плотности энергии около 0.1 Дж/см² кристалличность терялась менее, чем за 10⁻¹² с, то есть, за время недостаточное для нагрева решетки Si до точки плавления. Уровень ионизации достигал ~5^{-10²¹} см⁻³, поэтому были основания предполагать атермический механизм фазового перехода. Позднее этот вопрос был исследован в работе [60] на примере объемных Si и GaAs. Фазовый переход за время <1 пс наблюдался, только если плотность энергии импульса была в 2-3 раза выше порога плавления. Был сделан вывод, что обычному нагреву здесь предшествовал атермический фазовый переход, вызванный ионизацией до уровня ~10²² см⁻³. Согласно [61] под действием фемтосекундных импульсов объемный Si терял кубическую структуру на глубине 7.5-13 нм за время <150 фс, а электронные свойства, присущие расплаву Si, наблюдались только спустя >300 фс. Моделирование *ab initio* методом молекулярной динамики показало, что облучение объемного Si фемтосекундными импульсами способно нарушить его кристалличность, причем такое состояние отличается от обычного расплава Si [62]. Авторы показали, что высокая концентрация возбужденных электронов ослабляет ковалентные связи

драматическим образом и система переходит в «металлическое» состояние. Таким образом, протекание атермических процессов представляется здесь вполне реальным. В работе [63] короткие (200 фс) импульсы лазера с длинной волны λ=800 нм были применены для кристаллизации 100 нм пленок аморфного кремния. Опираясь на результаты микроскопии, авторы предположили, что возможен атермический сверхбыстрый фазовый переход и последующая кристаллизация аморфного кремния.

Сверхвысокие уровни ионизации в тонких приповерхностных слоях могут быть достигнуты и при облучении быстрыми тяжелыми ионами. Большая масса обеспечивает необходимую интенсивность торможения ионов, а благодаря высоким энергиям структурные нарушения, вызываемые ядерными потерями, производятся на больших глубинах, вдали от исследуемого слоя. Так, при облучении стекла с примесью меди ионами Br с энергией 11.9 МэВ у поверхности наблюдались выделения меди [64]. Плотность ионного тока была настолько мала, что стационарный, нелокальный нагрев мишени не превышал нескольких градусов. Кластеры меди не формировались, если интенсивность торможения падала ниже 2 кэВ/нм. Авторы пришли к выводу, что кластеризация происходит внутри отдельного ионного трека. Кристаллизация тонких аморфных слоев SiC наблюдалась под облучением ионами Pb с энергией 800 МэВ при комнатной температуре [65]. Предполагается, что эффект мог быть обусловлен ионизацией либо термическими пиками по модели Зейца – Келера. Такая же интерпретация была дана в [66], где после облучения различными ионами с энергиями 70 – 100 МэВ и дозой 10¹⁴ см⁻² наблюдалась кристаллизация тонких захороненных слоев нитрида кремния. Ряд исследований выполнен на пленках SiO_x. Так, в них после облучения малыми дозами (~ 10^{11} см⁻²) ионов Ni (575 МэВ) и Pb (863 МэВ) были обнаружены нанокластеры кремния [67]. Поскольку количество выделений было близко к дозе ионов, сегрегация, по мнению авторов, происходила внутри отдельных треков и имела атермический характер. Согласно работе [68], где использовали ионы Си с энергией 50 МэВ при интенсивности торможения 8 кэВ/нм, механизм сегрегации кремния был скорее спинодальный. С другой

стороны, при облучении ионами Ag с энергией 150 МэВ был отмечен рост размеров HK-Si с дозой [69]. Авторы предположили, что выделения кремния образуются за счет ухода кислорода из треков. Вариант ускоренной диффузии атомов внутри ионного трека рассмотрен в [70]. На возможность эффекта «кулоновского взрыва», когда положительно заряженные атомные остовы благодаря отталкиванию разлетаются из трека, указывалось в [68, 71].

Таким образом, при очевидной важности исследования ионизационных воздействий на полупроводниковые структуры, единого понимания физики протекающих при этом процессов пока не достигнуто. Это подтверждает актуальность выбранной нами темы.

§1.3.2 Радиационные эффекты в кремниевых наноструктурах (на примере пористого кремния)

Радиационная стойкость является немаловажным фактором, определяющим техническое применение полупроводникового материала. Изучение радиационных эффектов в нанообъектах кремния является новой задачей. Как было показано выше, свойства таких частиц могут в значительной степени свойств объемного материала квантово-размерных отличаться OT из-за ограничений и увеличения вклада поверхностной энергии. К моменту начала работы над темой, действие излучения на кремниевые нанокристаллы было изучено недостаточно, кроме того, основным объектом такого рода исследований служил пористый кремний, главным недостатком которого является открытая развитая поверхность. Действие облучения на пористый Si было рассмотрено в первой же работе по обнаружению в нем видимой ФЛ. В работе Кэнхэма [5] упоминалось, что если перед анодированием материал был аморфизован посредством ионной имплантации, то он терял люминесцентные свойства. Авторы [72] в своей работе изначально аморфизовали подложку бомбардировкой ионов Si⁺ с энергией 50 кэВ, дозой 2·10¹⁵ см⁻² и 100 кэВ, 2·10¹⁵ см⁻². Затем проводилось формирование пористого Si анодным растворением. Авторы

наблюдали ослабление ФЛ и сдвиг в длинноволновую область. При этом отмечалось перераспределение пористости по глубине слоя и частичное подавление связей Si-O. Эффект гашения ФЛ пористого Si, сформированного на аморфизованной подложке наблюдали также в [73, 74]. В этих работах облучение подложек p-Si проводилось ионами Si⁺, 100 кэB, 1·10¹³-2·10¹⁵ см⁻² через маску. Затем, после удаления маскирующего слоя, следовало формирование пористой структуры электрохимическим травлением. Полученные пористые слои имели толщину около 10 мкм. Измерения ФЛ показали, что с ростом дозы ионов интенсивность излучения (пик ~650 нм) падает, при этом наблюдались сужение и сдвиг пика в длинноволновую область. В случае бомбардировки дозой 2·10¹⁵ см⁻² образовывался аморфный слой толщиной ~200 нм, и облученные области не давали ФЛ. При этом пористая структура сохранялась. Гашение люминесценции с увеличением дозы облучения авторы объяснили тем, что радиационные повреждения вводят центры безызлучательной рекомбинации. Хотя нарушенный слой составлял лишь долю от общей толщины слоя (200 нм из общих 10 мкм), ЭТОТ приповерхностный слой являлся контролирующим люминесцентные свойства. Авторы [24] проводили эксперимент в обратной последовательности слои толщиной 290 нм и пористостью 73% облучали высокоэнергетичными частицами Cl⁺, 24 МэВ дозой до 5.6·10¹⁴ см⁻² и Ne⁺, 250 кэВ, в интервале доз 4·10¹²-4.4·10¹⁴ см⁻². Ионы проходили пористый слой насквозь, выделяя в нем упругую энергию от 0.012 эВ/атом до 1.2 эВ/атом для указанного диапазона доз. Измерения ФЛ показали, что под облучением красная полоса ФЛ фиксировалась до уровня повреждения ~0.012 эВ/атом и полностью исчезала при дозе ~0.12 эВ/атом. Исчезновение ФЛ авторы объяснили введением точечных дефектов и возможным локальными изменениями зонной структуры (за счет введения локальных напряжений или размерного квантования). В [75] также показали, что облучение пористого Si ионами Ar⁺, 30 кэB, 10¹³-10¹⁵ см⁻² ведет к спаду красной полосы ФЛ. При этом облучение не вносит существенных изменений в кинетику затухания люминесценции, описываемую растянутой экспонентой, вплоть до гашения в 100 раз относительно исходного сигнала. Измерения с применением

ИК-Фурье-спектроскопии (FTIR) показали, что облучение также не вносит значительных изменений в химический состав объекта, помимо появления большого числа оборванных связей, с которыми авторы и связывали гашение ФЛ при бомбардировке. В работе [76] облучение слоев пористого кремния проводилось ионами кислорода с энергией 2 МэВ, дозой $1\cdot10^{15}$ см⁻². Исследования с помощью методик электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ФЛ показали, что облучение приводит к подавлению интенсивности ФЛ вследствие введения P_b центров (центров рекомбинации типа оборванной связи). Таким образом, гашение ФЛ объяснялось формированием разупорядоченных областей в пористом Si или деструкцией кристаллических кремниевых кластеров при бомбардировке. Авторы [77] облучали пористые слои толщиной ~2 мкм высокоэнергетичными ионами Ni⁺, 85 кэВ, дозой $2\cdot10^{13}$ см⁻². Подавление пика ФЛ \sim 700 нм, связываемого с квантово-размерными эффектами в НК-Si, авторы объясняли десорбцией водорода. Подавление интенсивности абсорбционных пиков Si-H, C-H фиксировалось с помощью ИК-спектроскопии.

Исследовалось также поведение пористого Si при воздействии электронами, позитронами, α -частицами, рентгеновским и γ -излучением. В отличие от ионов средних масс, эти виды излучений производят лишь отдельные подвижные вакансии и междоузлия, не аморфизуя объемный Si. Авторы работы [78] исследуя пористый Si, подвергали его длительной рентгеновской экспозиции и наблюдали переход от кристаллической фазы к аморфной, частично активированный, по мнению авторов, стимулированной фотоэлектронами десорбцией водорода. Переход сопровождался гашением ФЛ, что авторы связывали с уменьшением плотности нанокристаллитов. Изменений химического состава поверхности не наблюдалось. В работе [25] облучение проводилось γ -квантами от источника ⁶⁰Со с интенсивностью 10¹³ см⁻²с⁻¹ дозой ~10²⁰ см⁻². Были проведены две серии экспериментов: в первой пористый кремний создавался до облучения γ -квантами, во второй - после. Измерения на первой партии показали, что облучение приводит к деградации ФЛ (спад в ~50 раз) и значительному уширению спектра при неизменном положении максимума. Интересно, что на образцах второй серии, где облучение предшествовало процессу формирования пористого слоя, ΦЛ приблизительно интенсивность оставалась равной интенсивности контрольных образцов, которые не подвергались воздействию проникающего излучения. Из данных результатов авторами был сделан вывод, что деградация ФЛ скорее связана с деструкцией излучающих центров, чем с введением эффективного канала безызлучательной рекомбинации. Этой же группой авторов в дальнейшем были проведены эксперименты по более подробному изучению зависимости интенсивности ФЛ и трансформации спектров ИК поглощения от дозы облучения γ-квантами [79]. Условия облучения были те же, дозы до 3·10¹⁹ см⁻² с шагом ~3·10¹⁸ см⁻². Оказалось, что зависимость интенсивности ФЛ в максимуме *I_{max}* (~1.75 эВ) от дозы имеет немонотонный характер с максимумом при 3·10¹⁸-7·10¹⁸ см⁻² и спадом при больших дозах. Таким образом, авторы наблюдали даже усиление сигнала ФЛ на начальных этапах облучения. Однако следует заметить, что образцы, облученные в вакуумных ампулах, не давали роста ФЛ, сигнал сразу спадал. При этом форма полосы ФЛ не зависела от дозы облучения до ~3·10¹⁹ см⁻², это, по мнению авторов, означает, что свет излучают либо структуры определенных размеров, либо определенные центры или молекулы. А облучение приводит только к изменению их количества или вероятности излучательной рекомбинации из-за снижения времени жизни неравновесных носителей заряда. Однако, характер уменьшения I_{max} с дозой облучения, хорошо описываемый экспоненциальным законом, свидетельствовал, по мнению авторов, скорее о деструкции излучающих центров, чем о падении эффективности излучательной рекомбинации из-за уменьшения времени жизни носителей. К аналогичным выводам пришли авторы работы [80], где пористый Si облучали α -частицами с энергией 5.5 МэВ и интенсивностью ~2.5·10¹⁷ см⁻²с⁻¹ до максимальной дозы ~5·10¹² см⁻². В этом случае интенсивность также убывала с ростом дозы по экспоненциальному закону $I_{max}(\Phi) = I_{max}(0) exp(-a \cdot \Phi)$, где a коэффициент. Такая зависимость описывает убывание количества объектов, участвующих в процессе ФЛ. Это убывание, по мнению авторов, связано с деструкцией светоизлучающих структур при α-облучении. В работе [81]

облучение пористого Si электронами с энергией 20 кэВ (что много ниже порога атомных смещений ~200 кэВ) в течение 2 мин. при токах ~10⁻⁹ А приводило к Однако, спаду катодолюминесценции. кипячение ~5 мин. быстрому В деионизованной воде полностью восстанавливало исходную интенсивность катодолюминесценции. Поэтому авторы пришли к выводу, что деградация катодолюминесценции связана с удалением атомов водорода под электронным пучком. В [82] облучали слои пористого Si толщиной ~10 мкм позитронами, 22 Na. которых являлся изотоп В источником спектрах люминесценции наблюдался спад со временем облучения, сопровождавшийся сдвигом максимума излучения в коротковолновую область. Исследования с помощью FTIR показали, что под облучением идет подавление пиков Si-H с одновременным усилением Si-О. Данные микроскопии и КРС свидетельствовали об уменьшении размеров кристаллитов от 8 нм до ~3 нм после облучения в течение 180 мин. Таким образом, авторами был сделан вывод, что облучение стимулирует рост окисла на поверхности НК-Si. Окисление, в свою очередь, приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов и является, таким образом, ответственным за сдвиг ФЛ в коротковолновую область спектра (квантово-размерный эффект).

сообщающих Кроме того. В литературе имеется ряд работ. 0 стимулирующем действии облучения на излучательную способность пористого Si. Есть также указания на то, что такой материал обладает повышенной радиационной стойкостью по сравнению с объемным материалом. В частности, авторы [83] подвергали слои пористого Si 4-120 мкм у-облучению от источника ⁶⁰Со в вакууме или на воздухе. Максимальная доза облучения составляла ~600 рад/с. Измерения показали, что при облучении происходит усиление интенсивности ФЛ (пик ~800 нм) в 1.2-19 раз, при этом авторы наблюдали сдвиг пика в коротковолновую область (~720 нм). Однако этот результат наблюдали только на образцах, облучавшихся на воздухе. Усиление ФЛ и синий сдвиг объяснялся тем, что у-облучение сильно ускоряет процесс окисления пористого Si. С увеличением толщины окисного слоя уменьшаются размеры частиц и уменьшается вероятность туннелирования через окисел, что вызывает рост

интенсивности ФЛ и сдвиг в синюю область. Усиление ФЛ наблюдалось также авторами [84]. Пористый Si толщиной 9-12 мкм с размерами кристаллитов ~5 нм облучали ионами Si⁺, 10 МэВ в вакууме дозами 10¹²-10¹⁴ см⁻² (пробег ~5 мкм), электронами с энергиями 1 и 6 МэВ, и у-квантами от источника ⁶⁰Со с интенсивностью 0.35 мрад/ч длительностью до 1 ч. Во всех случаях авторы наблюдали усиление интенсивности ФЛ. Максимальный эффект - увеличение интенсивности приблизительно на порядок, наблюдался после облучения ионами Si⁺. Кроме того, улучшилась стабильность материала по сравнению с необлученным. Авторы объяснили улучшение эффективности и стабильности ФЛ реконструкцией связей Si-O-Si и Si-H в Si-OH при бомбардировке с одновременной перекристаллизацией. Однако установить влияние структурных превращений на оптические свойства материала не удалось. В работе [85] было исследовано влияние радиационного воздействия ионов Ar⁺ с энергией 300 кэВ и дозами 5·10¹⁴-1·10¹⁶ см⁻² на свойства пористого кремния. Толщина полученных электрохимическим травлением слоев составляла 4-5 мкм при пористости 70%. Ионы аргона по расчетам проникали на глубину не более 2 мкм. Данные КРС показали, что для монокристаллического кремния линия, соответствующая рассеянию на длинноволновых оптических фононах (520 см⁻¹) исчезает после дозы 2·10¹⁵ см⁻², что связано с полной аморфизацией приповерхностного слоя. Для пористых же слоев даже после дозы 1.10¹⁶ см⁻² регистрировались линии, связанные с объемными фононами и колебаниями В НК-Si. Данные люминесценции показали, что с ростом дозы облучения интенсивность излучения относительно плавно уменьшается, при этом изменения формы спектров не происходит. Однако даже после дозы 1.10¹⁶ см⁻² авторы наблюдали довольно сильное излучение. На основе данных спектроскопии КРС и ФЛ авторами было показано, что радиационная стойкость слоев пористого Si оказалась существенно выше, монокристаллического кремния. Относительно причины чем ДЛЯ повышенной радиационной стойкости пористых слоев авторы указывают, что чрезвычайно развитая поверхность пористого кремния (до 600 м²/см³) может выступать как область эффективного стока и последующей аннигиляции

радиационных дефектов. Кроме того, при взаимодействии ионов с элементами пористой структуры возможна передача энергии не только отдельным атомам, но и кластерам или частям «кремниевых нитей». Таким образом, по мнению авторов, при таком «коллективном» приеме энергия, получаемая группами атомов в наноструктурах пористого Si может оказаться меньше величины, принимаемой отдельными атомами, что уменьшает разрушающее воздействие ионного пучка. Однако, из условий эксперимента следует, что бомбардировке подвергался не весь пористый слой. Поэтому весьма вероятно, что причиной наблюдаемого эффекта повышенной стойкости было то, что авторы получали сигнал от нижележащего неповрежденного слоя пористого Si.

Таким образом, имеющиеся данные по радиационной модификации пористого кремния оказались весьма противоречивыми, что во многом было связано с открытой разветвленной поверхностью материала. Как было показано, большинство авторов наблюдали деградацию люминесцентных свойств Si действием пористого под облучения. Однако имеются работы, демонстрирующие стимулирующее действие бомбардировки, и указывающие на повышенную радиационную стойкость пористого материала. Среди причин гашения фотолюминесценции, связанной с квантово-размерными эффектами в НК-Si, называются и введение центров безызлучательной рекомбинации, и деструкция излучающих центров, и испарение водорода под пучком, химические перестройки на поверхности. Поэтому изучение радиационных эффектов в наноструктурах актуально. Механизмы гашения фотолюминесценции и потери кристалличности требуют подробного исследования. Процесс аморфизации наноструктур практически не рассматривался, и данные о том, как происходит потеря устойчивости решетки, отсутствуют. Кроме того, в описанной литературе отсутствуют данные по восстановлению люминесцентных и кристаллических свойств материала, температурные зависимости ФЛ.

29

§1.3.3 Внедрение легирующих примесей в нанокристаллы кремния

В разработке материалов на основе нанокристаллического кремния дополнительную степень свободы может дать легирование НК-Si. Легирование, а в настоящее время преимущественно ионное легирование, является ключевой приборов, операцией при изготовлении полупроводниковых поэтому исследование ее применительно к наноструктурам Si актуально. Вопрос о последствиях легирования квантово-размерных структур достаточно сложен и до настоящего времени однозначно не решен. Введение дополнительных носителей способствовать излучательной рекомбинации могло бы компонентов возбужденных Повышение проводимости структур пар. также является актуальной задачей. Однако единичным носителям заряда в НК-Si, состоящем из нескольких тысяч атомов, соответствуют их объемные концентрации >10¹⁹ см⁻³, и согласно расчетам [86] люминесценция в НК должна подавляться из-за Ожерекомбинации, когда энергия возбужденной пары не высвобождается в виде фотона, а передается третьему носителю. Кроме того, в более поздних работах расчеты *ab initio* показали, что чем меньше нанокристалл, тем сложнее его легировать [87]: энергия ионизации примеси зависит от размера HK-Si (рис. 1.6) и это связано с квантово-размерным эффектом. К тому же, положение примеси в позиции замещения вблизи поверхности более стабильно и НК имеют тенденцию вытеснять примесные атомы при росте (эффект самоочищения) [87, 88].

В работах [16-19, 89, 90] делались попытки легировать бором или фосфором HK-Si, формируемые сораспылением Si и боро- $(SiO_2 + B_2O_5)$ либо фосфоросиликатных $(SiO_2 + P_2O_5)$ стекол с последующим отжигом 1100°С. Контроля за содержанием примеси в HK-Si не было, но по косвенным данным ее уровень был порядка 1 мольного %. Согласно [17] введение бора в концентрации 0.5-1.5 мол.% ослабляло ФЛ. Для нелегированных HK-Si наблюдалась ФЛ с максимумом ~1.4 эВ (~890 нм), легированные давали более слабый и широкий пик, положение которого не зависело от концентрации примеси. По данным высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) нанокристаллы имели

средний размер ~3.5 нм и он не зависел от введения бора. Уменьшение эффективности ФЛ авторы объясняли доминированием процесса Ожерекомбинации. Исследования этого же коллектива легированных бором более крупных НК-Si (8-16 нм) методами КРС и ИК спектроскопии свидетельствовали о попадании атомов бора в НК-Si [16, 89].

В работах [18, 90] легирование фосфором до уровня 0.4-1.7 мол.% усиливало ФЛ с максимумом ~1.4 эВ. Средний размер НК ~3.5 нм также не зависел от содержания Р и вносимых им дефектов. Для НК с концентрацией Р <1.3 ат.% при температуре 5 К появлялся еще один пик 0.9 эВ (~1400 нм), но он падал с ростом концентрации Р и практически исчезал при концентрации 1.5 ат.%. Этот пик был объяснен рекомбинацией на оборванных связях на границе раздела НК-Si и SiO₂. В следующей работе этих же авторов [18] НК-Si были исследованы методом ЭПР. По измерению ЭПР сигнала определялось количество оборванных связей на границе раздела НК-Si и SiO₂. Введение НК-Si в SiO₂ резко увеличивало сигнал ЭПР, что указывало на образование дефектов на границе раздела. Добавление Р подавляло ЭПР, сигнал становился слабым и почти исчезал при концентрации Р ~1.8 ат.%. По мере ослабления ЭПР сигнала, уменьшалась интенсивность низкоэнергетической ФЛ 0.9 эВ, в это же время как основная полоса ФЛ 1.4 эВ росла. Авторы указывают, что за пик ФЛ 0.9 эВ, видимый при низких температурах, ответственны оборванные связи Si на поверхности. ЭПР уменьшение количества дефектов измерения показали, что при эффективности усилению высокотемпературном отжиге приводило к инфракрасной ФЛ НК-Si. Однако более поздние работы [19] выявили, что эмиссия на границе ИК области спектра зависит от количества фосфора более сложным образом. Наблюдаемый пик при 1.4 эВ в НК-Si размерами 4.7 нм достигал максимальной эффективности при низкой степени легирования Р ~0.6 ат.%. Первоначальный эффект усиления ФЛ объяснялся также как и в предыдущих работах. Дальнейшее же увеличение концентрации Р приводило к гашению ФЛ (рис. 1.7). Об ослаблении ФЛ при случайном попадании в НК-Si атомов Ga сообщалось в [20]. С другой стороны, при имплантации в SiO₂ ионов Si



Рис. 1.6. Энергия активации примеси как функция обратного радиуса нанокластера Si для B (черные квадраты) и P (открытые круги) [87].



Рис. 1.7. Интегральная интенсивность $\Phi \Pi$ в зависимости от содержания фосфора C_p [19].

и Р с последующим отжигом 1000°С формирующиеся НК-Si давали более интенсивную ФЛ, чем без Р [21]. Установлено, что спектры ФЛ зависели от длины волны возбуждающего излучения. При возбуждении $\lambda_{ex} = 351$ нм наблюдалась широкая полоса в районе ~600 нм, а при $\lambda_{ex} = 488$ нм в области 800 нм. Легирование фосфором, не влияя на положение максимумов ФЛ, существенно усиливало их интенсивность. Позже было показано, что фосфор встраивается в HK-Si/SiO₂, поверхностный слой на границе образуя на поверхности нанокристалла группу атомов P-O-Si [91]. Наиболее вероятным механизмом работах ΦЛ В цитируемых считалось устранение усиления центров безызлучательной рекомбинации за счет пассивации дефектов [18, 19, 21, 90], а гашения – Оже рекомбинация из-за появления в НК-Si дополнительных носителей [17, 19, 20]. Общим для всех цитированных работ был высокий уровень легирования, причем примесь не вводилась в готовые HK-Si, а предполагалось ее попадание туда В процессе формирования наноструктур. Наконец, рассматривались также варианты совместного легирования НК-Si бором и фосфором - в работах [92, 93, 94] авторы показали, что такой подход дает лучший результат, чем каждая из примесей по отдельности. И при правильном соотношении примесей, можно получить большую интенсивность ФЛ, чем в случае нелегированных НК-Si, а также можно варьировать положение максимума ΦЛ.

Таким образом, система HK-Si внедренные в SiO₂, имеет ряд преимуществ перед пористым кремнием, основным из которых является то, что поверхность частиц пассивирована и защищена. При изучении радиационных эффектов мы исключаем влияние "химии" поверхности, с которой, в основном, и связаны все противоречия, с которыми сталкивались авторы при исследовании пористого кремния. Вопросы модификации радиационными методами кремниевых наноструктур, формируемых ионно-лучевым синтезом, представляются актуальными.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

§2.1 Методики приготовления образцов с нанокластерами кремния

В данной работе основными объектами исследований были нанокластеры кремния, формируемые посредством имплантации ионов Si⁺ в пленки SiO₂ с последующим отжигом в атмосфере N₂. Пленки SiO₂ толщиной от 75 до 600 нм выращивались термическим окислением пластин Si в сухом кислороде. Имплантация ионов кремния проводилась с энергиями 25-190 кэВ. Величина ионного тока не превышала 2 мкA/см². Дозы облучения в интервале 6^{-10¹⁶-2^{-10¹⁷} см⁻² обеспечивали концентрацию избыточных атомов Si в максимуме распределения от 10 до 20 ат. %.}

Также для формирования нанокристаллического кремния последующими импульсными обработками использовались 90-нанометровые слои аморфного кремния *a*-Si:H, полученные методом плазмохимического осаждения на стеклянные подложки Corning 7059 при температуре 230 °C. Содержание водорода в пленках составляло приблизительно 10 атомарных процентов.

Часть результатов была получена на слоях SiO_x переменного состава, полученных одновременным осаждением из двух источников - плавленого кварца и монокристаллического Si на подложку монокристаллического кремния. Осаждение осуществлялось с применением магнетронного распыления в Arплазме. Расстояние между источниками составляло ~10 см. Это давало возможность плавно изменять стехиометрический состав пленок от почти стехиометрического диоксида кремния (SiO₂) на «двуокисном» краю, до почти чистого кремния (Si) на «кремниевом» краю. Методика осаждения более подробно изложена в [39]. Состав пленок контролировался посредством методов эллипсометрии и ИК-спектрометрии. Эллипсометрические измерения показали, что приготовленные SiO_x слои были толщиной ~0.55 мкм. Показатель преломления на длине волны 632.8 нм плавно менялся вдоль пластины от «двуокисного» края до «кремниевого» в пределах от ~3.5 до ~1.5. Изменения показателя преломления по длине образца, данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для исходных слоев, наблюдавшееся смещение максимума пика поглощения по длине образца в диапазоне 1100-950 см⁻¹, а также анализ результатов работ [39, 95, 96], позволяли оценивать изменения содержания Si в SiO_x.

В разделе, посвященном воздействию тяжелых ионов высоких энергий на многослойные структуры Si/SiO₂ в качестве исходных использованы следующие образцы. Чередующиеся слои *a*-Si:H и SiO₂ были получены на кремниевых °C температуре ~200 с подложках при использованием установки плазмохимического осаждения (ПХО) с широкоаппертурным источником и индуктивным возбуждением - ПСО-150 [97]. Сначала на подложке кремния формировался слой окисла кремния толщиной 3-3.5 нм путем плазменного окисления - обработки в плазме кислорода. Затем проводилось стимулированное нужной плазмой осаждение пленки аморфного кремния толщины ИЗ десятипроцентной смеси моносилана. Скорость осаждения составляла ~0.7 нм/с. Далее пленка аморфного кремния прокислялась на заданную глубину в плазме Таким многослойная кислорода. образом, структура была образована последовательными процессами плазмохимического осаждения пленок *a*-Si:H и их окислением [98]. В результате были получены структуры, содержащие от 4 до 7 пар слоёв *a*-Si:H/SiO₂. Толщина слоев аморфного кремния варьировалась в диапазоне от 4 до 8 нм, толщина слоев окисла составляла ~10 нм.

Для формирования светоизлучающих НК-Si применялись стационарные печные, а также импульсные отжиги:

- Стационарные печные отжиги проводились в атмосфере азота N₂, в интервале температур 200-1150 °C. Длительность отжигов составляла от 30 мин. до 3 ч. Пассивирующие отжиги делали в форминг-газе (94% Ar + 6% H₂) при 500 °C.

- Быстрые термические отжиги RTA длительностью 1 с осуществляли с помощью галогеновых ламп. Посредством импульсного лампового отжига (FLA, flash lamp annealing) проводились обработки длительностью 20 мс. В обоих

35

случаях применялись небольшие предварительные подогревы, чтобы снизить риск раскалывания образцов под действием мощных тепловых импульсов. То есть, образцы предварительно нагревались, чтобы минимизировать механические напряжения, возникающие при больших градиентах температур при импульсных нагревах. Этот подогрев учитывался при оценке максимальной температуры образца. Температуры оценивались расчетным путем. Правильность оценок подтверждалась тем фактом, что превышение предельно допустимых нагревов сопровождалось эрозией облучаемой поверхности.

- Кроме того, применялись импульсные лазерные отжиги. Длительность импульсов эксимерного лазера на KrF (длина волны 248 нм) составляла ~20 нс. За счет применения микролинзового гомогенизатора однородность освещения рабочей площадки 4х4 мм была не хуже ~5%. Стабильность энергии от импульса к импульсу составляла не хуже ~3%.

- Фемтосекундные обработки проводились с помощью Ti:Sa лазера Spitfire Pro (Spectra-Physics) на длине волны 800 нм. Длительность импульсов была 120 фс, частота следования 1 кГц. Диаметр светового пятна на поверхности пленки составлял 0.28 мм, и оно сканировалось со скоростью 5 мм/с в прямоугольный растр с размерами 3-5 мм и расстоянием между соседними строками 0.11 мм. После однократного завершения развертки экспонирование прекращалось. Все лазерные облучения проводились в комнатных условиях. При наносекундных и фемтосекундных обработках плотность энергии в импульсе (laser fluence) варьировалась от 0.06 до 0.3 Дж/см².

<u>Радиационные обработки исследуемых слоев</u>: Облучения тяжелыми ионами высоких энергий проводились на циклотроне ИЦ-100 ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна. Были использованы ионы Xe с энергией 130-167 МэВ, дозами 10^{12} - 10^{14} см⁻² или ионы Bi с энергией 700 МэВ, дозами $3 \cdot 10^{12}$ - 10^{13} см⁻², облучение проводилось при комнатной температуре. Плотность потока ионов составляла около 10^9 см⁻²с⁻¹. Образцы крепились углеродным скотчем к медному держателю, находящемуся при температуре 22-25 °C. Нагрев образцов в процессе облучения не превышал 5 градусов. Для получения однородного распределения (с точностью не хуже 5 %)
по поверхности облучаемых образцов пучок ионов сканировался в горизонтальном и вертикальном направлениях.

В экспериментах по облучению легкими частицами сформированные в SiO₂ нанокристаллы подвергались облучению при комнатной температуре электронами с энергией 400 кэВ (в колонне электронного микроскопа) и ионами He^+ с энергиями 30-130 кэВ. Энергия ионов He^+ выбиралась такой, чтобы они проходили интересующую нас область с HK-Si насквозь, выделяя в ней лишь тормозные потери. При облучении электронами в колонне микроскопа плотности ионного тока не превышали 1 мкA/см², а электронный луч был сфокусирован в пучок диаметром ~2 мкм при токе 2.5 мкA. В обоих случаях разогрев мишеней под пучком был несущественным.

Эксперименты по облучению *in situ* ионами He^+ и последующему отжигу проводились на имплантере TEM Philips CM-12. В случае электронного облучения - в колонне электронного микроскопа HVEM Jeol JEM 4000X.

Облучение ионами F⁺, 200 кэВ осуществляли в интервале доз 10¹²-3·10¹³ cm⁻².

Для легирования НК-Si в слои имплантировали ионы P^+ с энергией 150 кэВ или ионы B^+ с энергией 70 кэВ в интервале доз 10^{13} - 10^{16} см⁻². Плотность ионного тока при имплантации была не превышала 3 мкА/см² и повышение температуры образцов не превышало нескольких десятков градусов. Выбранное соотношение энергий ионов Si и ионов примеси (Р или В) обеспечивало примерное равенство их пробегов.

Исследования оптических и структурных свойств объектов проводились посредством следующих методик:

§2.2 Методика фотолюминесценции

Метод ФЛ является одним из наиболее активно используемых методов исследования полупроводниковых структур. Люминесценцией называется излучение, избыточное над равновесным тепловым излучением данного тела и имеющее длительность, значительно превышающую период световых колебаний.

Фотолюминесценция возбуждается светом – потоком фотонов от внешнего источника. При поглощении фотонов возбуждается электронная подсистема. Поглощенная энергия может выделиться на возбуждение колебаний атомов (т.е. на нагрев структуры) – это безызлучательная рекомбинация. При переходе в незаполненное низкоэнергетическое состояние, вся или часть энергии между этими состояниям может выделиться в виде электромагнитного излучения – фотона. Это излучательная рекомбинация.

Измерения спектров фотолюминесценции проводились на автоматизированной установке (рис. 2.1) построенной на основе двойного дифракционного монохроматора СДЛ-1 с решетками 600 шт/мм (спектральное разрешение определялось шириной щелей монохроматора и обычно было не хуже 0.5 Спектрометр СДЛ-1 предназначен HM). для регистрации спектров люминесценции в диапазоне длин волн от 0.2 до 6 мкм. Фотолюминесценция в диапазоне длин волн от 400 до 1100 нм измерялась в геометрии на отражение. Для возбуждения использовались: импульсный азотный лазер ЛГИ-505 с длиной волны 337 нм, энергией в импульсе 0.1 мДж, длительностью импульса 10 нс; непрерывный аргоновый лазер с длиной волны 488 нм, мощность изменялась от 20 до 40 мВт; и непрерывный HeCd лазер ГКЛ-40 с длиной волны 325 и мощностью излучения ~3 мВт. Луч лазера направляется зеркалом и фокусируется при помощи линзы L на закрепленный образец. Диаметр пятна обычно составлял приблизительно 300 мкм. Излучение от образца собирается и направляется на входную щель монохроматора двумя другими линзами (L1 и L2). В монохроматоре при помощи дифракционных решеток выделяется определенная часть спектра, которая попадает в фотоумножитель, где сигнал усиливается и передается на компьютер через вспомогательный интерфейс. Изменяя угол решеток по отношению к падающему свету, осуществляется сканирование всего спектра в заданном диапазоне длин волн. Для повышения точности измерения проводились с накоплением сигнала в течение нескольких секунд с последующим усреднением. Сигнал ФЛ регистрировался фотоумножителем ФЭУ-79, либо ФЭУ-83, работающими в режиме счета фотонов. Постоянная температура ФЭУ

38



Рис. 2.1. Блок схема установки спектроскопии фотолюминесценции.

поддерживалась с помощью системы терморегуляции ПИТ-36. Импульсы с ФЭУ считывались с помощью 24-разрядного счетчика. Управление экспериментом и обработка получаемых результатов осуществлялась компьютера. Полученные спектры нормировались на аппаратную функцию монохроматора и чувствительность детектора.

Во всех экспериментах параллельно с рабочими образцами снимался постоянный калибровочный образец, поэтому на всех рисунках интенсивности ФЛ приводятся в одних и тех же (относительных) единицах.

§2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света и ИК-спектроскопия

Комбинационное рассеяние света (КРС), которое также по имени одного из первооткрывателей называется рамановским рассеянием — неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества, сопровождающееся заметным изменением частоты излучения. В основе метода КРС лежит взаимодействие падающих фотонов с элементарными возбуждениями исследуемого объекта. В результате взаимодействия фотон либо рождает квазичастицу, уменьшая свою энергию (стоксов процесс), либо поглощает ее, увеличивая свою энергию (антистоксов процесс). Регистрируются неупруго рассеянные фотоны, энергия которых равна сумме или разности энергий фотона падающего и квазичастицы, на которой происходит рассеяние. Разница между частотой изначальных фотонов и частотой рассеянных фотонов называется рамановским сдвигом. С помощью метода КРС можно исследовать кристаллическую структуру нанокластеров, определять размеры НК. Это неразрушающая методика, что является важным моментом.

Измерения спектров КРС проводили на установках на базе спектрометра ДФС-52 (ЛОМО, Россия) или T64000 (Horiba Jobin Yvon, Франция). Блок-схема автоматизированной установки комбинационного рассеяния света на базе стандартного фотоспектрометра ДФС-52 приведена на рис. 2.2. В качестве источника света использовался Ar лазер с длиной волны излучения λ=514.5 нм. Луч лазерного излучения поворачивается зеркалом, проходит через апертурные диафрагмы D1 и D2, резонансный фильтр Фабри-Перо F, попадает на пластинку $\lambda/2$, с помощью которой можно повернуть вектор поляризации света на заданный угол, и поляризатор Р1. Затем, линейно поляризованный свет фокусируется объективом L1 на образец, укрепленный на подвижном оптическом столике, обеспечивающем как перемещение, так и вращение образца вокруг оптической оси. Рассеянный свет собирается объективом L2 и попадает на анализатор P2 (призму Глана), и затем деполяризуется деполяризующим клином К. Далее свет фокусируется объективом L3 на входную щель двойного монохроматора ДФС-52. Такая оптическая схема позволяет применять различные поляризационные геометрии рассеяния и исследовать зависимость интенсивности КРС в этих геометриях. Нами использовалась квазиобратная геометрия, как с учетом поляризации, так и без учета поляризации. Сканирование по волновому вектору осуществляется поворотом дифракционных решеток шаговым двигателем, управляемым модулем управления шаговым двигателем стандарта КАМАК. В ФЭУ-79. После качестве фотоприемника использовался усиления И формирования импульсы с ФЭУ, соответствующие попадающим на ФЭУ фотонам, подсчитывались с помощью 24 разрядного счетчика в стандарте КАМАК. Обратная линейная дисперсия в рабочем диапазоне составляла 10 см⁻¹ на 1 мм, что при щелях 100-150 микрометров, с применением математических обработок, позволяло определять положение пиков КРС с точностью не хуже 0.1 см⁻¹.

Также спектры КРС измерялись на установке с тройным монохроматором T64000 (НОК НГУ «Наносистемы и современные материалы»), оптическая схема которой приведена на рис. 2.3. Для возбуждения использовался Ar лазер на длине волны 514.5 нм. Мощность лазерного пучка на образце составляла 2-3 мВт. Спектральное разрешение не хуже 1.5 см⁻¹. В качестве многоканального детектора использовалась охлаждаемая жидким азотом кремниевая матрица фотоприемников.



Рис. 2.2. Схема установки КРС на базе спектрометра ДФС-52.



Рис. 2.3. Оптическая схема спектрометра Т64000.

Свойства слоев контролировались также по спектрам ИК-пропускания. Спектры регистрировались при комнатной температуре на инфракрасном Фурьеспектрометре FT-801 производства ИФП СО РАН. Спектральный диапазон 550-4000 см⁻¹, спектральное разрешение составляло 4 см⁻¹.

В качестве дополнительной методики была привлечена эллипсометрия с использованием эллипсометра ЛЭФ-2, угол падения лазерного луча 70° при длине световой волны λ =632.8 нм (He-Ne лазер).

§2.4 Электронная микроскопия образцов

Для микроскопических исследований использовались просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) JEM-4000EX (ИФП) и JEM-2200FX (НОК НГУ «Наносистемы и современные материалы») с ускоряющим напряжением 400 кэВ и 200 кэВ, соответственно. При увеличении до ~106 методика позволяет разрешать отдельные атомные плоскости. При низких увеличениях образцы исследовались в режимах светлопольного и темнопольного изображений. В случае изображение формирует центральный первом только пучок дифракционной картины, который вырезается В фокальной плоскости объективной линзы объективной диафрагмой. Если при помощи объективной диафрагмы вырезать другие продифрагировавшие электронные пучки, то получится так называемое темнопольное изображение. Вакуум, т.е. пространство, которое не рассеивает электроны на таком изображении, будет темным (в этом месте все электроны пройдут мимо диафрагмы и не сформируют изображение) а рассеивающие участки тем светлее, чем больше дифрагированных от этих участков электронов попадет в объективную диафрагму. Это зависит от толщины и пространственной ориентации изображаемого кристаллита или аморфного участка. Подбирая положение диафрагмы можно добиться, чтобы светлым точкам соответствовали НК-Si, а матрица SiO₂ отображалась как темный фон.

Для просвечивающей электронной микроскопии изготавливались тонкие образцы, прозрачные для электронов - образцы вырезались диаметром 3 мм, в

центре, при помощи полирующего травителя (HNO₃ + HF (5:2)), со стороны подложки струйкой вытравливалось ямка диаметром 1-1.5 мм. Травление велось до пленки SiO₂, в которой находятся HK. Также проводились исследования с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии поперечных срезов (cross-section). В этом случае из образца вырезались брусочки, которые склеивались рабочими поверхностями и утонялись механически перпендикулярно плоскости склейки до толщины 10-20 мкм с последующим ионным травлением до образования отверстия в зоне склейки, что позволяло получить в этих районах тонкие (менее 50 нм) участки пригодные для исследования в ПЭМ.

Для in-situ контроля структурных свойств использовалась также ионнолучевая установка IRMA (CSNSM, Орсэ, Франция) с номинальной энергией до 190 кэВ, совмещенная с микроскопом Philips CM-12 с ускоряющим напряжением 150 кВ, увеличение 100 000. Таким образом, в установке имеется возможность облучения объектов, находящихся внутри электронного микроскопа. Величина ионного тока установки до ~30 мкА. Сепарация производится при энергиях 5-30 кэВ, развертка ионного луча - после полного ускорения. Соединение с микроскопом производится быстросъемными вакуумными муфтами и занимает 5-10 мин. Предусмотрена также мишенная камера со шлюзованием пластин диаметром до 100 мм. В камере объектов имеются гониометр с двумя степенями свободы, устройство охлаждения образцов до 10 К с помощью жидкого гелия и нагреватель объектов до 800 °C.

§2.5 Оже и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод РФЭС - это количественная спектроскопическая техника измерения элементного состава, химического и электронного состояний элементов, присутствующих в материале [99]. В основе РФЭС лежит фотоэффект. Спектры РФЭС получают облучением материала рентгеновским лучом с одновременным измерением кинетической энергии и числа электронов, испускаемых верхним слоем исследуемого материала толщиной до 10 нм. Фотоэлектронные спектры представляют собой распределение электронов в зависимости от их кинетической энергии. Закон сохранения энергии при этом выглядит следующим образом:

$$h v = E_{\kappa u \mu} + E_{c \theta} + \varphi_{c n}, \qquad (2.1)$$

где hv - энергия падающих рентгеновских фотонов; $E_{\kappa un}$ – кинетическая энергия фотоэлектронов; E_{cs} – энергия связи электронов по отношению к уровню Ферми; φ_{cn} – работа выхода электронов из материала спектрометра (является постоянной величиной). Рентгеновское излучение попадает на образец, помещенный вблизи входной щели спектрометра, и выбивает электроны внутренних и валентных уровней. Выбитые электроны попадают в электронный спектрометр высокого разрешения для определения их кинетической энергии и фокусировки. Затем сфокусированный монохроматический пучок электронов поступает в детектор. При известной hv и измеренной кинетической энергии электрона определяется энергия связи электрона на различных уровнях в атоме. В современных спектрометрах в качестве источников рентгеновских фотонов используют характеристическое излучение алюминиевого (Al K_a, hv = 1486.6 эВ) или магниевого (Mg K_a, hv = 1253.6 зВ) анода. Помимо первичных электронов, выбитых рентгеновскими фотонами с атомных уровней, в эксперименте проявляются также оже-электроны.

Оже-спектроскопия – метод электронной спектроскопии, в основе которого лежат измерения энергии и интенсивностей токов оже-электронов, а так же анализ формы линий спектров оже-электронов, эмитированных атомами, молекулами и твердыми телами в результате оже-эфеккта - эмиссии электрона из атома, происходящей в результате безызлучательного перехода при наличии в атоме вакансии на внутренней электронной оболочке. Под воздействием внешнего излучения (рентгеновского, быстрыми электронами) происходит ионизация атома с образованием вакансии на одной из внутренних оболочек. Такое состояние атома неустойчиво, и происходит заполнение вакансии электроном одного из вышележащих уровней энергии атома. Выделяющаяся при этом энергия может быть испущена в виде кванта характеристического рентгеновского излучения, но может быть передана третьему электрону

(находящемуся в атоме), который в результате вылетает из атома (оже-электрон). Энергия оже-электронов зависит от ближнего окружения испускающего атома, что приводит к небольшим изменениям энергии оже-электронов. Поэтому по ожеспектрам можно определить элементарный состав приповерхностных слоев твердых тел, получать информацию о межатомных взаимодействиях. Анализ элементного состава производится путем сопоставления оже-спектров с табличными данными. Расположение пика в энергетическом спектре ожеэлектронов несет информацию о химической природе атомов, его амплитуда – об их концентрации. Взаимодействия атома с его окружением проявляются в форме оже-пиков и их энергетических сдвигах.

В нашем случае исследования методами Оже и РФЭС спектроскопии выполнялись с использованием промышленно выпускаемой установки SSC фирмы RIBER (Франция). Для возбуждения рентгеновских фотоэлектронных спектров использовалась рентгеновская пушка СХ-700, которая позволяет работать с магниевым или алюминиевым анодами, дающими достаточно узкие линии рентгеновского излучения К_а с энергиями 1253.6 эВ (ДЕ=0.7 эВ) и 1486.6 эВ ($\Delta E=0.85$ эВ), соответственно. Мощность источника рентгеновского излучения составляла 300 Вт (10кВ-30мА). В камере поддерживался сверхвысокий вакуум 10^{-10} Topp. Энергия фотоэлектронов анализировалась с помощью MAC-2 электростатического двухкаскадного анализатора детектирование осуществлялось фотоэлектронным умножителем. Для калибровки шкалы кинетических энергий обычно рекомендуется использование энергий связи золота, серебра или меди. В нашем случае калибровка прибора выполнялась непосредственно перед каждым анализом по 2p (932.7 эВ) и 3p (75.1 эВ) пикам образца меди. Точность измерений составляла ±1 эВ Разрешение по шкале энергий было постоянным и составляло 0.5 эВ. Учет зарядки поверхности образцов осуществлялся путем регистрации пика адсорбированного углерода с энергией связи 284.6 эВ. В установке имеется возможность отжигов in-situ до температуры 800 °С. Глубина выхода из Si и SiO₂ составляла 2.6 и 3.6 нм, соответственно. Поэтому перед измерениями образцы подвергались химическому травлению в водном растворе плавиковой кислоты $HF:H_2O = 1:8$, с поверхности удалялся слой окисла до глубины приблизительно соответствующей максимуму распределения кремния. Анализируя 2р пики кремния, можно сделать вывод о SiO_{x} . Таким кремния. выделившегося из образом. метод РФЭС доле использовался в данной работе для определения стехиометрического состава и анализа разделения фаз в пленках оксида кремния. Энергия глубоких атомных уровней почти не зависит от ближнего окружения атомов, а энергия внешних электронных оболочек зависит, это отражается в так называемом химическом сдвиге. Из анализа интенсивности пиков, соответствующих атомам кремния окруженных соответственно либо четырьмя атомами кислорода, тремя атомами кислорода и одним атомом кремния, двумя атомами кислорода и двумя атомами кремния (и так далее), позволяет определить наличие в оксиде кремния кластеров с повышенным содержанием атомов кремния.

Для регистрации Оже-спектров использовался однокаскадный анализатор в режиме постоянного относительного разрешения ($\Delta E/E=const=0.2\%$) с функцией пропускания прямо пропорциональной энергии. В качестве детектора использовался электронный умножитель в аналоговом режиме или режиме счета электронов. Накопление спектров осуществлялось автоматизированной системой сбора и накопления данных ATD-20, входящей в состав оборудования SSC. Калибровка прибора выполнялась по Оже-пикам образца меди (Cu M2,3M4,5M4.5 и Cu L3M4,5M4.5) с энергиями 63.5 эВ и 918.7 эВ, соответственно.

Глава 3. ФОРМИРОВАНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ В ПЛЕНКАХ SiO_x С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ ОТЖИГОВ

Импульсные отжиги важны с практической точки зрения, поскольку позволяют локально проводить высокотемпературные обработки с низким термическим бюджетом. Для современных многослойных микросхем с высоким уровнем интеграции это исключительно ценное качество. Как было отмечено выше, для формирования светоизлучающих НК-Si чаще всего используют длительные печные отжиги (от 10^3 с) при температурах свыше 1000 °C. Однако возможно применение и импульсных нагревов длительностью 1 с и менее [14]. Избыточные атомы Si в SiO₂ не являются свободными, а встроены матрицу (атомную сетку субокисла). Для формирования НК-Si необходимы сегрегация атомов Si, их диффузия к стокам, образование зародышей фазы кремния, рост размеров выделений и кристаллизация. Оствальдовское созревание можно не рассматривать, так как этот процесс идет много медленнее перечисленных выше [100, 101]. B следующем разделе исследованы зависимости процессов формирования светоизлучающих кремниевых наноструктур от длительности отжигающих световых импульсов.

§3.1 Формирование и модификация нанокластеров кремния в пленках SiO_x при быстрых термических и импульсных световых воздействиях

Для формирования нанокластеров кремния в термически выращенные на Si субмикронные слои окисла внедряли ионы Si⁺ с энергией 100-190 кэВ. Дозы обеспечивали избыток Si на уровне ~10-20 ат.%. Импульсные отжиги были нескольких типов [102, 103]. Быстрый термический отжиг (RTA) длительностью в 1 секунду осуществляли с помощью галогеновых ламп. Посредством импульсного лампового отжига (FLA) проводились обработки длительностью 20 мс. Последующие пассивирующие отжиги проводили в H₂- содержащей среде

(форминг-газе) при 500 °С в течение 1 ч.

Интересный был получен результат при использовании быстрых термических отжигов длительностью 1 с. Расчетная суммарная температура нагрева была 1200 °C. Сразу после импульсного отжига появлялся пик ФЛ с максимумом вблизи 800 HM, свидетельствующий об образовании светоизлучающих НК-Si (рис. 3.1). Дополнительный отжиг в H₂ при 500 °C увеличивал интенсивность ФЛ в ~25 раз. Она была выше, чем после стационарного отжига при 1100 °С в течение 30 мин. Таким образом, за 1 с образуется очень высокая концентрация НК-Si, но для их свечения необходимо пассивировать центры безызлучательной рекомбинации.

При уменьшении длительности отжига до 20 мс, мы также наблюдали образование НК-Si. На рис. 3.2 показаны спектры ФЛ после FLA длительностью 20 мс. В этом случае, с учетом стационарного подогрева (200 °C), максимальная температура отжига была около 1300 °C. На ненормированных спектрах (вставка на рис. 3.2) видны два пика – один в видимой, другой в ближней ИК области, где обычно излучают НК-Si. Пассивирующий отжиг в водороде не повлиял заметным образование НК-Si размером 2-5 нм после отжига (рис. 3.3). Опыты с отжигами RTA и FLA показали, что длительности импульсов 20 мс и 1 с достаточно для образования НК-Si.

§3.2 Модификация нанокластеров кремния в пленках SiO_x при нано- и фемтосекундных лазерных воздействиях

В следующей части работы мы использовали импульсные лазерные отжиги. Помимо пленок SiO₂, имплантированных ионами Si⁺ с энергией 100-190 кэВ, были исследованы 90-нанометровые слои аморфного гидрогенизированного кремния (*a*-Si:H), полученные методом плазмохимического осаждения на стекло Corning 7059 при температуре 230 °C. Длительность импульсов эксимерного лазера на KrF составляла ~20 нс при излучении на длине волны 248 нм. И



Рис. 3.1. Спектры ФЛ слоев SiO₂ с избытком Si после быстрого термического отжига 1 с. *1*- сразу после RTA; *2*- после дополнительной пассивации в H₂.



Рис. 3.2. Спектры ФЛ слоев SiO₂ с избытком Si после импульсного лампового отжига (FLA) 20 мс. На врезке – ненормированный спектр.



Рис. 3.3. ВРЭМ изображение НК-Si в SiO₂ после импульсного лампового отжига FLA длительностью 20 мс.

наконец, фемтосекундные обработки проводились с помощью Ti:Sa лазера на длине волны 800 нм. Длительность импульсов была 120 фс, частота следования 1 кГц. Дополнительно применялась термическая обработка в атмосфере водорода при 500 °C в течение 1 часа, пассивирующая дефекты в HK-Si.

Наносекундные лазерные отжиги проводились при плотностях энергии в импульсах до ~0.3 Дж/см². Согласно расчетам [104], такой плотности энергии достаточно для нагрева поверхности кремния до температур, близких к точке его плавления. Повышение плотности энергии импульса до 0.4 Дж/см² приводило к повреждению поверхности, видимому невооруженным глазом. Спектры ФЛ после облучения имплантированных слоев наносекундными лазерными импульсами представлены на рис. 3.4. Характерной для НК-Si эмиссия вблизи ~800 нм после всех облучений обнаружено не было. Дополнительный пассивирующий отжиг в водороде также не привел к ее появлению. Вместе с тем, в спектральном интервале 400-600 нм появилась полоса ФЛ, интенсивность которой росла с плотностью энергии и числом импульсов. Эта полоса может быть связана не с HK-Si, а с комплексами дефектов, содержащих атомы избыточного кремния. Таким образом, времени нагрева в десятки наносекунд оказалось не достаточно для диффузионно-лимитируемого роста HK-Si.

Поскольку формирования НК-Si под действием наносекундных лазерных импульсов происходило, не было интересно выяснить, возможна ЛИ кристаллизация нанокластеров кремния, находящихся в аморфной фазе. В этом случае время на диффузионный сток атомов Si не требуется. Эксперимент был поставлен следующим образом. Вначале имплантированные кремнием слои были отожжены при 1075 °C в течение 3 часов. Интенсивная ФЛ в области ~800 нм показала, что в результате отжига сформировались светоизлучающие HK-Si. Затем слои были подвергнуты бомбардировке ионами F⁺ с энергией 200 кэВ дозой 10¹⁴ см⁻². Этой дозы достаточно для гашения ФЛ и аморфизации НК-Si [105, 106, 107]. Далее образцы были подвергнуты действию наносекундных лазерных импульсов. Результаты показаны на рис. 3.5. Восстановление ФЛ до уровня сразу после отжига 1100 °С не происходило, однако, в области спектра 700-900 нм



Рис. 3.4. Спектры ФЛ слоев SiO₂ с избыточным Si после наносекундного лазерного отжига. Плотность энергии в импульсе, Дж/см²: *1*- 0.2; *2*- 0.25; *3*- 0.3; *4*- 0.3×3 импульса.



Рис. 3.5. Спектры ФЛ после наносекундного лазерного отжига пленки SiO₂ с аморфизованными бомбардировкой ионами фтора нанокластерами кремния. Плотность энергии в импульсе, Дж/см²: *1*- 0.2; *2*- 0.25; *3*- 0.3; *4*- 0.3 × 3 импульса.

наблюдается ФЛ, интенсивность которой растет с увеличением плотности энергии и числа лазерных импульсов. Таким образом, наносекундный лазерный отжиг (нс-ИЛО) в принципе позволяет кристаллизовать разупорядоченные нановключения в SiO₂ и даже в какой-то мере обеспечить их ФЛ.

Кристаллизация под действием нс-ИЛО наблюдалась также в тонких слоях *a*-Si:Н на стекле. На рис. 3.6 показаны спектры КРС исходной пленки и после облучения лазером с плотностью энергии 0.13 Дж/см² и 0.17 Дж/см². Видно, что импульсы меньшей энергии приводят к появлению слабого пика в области ~510 см⁻¹ на фоне широкой полосы вблизи ~480 см⁻¹, характерной для рассеяния аморфным Si. Это свидетельствует о зарождении мелких нанокристаллов. После импульсов 0.17 Дж/см² появляется интенсивный пик 518 см⁻¹, что уже близко к рассеянию объемным Si (520 см⁻¹). То есть НК-Si уже достаточно крупные (приблизительно 7-8 нм). В случае использования фемтосекундных лазерных отжигов (фс-ИЛО) также наблюдается кристаллизация напыленных на стекло слоев *a*-Si (рис. 3.6, спектр 4). Оптимальными оказались плотности энергии вблизи ~0.06 Дж/см², а при плотностях выше ~0.1 Дж/см² слои испарялись. Энергии импульсов при кристаллизации близки к данным [108], хотя там использовались непрозрачные подложки из Si, что меняет условия нагрева. Что же касается ϕ с-ИЛО слоев SiO₂, имплантированных ионами Si, то он, так же как и нс-ИЛО, не приводил к появлению признаков НК-Si. В отличие от нс-ИЛО, после фс-ИЛО не была обнаружена полоса ФЛ в видимой части спектра вблизи 500 нм вплоть до энергии в импульсе 0.2 Дж/см². Импульсы более высоких энергий приводили к эрозии облучаемой поверхности.

§3.3 Обсуждение диффузионных механизмов образования НК-Si при быстрых термических и импульсных световых воздействиях

Из проведенных экспериментов по импульсным отжигам следует, что процессы, не требующие диффузионного массопереноса, протекают в SiO₂ с избыточным кремнием весьма быстро. Применение фс-ИЛО не приводит к



Рис. 3.6. Спектры КРС исходных слоев *a* - Si:H (*1*) и после нс-ИЛО (*2*, *3*) и фс-ИЛО (*4*). Плотности энергии импульсов, Дж/см²: *2*- 0.13, *3*- 0.17, *4*- 0.06.

формированию центров видимой ФЛ в диапазоне длин волн 400-600 нм. Таким образом, даже при нагреве до очень высоких температур длительность фс-ИЛО слишком мала для обеспечения массопереноса, необходимого для формирования в SiO₂ кремниевых кластеров. В то же самое время фс-ИЛО способен кристаллизовать аморфные кремниевые наноструктуры, когда массоперенос не требуется. Под действием наносекундных лазерных импульсов формируются центры ФЛ видимого диапазона. Поскольку их количество растет с увеличением плотности энергии и числа импульсов, причем эффект наблюдается при энергиях, соответствующих очень сильному нагреву, можно прийти к выводу, что механизм образования центров ФЛ тепловой. Следует отметить, что слои SiO₂ прозрачны для лазерного излучения и практически вся энергия импульса поглощается поверхностным слоем кремниевой подложки, который и нагревает затем SiO₂. В таких условиях трудно ожидать сколько-нибудь заметного вклада ионизации в формировании центров. Центры представляют из себя, по-видимому, кремниевые кластеры, образующиеся в результате сегрегации избыточного Si из SiO₂. Подобные центры видимой ФЛ формируются в тех случаях, когда температура отжига, его время или концентрация избыточного Si недостаточны для образования НК-Si [13, 109, 110, 111]. Свечение приписывали нанопреципитатам Si, а некоторые различия в положении максимумов объяснялись различием их форм, размеров и структуры. Например, в работе [112] непосредственным центром ФЛ вблизи 650 нм считался немостиковый кислород. В статье [113] подробно исследуется поведение оранжевой полосы в подобных системах, автор также связывает полосу ФЛ с излучательными переходами между уровнями молекулярно-подобных центров типа немостикового кислорода. В таком дефекте ближайшими соседями атома кремния являются не четыре атома кислорода (как в идеально стехиометрическом диоксиде кремния), а, например, три атома кислорода и один атом кремния. При большой концентрации атомов избыточного кремния вероятна ситуация, когда атом кремния соседствует не с одним, а с двумя, тремя или даже четырьмя атомами кремния (взамен атомов кислорода). Однако, вероятность образования крупных кластеров, содержащих сотни атомов,

непосредственно при имплантации при использованных нами пересыщениях крайне мала [114].

Другим процессом, успевающим пройти в течение наносекундного отжига, является кристаллизация заранее сформированных нанопреципитатов аморфного Si. Необходимые лазерных для ЭТОГО плотности энергии импульсов соответствуют температурам, близким к точке плавления кремния. Для расчета нагрева образца при нс-ИЛО мы использовали уравнение теплопроводности. Будем считать нашу задачу одномерной. Это возможно, когда поперечные размеры лазерного пучка велики по сравнению с глубиной, на которую распространяется тепло за время действия лазерного импульса [115]. В этом случае уравнение для теплового потока принимает вид:

$$\frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = -\frac{A(z,t)}{k}, \qquad (3.1)$$

где *T* – температура, являющаяся функцией координаты z и времени t,

 χ - коэффициент температуропроводности,

k – коэффициент теплопроводности,

А – количество тепла, выделяющегося в единице объема за единицу времени,
 зависящее от координаты и времени,

Если считать, что коэффициент поглощения велик (~10⁶ см⁻¹ [116]), лазерный импульс во времени имеет прямоугольную форму, а интенсивность однородна в плоскости *ху* мы получаем следующий упрощенный результат:

$$T(z,t) = \left[\frac{2F_0}{k}\sqrt{\chi t}\right] \cdot ierfc\left[\frac{z}{2\sqrt{\chi t}}\right],$$
(3.2)

F(t) –интенсивность падающего излучения. $F(t)=F_0=const$ (импульс имеет форму ступеньки). Нами использовался эксимерный лазер с $\lambda = 248$ нм и длительностью импульса 20 нс. Лазер позволял генерировать импульсы с плотностью энергии до 0.6 Дж/см². Расчет для средней плотности энергии 0.3 Дж/см²:

 $F_0 = \frac{P}{t}$ - мощность в режиме модулированной добротности, где t –

время импульса.

$$F = \frac{0.3}{20 \cdot 10^{-9}} = 15 \cdot 10^6 \text{ BT/cm}^2 \cdot \text{c.}$$

Потери на отражение:

$$R = \left(\frac{(1-n)}{(1+n)}\right)^2,\tag{3.3}$$

где n – коэффициент преломления Si, при n=3.44, потери на отражение ~10.5 MBt/cm²·c.

Используя для начала значения теплопроводности и теплоемкости, характерные для $T \sim 500$ К. Тогда имеем k = 0.8 Дж/град·см·с, C = 0.880 Дж/К·г. Таким образом, импульс с плотностью энергии 0.3 Дж/см² позволяет достичь на интересующей нас поверхности приращения температуры около 1300 К. Это несколько ниже температуры плавления кремния (около 1700 К). Однако, учитывая высокую температуру разогрева, в расчетах можно использовать значения теплопроводности и теплоемкости для более высоких температур, а это приведет к увеличению температуры поверхности выше точки плавления кремния. Так, подстановка значения теплопроводности k = 0.31 Дж/град·см·с для T = 1000 °C дает прирост температуры ~2100 К. Следовательно, плотность энергии импульса 0.3 Дж/см² обеспечивает нагрев поверхности близкий к температуре плавления объемного кремния или даже превышающий ее.

В работе [107] исследовалась зависимость кристаллизации аморфных нанопреципитатов Si в SiO₂ от времени и температуры отжигов. Было установлено, что энергия активации кристаллизации составляет около 3.4 эВ и, например, при 1000 °C для кристаллизации требуется 300 с, а при 1100 °C – 50 с. То есть кристаллизация требует гораздо более высоких температур, чем обычные для твердофазной кристаллизации объемного аморфного Si (500-600 °C). Эффект объясняли малой вероятностью появления кристаллических зародышей в нанообъемах *a*-Si. Следует заметить, что при нагревах наносекундными

импульсами большое значение приобретает мгновенное выделение скрытой теплоты кристаллизации. По величине она сопоставима с теплотой, необходимой для нагрева материала до точки плавления. Известно, что кристаллизация аморфных Ge и Si может распространяться за пределы лазерного воздействия [54, 55]. Не исключено, что в нашем случае кристаллизация нанопреципитатов шла через плавление. Известно, что свободные наночастицы плавятся при более низких температурах, чем объемный материал [7, 117].

Формирование НК-Si при распаде пересыщенного раствора Si в SiO₂ происходит путем диффузии атомов Si на зародыши [118]. При фемто- и наносекундных отжигах этот процесс пройти не успевает, но уже 20 мс достаточно для образования НК-Si. Коэффициент диффузии избыточного кремния в SiO₂ на два порядка больше, чем его самодиффузия в стехиометрическом окисле [119, 120]. Тем не менее, приводимого в [118] коэффициента диффузии избыточного Si недостаточно для образования в SiO₂ нанопреципитатов размерами 2-5 нм даже при 1200 °C – 1300 °C за 1 с и тем более за 20 мс. На рис. 3.7 показаны зависимости роста размеров преципитатов от времени для разных температур, рассчитанные на основании [118] при исходном размере зародыша 0.5 нм.

Длина диффузионного пробега избыточных атомов кремния растет как корень из произведения коэффициента диффузии и времени. Если предположить, что при достижении зародышем критического размера он только растет, причем путем присоединения избыточных атомов кремния из прилежащей к зародышу области окружающей матрицы (диффузионно-лимитируемый рост), то радиус зависит от времени *t* следующим образом:

$$r(t)^{2} = r_{0}^{2} + \Delta C^{2} \cdot D(T)t$$
(3.4)

где D(T) это коэффициент диффузии Si в SiO₂, согласно [118] $D(T) = D_0 * exp(-Q/RT)$, где $D_0 = 1.2 \cdot 10^{-9}$ см²/с, Q – энергия активации процесса, 180 кДж/моль, R – универсальная газовая постоянная. Избыточная концентрация атомов кремния ΔC здесь приведена в относительных единицах, при используемых нами дозах она обычно составляла 0.1-0.2 (10-20%). Как уже



Рис. 3.7. Расчетный радиус НК-Si как функция от времени отжига при температурах 1300 °C (А) и 1200 °C (В), согласно [118]. Сплошные и пунктирные линии представляют избыток Si 20% и 10%, соответственно.

отмечалось, результаты расчетов роста радиуса НК-Si приведены на рис. 3.7. Скорость роста зависит как от температуры (вследствие роста коэффициента диффузии с температурой), так и от избыточной концентрации кремния.

Видно, что результаты расчетов дают очень завышенные времена роста нанокластеров, тогда как в эксперименте при импульсных воздействиях мы наблюдали образование НК-Si за времена 20 мс. В работе [46] обнаруженный аномально быстрый рост преципитатов кремния авторы приписали диффузии в SiO₂ не Si а кислорода. На возможную важную роль миграции кислорода в образовании нанопреципитатов Si ранее указывали расчеты [120]. Однако, уход кислорода из обогащенных кремнием областей SiO₂ еще не означает образование нанопреципитатов кремниевых с выраженными фазовыми границами. Преципитаты могут иметь характер фрактальных кластеров и при нагреве стягиваться в фазовые выделения [45]. При этом на самой ранней стадии отжига атомы Si перемещаются не беспорядочно, а преимущественно внутрь рыхлого кластера, что ускоряет фазообразование [45]. Авторы [121] установили, что при 1100 °С основная часть избыточного Si в SiO₂ выпадает в осадок за время не более 1 мин. Размеры получающихся в результате нанопреципитатов получаются существенно больше расчетных, что заставило авторов [121] предположить наличие на начальной стадии отжига переходного быстрого ростового процесса. Объяснения быстрого формирования НК-Si в [45] и [121] не противоречат друг другу, а расхождения с оценками в [118] связаны с тем, что в последней работе считалось, что коэффициент диффузии Si в SiO₂ был постоянен на всем протяжении отжига (15 мин.). В литературе также обсуждается также роль диффузии монооксида кремния в образовании преципитатов кремния [122, 123]. Моделирование [123] показывает, что наличие SiO в системе приводит к увеличению размера критического зародыша НК-Si и может приводить к увеличению скорости роста нанокластеров. Известно, что при температурах 1200 [°]С и выше молекулы монооксида кремния довольно летучи и могут мигрировать по нанопорам в оксиде кремния. Образование НК-Si не является достаточным появления ФЛ вблизи 800 нм. Как условием видно ИЗ проведенных

экспериментов, необходимо еще пассивировать центры безызлучательной рекомбинации. Ими обычно считают оборванные кремниевые связи на границе HK-Si – SiO₂. Для их пассивации достаточен низкотемпературный прогрев в водороде, либо высокотемпературный в нейтральной среде. В последнем случае термический бюджет отжига оказывается выше, чем для собственно формирования HK-Si.

Таким образом, благодаря высоким температурам, развиваемым под действием мощных световых импульсов, различные этапы формирования HK-Si в SiO₂ могут протекать достаточно быстро. Образование НК-Si наблюдается под действием мощных световых импульсов длительностями 20 мс и 1 с. При этом поверхность кремниевой подложки не плавилась и значит, слой SiO₂ не мог нагреваться выше ~1400 °C. Сопоставление скорости образования НК-Si с оценками возможностей диффузионно-лимитируемого роста приводят К коэффициентам диффузии избыточного Si в SiO₂, существенно превосходящим величины, получающиеся в экспериментах со стационарными отжигами. Расхождения объясняются наличием переходного механизма быстрого роста в самом начале импульсного нагрева. Формирования НК-Si при длительности лазерного импульса 20 нс не происходит, что очевидно связано с недостатком времени для их диффузионно-лимитируемого роста. Однако, если создать заранее аморфные преципитаты Si нужных размеров, то формирование HK-Si под действием лазерных импульсов возможно. Скорее всего, процесс этот происходит не в твердой фазе, а через плавление. Этому способствуют выделение скрытой теплоты кристаллизации и пониженные температуры плавления у наночастиц. Однако, уже 20 нс воздействия в интервале плотностей энергий импульсов 0.2-0.3 Дж/см² достаточно для сегрегации избыточного Si из атомной сетки SiO₂ и образования мелких аморфных кластеров, люминесцирующих в видимом диапазоне. Наблюдавшиеся после нс-ИЛО центры видимой ФЛ (преципитаты атомов Si) после фс-ИЛО не образуются. Таким образом, даже при нагреве до очень высоких температур длительность фс-ИЛО слишком мала для обеспечения массопереноса, необходимого для формирования кластеров. В то же самое время

фс-ИЛО способен кристаллизовать аморфные кремниевые наноструктуры, когда массоперенос не требуется.

Основные результаты и выводы по главе 3:

1. Установлено, что наносекундные импульсные лазерные отжиги в интервале плотностей энергий 0.2-0.3 Дж/см² формируют в имплантированных Si слоях SiO₂ светоизлучающие нанопреципитаты кремния. Такие отжиги не приводят к формированию нанокристаллов Si в SiO₂ вследствие того, что длительности импульса недостаточно для диффузионно-лимитируемого роста. При этом возможна кристаллизация уже существующих аморфных кластеров Si. Процесс кристаллизации происходит через плавление.

2. Показано, что длительности фемтосекундных импульсных лазерных отжигов в интервале плотностей энергий до 0.2 Дж/см² не достаточно для создания центров видимой фотолюминесценции в слоях SiO₂, имплантированных Si. Однако, в пленках *a*-Si:H, когда массоперенос не требуется, фемтосекундные отжиги формируют нанокристаллы кремния.

Глава 4. ФОРМИРОВАНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

В главе рассматривается возможность применения тяжелых ионов высоких энергий модификации светоизлучающих лля создания И кремниевых наноструктур. Особенность методики заключается в следующем. При облучении ионами МэВ-ных энергий, с массой >50 а.е.м., интенсивность торможения в мишени превышает ~1 кэВ/нм, и при прохождении через твердые тела тяжелые частицы создают треки диаметром в несколько нм, внутри которых в течение 10^{-11} - 10^{-10} с уровень ионизации может достигать ~ 10^{22} см⁻³, а температуры 5000 К [124]. Таким образом, подобное облучение представляет собой сильно локализованный импульсный отжиг, где активными факторами могут быть и нагрев, и ионизация. В отличие от световых импульсов, поглощающихся в Si на глубинах менее микрона, тяжелые высокоэнергетичные ионы могут практически равномерно выделять энергию торможения на протяжении десятков микронов. Известны работы, в которых применялись высокоэнергетичные ионы для формирования металлических и полупроводниковых наночастиц. Есть ряд работ рассматривающих действие высокоэнергетичных частиц в слоях кварца или аморфных слоев SiO₂, на моноокиси кремния однако в них подробно не рассматривались люминесцентные свойства создаваемых наноструктур [67, 68, 69, 125, 126, 127, 128, 129,]. В этих работах отмечается, что под действием тяжелых ионов высоких энергий в ИХ треках могут образовываться наноразмерные кластеры. Авторы [130, 131] показали, что облучение такими SiO₂, содержащих НК-Si, приводит к частицами слоев формированию вертикально упорядоченных массивов НК-Si вдоль треков ионов, вследствие чего значительно меняются электрические и оптические свойства слоев. Однако многие вопросы остались невыясненными. Поэтому свойства образующихся наночастиц и механизм фазового расслоения субокислов кремния под действием высокоэнергетичных ионов требуют дальнейшего рассмотрения. Представляет

интерес исследование действия высокоэнергетичных ионов в широком дозовом диапазоне на пленки SiO_x с большим интервалом по стехиометрическому составу, а также анализ структурных и оптических свойств формирующихся аморфных нанокластеров и HK-Si.

§4.1 Фазовое расслоение и формирование нанокластеров кремния в пленках SiO₂ при воздействии тяжелых ионов высоких энергий

Для выяснения роли ионизационных потерь в процессах формирования Si наноструктур, мы провели эксперимент на слоях стехиометрического SiO₂, используя два типа ионов с разными уровнями потерь. Термически выращенные слои SiO₂ толщиной 320 нм облучали ионами Xe 167 MэB, дозами 10^{12} - 10^{14} см⁻², или ионами Bi с энергией 700 МэВ, дозами 3·10¹²-1·10¹³ см⁻². Согласно расчетам по программе SRIM (www.srim.org), пробег ионов в SiO₂ составляет \sim 19 мкм и \sim 45 мкм для Хе и Ві, соответственно. Для ионов Хе электронные потери (на ионизацию атомов) составили ~14.5 кэВ/нм, а ядерные (упругие потери, приводящие к смещениям атомов) ~0.3 смещ./нм (~4.5 эВ/нм). Ионизационные потери Ві в слое SiO₂ составляли ~24 кэВ/нм, при упругих ~0.5 смещений/нм (~7.5 эВ/нм). Согласно расчетам торможение ионов в исследуемых слоях на ~99.7% происходило ионизационных потерь. Применялись за счет пассивирующие отжиги в форминг-газе при 500 °С в течение 30 мин.

До облучения в слоях SiO₂ почти не было центров излучательной рекомбинации, и ФЛ практически отсутствовала. На рис. 4.1 представлены спектры ФЛ слоев SiO₂ после облучения высокоэнергетичными ионами Xe (*a*) и Bi (*b*). В спектрах ФЛ появляется и растет с дозой ионов желто-оранжевая полоса. Важно заметить, что в случае облучения ионами Xe наблюдается непрерывный рост сигнала с дозой вплоть до 10^{14} см⁻², при этом максимум ФЛ находится в области ~560 нм (рис. 4.1, *a*). А в случае облучения ионами Bi рост ФЛ выходит на насыщение уже к дозе ~3·10¹² cm⁻², при этом максимум ФЛ находится в более длинноволновой области и приходится на ~610 нм (рис. 4.1, *b*). Также на рис. 4.1,

с представлены зависимости максимальной интенсивности от дозы облучения для обоих типов ионов.

Для выяснения возможной природы появившихся источников эмиссии света был использован комплекс экспериментальных методик [132, 133]. Анализ спектров КРС показал (рис. 4.2), что по мере роста дозы облучения Хе увеличивается пик рассеяния с максимумом ~480 см⁻¹. Эта широкая полоса обусловлена рассеянием на колебаниях связей Si-Si в аморфном кремнии. Спектры оптического пропускания в ИК области до и после ионного облучения ионами Ві (рис. 4.3, а) демонстрируют, что после облучения выраженная полоса поглощения ~1090 см⁻¹, характерная для стехиометрического SiO₂, сдвигается в сторону длинных волн и поглощение в указанной области уменьшается. Основные изменения происходят уже после наименьшей дозы 3^{-10¹²} см⁻². Спектры после средней и большой доз практически совпадают (рис. 4.3, а и b). Полученные экспериментальные кривые можно довольно точно разложить на две составляющие – полосы ~1090 см⁻¹ и ~1040 см⁻¹ (рис. 4.3, *с*). Если первая считается обусловленной, как было сказано, связями Si-O в стехиометрическом SiO₂, то последнюю обычно приписывают структурным несовершенствам окисной сетки [134]. Пассивирующий отжиг при 500 °С не привел к изменению спектров пропускания. Данные исследований РФЭС приведены на рис. 4.4, где показаны спектры линии Si 2p. До облучения спектр представлял собой типичную для стехиометрического SiO₂ линию 103.6 эВ, обусловленную атомами Si, связанными с 4 атомами О. С ростом дозы облучения ее интенсивность последовательно снижалась. И появлялся дополнительный сигнал. соответствующий меньшим энергиям межатомных связей. Как известно, с уменьшением доли кислородного окружения энергии связей атомов Si понижаются до значений 102.4 эВ (1Si-Si-3O), 101.6 эВ (2Si-Si-2O), 100.9 эВ (3Si-Si-1O) и 99.8 эВ (Si-4Si). Указанные величины использовались при деконволюции спектров при помощи программы «XPS Peak», поиск положения линий осуществлялся автоматически. Из рис. 4.4, *а* видно, что доля атомов Si, связанных с 4 атомами кислорода, уменьшается уже при минимальной дозе ионов и



Рис. 4.1. Спектры ФЛ слоев SiO₂ после облучения: *а* – дозы облучения Xe, 167 MeV, 10¹² cm⁻²: *I*- 1; *2*- 3; *3*- 10; *4*- 30; *5*- 100; *b* – дозы Bi, 700 MeV, 10¹² cm⁻²: *I*- 3; *2*- 5; *3*- 10. Пунктир – спектры ФЛ до облучения; *с* – дозовая зависимость интенсивности в максимуме ФЛ для Xe (*I*) и Bi (*2*).



Рис. 4.2. Спектры КРС слоев SiO₂ до (пунктир) и после облучения ионами Xe, 167 МэВ, дозами, 10¹² сm⁻²: *I*- 1; *2*- 3; *3*- 10; *4*- 30; *5*- 100.

67



Рис. 4.3. *а* - Спектры ИК-пропускания слоев до (1) и после облучения ионами Ві дозами, 10^{12} см⁻²: 2- 3, 3- 5, 4- 10. *b* - изменение положения максимума поглощения v_{max} с дозой. *с* - разложение на гауссианы (штриховые линии) спектра пропускания слоя после облучения максимальной дозой Ві (сплошная линия). Штрих-пунктир – сумма гауссиан.



Рис. 4.4. Разложение на компоненты спектров РФЭС для доз ионов Bi $3 \cdot 10^{12}$ cm⁻² (*a*) и 10^{13} cm⁻² (*b*). Штрих-пунктир - суммирование компонент. Сплошная линия - эксперимент.

Si-избыточные комплексы Si-Si-3O, 3Si-Si-1O и кремниевые появляются преципитаты Si-4Si. Их доли были приблизительно 26%, 3% и 3%. соответственно. Увеличение дозы до 10¹³ см⁻² приводит к дальнейшему снижению доли атомов Si, связанных с 4 атомами O, и росту концентрации комплексов Si-Si-3O (до 37%) и кремниевых преципитатов Si-4Si (до ~5%) (рис. 4.4, b). Таким образом, облучение тяжелыми ионами вызывает появление в стехиометрическом SiO₂ участков, обогащенных до той или иной степени кремнием (О-дефицитных). Наконец, данные ВРЭМ выявляют после облучения образование в слоях нановключений (темные области на рисунке 4.5). Их средний размер составляет ~2.5 нм, а поверхностная плотность включений коррелирует с дозой облучения.

свидетельствуют о том, бомбардировка Полученные данные ЧТО высокоэнергетичными ионами слоев SiO₂ приводит к появлению центров эмиссии света в желто-оранжевом диапазоне с максимумом интенсивности вблизи 600 нм (рис. 4.1). Центрами излучательной рекомбинации могут быть либо радиационные дефекты в сетке SiO₂, либо некие новые структуры, образующиеся под действием облучения. Сразу заметим, что гипотезы свечения дефектов и образовавшихся структур не противоречат друг другу. Дефекты могут находиться внутри структур или на их периферии и служить непосредственными центрами рекомбинации носителей, возбужденных в наноструктурах. Выше мы уже отмечали, что ранее полосы ФЛ в интервале длин волн 500-650 нм неоднократно наблюдали в SiO₂ с избытком Si, когда количества избыточного кремния, температуры или длительности отжига было недостаточно для формирования кремниевых нанокристаллов, излучающих обычно на длинах волн более 700 нм [13, 109, 110, 135]. Данные, полученные нами с помощью нескольких методик, согласуются с представлениями о выделении под действием тяжелых ионов высоких энергий обогащенных кремнием (О-дефицитных) кремниевых ИЛИ наноструктур. Напрямую об образовании кремниевых комплексов свидетельствуют КРС и РФЭС спектры (рис. 4.2, 4.4). Кроме того, мы наблюдали длинноволновые сдвиги в спектрах пропускания (рис. 4.3) в области 1100-1050 см⁻¹, такие особенности для слоев SiO_x наблюдались ранее в случае увеличения содержания в НИХ

концентрации Si [39, 95], и это также можно интерпретировать в пользу трактовки: Если SiO₂ предлагаемой же слои подвергнуть просто дефектообразующему воздействию, например облучить электронами с энергией выше порога дефектообразования, то наблюдается коротковолновый сдвиг [136]. Его объясняют разрывом связей Si-O. Наконец многократное усиление ФЛ после пассивирующих обработок говорит скорее об устранении центров безызлучательной рекомбинации и, соответственно, росте свечения вновь созданных структур, чем об излучательной рекомбинации на радиационных дефектах. О существенном усилении после пассивации полосы ФЛ в области длин волн $\lambda \sim 500 - 650$ нм сообщалось в [109, 110, 137]. В указанных работах источниками ФЛ считались формирующиеся кремниевые нанокластеры. Механизм пассивации обычно объясняют нейтрализацией водородом центров безызлучательной рекомбинации, в частности - оборванных связей. Добавим, что в статьях [138, 139] нами было показано, что при определенных условиях пассивация водородом приводит к изменению основной полосы ФЛ, от характерной для нанокластеров Si ($\lambda < 700$ нм), к более длинноволновой ($\lambda > 700$ нм), типичной для нанокристаллов Si.

Не смотря на схожесть экспериментальных результатов по облучению стехиометрического SiO₂ ионами Xe, 167 Мэв и Bi, 700 МэB, имели место и существенные отличия. Важно заметить, что при изменения оптических свойств системы в случае облучения Bi, уже при дозе $5 \cdot 10^{12}$ см⁻² (рис. 4.1, *b* и 4.3, *a*) наблюдалось насыщение. В случае бомбардировки ионами Xe эффекта насыщения мы не наблюдали даже при дозе 10^{14} см⁻² (рис. 4.1, *a* и 4.1.2). Дозовая зависимость ФЛ позволила нам оценить диаметр треков Bi и Xe. Принято считать, что структурные перестройки под воздействием тяжелых ионов высоких энергий происходят внутри треков. Таким образом, логично предположить, что насыщение означает, что происходит полное перекрытие трековых областей по поверхности образца. Площадь покрытия поверхности образца при облучении определяется выражением:

$$S = S_0[1 - exp(-c \cdot Q)] \tag{4.1}$$



Рис. 4.5. Электронная микроскопия слоев SiO₂ после облучения ионами Bi дозой $5 \cdot 10^{12}$ см⁻².



Рис. 4.6. Зависимость площади облучения от дозы ионов для треков диаметром 10 нм и 3 нм.

где S_0 – полная поверхность образца, c – сечение трека, Q – доза облучения [140]. При дозе 5·10¹² см⁻² поверхность образца должна быть полностью покрыта при диаметре трека 10 нм, тогда как для дозы 10¹⁴ см⁻² при диаметре трека 3 нм не произойдет (рис. 4.6). Следует помнить, полного перекрытия что ионизационные потери ионов Xe с энергией 167 MeV в SiO₂ составляют ~14.5 кэВ/нм, а для Bi, 700 МэВ ~24 кэВ/нм. Это означает, что при облучении Bi выделяется больше энергии, обеспечивая более интенсивный нагрев, большее время остывания, и следовательно, большую диффузинную длину при нагреве. Как следует из данных [69, 141, 142] увеличение ионизационных потерь энергии приводит к увеличению диаметра трека. Следует заметить, что полоса ФЛ, появляющаяся после облучения Ві, имела максимум в районе ~ 610 нм, тогда как облучение Хе давало ФЛ ~ 560 нм. Квантово-размерный эффект предполагает сдвиг ФЛ в длинноволновую часть спектра при увеличении размеров светоизлучающей наночастицы [86].

§4.2 Стимулирование зародышеобразования нанокластеров кремния в пленках SiO_x при воздействиях тяжелых ионов высоких энергий

Выше мы показали, что в стехиометрическом SiO₂ облучение тяжелыми энергий приводит к формированию светоизлучающих ионами высоких нанопреципитатов Si. Увеличение избыточной концентрации кремния в SiO₂ создает условия, необходимые для формирования вдоль треков массивов [130, 131]. Поэтому следующим нанокристаллов этапом работы стало формирование наноструктур под действием высокоэнергетичных ионов в слоях SiO_x с различным содержанием Si. В экспериментах использовались слои SiO_2 , имплантированные ионами Si с энергией 140 кэВ, дозой 10¹⁷ см⁻² (концентрация избыточного кремния ~12 ат.%), а также слои SiO_x толщиной ~0.55 мкм переменного состава, полученные одновременным осаждением ИЗ ДВVХ источников - плавленого кварца и монокристаллического Si на Si-подложку [138, 143]. Состав пленки плавно менялся от SiO₂ до Si [39]. Облучение пленок
проводилось ионами Хе с энергией 130-167 МэВ, дозами 10^{12} - 10^{14} см⁻². Напомним, что согласно расчетам по программе SRIM (<u>www.srim.org</u>), пробег ионов Хе составлял ~19 мкм. Ионизационные потери в интересующем нас слое составили ~14.5 кэВ/нм, а упругие потери ~4.5 эВ/нм. Как было продемонстрировано в параграфе 4.1, при таких параметрах облучения для ионов Хе диаметр трека должен составлять ~3нм.

При введении с помощью ионной имплантации избыточного кремния в слои SiO₂, после облучения высокоэнергетичными ионами Xe, BPЭМ также выявляла появление контрастных нановключений кремния – на рис. 4.7 видны темные области с размерами 3-4 нм. Их поверхностная плотность близка к дозе облучения. С увеличением дозы Хе плотность и размеры нановключений возросли. В некоторых нановключениях удавалось различить поврежденные атомные плоскости, причем межплоскостные расстояния соответствовали расстояниям между атомными плоскостями {111} в кремнии. На рис. 4.8 показаны спектры ФЛ после облучения слоев ионами Xe дозой 10¹⁴ см⁻². Сразу после облучения наблюдалась ФЛ с максимумом около 660 нм. Пассивирующий отжиг в форминг-газе привел к интересному результату. Полоса ФЛ с максимумом в области 660 нм исчезла, но появилась более интенсивная новая с максимумом в районе ~780 нм (рис. 4.8, пунктир). Стоит обратить внимание, что по сравнению с облученными высокоэнергетическими ионами Xe слоями SiO₂ избыточным наблюдается (рис. 4.1, *a*), В случае слоев С кремнием длинноволновый сдвиг ФЛ, обусловленный квантово-размерным эффектом. То есть, при избытке кремния облучение стимулирует образование более крупных нановключений.

Чтобы расширить диапазон концентраций избыточного кремния, мы изучили действие тяжелых ионов на пленки SiO_x переменного состава, полученные осаждением. Эллипсометрические измерения показали, что приготовленные SiO_x слои были толщиной ~0.55 мкм. Показатель преломления на длине волны 632.8 нм плавно менялся вдоль пластины от «двуокисного» края до «кремниевого» в пределах от ~3.5 до ~1.5. Более подробно о том как меняется

73



Рис. 4.7. Электронная микроскопия слоев SiO₂ с имплантированным кремнием после облучения ионами Xe дозами $3 \cdot 10^{12}$ см⁻² (слева) и 10^{14} см⁻² (справа).



Рис. 4.8. Спектры ФЛ слоев SiO₂ с имплантированным кремнием до (сплошная линия) и после облучения ионами Хе дозами, 10¹² см⁻²: *1*- 3, *2*- 10, *3*- 30, *4*- 100. Штриховая и пунктир – после пассивации водородом для доз 3⁻10¹² см⁻² и 10¹⁴ см⁻², соответственно. Врезка – изменение интенсивности максимума полосы 660 - 680 нм с дозой до пассивации, пунктир – интенсивность до облучения ионами Хе.

стехиометрия пленок от координаты описано в главе 2 и в работах [39, 95, 96]. Исходные слои давали слабую ФЛ в широкой области спектра, мало зависящую пленки (рис. 4.9, пунктир). Однако после облучения ОТ состава высокоэнергетичными ионами Xe дозой 10¹⁴ см⁻² спектры ФЛ участков с разным содержанием избыточного кремния отличались в значительной мере (рис. 4.9). По мере увеличения содержания кремния (до x ~1.75) вначале росла интенсивность полосы с максимумом 550-620 нм, далее (для х ~1.75-1.7) максимум ФЛ сдвигался к ~800 нм. При дальнейшем увеличении избытка Si (x <1.7) интенсивность ФЛ снижалась. Данные ВРЭМ, ИК- спектроскопии и РФЭС также свидетельствовали в пользу формирования нановключений Si [143, 144].

Увеличение концентрации избыточного кремния путем имплантации ионов Si в стехиометрические слои SiO₂ дало интересные результаты. Появляющаяся после облучения желто оранжевая полоса ФЛ после низкотемпературной пассивации при 500 °C трансформируется в ФЛ с максимумом ~780 нм (рис. 4.8). Подчеркнем, что пассивация привела не к усилению существовавшей полосы и не к появлению новой, при сохраняющейся старой, а именно к изменению доминирующей полосы ФЛ. Напомним, что ФЛ с максимумом вблизи ~780 нм соответствует спектральной области, где излучают НК-Si, сформированные в SiO₂ обычным высокотемпературным отжигом при температурах 1000-1100 °C. Отжиг при столь низкой температуре (500 °C) не может приводить к кристаллизации. Значит, этот экспериментальный факт свидетельствует в пользу того, что появившаяся коротковолновая полоса была обусловлена сформировавшимися нанокластерами Si и в том числе дефектными нанокристаллами. Эффект пассивации водородом структурных несовершенств хорошо известен [110, 121, 145]. Центрами безызлучательной рекомбинации считаются оборванные связи атомов Si на границе НК-Si и SiO₂, например [121].

Полученные данные также показывают, что изменения спектров ФЛ слоев после облучения зависят от содержания в них Si и сопровождаются структурными перестройками. При увеличении содержания избыточного кремния сначала растет ФЛ с максимумом интенсивности около ~550-600 нм, а при дальнейшем росте



Рис. 4.9. Зависимость спектров ФЛ от состава слоев SiO_x, облученных ионами Xe. Величина *x*: *1*- 1.9, *2*- 1.85, *3*- 1.8, *4*- 1.75, *5*- 1.7, *6*- 1.65. Штриховая линия – до облучения.

избытка Si максимум постепенно сдвигается к ~750-800 нм (рис. 4.9). Такая зависимость позволяет предположить, что ФЛ связана с ростом числа и размеров источников эмиссии, подчиняющихся квантово-размерным ограничениям. Мы полагаем, что в нашем случае источниками ФЛ являлись квантово-размерные нанопреципитаты Si, формирующиеся под действием тяжелых ионов высоких энергий. Увеличение их количества вело к росту интенсивности ФЛ, а рост размеров – к ее длинноволновому смещению вследствие размерных ограничений. Чрезмерный избыток Si вел к разрастанию выделений со снятием квантово-размерных ограничений и к их коалесценции. Оба фактора ведут к гашению ФЛ.

Таким образом, облучение ионами высоких энергий приводит к образованию светоизлучающих наноструктур. Образующиеся преципитаты являются нанокластерами Si. Более крупные размеры нанопреципитатов кремния можно получить при облучении частицами с более высокими потерями при торможении. В частности, ΜЫ получили, что при облучении слоев стехиометрического SiO₂ ионами Хе с энергией 167 МэВ и ионами Ві с энергией 700 MэB, при ионизационных потерях ~14.5 кэВ/нм и ~24 кэВ/нм, соответственно, образуются треки диаметром ~3 нм для Хе и ~10 нм для Ві. Другой путь – увеличение концентрации избыточного кремния. При облучении рост избытка Si приводит к появлению и росту концентрации светоизлучающих наноструктур (ФЛ ~600 нм), а затем к смещению ФЛ в область ~750 нм (типично для НК Si). Рост концентрации избыточного кремния в слоях вначале повышает вероятность образования нанокластеров и тем самым увеличивает интенсивность ФЛ, а затем приводит к росту их размеров, вызывая длинноволновый сдвиг. Таким образом, размерами нанопреципитатов можно управлять, меняя как параметры облучения, так и меняя содержание избыточного кремния.

§4.3 Действие быстрых тяжелых ионов на многослойные гетероструктуры Si/SiO₂

Многослойным гетероструктурам Si/SiO2 в последние годы уделяется

повышенное внимание. Использование нанометровых слоев Si разной толщины, чередующихся со слоями SiO₂, позволило бы контролируемо управлять свойствами квантово-размерных излучателей. В гетероструктурах Si/SiO₂ размеры НК-Si задаются толщиной слоев Si. К сожалению, с уменьшением толщин кристаллизация Si затрудняется. В работах [41, 146, 147, 148, 149] исследовалась ФЛ сверхрешеток Si/SiO₂, полученных осаждением нанометровых слоев без последующих термообработок. В них наблюдались полосы видимой ФЛ, причем изменение энергии фотонов с толщиной слоев Si соответствовало теории квантовых ограничений [147]. Однако в работе [148] было замечено, что отжиги после осаждения значительно увеличивают интенсивность ФЛ. В исследованиях [37, 150] уже целенаправленно применялись термообработки гетероструктур. В частности авторы [150] отметили, что размеры светоизлучающих НК-Si задавались толщинами исходных кремниевых слоев. Кристаллизация при отжигах наблюдалась и в [37], однако было обнаружено, что температура кристаллизации быстро растет с уменьшением толщины слоев Si. Так, было замечено, что если толщины слоев Si были менее 2-3 нм, аморфная фаза частично сохранялась даже после отжигов при температурах 1100-1200°С [37, 151, 152, 153, 154]. Нами стимулирования исследована возможность кристаллизации облучением быстрыми тяжелыми ионами. Выше было показано, что облучение высокоэнергетичными ионами субокислов кремния SiO_x приводит к выделению в треках нанопреципитатов Si, в том числе и в виде люминесцирующих нанокристаллов [67-69, 129, 130, 143]. Работ, в которых исследовалось действие тяжелых ионов на гетероструктуры Si/SiO₂ очень мало, в частности можно привести работу [155]. В ней использовалась одна доза (4^{-10¹¹} см⁻²) ионов Kr или Рь с энергиями соответственно 9 МэВ/нуклон и 4.6 МэВ/нуклон, а свойства структур изучались только после дополнительного отжига при 1100°С в течение 1 часа. Авторы обнаружили, что максимум послеотжиговой ФЛ облученных образцов смещался в коротковолновую сторону, причем сдвиг увеличивался с ростом ионизационных потерь ионов.

В данной части работы исследовано влияние облучения высоко-

энергетичными ионами Хе с энергией 167 МэВ в интервале доз 10^{11} -3 $\cdot 10^{14}$ см⁻² и последующих изохронных отжигов на свойства многослойных структур Si/SiO₂ с разными толщинами слоев кремния [156, 157]. Для работы использовались структуры, содержащие от 4 до 7 пар слоев Si/SiO₂ с толщинами Si от 4 нм (тонкие слои) до 8 нм (толстые слои) и окисла около 10 нм.

В исходных структурах ФЛ практически не наблюдалась. Облучение приводит к появлению ФЛ, при этом сигнал зависит от толщины слоя Si. После дозы 10¹³ см⁻² и особенно 3[·]10¹³ см⁻² люминесценция структур с Si-слоями толщиной ~8 нм выглядела как широкая полоса в видимом диапазоне со слабо выраженным максимумом около 600 нм (рис. 4.10, символы). Уменьшение толщины Si-слоя до ~4 нм приводило к появлению пика полосы на длине волны ~490 нм (рис. 4.10, линии I и II). Интенсивность этой полосы также зависела от дозы облучения, но положение пика - нет. На рис. 4.11 представлены результаты ВРЭМ на поперечном срезе многослойных слоев Si/SiO_2 до (a) и после бомбардировки дозой Xe 10^{12} - 10^{13} см⁻² (*b*, *c*, *d*). Слои Si выглядят темнее. В поле *a*) видны только аморфные слои без особенностей. После облучения ионами Хе на ВРЭМ изображении появились темные пятна – нанопреципитаты Si. В некоторых из них различимы атомные плоскости (рис. 4.11, b). На более тонком участке поперечного среза видно, что облученные слои Si состоят из многочисленных темных включений нанометрового размера (рис. 4.11, *с*, *d*). Обратим внимание, что выстроены они приблизительно вдоль линии предполагаемого трека. Спектры ФЛ «толстых» структур после облучения дозой 3⁻10¹⁴ см⁻² и отжигов 500-1100 °С представлены на рис. 4.12. Как уже отмечалось, ФЛ от необлученной структуры оставалась чрезвычайно мала даже после отжига при температуре 1100 °C. Необходимо указать два важных момента. Интенсивность ФЛ существенно возрастает с температурой отжига, и одновременно ее максимум смещается в длинноволновую область спектра к длинам волн ~790 нм (рис. 4.12). Зависимость ФЛ от дозы Хе после отжига при 1100 °С представлена на рис. 4.13. В облученных и отожженных образцах интенсивность ФЛ растет с дозой ионов. В то же время, положение пика не изменяется, оставаясь в области длин волн 750-800 нм.



Рис. 4.10. Спектры ФЛ многослойных структур Si/SiO₂ после облучения ионами Xe. Для структур с толщиной Si слоя 8 нм, дозы, см⁻²: *I*- 10^{12} , *2*- $3 \cdot 10^{12}$, *3*- 10^{13} , *4*- $3 \cdot 10^{13}$. Сплошные линии – для структур со слоями Si 4 нм, дозы, см⁻²: *I*- 10^{13} , *II*- $5 \cdot 10^{13}$.



Рис. 4.11. ВРЭМ изображение многослойных структур до (*a*) и после облучения Xe, 167 МэВ дозами 10^{12} см⁻² (*b*) и 10^{13} см⁻² (*c*, *d*).

80



Рис. 4.12. Спектры ФЛ структур Si/SiO₂ с «толстыми» слоями Si после облучения ионами Xe, 167 МэВ дозой 3[·]10¹⁴ см⁻² (0) и отжигов при температурах, ^oC: *1*- 500, *2*- 800, *3*- 900, *4*- 1000, *5*- 1100.



Рис. 4.13. Спектры ФЛ Si/SiO₂ структур с «толстыми» слоями Si после отжига 1100 °C: *0*- необлученный образец; облученные дозой, см⁻²: *1*- 10^{13} , *2*- $5 \cdot 10^{13}$, *3*- 10^{14} , *4*- $3 \cdot 10^{14}$.

Следует отметить, что это типичная область излучения для НК-Si. Иное поведение при отжиге показали структуры с более тонкими слоями Si, где сразу после облучения наблюдалась полоса ФЛ с максимумом ~490 нм (рис. 4.10, кривые I, II). Для этих образцов первый пассивирующий отжиг в форминг-газе при 500 °C вызвал неожиданное уменьшение эмиссии (рис. 4.14). Последующий отжиг при 800 °C в N2 слегка усилил ФЛ, но далее отжиги при 900 °C и 1000 °C почти полностью гасили эмиссию, что существенно отличается от поведения ФЛ при отжигах «толстых» слоев рис. 4.12. Спектры КРС многослойных структур Si/SiO₂, облученных ионами Xe⁺ и впоследствии отожженных, показаны на рис. 4.15. Поскольку нанометровые слои аморфных Si и SiO₂ были прозрачны для света, в спектрах вблизи 520 см⁻¹ всегда присутствовала сильная узкая линия рассеяния продольных длинноволновых оптических фононах на монокристаллической кремниевой подложки. Кроме того были видны более широкие полосы вблизи 480 см⁻¹ и 150 см⁻¹, обусловленные слабые соответственно поперечными оптическими и акустическими колебаниями в аморфном Si. Из рис. 4.15 видно, что облучение тяжелыми ионами увеличивает рассеяние на Si-Si связях аморфного кремния. При последующих отжигах это рассеяние слабело, но на фоне сильного пика 520 см⁻¹ выявить сигнал от НК-Si, обычно наблюдаемый в области 500-520 см⁻¹, в слоях нанометровых толщин не удавалось. Для анализа полученных данных был снят спектр КРС подложки, а затем его вычли из кривой 4 рис. 4.15, результат показан на вставке. Оказалось, разностный спектр можно довольно точно разложить на две полосы – вблизи 480 см⁻¹ и 510 см⁻¹. Подчеркнем важный момент – чем выше была доза, тем сильнее после отжига ослаблялся сигнал КРС от аморфного кремния (рис. 4.15) и росла интенсивность ФЛ в области 780 нм, характерной для НК-Si (рис. 4.15).

<u>Обсуждение роли толщины слоев:</u> Облучение многослойных структур Si/SiO₂ тяжелыми высокоэнергетичными ионами вызывает образование центров ФЛ, излучающих в широком видимом диапазоне (рис. 4.10). Эти центры могут быть разделены по крайней мере на два типа. Для тонких слоев Si облучение вызывает преимущественно эмиссию с максимумом ~490 нм, интенсивность



Рис. 4.14. Спектры ФЛ структур с тонкими слоями Si после облучения ионами Xe дозой 5⁻10¹³ см⁻² (*0*) и последующих отжигов при температурах, °C: *1*- 500, *2*- 800, *3*- 900, *4*- 1000.



Рис. 4.15. Спектры КРС слоев. Кривая ()– сразу после облучения дозой $3 \cdot 10^{13}$ см⁻². Спектры после отжига при температуре 1100° С: кривые 1-5 - облучение ионами Хе дозами, см⁻²: 1-0, $2-10^{12}$, $3-3\cdot 10^{12}$, $4-10^{13}$, $5-3\cdot 10^{13}$. Вставка – спектр, полученный путем вычитания из кривой (5) спектра рассеяния подложки (см. текст); пунктиры – результат разложения спектра на компоненты, сплошная линия – сумма компонент.

которой уменьшается при пассивации водородом и которая исчезает при дальнейших отжигах (рис. 4.14). Эти особенности показывают, что сине-зеленая эмиссия относится к некоторым структурным несовершенствам, а не к HK-Si. Второй тип ФЛ-центров, излучающих в широком диапазоне длин волн около 600 нм (рис. 4.10, символы), преобладает в облученных структурах Si/SiO₂ с более толстыми слоями Si. Мы уже обсуждали, что такие центры ФЛ должны быть связаны с множеством различных нановключений Si в оксиде кремния. Интенсивность их свечения растет и максимум сдвигается в красную область спектра с ростом температуры отжига (рис. 4.12), в отличие от поведения центров ФЛ первого типа. Это может быть истолковано как увеличение числа, размеров и структурного совершенства квантово-размерных светоизлучающих 1100 °C ФЛ достигала нанопреципитатов. После отжига интенсивность максимума около 790 нм, а это область длин волн, характерная ДЛЯ люминесценции НК-Si (рис. 4.12 и 4.13). Образование НК-Si подтверждается спектрами КРС, однако часть Si остается аморфной (рис. 4.15). Эта точка зрения на природу длинноволновой ФЛ согласуется с ВРЭМ наблюдениями, где слои Si после облучения представляли собой конгломерацию темных пятен (рис. 4.11). Эти наблюдения также помогают в понимании роли толщины слоя Si. Выше было рассмотрено образование светоизлучающих включений при бомбардировке тяжелыми ионами слоев SiO_x с переменным составом [143]. Было установлено, постепенный что увеличение $\langle\!\langle \chi \rangle\!\rangle$ В первую очередь вызвало рост коротковолновой ФЛ, а затем пик смещался в длинноволновую область (рис. 4.9). Напомним, что квантово-размерный эффект предполагает длинноволновое смещение с увеличением размеров светоизлучающих наноструктур [86]. Таким образом, повышение содержания Si в оксидах повышает как вероятность образования, так и увеличение размера источников ФЛ. Поэтому мы полагаем, что роль толщины слоя Si заключается в обеспечении избытка атомов Si.

<u>Общее обсуждение действий тяжелых ионов высоких энергий:</u> Итак, все наблюдавшиеся нами эффекты имели четкую дозовую зависимость. В случае облучения ионами Хе признаков насыщения по дозе не наблюдалось, т.е.

процессы протекали в основном внутри отдельных треков [132]. Другими словами, смешение атомов должно происходить в треках ионов [158]. В работах [69, 130] предполагается, что по причине большего коэффициента диффузии кислорода, в результате локального выделения энергии и нагрева, должен происходить уход кислорода из области треков и формирование обогащенных кремнием областей. Это укладывается в тепловую модель, или модель термических пиков. При этом, по оценкам, ролью ядерных потерь можно пренебречь. В отличие от ионизационных, ядерные потери обуславливают структурные трансформации посредством накопления дефектов при наборе дозы облучения. Для насыщения дефектами SiO₂, должно быть выделено общее количество упругой энергии ~ 10^{23} эВ/см³ [159]. В нашем случае, ядерные потери при использованных дозах облучения не превышали ~ $7 \cdot 10^{20}$ эВ/см³. Этого недостаточно для проявления наблюдаемых эффектов.

Напомним, что при прохождении через твердые тела быстрые тяжелые ионы создают треки, внутри которых уровень ионизации может достигать ${\sim}10^{22}$ см-3. Проведенные расчеты локального разогрева трека иона по программе TSPIKE-02 [124, 130], сделанные в предположении, что вся энергия, затраченная на ионизацию, переходит в тепло, показывают, что температура в области трека Хе достигает 1700-2600 °C за времена 10⁻¹¹-10⁻¹⁰ с. В рамках тепловой модели процессы в треках развиваются следующим образом. Электроны в треке термализуются за ~10⁻¹⁵ с. Возбужденные электроны передают энергию атомам за $\sim 10^{-12}$ - 10^{-11} с. Далее трек остывает со скоростью до $\sim 10^{13}$ К/с. Таким образом, материал, пребывает в стадии расплава ~10⁻¹¹-10⁻¹⁰ с, чего при коэффициентах диффузии в расплавах 10^{-4} - 10^{-3} см²/с [51] достаточно для перемешивания атомов и для создания зародышей новых фаз. Следующие данные могут рассматриваться как косвенные доказательства того, что в треках ионов достигается высокая температура. На рис. 4.16 представлены спектры КРС многослойных структур Si/SiO₂, облученных Хе. Видно, что водород, содержащийся в структурах, постепенно покидает образцы с ростом дозы Хе, уменьшается интенсивность пиков от колебаний связей Si-H 2000 см⁻¹ и Si-H₂ 2100 см⁻¹ [160]). Наблюдаемая



Рис. 4.16. Спектры КРС слоев после облучения Хе дозами, см⁻²: *0*- 0, *1*- 10¹¹, *2*- 3·10¹¹, *3*- 10¹², *4*- 10¹³.

дегидрогенизация может быть аргументом, подтверждающим нагрев. Такой механизм представляется вполне реалистичным, хотя ранее высказывались предположения и об атермическом характере процессов как в треках тяжелых ионов [67], так и при воздействии фемтосекундных импульсных лазерных отжигах [59, 63]. К примеру, в некоторых работах по действию фемтосекундных лазерных импульсов на мишени отмечалось, что структурные изменения в облучаемых слоях начинаются еще до того, как возбужденные электроны успевают передать атомам энергию, достаточную для плавления [60, 61, 63, 161]. Однако за этим все равно следует стадия сильного нагрева.

Помимо термических эффектов на процессы формирования наноструктур при облучении и последующих отжигах, могут оказывать влияние и нетермические. Авторы [162, 163] считают, что протекающие при облучении процессы усиливаются анизотропными деформационными полями, которые обусловлены неоднородным нагревом, высокими скоростями охлаждения и уходом атомов из областей треков. Анизотропная деформация в основном зависит от электронных потерь энергии F_e . Быстрое тепловое расширение трека приводит к большим напряжениям сдвига в нагретой области. Для высоких F_e в области трека иона возникают пластические деформации. Расчет степени деформации *A* производится согласно [162]:

$$A = \frac{1.26}{e} \frac{1+\nu}{5-4\nu} \frac{\alpha F_{e'}}{\rho C}, \qquad (4.2)$$

где *е* – показатель натурального логарифма, *v* - коэффициент Пуассона, *α* – коэффициент линейного теплового расширения, *ρ* - плотность вещества, *C* – удельная теплоемкость. Подставляя известные для SiO₂ значения *v*=0.2, *α*=0.6^{-10⁻⁶} K⁻¹, *ρ*=2.2^{-10³} кг/м³, *C*=10³ Дж/кг К, при *F*_e 14.5 кэВ/нм (случай Хе, 167 МэВ) и 24 кэВ/нм (случай Ві, 700 МэВ) получаем значения степени деформации *A* ~8.4^{-10⁻¹⁶} см⁻²/ион и ~1.5⁻¹⁵ см⁻²/ион, соответственно. Поперечная пластическая деформация экспоненциально растет с ростом дозы облучения *Q* [163]:

$$\varepsilon_T = \exp(A^* Q) - 1 \tag{4.3}$$

При использованных дозах ионов значения поперечной пластической деформации

 ε_T составляют 8.4 10⁻⁴ - 8.8 10⁻² для Хе и 4.4 10⁻³ - 1.5 10⁻² для ионов Ві. Как было показано в работе [164] при изменении объёма кристаллита кремния на 3% возникает упругая энергия 0.0114 эВ на каждый атом. Вклад деформаций приводит к увеличению свободной энергии, поэтому напряженные системы менее стабильны. Такое метастабильное состояние деформированной системы приводит к изменению кинетики фазовых переходов при дальнейших термических обработках, в частности, к уменьшению размера критического зародыша. Хорошо известно, что кристаллизация макроскопического аморфного Si начинается при 550-600 °С при наличии центров зародышеобразования [164]. При наличии ориентирующей подложки она протекает эпитаксиально, а в отсутствие ее образуется поликристалл благодаря росту на случайных зародышах. В наших экспериментах в необлученных структурах Si не кристаллизовался даже при отжигах при 1100 °C, что, видимо, было связано с проблемой формирования кристаллических зародышей. Облучение тяжелыми высокоэнергетичными ионами решает эту проблему и может быть использовано для управляемых локальных воздействий при создании наноструктур в строго заданных местах. При этом их размеры будут задаваться по одной координате толщинами исходных нанослоев, а по двум другим — диаметром треков. Мы считаем, что наши результаты можно считать хорошим аргументом в пользу модели термических пиков и существования атомной диффузии в расплаве в треках тяжелых ионов высоких энергий.

Основные результаты и выводы по главе 4:

1. Экспериментально установлено, что облучение тяжелыми ионами высокой энергии слоев SiO₂ приводит к формированию нанопреципитатов, обогащенных атомами Si (О-дефицитных). При облучении слоев SiO_x, в них формируются светоизлучающие нанокластеры и нанокристаллы кремния. Их размерами и концентрацией можно управлять, меняя как параметры облучения, так и содержание избыточного кремния.

2. Показано, что действие тяжелых ионов высокой энергии на многослойные

гетероструктуры Si/SiO₂ приводит к образованию нанокластеров кремния. При этом слоистость сохраняется и наблюдается упорядочение нанокластеров вдоль треков ионов. Облучение создает зародыши, облегчающие при последующем отжиге формирование нанокристаллов Si в гетероструктурах Si/SiO₂. Процессы зародышеобразования протекают в треках благодаря сильным нагревам за счет ионизационных потерь при торможении ионов.

Глава 5. ДЕЙСТВИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА НАНОКРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ В ПЛЕНКАХ SiO₂

§5.1 Облучение легкими частицами: действие радиационных дефектов на светоизлучающие свойства нанокристаллов кремния в пленках SiO₂

Свойства нанообъектов, радиационные эффекты в них, могут заметно отличаться от свойств объёмного материала из-за размерных факторов и резко возрастающего влияния поверхности. Как было показано в обзоре литературы, первые работы по взаимодействию излучения с нанотруктурами выполнялись кремнии, причем были только на пористом ОНИ немногочисленны И многом противоречивы. Противоречия BO были связаны С развитой незащищённостью поверхностью пористого Si. Невыясненным оставался вопрос и об отжиге радиационных повреждений. Создаваемые ионным синтезом НК-Si имеют защищенную поверхность. Поэтому в наших работах ставилась задача изучить влияние облучения и последующего отжига на свойства кремниевых нанокристаллов, захороненных в матрице SiO₂.

НК-Si были сформированы в субмикронных слоях SiO₂, термически выращенных на кремнии, путем имплантации ионов Si⁺. Дозы ионов 5.10¹⁶-1·10¹⁷см⁻² при энергиях в интервале 25-150 кэВ обеспечивали избыточную концентрацию Si в SiO₂ около 15-20 ат.% ($\sim 10^{22}$ см⁻³) на глубинах до 200 нм. Затем проводился отжиг при 1100-1150 °С в течение 30 мин. в атмосфере N₂. Высокоразрешающая электронная микроскопия подтвердила, что в результате отжига в SiO₂ формируются НК-Si размером 3-5 нм. Их параметры, форма и размеры соответствовали опубликованному в [44]. Сформированные НК-Si подвергались облучению при комнатной температуре электронами с энергией 400 кэВ (в колонне электронного микроскопа), а также ионами He⁺, с энергиями 25-130 кэВ. Частицы при таких энергиях проходят интересующую нас область насквозь, достаточно однородно выделяя в ней тормозные потери. Интервал доз $10^{12} - 10^{16}$ CM^{-2} Отжиги облучения легкими частицами составлял после бомбардировок проводились в N_2 либо в вакууме. Часть экспериментов по облучению ионами He⁺ и последующему отжигу проводились *in situ* в колонне электронного микроскопа.

На рис. 5.1 показаны спектры ФЛ исходных образцов и на разных стадиях бомбардировки ионами Не⁺. До облучения видна интенсивная полоса на границе красного и ИК диапазонов (длинноволновая ФЛ), свидетельствующая о формировании квантово-размерных НК-Si [11-15]. Интенсивность этой полосы последовательно снижается с ростом дозы облучения от 3[·]10¹² см⁻² до 3[·]10¹³ см⁻², причем смещения ее максимума не происходит. Кроме того, в коротковолновой части спектра с дозой растет слабое свечение (рис. 5.1). Результаты отжига образцов, облученных ионами He⁺ представлены на рис. 5.2. Для сравнения после каждой стадии отжига спектры снимались совместно с контрольным необлученным образцом (см. рис. 5.1, кривая 1). Интенсивность длинноволновой полосы в его спектре принималась за единицу, и относительно неё нормировались все кривые на рис. 5.2. Уже после 600 °C вызванная бомбардировками коротковолновая ФЛ практически исчезала. Поведение длинноволновой ФЛ, излучаемой НК-Si, зависело от дозы ионов He⁺. После минимальной дозы и отжига 600 °C интенсивность этой полосы даже превосходила исходную. Более яркой она была и после дозы 10¹³ см⁻². Однако для дозы 3[.]10¹³ см⁻² отжиг 600 °C оказался недостаточным. После отжига 800 °C во всех случаях интенсивности длинноволновой ФЛ несколько превосходили ее интенсивность в исходном образце. При этом увеличение температуры отжига от 600 °C до 800 °C заметного выигрыша по максимальной интенсивности ФЛ не давало. Однако, отжиг при 1000 °С приводил к резкому усилению интенсивности ФЛ и она в несколько раз превышала исходную.

Высокоразрешающая электронная микроскопия показала, что увеличение дозы ионов He⁺ от 10^{13} см⁻² до 10^{15} см⁻² не приводит к исчезновению нанокристаллов. Были проведены также электронно-микроскопические исследования *in situ*, когда доза ионов He⁺ последовательно увеличивалась до 10^{16} см⁻². В этом случае нанокристаллы оказались аморфизованы (рис. 5.3,



Рис. 5.1. Спектры ФЛ слоев SiO₂ с нанокристаллами Si до (1) и после облучения ионами He⁺ дозами, см⁻²: 2- $3 \cdot 10^{12}$; 3- 10^{13} ; 4- $3 \cdot 10^{13}$. Спектр 5- после облучения стехиометрического слоя SiO₂ ионами He⁺ дозой 10^{15} см⁻².



Рис. 5.2. Спектры ФЛ образцов, облученных ионами He⁺ дозами, см⁻²: *1*- 3⁻10¹²; *2*- 1⁻10¹³; *3*- 3⁻10¹³, и отожженных в течение 30 мин при 600 °C (*a*), 800 °C(*b*) и 1000 °C (*c*). Штрих-пунктир - интенсивность ФЛ исходных образцов.



Рис. 5.3. Темнопольная электронная микроскопия слоёв SiO₂ с нанокристаллами Si (светлые точки).

Слева: *а*- исходный образец, *b*- после облучения ионами He^+ дозой 1 10^{16} см⁻², *c*- он же после дополнительного отжига 775 °C, 30 мин.

Справа: после облучения электронами, 400 кэВ, j~80 A/см² в течение, мин: *a*- 2, *b*- 40, *c*- 90.

слева, *b*). Отметим, что на поверхности некоторых образцов случайно оказались кристаллиты Si размерами около 10 нм. Они кристалличность сохранили, что свойственно объемному Si при облучении столь легкими ионами при комнатной температуре. *In situ* были проведены также постимплантационные отжиги по 30 мин. до 775 °C. Их оказалось недостаточно для восстановления HK-Si (рис. 5.3, слева, *c*). При электронном облучении сохранение HK наблюдалось после 2, 20, 40, 60 и 90 мин. облучения. Практически полностью они исчезают только после 90 мин (рис. 5.3, справа, *c*). Было замечено, что более крупные кристаллиты требуют для аморфизации более длительного облучения.

К неожиданному результату привел подсчет числа нанокристаллов на единицу площади до и после бомбардировки ионами He⁺ и электронами. В обоих случаях после облучения малыми дозами количество нанокристаллов не уменьшалось, а росло (рис. 5.4). При электронном облучении для надежности подсчеты проводились на нескольких участках исследуемого образца (см. рис. 5.4). Из гистограмм рис. 5.4 видно также, что после достижения определенной дозы облучения происходит резкое сокращение количества нанокристаллов.

Как гашение длинноволновой ФЛ, так и аморфизация НК-Si явно связаны с дефектообразованием в них, однако требуют разных затрат упругой энергии частиц. С помощью программы TRIM-95 (http://www.srim.org) были проведены следующие оценки. Упругие потери ионов He⁺ в исследуемом слое составили ~0.05 вакансии/ ион / нм (в расчетах закладывалось значение порога смещения $E_d \cong 15$ эВ, например [165]). Гашение ФЛ наблюдается при дозах He⁺ порядка 10¹³ см⁻² и концентрация вакансий N в интересующем нас слое составляет

$$N_d = 10^{13} \cdot 0.05 \cdot 10^7 / 5 \cdot 10^{22} = 10^{-4}$$
 смещений/атом, (5.1)

и поскольку нанокристаллы размерами ~5 нм содержат ~3000 атомов, падение интенсивности ФЛ происходит при введении в кристаллит единичных смещений. Это означает, что для создаваемых облучением подвижных дефектов существует фиксирующий сток с высокой эффективностью захвата. Таким стоком является, очевидно, поверхность нанокристаллов. Моделирование показало, что у компонентов пар Френкеля больше шансов достичь границ кристалла, чем



Рис. 5.4. Гистограммы изменения числа нанокристаллов Si при увеличении дозы ионов He⁺, 130 кэВ (*вверху*) и времени облучения электронами, 400 кэВ, j ~80 А/см² (*внизу*).

рекомбинировать или сформировать более сложный дефект в объеме HK-Si. Методом Монте-Карло была рассчитана простая модель на плоскости, без учета барьера при рекомбинации (аннигиляции) вакансии (V) и междоузлия (I). Радиусом взаимодействия считалось одно межатомное расстояние, при размере матрицы 20х20 (так как межатомное расстояние в кремнии составляет 0.235 нм, это соответствует размерам HK 4.7 нм) граничные элементы составляют ~20% от общего числа элементов. Радиационные дефекты, соответствующие V и I, генерировались в матрице случайным образом, проверялись три условия с подсчетом соответствующих событий:

1) если V и I находятся в соседних или одном и том же элементе матрицы, то они рекомбинируют;

2) если V или I граничат с поверхностью, то происходит их «прилипание» к поверхности;

3) если две или более вакансий или два или более междоузлия находятся в соседних узлах, то образуется устойчивый дефект.

При выполнении одного из условий соответствующие V и I выбывают из процесса диффузии. Если же условия 1-3 не выполняются, то происходят случайные перемещения и V и I, в одну из четырех соседних клеток в матрице, что соответствует диффузионному движению дефектов в НК, до тех пор, пока все компоненты не рекомбинируют или не образуют устойчивые дефекты. При варьировалось два параметра – количество пар Френкеля, моделировании одновременно присутствующих в системе и размер матрицы. Поскольку легкие частицы генерируют малое количество дефектов, то расчет производился, когда в системе присутствует до четырех пар Френкеля. При введении одной пары Френкеля, вероятность стока к поверхности оказалась ~90%. С ростом количества V и I линейно увеличиваются вероятности рекомбинации и образования сложных комплексов, а вероятность прилипания V и I к поверхности падает. Но даже при четырех парах участников эта вероятность составила 62%, в то время вероятности рекомбинации и образования сложных комплексов дефектов - 22 и 16% соответственно. Вероятность стока V и I к поверхности с увеличением размера матрицы от 10 до 25 элементов нелинейно возрастает и переходит в насыщение при увеличении от 25 до 30. Вероятности рекомбинации и образования сложных комплексов с ростом размеров матрицы снижаются. Этого и следовало ожидать, так как с увеличением размера матрицы область диффузии становится больше и вероятность оказаться V и I на расстоянии равному радиусу взаимодействия уменьшается. Сток дефектов к поверхности НК-Si является ожидаемым событием. В работе [166] было показано, что коэффициент взаимодействия вакансий с окисленной поверхностью кремния очень высок и составляет 0.1 – 1. Сток вакансий на поверхность в условиях существования барьера для рекобинации точечных дефектов обеспечивает компенсацию роста свободной энергии кристалла, вызванной разделением пар Френкеля [167]. Ключевая роль поверхности в захвате точечных дефектов видна и из экспериментов по ФЛ в пористом Si, облученном до и после формирования нанокристаллической структуры [25].

В этом же дозовом интервале проявился и другой эффект - появление под облучением при 20 °C новых НК-Si. Отсюда, во-первых, следует, что после первоначального отжига 1150 °C в SiO₂ помимо кремниевых нанокристаллов были также нановыделения Si, оставшиеся аморфными. Во-вторых, такие нанокластеры могут скачкообразно кристаллизоваться без нагрева благодаря единичным атомным смещениям. По крайней мере, кристаллизацию инициируют именно упругие потери, а не ионизация. Для электронов с ј≅80 А/см² уровень ионизации был на 4 порядка выше, чем для ионов He⁺ с j≅1 мкA/см², тем не менее эффект кристаллизации наблюдался в обоих случаях при упругих потерях, соответствующих единичным смещениям в преципитатах. Возможно, здесь мы имеем дело с явлением, известным как ударная кристаллизация [54, 168]. На рис. 5.5 [54] показана энергетическая диаграмма фазового перехода из аморфного в кристаллическое состояние с учетом степени релаксации и энергии внешнего воздействия, необходимого для начала ударной кристаллизации. Исходя из данных теплоемкости и теплоте расплава для кремния [104], чтобы нагреть и расплавить 1 см³ аморфного кремния необходимо затратить энергию 5880 Дж,



Рис.5.5. Энергетическая диаграмма: A - кристаллическое состояние, B – некристаллическое (аморфное) релаксированное состояние, C – аморфное нерелаксированное состояние, D – аморфное состояние после передачи энергии внешнего воздействия (*triggered state*), $\Delta E_{\rm f}$ - разница в свободной энергии между состояниями B и A, $\Delta E'_{\rm f}$ - разница в свободной энергии между состояниями C и A, $\Delta E_{\rm a}$ - энергия активации перехода $B \rightarrow A$, $\Delta E'_{\rm a}$ - энергия активации перехода $C \rightarrow A$, $\Delta E_{\rm i}$ - энергия внутренних напряжений, $\Delta E_{\rm e}$ - энергия внешнего воздействия [54].

или $3.67 \cdot 10^{22}$ эВ, либо 0.734 эВ на атом кремния. В нанокластере радиусом 5 нм содержится ~3000 атомов. Таким образом, чтобы кристаллизовать такой нанокластер по обычному термическому механизму надо преодолеть энергетический барьер ~2200 эВ (на рис. 5.5 эта энергия обозначена как ΔE_a).

В пленках полупроводников и металлов механизм ударной кристаллизации изучается достаточно давно [54, 169], хотя проблема актуальна и по сей день. Эффект основан на высвобождении скрытой теплоты кристаллизации. В пленках ударную кристаллизацию называют также взрывной, лавинообразной или самоподдерживающейся. Она может протекать как с плавлением (скрытая теплота расходуется на расплав аморфного слоя вблизи фронта кристаллизации) так и без плавления (твердофазная кристаллизация). Процесс останавливается в случае отрицательного баланса энергии – когда потери энергии вследствие теплопроводности (в основном из-за диффузии тепла в холодную подложку) превышают выделяющуюся скрытую теплоту кристаллизации. В нанокристалле с размерами, сравнимыми с размерами критического зародыша не требуется самоподдерживающегося процесса кристаллизации. Мы предполагаем, что в нашем случае механизм кристаллизации ударный, при этом есть несколько факторов, понижающих энергетический барьер перехода (ΔE_a).

Первым таким фактором является влияние границы раздела. Согласно классической теории зародышеобразования и кристаллизации [170], свободная энергия кристаллического зародыша содержащего N атомов, поверхность которого S равна:

$$\Delta G = -\Delta g N + \sigma S \tag{5.2}$$

Здесь Δg это разница свободной энергии (потенциала Гиббса, она же скрытая теплота кристаллизации $\Delta E'_{\rm f}$ на рис. 5.5) в кристаллическом и аморфном состоянии на один атом, σ это поверхностная свободная энергия. Для кластера сферической формы число атомов на поверхности равно: N_s=4 π R²n^{2/3}, R это радиус кластера, n это объёмная концентрация атомов. Тогда, выразив R через число атомов N, получаем:

$$\Delta G = -\Delta g N + \Delta g_s \sqrt[3]{36\pi} N^{2/3} \tag{5.3}$$

Здесь Δg_s это свободная энергия атома находящегося на границе раздела кристалл-аморф. У данной зависимости есть максимум по энергии, который и определяет размер критического зародыша новой фазы при фазовом переходе первого рода. Известно, что в случае аморфного кремния размер критического зародыша составляет 3-4 нм, тогда, зная Δg (в случае нерелаксированых аморфных пленок кремния он достигает 0.16 эВ на атом [170]), вклад атома на границе раздела достигает 0.5 эВ на атом. Здесь речь идет о границе раздела кристаллическая фаза – аморфная фаза. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о вкладе в свободную энергию атомов находящихся на гетерогранице нанокластера кремний - оксид кремния. Если предположить, что порядок этой энергии такой же, как и для граница аморф-кристалл (~0.5 эВ), то в случае границы сферического нанокластера вклад атомов на границе нанокристалла с размерам 5 нм (на границе находится примерно 1000 атомов из всего 3000 атомов) составляет примерно 500 эВ, что сравнимо со скрытой теплотой кристаллизации. Таким образом, граница раздела вносит существенный вклад в термодинамику системы, она повышает энергию релаксированного состояния (разница между состояниями В и С на рисунке 5.5 и, может понизить барьер для перехода в кристаллическое состояние (энергию активации перехода из С в А) для ударной кристаллизации.

Еще одним фактором, влияющим на высоту барьера является наличие механических напряжений. Как было показано в работе [164] при изменении объёма кристаллита кремния на 3% возникает упругая энергия 0.0114 эВ на каждый атом. Изменение объема в 3% соответствует линейной деформации в 1%. Вследствие сил поверхностного натяжения деформации в свободных наночастицах кремния диаметра 5 нм могут достигать 1-2% [9]:

$$\Delta a \approx 0.4 / R \tag{5.4}$$

где *а* – постоянная решетки, R- радиус частицы. В расчёте на нанокристалл диаметром 5 нм такие деформации внесут вклад в упругую энергию не превышающий 37 эВ. Таким образом, вклад деформаций в понижение барьера для перехода в кристаллическое состояние (энергии активации перехода из C в A, рис.

5.5) проявляется, хотя и не является доминирующим.

Кроме того, одним из факторов, понижающих барьер для перехода в кристаллическое состояние может оказаться ионизация атомов кремния. Согласно расчётам TRIM потери энергии He⁺ на ионизацию в нашем случае составляют 230 эВ/нм/ион или ~0.46 эВ/атом кремния, или ~1400 эВ на нанокластер Si. В таком состоянии кремний становится нестабильным [52, 171], и небольшие упругие потери при облучении (смещения атомов) способны стать «спусковым крючком» для начала ударной кристаллизации (ΔE_e на рис. 5.5). В случае ионного облучения, средняя передаваемая атому энергия вычисляется следующим образом [172]:

$$\bar{T} = \frac{E_d T_m}{E_d - T_m} ln \frac{E_d}{T_m}, \qquad (5.5)$$

где *T_m* – максимальное энергия, передаваемая бомбардируемому атому:

$$T_m = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E,$$
(5.6)

где M_1 – масса движущегося атома, E – его энергия, M_2 - масса атома мишени. Значение средней передаваемой энергии \overline{T} составляет ~100 эВ для случая облучения α -частицами. Этого достаточно, чтобы образовать несколько пар Френкеля в нанокристалле размером 5 нм. Согласно расчётам [173], серия разрывов атомных связей и рекомбинаций приводит к перезамыканию связей и возможен процесс нетермической (knock-on) кристаллизации. Таким образом, процесс кристаллизации нанокластера происходит по ударному механизму. После наших работ [105, 174] эффект кристаллизации аморфных нанокластеров Ge под под пучком электронов с энергией 200 кэВ , j ~10-150 A/см² при дозах ~4[:]10⁴ Кл/см² (~2.5[:]10²³ эл./см²) наблюдали в работе [175].

Аморфизация ионами He⁺ происходит после больших доз, когда на атом мишени приходилось около 0.1 смещений. Как известно, при 20 °C кремний аморфизуется только при облучении более тяжелыми ионами, причём затраты на дефектообразование должны достигать ~1 смещение/атом. Поскольку границы нанокристаллов эффективно захватывают подвижные дефекты и, как следует из наших наблюдений, доза аморфизации растет с размерами кристаллитов, потеря

устойчивости решетки вызвана накоплением дефектов границами до определенного критического уровня. Так как было замечено, что кристаллиты с размерами >10 нм в аморфное состояние не переходят, решающее значение имеет соотношение между их размерами и числом накопившихся смещений. О возможности аморфизации Si за счет накопления точечных дефектов при наличии связывающих границ свидетельствуют результаты работ [176, 177].

Расчеты показывают, что у электронов затраты упругих потерь на аморфизацию были гораздо выше, чем у ионов He⁺. Случай электронной бомбардировки требует специального рассмотрения, так как для осуществления смещений атомов электроны, вследствие их малой массы, должны двигаться с релятивистскими скоростями [172]. В работах [178, 179] отмечается, что электроны не аморфизуют объемный кристаллический кремний. Авторы [179] показали, что бомбардировка кремния электронами с энергией 1 MeV при температурах <10 К не приводит к аморфизации при числе смещений ~15 на атом. Оценка потерь проводилась следующим образом. Рассеяние, имеющее место при столкновениях, приводящих К смещениям, главным образом связано С кулоновским взаимодействием электрона с ядром мишени, но нерелятивистские законы рассеяния Резерфорда в данном случае неприменимы. Максимальная энергия Т_m, которая может бать передана при столкновении с электроном массой *т* и кинетической энергией *E*, составляет [172]:

$$T_m = \frac{2 \cdot \left(E + 2mc^2\right)}{M c^2} E,\tag{5.7}$$

где *с*- скорость света, m – масса электрона, M – масса атома мишени. Предполагается, что $m \ll M$ и $E \ll Mc^2$. В нашем случае расчет дает значение $T_m \approx 40$ эВ. Однако большая часть атомов приобретает энергии, малые по сравнению с T_m . Средняя энергия, передаваемая в столкновениях вычисляется по формуле (5.5) и она в нашем случае составит около 20 эВ.

Если сделать простейшие предположения о том, что пороговая энергия E_d не зависит от направления импульса атома и что в каждом акте рассеяния, сопровождаемом передачей энергии $T_m > E_d$, возникает по крайней мере, одна пара

Френкеля, можно подсчитать поперечное сечение Σ_d , определяющее полное число первоначально возникающих дефектов. Расчет полного поперечного сечения смещения определялся по формуле [180]:

$$\Sigma_{d}(E) = 8\pi\sigma_{0} \cdot \left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{x_{0}^{2}}-1\right) + \pi\alpha\beta\left(\frac{1}{x_{0}}-1\right) + (\beta^{2}+\pi\alpha\beta) \cdot \ln x_{0}\right],$$
(5.4)
где $\sigma_{0} = \left(\frac{Ze^{2}}{2mc^{2}}\right)^{2} \cdot \frac{1-\beta^{2}}{\beta^{4}}, \qquad \alpha = \frac{Ze^{2}}{hc} = 0.1$ для Si
 $x_{0} = \cos\theta_{m} = \sqrt{\frac{E_{d}}{T_{m}}},$
 $\beta = \frac{\left[\frac{2E}{mc^{2}} + \left(\frac{E}{mc^{2}}\right)^{2}\right]^{1/2}}{1+\frac{2E}{Mc^{2}} + (E/mc^{2})^{2}},$

где θ_m - максимальный угол рассеяния. Таким образом, мы получаем значение $\sigma_d \approx 1.2 \cdot 10^{-23}$ см⁻² (12 барн). В нашем эксперименте под пучом электронов с энергией 400 кэВ, при токе ~2.5 мкА и диаметре пятна ~2 мкм за максимальное время облучения (90 мин.) набирается доза ~2.6 $\cdot 10^{24}$ см⁻². Это означает, что затраты электронов на аморфизацию составили около 30 смещений/атом.

Причинами несоответствия затрат на аморфизацию ионами Не⁺ и электронами могли быть разница в темпах генерации смещений электронами и Не⁺, и разница в передаваемой энергии атомам мишени. Влиянию темпа генерации смещений в каскаде будет посвящен следующий параграф. Темп генерации смещений электронами с плотностью тока ~80 A/см² был почти на два порядка выше, чем у ионов He⁺ при плотностях ~1 мкA/см², и в этом отношении электронам было бы легче аморфизовать Si. Следует впрочем, указать, что для ионов темп генерации, отнесенный к секунде, не отражает объемную плотность точечных дефектов, существующих одновременно. В пиках смещений размерами порядка 10 нм за времена менее 1 пикосекунды создается множество френкелевских пар, компоненты которых при взаимодействии способны формировать стабильные комплексы. Такие комплексы служат стоками для вновь генерируемых подвижных точечных дефектов. Однако для легких ионов Не⁺ этот эффект достаточно слаб. Гомогенным образованием стабильных нарушений в пределах одного пика смещения для легких ионов He⁺ можно пренебречь. Их

упругие потери составляют ~10 эВ/нм и в пределах кристалла размерами ~5 нм возможно образование не более трех френкелевских пар. Поэтому разница в энергозатратах частиц на аморфизацию обусловлена прежде всего различием в энергии, передаваемой атомам мишени. Для ионов He⁺ ее среднее значение составляет ~100 эВ и выбитые атомы могут удаляться от узла на несколько постоянных решетки. Электроны с энергией 400 кэВ передают атомам Si лишь около 20 эВ, создавая близкие френкелевские пары. Для них прямая рекомбинация гораздо более вероятна, чем сток компонентов на поверхность, поэтому затраты упругих потерь на аморфизацию в случае электронного облучения оказываются выше.

Если для отжига дефектов в нанокристаллах достаточны температуры ниже 800 °C, то для кристаллизации аморфизованных нанопреципитатов нужны температуры около 1000 °C. Этот интервал соответствует температурам, когда формируются нанокристаллы в слоях SiO_2 , имплантированных ионами Si [11-15]. Полученные нами данные говорят о том, что высокие температуры нужны не просто для диффузионно-лимитируемого роста преципитатов, но и для самой кристаллизации. Такие температуры существенно выше температур начала кристаллизации обычного аморфного Si (~500-600 °C). Механизм кристаллизации нанокластеров еще нуждается в исследованиях. Возможно, он как-то связан с температурой плавления, которая у наночастиц понижается из-за роста вклада поверхностной энергии.

С увеличением числа нанокристаллов естественно связать и наблюдавшееся нами усиление ФЛ облученных образцов после отжига при 1000 °С. Оно, вероятно, является результатом суммирования интенсивностей исходных и новых излучателей. Новые нанокристаллы могли образоваться не только вследствие кристаллизации под пучком при 20 °С. Появление коротковолновой ФЛ при облучении (рис. 5.1) свидетельствует о радиационно-стимулированной сегрегации Si из SiO₂ с образованием пар Si-Si (синяя ФЛ) и более сложных люминесцирующих комплексов [181, 182]. Из рис. 5.1 видно, что в слоях с избыточным Si коротковолновая ФЛ растет под облучением заметно быстрей и имеет более развитый спектр. Таким образом, помимо непосредственной радиационной модификации кремниевых выделений, имело место, очевидно, взаимодействие этих выделений с вытесняемыми атомами Si. В результате имевшиеся в слое некристаллические кремниевые нанопреципитаты смогли кристаллизоваться после повторного отжига при 1000 °C.

На начальных стадиях облучения легкими частицами нанокристаллов Si в слое SiO₂ происходит гашение их ФЛ, обусловленной квантово-размерными ограничениями, причем оно не связано с аморфизацией. ФЛ исчезает при дозах ионов, соответствующих всего ~1 смещению на нанокристалл. Гашение ФЛ обусловлено, по-видимому, введением центров безызлучательной рекомбинации. Нанокристаллы при этом не только не аморфизуются, но их количество под облучением даже растет. Кристаллизация кремниевых нановыделений под облучением при 20 °C происходит в том же дозовом интервале, что и гашение $\Phi \Pi$, т.е. на уровне ~1 смещение на нанокристалл. Механизм этого эффекта, возможно, родственен ударной кристаллизации. Нанокристаллы Si, в отличие от объемного материала, могут аморфизоваться при комнатной температуре под действием электронов ионов Не⁺, И легких ИОНОВ. Это происходит при дозах соответствующих ~0.1 смещениям на атом в нанокристаллах размерами ~5 нм (вместо ~1 смещ./атом, необходимого для аморфизации объемного Si ионами средней и большой массы). Гашение ФЛ и аморфизация происходят благодаря взаимодействию генерируемых дефектов подвижных с поверхностью нанокристаллов. Поскольку электроны производили в основном быстро рекомбинирующие пары Френкеля, их потери на аморфизацию оказались выше, чем у He⁺. Отжиг дефектов в нанокристаллах Si происходит при температурах ниже 800 °C, однако для восстановления кристалличности аморфизованных преципитатов требуются более высокие температуры. После отжига облученных слоев при 1000 °С интенсивность ФЛ нанокристаллов оказывается в несколько раз выше, чем после их формирования при 1150 °C. Эффект объясняется суммированием интенсивностей ФЛ изначально созданных нанокристаллов и новых, появившихся вследствие облучения.

§5.2 Влияние интенсивности торможения ионов при облучении на дефектообразование в нанокристаллах кремния

Как было показано выше, дефектообразование в НК-Si имеет свои особенности. Главным образом, от объемного материала нанокристаллы отличает наличие близкой поверхности, которая может выступать стоком для дефектов. Кроме того, объем нанокристалла ограничен и создаваемые дефекты не могут удаляться друг от друга на большие расстояния. Наконец, силы поверхностного натяжения также могут оказывать влияние на формирование дефектов структуры [9, 10]. Для образующихся подвижных вакансий и междоузлий возможны три исхода: взаимная аннигиляция, осаждение на границах НК и образование устойчивых нарушений внутри НК. При постоянных потенциалах взаимодействия подвижных дефектов между собой и со стенками НК вероятность протекания того или иного процесса будет зависеть от плотности каскада смещений. Варьируя энергию и массу частиц, эту плотность (интенсивность торможения, эВ/нм) можно контролируемо менять и тем самым определить основные параметры дефектообразования. В литературных данных есть заметный разброс получаемых оценок затрат упругой энергии на гашение ФЛ НК-Si. Первые работы, выполненные на пористом кремнии показали, что уменьшение интенсивности ФЛ на ~20% происходит при введении 8^{-10⁻⁴} смещ./атом мишени [183], позднее такой эффект наблюдали при облучении ионами Н⁺ с энергией 35 кэВ до уровня ~1.5⁻10⁻⁶ смещ./атом и ионами Не⁺ и Ne⁺ с энергиями 42 кэВ и 109 кэВ, соответственно, до уровня ~8.10-5 смещ./атом, полное гашение ФЛ наблюдали при уровне ~10⁻² смещ./атом [184]. Высокую эффективность гашения ионами Н⁺ авторы связали со свойством водорода препятствовать аннигиляции компонентов пар Френкеля. Позже в работах на НК-Si в матрице SiO₂ [105, 174] нами было обнаружено, что гашение ФЛ НК-Si наблюдается при введении частицами He⁺ порядка 3[·]10⁻⁴ смещ./атом. По данным [107] при облучении ионами He⁺, Si⁺ и Au⁺ падение ФЛ на 80% происходит при ~ 6^{-10⁻⁴}, 4^{-10⁻⁵} и 2^{-10⁻⁵} смещ./атом,

соответственно.

Для выяснения роли интенсивности торможения ионов мы провели эксперименты по бомбардировке ионами разной массы и энергии [106]. Образцы с НК-Si облучались при комнатной температуре ионами He⁺ с энергией 130 кэВ, F^+ , 200 кэВ либо P^+ , 150 кэВ. Интервал доз составлял $10^{12-}10^{15}$ см⁻². Различия в энергии и массе ионов, а также в глубине залегания HK-Si, позволяло обеспечивать в них разную интенсивность торможения, которая определяется потерями энергии (атомными смещениями) на единицу пути ионов. Потери рассчитывались по программе TRIM-95 (http://www.srim.org) при пороге смещения узлового атома Si равном 15 эВ. Они составляли для ионов Р ~4 смещ./нм на 1 ион. Для ионов F на глубине 250 нм потери были ~3 смещ./нм на 1 ион, а на глубине 35 нм - вдвое меньше. Тормозные потери ионов Не составляли ~0.05 смещ./нм на 1 ион. Полное число произведенных смещений в пересчете на атом мишени (смещ./атом) определялось как произведение интенсивности торможения (смещ./нм) на дозу ионов, отнесенное к атомной плотности мишени (для Si принималась 5⁻10²² см⁻³).

На рис. 5.6 показаны спектры ФЛ НК-Si, сформированных на глубинах ~250 нм, до и после облучения их ионами F^+ дозами 10^{12} см⁻² – $3 \cdot 10^{13}$ см⁻². С ростом дозы интенсивность ФЛ непрерывно снижается и при $3 \cdot 10^{13}$ см⁻² эмиссия практически исчезает. Можно также отметить постепенное смещение максимума в коротковолновую сторону. При других интенсивностях торможения ионов спектры ФЛ качественно менялись аналогичным образом. Однако количественно падение ФЛ зависело от интенсивности выделения тормозных потерь. Падение максимальной интенсивности ФЛ в зависимости от произведенных смещений для четырех случаев представлено на рис. 5.7. Видно, что с увеличением интенсивности торможения ионов одно и то же снижение максимума ФЛ достигается при всё большем количестве произведенных смещений.

Результаты КРС измерений показаны на рис. 5.8. До облучения рядом с пиком 520 см⁻¹, обусловленным рассеянием кристаллической кремниевой



Рис. 5.6. Спектры ФЛ НК-Si до (сплошная линия) и после облучения ионами F⁺ (~3 смещ./нм) дозами, 10¹² см⁻²: *I*- 1; *2*- 3; *3*- 10; *4*- 30.



Рис. 5.7. Снижение интенсивности ФЛ в максимуме с ростом полного числа произведенных ионами смещений при интенсивностях их торможения, смещ./нм (dpa): *1*-0.05; *2*-1.5; *3*-3; *4*-4.
подложкой, видно дополнительное рассеяние вблизи 515 см⁻¹, вызванное HK-Si (рис. 5.8, кривая 1). С ростом дозы ионов F^+ интенсивность дополнительной полосы несколько снижалась, но полоса заметно расширялась в длинноволновую область (рис. 5.8, кривая 2). После дозы 10^{14} см⁻² рассеяние в области 515 см⁻¹ практически исчезало, а между 500 см⁻¹ и 485 см⁻¹ в спектре появилась очень слабая и размытая полоса (рис. 5.8, кривая 3).

Данные электронной микроскопии приведены на рис. 5.9. До ионной бомбардировки микроскопия высокого разрешения выявила наличие кристаллитов размерами 3-5 нм при слоевой плотности порядка 10¹² см² (рис. 5.9, а). На темнопольных снимках были видны многочисленные рефлексы, свидетельствующие кристаллических 0 наличии включений, причем дифракционные кольца соответствовали кремниевой решетке. Хотя введение ионной бомбардировкой 0.003 смещ./атом почти полностью гасила ФЛ (рис. 5.7), микроскопия по-прежнему выявляла наличие НК-Si в слоях (рис. 5.9, b). Более того, как видно из рис. 5.9, с, они сохраняются даже после 0.01 смещений/атом, причем, судя по темнопольному снимку, количество НК-Si по крайней мере не уменьшается. В предыдущем параграфе 5.1 сообщалось даже о росте числа нанокристаллов под облучением. Вплоть до 0.01 смещ./атом дифракционная картина не претерпевала заметных изменений (рис. 5.9, d), однако при высоком разрешении стало видно, что НК-Si сильно изменились (рис. 5.9, e). Их средний размер уменьшился до 2 - 3 нм, а структура внутри оказалась сильно повреждена, так что были различимы лишь отдельные участки с атомными плоскостями. После увеличения дозы до ~0.06 смещ./атом электронно-микроскопические исследования не выявили признаков НК-Si на глубине 250 нм, где исходно находилось их максимальное количество (рис. 5.9, f).

Результаты по гашению ФЛ подтверждают наши выводы по параграфу 5.1. Из анализа данных, представленных на рисунках 5.5 и 5.6 следует, что быстрое падение ФЛ происходит уже при генерации в НК-Si единичных смещений. Коротковолновый сдвиг максимума ФЛ связан, видимо, с большей вероятностью поражения более крупных НК-Si и относительным увеличением вклада в эмиссию



Рис. 5.8. Спектры КРС до (*1*) и после создания бомбардировкой ионами F⁺ 0.002 смещ./атом (*2*) и 0.06 смещ./атом (*3*). Пунктир – уровень фона.



Рис. 5.9. Микроскопия высокого разрешения (НК-Si обведены для наглядности) до облучения ионами F^+ (*a*). Темнопольные снимки после создания 0.003 смещ./атом (*b*) и 0.01 смещ./атом (*c*), врезка (*d*)– дифракция для (*b*) и (*c*). Микроскопия высокого разрешения НК-Si после создания 0.01 смещ./атом (*e*). Электронная микроскопия поперечного среза после создания ~0.06 смещ./атом (*f*), отмечена глубина R_p , где исходно находилась максимальная концентрация НК-Si.

более мелких. Спад ФЛ при введении единичных смещений указывает на высокую вероятность для подвижных дефектов быть захваченными на стоки (предположительно, поверхность нанокристаллов) с образованием центров безызлучательной рекомбинации. Вместе с тем, из рис. 5.7 и 5.10, где наряду с настоящей работы приведены результаты данными некоторых ранее опубликованных исследований, видно, что гашение ФЛ единичными смещениями характерно только для малых интенсивностей торможения ионов (рыхлых каскадов смещений). Если же интенсивность торможения повышается, то снижение ФЛ до одного и того же уровня происходит при заметном росте суммарных потерь. Мы здесь всюду рассматриваем только ядерные потери, т.к. ионизация при дефектообразовании не играет существенной роли [145, 174, 184]. Полученный результат вполне объясним. При интенсивностях торможения более ~0.3 смещ./нм в НК-Si размерами ~3-5 нм одновременно могут вводиться несколько френкелевских пар. Если аннигиляция вакансий и междоузлий по каким-то причинам затруднена, то подвижные точечные дефекты должны либо стечь к поверхности нанокристалла, либо образовать стабильные нарушения внутри. Согласно данным электронно-микроскопических наблюдений (рис. 5.9) имеют место оба конкурирующих процесса. Если бы нарушения накапливались только путем стока точечных дефектов на поверхность, то уменьшались бы видимые размеры кристаллитов при сохранении относительно неповрежденной центральной части. Реально же наблюдаются и сокращение видимых размеров НК-Si, и повреждение их структуры в целом. Согласно [185], внутри НК-Si могут существовать структурные нарушения как вакансионного, так и междоузельного типов (а также дефекты упаковки). Возможно, появляющаяся в спектрах КРС слабая полоса между 500 см⁻¹ и 485 см⁻¹ (рис. 5.8, кривая 3), связана с нанопреципитатами Si с сильно разупорядоченной структурой, содержащей элементы дефектного кристаллического и аморфного состояний. В пользу такой трансформации говорят данные ВРЭМ после дозы облучения 0.01 смещ./атом, (рис. 5.9, e). Отметим также, что полученный нами порог аморфизации НК-Si около 0.06 смещ./атом при интенсивности торможения ионов ~3 смещ./нм

111



Рис. 5.10. Полное число смещений, соответствующих снижению максимума ФЛ на 80% для разных интенсивностей торможения ионов. Приведены также данные [107,184].

достаточно близок к величине 0.1 смещ./атом, соответствовавшей началу аморфизации НК-Si при облучении ионами He⁺, как показано выше и в [105, 174], где интенсивность торможения была почти на два порядка ниже. Следовательно, наступление аморфизации слабо зависит от интенсивности торможения ионов. Важно просто ввести достаточное количество точечных дефектов, которые в случае рыхлых каскадов смещений закрепятся на поверхности HK-Si, а при более плотных получат возможность еще и формировать стабильные дефектные комплексы внутри. Интересно, что согласно некоторым расчетам кристаллическая решетка кремния теряет устойчивость, когда концентрация дефектов достигает примерно 20-25% [186, 187].

Полученные данные указывают на то, что вероятность аннигиляции вакансий и междоузлий внутри замкнутого объема радиусом всего ~10-7 см не очень высока. Отчасти это можно объяснить вылетом выбитых атомов Si за пределы НК-Si с оставлением вакансий внутри. В таком случае аморфизация была бы затруднена для наиболее легких ионов, передающих атомам Si минимальную энергию, а этого не наблюдается. Мы здесь не рассматриваем близкие пары Френкеля, т.е. не разделившиеся на достаточное расстояние (за вторую координационную сферу) вакансии и междоузлия. Они доминируют, когда передаваемая атомам мишени энергия близка к пороговой, например, при облучении надпороговыми электронами, где затраты энергии на аморфизацию НК-Si возрастают почти в 100 раз [105, 174]. Согласно существующим представлениям, фактором, сдерживающим аннигиляцию, является наличие энергетического барьера между компонентами френкелевской пары. Действительно, в ряде исследований указывается на возможность образования в Si метастабильных пар междоузлие-вакансия, а не только дивакансий или димеждоузлий [186, 187, 188, 189]. Согласно [188] такая пара не диссоциирует, т.к. энергия ее связи составляет 4.3 эВ, и в то же время для ее аннигиляции существует барьер высотой 1.1 эВ. По данным компьютерного моделирования парные дефекты обеспечивают накопление структурных нарушений за счет переключения атомных связей, при этом оборванных связей может не оставаться

113

[187, 190]. Напомним, что оборванные связи рассматриваются как наиболее вероятные центры безызлучательной рекомбинации. Поэтому подобные нарушения не вносят вклад в гашение ФЛ.

В параграфе 5.1 было показано, что при введении единичных смещений в НК-Si наблюдается спад интенсивности ФЛ, обусловленной квантово-размерным эффектом. Столь высокая эффективность гашения объясняется большой вероятностью захвата вводимых подвижных точечных дефектов близкорасположенной границей НК-Si и малой вероятностью аннигиляции вакансий и междоузлий. Гашение ФЛ при единичных смещениях характерно только для малых интенсивностей торможения ионов, т.е. для разреженных каскадов смещений. Сравнение с действием других частиц показало, что с ростом их массы затраты упругих потерь на гашение ФЛ возрастают. Это объясняется ростом вероятности образования в НК-Si неподвижных дефектных комплексов, которые сами центрами безызлучательной рекомбинации не являются, но связывают подвижные вакансии и/или междоузлия, способные создавать такие центры, например на границах НК-Si. Для аморфизации НК-Si при комнатной температуре необходимо накопить около 0.1 смещ./атом. Интенсивность торможения ионов не играет здесь той роли, как при гашении ФЛ. Быстрая аморфизация НК-Si также говорит в пользу малой вероятности аннигиляции генерируемых вакансий и междоузлий в объеме Si радиусом порядка 10⁻⁷ см. Это согласуется с теоретическими представлениями о наличии между ними энергетического барьера.

§5.3 Внедрение бора и фосфора в светоизлучающие нанокристаллы кремния в пленках SiO₂

Анализ данных, приведенных в обзоре литературы (глава 1), показал, что влияние вводимой примеси на ФЛ НК-Si носит сложный характер. Целью данной работы было исследовать влияние имплантации ионов P^+ , B^+ и последующего отжига на ФЛ НК-Si, заранее созданных в слоях SiO₂.

НК-Si создавались имплантацией ионов Si⁺ 10¹⁷ см⁻² с энергией 140 кэВ в термически выращенные на Si слои SiO₂ толщиной 0.6 мкм. После отжигов при 1000 °C или 1100°C в течение 2 часов от слоев наблюдалась интенсивная ФЛ с максимумом вблизи 780 нм, характерная для квантово-размерных кристаллов Si. Затем в слои внедряли ионы P⁺ или B⁺ дозами 10¹³-10¹⁶ см⁻² при энергиях 150 и 70 кэВ, соответственно. Выбранное соотношение энергий ионов Si⁺, P⁺ и B⁺ обеспечивало примерное равенство их пробегов (~220 нм). Затем образцы отжигались в атмосфере N₂ по 30 мин. при температурах 600-1100 °C.

Следует сразу отметить, что уже после отжига 1000 °С появляется интенсивная полоса ФЛ, характерная для НК-Si, однако отжиг 1100 °С более эффективен. При этом смещения максимума ФЛ не происходит, чего можно было бы ожидать в случае роста при отжиге размеров НК-Si. Сразу после облучения ионами примеси изменения в спектрах идентичны. На рис. 5.11 представлены спектры исходных образцов с НК-Si, сформированных при 1000 °С (*a*) и 1100 °С (*b*) (спектры 1), и после имплантации фосфора. Интенсивность ФЛ падает даже для минимальных доз ионов P⁺, приближаясь к нулю уже после 10^{14} см⁻² (рис. 5.11). Облучение НК-Si ионами В⁺ приводит к тем же результатам. Вместе с тем, как видно из вставки рис. 5.11, рост дозы облучения сопровождается последовательным изменениями спектров. Начиная с доз 10^{14} -З $\cdot 10^{14}$ см⁻², падение интенсивности основной полосы 780 нм сопровождалось вначале ростом эмиссии в оранжевой области, а затем вновь доминировало свечение вблизи границы видимого и ИК диапазонов. Отжиги при температурах 600 – 800 °С оказались недостаточны для полного восстановления исходной ФЛ НК-Si, сформированных



Рис. 5.11. Спектры ФЛ слоев, приготовленных отжигом 1000 °С (*a*) в течение 2 часов до (*1*), и после имплантации ионов P^+ дозами 2- 10¹³ и 3- 10¹⁴ см⁻². А также слоев, приготовленных отжигом 1100 °С (*b*) в течение 2 ч. до (*1*) и после имплантации ионов P^+ дозами, 10¹⁴ см⁻²: 2- 0.1, 3- 0.3, 4- 1, 5- 3, 6- 10; 7- 30, 8- 100. Врезка – спектры 4 - 8 при увеличении масштаба.

при 1100 °C, хотя ее интенсивность и увеличивалась. Положительное влияние имплантации примеси на интенсивность ФЛ отслеживается для серии с НК-Si, сформированными при 1000 °C. В этом случае отжиг 800 °C восстанавливал ФЛ после минимальной дозы фосфора, причем даже с некоторым превышением интенсивности над исходной, но оказался недостаточным после доз порядка 10^{15} см⁻² (рис. 5.12, *a*). Интересно, что повышение доз > 10^{15} см⁻² ускоряло отжиг, и рост интенсивности ФЛ образцов, имплантированных максимальной дозой 10¹⁶ см⁻² оказался весьма значительным при низкотемпературных отжигах (рис. 5.12, спектр 4). Усиление ФЛ происходило не только в той части спектра, где обычно излучают HK-Si, но и в более коротковолновой (λ<700 нм), часто связываемой с некристаллическими нановыделениями Si В SiO₂. Эффекты введения минимальной и максимальной доз Р весьма наглядно проявились после отжига 1000 °С (рис. 5.12, b). После малой дозы интенсивность ФЛ НК-Si теперь значительно превышала исходную. С дальнейшим увеличением дозы Р⁺ интенсивность этой полосы понижается, но для доз выше 10¹⁵ см⁻² с ростом концентрации примеси интенсивность ФЛ растет. Отметим, что наблюдавшаяся после 800 °С коротковолновая полоса после 1000 °С полностью исчезает и максимум ФЛ несколько смещается в длинноволновую сторону. На образцах с НК-Si, сформированными при 1100 °С не наблюдалось такого выраженного прироста ФЛ после больших доз фосфора. Наконец, отжиг при 1100 °С приводит к четкой зависимости ФЛ от дозы Р (рис. 5.13). Для наименьшей дозы интенсивность свечения при ~780 нм по-прежнему превышает исходную (рис. 5.13, спектр 1). По мере дальнейшего роста дозы P^+ свечение слабеет, но все же остается достаточно сильным. Увеличение дозы ионов Р на три порядка с 1.10¹³ ${\rm cm}^{-2}$ до $1\,{}^{1}10^{16}~{\rm cm}^{-2}$ понижает эмиссию всего в ${\sim}2$ раза. Отметим также, что после 1100 °С с ростом дозы Р⁺ существенного сдвига максимума полосы не происходит. Он располагается вблизи 780 нм, т.е. там же, где и у нелегированных исходных НК-Si. В образцах с НК-Si, сформированными при 1000 °С и отженных после импланации Р⁺ при 1100 °С характер зависимости и интенсивность ФЛ оказались идентичны. Общий ход восстановления $\Phi \Pi$ для различных доз P^+ и B^+



Рис. 5.12. Спектры ФЛ НК-Si после имплантации ионов P⁺ и последующих 30 мин. отжигов: (*a*) при 800 °, дозы P⁺, 10^{14} см⁻²: пунктир – 0.1 , *l*- 0.3, *2*- 10, *3*- 30, *4*- 100. Сплошная линия – исходный образец, изготовленный при 1000 °C, 2 часа; (*b*) при 1000 °C, дозы P, 10^{14} см⁻²: *l*- 0.1, *2*- 10, *3*- 30, *4*- 100. Штрих-пунктир – уровень максимальной ФЛ в исходном образце, изготовленном при 1000 °C, 2 ч.



Рис. 5.13. Спектры ФЛ до (пунктир) и после имплантации ионов Р⁺ и отжигов по 30 мин. при 1100 °С. Дозы Р, 10¹⁴ см⁻²: *1*- 0.1, *2*- 0.3, *3*- 1, *4*- 3, *5*- 10, *6*- 30, *7*- 100.

118

показан на рис. 5.14. Максимальная доза, после которой отжигами удавалось полностью восстановить ФЛ, была 10^{14} см⁻². С дальнейшим ростом дозы эффективность отжигов падала. После малых доз облучения B⁺ или P⁺ эффекты получены аналогичные. Отметим тот факт, что восстановление отжигами ФЛ образцов, имплантированных большими дозами бора, проходило труднее. Так, при достижении дозы $3 \cdot 10^{14}$ B⁺/см² отжиги до 800 °C почти ничего не давали. А начиная с дозы 10^{15} см⁻² даже 1000 °C было недостаточно для существенного роста эмиссии. Наконец, после внедрения ионов бора дозой 10^{16} см⁻² восстановления ФЛ было весьма незначительным и после максимальной температуры 1100 °C.

Преимущественное изменение в процессе отжигов интенсивности ФЛ, а не вида спектров, говорит о том, что основную роль играет изменение числа источников света, а не трансформация их свойств. На рис. 5.15 показаны спектры КРС для образцов непосредственно после формирования НК-Si отжигами 1100 °С и 1000 °С в течение 2 часов, а также после имплантации минимальной и максимальной доз Р с последующими 30-минутными отжигами при 1000 °С. Видно, что, наряду с пиком 520 см⁻¹ объемного Si (вклад подложки), после 1100 °C спектры содержат хорошо выраженную полосу 500-515 см⁻¹. Эта полоса есть результат рассеяния НК-Si. После формирующего отжига 1000 °C она крайне слаба. Однако имплантация обеих доз Р⁺ делает эту полосу более выраженной, что свидетельствует о стимулированном образовании НК-Si. Еще одним доказательством стимулирующего действия имплантации Р явились данные ВРЭМ. Они приведены на рис. 5.16. После отжига 1100 °С проявились пятна дифракционного контраста размерами до ~5 нм. Фурье-фильтрация показала, что это HK-Si. После отжига 1000 °С наблюдаются лишь единичные нанообъекты. Нанометровые пятна дифракционного контраста появились в 1000 °C образцах, имплантировавшихся дозами фосфора 10¹³ см⁻² и 10¹⁶ см⁻². Хотя провести их подробный анализ оказалось сложно, но появление дифракции и соответствие данным КРС и ФЛ, является весомым аргументом в пользу стимулированной кристаллизации при внедрении ионов Р.



Рис. 5.14. Восстановление максимума интенсивности ФЛ при изохронных постимплантационных отжигах. Дозы ионов B⁺, 10^{14} см⁻²: *1*- 0.1, *2*- 0.3, *3*- 1, *4*- 3, *5*- 30, *6*- 100. Светлые точки – данные для тех же доз ионов P⁺. За единицу принята исходная интенсивность ФЛ НК-Si, сформированных отжигом 1100 °C, 2 часа.



Рис. 5.15. Спектры КРС образцов, приготовленных 2-часовыми отжигами 1000 °C и 1100 °C, а также приготовленных при отжиге 1000 °C, 2 часа и затем имплантированных дозами P^+ 10¹³ и 10¹⁶ см⁻² с последующим отжигом 1000 °C, 30мин.



Рис. 5.16. ВРЭМ образцов, приготовленных 2-часовыми отжигами 1100 °С (*a*) и 1000 °С (*b*), а также приготовленных при 1000 °С, 2 часа и затем имплантированных дозами $P^+ 10^{13}$ см⁻² (*c*) и 10¹⁶ см⁻² (*d*) с последующим отжигом 1000 °С, 30 мин. Сторона каждого из квадратов ~100 нм.

Зависимость ФЛ от концентрации P, а также примесное ускорение кристаллизации косвенно указывают на попадание примеси внутрь HK-Si. Была предпринята попытка оценить положение атомов P с помощью рентгеновской спектроскопии. Результаты приведены на рис. 5.17. Обратим внимание, что после легирования фосфором происходит относительное понижение пиков Оже (1616 эВ) и РФЭС (150.8 эВ для Si 2s и 99.5 эВ для Si 2p), характерных для фазы Si, где каждый атом кремния окружен 4 атомами Si (рис. 5.17, *a*). Это может свидетельствовать о том, что в HK-Si часть атомов Si заменена фосфором. С другой стороны, после легирования в спектрах РФЭС появляются пики фосфора P 2s и P 2p (рис. 5.17, *b*). Энергия пика P 2p составляет 129.3 эВ, что весьма близко к энергии связи в фазе P (130.2 эВ) и далеко от связи P в P2O5 (135.2 эВ). Вместе с тем, пик P 2p смещен в сторону меньших энергий относительно P в фазе P. Подобное бывает, когда атомы P (V группа) взаимодействуют с атомами IV группы (Si), а не VI – (O). Возможно, пик 129.3 эВ есть комбинация пиков от выделений P и от P, растворенного в HK-Si по типу замещения.

Несмотря на признаки попадания Р внутрь НК-Si, вопрос о том, является ли он ионизованным донором при комнатной температуре остается открытым. Предполагаемого резкого падения ФЛ легированных НК-Si из-за доминирования Оже рекомбинации не происходит. Мы попытались обнаружить поглощение света дополнительными носителями в НК-Si. В объемном Si оно проявляется за краем фундаментального поглощения и примерно пропорционально λ^2 . На поглощение носителями в НК-Si могло сказаться размерное квантование энергии. Для были подготовлены экспериментов с поглощением образцы-спутники полированные пластины SiO₂, которые подверглись тем же имплантациям и отжигам, что и образцы Si со слоем окисла. Результаты измерений показаны на рис. 5.18. Видно, что краевое поглощение начинается от ~1.5 эВ, что является следствием квантовых ограничений, и легирование фосфором на него не влияет. В длинноволновой части введение Р усилило поглощение, однако оно не соответствует ни λ^2 , ни квантованному спектру разрешенных состояний. Возможно, поглощение связано с выделениями фосфора.



Рис. 5.17. Оже (*a*) и РФЭС (*b*) спектры нелегированного образца (*1*) и имплантированного фосфором дозой 10^{16} см⁻² и отожженного при 1100 °С (*2*).



Рис. 5.18. ИК спектры поглощения нелегированного образца (1) и образца, имплантированного фосфором дозой 10^{16} см⁻² и отожженного при 1100 °C (2).

Для анализа полученных данных необходимо оценить, сколько атомов примеси и сколько смещений приходилось на один НК-Si в условиях наших экспериментов. Соответствующие распределения концентраций примеси и смещений (вакансий) по глубине были рассчитаны по программе TRIM-95 (рис. 5.19). Объем одного НК-Si равен примерно 10^{-19} см³ и при минимальной дозе 10^{13} см⁻² на 1 НК-Si приходилось в среднем ~0.05 атомов Р и ~50 смещений, а при максимальной – ~50 и 5 $\cdot 10^4$, соответственно (т.е. более 10^{20} см⁻³ или около 1 ат.%). Имплантацией ионов бора 10^{13} см⁻² мы вводили ~10 смещ./НК-Si. Приведенные оценки помогают понять, какие из обнаруженных явлений обусловлены дефектами, а какие примесью.

Быстрое гашение ФЛ при малых дозах ионов примесей – результат ожидаемый. Гашение ФЛ после облучения даже минимальной дозой (рис. 5.11) соответствует теоретическим оценкам [86] и экспериментальным данным параграфа 5.1, согласно которым даже одного дефекта на НК-Si достаточно для подавления излучательной рекомбинации. Большое время жизни электрондырочной пары в НК-Si (~10-100 мкс) делает весьма вероятным захват носителей на единственный дефект, поскольку скорость захвата оценивается в 10^{10 -} 10¹¹ с⁻¹ [86].

Не связан с примесью и рост ФЛ после облучения малыми дозами примеси и отжигов (рис. 5.12 и 5.13). Подобный эффект рассмотрен в главе 5.1 и в работе [105] и был объяснен появлением дополнительных НК-Si в результате вызванной облучением кристаллизации кремниевых нановыделений. Рост числа НК-Si был установлен прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями [105], а впоследствии подтвержден в работе [175] на примере НК-Ge. Полученные нами результаты по КРС (рис. 5.15) и НREM (рис. 5.16) подтверждают рост числа НК-Si. Как уже отмечалось выше, кристаллизация нанокластеров носит, по-видимому, ударный характер и инициируется единичными смещениями [105].

После доз выше $3 \cdot 10^{14}$ см⁻² отжиги менее 1000° С оказались малоэффективны, по-видимому, это следствие аморфизации НК-Si. Действительно, при указанной дозе число смещений достигает ~1500 для случая имплантации P⁺ в НК-Si, что



Рис. 5.19. Расчетные распределения по глубине слоев окисла ионов Si (1), B (2) и создаваемых смещений на единицу длины пробегов для ионов P с энергией 150 кэВ (3), B с энергией 70 кэВ (4) и He с энергией 130 кэВ (5). Порог смещений атомов Si принят равным 15 эВ.

выше порога аморфизации, определенного в [105] как ~1000 смещений на НК-Si или ~0.2 смещения на атом. Резкое усиление полосы 780 нм после отжигов 1000 [°]С с одновременным исчезновением оранжевого свечения согласуется с представлением о превращении некристаллических нанокластеров Si в HK-Si. Отметим (как и в параграфе 5.1) высокую температуру кристаллизации уже НК-Si аморфизованных по сравнению с температурой созданных, но кристаллизации объемного аморфного Si (~500-600°C). Отжиги 1000 °C и выше нужны, таким образом, именно для фазового перехода, а не просто для диффузионно-лимитируемого роста частиц (рис. 5.12, 5.13). Напомним, что при 1200 °С для образования НК-Si требуется всего 1 секунда, а при 1350 °С – не более 20 мс [14, 103]. Высокие температуры кристаллизации объясняются, повидимому, необходимостью преодоления поверхностного противодействия.

Мы полагаем, что действие фосфора проявилось в ускорении отжига, отмечаемом после доз выше 10¹⁵ см⁻², когда расчетная концентрация Р превышает ~0.1 ат%. Известно, что хорошо растворимые примеси III и V групп в концентрациях порядка 0.1-1.0 ат% ускоряют кристаллизацию Si [191, 192]. Рост ФЛ с ростом концентрации Р лучше заметен при температуре формирования НК-Si 1000 °C (рис. 5.12), что согласуется с данными [21, 193, 194]. Если же НК-Si исходно формировались при 1100 °C, то примесный эффект выражен слабее [195, 196]. Данные КРС (рис. 5.15) и ВРЭМ (рис. 5.16) свидетельствуют о стимулированном росте НК-Si. Механизм примесной стимуляции не вполне ясен даже в случае объемного Si, но в его основе, вероятно, лежит повышенная подвижность атомов. Например, из рис. 5.12, а (спектр 4) видно, что примесь стимулирует ФЛ не только в области свечения НК-Si, но и оранжевую полосу, что можно интерпретировать как ускоренную сегрегацию Si из SiO₂ с формированием некристаллических преципитатов, обогащенных Si. Оказывая на НК-Si действие, сходное с Р, имплантация В имеет и свою особенность. Заключается она в затрудненном восстановлении ФЛ при отжигах. Для доз ≥3⁻10¹⁴см⁻² (т.е. более 1 объемом ~10⁻¹⁹см³) ФЛ после имплантации ионов В HK-Si В атома восстанавливается слабее, чем после такой же дозы ионов Р [197], хотя последние

вводят гораздо больше смещений и легко аморфизуют Si. Это хорошо видно из рис. 5.14, где пунктиром нанесены данные по восстановлению ФЛ НК-Si, P. По имплантированных большими дозами ИОНОВ мере роста дозы эффективности отжигов в случае легирования бором снижаются гораздо быстрее. Все это можно объяснить менее совершенной структурой НК-Si, легированных В. Мы полагаем, что обнаруженные особенности связаны с размерами атомов. У Si и Р ковалентные радиусы близки (0.117 нм и 0.110 нм, соответственно) и замещение в НК-Si атомов Si на атомы Р не должно существенно искажать решетку. Ковалентный радиус В всего 0.088 нм, что делает замещающий В причиной формирования структурных несовершенств.

Влияние Р и В на формирование НК-Si косвенно указывает на попадание в них высокой концентрации (>10²⁰ см⁻²) примесных атомов. В известной степени о попадании Р в НК-Si говорят результаты, представленные на рис. 5.17, и зависимость интенсивности ФЛ от дозы примеси. Однако она не соответствует [86]. согласно которым присутствие НК-Si расчетам В лаже одного дополнительного носителя должно полностью гасить ФЛ из-за Оже-процесса, когда энергия рекомбинации возбужденной пары не выделяется в виде фотона, а уходит на разогрев третьего носителя. В исследуемых слоях остаются люминесцирующие кристаллы несмотря на признаки присутствия значительного количества атомов Р или В в них. Поскольку для Оже рекомбинации было бы достаточно всего одного избыточного носителя, последовательное снижение интенсивности послеотжиговой ФЛ с дозой примеси вплоть до 10¹⁶ см⁻² говорит скорее накоплении структурных несовершенств, чем введении 0 0 дополнительных дырок. Расхождение между теоретическими оценками и данными экспериментов объясняются, по-видимому, следующим. В работе [86] рассматривалось взаимодействие свободных носителей, появляющихся в НК-Si под действием света или электрического поля. В случае легирования носители оказываются в кулоновском поле примесных атомов. Теоретические оценки [198, 199] показывают, что в наночастицах должно заметно возрастать кулоновское взаимодействие между носителями и атомными остовами. Это происходит из-за

квантово-размерного сдвига энергетических уровней, влияния матрицы И диэлектрической снижения статической проницаемости 3.3 Снижение 3 подтверждено экспериментально в [200], где измеренный показатель преломления света в НК-Si оказался ~2 (т.е. $\varepsilon \approx 4$ вместо $\varepsilon \approx 12$ для объемного Si), а так же в [201]. Именно благодаря исчезновению свободных носителей затормаживается травление при формировании пористого Si и автоматически получаются наноструктуры с размерами, при которых проявляются квантовые эффекты [198, 199]. Известно, например, что в пористом Si, приготовленном из сильно легированного материала, свободные носители при комнатной температуре не обнаруживаются [202, 203]. Согласно [202], в пористом кремнии, приготовленном из сильно легированного материала обоих типов проводимости, носители не выявлялись, хотя ядерные методы показывали присутствие примесей в тех же концентрациях, что и в исходном Si. Авторы работы [203] готовили пористый Si из p-Si с концентрацией свободных дырок $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$. В исходном материале уверенно регистрировалось поглощение света на свободных носителях, однако в Si с пористостью 47% его уже не было. Сообщения о регистрации свободных дырок при легировании НК-Si бором имеются в [16, 89], но они вызывают Одним из аргументов является наблюдение в спектрах КРС сомнения. взаимодействия фононов со свободными носителями. Однако взаимодействие наблюдалось в кристаллитах размерами ~17 нм и оно уже было слабее, чем в объемном Si. При уменьшении средних размеров до 8.3 нм оно ослаблялось еще больше [89]. Данные для НК-Si размерами 3-5 нм, в которых реально проявляются квантово-размерные эффекты, отсутствуют. В наших опытах по оптическому поглощению (рис. 5.18) дополнительные носители заряда также обнаружить не удалось, несмотря на высокий уровень легирования. Мы считаем, что в HK-Si, содержащих Р, из-за сильного кулоновского взаимодействия с ядрами доноров применимость к данному случаю теоретических оценок [86] не очевидна. Недавно опубликованные работы подтверждают наши выводы, что НК-Si не могут быть эффективно легированы ни фосфором [204], ни бором [205]. Причиной этого является увеличение энергии ионизации доноров и акцепторов при уменьшении

размеров нанокристаллов как следствие квантово-размерного эффекта.

Основные результаты и выводы по главе 5:

1. Обнаружено, что создание радиационных дефектов в нанокристаллах кремния размерами 3-5 нм в SiO₂ приводит к гашению фотолюминесценции, обусловленной квантово-размерным эффектом. По оценкам, для гашения фотолюминесценции достаточно одного дефекта на нанокристалл. Наиболее вероятной причиной гашения является сток подвижных компонентов пар Френкеля на границу Si-SiO₂ с образованием центров безызлучательной рекомбинации.

2. Обнаружен эффект кристаллизации нанокластеров Si при комнатной температуре под действием легких частиц и быстрых электронов. Механизм кристаллизации скорее всего ударный, причем кристаллизация происходит при ~1 смещении/нанокристалл.

3. Показано, что в отличие от объемного Si, кремниевые нанокристаллы могут быть аморфизованы легкими частицами, но для этого необходимо произвести ~0.1 смещений/атом. Аморфизация происходит за счет накопления дефектов на границе Si-SiO₂.

4. Показано, что для отжига точечных дефектов в кремниевых нанокристаллах достаточны температуры не выше 800 °С. Однако для рекристаллизации аморфизованных нанокластеров Si требуются отжиги при температурах ~1000 °C, тогда как кристаллизация сплошных пленок аморфного кремния происходит за те же времена при ~600 °C. Это доказывает, что необходимость отжигов при °C 1000 температурах И выше для формирования светоизлучающих нанокристаллов Si нужна не только для диффузионно-лимитированного роста, но и для самого фазового перехода - кристаллизации.

5. Изучены возможности внедрения доноров и акцепторов в нанокристаллы Si посредством имплантации ионов P⁺, B⁺ и последующего отжига. Введение легирующей примеси приводит к эффекту ускоренного отжига светоизлучающих нанокристаллов кремния. Полученные зависимости свойств нанокристаллов от

дозы Р, В и режима отжигов указывают на попадание атомов примеси в нанокристаллы, однако признаки введения дополнительных электронов или дырок отсутствуют. Изменение фотолюминесценции с дозой примеси не соответствует делавшимися ранее выводам о неизбежном гашении фотолюминесценции из-за Оже-рекомбинации. Расхождения объясняются тем, что в нанокристаллах растет энергия ионизации доноров и акцепторов при уменьшении размеров HK-Si.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

- 1. Установлено, что наносекундные импульсные лазерные отжиги в интервале плотностей энергий 0.2-0.3 Дж/см² формируют в имплантированных Si⁺ слоях SiO₂ светоизлучающие нанопреципитаты кремния. Показано, что такие воздействия кристаллизуют аморфные нанокластеры кремния. Процесс кристаллизации происходит через плавление.
- 2. Экспериментально установлено, что облучение слоев SiO₂ тяжелыми ионами высоких энергий приводит к формированию нанопреципитатов, обогащенных атомами Si (О-дефицитных). При облучении слоев SiO_x формируются светоизлучающие нанокластеры и нанокристаллы кремния. Их размерами и концентрацией можно управлять, меняя как параметры облучения, так стехиометрический параметр x.
- 3. Показано, что действие тяжелых ионов высокой энергии на многослойные гетероструктуры Si/SiO₂ приводит к образованию нанокристаллов и нанокластеров кремния. При этом слоистость сохраняется и наблюдается упорядочение нанокластеров вдоль треков ионов. Облучение создает зародыши, облегчающие при последующем отжиге формирование нанокристаллов Si в гетероструктурах Si/SiO₂. Процессы зародышеобразования протекают в треках благодаря сильным нагревам за счет ионизационных потерь при торможении ионов.
- 4. Обнаружено, что создание радиационных дефектов в нанокристаллах кремния

размерами 3-5 нм в SiO₂ приводит к гашению фотолюминесценции, обусловленной квантово-размерным эффектом. По оценкам, для гашения фотолюминесценции достаточно одного дефекта на нанокристалл. Причиной гашения предполагается сток подвижных компонентов пар Френкеля на границу Si-SiO₂ с образованием центров безызлучательной рекомбинации.

- 5. Обнаружен эффект кристаллизации нанокластеров Si при комнатной температуре под действием легких частиц и быстрых электронов. Механизм кристаллизации ударный, причем она происходит при ~1 смещении/нанокристалл. Получено усиление фотолюминисценции облученных образцов после отжигов, что является результатом кристаллизации аморфных нанокластеров Si под облучением.
- 6. Показано, что в отличие от объемного Si, кремниевые нанокристаллы могут быть аморфизованы легкими частицами (в том числе электронами и ионами He⁺), для этого необходимо произвести ~0.1 смещения/атом. Аморфизация происходит за счет накопления дефектов на границе Si-SiO₂

132 **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Г.А. Качурину за научное руководство и многолетнюю работу, сотрудникам ИФП СО РАН д.ф.-м-н. В.А. Володину, д.ф.-м-н. И.В. Антоновой, д.ф.-м-н. А.В. Двуреченскому, к.ф.-м-н. С.И. Романову, к.ф.-м-н. А.В. Ненашеву за полезные обсуждения работы, к.ф.-м-н. Д.В. Марину, А.Г. Черкову, к.ф.-м-н. А.К. Гутаковскому, к.ф.-м-н. Г.Н. Камаеву, А.Х. Антоненко, к.ф.-м-н. З.Ш. Яновицкой, д.ф.-м-н. К.С. Журавлеву, к.ф.-м-н. В.Г. Кеслеру, д.ф.-м-н. И.Е. Тысченко, к.ф.-м-н. А.С. Мардежову, д.ф.-м-н. Т. Хасанову, С. Шемякину, С.Н. Василенко за многолетнюю совместную работу и помощь в проведении экспериментов, д.ф.-м.н., прфессору Д.И. Тетельбауму и А.Н. Михайлову (ННГУ, Нижний Новгород), д.ф.-м.н. В.А. Скуратову (ОИЯИ, Дубна), М.-О. Ruault, О. Kaitasov (Centre National de la Recherche Scientifique CSNSM, IN2P3-CNRS, Orsay, France) за сотрудничество в работе, R.A. Yankov (Forschungszentrum Rossendorf, Germany) и М. Deutschmann (Laser Zentrum Hannover, Germany) за помощь в импульсных обработках, НОК «Наносистемы и современные материалы» НГУ за возможность работы на оборудовании.

Список литературы:

- 1. Device applications of silicon nanocrystals and nanostructures / Edited by N. Koshida. Springer, 2009. 350 p.
- 2. Optical gain in silicon nanocrystals / L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Priolo // Nature. 2000. V. 408. P. 440 444.
- Furukawa, S. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H /
 S. Furukawa, T. Miyasato // Phys. Rev. B. 1988. V. 38, № 8. P. 5726 5729.
- Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles / H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56, № 24. P. 2379 2380.
- Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L.T. Canham // Appl. Phys. Lett. – 1990. – V. 57, № 10. – P. 1046 – 1048.
- Giilseren, O. Premelting of thin wires / O. Giilseren, F. Ercolessi, E. Tosatti // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, № 11. – P. 7377 – 7380.
- Goldstein, A.N. The melting of silicon nanocrystals: Submicron thin-film structures derived from nanocrystal precursors / A.N. Goldstein // Appl. Phys. A. 1996. V. 62. P. 33 37.
- Thermal crystallization of amorphous superlattices / M. Zacharias, J. Bläsing, P. Veit,
 L. Tsybeskov, K. Hirschman, P.M. Fauchet // Appl.Phys.Lett. 1999. V. 74, № 18.
 P. 2614 2616.
- Yu, D.K. Structural transition in nanosized silicon clusters / D.K. Yu, R.Q. Zhang, S.T. Lee // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – P. 245417.
- Structural perturbations within Ge nanocrystals in silica / A. Cheung, G. de M. Azevedo, C.J. Glover, D.J. Llewellyn, R.G. Elliman, G.J. Foran, M.C. Ridgway // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84, № 2. P. 278 280.
- 11. Visible photoluminescence related to Si precipitates in Si⁺-implanted SiO₂ / T. Shimizu-Iwayama, M. Ohshima, T. Niimi, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, N. Itoh // J. Phys.: Condens. Matter 1993. V. 5. P. L375 L380.

- 12. Visible photoluminescence in Si⁺-implanted silica glass / T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, N. Itoh // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65, № 14. P. 1814 1816.
- Room-temperature visible luminescence from silicon nanocrystals in silicon implanted SiO₂ layers / P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertoni, L. Bonoldi, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzzi // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66, № 7. P. 851-853.
- Visible and near-infrared luminescence from silicon nanostrucrures formed by ion implantation and pulse annealing / G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, K.S. Zhuravlev, N.A. Pazdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovskii, A.F. Leier, W. Skorupa, R.A. Yankov // Nucl. Instrum. Meth. B. 1997. V. 122, № 3. P. 571 574.
- Encapsulated semiconductor nanocrystals formed in insulators by ion beam synthesis / C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, J.G. Zhu, E. Sonder, R.A. Zuhr, A. Meldrum, D.M. Hembree, Jr., D.O. Henderson, S. Prawer // Nucl. Instr. and Meth. B. 1998. V. 141. P. 228 240..
- 16. Doping of B atoms into Si nanocrystals prepared by rf cosputtering / Y. Kanzawa,
 M. Fujii, S. Hayashi, K.Yamamoto // Solid State. Comm. 1996. V. 100, № 4. P.
 227 230.
- 17. Fujii, M. Photoluminescence from B-doped Si nanocrystals / M. Fujii, S. Hayashi,
 K. Yamamoto // J. Appl. Phys. 1998. V. 83, № 12. P. 7953 7957.
- Improvement in photoluminescence efficiency of SiO₂ films containing Si nanocrystals by P doping: An electron spin resonance study / M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto, Ch. Urakawa, H. Ohta // J. Appl. Phys. 2000. V. 87, № 4. P. 1855 1857.
- Photoluminescence and free-electron absorption in heavily phosphorus-doped Si nanocrystals / A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, D. Kovalev, F. Koch // Phys. Rev. B. 2000. V. 62, № 19. P. 12625 12627.
- 20. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation / L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio // J. Appl. Phys. 2000. V. 87, № 8. P. 3829 3837.

- Особенности фотолюминесценции в SiO₂ с нановключениями кремния, полученными методом ионной имплантации / Д.И. Тетельбаум, И.А. Карпович, М.В. Степихова, В.Г. Шенгуров, К.А. Марков, О.Н. Горшков // Поверхность. 1998. №5. С. 31 33.
- Enhancement of luminescence from encapsulated Si nanocrystals in SiO₂ with rapid thermal anneals / T.Shimizu-Iwayama, T. Hama, D.E. Hole, I.W.Boyd // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2005. – V. 230. – P. 203 – 209.
- 23. The effect of annealing under hydrostatic pressure on the visible photoluminescence from Si⁺-ion implanted SiO₂ films / I.E. Tyschenko, L. Rebohle, R.A. Yankov W. Skorupa, A. Misiuk, G. A. Kachurin // J. Luminescence 1999. V. 80. P. 229 233.
- 24. Ion-irradiation control of photoluminescence from porous silicon / J.S. Barbour, D. Dimos, T.R. Guillinger, M.J. Kelly, S.S. Tsao // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59, № 17. P. 2088 2090.
- 25. Деградация фотолюминесценции пористого кремния под действием gammaоблучения ⁶⁰Co / E.B. Астрова, В.В. Емцев, А.А. Лебедев, Д.И. Полоскин, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь, В.Е. Харциев // Физика и техника полупроводников. – 1995. – Т. 29, Вып. 7. – С. 1301 – 1305.
- 26. Delerue, C. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon / C. Delerue,
 G. Allan, M. Lannoo // Phys. Rev. B 1993. V. 48, № 15. P. 11024 11036.
- 27. Takagahara, T. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials / T. Takagahara, K. Takeda // Phys. Rev. B. 1992. V. 46, № 23. P. 15578 15581.
- 28. Бурдов, А.В. Зависимость ширины оптической щели кремниевых квантовых точек от их размера / А.В. Бурдов // Физика и техника полупроводников. 2002.
 Т. 36, Вып. 10. С. 1233 1236.
- 29. Hybertsen, M.S. Absoprption and emission of light in nanoscale silicon structures /
 M.S. Hybertsen // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72, № 10. P. 1514 1517.
- 30. Бреслер, М.С. Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния

/ М.С. Бреслер, И.Н. Яссиевич // Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т. 27, Вып. 5. – С. 871 – 883.

- 31. Size-dependent oxygen-related electronic states in silicon nanocrystals / J.S. Biteen,
 N.S. Lewis, H.A. Atwater, A. Polman // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84, № 26. P.
 5389 5391.
- 32. Журавлев, К.С. Рекомбинация автолокализованных экситонов в нанокристаллах кремния, сформированных в оксиде кремния / К.С. Журавлев, А.Ю. Кобицкий // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, Вып. 10. – С. 1254 – 1257.
- 33. Self-trapped exciton recombination in silicon nanocrystals / A.Yu. Kobitski, K.S. Zhuravlev, H.P. Wagner, D.R.T. Zahn // Phys. Rev. B 2001. V. 63. P. 115432.
- 34. Self-trapped exciton state in Si nanocrystals revealed by induced absorption / W.D.A.M. de Boer, D. Timmerman, T. Gregorkiewicz, H. Zhang, W.J. Buma, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich // Phys. Rev. B. 2012 V. 85, № 16. P. 161409.
- 35. Герт, А.В. Излучательная и безызлучательная рекомбинация автолокализованного экситона на поверхности кремниевого нанокристалла / А.В. Герт, И.Н. Яссиевич // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 97, Вып. 1-2. – С. 93 -97.
- 36. Герт, А.В. Роль поверхностных автолокализованных экситонов в энергетической релаксации фотовозбужденных кремниевых нанокристаллов / А.В. Герт, И.Н. Яссиевич // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, Вып. 4. – С. 503 – 508.
- 37. Zacharias, M. Cryatallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces / M. Zacharias, P. Streitenberger // Phys. Rev. B. 2000. V. 62, № 12. P. 8391 8396.
- Veprek, S. A thermodynamic criterion of the crystalline-to-amorphous transition in silicon / S. Veprek, Z. Iqbal, F.-A. Sarrot // Phylos. Mag. B. 1982. V. 45, № 1. P. 137 145.

- 39. Формирование SiO_x- слоев при плазменном распылении Si- и SiO₂-мишеней / А.Н. Карпов, Д.В. Марин, В.А. Володин, Ј. Jedrzejewski, Г.А. Качурин, Е. Savir, Н.Л. Шварц, З.Ш. Яновицкая, Ү. Goldstein, I. Balberg // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, Вып. 6. – С. 747 – 752.
- 40. Surface oxide layers of Si and Ge nanocrystals / S. Hayashi, S. Tanimoto, M. Fujii,
 K. Yamamoto // Superlattices Microstruct. 1990. V. 8, № 1. P. 13 18.
- 41. Lu, Z.H. Quantum confinement and light emission in SiO₂/Si superlattices / Z.H. Lu, D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau // Nature. 1995. V. 378. P. 258 260.
- 42. Iacona, F. Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals / F. Iacona, G. Franzo, C. Spinella // J. Appl. Phys. 2000. V. 87, № 3. P. 1295 1303.
- 43. Getting high-efficiency photoluminescence from Si nanocrystals in SiO₂ matrix / Y.Q. Wang, G.L. Kong, W.D. Chen, H.W. Diao, C.Y. Chen, S.B. Zhang, X.B. Liao // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81, № 22. P. 4174 4176.
- 44. Влияние дозы и режима отжигов на формирование центров люминесценциив SiO₂, имплантированном ионами Si / Г.А. Качурин, А.Ф. Лейер, К.С. Журавлев, И.Е. Тысченко, А.К. Гутаковский, В.А. Володин, В. Скорупа, Р.А. Янков // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32, Вып. 11. С. 1371 1377.
- 45. Лейер, А.Ф. Моделирование формирования нанопреципитатов в SiO₂, содержащем избыточный кремний / А.Ф. Лейер, Л.Н. Сафронов, Г.А. Качурин // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33, Вып. 4. С. 389 394.
- 46. Кинетика фазово-структурных преобразований в тонких пленках SiO_x 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 // Физика и техника полупроводников. 2005. –Т. 39, Вып. 10. С. 1239 1245.
- 47. Enhanced formation of luminescent nanocrystal Si embedded in superlattice by excimer laser irradiation / D. Cha, J.H. Shin, I.-H. Song, M.-K. Han / Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 1287.

- Lin, G.-R. CO₂ laser rapid-thermal-annealing SiO_x based metal-oxide-semiconductor light emitting diode / G.-R. Li, C.-J. Lin // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 072103.
- 49. Ионнолегированный слой новый материал для записи голограмм / Е.И. Штырков, И.Б. Хайбуллин, М.Ф. Галяутдинов, М.М. Зарипов // Оптика. и спектроскопия. 1975. Т. 38, Вып. 5. С. 1031 1034.
- 50. Качурин, Г.А. Отжиг радиационных дефектов импульсным лазерным облучением / Г.А. Качурин, Н.Б. Придачин, Л.С. Смирнов // Физика и техника полупроводников. 1975. Т. 9, Вып. 7. С. 1428 1429.
- 51. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов / А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. М.: Наука, 1982. 208.
- Van Vechten, J.A. Nonthermal pulsed laser annealing of Si; Plasma annealing / J.A.
 Van Vechten, R. Tsu, W.F. Saris // Phys. Lett. 1979. V. 74A. P. 422 426.
- 53. Amorphous thickness dependence in the transition to single crystal induced by laser pulse / G. Foti, E. Rimini, M. Bertolotti, G. Vitali // Phys. Lett. 1978. V. 65A, № 5-6, P. 430 432.
- 54. Takamori, T. New noncrystalline germanium which crystallizes "explosively" at room temperature / T. Takamori, R. Messier, R. Roy // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 20, № 3. P. 201 203.
- 55. Athermal annealing of phosphorus-ion-implanted silicon / J. Grun, R.P. Fischer, M. Peckerar, C.L. Felix, B.C. Covington, W.J. DeSisto, W. Donnelly, A. Ting, C.K. Manka // App. Phys. Lett. 2000. V. 77, Is. 13. P. 1997 1999.
- 56. Effects of doping on the kinetics of laser-induced low-temperature crystallization of amorphous silicon / Yu.L. Khait, R. Beserman, A. Chack, W. Beyer // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 97, № 12. – P. 123508.
- 57. Образование нанокристаллов кремния с выделенной ориентацией (110) в аморфных пленках Si:Н на стеклянных подложках при наносекундных воздействиях ультрафиолетового излучения / М.Д. Ефремов, В.В. Болотов, В.А. Володин, С.А. Кочубей, А.В. Кретинин // Физика и техника полупроводников. –

2002. – Т. 36, Вып. 1. – С. 109 – 116.

- 58. Laser-induced microexplosion confined in the bulk of a sapphire crystal: Evidence of multimegabar pressures / S. Juodkazis, K. Nishimura, S. Tanaka, H. Misawa, E G. Gamaly, B. Luther-Davies, L. Hallo, P. Nicolai, V.T. Tikhonchuk // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96, № 16. P. 166101.
- 59. Shank, C.V. Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulseinduced phase transitions in silicon / C.V. Shank, R. Yen, C. Hirlimann // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V. 50, № 16. – P. 454 – 457.
- Sokolowski-Tinten, K. Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors / K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, D. von der Linde // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, № 20. P. 14186 – 14198.
- 61. Tom, H.W.K. Time-resolved study of laser-induced disorder of Si surfaces / H.W.K. Tom, G.D. Aumiller, C.H. Brito-Cruz // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60, № 14. P. 1438 1441.
- 62. *Ab initio* molecular dynamics simulation of laser melting of silicon / P.L.
 Silvestrelli, A. Alavi, M. Parrinello, D. Frenkel // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77, № 15. P. 3149 3152.
- 63. Choi, T.Y. Ultrafast laser-induced crystallization of amorphous silicon films / T.Y. Choi, D.J. Hwang, C.P. Grigoropoulos // Optical Engineering. 2003/ V. 42, № 11. P. 3383 3388.
- 64. Ion beam "photography": Decoupling nucleation and growth of metal clusters in glass / E. Valentin, H. Bernas, C. Ricolleau, F. Creuzet // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86, № 1. P. 99 102.
- 65. Athermal crystallization induced by electronic excitations in ion-irradiated silicon carbide / A. Benyagoub, A. Audren, L. Thomé, F. Garrido // Appl. Phys. Lett. 2006.
 V. 89, № 24. P. 241914.
- 66. MeV heavy ion induced recrystallization of buried silicon nitride layer: Role of energy loss processes / T. Som, O.P. Sinha, J. Ghatak, B. Satpati, D. Kanjilal // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101. – P. 034912.

- 67. Formation of Si nanocrystals by heavy ion irradiation of amorphous SiO films / D.
 Rodichev, Ph. Lavallard, E. Dooryhee, A. Slaoui, J. Perriere, M. Gandais, Y. Wang / Nucl. Instrum. Meth. B. 1996. V. 107. P. 259 262.
- High-energy ion-beam-induced phase separation in SiO_x films / W.M. Arnoldbik, N. Tomozeiu, E.D. van Hattum, R.W. Lof, A.M. Vredenberg, F.H.P.M. Habraken // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 125329.
- 69. Controlled growth of silicon nanocrystallites in silicon oxide matrix using 150 MeV Ag ion irradiation / P.S. Chaudhari, T.M. Bhave, R. Pasricha, F. Singh, D. Kanjilal, S.V. Bhoraskar // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2005. – V. 239. – P. 185 – 190.
- Volkov, A.E. Nucleation of nanoclusters in thermal spikes in solids irradiated with swift heavy ions / A.E. Volkov // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2002. – V. 193. – P. 376 – 380.
- Benyagoub, A. Phase transformations in oxides induced by swift heavy ions / A. Benyagoub // Nucl. Instrum. Meth. B. 2006. V. 245. P. 225 230.
- 72. The effect of Si, F implantation on the formation and light emitting properties of porous silicon / L. Wang, C. Lin, P. Liu, Z. Zhou, S. Zou // MRS Symp. Proc. 1993. V. 316, P. 445.
- 73. Bao, X.-M. Control of porous silicon luminescent pattern formation by ion implantation / X.-M. Bao, H.-Q. Yang // Appl .Phys. Lett. – 1993. – V. 63, № 16. – P. 2246 – 2247.
- 74. Bao, X.-M. Influence of ion irradiation damage on properties of porous silicon / X.-M. Bao, H.-Q. Yang, F. Yan // J. Appl. Phys. 1996. V. 79, №3. P. 1320 1323.
- 75. Tanaka, S. Photoluminescence decay dynamics of ion-irradiated porous silicon: Evidence for the absence of carrier migration / S. Tanaka, H. Koyama, N. Koshida // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 73, 3 16. – P. 2334 – 2336.
- 76. Furuta, H. Degradation of photoluminescence and electron paramagnetic defects in naturally oxidized or oxygen-implanted porous silicon with electron spin resonance imaging / H. Furuta, C. Yamanaka, M. Ikeya // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – V. 37, Part 1, № 12A. – P. 6446 – 6450.

- 77. High energy heavy ion induced changes in the photoluminescence and chemical composition of porous silicon / B.R. Mehta, M.K. Sahay, L.K. Malhotra, D.K. Avasthi, R.K. Soni // Thin Sol. Films. 1996. V. 289, № 1-2. P. 95 98.
- 78. Observation of a nanocrystalline-to-amorphous phase transition in luminescent porous silicon / R.R. Kunz, P.M. Nitishin, H.R. Clark, M. Rothschild, B. Ahem // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67, № 12. P. 1766 1768.
- Влияние γ облучения на свойства пористого кремния / Е.В. Астрова, Р.Ф. Витман, В.В. Емцев, А.А. Лебедев, Д.С. Полоскин, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь // Физика и техника полупроводников. 1996. Т. 30, Вып. 3. С. 507 515.
- Влияние α облучения на фотолюминесценцию пористого кремния / А.А. Лебедев, А.М. Иванов, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь // Физика и техника полупроводников. 1996. Т. 30, В. 1. С. 188 190.
- 81. Electron beam irradiation of n-type porous silicon obtained by photoelectrochemical etching / J.-L. Maurice, A. Riviere, A. Alapini, C. Levy-Clement // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66, № 13. P. 1665 -1667.
- 82. Huang, Y.M. Positron irradiation: A technique for modifying the photoluminescent structures of porous silicon / Y.M. Huang // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71, № 26. P. 3850 3852.
- 83. Gamma-rays irradiation: An effective method for improving light emission stability of porous silicon / J.S. Fu, J.C. Mao, E. Wu, Y.Q. Jia, B.R. Zhang, L.Z. Zhang, G.G. Qin, G.S. Wui, Y.H. Zhang // Appl. Phys. Lett. 1993. – V. 63, № 13. – P. 1830 1832.
- 84. Radiation induced recrystallisation and enhancement in photoluminescence from porous silicon / T.M. Bhave, S.V. Bhoraskar, P. Singh, V.N. Bhoraskar // Nucl. Instr. and Meth. B. 1997. V. 132, Is. 3. P. 409 417.
- 85. Радиационная стойкость пористого кремния / В.В. Ушаков, В.А. Дравин, Н.Н. Мельник, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимашенко // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31, Вып. 9. С. 1126 1129.
- 86. Lannoo, M. Theory of radiative and nonradiative transitions for semiconductor nanocrystals / M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan // J. Luminescence 1996. V. 70. –

P. 170 – 184.

- 87. First-principles study of n- and p-doped silicon nanoclusters / G. Cantele, E. Degoli,
 E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, G. Iadonisi, S. Ossicini // Phys. Rev. B. 2005. V. 72.
 P. 113303.
- Balpian, G.M. Self-purification in semiconductor nanocrystals / G.M. Dalpian, J.R. Chelikowsky // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 96. – P. 226802.
- Preparation and Raman study of B-doped Si microcrystal / Y. Kanzawa, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto // Mater. Sci. Engin. 1996. V. A217/218. P. 155 158.
- 90. Photoluminescence from Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films: Improvement of photoluminescence efficiency / P.M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75, № 2. P. 184 186.
- 91. The peculiarities of electronic structure of Si nanocrystals formed in SiO₂ and Al₂O₃ matrix with and without P doping / A. Kovalev, D. Wainstein, D. Tetelbaum, A. Mikhailov // Surf. Interface Anal. -2006. V. 38. P. 433 436.
- 92. Below bulk-band-gap photoluminescence at room temperature from heavily P- and B-doped Si nanocrystals / M. Fujii, K. Toshikiyo, Y. Takase, Y. Yamaguchi, S. Hayashi // J. Appl. Phys. 2003. V. 94, № 3. P. 1990 1995.
- 93. Control of photoluminescence properties of Si nanocrystals by simultaneously doping n- and p-type impurities / M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya, S. Hayashi // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85, № 7. P. 1158 1160.
- 94. Photoluminescence from impurity codoped and compensated Si nanocrystals / M.
 Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya, S. Hayashi // Appl. Phys. Lett. 2005.
 V. 87. P. 211919.
- 95. Рентгеновская и инфракрасная спектроскопия слоев, полученных совместным распылением разнесенных в пространстве источников SiO₂ и Si / C.H. Шамин, В.Р. Галахов, В.И. Аксенова, А.Н. Карпов, Н.Л. Шварц, З.Ш. Яновицкая, В.А. Володин, И.В. Антонова, Т.Б. Ежевская, J. Jedrzejewski, E. Savir, I. Balberg // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44, Вып. 4. С. 550 555.
- 96. Radiative versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by

time-resolved photoluminescence spectroscopy / M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, A. Sa'ar // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69, № 8. – P. 155311.

- 97. Разработка низкотемпературных плазмохимических процессов и серии плазменных установок для микро- и нанотехнологий / С.Н. Аверкин, К.А. Валиев, А.В. Мяконьких А.А. Орликовский, К.В. Руденко, А.А. Рылов, Я.Н. Суханов, И.А. Тюрин, А.В. Фадеев, А.Е. Юрков // Труды ФТИАН «Квантовые компьютеры, микро- и наноэлектроника». – 2005. – Т. 18. – С. 121 – 137.
- 98. Формирование и свойства нанопериодических многослойных структур Si/SiO₂, полученных в плазмохимическом реакторе индукционного типа / Г.Н. Камаев, М.Д. Ефремов, А.Х. Антоненко, В.А. Володин, С.А. Аржанникова, Д.В. Марин, А.А. Гисматулин // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2011. Т. 6, В. 4. С. 107 114.
- 99. Фельдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фельдман, Д. Майер. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 344 с.
- 100. Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiO_x films / F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, F. Priolo // J. Appl. Phys. 2004. V. 95, Is. 7. P. 3723 3732.
- 101. Structure and diffusion of excess Si atoms in SiO₂ / D. Yu, G.S. Hwang, T.A. Kirichenko, S.K. Banerjee // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 205204.
- 102. Действие мощных нано- и фемтосекундных лазерных импульсов на кремниевые наноструктуры / Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, В.А. Володин, Д.В. Марин, М. Deutschmann // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, Вып. 2. – С. 181 – 186.
- 103. Formation of light-emitting Si nanostructures in SiO₂ by pulsed anneals / G.A. Kachurin, S.G. Cherkova, D.V. Marin, R.A. Yankov, M. Deutschmann // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 355305.
- 104. De Unamuno, S. A thermal description of the melting of c- and a- silicon under pulsed excimer lasers / S. De Unamuno, E. Forgarassy // Appl. Surf. Science. 1989.
 Vol. 36. P. 1 11.

- 105. Действие облучения и последующего отжига на нанокристаллы Si, сформированные в слоях SiO₂ / Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, М.-О. Ruault, А.К. Гутаковский, К.С. Журавлев, О. Kaitasov, Н. Bernas // ФТП. – 2000. – Т. 34. Вып. 8. – С. 1004 – 1009.
- 106. Влияние интенсивности торможения ионов на дефектообразование при имплантации в нанокристаллы кремния / Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, Д.В. Марин, А.К. Гутаковский, А.Г. Черков, В.А. Володин // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, Вып. 9 – С. 1145 – 1149.
- 107. Defect production and annealing in ion-irradiated Si nanocrystals / D. Pacifici,
 E.C. Moreira, G. Franzo, V. Martorino, F. Priolo, F. Iacona // Phys. Rev. B. 2002. –
 V. 65. P. 144109.
- 108. Near-infrared femtosecond laser-induced crystallization of amorphous silicon / J.-M. Shieh, Z.-H. Chen, B.-T. Dai, Y.-C. Wang, A. Zaitsev, C.-L. Pan // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85, № 7. P. 1232 1234.
- 109. Effect of different preparation conditions on light emission from silicon implanted SiO₂ layers / G. Ghislotti, B. Nielsen, P. Asoka-Kumar, K.G. Lynn, A. Gambhir, L.F. Di Mauro, C.E. Bottani // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79, № 11. – P. 8660 – 8663.
- 110. Effects of hydrogen in the annealing environment on photoluminescence from Si nanoparticles in SiO₂ / S.P. Withrow, C.W. White, A. Meldrum, J.D. Budai, D.M. Hembree Jr., J.C. Barbour // J. Appl. Phys. 1999. V. 86, № 1. P. 396 401.
- 111. Enhanced green to red photoluminescence in thermally annealed of amorphous-Si:H/SiO₂ multilayers / Zh. Ma, P. Han, X. Huang, Y. Sui, S. Chen, B. Qian, W. Li, J. Xu, L. Xu, K. Chen, D. Feng // Thin Solid Films . 2006. V. 515, Is. 4. P. 2322 2325.
- 112. Salh, R. Mechanism of radiation-induced defects in SiO₂: The role of hydrogen / R. Salh, H.-J. Fitting // Phys. Stat. Sol. C. -2007. V. 4, No 3. P. 901-904.
- 113. Тысченко, И.Е. Природа оранжевой (2 эВ) фотолюминесценции в пленках SiO₂, имплантированных большими дозами ионов Si⁺ / И.Е. Тысченко // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, Вып. 9. – С. 1212 – 1216.
- 114. Формирование кремниевых нанокристаллов в слоях SiO₂ 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 // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, Вып. 5. – С. 582 – 586.
- 115. Рэди, Дж. Действие мощного лазерного излученияю/ Дж. Рэди. М.: Мир, 1974. 468 с.
- 116. Тауц, Я. Оптические свойства полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра / Я. Тауц. – М.: Мир, 1967. – 75 с.
- 117. Gulseren, O. Premelting of thin wires / O. Gulseren, F. Ercolessi, E. Tossati // Phys. Rev. B. 1995. V. 51, № 11. P. 7377 7380.
- 118. Nesbit, L.A. Annealing characteristics of Si-rich SiO₂ films / L.A. Nesbit // App.
 Phys. Lett. 1984. V. 46, Is. 1. P. 38 40.
- 119. Self-diffusion of Si in thermally grown SiO₂ under equilibrium conditions / T. Takahashi, S. Fukatsu, K.M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Shiraishi // J. Appl. Phys. 2003. V. 93, № 6. P. 3674 3676.
- 120. Zhang, R.Q. Silicon monoxide clusters: The favorable precursors for forming silicon nanostructures / R.Q. Zhang, M.W. Zhao, S.T. Lee // Phys. Rev. Lett. – 2004. V. 93, № 9. – P. 095503.
- 121. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂ / B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcıa, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie // J. Appl. Phys. 2002. V. 91, № 2. P. 798 807.
- 122. Observation of Si cluster formation in SiO₂ films through annealing process using x-ray photoelectron spectroscopy and infrared techniques / K. Furukawa, Y. Liu, H. Nakashima, D. Gao, K. Uchino, K. Muraoka, H. Tsuzuki // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72, № 6. P. 725 727.
- 123. Silicon monoxide role in silicon nanocluster formation during Si-rich oxide layer annealing Monte Carlo simulation / E.A. Mikhantiev, I.G. Neizvestny, S.V.

Usenkov, N.L. Shwartz // Comput. Mat. Science. - 2014. - V. 90. - P. 99 - 105.

- 124. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators / M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier // Nucl. Instr. and Meth. B. – 2000. – V. 166 – 167. – P. 903 – 912.
- 125. Structure of latent tracks created by swift heavy-ion bombardment of amorphous SiO₂ / K. Awazu, S. Ishii, K. Shima, S. Roorda, J.L. Brebner // Phys. Rev. B. 2000. V. 62, № 6. P. 3689 3698.
- 126. Ion tracks in silica for engineering the embedded nanoparticles / D.K. Avasthi, Y.K. Mishra, F. Singh, J.P. Stoquert // Nucl. Instr. Meth. B. – 2010. – V. 268. – P. 3027 – 3032.
- 127. Damage kinetics in MeV gold ion Irradiated crystalline quartz / S.M.M. Ramos,
 C. Clerc, B. Canut, J. Chaumont, M. Toulemonde, H. Bernas // Nucl. Instr. Meth. B. –
 2000. V. 166-167. P. 31 39.
- 128. MeV gold irradiation induced damage in α-quartz: Competition between nuclear and electronic stopping / M. Toulemonde, S.M.M. Ramos, H. Bernas, C. Clerc, B. Canut, J. Chaumont, C. Trautmann // Nucl. Instr. Meth. B. – 2001. – V. 178. – P. 331 – 336.
- 129. Swift heavy ion induced growth of nanocrystalline silicon in silicon oxide / P.S. Chaudhari, T.M. Bhave, D. Kanjilal, S.V. Bhoraskar // J. Appl. Phys. 2003. V. 93, № 6. P. 3486 3489.
- 130. Упорядоченные массивы нанокристаллов кремния в SiO₂: структурные, оптические, электронные свойства / И.В. Антонова, В.А. Скуратов, Ј. Jedrzejewski, I. Balberg // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44, Вып. 4. С. 501-506.
- 131. The modification of Si nanocrystallites embedded in a dielectric matrix by high energy ion irradiation / I.V. Antonova, M.B. Gulyaev, A.G. Cherkov, V.A. Volodin, D.V. Marin, V.A. Skuratov, J. Jedrzejewski, I. Balberg // Nanotechnology. – 2009. – V. 20. – P. 095205.
- 132. Формирование светоизлучающих наноструктур в слоях стехиометрического

- 133. Light-emitting Si nanostructures formed by swift heavy ions in stoichiometric SiO₂ layers / G.A. Kachurin, S.G. Cherkova, D.V. Marin, V.G. Kesler, V.A. Volodin, V.A. Skuratov // Nucl. Instr. Meth. B. 2012. V. 282. P. 68 72.
- 134. Phase separation of thin SiO layers in amorphous SiO/SiO₂ superlattices during annealing / L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias // J. Phys.: Condens. Matter. - 2003. - V. 15. - P. S2887 - S2895.
- 135. Batra, Y. Formation of controlled semiconductor nanostructures by dense electronic excitation / Y. Batra, T. Mohanty, D. Kanjilal // Nucl. Instr. Meth. B. – 2008. – V. 266. – P. 3107 – 3111.
- 136. Infrared spectroscopy study of Si-SiO₂ structures irradiated with high-energy electrons / I.P. Lisovskyy, V.G. Litovchenko, D.O. Mazunov, S. Kaschievab, J. Koprinarova, S.N. Dmitriev // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2005. V.7, № 1. P. 325-328.
- 137. Light emission from Si nanoclusters formed at low temperatures / X.D. Pi, O.H.Y.
 Zalloum, T. Roschuk, J. Wojcik, A.P. Knights, P. Mascher, P.J. Simpson // Appl.
 Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 103111.
- 138. Светоизлучающие наноструктуры Si, формирующиеся в SiO₂ при облучении быстрыми тяжелыми ионами / Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, В.А. Скуратов, Д.В. Марин, А.Г. Черков // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, Вып. 4. – С. 544 – 549.
- 139. Light-emitting Si nanostructures formed in silica layers by irradiation with swift heavy ions / G.A. Kachurin, S.G. Cherkova, D.V. Marin, A.G. Cherkov, V.A. Skuratov // Appl. Phys. A. – 2010. – V. 98. – P. 873 – 877.
- 140. Gibbons, J.F. Defects in semiconductors / J.F. Gibbons // Proc. IEEE. 1972. V.
 60, № 9. P. 1062 1073.
- 141. Structural and electrical damage induced by high-energy heavy ions in SiO₂/Si

structures / M.C. Busch, A. Slaoui, P. Siffert, E. Dootyhee, M. Toulemonde // J. Appl. Phys. – 1992. – V. 71, № 6. – P. 2596 – 2601.

- 142. Fine structure in swift heavy ion tracks in amorphous SiO₂ / P. Kluth, C.S. Schnohr, O.H. Pakarinen, F. Djurabekova, D.J. Sprouster, R. Giulian, M.C. Ridgway, A.P. Byrne, C. Trautmann, D.J. Cookson, K. Nordlund, M. Toulemonde // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 175503.
- 143. Влияние состава слоев SiO_x на формирование в них светоизлучающих наноструктур Si под действием быстрых тяжелых ионов / Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, Д.В. Марин, В.Г. Кеслер, В.А. Скуратов, А.Г. Черков // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, Вып. 3. – С. 419 – 424.
- 144. Фазовое расслоение как основа формирования светоизлучающих нанокластеров кремния в пленках SiOx при облучении быстрыми тяжелыми ионами / С.Г. Черкова, Г.А. Качурин, В.А. Володин, А.Г. Черков, Д.В. Марин, В.А. Скуратов // Автометрия. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 93 – 100.
- 145. Cheylan, S. The effect of ion-irradiation and annealing on the luminescence of Si nanocrystals in SiO₂ / S. Cheylan, N. Langford, R.G. Elliman // Nucl. Instr. Meth. B. – 2000. – V. 166 – 167. – P. 851 – 856.
- 146. Two types of hot luminescence in Si/SiO₂ superlattices / A.V. Zayats, Yu.A. Repeyev, D.N. Nikogosyan, E.A. Vinogradov // Phys. Lett. A. 1991. V. 155, Is. 1. P. 65 68.
- 147. Lockwood, D.J. Quantum confined luminescence in Si/SiO₂ superlattices / D.J. Lockwood, Z.H. Lu, J.-M. Baribeau // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76, № 3. P. 539 541.
- 148. Photoluminescence in amorphous Si/SiO₂ superlattices fabricated by magnetron sputtering / B.T. Sullivan, D.J. Lockwood, H.J. Labbe, Z.-H. Lu // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69, № 21. P. 3149 3151.
- 149. Kanemitsu, Y. Size effects on the luminescence spectrum in amorphous SiO/SiO₂ multilayer structures / Y. Kanemitsu, T. Kushida // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77, № 22. P. 3550 3552.

- 150. Nanocrystalline-silicon superlattice produced by controlled recrystallization / L. Tsybeskov, K.D. Hirschman, S.P. Duttagupta M. Zacharias, P.M. Fauchet, J.P. McCaffrey, D.J. Lockwood // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72, № 1. P. 43 45.
- 151. Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/SiO₂ superlattices / V. Vinciguerra, G. Franz.o, F. Priolo, F. Iacona, C. Spinella // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87, № 11. – P. 8165 – 8173.
- 152. Lu, Z.H. Visible light emitting Si/SiO₂ superlattices / Z.H. Lu, D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau // Sol. St. Electron. 1996. V. 40, Is. 1 8. P. 197 201.
- 153. Substrate-dependent crystallization and enhancement of visible photoluminescence in thermal annealing of Si/SiO₂ superlattices / L. Khriachtchev, O. Kilpela, S. Karirinne, J. Keranen, T. Lepisto // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78, № 3. P. 323 325.
- 154. Photopoulos, P. Photoluminescence from SiO₂/Si/SiO₂ structures / P. Photopoulos,
 A.G. Nassiopoulou // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 14. P. 3641 3650.
- 155. Effect of swift heavy ions on the photoluminescence properties of Si/SiO₂ multilayers / F. Gourbilleau, C. Ternon, X. Portier, P. Marie, M. Levalois, R. Rizk, C. Dufour // Phys. E. 2003. V. 16. P. 434 438.
- 156. Действие быстрых тяжелых ионов на многослойные гетероструктуры Si/SiO₂ / Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, Д.В. Марин, В.А. Володин, А.Г. Черков, А.Х. Антоненко, Г.Н. Камаев, В.А. Скуратов // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, Вып. 3. – С. 334 – 339.
- 157. Light-emitting Si nanostructures formed by swift heavy ions in *a*-Si:H/SiO₂ multilayer heterostructures / S.G. Cherkova, V.A. Volodin, A.G. Cherkov, A.Kh. Antonenko, G.N. Kamaev, V.A. Skuratov // Mater. Res. Express. 2017. Vol. 4, № 8. P. 085001.
- 158. Ion beam mixing of ZnO/SiO₂ and Sb/Ni/Si interfaces under swift heavy ion irradiation / S. Kraft, B. Schattat, W. Bolse, S. Klaumunzer, F. Harbsmeier, A. Kulinska, A. Loffl // J. Appl. Phys. 2002. V. 91, № 3. P. 1129 1134.
- 159. Devine, R.A.B. Macroscopic and microscopic effects of radiation in amorphous

SiO₂ / R.A.B. Devine // Nucl. Instr. Meth. B. – 1994. – V. 91. – P. 378 – 390.

- 160. Volodin, V.A. Quantitative analysis of hydrogen in amorphous silicon using Raman scattering spectroscopy / V.A. Volodin, D.I. Koshelev // J. Raman Spectroscopy. – 2013. – V. 44. P. 1760 – 1764.
- 161. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution / A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph. Balcou, E. Förster, J.P. Geindre, P. Audebert, J.C. Gauthier, D. Hulin // Nature Lett. 2001. V. 410. P. 65 68.
- 162. Anisotropic plastic deformation by viscous flow in ion tracks / T. van Dillen, A. Polman, P. R. Onck, E. van der Giessen // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 024103.
- 163. Ion beam-induced anisotropic plastic deformation of silicon microstructures / T. van Dillen, M.J. A. de Dood, J.J. Penninkhof, A. Polman, S. Roorda, A.M. Vredenberg // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 3591 3593.
- 164. Excimer laser and rapid thermal annealing stimulation of solid-phase nucleation and crystallization in amorphous silicon films on glass substrates / M.D. Efremov, V.V. Bolotov, V.A. Volodin, L.I. Fedina, E.A. Lipatnikov // J. Phys.: Condens. Matter. - 1996. - V. 8. - P. 273 - 286.
- 165. Displacement-threshold energies in Si calculated by molecular dynamics / L.A.
 Miller, D.K. Brice, A.K. Prinja, S.T. Picraux // Phys. Rev. B. 1994-II. V. 49, №3. –
 P. 16953 16964.
- 166. Clusters of Interstitial Atoms in Silicon and Germanium. A. Aseev, L. Fedina, D. Hoehl, H. Barsch. Berlin: Academy Verlag, 1994. 152 c.
- 167. Федина, Л.И. О рекомбинации и взаимодействии точечных дефектов с поверхностью при кластеризации точечных дефектов в Si / Л.И. Федина // Физика и техника полупроводников. – Т. 35, Вып. 9. – С. 1120 – 1127.
- 168. Velocity of propagation in the shock-crystallization of sputtered amorphous germanium / A. Mineo, A. Matsuda, T. Kurosu, M. Kikuchi // Sol. St. Commun. – 1973. – V. 13, № 3. – P. 329 – 331.
- 169. Explosive crystallization in silicon / H.-D. Geiler, E. Glaser, G. Götz, M. Wagner

// J. Appl. Phys. – 1986. – V. 59. – P. 3091 – 3099.

- 170. Spinella, C. Crystal grain nucleation in amorphous silicon / C. Spinella, S. Lombardo, F. Priolo // Appl. Phys. Rev. 1998. V. 84, № 10. P. 5383 5414.
- 171. Bok, J. Effect of electron-hole pairs on the melting of silicon / J. Bok // Phys. Lett.
 1981. V. 84A, № 8. P. 448 450.
- 172. Динс, Дж. Радиационные эффекты в твердых телах / Дж. Динс, Дж. Винйард.
 М.: Издательство иностранной литературы, 1960. 244 с.
- 173. Ion-induced crystallization and amorphization at crystal/amorphous interface of silicon / Zh.-L. Wang, N. Itoh, N. Matsunami, Q.T. Zhao // Nucl. Instrum. Meth. B. – 1995. – V. 100. – P. 493 – 501.
- 174. Light particle irradiation effects in Si nanocrystals / G.A. Kachurin, M.-O. Ruault, A.K. Gutakovskii, O. Kaitasov, S.G. Yanovskaya, K.S. Zhuravlev, H. Bernas // Nucl. Instr. and Meth. B. 1999. V. 147. P. 356 360.
- 175. Crystallization of Ge nanoclusters in SiO₂ cause by electron irradiation in TEM / M. Klimenkov, W. Matz, S.A. Nepijko, M. Lehmann // Nucl. Instrum. Meth. B. 2001. V. 179. P. 209 214.
- 176. Романов, С.И. О взаимодействии точечных дефектов с границей раздела SiO₂-Si / С.И. Романов, Л.С. Смирнов // Физика и техника полупроводников. – 1976. – Т. 10, Вып. 5. – С. 876 – 880.
- 177. Atwater, H.A. Grain boundary mediated amorphization in silicon during ion irradiation / H.A. Atwater, W.L. Brown // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56, № 1. P. 30 32.
- 178. Matthews, M.D.. The dynamic observation of the formation of defects in silicon under electron and proton irradiation / M.D. Matthews, S.J. Ashby // Phil. Mag. – 1973. – V. 37, №6. – P. 1313 – 1322.
- 179. Amorphization processes in electron- and/or ion-irradiated silicon / D.N. Seidman,
 R.S. Averbacj, P.R. Okamoto, A.C. Baily // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58, №9. P.
 900 903.
- 180. Вавилов, В.С. Действие излучений на полупроводники / В.С. Вавилов, Н.П.

Кекелидзе, Л.С. Смирнов. – М.: Наука, 1988. – 192 с.

- 181. Blue-, green-, and red-light emission from Si⁺-implanted thermal SiO₂ films on crystalline silicon / L.-S. Liao, X.-M. Bao, N.-S. Li, X.-Q. Zhang, N.-B. Min // J. Luminesc. – 1996. – V. 68. – P. 199 – 204.
- 182. Коротковолновая фотолюминесценция слоев SiO₂, имплантированных большими дозами ионов Si⁺, Ge⁺ и Ar⁺ / Г.А. Качурин, Л. Реболе, В. Скорупа, Р.А. Янков, И.Е. Тысченко, Х. Фреб, Т. Беме, К. Лео // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32, Вып. 4. С. 439 444.
- 183. Control of photoluminescence from porous silicon / J.C. Barbour, D. Dimos, T.R. Guilinger, M.J. Kelly // Nanotechnology. 1992. V. 3. P. 202 204.
- 184. The effects of ion irradiation on porous silicon photoluminescence / L.G. Jacobsohn, B.L. Bennett, D.W. Cooke, R.E. Muenchausen, M. Nastasi // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 033528.
- 185. Wang, Y.Q. Stacking faults in Si nanocrystals / Y.Q. Wang, R. Smirani, G.G. Ross
 // Appl. Phy. Lett. 2005. V. 86. P. 221920.
- 186. Pelaz, L. Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon / L. Pelaz, L.A. Marqués, J. Barbolla // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 96, №11. – P. 5947 – 5976.
- 187. Stability of defects in crystalline silicon and their role in amorphization / L.A. Marques, L. Pelaz, J. Hernandez, J. Barbolla // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 045214.
- 188. Intrinsic point defects in crystalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes / M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T.Diaz de la Rubbia // Phys. Rev. B. 1997. V. 55, № 21. P. 14279 14289.
- 189. Motooka, T. Model for amorphization processes in ion-implanted Si / T. Motooka
 // Phys. Rev. B. 1994. V. 49, 3 23. P. 16367 16372.
- 190. Stock, D.M. Role of the bond defect for structural transformations between crystalline and amorphous silicon: A molecular-dynamics study / D.M. Stock, B.

Weber, K. Gartner // Phys. Rev. B. - 2000. - V. 61, № 12. - P. 8150 - 8154.

- 191. Reordering of amorphous layers of Si implanted with ³¹P, ⁷⁵As, and ¹¹B ions / L. Csepregi, E.F. Kennedy, T.J. Gallaher, J.W. Mayer, T.W. Sigmon // J. Appl. Phys. 1977. V. 48, Is. 10. P. 4234 4240.
- 192. Kim, H.-J. The effects of dopants on surface-energy-driven secjindary grain growth in silicon films / H.-J. Kim, C.V. Thompson // J. Appl. Phys. 1990. V. 67, № 2. P. 757 767.
- 193. The enhancement of luminescence in ion implanted Si quantum dots in SiO₂ matrix by means of dose alignment and doping / D.I. Tetelbaum, O.N.Gorshkov, S.A.Trushin, D.G. Revin, D.M. Gaponova, W. Eckstein // Nanotechnology. 2000. V. 11, № 4. P. 295 297.
- 194. The infuence of phosphorus and hydrogen ion implantation on the photoluminescence of SiO₂ with Si nanoinclusions / D.I. Tetelbaum, S.A. Trushin, V.A. Burdov, A.I. Golovanov, D.G. Revin, D.M. Gaponova // Nucl. Instr. Meth. B. 2001. V. 174. P. 123 129.
- 195. Влияние имплантации ионов Р на фотолюминесценцию нанокристаллов Si в слоях SiO₂ / Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов // ФТП. 2003. Т. 37, Вып. 6. С. 738 742.
- 196. Implantation of P ions in SiO₂ layers with embedded Si nanocrystals / G.A. Kachurin, S.G. Cherkova, V.A. Volodin, V.G. Kesler, A.K. Gutakovsky, A.G. Cherkov, A.V. Bublikov, D.I. Tetelbaum // Nucl. Instr. Meth. B. 2004. V. 222. P. 497 504.
- 197. Влияние имплантации ионов бора и последующих отжигов на свойства нанокристаллов Si / Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, В.А. Володин, Д.М. Марин, Д.И. Тетельбаум, Н. Becker // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, Вып. 1. – С. 75 – 81.
- 198. Tsu, R. Phenomena in silicon nanostructure devices / R. Tsu // Appl.Phys. A. 2000. V. 71, Is. 4. P. 391 402.
- 199. Tsu, R. Doping of a quantum dot / R. Tsu, D. Babic // Appl. Phys. Lett. 1994. -

V. 64, Is. 14. – P. 1806 – 1808.

- 200. Эллипсометрические исследования отжига слоев SiO₂ при формировании в них светоизлучающих нанокристаллов Si / T. Хасанов, А.С. Мардежов, С.Г. Яновская, Г.А. Качурин, О. Kaitasov // Оптика и спектроскопия. – 2001. – Т. 90, № 6. – С. 924 – 927.
- 201. Dielectric functions of Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix / T.P. Chen, Y. Liu, M.S. Tse, O.K. Tan, P.F. Ho, K.Y. Liu, D. Gui, A.L.K. Tan // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 153301.
- 202. Defect and structure analysis of n⁺-, p⁺- and p-type porous silicon by the electron paramagnetic resonance technique / H.J. von Bardeleben, C. Ortega, A. Grosman, V. Morazzani, J. Siejka, D. Stievenard // J. Luminescence. 1993. V. 57. P. 301 313.
- 203. Quantum confinement effects in absorption and emission of freestanding porous silicon / G. Mauckner, W. Rebitzer, K. Thonke, R. Sauer // Solid St. Commun. 1994.
 V. 91, Is. 9. P. 717 720.
- 204. Defect-induced luminescence quenching vs. charge carrier generation of phosphorus incorporated in silicon nanocrystals as function of size / D. Hiller, J. Lopez-Vidrier, S. Gutsch, M. Zacharias, K. Nomoto, D. Konig // Sci. Reports. 2017. V. 7. P. 863.
- 205. Boron-incorporating silicon nanocrystals embedded in SiO₂: Absence of free carriers vs. B-induced defects / D. Hiller, J. Lopez-Vidrier, S. Gutsch, M. Zacharias, M. Wahl, W. Bock, A. Brodyanski, M. Kopnarski, K. Nomoto, J. Valenta, D. Konig // Sci. Reports. 2017. V. 7. P. 8337.