

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального  
образования  
«Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»

Демидова Н.Е.

**ТРАНСПОРТ ТОКА, ЭПР И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В  
ПОРИСТОМ КРЕМНИИ**

специальность "физика полупроводников"  
01.04.10

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико -  
математических наук,  
доцент Карзанов В.В.

Нижегород – 2010

Содержание	стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ЭПР И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ Si-SiO <sub>2</sub> И МЕХАНИЗМЫ НЕЛИНЕЙНОГО ТРАНСПОРТА ТОКА В ДИЭЛЕКТРИКАХ И НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР).....	13
1.1. Введение.....	13
1.2. ЭПР и люминесценция в наноразмерных гетероструктурах Si-SiO <sub>2</sub> .....	15
1.2.1. Наиболее значимые парамагнитные центры.....	15
1.2.2. P <sub>b</sub> -центры.....	16
1.2.2.1 P <sub>b</sub> -центры в ориентированных гетероструктурах.....	16
1.2.2.1.1 P <sub>b</sub> -центры на плоских границах Si-SiO <sub>2</sub> .....	16
1.2.2.1.2 P <sub>b</sub> -центры в пористом кремнии.....	19
1.2.2.2. P <sub>b</sub> -центры в структурах с хаотической ориентацией нанокристаллов кремния.....	24
1.2.2.2.1. P <sub>b</sub> -центры в напылённых плёнках SiO <sub>2</sub> с избытком кремния.....	25
1.2.2.2.2. P <sub>b</sub> -центры в SiO <sub>2</sub> , облученном ионами кремния.....	29
1.2.3. EX–центры.....	33
1.2.4. E' – центры.....	36
1.2.5. Заключительное обсуждение.....	38
1.3. Литературные сведения о механизмах нелинейного транспорта тока в диэлектриках и некристаллических веществах. Три вида нелинейностей.....	43
1.4. Литературные сведения о транспорте тока в ПК.....	53
Глава 2. ТЕХНОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО НА СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ.....	54
2.1. Введение.....	54
2.2. Технология.....	55
2.2.1 Изготовление структур с пористым слоем кремния.....	55
2.2.2. Нанесение металлических контактов.....	57
2.2.3. Окислительный отжиг пористого кремния.....	57
2.3. Методы исследования.....	57
2.3.1 Измерение вольтамперных характеристик.....	57

2.3.2 Измерение шумовых характеристик.....	59
2.3.3 ЭПР спектроскопия.....	61
2.3.4 Другие методы исследований.....	65
Глава 3. СТРУКТУРА, ЭПР, ПОПЕРЕЧНЫЙ ТРАНСПОРТ ТОКА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ.....	65
3.1. Введение.....	65
3.2. Структура пористого кремния.....	67
3.3. ЭПР в пористом кремнии.....	69
3.3.1. Введение.....	69
3.3.2. Влияние типа и уровня легирования на ЭПР в пористом кремнии.....	70
3.3.2.1 Методика эксперимента.....	70
3.3.2.2 Результаты эксперимента.....	71
3.3.3. Угловые зависимости ЭПР ПК на сильно легированном кремнии.....	75
3.3.4. Температурные зависимости ЭПР в ПК на сильно легированном кремнии...	76
3.4. Поперечный транспорт тока в пористом кремнии.....	80
3.4.1. Статические вольтамперные характеристики.....	80
3.4.2. Экспериментальные вольтамперные характеристики диодных структур с прослойкой ПК.....	81
3.4.2.1. Изменение вольтамперных характеристик со временем.....	81
3.4.2.2. Обсуждение данных поперечного транспорта тока на основе теории инжекционных токов в диэлектриках.....	84
3.4.2.3. Диодных структуры с прослойкой ПК со сверхквадратичным ростом тока с напряжением.....	86
3.4.2.4. Поперечный транспорт тока в тонких слоях оксида кремния.....	92
3.4.2.5. Поперечный транспорт тока в слоях нитрида кремния, полученных ионной имплантацией азота в кремний.....	93
3.4.2.6. Транспорт тока в ПК, легированном переходными элементами.....	95
3.4.3. Пики избыточных шумов в пористом кремнии.....	99
3.5. Фотолюминесценция ПК.....	104
3.5.1. Введение.....	104
3.5.2. Фотолюминесценция ПК в пограничном к видимому излучению диапазоне длин волн.....	104
3.6. Заключение.....	107

ГЛАВА 4. ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ ПОЛЕВОЙ РОСТ ПРОВОДИМОСТИ В ГРАНУЛИРОВАННЫХ СРЕДАХ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ КУЛОНОВСКОЙ БЛОКАДОЙ ТУННЕЛИРОВАНИЯ.....	109
4.1. Введение.....	109
4.2 Исходные предположения.....	111
4.3. Решение задачи для цепочки гранул в приближении однородного среднего поля.....	115
4.4. Сравнение с экспериментом.....	124
4.5. Заключение.....	128
Общее заключение.....	128
Литература.....	130
Публикации по теме диссертации.....	139

## ВВЕДЕНИЕ

Дальнейший прогресс твердотельной электроники связывается с интенсивно развиваемой в настоящее время наноэлектроникой, созданием структур с размерами активных и пассивных областей в единицы нанометров [1 – 5]. При этом не только увеличивается степень интеграции, но и особенно начинают проявляться и использоваться качественно новые физические явления, такие как квантовые размерные эффекты и кулоновская блокада туннелирования. Эти явления позволяют на порядки увеличить быстродействие электронных устройств, уменьшить энергопотребление и стоимость обработки информации в цифровых устройствах, увеличить чувствительность к малым сигналам аналоговых приборов. Появляются новые возможности и в развитии наиболее распространённой кремниевой твердотельной электроники. Все наноразмерные структуры являются гетероструктурами, в которых, в общем случае, наряду с полупроводниковыми фазами присутствуют диэлектрические и металлические фазы. В настоящее время объектом многочисленных исследований, отображённых в ряде обзоров [6 – 10], является наноразмерная гетероструктура – пористый кремний (ПК), в котором сочетаются наноразмерные области кремния и диэлектрических фаз оксида кремния и воздуха. ПК интересен как в прикладном, так и познавательном плане. Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию представлений об электрофизических свойствах ПК.

Впервые пористые слои на кремнии были получены случайно при отработке режимов анодной электрополировки кремния в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты [11]. Было установлено, что при пониженных плотностях тока на поверхности монокристаллического кремния образуются цветные слои, в которых в дальнейшем была обнаружена наноразмерная пористая структура. Вначале такие пористые слои стали применять для получения с последующим окислительным отжигом толстых диэлектрических слоёв оксида кремния в микроэлектронике. Особенно большой интерес к ПК возник в связи с обнаружением в нём видимой люминесценцией и возможным проявлением квантово-размерных эффектов, впервые отмеченных автором [12]. Квантово-размерные эффекты приводят к такой перестройке электронных состояний, которая позволяет преодолеть главный недостаток монокристаллического кремния – его непрямозонность, препятствующий созданию кремниевых излучателей света для оптоэлектронных устройств, совместимых с наиболее распространённой кремниевой технологией микроэлектроники. Наблюдалась фотолюминесценция в диапазоне от ближнего ИК излучения до голубого свечения, в районе красного

излучения была достигнута квантовая эффективность фотолюминесценции ПК до 10% [8]. Вместе с тем было установлено, что возможность управления в широких пределах пористостью слоёв и эффективными показателем преломления и диэлектрической проницаемостью позволяют создавать периодические структуры ПК для оптических избирательных фильтров и отражателей. Поэтому, уже в первых обзорных работах [6,7], наряду с данными о технологии и структуре, наибольшее внимание уделено механизмам люминесценции и оптическим свойствам диэлектрических мультислоёв с избирательными отражением и пропусканием света для планарных световодов, оптических интерференционных фильтров и фотонных кристаллов [8-10]. Важно, что и механизм электрохимического анодного травления, обеспечивающего наноразмерную пористую структуру, объясним на основе квантового конфайнмента [8], что является предпосылкой для нового направления – квантовой электрохимии травления кристаллов. Сильно развитая поверхность ПК до  $10^6 \text{ м}^2/\text{см}^2$  отрицательно сказывается на стабильности его свойств из-за высокой абсорбционной способности, но может быть использована для применения ПК в газовых сенсорах [9,10]. В последнее время были предложены новые области применения пористого кремния для создания акустических излучателей широкого диапазона, использование пористых слоёв для отделения и перенесения монокристаллических кремниевых плёнок на другие подложки и т.д. [10]. В работе [13] была приведена аргументация, согласно которой ПК представляет собой систему наноразмерных частиц кремния, вкраплённых в диэлектрический оксид кремния, было предположено, что вследствие малой ёмкости близко расположенных наночастиц кремния должна проявляться кулоновская блокада туннелирования, впервые экспериментально наблюдались признаки дискретного туннелирования на вольтамперных характеристиках диодных структур с прослойкой ПК.

Таким образом, уникальные свойства ПК обуславливают его многочисленные применения в микроэлектронике, нанoeлектронике, оптоэлектронике и даже в технологии биосовместимых материалов [10]. Вместе с тем ПК является интересным модельным объектом для развития физики токопереноса, фото- и электролюминесценции в наноразмерных гетероструктурах, физики фотонных кристаллов. Однако, хотя к началу выполнения настоящей работы изучению свойств ПК было посвящено множество исследований, многое оставалось не прояснённым, в частности:

- не было единого мнения о природе люминесцентных свойств ПК, связана ли она с излучательной электронно-дырочной рекомбинацией или с локальными центрами и химическими агрегатами Si-H, Si-O-H на границе кремния в порах;
- противоречивыми были данные об электронных состояниях в ПК, получаемых методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в частности о центрах безызлучательной рекомбинации, которые подавляют люминесценцию пористых слоёв кремния, в обзорных работах не было проведено детальное сопоставление данных ЭПР гетероструктурной границы кремний – оксид кремния, ЭПР и фотолюминесценции ПК;
- слабо было изучено влияние примесей на электрофизические свойства ПК, считалось, что мелкие в объёмном кремнии примеси элементов III и V групп периодической таблицы Менделеева практически не влияют на электропроводность ПК;
- слабо изучен транспорт тока в ПК, практически не рассматривался механизм переноса тока в пористых слоях путём дискретного туннелирования электронов или дырок или так называемая кулоновская блокада туннелирования.

В связи с выше изложенным, в настоящей работе были поставлены следующие задачи.

1. Детально проанализировать литературные экспериментальные данные с сопоставлением результатов исследований ЭПР гетероструктурной границы кремний – диоксид кремния, ЭПР и фотолюминесценции ПК и других родственных наноразмерных объектов на основе кремния для прояснения природы центров безызлучательной рекомбинации.
2. Экспериментально исследовать ЭПР в ПК, сформированном на монокристаллах кремния с различным типом и уровнем легирования мелкими в объёмном кремнии примесями элементов III и V групп Периодической таблицы Менделеева, а также переходными элементами с целью выяснить влияние таких примесей на центры безызлучательной рекомбинации и возможности расширения люминесцентных свойств ПК в актуальную для волоконной оптики область более длинноволновой ИК люминесценции.
3. Экспериментально исследовать статический и динамический поперечный транспорт тока в диодных структурах с прослойкой ПК на предмет дальнейшего прояснения вклада различных механизмов переноса тока, в частности, дискретного туннелирования в электропроводность ПК, что представляется важным при определении условий наиболее эффективной электролюминесценции структур на основе ПК и ему подобных систем.

4. Теоретически изучить проявление кулоновской блокады туннелирования в электропроводности ПК в приближении гранулированной среды. Применить результаты для анализа транспорта тока в ПК.

**Актуальность работы** обусловлена интенсивным развитием в настоящее время нанотехнологий в электронике, необходимостью дальнейшего исследования и совершенствования уникальных свойств пористого кремния как представителя наноразмерных гетероструктур, перспективами применения пористого кремния в оптоэлектронике, совместимой с наиболее распространённой кремниевой технологией. Поиск новых и усовершенствования уже известных способов формирования наноразмерных светоизлучающих структур на основе пористого кремния активно ведется как в нашей стране, так и за ее пределами. Настоящая работа вносит вклад в понимание процессов, происходящих в пористом кремнии в результате термических отжига, дальнейшее прояснение природы парамагнитных центров безызлучательной рекомбинации в зависимости от содержания примесей, в понимание процессов токопереноса в пористых слоях, которые необходимы при разработке электролюминесцентных структур на основе ПК. Такие структуры с приемлемой для практического применения квантовой эффективностью являются главной целью в ряде прикладных аспектов использования пористого кремния. Вместе с тем пористый кремний является удобным модельным объектом для изучения явления дискретного туннелирования, что важно для развития нового направления твердотельной электроники – одноэлектроники.

**Основными экспериментальными методами** исследований в данной работе являлись: электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), спектроскопия фотолюминесценции (ФЛ), высокоразрешающая электронная микроскопия, статические и динамические электрические измерения.

**В результате выполнения работы установлено:**

анализ опубликованных экспериментальные данные ЭПР, ФЛ и других методов исследования наноразмерных гетероструктур Si-SiO<sub>2</sub>, представляющих интерес для кремниевых оптоэлектроники и одноэлектроники, показал несоответствия молекулярной модели для так называемых P<sub>b</sub>-центров безызлучательной рекомбинации, природа этих центров связана с более крупномасштабными дефектами, вероятно, дислокациями в кремнии вблизи границы кремний-оксид кремния.

1. Мелкие в объёмном кремнии примеси элементов III и V групп периодической таблицы Менделеева, в согласии с известной высокой плотностью состояний на



границе Si-SiO<sub>2</sub>, влияют на ЭПР Р<sub>b</sub>-центров безызлучательной рекомбинации при достаточно высокой концентрации этих примесей свыше 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, акцепторная примесь бора подавляет ЭПР Р<sub>b</sub>-центров.

2. Поперечный транспорт тока в ПК, сформированном на сильно легированном мелкими примесями кремнии в ограниченном диапазоне сравнительно больших токов может быть объяснён на основе теории инжекционных токов в диэлектриках. Но наблюдавшиеся изломы на вольтамперных характеристиках диодных структур с прослойкой ПК и экспоненциальный рост тока с напряжением в области малых токов, не укладывается в рамки инжекционной теории и объясняется дискретным туннелированием электронов или дырок между наноразмерными частицами кремния. Термический окислительный отжиг усиливает проявление экспоненциального роста тока с напряжённостью электрического поля.
3. Шумовые характеристики диодных структур с прослойкой ПК, сформированного на кремнии как р<sup>+</sup>- так и n<sup>+</sup>-типов показывают сильно неоднородный спектр колебаний напряжения, с пиками избыточных шумов в районе частот, соответствующих одноэлектронным осцилляциям при дискретном туннелировании электронов или дырок.
4. Для получения высокого квантового выхода ФЛ ПК на красной границе видимого диапазона длин волн необходимы оптимальный уровень легирования исходного кремния мелкими акцепторами и оптимизация режима окислительной пассивации ПК, при которой механические напряжения на границе кремний-оксид кремния сводятся к минимуму.
5. Теоретически получен характерный для дискретного туннелирования экспоненциальный полевой рост тока в гранулированной среде, который позволяет объяснить экспериментальные вольтамперные характеристики диодных структур с прослойкой ПК, оксида кремния, нитрида кремния.

#### **Научная новизна работы**

1. Впервые показано, что природа Р<sub>b</sub>-центров безызлучательной рекомбинации в наноразмерных гетероструктурах Si-SiO<sub>2</sub> связана с более крупными дефектами, вероятно, дислокациями в кремнии вблизи границы кремний-оксид кремния.
2. Впервые установлено, что мелкие в объёмном кремнии примеси, в согласии с известной высокой плотностью состояний на границе Si-SiO<sub>2</sub>, влияют на ЭПР Р<sub>b</sub>-центров безызлучательной рекомбинации при достаточно высокой

концентрации этих примесей свыше  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, акцепторная примесь бора подавляет ЭПР Р<sub>b</sub>-центров.

3. Впервые экспериментально обнаружены проявления дискретного туннелирования в поперечном транспорте тока в ПК: в экспоненциальном полевом росте тока и пиках избыточных шумов диодных структур с прослойкой ПК, оксида кремния или слоёв нитрида кремния.
4. Впервые теоретически получен, характерный для дискретного туннелирования, линейный и экспоненциальный полевой рост тока в гранулированной среде, который позволяет объяснить экспериментальные вольтамперные характеристики диодных структур с прослойкой пористого кремния, оксида кремния, нитрида кремния.

### **Практическая значимость работы**

1. Установленное влияние мелких примесей на центры безызлучательной рекомбинации будет полезно учитывать при разработке светоизлучающих гетероструктур не только на основе ПК, но и на других структурах с наночастицами кремния
2. Обнаруженные проявления в ПК дискретного туннелирования необходимо учитывать при разработке электролюминесцентных приборов на основе пористых слоёв кремния и других аналогичных наноразмерных структур с близко расположенными наночастицами полупроводника в диэлектрической матрице.
3. Результаты теоретического анализа дискретного туннелирования в гранулированных средах практически полезны и уже применяются для определения параметров такой среды по данным электрополевой зависимости транспорта тока.

### **Личный вклад автора**

Основные эксперименты были спланированы автором совместно с научным руководителем доцентом В.В. Карзановым и профессором Е.С. Демидовым. Самостоятельно выполнялись: подготовка образцов, исследование ЭПР, измерение вольтамперных и шумовых характеристик, а также анализ результатов. Совместно с профессором Е.С. Демидовым выведена теория полевой зависимости тока в гранулированной среде, самостоятельно эта теория применялась для анализа эксперимента.

## **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 21-й конференции: Международная конференция «Оптика полупроводников» (Ульяновск, 2000 г., 2001 г., 2008 г.); конференции «XIX научные чтения им. Н.В.Белова» (Нижний Новгород, 14-15 декабря 2000 г.); Совещания «Нанофотоника» (Н.Новгород, 2002 г., 2003 г., 2-6 мая 2004 г.); IV Всероссийском семинаре «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Н.Новгород, 2002); Межрегиональной научной школе для аспирантов и студентов «Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение» (Саранск, 2003 г., 6-8 октября 2004 г., 5-7 октября 2005 г.); Международная конференции «Оптика, оптоэлектроника и технологии» (Ульяновск, 2003); Десятой ежегодной международной научно-технической конференции студентов и аспирантов "Радиоэлектроника, Электроника и Энергетика" (Москва, 2-3 марта 2004 г.); IX Нижегородской сессии молодых ученых, «Голубая Ока» (Н.Новгород 25-30 апреля 2004 г.); IV Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 5-7 июля 2004 г.); VII Всероссийский семинар «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Н.Новгород, 26-29 октября 2004 г.); Симпозиуме «Нанозифика и нанозлектроника» (Н.Новгород, 25-29 марта 2005 г., 10-14 марта 2008 г., 16-20 марта 2009г.); Третьей международной научной конференции «Фундаментальные проблемы физики» (г. Казань, 13-18 июня 2005 г.); IV Украинской научной конференции по физике полупроводников (Запорожье, 15-19 сентября 2009 г.)

Диссертационная работа выполнялась при поддержке следующих грантов и целевых программ:

Федеральной целевой программы "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 гг.", Учебно-научный центр "Физика и химия твердого тела" (проект № 0541), тема НИЧ ННГУ Н-231;

Гранта Минобразования РФ Конкурсного центра по исследованиям в области ядерной физики и физики пучков ионизирующих излучений, тема НИЧ ННГУ НГ-172, 1998-2000 гг. (грант № 97-12-9.2-4);

Программы Минобразования РФ "Научные исследования высшей школы в области производственных технологий", раздел "Радиационные технологии создания и исследования объектов в машиностроении и приборостроении", тема НИЧ ННГУ Н-223, 2000 г. (проект № 01.12.01.15).

Гранта INTAS № 000 0064

Программы Федерального агентства по образованию "Развитие потенциала высшей научной школы" 2005 г., пункт 3.3, проект № 4619.

Программы Рособразования, проект РНП 2.1.1 4022,

Гранта РФФИ проект р-Повольжье 08-02-97044а

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Природа  $R_b$ -центров безызлучательной рекомбинации в наноразмерных гетероструктурах Si-SiO<sub>2</sub> связана с дислокациями в кремнии вблизи границы кремний-оксид кремния.

2. Примеси элементов III и V групп периодической таблицы Менделеева влияют на ЭПР  $R_b$ -центров безызлучательной рекомбинации при их концентрации свыше  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

3. Экспериментально обнаружены проявления дискретного туннелирования в поперечном транспорте тока в ПК, оксиде и нитриде кремния, в экспоненциальном полевом росте тока и пиках избыточных шумов диодных структур с прослойками этих материалов.

4. Теоретически полученный характерный для дискретного туннелирования экспоненциальный полевой рост тока в гранулированной среде, позволивший объяснить экспериментальные ВАХ диодных структур с прослойками гранулированных сред.

# ГЛАВА 1. ЭПР И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ Si-SiO<sub>2</sub> И МЕХАНИЗМЫ НЕЛИНЕЙНОГО ТРАНСПОРТА ТОКА В ДИЭЛЕКТРИКАХ И НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

## 1.1 Введение

Интенсивным в настоящее время исследованиям наноразмерных включений кремния в диэлектрической матрице SiO<sub>2</sub> предшествовало сорокалетнее изучение с применением техники ЭПР различных дефектов в Si, SiO<sub>2</sub> и гетероструктурах Si-SiO<sub>2</sub>, возникших как в процессе изготовления этих твердотельных фаз, так и при наведении в них радиационных дефектов различными видами высокоэнергетических облучений  $\gamma$ -квантами, электронами и ионами различных элементов. Техника ЭПР, начиная с пионерских работ Уоткинса и Корбета, практически на всем протяжении развития кремниевых микроэлектроники и оптоэлектроники, применялась для идентификации и определения роли собственных и наведенных дефектов в кремний - кислородных фазах, которые фактически присутствуют в любых твердотельных устройствах на основе кремния. Применению этой техники способствует тот факт, что кремний и кислород имеют малую долю изотопов с ненулевым ядерным спином в естественной смеси (4,71% <sup>29</sup>Si и 0,037% <sup>17</sup>O), что приводит к слабому неоднородному уширению линий ЭПР и благоприятствует обнаружению малых концентраций дефектов на фоне очень слабого диамагнетизма твердотельных Si и SiO<sub>2</sub>. Узкие спектральные линии ЭПР, их угловые зависимости от направления магнитного поля и разные условия появления, позволили обнаружить и различить около 40 [14] различных парамагнитных центров – не примесных дефектов в системе Si-SiO<sub>2</sub> даже в тех случаях, когда не наблюдалась тонкая или сверхтонкая структура и g-факторы были близки к 2 и отличались в третьем или четвертом знаках. Суммирующие сведения до 1979 г. приведены в [14] и обзорах, цитированных в этой работе. В этом обзоре рассмотрены и сопоставлены с прежними наблюдениями свойств дефектов наиболее важные по степени упоминания и связи с люминесцентными свойствами парамагнитные центры в наноразмерных гетероструктурах (НГС) Si-SiO<sub>2</sub>, которые наиболее интенсивно начали исследоваться последние 15 лет.

Интерес к таким структурам возник в связи с обнаружением [7] видимой люминесценцией в пористом кремнии (ПК) и возможным проявлением квантово-размерных эффектов, впервые отмеченных автором [12] L.N.Canham. Следует отметить, ПК и подобные гетероструктуры с нанокристаллами кремния в

диэлектрической матрице  $\text{SiO}_2$  привлекательны также для изучения явления дискретного туннелирования электронов или дырок и для развития одноэлектроники [8,14,15]. По соображениям и данным токопереноса, приведённым в [8], ПК представляет собой систему наноразмерных гранул кремния, вкраплённых в диэлектрический диоксид кремния. Особенностью такой системы является совпадение кристаллографических ориентаций гранул и кремниевой подложки, на которой сформирован ПК.

В настоящее время имеются обзорные работы, посвященные исследованиям ПК в почти пяти сотнях публикаций, например [7]. Но в этих обзорах, к сожалению, почти не анализируются данные исследований с применением техники ЭПР, которые важны для раскрытия природы видимой люминесценции в ПК и в подобных структурах. Создание таких структур было стимулировано успехами в эффективности фото- и электролюминесценции ПК и попытками избежать недостатков ПК – малая механическая прочность, нестабильность характеристик, связанных с большой поверхностью, абсорбирующей влагу и загрязнения. К таким более "закрытым" структурам относятся полученные разными способами осаждения слои  $\text{SiO}_2$  с избытком кремния на кремниевой или кварцевой подложке [16 – 20] или структуры, в которых избыток кремния в пленке  $\text{SiO}_2$  достигается облучением ионами кремния с энергией 150 – 200 кэВ [21-24] (см. также ссылки в [22 – 24]). Нанокристаллы кремния, вкраплённые в диоксид кремния в этих структурах, формируются последующими термическими отжигами. В отличие от ПК кристаллографическая ориентация гранул кремния является хаотической.

Ниже будут цитироваться работы, в которых применялась ЭПР-спектроскопия или родственные методы магниторезонансной спектроскопии. Наибольшее, пропорциональное количеству публикаций, внимание уделено так называемым  $\text{P}_b$ -центрам, подавляющим ФЛ НГС около красной границы видимого спектра, которую ниже условно будем называть красной ФЛ. Приводятся данные для  $\text{E}'$ - и  $\text{EX}$ -центров, для которых тоже замечена связь с ФЛ. Обращается внимание на несоответствие принятой в литературе молекулярной модели этих центров экспериментальным данным различных исследователей. Предложена дислокационная модель  $\text{P}_b$ -центров, позволяющая устранить недостатки молекулярной модели и объяснить большую совокупность данных ЭПР, ФЛ и других методов исследований.

Почти с самого начала наших исследования ПК стало ясно, что этот материал представляет собой систему близко расположенных наночастиц кремния, вкраплённых

в диэлектрическую среду и интересен для исследования особенностей токопереноса в наноразмерных гранулированных средах и, в частности, как удобный модельный объект для изучения дискретного туннелирования электронов. Исследование этого механизма транспорта тока является одной из центральных задач настоящей работы. Поэтому во второй части обзора рассмотрены различные, описанные в литературе механизмы переноса тока в средах, подобных пористому кремнию. Наконец в третьем разделе обзора кратко представлены литературные данные о транспорте тока собственно в пористых слоях кремния.

## 1.2. ЭПР и люминесценция в наноразмерных гетероструктурах Si-SiO<sub>2</sub>

### 1.2.1. Наиболее значимые парамагнитные центры

Наиболее значимые для Si-SiO<sub>2</sub> гетероструктур и известные к 1979 г. парамагнитные центры вместе с их параметрами, модельными представлениями приведены в табл.1.2.1 из [14]. В этой таблице показаны дефектные центры, родственные так называемым по терминологии [25,26] парамагнитным P<sub>b</sub>-центрам, которые присутствуют на границе Si и SiO<sub>2</sub> и классификация которых в дальнейшем, как будет показано ниже, существенно детализирована.

Таблица 1.2.1. Параметры ЭПР радиационных дефектов в Si, SiO<sub>2</sub> и парамагнитных дефектов на границе Si-SiO<sub>2</sub> [14]. Номера ссылок в правом крайнем столбце таблицы приведены по списку литературы [14].

символ центра	g <sub>1</sub>	g <sub>2</sub>	g <sub>3</sub>	ориентация	модель	ссылка
P <sub>b</sub>	2.0012	2.0081	2.0081	g <sub>1</sub> ⊥(111) поверхность (g <sub>1</sub>    (111) ось)	Si≡Si <sub>3</sub> оборванные связи перпендикулярно поверхности (111)	...
<b>кремниевые центры</b>						
G-8	2.0005	2.0112	2.0096	g <sub>1</sub>    (111) ось	Si≡Si <sub>3</sub> вакансии в Si около	13
G-7	2.0012	2.0135	2.0150	g <sub>1</sub>    (111) ось	Si≡Si <sub>3</sub> в дивакансии	10
P-1	2.0023	2.0118	2.0106	g <sub>1</sub>    (111) ось	Si≡Si <sub>3</sub> в пентавакансии	14
G-2	2.0151	2.0028	2.0038	g <sub>1</sub>    (011) ось	Si-Si изогнутая связь над вакансией	10
B-1	2.0092	2.0026	2.0033	g <sub>1</sub>    (011) ось	Si-Si изогнутая связь вакансии с O	15
G-1	2.0087	1.9989	1.9989	g <sub>1</sub>    (100) ось	Si <sup>+</sup> Si <sup>+</sup> изогнутая связь над вакансией	16
<b>SiO<sub>2</sub> центры</b>						
E'	2.0018	2.0005	2.0003	g <sub>1</sub> ⊥O <sub>3</sub> плоскости	O <sub>3</sub> ≡ Si... <sup>+</sup> Si≡O <sub>3</sub> у O вакансии	17
HC <sub>1</sub>	2.0026	2.0090	2.0210	–	Si-O дырка на не связанном O	11

В таблице 1.2.1 в колонке «модель дефекта» горизонтальными линиями символически обозначены парные электронные связи между атомами в кремний-кремниевых или кремний-кислородных кластерах, точками обозначены не спаренные электроны, своим спином обеспечивающие парамагнитное резонансное поглощение в ЭПР. Эти модельные представления основаны на анализе условий возникновения дефектов и анизотропных парамагнитных центров.

Анизотропия отображена в таблице 1.2.1 различием компонентов g-тензора фактора спектроскопического расщепления во 2-5 колонках таблицы. В последующем к центрам в таблице 1.2.1 и подобным им добавились еще так называемые EX-центры [27-30], естественно генерируемые в термически выращенном SiO<sub>2</sub> на кристаллах Si. В работах, посвященных исследованию наноразмерных Si-SiO<sub>2</sub> гетероструктур с применением ЭПР, наиболее часто в качестве свидетеля или участника изменений в таких структурах называются P<sub>b</sub>-центры или P<sub>b</sub>-подобные центры. Поэтому в следующем разделе начнем с такого рода парамагнитных дефектов.

## 1.2.2. P<sub>b</sub>-центры

### 1.2.2.1 P<sub>b</sub>-центры в ориентированных гетероструктурах

#### 1.2.2.1.1 P<sub>b</sub>-центры на плоских границах Si-SiO<sub>2</sub>

В ранних исследованиях [25,26] окисленных образцов кремния наблюдались ЭПР центров P<sub>a</sub>, P<sub>b</sub> и P<sub>c</sub>. Спектр ЭПР P<sub>a</sub>-центров изотропен с фактором  $g=2.000$ , P<sub>c</sub>-почти изотропен,  $g=2,065$ . Позднее было установлено [14], что P<sub>a</sub>-центры связаны с донорами, или электронами проводимости в кремнии вблизи границы Si-SiO<sub>2</sub>. Возрастание их интенсивности с окислением кремния было обусловлено накоплением фосфора около этой границы в кристаллах n-типа. P<sub>c</sub>-центры принадлежат нейтральным атомам железа. В действительности присущими интерфейсным состояниям являются P<sub>b</sub>-центры, которые наиболее детально для плоской протяженной границы Si-SiO<sub>2</sub> впервые исследованы в работах [14, 31] с одновременным изучением CV-техникой интерфейсных плотностей  $D_{it}$  и  $Q_{ss}$  электронных состояний и фиксированного оксидом заряда, соответственно.

Кристаллы n- и p-типов с концентрацией фосфора или бора  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> или высокоомные  $\geq 100$  Ом·см для ЭПР измерений окислялись в сухом, влажном или содержащем HCl кислороде при температурах 800-1200°C. После окисления образцы подвергались дополнительным отжигам при 500-1200°C в форм-газе (H<sub>2</sub> 10%, N<sub>2</sub> 90%), чистых азоте или аргоне. Толщина исследованных пленок SiO<sub>2</sub> была 50-2000Å на



плоскостях (111) и (100) кристаллов. Измерения с применением ЭПР и СВ-техники проводились при комнатной температуре.

Образцы кремния, окисленные при 800-1200°C, показали спектры ЭПР с линиями шириной  $\Delta G_{pp} \sim 5$  Гс (между пиками первой производной спектра поглощения), отличающиеся от ЭПР известных наиболее близких по параметрам радиационных дефектов в Si и SiO<sub>2</sub> в таблице 1.2.1. Наиболее простой спектр наблюдался на окисленной поверхности (111) монокристаллов кремния. Наблюдалась одиночная линия, положение которой менялось при вращении образца относительно магнитного поля ЭПР-спектрометра. Параметры спектра приведены в первой строке таблицы 1. Спектр имеет цилиндрическую симметрию с осью вдоль направления <111> кристалла кремния. Наиболее близкие с такой же симметрией являются центры G8, G7 и P1 в таблице 1.2.1. На этом основании была предложена модель P<sub>b</sub>-центра, отображенная в шестой колонке этой таблицы и на рис.1.2.1.

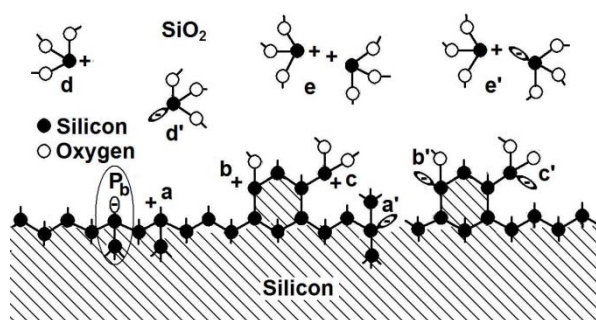


Рис.1.2.1. Структурные основные места, содержащие Si<sup>III</sup>, расположенные около Si-SiO<sub>2</sub> границы в окисленных (111) кремниевых образцах [14].

Более сложным оказался ЭПР-спектр на окисленной поверхности (100). Он состоял из нескольких линий, положение которых менялось при вращении кристаллов. Детальный анализ угловых зависимостей и разложение спектров на составляющие позволил в [31] выделить два вида P<sub>b</sub>-подобных спектра, обозначенных P<sub>b0</sub> и P<sub>b1</sub>. Были структуры Si-SiO<sub>2</sub> с разным относительным количеством P<sub>b0</sub>- и P<sub>b1</sub>-центров. Угловые зависимости составляющих g-тензоров показаны на рис.1.2.2. Соображения симметрии послужили основанием предположить модель этих центров, показанную на рис.1.2.3.

Авторами более поздней работы [32] было показано, что возникновению P<sub>b1</sub>-центров способствует после высокотемпературного окисления кремния дополнительный отжиг в вакууме. В то время как P<sub>b0</sub>-центры эффективно генерируются не только при высокотемпературном отжиге, но и при окислении при температуре 170°C в течение 145 мин. Сравнивая условия появления P<sub>b</sub>-центров на (111)

поверхности кристаллов и  $P_{b0}$ - центров на (100) поверхности, авторы [32] считают, что это практически одни и те же дефекты.

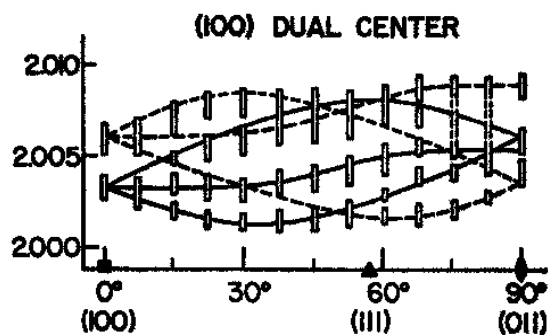


Рис.1.2.2. Угловые зависимости g-фактора  $P_b$ -центров на поверхности (100) кремния. Два центра  $P_{b0}$  и  $P_{b1}$  обозначены, соответственно, пунктирными и сплошными линиями, плоскость вращения кристаллов (011) [12].

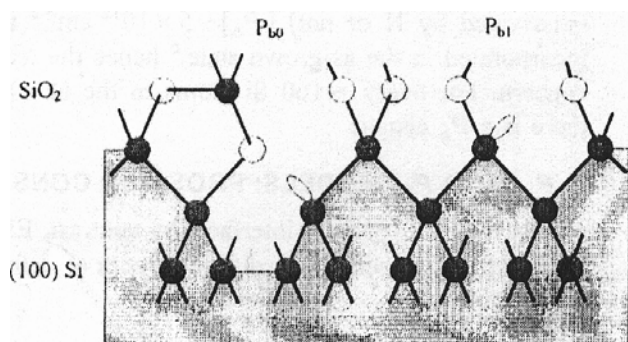


Рис.1.2.3. Предполагаемая структурная модель для  $P_{b0}$ - и  $P_{b1}$ -центров на термически окисленной границе (100) Si-SiO<sub>2</sub> [32].

Еще в [14,31] было установлено, что  $P_b$ -центры исчезают при 10 мин отжиге 500°C в атмосфере водорода, затем могут быть регенерированы отжигом при той же температуре в течение 120 мин. в атмосфере азота. Последующие исследования показали [32], что энергия пассивации водородом  $P_b$ -,  $P_{b0}$ - и  $P_{b1}$ -центров 1,51-1,57 эВ отличается лишь третьим знаком и в этом смысле они идентичны. Данные об электрической активности  $P_{b0}$ - и  $P_{b1}$ -центров противоречивы. Согласно [32,33]  $P_{b0}$ -центры электрически активны в отличие от  $P_{b1}$ -. В [14, 31] установлено, что возникновение  $P_b$ -,  $P_{b0}$ - и  $P_{b1}$ -центров сопровождается ростом заряда  $Q_{ss}$  и плотности состояний  $D_{it}$  в запрещенной зоне кремния вблизи границы Si-SiO<sub>2</sub>. Причем  $D_{it}$  имеет минимум вблизи середины запрещенной зоны, возрастает в обе стороны от этой середины, но сильнее возрастает в сторону валентной зоны. Около середины запрещенной зоны  $D_{it}$  достигает  $\sim 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ , поверхностная плотность заряда  $Q_{ss} \sim 10^{-7} \text{ Кл/см}^{-2}$ , а такая же плотность  $P_b$ -спинов  $N_{Pb} \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Рис.1.2.4 иллюстрирует приблизительно линейное возрастание  $D_{it}$  с ростом  $N_{Pb}$ .

Интересно отметить, что, согласно данным [31], число  $P_b$ -центров зависит от толщины окисла  $SiO_2$ , причем, эта зависимость немонотонна, как видно на рис.1.2.5. При уменьшении слоя  $SiO_2$   $d_{SiO_2}$  меньше  $100\text{\AA}$  граничная плотность  $P_b$ -центров уменьшается и, согласно [31], исчезают при  $d_{SiO_2} < 50\text{\AA}$ .

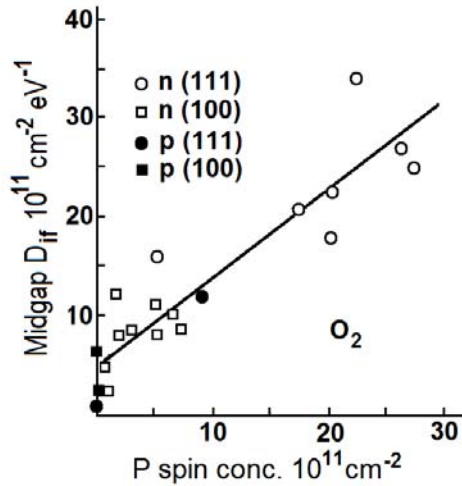


Рис.1.2.4. Корреляция в концентрации  $P_b$ -центров и плотности состояний  $D_{it}$  вблизи середины запрещенной зоны кремния на окисленных образцах кремния с последующим быстрым охлаждением в сухом кислороде [31].

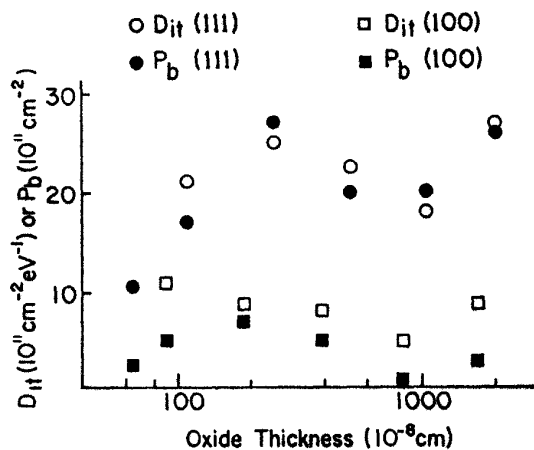


Рис.1.2.5. Наблюдавшаяся в ЭПР концентрация  $P_b$ -центров и плотность состояний  $D_{it}$  для окисленных образцов кремния с различной толщиной оксида; образцы окислялись в сухом кислороде при  $1000^\circ\text{C}$  от 2 минут до 6 часов и охлаждались в этой же атмосфере меньше, чем за 3 секунды [31].

### 1.2.2.1.2 $P_b$ -центры в пористом кремнии

Интерес к  $P_b$ -центрам существенно возрос в связи с обнаружением подобных им центров в пористом кремнии (ПК) и их корреляции с видимой фотолуминесценцией ПК. ПК получают обычно анодным травлением кремния в водноспиртовом растворе плавиковой кислоты. На рис.1.2.6 показаны спектры фотолуминесценции (ФЛ) сформированного на монокристаллическом кремнии р-типа слоя ПК толщиной  $11.6\text{ мкм}$  с  $77\%$  пористости. Показано изменение спектров в результате различных сроков выдержки на воздухе. Видно, что по мере хранения на воздухе происходит голубой сдвиг максимума ФЛ и усиление интенсивности излучения. Эти эффекты объясняются

[34] окислительной пассивацией поверхности кремния в порах и конфайнментом носителей тока. Эта пассивация связывается с устранением влияния  $P_b$ -центров, которые рассматриваются как эффективные центры безызлучательной рекомбинации возбуждённых внешним коротковолновым светом электронов и дырок в кремнии в пористом слое. Антикорреляцию в люминесценции и концентрации видимых в ЭПР  $P_b$ -центров иллюстрирует рис.1.2.7, на котором показана зависимость концентрации парамагнитных  $P_b$ -центров и интенсивности ФЛ слоя ПК после различных времён отжига в кислороде при  $1000^\circ\text{C}$ . Видно, что после 1 мин отжига резко возрастает интенсивность ЭПР  $P_b$ -центров и происходит спад интенсивности ФЛ. Дальнейший отжиг приводит к спаду интенсивности ЭПР  $P_b$ -центров и возрастанию сигнала ФЛ.

В [36] ПК формировался на (100) Si-p 1 Ом/см в  $\text{HF-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при плотности тока  $25 \text{ mA/cm}^2$ . Кроме ЭПР измерялись оптически детектируемый магнитный резонанс (ODMR), спин-детектируемая фотопроводимость (SDPS) и фотолюминесценция, возбуждаемые аргоновым лазером (488 нм). Наблюдалась сильная красная фотолюминесценция 700 нм с полушириной 150 нм и квантовой эффективностью около 10% при комнатной температуре. Обнаружены парамагнитные центры со сложным спектром ЭПР, почти такими же значениями g-фактора и угловой зависимостью, как и у  $P_{b0}$ -центров:  $g_{\parallel}=2,0015$ ,  $g_{\perp}=2,0085$ . Как у  $P_{b0}$ -центров симметрия тригональная,  $g_{\parallel}$  направлено вдоль (111) оси кристаллической подложки. Концентрация парамагнитных центров при пористости ПК 90% около  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

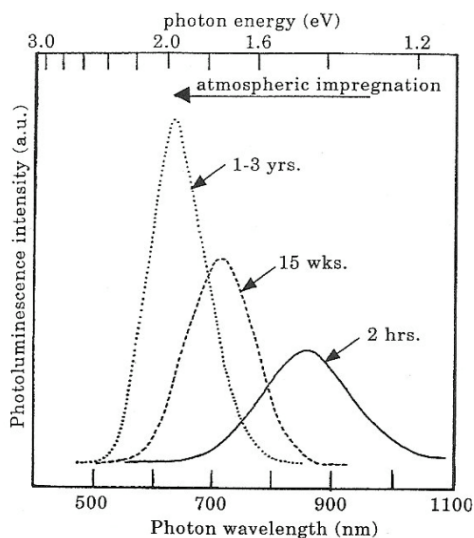


Рис.1.2.6. Спектры фотолюминесценции слоя ПК с 77% пористости и толщиной 11.6 мкм после различных времён старения [12,34].

Полагая, что эффективная поверхность ПК около  $200 \text{ м}^2$  на  $1 \text{ см}^3$  авторы [36] оценили эффективную поверхностную плотность парамагнитных центров  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , т.е. близкую к  $D_{it} P_{b0}$ -центров на границе (100) Si-SiO<sub>2</sub> в [14,31] с термическим SiO<sub>2</sub>. В результате авторы [36] заключили, что доминирующие парамагнитные центры в ПК являются P<sub>b</sub>-центрами. Причем их содержание коррелирует с изменением фотопроводимости и фотолюминесценции ПК. Отмечается, что P<sub>b</sub>-центры являются безызлучательными рекомбинационными центрами, которые подавляют фотопроводимость и фотолюминесценцию в ПК. Наблюдалась в SDPC сверхтонкая структура, обусловленная ядрами изотопа <sup>29</sup>Si с расщеплением 80 Гс и 132 Гс и с большим расщеплением  $\sim 175$  Гс, отнесенным к взаимодействию с ядрами <sup>19</sup>F в комплексах SiF<sub>3</sub>, присутствие которых обусловлено применением плавиковой кислоты при формировании ПК.

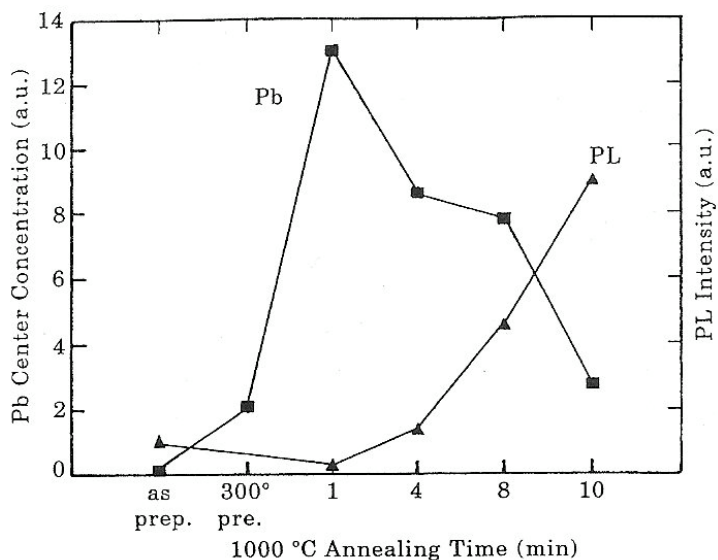


Рис.1.2.7. Зависимость концентрации парамагнитных P<sub>b</sub>-центров и интенсивности фотолюминесценции слоя ПК после различных времён отжига в кислороде при 1000°C [35].

Аналогичные результаты получены в [37] при изучении ПК, сформированного на Si-p 20 Ом·см в течение 30 мин. с плотностью тока  $75 \text{ мА/см}^2$  в растворе 48%HF:99,5%С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН=1:1. С помощью ЭПР при комнатной температуре наблюдались корреляция в интенсивности ЭПР P<sub>b</sub>-центров и видимой фотолюминесценцией. При облучении в течение 2 часов белым светом от ксеноновой лампы ( $300 \text{ мВт/см}^2$ , 300 К) интенсивность ФЛ уменьшалась в 16 раз, а ЭПР увеличивалась в 4,5 раза. Последующий отжиг при 150°C в аргоне увеличивает ФЛ до 1/5 от исходной величины, а ЭПР ослабляется в 3,7 раз по отношению к начальному значению. Т.е. отжиг ПК в

отличие от аморфного гидрогенизированного кремния не полностью устраняет последствия облучения светом.

Авторы [37] предполагают, что красная ФЛ частично связана с наличием аморфной фазы в ПК, хотя большей частью она генерируется в кристаллической фазе. Отмечают, что  $P_b$ -центры действуют как центры безызлучательной рекомбинации. Предполагают, что белый свет ксеноновой лампы удаляет водород и стимулирует окисление кремния.

В [38] ПК формировался на (111) поверхности кристаллов Si-n 320 Ом·см в 49% HF при подсветке 100 Вт галогенной лампой или 200 Вт ксеноновой лампой током 50 мА/см<sup>2</sup> в течение 15 мин. Наблюдалась яркая красная ФЛ под действием аргонового лазера. В свежеприготовленном ПК сигнал ЭПР был слаб. Он возрастал в 5-10 раз при выдержке в спирте. Спектр ЭПР был как у  $P_{b0}$ -центров с такими же угловыми зависимостями линий,  $g_{||} = 2,0025 \pm 0,0002$ ,  $g_{\perp} = 2,0092 \pm 0,0002$ . При выдержке в спирте наблюдались пузырьки газа. Предполагается, что из ПК выходил водород, что стимулировало возрастание сигнала ЭПР  $P_b$ -центров. Термический отжиг на воздухе 150-500°C увеличивал интенсивность ЭПР в 100-200 раз, а ФЛ уменьшалась в ~100 раз. При отжигах наблюдался быстрый рост ЭПР в первые 7 мин при 400°C и 1 мин. 500°C, затем был спад в 2-3 раза. Начальный подъем ЭПР при отжигах происходил со временем по закону  $t^{1/2}$ , что характерно для диффузионных процессов. Определенная энергия активации процесса  $0,9 \pm 0,05$  эВ близка к таковой при окислении монокристаллического кремния. Т.е. процесс образования  $P_b$ -центров был обусловлен окислением кремния в ПК.

Далее в [39] установлено, что спектр ЭПР  $P_b$ -центров в отожженном ПК насыщается при меньшей СВЧ-мощности, линии ЭПР становятся шире, пропадает сверхтонкая структура от ядер  $^{29}\text{Si}$ . На этом основании делается вывод, что термические  $P_b$ -центры отличаются от таковых в не отожженном ПК, хотя отличий в g-тензоре не зафиксировано.

Авторы [40] кроме  $P_{b0}$ -центров обнаружили в ПК  $P_{b1}$ -подобные центры. ПК выращивался: А) в спиртовом растворе 48%HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1, плотность тока 10 мА/см<sup>2</sup> в течение 3-30 мин. или В) в растворе 48% HF:метанол=1:3. Пористость 75% для А-образцов и 88% В-образцов. В случае А) ФЛ была более слабая и красная чем в варианте В). Отжиг в вакууме при 450°C подавляет в А и В вариантах ФЛ и резко увеличивает интенсивность ЭПР  $P_b$ -подобных центров. Дополнительная обработка в водородной ВЧ-плазме увеличивала ФЛ и подавляла ЭПР.  $P_{b1}$ -центры были

идентифицированы путем разложения на составляющие сложной по форме одиночной линии ЭПР, которая менялась при вращении кристалла в ЭПР спектрометре. Доля  $P_{b1}$ -центров составляла 0,2-0,25 от  $P_{b0}$ -центров и не менялась существенно при обработке ПК в водородной плазме.

В большинстве магниторезонансных исследований с применением ЭПР или родственной техники  $P_b$ -центры регистрировались как в плоских структурах Si-SiO<sub>2</sub>, так и в слоях ПК, сформированных на кристаллах кремния со сравнительно малым содержанием мелких примесей – меньше или порядка  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>, которые обычно контролируют положение уровня Ферми в объёме кристаллов. Это видно из вышеприведённых данных удельного сопротивления или уровня легирования кремниевых подложек. Самые низкоомные кристаллы [40] были р-типа 0,29 Ом·см, что соответствует концентрации около  $6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Если исходить из данных [14,31] для граничной Si-SiO<sub>2</sub> плотности состояний  $D_{it} \sim 10^{12}$  см<sup>-1</sup>эВ<sup>-1</sup> или поверхностного заряда  $Q_{SS} \sim 10^{12}$  электронного заряда на см<sup>2</sup>, концентрация мелких доноров или акцепторов, чтобы они могли конкурировать с интерфейсными состояниями, должна быть  $N_{D,A} \sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Только при таком уровне легирования кристаллов кремния граничная плотность доноров или акцепторов  $(N_{D,A})^{2/3}$  будет порядка  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Следовательно, хотя и исследовались кристаллы р- и n-типов с разным уровнем легирования, примеси в кристалле не могли заметно повлиять на зарядовое состояние и ЭПР  $P_b$ -центров и на ФЛ структур Si-SiO<sub>2</sub> и ПК. Лишь в работе [41], по-видимому, наблюдались  $P_b$ -центры при исследовании ЭПР ПК, сформированного на кристаллах Si р- и n-типов с широким диапазоном легирования мелкими акцепторами или донорами до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. В ПК, сформированном на кристаллах n-типа с удельным сопротивлением от 0,01 Ом·см до 1 Ом·см, наблюдалось несколько линий анизотропного спектра ЭПР, который авторы [41] интерпретировали как два спектра, обусловленные электронами квантоворазмерных нитей ПК и электронами, в этих же нитях, локализованными около ионов донорных атомов в ПК. Однако близость g-факторов и анизотропии линий ЭПР к таковым  $P_b$ -центров свидетельствует о том, что это были те же  $P_b$ -центры, что и было подтверждено в работе [42]. Важно отметить, что концентрация и интенсивность ЭПР, и, следовательно,  $P_b$ -центров возрастает с ростом концентрации доноров фосфора или мышьяка в объёме кристаллов. В ПК на Si-n<sup>+</sup> КЭМ-0,01 линии  $P_b$ -центров проявлялись на фоне сильной линии формы Дайсона от электронов проводимости подложки. Спектры ЭПР наблюдались только в ПК на Si-n. За исключением слабой изотропной

линии, спектры ЭПР  $P_b$ -центров не удалось обнаружить даже при 77К в ПК на  $Si-p^+$ , легированных бором, с удельным сопротивлением 0,005 Ом·см. Это указывает на то, что  $P_b$ -центры электрически активны. Спектры ЭПР зависят от электронного заполнения. Введение доноров стимулирует ЭПР  $P_b$ -центров, введение акцепторов приводит к подавлению наблюдаемых в ЭПР  $P_b$ -центров.

### **1.2.2.2. $P_b$ -центры в структурах с хаотической ориентацией нанокристаллов кремния**

Как уже говорилось выше, в связи с обнаружением ФЛ в ПК началось исследование систем с наноразмерными кристаллами кремния, вкрапленными в слои  $SiO_2$  на кремниевой подложке, приготовленных разными методами. Первыми, вероятно, были полученные в [43,44] слои  $SiO_2$  с избытком кремния ВЧ магнетронным распылением. В [18] аналогичные структуры получены методом электронно-циклотронного резонанса из плазмы силана ( $SiH_4$ ) и кислорода. В [19] нанокристаллы кремния в  $SiO_2$  с избытком Si получались термическим испарением  $SiO_2$  в вакууме с последующим отжигом в атмосфере азота при 400-1100°C. Одновременным магнетронным ВЧ распылением из нескольких мишеней Ge, Si,  $SiO_2$  с последующим отжигом 30 мин. в атмосфере азота при 1100°C получались нанокристаллы  $Si_{1-x}Ge_x$  в  $SiO_2$  на пластинах плавленого кварца.

Другой метод, также интенсивно развиваемый в настоящее время, это ионное внедрение  $Si^+$  в термические или напылённые слои  $SiO_2$  на кремниевой или диэлектрической подложке. Первые эксперименты, по-видимому, проделаны авторами [46,47], которые после облучения применяли быстрый термический отжиг. Аналогичная процедура с вариациями дозы облучения и условий последующего отжига осуществлялась в более поздних работах [22-24] (См. также ссылки в этих статьях).

По части исследований с применением ЭПР имеется общее как для нестехиометрических по отношению к  $SiO_2$  слоёв  $SiO_x$ , приготовленных с избытком Si, так и облучённых ионами кремния  $SiO_2$  осложнение, связанное с тем, что в этих системах получающиеся нанокристаллы кремния (или  $Si_{1-x}Ge_x$  в [19]) ориентированы хаотически. Это осложняет идентификацию парамагнитных центров и, в частности,  $P_b$ -центров. Тем не менее, сходную корреляцию в возникновении  $P_b$ -центров и ФЛ удалось проследить и в этом случае. Специфика ионно-облучённых структур Si- $SiO_2$  состоит ещё и в возникновении радиационных парамагнитных центров, которые будут обсуждены ниже.



### 1.2.2.2.1. P<sub>b</sub>-центры в напылённых плёнках SiO<sub>2</sub> с избытком кремния

В работе [19] слои 0,5-2,5 мкм SiO<sub>x</sub> получались термическим распылением SiO<sub>2</sub> на подложки плавленного кварца или сапфира (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которые затем отжигались в атмосфере N<sub>2</sub> при 100-1100°C от 10 мин. до 4 час. Исследовались возбуждаемая аргоновым лазером ФЛ, комбинационное рассеяние света (КРС), ЭПР на частоте 9,4 ГГц и оптическое поглощение. Пики поглощения около 400 см<sup>-1</sup>, 800 см<sup>-1</sup> и 1100 см<sup>-1</sup>, характерные для различных видов колебаний Si-O связей свидетельствовали о переходе аморфного SiO<sub>x</sub> в двухфазную систему SiO<sub>2</sub> и Si. Это подтверждало измерение КРС. Отжиг при 1100°C приводил к пику КРС с максимумом 512,5 см<sup>-1</sup>, что связывается с образованием нанокристаллов Si. Оценка дала средний диаметр нанокристаллов около 2 нм. При отжигах от 270 до 600°C возникла ФЛ с максимумом около 650 нм, которая связывается с дефектами в SiO<sub>x</sub>. При 700°C она пропадала. Отжиг при 1100°C вызывал появление более длинноволновой красной люминесценции с максимумом 730 нм. Методом ЭПР в не отожжённых образцах наблюдалась широкая бесструктурная линия с  $g=2,0038 \pm 0,0002$ , шириной около 1 мТл с параметрами, близкими к таковым в аморфных слоях SiO<sub>x</sub> с  $x \approx 1,3$ . Объёмная плотность этих парамагнитных центров очень велика  $\sim 4 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. С отжигом линии ЭПР уменьшались по амплитуде приблизительно в 5 раз при 500°C и сдвигались в сторону больших значений g-фактора. Затем в интервале 700-900°C концентрация парамагнитных центров возросла более чем в 4 раза. Наблюдалась симметричная линия с  $g \approx 2,0055$  и шириной  $\sim 0,62$  мТл, типичная для дефектов в аморфном кремнии. Повышение температуры отжига до 1100°C снова приводило к уменьшению амплитуды линий ЭПР и после 4 час отжига появлялась несимметричная линия, которая была интерпретирована как суперпозиция спектров от трёх типов парамагнитных центров – изотропной линии  $g=2,0058$  и шириной  $\Delta H_{pp}$  0,6 мТл от оборванных связей кремния как в аморфном Si, P<sub>b1</sub>-центров  $g_1=2,0058$ ,  $g_2=2,0074$ ,  $g_3=2,0022$ ,  $\Delta H_{pp}=0,41$  мТл и P<sub>b0</sub>-центров  $g_{||}=2,0019$ ,  $g_{\perp}=2,0084$ ,  $\Delta H_{pp||}=0,12$  мТл,  $\Delta H_{pp\perp}=0,26$  мТл. Отмечается, что качественная корреляция между числом P<sub>b</sub>-центров безызлучательной рекомбинации и спадом интенсивности ФЛ, как и в ПК, имеет место лишь для отдельных образцов при достаточно высокой концентрации дефектов. Дается объяснение, почему с ростом размеров кристаллов Si не меняется положение пика красной ФЛ, растёт лишь её интенсивность, хотя после 2 часового отжига при 1100°C положение пика КРС смещается в высокочастотную область.

Согласно модели [48], фото генерация электронно-дырочных пар осуществляется внутри нанокристаллитов, после чего они диффундируют в интерфейсный слой  $\text{SiO}_x$ , ширина запрещённой зоны которого меньше, чем nc-Si и чистого  $\text{SiO}_2$ . Пары локализуются на границе и затем рекомбинируют с излучением света. Остаётся только вопрос, о какой диффузии экситонов может идти речь внутри кристаллитов диаметром около 2 нм – порядка длины волны де Бройля электронов?

В работах [20,45] подавление ФЛ увязывается с  $\text{P}_b$ -центрами безызлучательной рекомбинации. В [45,50] слои  $\text{SiO}_2$ -стекла, легированного фосфором и с избытком кремния на подложках плавленого кварца получались ВЧ-магнетронным распылением в Ag мишени из фосфорно-силикатного стекла (PSG) (с различным содержанием фосфора). На мишени располагались кусочки Si для получения избытка кремния. Затем производился 30 мин отжиг при  $1100^\circ\text{C}$  для формирования нанокристаллов кремния. Содержание фосфора по молекулярной доле 0-1,7% определялось электронно-лучевым микроанализом. Размеры образовавшихся наночастиц Si около 3,5 нм определены высокоразрешающей трансмиссионной микроскопией (HRTEM). ФЛ возбуждалась 488 нм Ag лазером при 5 и 300 К. Спектр ЭПР регистрировался на 3-х сантиметровом спектрометре при комнатной температуре.

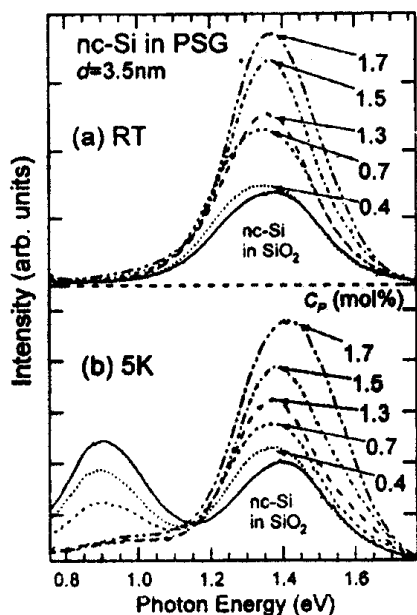


Рис.1.2.8. Спектр ФЛ nc-Si, диспергированных в тонких плёнках фосфорно-силикатных стёкол PSG: а) при комнатной температуре и б) при 5 К; концентрация фосфора  $C_p$  менялась от 0 до 1.7 мол.% [45].

При 5К в [45] наблюдались ФЛ с двумя сравнимыми по интенсивности пиками около 0,9 эВ и 1,4 эВ, при комнатной температуре наблюдался только пик 1,4 эВ. С

ростом концентрации фосфора до 1,7% интенсивность пика 1,4 эВ возрастала до более чем двукратной величины, а интенсивность пика 0,9 эВ спадала практически до нуля (рис. 1.2.8, 1.2.9). В плёнках SiO<sub>2</sub> без фосфора и нанокристаллов Si наблюдали слабый спектр ЭПР с  $g=2,0044$  и шириной линии  $\Delta H_{pp}=0.7$  мТл. Авторы [45] относят этот спектр к P<sub>b</sub>-центрам на границе Si-SiO<sub>2</sub> нанокристаллов Si. С ростом концентрации фосфора амплитуда спектра P<sub>b</sub>-центров спадала до нуля при C<sub>p</sub>=1,79% без изменения g-фактора, но происходило уширение линий ЭПР  $\Delta H_{pp} \approx 1.1$  мТл. Как видно на рис.1.2.7, наблюдалась чёткая корреляция в росте пика ФЛ 1,4 эВ, спаде ФЛ 0,9 эВ и уменьшении интенсивности ЭПР P<sub>b</sub>-центров. Эта корреляция согласуется с принятой в [45] моделью, согласно которой пик ФЛ 1,4 эВ увязывается с рекомбинацией через P<sub>b</sub>-центры. Совместное проявление пика ФЛ 0,9 эВ при низких температурах < 100К и ЭПР P<sub>b</sub>-центров наблюдалось ранее и в пористом кремнии [51,52].

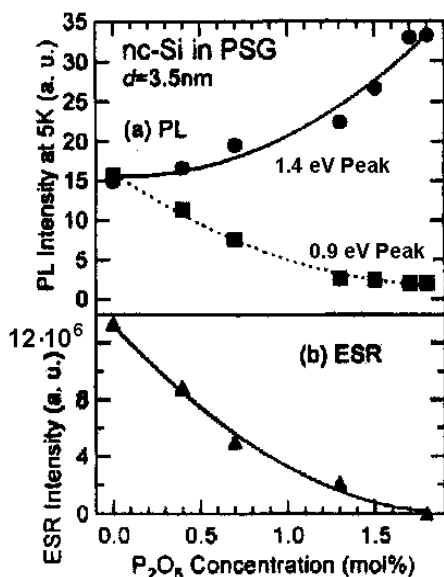


Рис.1.2.9. ФЛ и ЭПР nc-Si, диспергированных в тонких плёнках фосфорно-силикатных стёкол (PSG) как функция концентрации фосфора C<sub>p</sub>: а) интенсивности пиков ФЛ 1.4 и 0.9 эВ при 5К и б) интегрированный сигнал ЭПР [45].

В работе [50] в отличие от [45] интенсивность пика ФЛ 1,4 эВ менялась немонотонно с ростом концентрации фосфора. Наибольшая интенсивность ФЛ наблюдалась при концентрации фосфора 0,6 молекулярных процентов. Связано ли это отличие от [45] большим размером наночастиц Si с диаметром 4,7 нм, сказать трудно. Спад ФЛ при большой концентрации фосфора авторы [50] объясняют рекомбинацией Оже экситонов на свободных электронах в их междолинных переходах в кремниевых наночастицах. Это объяснение основано на наблюдении оптического поглощения в спектральном диапазоне 0,19–4,8 мкм. Наблюдалось монотонное возрастание поглощения как на свободных носителях в массивных кристаллах кремния,

легированного фосфором. Однако, как и по поводу экситонной модели [47], возникает вопрос, о каких свободных носителях тока и междолинных переходах может идти речь в нанокристаллах Si с размерами в единицы нанометров, когда квантовый конфайнмент приводит к дискретным энергетическим уровням. Правильнее, вероятно, говорить об избыточных электронах в Si наночастицах и их переходах между дискретными уровнями, произошедшими из состояний зоны проводимости Si, если допускать применимость приближения эффективной массы.

В [20] проводились исследования аналогичные [45]. Но цель работы состояла в получении нанокристаллов не чистого кремния, а композита  $Si_{1-x}Ge_x$  с целью устранить примесью германия характерную для объёмных кристаллов Si непрямозонность электронно-дырочных переходов излучательной рекомбинации. Утверждается, что нульфононные переходы должны быть в сплаве Si и Ge. Однако в действительности эффективность ФЛ нанокристаллов  $Si_{1-x}Ge_x$  оказывается меньше, чем чистых нанокристаллов Si. Авторы полагают, что причиной тому более эффективная безызлучательная рекомбинация на германиевых  $P_b$ -центрах на поверхности нанокристаллов. Для нейтрализации  $P_b$ -центров предлагается дополнительное подлегирование фосфором с таким же механизмом выключения  $P_b$ -центров, как и при водородной или кислородной пассивации кремниевых  $P_b$ -центров. Плёнки получались ВЧ магнетронным распылением из Si, Ge и PSG (фосфорно-силикатно-германиевое стекло) мишеней в аргоне с давлением 0,3 Па на подложку плавленого кварца. Затем производился отжиг 30 мин в азоте при 1100°C. Концентрация  $P \leq 1\%$ , доля  $x$  германия в  $Si_{1-x}Ge_x$  варьировалась от 0 до 0,3. При 10К наблюдались два пика ФЛ 0,9 эВ и более сильный пик около 1,4 эВ. С ростом концентрации  $P$  интенсивность 1,4 эВ пика возрастала приблизительно в 30 раз при концентрации  $P$  около 0,6% для  $x = 0,3$ , затем спадала. Для  $x = 0,1$  максимум имел место при доле  $P$  около 0,25%.

Спектры ЭПР снимались при комнатной температуре на 3-х сантиметровом спектрометре. Наблюдался асимметричный изотропный спектр, который зависел от доли  $x$  Ge и уровня легирования фосфором, как видно на рис. 1.2.10. Спектр был истолкован как принадлежащий двум видам  $P_b$ -центров: кремниевые Si- $P_b$ -центры  $g=2,0058$ ,  $\Delta H_{pp}=1.07$  мТл и германиевые Ge- $P_b$ -центры  $g=2,0103$ ,  $\Delta H_{pp}=3.66$  мТл. Возрастание интенсивности ФЛ с ростом содержания фосфора как и в [45,50] объясняется, согласно рис.1.2.10, нейтрализацией сначала более эффективных как безызлучательных Ge- $P_b$ -центров, затем Si- $P_b$ -центров. При доле  $P$  0,9% сигнал от  $P_b$ -

центров исчезает. Как и в [50] спад ФЛ 1.4 эВ при большом содержании фосфора объясняется Оже процессами на «свободных» электронах в nc-Si.

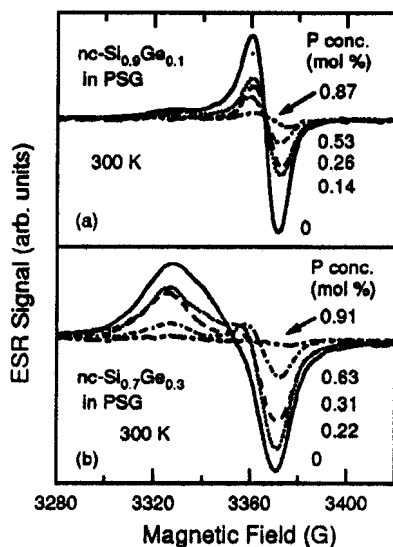


Рис.1.2.10. ЭПР спектры при комнатной температуре nc-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, диспергированных в тонких плёнках PSG [20].

#### 1.2.2.2.2. P<sub>b</sub>-центры в SiO<sub>2</sub>, облученном ионами кремния

Авторы [22] отмечают, что формирование нанокристаллов кремния введением избытка кремния ионной имплантацией вызвало значительный интерес в связи с простотой технологии, совместимостью с кремниевой интегральной микроэлектроникой, лёгкостью контроля размера частиц Si и их плотности в SiO<sub>2</sub>.

В [22] плёнки SiO<sub>2</sub> толщиной 500 нм были выращены термическим окислением пластины кремния с ориентацией (100). Облучение ионами кремния плёнок SiO<sub>2</sub> на Si производилось ионами Si<sup>+</sup> с энергией 190 кэВ и дозой 3·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Для сравнения часть образцов облучалась ионами Ar<sup>++</sup> при 130 кэВ (эквивалент Ar<sup>+</sup> при 260 кэВ), дозой 2,1·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> так, чтобы вызвать такие же, как и при облучении ионами кремния области радиационных нарушений. Предполагалось, что облучение ионами кремния создавало избыток кремния около 20% на глубине R<sub>p</sub>=300 нм с полушириной кривой распределения Δ R<sub>p</sub>=230 нм. После облучения образцы отжигались на воздухе или в атмосфере азота.

Исследовалась ФЛ, стимулированная Ar лазером (458 нм, 5 мВт), высокоразрешающая трансмиссионная 300 кэВ электронная микроскопия (HRTEM) и ЭПР на 3 см спектрометре. Сразу после облучения ионами Si<sup>+</sup> наблюдалась широкая линия ФЛ с максимумом 660 нм (1,88 эВ), которая связывается с радиационными дефектами в SiO<sub>2</sub>, вызванными имплантацией кремния. Не облучённые или облучённые ионами Ar<sup>++</sup> образцы показали очень слабую ФЛ около 550-600 нм.

Часовой отжиг облучённых кремнием образцов при 600°C слегка сдвигает ФЛ в красную область. Отжиг на воздухе при 900°C приводил к возникновению ФЛ около 755 нм (1,65 эВ), на порядок более высокую по интенсивности, чем сразу после облучения. Отжиг в азоте вызывает пик ФЛ при 790 нм (1,57 эВ) как и в более ранней работе [48]. Отжиг при 900°C в N<sub>2</sub> привёл к возникновению наблюдавшихся HRTEM наночастиц с упорядоченным расположением атомов на рис.1.2.11 и с размерами от 1 до 6 нм. Отжиг на воздухе при 900°C в течение нескольких минут приводил к уменьшению размера наночастиц. Это приводило к слабому синему около 10 нм сдвигу ФЛ, хотя диаметр наночастиц, как видно на рис.1.2.11, уменьшался приблизительно в три раза.

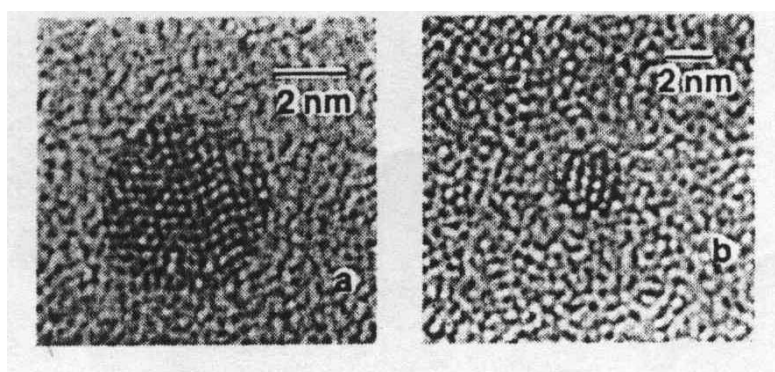


Рис.1.2.11. HRTEM изображения образца кремния с термическим слоем SiO<sub>2</sub>, облученном ионами кремния с последующим отжигом при 900°C (а) и такого же образца четырехкратно отожженного при этой же температуре (б) [22].

В ЭПР сразу после облучения Si<sup>+</sup> наблюдалась интенсивная широкая одиночная линия с  $g=1,996 - 2,002$ , как предполагается, от E'-центров. Такая же, но много более слабая линия появилась после облучения Ag<sup>++</sup>. После отжигов при 900°C линия от E'-центров пропадает, появляется слегка анизотропный спектр  $g_{||}=2,004$ ,  $g_{\perp}=2,009$ , которые авторы относят к P<sub>b</sub>-центрам. В облучённых аргоном образцах не наблюдался сдвиг линий ЭПР выше  $g=2,002$ .

Отмечается, что малая концентрация P<sub>b</sub>-центров ( $\sim 10^{13}$  см<sup>-2</sup>) вызвана их кислородной пассивацией. Слабый синий сдвиг ФЛ с уменьшением размеров наночастиц кремния авторы объясняют широким разбросом в размерах наночастиц и первоочередным исчезновением малых частиц при отжиге на воздухе.

Важно, что в [22] для наночастиц, полученных ионным облучением кремния, по-видимому, наличие радиационных дефектов стимулирует кислородную пассивацию P<sub>b</sub>-центров, которые подавляют ФЛ. В этом преимущество такой технологии по сравнению с напылёнными плёнками с избытком кремния. Этот вывод подтверждают

результаты работы [23], в которой после высокотемпературного формирования нанокристаллов кремния совсем не наблюдался спектр ЭПР Р<sub>b</sub>-центров даже при 20К как в темноте, так и при подсветке.

Авторы [23] исследовали термически выращенные во влажном кислороде 600 нм плёнки SiO<sub>2</sub> на монокристаллах Si (100), облучённые ионами Si<sup>+</sup> с энергией 150 кэВ с пониженной, по сравнению с ранними работами других исследователей, дозой 6·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Проецированный пробег ионов R<sub>p</sub>=230 нм, ширина распределения ΔR<sub>p</sub>=70 нм. Для сравнения такие же образцы облучались эквивалентными по пробегу ионами Ag<sup>+</sup>, E=200 кэВ, доза Φ=3·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> или неона Ne<sup>+</sup>, E=100 кэВ, Φ=3·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Затем был отжиг в атмосфере азота N<sub>2</sub> при 300 – 1200°C 15 – 60 мин. Часть образцов дополнительно обрабатывалась в ВЧ плазме форм-газа (10% H<sub>2</sub> +90% N<sub>2</sub>) при мощности 1.2 Вт/см<sup>2</sup> в течение 15 мин. при 200 – 300°C. ФЛ возбуждалась аргоновым лазером 487.9 нм, в рамановской спектроскопии использовалось также излучение аргонового лазера λ=514.5 нм. ЭПР спектры снимались на частоте 9.44 ГГц, при комнатной температуре, часть образцов после отжига при T>1000°C при 20 К.

Сразу после облучения ионами Si<sup>+</sup> появляется широкая полоса ФЛ с максимумом 620 нм, после отжига 300°C появляется более слабый максимум 550 нм. Отжиг 400°C уменьшает пик 620 нм, но оставляет неизменным полосу 550 нм, при 500°C отжига исчезает 550 нм, уменьшается ФЛ 620 нм. После 15 мин. отжига 1200°C исчезает полоса 620 нм, появляется яркая красная ФЛ с максимумом 740 нм. Эта полоса может быть ещё усилена приблизительно в 5 раз путём обработки в форм-газе и последующим отжигом (350°C, 10 мин) в азоте. Облучение ионами неона или аргона вызывало значительно более слабую ФЛ с максимумами 550 нм и 620 нм.

Спектр ЭПР наблюдался сразу после облучения, была замечена асимметричная линия с g≈2,0009, которая меняла свою форму с отжигами и становилась всё менее интенсивной и более сложной. Авторы интерпретировали его как радиационные дефекты в SiO<sub>2</sub>, которые будут обсуждены ниже в другом параграфе. С этими радиационными дефектами авторы связывают оранжевую ФЛ около 620 нм.

Красная ФЛ не появляется при облучении Ag<sup>+</sup> и Ne<sup>+</sup> и поэтому она отнесена к Si-нанокристаллам. Это подтверждено рамановской спектроскопией, наблюдался сдвиг 60 см<sup>-1</sup>, который, согласно оценкам, можно отнести к механическим колебаниям частиц кремния диаметром 4 нм в SiO<sub>2</sub>.

Корреляцию между ФЛ и  $P_b$ -центрами в ионно-облучённых  $Si^+$  плёнках  $SiO_2$  наблюдали, как утверждают авторы [24]. Они исследовали слои  $SiO_2$  на термически окисленных во влажном кислороде кристаллах (100) Si-р. Облучение ионами кремния с энергией 150 кэВ и дозой  $10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  производилось при комнатной температуре. Проецированный пробег оценён как  $R_p \approx 200 \text{ нм}$ , избыток кремния в максимуме 1 – 30%. Последующий отжиг производился в азоте  $N_2$  в течение 1 мин. – 16 час. ФЛ возбуждалась He–Cd УФ лазером 60 мВт,  $\lambda = 325 \text{ нм}$  (3.82 эВ). Для наблюдения Si-нанокристаллов применялась высокоразрешающая электронная микроскопия (HREM). Применялась также Фурье-ИК-спектроскопия (FTIR), рентгеновская фотоспектроскопия (XPS).

Путём варьирования времени отжига удалось проследить стадии зарождения, чистого роста и созревания нанокристаллов Si. Зарождение и чистые стадии роста почти полностью завершаются после нескольких минут отжига в  $N_2$  при  $1100^\circ\text{C}$ . Напротив, интенсивность ФЛ с пиками 1,4 – 1,95 эВ (640 – 890 нм) в зависимости от избытка Si плавно возрастает и достигает насыщения после 3 – 4 часов отжига при  $1100^\circ\text{C}$ . Это согласуется с малой величиной коэффициента диффузии Si в  $SiO_2$  при  $1100^\circ\text{C}$  около  $10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ . Последующий отжиг при  $450^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. в форм-газе дополнительно увеличивал красную ФЛ. Положение пика ФЛ зависело от избытка кремния и находилось в неплохом согласии с расчётами увеличения ширины запрещённой зоны нанокристаллов кремния в соответствии с квантовым конфайнментом.

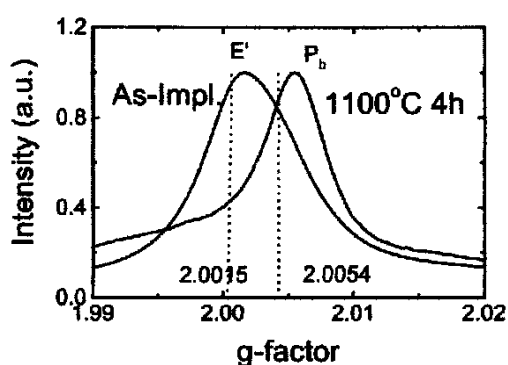


Рис.1.2.12. ЭПР спектр образца имплантированного ионами кремния с пресыщением в слое  $SiO_2$  в 10%. к  $E'$ -дефекты с  $g = 2.00158$  наблюдались только в образцах сразу после облучения; после 4-х часового отжига при  $1100^\circ\text{C}$  такие дефекты не наблюдаются, появляется другой спектр, центрированный при  $g=2.00552$  и отнесённый к  $P_b$ -центрам [24].

Как сразу после облучения, так и после отжига при  $1100^\circ\text{C}$  наблюдался спектр ЭПР с g-фактором около чисто спинового значения свободного электрона, как показано на рис. 1.2.12. Сразу после отжига появляется широкая асимметричная линия с



$g \approx 2,00158$ , которую авторы относят к  $E'$  дефектам  $\text{SiO}_2$ . После отжига  $1100^\circ\text{C}$  в  $\text{N}_2$ , как видно на рис. 1.2.12, линия от  $E'$  исчезает и появляется линия с  $g \approx 2,00552$ , которую авторы интерпретируют как  $P_b$ -центры. Как видно на рис. 1.2.13 (рис. 10 в [24]), наблюдается всё та же упоминавшаяся выше антикорреляция в росте ФЛ и спаде числа  $P_b$ -центров после нескольких минут отжига при  $1100^\circ\text{C}$ . На начальной стадии возникновения нанокристаллов  $\text{Si}$  растёт интенсивность ФЛ и число  $P_b$ -центров. Затем происходит, по мнению авторов [24], кислородная пассивация безизлучательно рекомбинационных  $P_b$ -центров, что стимулирует рост ФЛ.

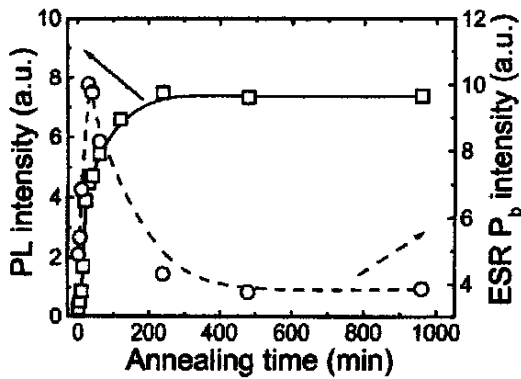


Рис.1.2.13. Интенсивность ФЛ образца  $\text{SiO}_2$ , имплантированного ионами кремния в зависимости от времени отжига в азоте при  $1100^\circ\text{C}$  при 10% пресыщении кремнием (левая ось) и одновременная эволюция концентрации  $P_b$ -центров по данным ЭПР [24].

К сожалению, в [14] не указан уровень легирования кристаллов акцепторами, на которых термически выращивался слой  $\text{SiO}_2$ . Скорее всего, она была невелика, и мелкая акцепторная примесь практически не играла роли.

В последние годы группой сотрудников лаборатории НИФТИ и аспирантов кафедры электроники твёрдого тела под руководством профессора Д. И. Тетельбаума проделан большой цикл исследований ФЛ наночастиц кремния в оксиде кремния, образованных после облучения  $\text{SiO}_2$  ионами кремния совместно с ионами бора или фосфора и последующих отжигов [53,54]. Показано, что долегирование наночастиц кремния фосфором может многократно увеличить эффективность ФЛ таких наноструктур.

### 1.2.3. EX-центры

Несколько позже  $P_b$ -центров на границе  $\text{Si-SiO}_2$  в термически выращенном  $\text{SiO}_2$  на (111)  $\text{Si}$  обнаружены парамагнитные центры, обозначенные как EX-центры [27,28]. Их спектр состоит из трёх изотропных линий: узкая формы Фогта линия с

$g=2,00246\pm 0,00003$  и  $\Delta V_{pp}=0.1$  мТл посередине между двумя более слабыми и широкими  $\Delta V_{pp}=0.12$  мТл линиями с расщеплением в 1.61 мТл.

Позже было установлено [29], что после окисления при 700-930°C поверхностная плотность ЕХ-центров зависит от толщины окисла  $d$  и имеет максимум при  $d\approx 12.5$  нм, они располагаются наверху 4 нм плёнки, распределены приблизительно по профилю полугауссианы, центрированной на внешней поверхности  $\text{SiO}_2$ . В [29] исследовались ЕХ-центры в термически выращенном при 800°C на Si (111)-р в сухом кислороде при 24 кПа. Использовался кислород, обогащённый изотопом  $^{17}\text{O}$ . Хотя сверхтонкая структура могла быть лишь частично наблюдаема, авторы считают, что ЕХ-центры являются дефектами  $\text{SiO}_2$  с избытком кислорода. Рабочая модель – это есть вакансия кремния в  $\text{SiO}_2$ , в которой не спаренный электрон на четырёх граничных атомах кислорода в эффективно чистом s-состоянии подвергается сверхтонкому взаимодействию с ядрами изотопа  $^{29}\text{Si}$  на соседних атомах кремния.

Отметим, что в [29] наблюдался интенсивный спектр  $P_b$ -центров с амплитудой, много большей, чем у ЕХ. Однако нет возможности судить о какой либо связи ЭПР и ФЛ поскольку в этой работе люминесценция не исследовалась.

Несколько позже [30] ЕХ-центры были обнаружены и в пористом кремнии. На Si-p (100) 1 Ом-см пористый слой получался анодным травлением в 25% HF:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  током 10-30 мА/см<sup>2</sup> в течение 30 мин. Спектр ЭПР снимался на частоте 9,5 ГГц и криостате с гелиевым охлаждением. ФЛ при комнатной температуре возбуждались аргоновым  $\lambda=488$  нм лазером. ЕХ-центры с характерной узкой центральной линией ЭПР, слабыми спутниками СТС, отделёнными  $1.65\pm 0.03$  мТл интервалами, и  $g=2,00245\pm 0,00001$  регистрировались при 4 и 20 К. Они появлялись только в образцах с коротким временем 30-60 с отжига при 800°C в сухом кислороде. Концентрация ЕХ-центров оценена как  $10^{16}-10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Возникновение ЕХ-центров сопровождалось резким в  $\sim 5,5$  раз увеличением красной ФЛ с максимумом около 750 нм. Поэтому авторы [30] считают, что красная ФЛ пористого кремния обусловлена кислородно-дырочными центрами (oxygen hole centres) около Si-SiO<sub>2</sub> границы.

Интересно, что в [30] даже при 20 К наблюдался лишь очень слабый сигнал от  $P_b$ -центров, который совсем исчезал после короткого отжига в кислороде. Т.е. имела место антикорреляция  $P_b$ -центров и яркой красной ФЛ.

Два вида ЕХ-центров с  $g=2,0024$ , низкотемпературные  $\text{EХ}_L$  и высокотемпературные  $\text{EХ}_H$ -центры, наблюдались авторами [55] в ультратонком

порошке Si. Частицы кремния были приготовлены термическим испарением раскрошенных кристаллов Si 3000 Ом·см в покрытом  $Al_2O_3$  вольфрамовом тигле в атмосфере He чистотой 99,9999% при давлении 130 Па. Частицы оседали на стенки камеры и кремниевую подложку. Затем подложки выдерживались на воздухе для последующего окисления. Средний размер частиц 20 нм. В результате последующего отжига в вакууме при 600°C в течение 10 мин. появился спектр  $EX_L$ - и спектр  $P_b$ -центров. По мере увеличения температуры вакуумного отжига интенсивность ЭПР  $EX$ -центров падала, достигала минимума при 200°C, затем снова возрастала почти до той же величины при температуре 1000°C со сдвигом  $g$ -фактора от 2,0024,  $\Delta B_{pp}$  от 0.12 мТл до 0.19 мТл. После отжига свыше 800°C не наблюдался спектр  $P_b$ -центров.

Дополнительный 400-600°C отжиг в сухом кислороде при давлении 20 кПа образцов с 600°C вакуумным отжигом приводил, начиная с 400°C отжига, к уменьшению  $EX$ - и  $P_b$ -спектров и их почти полному исчезновению при 600°C окислении. Последующий отжиг в вакууме при 600°C не восстанавливал ЭПР  $EX$ -центров. По-другому менялся с окислением сигнал ЭПР  $EX$ -центров в образцах, предварительно отожжённых в вакууме при 1000°C. До 500°C окислительного отжига он не менялся. Затем при 550-700°C произошёл резкий спад и далее до 1000°C медленное уменьшение интенсивности ЭПР. Исследование зависимости интенсивности ЭПР  $EX$ -спектров в образцах, отожжённых в вакууме при 600°C и при 1000°C от уровня СВЧ- мощности ЭПР-спектрометра показало, что в 1000°C образцах наблюдалось насыщение линий при меньшей на порядок мощности, чем в 600°C образцах. На основании этих наблюдений авторы [55] считают, что есть два вида  $EX$ -центров.  $EX_H$ -центры, возникающие при 1000°C вакуумном отжиге, являются теми же, что и дефекты термического слоя  $SiO_2$  на Si, в [29]. В то время как  $EX_L$ - центры идентичны дефектам, о которых сообщалось в давней работе [56] и которые были отнесены к Si-ОН связям. Однако, аргументация, основанная на разном характере насыщения линий ЭПР, не убедительна. При исследовании ЭПР азота в кристаллах алмаза авторами [57] наблюдался разный характер насыщения линий для одних и тех же центров азота, надёжно идентифицированных по одинаковой сверхтонкой структуре в кристаллах с разной дефектностью. От нарушений кристалла в окрестности парамагнитного центра естественно ожидать изменений в скорости спин-решёточной релаксации и, следовательно, разного насыщения спектров.

#### 1.2.4. E'-центры

В случае формирования нанокристаллов кремния ионным облучением  $\text{SiO}_2$  в ЭПР спектроскопии проявляются радиационные дефекты двуокиси кремния, среди которых в наибольшем количестве проявляются E'-центры или им подобные центры и  $\text{HC}_1$ -центры (табл. 1). В работах, посвящённых нанокристаллам,  $\text{HC}_1$ -центры не упоминаются. Поэтому мы здесь рассмотрим E'-центры. Технологические вопросы и измерительная техника уже были рассмотрены выше по поводу  $\text{P}_b$ -центров. Поэтому здесь остановимся лишь на результатах измерений ЭПР и сопоставлении их с ФЛ. В изучении радиационных дефектов в аморфных плёнках  $\text{SiO}_2$  в отличие от монокристаллического кварца спектры ЭПР являются изотропными из-за наложения спектров от случайно ориентированных парамагнитных центров. То есть, как и в случае идентификации  $\text{P}_b$ -центров на случайно ориентированных нанокристаллах Si имеется та же трудность в идентификации ЭПР от разных видов дефектов, у которых близки величины g-факторов и уширения линий спектров ЭПР.

В работе [22] после облучения ионами  $\text{Si}^+$  (190 кэВ,  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) и  $\text{Ar}^{2+}$  (130 кэВ,  $2,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), термически выращенных на (100) Si 500 нм плёнок  $\text{SiO}_2$  появились парамагнитные центры с g от 1,996 до 2,002, которые были отнесены к E'-центрам – кислородным вакансиям в  $\text{SiO}_4$  тетраэдрах. Большая интенсивность спектра ЭПР E'-центров была в случае облучения ионами кремния, почти на порядок меньше при облучении ионами аргона (рис.1.2.14). Авторы [22] это объясняют тем, что в  $\text{SiO}_2$  с избытком кремния создаются более благоприятные условия образования E'-центров – вакансий кислорода в  $\text{SiO}_4$ -тетраэдре. Отжиг образцов в  $\text{N}_2$  или на воздухе при  $600^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению E'-центров, как это видно на рис.1.2.14. В облучённых ионами кремния образцах кремния появляются  $\text{P}_b$ -центры со слегка анизотропным g-фактором,  $g_{||}=2,004$ ,  $g_{\perp}=2,009$ , которые отнесены к  $\text{P}_b$ -центрам. Отжиг при  $900^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению ЭПР. В облучённых Ar образцах g-фактор не сдвигается свыше 2,002, что связывается с проявлением в ЭПР только E'-центров.

Интересно отметить, что возникновение E'-центров в [22] коррелирует с возникновением пика ФЛ около 660 нм (1,88 эВ). С отжигом вместе с E'-центрами этот пик исчезает. Авторы относят этот пик к дефектам в субоксиде  $\text{SiO}_x$ , созданным имплантацией кремния, хотя напрямую не утверждают, что эти дефекты есть E'-центры.

В работе [23] в результате облучения также термически выращенного во влажном кислороде  $\text{SiO}_2$  (100) Si ионами  $\text{Si}^+$  (150 кэВ,  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ), ионами  $\text{Ar}^+$  (200 кэВ,  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и ионами  $\text{Ne}^+$  (100 кэВ,  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) наблюдали ЭПР-спектры из одиночной линии (рис.1.2.15) с  $g=2,009$  как у  $E'$ -центров в табл. 1 во всех трёх случаях, но отличающиеся по форме и интенсивности. Эти спектры отнесены авторами [23] к  $E'$ -центрам. Как и в [22], наибольшее количество  $E'$ -центров возникло при облучении ионами кремния. При этом, как и в [22], возникала ФЛ с близким максимумом около 620 нм. И этот пик вместе с  $E'$ -центрами исчезали при отжиге в азоте при  $600^\circ\text{C}$ . При облучении  $\text{Ar}^+$  и  $\text{Ne}^+$  ФЛ в этом районе была в 5 – 10 раз слабее и имела более сложную структуру.

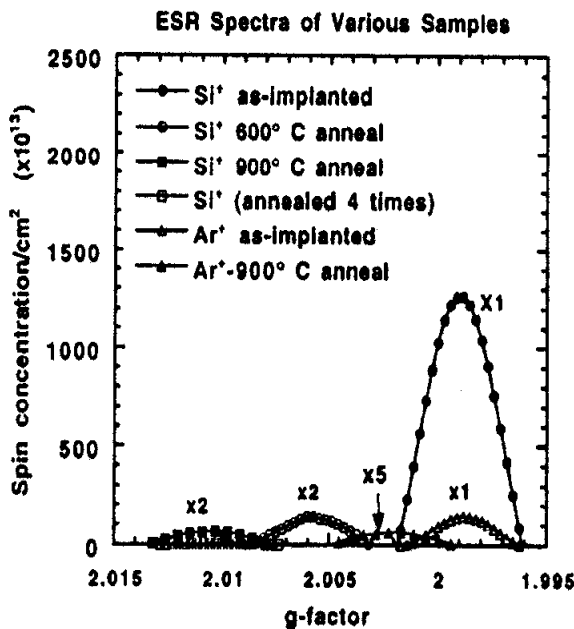


Рис.1.2.14. ЭПР спектры образцов кремния со слоем оксида кремния, облученного ионами кремния с последующими различными обработками [22].

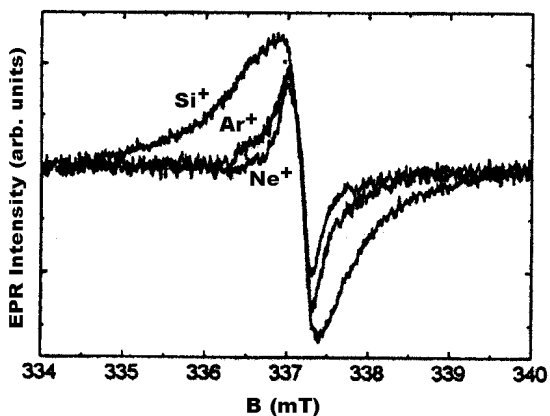


Рис.1.2.15. ЭПР-спектры неотожжённых Si-SiO<sub>2</sub> структур, облученных различными ионами с одинаковой настройкой спектрометра [23].

В отличие от [22] авторы [23] более подробно изучили отжиг в азоте при низких температурах, начиная с 300°C. С ростом температуры изохронного 15 мин. отжига спектр ЭПР меняет свою форму и интенсивность. После 600°C он распадается на отдельные узкие линии. Авторы [23] интерпретируют этот спектр как результат наложения линий от нескольких E'-подобных центров. Линии с  $g=1,999 - 2,0018$  представляют спектр ЭПР кислородной вакансии E'<sub>γ</sub>-центра, обозначаемого как O<sub>3</sub> ≡ Si<sup>+</sup>Si ≡ O<sub>3</sub>. Линия с  $g=2,0045$  отнесена к EP<sub>2</sub>-центрам, также E'-подобным центрам. Идентификация линии с  $g=2,0022$  и шириной ΔB<sub>pp</sub>=0.11 мТл затруднена, так как она промежуточная между  $g=2,00246$  EX-центров, описываемых как захватившая дырку вакансия кремния и  $g_{\perp}=2,0019$  для E'<sub>δ</sub>-центров, рассматриваемых как дырка, захваченная на SiO<sub>4</sub>-вакансии. При большом уровне СВЧ наблюдались дополнительно две слабые линии ЭПР. Одна с  $g=2,009$ , отнесена к несвязным кислородным дырочным центрам (NBOHC), обозначаемым ≡Si-O, которые раньше наблюдались в плавленном кварце. Другая линия с  $g=1,9918$  раньше редко наблюдалась и не отнесена к какому-либо определённом дефекту.

Интересно отметить, что в [23] после отжигов при температуре свыше 1100°C не зарегистрировано даже какое-либо поглощение ЭПР. Хотя наблюдалась яркая красная ФЛ с пиком около 740 нм, отнесённая авторами к ФЛ нанокристаллов Si, присутствие которых подтверждено КРС, позволившим оценить диаметр нанокристаллов в 4 нм.

Сходные с [22,23] результаты по поводу E'-центров получены в [24]. Облучались ионами Si<sup>+</sup> (150 кэВ, 10<sup>16</sup>–3·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>) толстые 800 нм слои SiO<sub>2</sub>, термически выращенные окислением при 1100°C на p-типа Si (100). Отжиг производился в атмосфере азота, но только при 1100°C. До отжига наблюдался спектр ЭПР с  $g=2.00158$ , который был отнесён к E'-центрам. После отжига при 1100°C произошёл сдвиг в g-факторе (рис.1.2.15) до  $g=2.0055$ , интерпретированный авторами [24] как исчезновение E'-центров и возникновение P<sub>b</sub>-центров. При этом возникла красная ФЛ с пиком от 1,4 до 1,95 эВ, антикоррелирующая с P<sub>b</sub>-центрами, о чём говорилось выше в разделе, посвящённом P<sub>b</sub>-центрам. К сожалению, в работе [24] не приводятся данные о ФЛ до отжигов и нет сведений о корреляции пика около 620 – 640 нм и E'-центрами как в [22,23].

### 1.2.5. Заключительное обсуждение

В ЭПР-спектроскопии разнообразных НГС различают около сорока парамагнитных центров – не примесных дефектов даже в тех случаях, когда не

наблюдалась тонкая или сверхтонкая структура, g-факторы были близки к 2 и отличались в третьем или четвёртом знаках. Почти все измерения проводились при комнатной температуре. Для ПЦ с практически совпадающими факторами g отличие в характере насыщения линий ЭПР интерпретировалось как их разная природа, что не бесспорно. Непосредственно не применялся спиновый гамильтониан, дефекты различались по величине g-фактора, угловой зависимости спектра, где она могла быть, и разным условиям возникновения.

С ФЛ в НГС наиболее непосредственно связаны  $P_b$ -, EX-, E'- и им подобные центры. Из них наибольшее значение имеют  $P_b$ -центры с обычно наиболее интенсивными спектрами ЭПР. Исследованы угловые зависимости их спектров ЭПР на плоских границах (111), (100) Si-SiO<sub>2</sub> и в ПК. Наблюдались  $P_b$ -центры и в структурах с хаотически ориентированными нанокристаллами в напылённых с избытком Si слоях SiO<sub>2</sub> или облучённым ионами кремния оксиде SiO<sub>2</sub>. Установлена чёткая антикорреляция в интенсивностях красной ФЛ НГС и спектров ЭПР  $P_b$ -центров, которая объясняется безызлучательной рекомбинацией экситонов на этих центрах.

Во всех случаях радиационных дефектов,  $P_b$ -центров, EX-, E'- центров и им подобных центров предлагалась молекулярная модель ПЦ в рамках приближения сильной связи с волновыми функциями электронов с не спаренными спинами, локализованными как следует, например, из рис.1.2.1 и 1.2.3, в пределах межатомного промежутка около 0.2 нм. Однако, по крайней мере в случае  $P_b$ -центров, как отмечено в [58], можно привести соображения и экспериментальные факты, противоречащие молекулярной модели. Во-первых, по молекулярной модели их поверхностная плотность на границе Si-SiO<sub>2</sub> в соответствии с естественной плотностью атомов кремния должна быть порядка  $10^{15}$  см<sup>-2</sup> на практике же, согласно [14,31] на плоской границе наблюдается около  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>, а в ПК по [34] около  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>, что на 3-4 порядка меньше ожидаемой. Во-вторых, при таком богатом разнообразии ожидаемых по молекулярной модели вариантов связей на границе Si-SiO<sub>2</sub> наблюдается лишь один или два типа центров. В-третьих, с точки зрения молекулярной модели не понятно почему, согласно рис.1.2.5,  $P_b$ -центры «ощущают» изменение толщины слоя SiO<sub>2</sub> в сотню нанометров и пропадают при толщине меньше 5 нм. В-четвёртых, в случае ПК с точки зрения молекулярной модели ещё более странным является наблюдение в основном лишь одного сорта центров –  $P_b$ -центров.

К сказанному можно добавить, согласно рис.1.2.1 и 1.2.3 граница Si-SiO<sub>2</sub> не является атомарно гладкой. Это означает, что по молекулярной модели не должно быть

существенной разницы в ЭПР на границах (111) и (100), что противоречит эксперименту. Ширина линий ЭПР  $P_b$ -центров около 0.5 мТл приблизительно в четыре-пять раз больше, чем у EX- и E'-центров, характерна для парамагнитных центров с нулевым или замороженным кристаллическим полем орбитальным моментом в объёме кремния, где она обусловлена сверхтонким взаимодействием с ядрами изотопа  $Si^{29}$ . А малая ширина линий ЭПР EX- и E'-центров подтверждает их принадлежность дефектам  $SiO_2$  с почти на порядок меньшей плотностью ядер  $Si^{29}$  в оксиде кремния.

В сообщении [58] было высказано предположение, что  $P_b$ -центрам соответствуют существенно более делокализованные (пространственно более протяжённые, чем по молекулярной модели) электронные состояния в кремнии, возникающие из-за механических напряжений с наноразмерными неоднородностями как на плоской границе Si-SiO<sub>2</sub>, так и на не плоской границе наночастиц кремния в SiO<sub>2</sub>. Механические напряжения приводят к изменениям в энергетическом спектре зонных электронных состояний кристалла, возникновению несферических из-за анизотропии упругих свойств и электронных состояний кристалла потенциальных ям, в каждой из которых располагается электрон с не спаренным спином. Эта не сферичность приводит к угловой зависимости спектров ЭПР. Различные обработки НГС могут приводить не только к изменению электронных заселённостей ям, но и к изменению их параметров при снятии или увеличении механических напряжений. При громадных напряжениях на границе Si-SiO<sub>2</sub> возможно образование дислокаций с локализованными на них электронами.

Здесь заметим, что в дислокационной модели  $P_b$ -центров тригональная анизотропия лишь одного типа ЭПР на границе (111) может быть отнесена к локализованным электронным состояниям на дислокациях с осью симметрии перпендикулярно границе. Скорее всего, это одного вида 60° дислокации с осью  $\langle 110 \rangle$  и вектором Бюргерса с такого же типа направлением, образующие шестиугольные петли в плоскости (111). На границе (100), которая не совпадает ни с одной из наиболее плотно упакованных плоскостей кремния (111), растягивающие напряжения уже в этой плоскости (100) снимаются образованием двух видов дислокационных петель или полупетель также с осями (110) и тригональной симметрией, соответствующих  $P_{b0}$ - и  $P_{b1}$ -центрам.

Подтверждением дислокационной природе  $P_b$ -подобных центров являются практически совпадающие в пределах погрешностей и разброса точек угловые зависимости g-фактора для  $P_b$ -центров, например, в ПК из работы [37] и спектров ЭПР



дислокаций в пластически деформированном кремнии из обзора Вебера [59] на рис.1.2.16. Небольшое отличие в величине g-фактора  $\Delta g \approx 0.0003$  для  $g_{\min}$  и  $\Delta g \approx 0.004$  для  $g_{\max}$  (почти в пределах погрешностей на этом рисунке и рис.1.2.2) может быть связано с более высокими механическими напряжениями в пластически деформированном кремнии. Эти напряжения особенно сильно должны влиять на возбуждённые состояния парамагнитного центра, определяющие  $\Delta g$  относительно g-фактора свободного электрона.

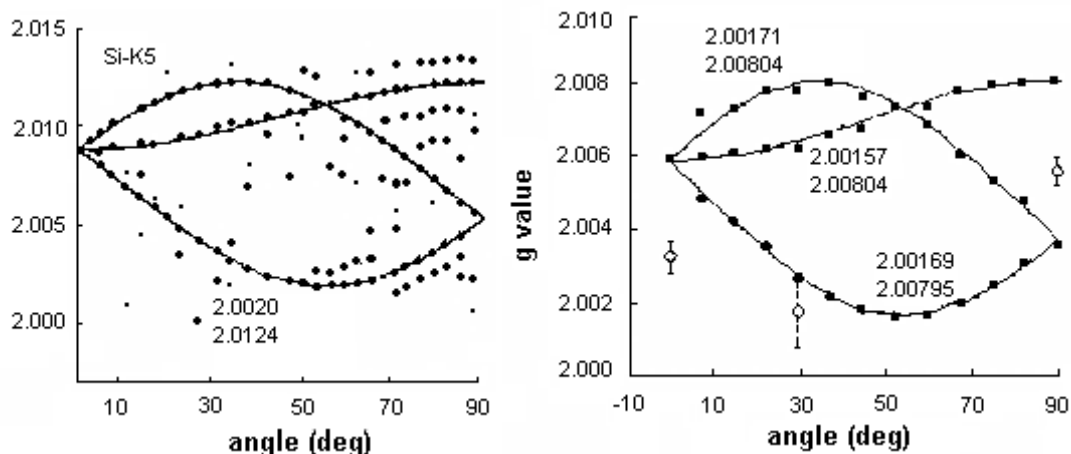


Рис.1.2.16. g-факторы парамагнитных центров в пластически деформированном кремнии (слева) [56] и  $P_b$ -центров в ПК (справа) [32].

Дислокационная модель не только позволяет качественно объяснить вышеприведённые не понятные в рамках молекулярной модели факты, но и дать толкование другим наблюдениям.

1) Поверхностная плотность  $P_b$ -центров  $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$  определяется поверхностной плотностью дислокаций, расстояние между которыми зависит от величины механических напряжений, определяемых толщиной слоя  $\text{SiO}_2$ .

2) В дислокационной модели не играет роли, является ли атомарно гладкой поверхность кремния на границе  $\text{Si-SiO}_2$ .

3) Электронные состояния всевозможных оборванных связей на границе  $\text{Si-SiO}_2$  скорее всего быстро компенсируются подвижными ионами кислорода. Малый набор парамагнитных центров в дислокационной модели определяется энергетически наиболее выгодными типами дислокаций.

4) Возникновение, рост и дальнейший немонотонный характер изменения числа парамагнитных центров и плотности электронных состояний на рис.1.2.5 объяснимы

возникновением дислокаций при толщине оксида свыше 5 нм. Их плотность возрастает с ростом напряжений по мере увеличения толщины оксида до 20 нм. Они сливаются при толщине выше 20 нм, генерируются новые дислокации при толщине оксида свыше 100 нм. Вероятно, на плоской границе минимальное расстояние между дислокациями порядка толщины слоя  $\text{SiO}_2$  достигается при толщине оксида 20 нм, что соответствует их плотности около  $2.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

5) В дислокационной модели  $\text{P}_b$ -центры относятся к электронам, локализованным на дислокациях внутри кремния, с протяжённостью в несколько межатомных расстояний в отличие от молекулярной модели на рис.1.2.1 и 1.2.3 с «оборванными связями» в  $\text{SiO}_2$  длиной порядка межатомного расстояния. Этим объясняются сравнительно широкие линии ЭПР, связанные с более сильными, чем в  $\text{SiO}_2$  сверхтонким взаимодействием с ядрами изотопа  $\text{Si}^{29}$  и спин-решётчным взаимодействием. В ширину линий также может приносить и девиация g-фактора, зависящая от положения возбуждённых электронных уровней  $\text{P}_b$ -центров в областях с различной величиной механических напряжений около дислокаций.

6) Вполне понятна и корреляция в числе  $\text{P}_b$ -центров и интенсивности пика 0.9 эВ на рис.1.2.9, согласующегося с данными ФЛ дислокаций, наводящих в кремнии, локализованные в запрещённой зоне, электронные состояния с энергетическими уровнями  $E_c - E_{D_e} \approx E_{D_h} - E_v \approx 70 - 80 \text{ мэВ}$  [60].

7) Дислокационная модель легко объясняет и немонотонное изменение ЭПР  $\text{P}_b$ -центров в неориентированных нанокристаллах в пересыщенном кремнием  $\text{SiO}_2$  на рис.1.2.13. Вначале коалесценция кремния приводит к образованию сравнительно крупных около 6 нм нанокристаллов, как на рис.1.2.11 слева, с хорошо различимым нарушением кристаллического порядка наличием дислокаций или сеток дислокаций. По мере окислительного отжига или диффузионной разгонки избытка кремния размеры нанокристаллов уменьшаются, как видно на рис.1.2.11 справа, нанокристаллы диаметром около 2 нм становятся бездислокационными. В этом процессе дислокации могут выводиться из нанокристаллов и в результате высокотемпературного пластического течения стекла, снимающего механические напряжения.

8) Согласно зонной диаграмме беспримесной дислокации в [57] дислокационные  $\text{P}_b$ -центры должны быть эффективными ловушками для экситонов, аннигиляция которых вызывает красную или близкую по энергии ИК ФЛ 1,2-1,8 эВ. По данным [42,48,49] ФЛ с пиком 0,9 эВ наблюдалась лишь при низких температурах, т.е. она характеризуется очень малым временем излучательной рекомбинации. Тем самым в

дислокационной модели объясняется антикорреляция интенсивностей красной ФЛ и ЭПР  $P_b$ -центров.

9) В дислокационной модели понятно, почему в [22,42,45] пик ФЛ слабо зависел от размеров нанокристаллов, что как бы не соответствовало модели квантового конфайнмента. На самом деле дислокации или дислокационные стенки приносят дополнительное возмущение в пространственное распределение потенциала внутри нанокристаллов, как бы разрезая их на более мелкие области со своим размерным квантованием. Поэтому трёхкратное уменьшение диаметра нанокристаллов на рис.1.2.11 приводило по данным [22] лишь к 1.2% синему сдвигу ФЛ с пиком около 790 нм.

10) В дислокационной модели пассивирующее действие водорода, кислорода или фосфора на  $P_b$ -центры [42] может быть связано не столько с изменением их электронного заполнения, сколько с влиянием атомов этих элементов на механические свойства оксида и напряжения на гетерогранице, от которых зависит плотность дислокаций в полупроводнике. Согласно данным [38,39] в ПК мелкие доноры, включая фосфор, напротив, способствуют возрастанию интенсивности ЭПР  $P_b$ -центров.

11) Близость  $g$ -факторов линий ЭПР  $P_b$ -центров в неориентированных нанокристаллах кремния и парамагнитных центров в аморфном кремнии скорее не случайна, аморфный кремний можно представить как кристалл, нарушенный сверхвысокой плотностью дислокаций – свыше  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

### **1.3. Литературные сведения о механизмах нелинейного транспорта тока в диэлектриках и некристаллических веществах. Три вида нелинейностей**

Большое сопротивление току и сложная гетерофазная структура ПК позволяют полагать, что подвижность носителей тока в этом материале очень мала, много меньше, чем в объемных монокристаллических полупроводниках без глубоких примесей. Поэтому известные нелинейности, например, эффект Ганна, баллистический транспорт в полупроводниках с высокой подвижностью носителей тока  $\mu \gg 1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  мы здесь рассматривать не будем. Влияние границ в структурах металл-диэлектрик-полупроводник подробно проанализировано в монографии [61]. Естественно полагать, что длина свободного пробега в наноразмерной структуре ПК – наноразмерные гранулы кремния вкрапленные в диэлектрический оксид кремния [13] – порядка расстояния между гранулами кремния, которое обычно много меньше толщины  $L$  слоя ПК. Поэтому диффузионная длина носителей тока много меньше  $L$ . Это даёт основание

не учитывать вклад диффузионных процессов в вид вольтамперной характеристики слоя ПК при поперечном транспорте тока. Т.е. считаем, что нелинейность вольтамперной характеристики определяется дрейфом носителей тока. Наноразмерные гранулы кремния в ПК могут рассматриваться как глубокие амфотерные центры [62]. Наличие оксида кремния означает, что ПК обладает также свойствами некристаллического диэлектрика. Поэтому рассмотрим нелинейности переноса тока в сходных средах. В компенсированных глубокими примесями полупроводниках, диэлектриках и некристаллических веществах дрейфовые нелинейности условно можно разделить на два вида. Первый из них – это токовые нелинейности, связанные с инжекцией носителей тока, ограничением тока областью пространственного заряда (ТООЗ) и подробно разобранные в монографиях [63,64]. Второй – это электрополевые нелинейности, связанные с переносом тока в сравнительно сильных электрических полях. Этот вид нелинейностей рассмотрен, например, в монографии [65]. Наконец, сравнительно слабая электропроводность и пористая структура ПК может означать, что в этом материале возможен вклад ионной проводимости, которая в случае оксидных плёнок давно исследованы и представлены в монографии [66]. Все эти виды нелинейностей вольтамперных характеристик (ВАХ) приведены в таблице 1.3.1. Также в этой таблице 1.3.1 представлены, разобранные в главе 4 настоящей работы, результаты нашего анализа переноса тока в гранулированной среде при кулоновской блокаде туннелирования электронов сквозь металлические гранулы в диэлектрической матрице (см. также [68]).

Таблица 1.3.1. Виды и механизмы нелинейностей в дрейфовом переносе тока в некристаллических веществах и диэлектриках.

Вид ВАХ	Определение	Примечание
$j = \sigma F = en_0\mu \frac{V}{L}$ (1.3.1)	Дифференциальный закон Ома.	Малый уровень инжекции. Слабые поля.
<b>Инжекционные токи, ограниченные объёмным зарядом (ТООЗ)</b>		
$j = \frac{9}{8} \varepsilon\mu \frac{V^2}{L^3}$ (1.3.2)	Квадратичный закон Мотта-Генри. Монополярная инжекция в безловушечном диэлектрике.	Начало квадратичного участка $V_{sq}$ – величина $n_i$ сравнима с $n_0$ , $en_0L=Q=CV_{sq} \approx (\varepsilon/L)V_{sq}$ , $V_{sq}=enL^2/\varepsilon$ , $t_x \approx \tau_M$ [63].
$j \approx \frac{9}{8} \varepsilon\theta\mu \frac{V^2}{L^3}$ (1.3.3)	Монополярная инжекция. Квадратичный закон в диэлектрике с ловушками.	Начало квадратичного участка - $n_i$ сравнима с $n_0$ , $\theta$ – степень ионизации ловушек, $V_{sq}=enL^2/\varepsilon\theta$ , $t_{xэфф}=\tau_M$ [63].

$j \sim V^\infty \quad (1.3.4)$	<p>Монополярная инжекция. Почти вертикальный рост с напряжением тока в <math>1/\theta</math> раз.</p>	<p><math>V \approx V_{\text{ПЗЛ}}</math> – напряжение предельного заполнения ловушек с концентрацией <math>p_{t,0} = 1,1 \cdot 10^6 \frac{\varepsilon V_{\text{ПЗЛ}}}{L^2} \text{ см}^{-3}</math> [63].</p>
$j = e\mu N_c \left( \frac{\varepsilon}{eN_0 kT_t} \right)^1 \frac{V^{1+1}}{L^{2+1}} \quad (1.3.5)$	<p>Монополярная инжекция. Степенной закон <math>\sim V^{1+1}</math>. Энергетические уровни ловушек распределены по экспоненциальному закону <math>N_t(E) = N_0 \exp[(E - E_c)/kT_t]</math>.</p>	<p>Показатель <math>l = T_t/T</math>. Признаком является изменение показателя в степенном законе с изменением температуры и <math>V \sim L^{(2l+1)/(l+1)}</math> при <math>j = \text{const}</math>. Начало нелинейного участка <math>V_{nl} \sim L^2</math>: <math>V_{nl} = ekT_t N_n L^2 / \varepsilon</math>, <math>N_n = N_0 \exp((E_{F0} - E_c)/kT_t)</math> [63].</p>
$j \approx en_0 \mu \frac{V}{L} \exp\left(\frac{eV}{\gamma kT}\right) \quad (1.3.6)$	<p>Монополярная инжекция. Экспоненциальный рост тока с напряжением. Равномерное распределение энергетических уровней ловушек с плотностью <math>N_n</math>.</p>	<p>Характерна квадратичная зависимость множителя <math>\gamma</math> перед <math>kT</math> в знаменателе экспоненты от толщины образца [63]. Как показывают оценки, выражение (1.3.6) даёт большую величину <math>\gamma = e^2 N_n L^2 / 2\varepsilon \approx 10^3</math> при <math>N_t = 10^{18} \text{ см}^{-3}</math>, <math>N_n \approx 10^{24} \text{ м}^{-3} \text{ Дж}^{-1}</math>.</p>
$j \approx \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{\text{эф}} \frac{V^2}{L^3} \quad (1.3.7)$	<p>Квадратичный закон при двойной инжекции при условиях <math>v_n = \mu_n / \mu_R \gg 1</math>, <math>v_p = \mu_p / \mu_R \gg 1</math>, рекомбинационная подвижность <math>\mu_R = \varepsilon &lt; v \sigma_R &gt; / 2e</math>, <math>v</math> – микроскопическая скорость электрона относительно дырки, <math>\sigma_R</math> – рекомбинационное сечение захвата.</p>	<p>1. При <math>v_p \ll 1</math>, но <math>v_n &gt; 1</math> <math>\mu_{\text{эф}} = \mu_n</math> и ток является монополярным током электронов. Инжекционный ток будет в основном электронным безловушечным ТООЗ, для дырок существует рекомбинационный барьер. 2. При <math>v_p \ll 1</math>, и <math>v_n \ll 1</math> <math>\mu_{\text{эф}} = \mu_n + \mu_p</math> – когда имеет место чисто электронный ТООЗ у катода и чисто дырочный ТООЗ у анода. <math>\mu_{\text{эф}} = (3/2) [(2\pi\mu_n\mu_p(\mu_n + \mu_p) / \mu_R)]^{1/2}</math> [63].</p>
<p>Участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением на ВАХ (S-образный участок). (1.3.8)</p>	<p>Двойная инжекция с захватом, концентрация свободных инжектированных носителей меньше концентрации носителей, захваченных примесными центрами.</p>	<p>Время жизни инжектированных носителей, например, дырок существенно увеличивается с уровнем инжекции, когда оно много меньше времени жизни электронов (<math>v_p \ll 1</math>, но <math>v_n &gt; 1</math> <math>\mu_{\text{эф}} = \mu_n</math>) [63].</p>

$j \approx \frac{125}{18} \varepsilon \bar{\tau} \mu_n \mu_p \frac{V^3}{L^5} \quad (1.3.9)$	<p>Кубический закон двойной инжекции с большим уровнем инжектированных носителей. Концентрации и времена жизни электронов и дырок почти равны <math>n \approx p</math>, <math>\tau_n \approx \tau_p</math>.</p>	<p>Время пролёта и электронов, дырок (<math>t_n, t_p</math>) много меньше времени рекомбинации <math>\tau \approx (\tau_n, \tau_p)</math>. Квадратичный (1.3.7) и кубический (1.3.9) режимы пересекаются при напряжении <math>V_x = (81/500)L^2/\mu_n \tau_n</math>. [63]</p>
<b>Эффекты сильного электрического поля</b>		
$j = \left( \frac{F_1 L}{V} \right)^{1/2} f(V) \quad (1.3.10)$	<p>Начало насыщения дрейфовой скорости <math>v</math> носителей тока при <math>F &gt; F_1</math> – критического поля <math>v = \mu(F_1 F)^{1/2}</math>. ВАХ получается путём умножения ВАХ при условии слабого поля <math>j_{\text{сл.поле}} = f(V)</math> на величину <math>(F_1 L/V)^{1/2}</math> не зависимо от модели центров прилипания.</p>	<p>При малых уровнях инжекции происходит замедление роста тока по закону <math>j \sim V^{1/2}</math>. В области квадратичного закона – замедление роста тока приведёт к появлению участка <math>j \sim V^{3/2}</math>. Общее выражение для подвижности с началом насыщения дрейфовой скорости <math>\tilde{\mu} = (\mu F_1 / 2F) [(1 + 4F/F_1)^{1/2} - 1]</math> [63].</p>
$j = 2eRkTN(E_F)v_{\text{ph}} \times \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right) \text{sh}\left(\frac{eRF}{kT}\right) \quad (1.3.11)$	<p>Закон в «ферми-стёклах», т.е. имеет место вырожденный электронный газ в сильно неупорядоченной среде, «прыжковая» проводимостью между ближайшими соседями» Миллера-Абрахамса.</p>	<p>Так как вероятность прыжков быстро спадает с расстоянием, электрон совершает прыжки на расстояние <math>R</math> между возможными ближайшими состояниями, отличающихся энергией <math>W</math>. <math>E_F</math> лежит в интервале энергий, в котором состояния локализованы по Андерсону [65].</p>
$j = 2eRkTN(E_F)v_{\text{ph}} \times \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right) \exp\left(\frac{eRF}{kT}\right) \quad (1.3.12)$	<p>Экспоненциальный закон в «ферми-стёклах».</p>	<p>Режим средних полей [65].</p>
$j \approx AF \exp(-B/F^{1/4}) \quad (1.3.13)$	<p>Замедленный экспоненциальный закон в «ферми-стёклах», «прыжковая» проводимостью между ближайшими соседями» при условии сильного поля <math>F &gt; 2kT\alpha/e</math>.</p>	<p><math>A</math> и <math>B</math> – некие константы. Физический процесс, лежащий в основе такой зависимости, состоит в том, что для значений <math>eFR</math>, бóльших средней энергии прыжка, электрон может двигаться только путём прыжков вниз по энергии, испуская при каждом прыжке фонон [65].</p>

$j = ne\mu(F)F =$ $= ne\mu(0)F \exp(CF^{m/(m+1)} / kT)$ <p style="text-align: right;">(1.3.14)</p>	Полевое освобождение носителей с мелких ловушечных уровней в некристаллических полупроводниках. $C=(m+1)(A^{1/m}e)^{m/(m+1)}$ .	Ловушки с потенциалом $\varphi=-A/\Gamma^m$ . Омический режим имеет место для полей $F_0 \leq kT/e\Gamma^* = F_{trans}/m$ , $\Gamma^* \approx (A/kT)^{1/m}$ . Закон $\mu_d \sim \exp(F^n)$ с $n=1$ может быть только при $m \rightarrow \infty$ , для центра с «вертикальными стенками» [67].
$j = ne\mu(F)F =$ $= ne\mu(0)F \exp(-\beta F^{1/2} / kT)$ <p style="text-align: right;">(1.3.15)</p>	Полевое освобождение носителей с мелких ловушек с кулоновским потенциалом $\varphi=-A/\Gamma^m$ .	Подвижность зависит от поля по известному закону для эффекта Пула-Френкеля $\mu(F) = \mu(0)\exp(-\beta F^{1/2} / kT)$ [67].
<b>Многочастичная теория, кулоновская блокада туннелирования в гранулированной среде, гл.4 настоящей работы.</b>		
$j_{ch} = \frac{e}{RC} \exp\left(-\frac{Ne^2}{(N+1)CkT}\right) \text{sh}\left(\frac{eV}{kT(N+1)}\right)$ <p style="text-align: right;">(1.3.16)</p>	Приближение малого и среднего поля для цепочки с числом N гранул.	Энергия кулоновской блокады $U=e^2/2C \gg eV/N$ , $j_{ch}$ – ток цепочки гранул, R – туннельное сопротивление между соседними гранулами, C – ёмкость гранулы [68].
$j_{ch} = \frac{e}{2RC} \exp\left(-\frac{Ne^2}{(N+1)CkT}\right) \exp\left(\frac{eV}{kT(N+1)}\right)$ <p style="text-align: right;">(1.3.17)</p>	Экспоненциальный закон. Приближение среднего поля.	$U \gg eV / N \gg kT$ [68].
$G_{ch} = \frac{e^2}{(N+1)RCkT} \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right) =$ $= \frac{e^2}{(N+1)RCkT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$ <p style="text-align: right;">(1.3.18)</p>	Омический участок с линейной ВАХ с проводимостью $G_{ch}$ . Приближение малого поля.	$eV / N \ll kT$ [68].
<b>Ионная проводимость в диэлектриках</b>		
$j=2Rnvq\exp[-(W-\alpha RF)/kT]$ <p style="text-align: right;">(1.3.19)</p>	Экспоненциальный закон для ионной проводимости.	Поля порядка $10^6 - 10^7$ В/см [66].

Обозначения:  $j$  – плотность тока,  $\sigma$  – удельная проводимость,  $F$  – напряжённость электрического поля,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $n$  – концентрация электронов,  $n_0$  – равновесная концентрация электронов,  $\mu$  – подвижность носителей тока,  $\mu_n$  – подвижность электронов,  $\mu_p$  – подвижность дырок,  $V$  – падение напряжения на диэлектрическом слое толщиной  $L$ ,  $n_i$  – собственная концентрация носителей тока,  $t_x$  – время пролёта инжектированного заряда сквозь слой диэлектрика,  $\tau_M$  – максвелловское время релаксации,  $\theta$  – степень ионизации ловушек,  $F_1$  – критическая напряжённость электрического поля,  $\alpha$  – параметр с размерностью обратной длины, характеризующий проницаемость потенциального барьера между состояниями прыжка электрона в (1.3.11), (1.3.12), иона в (1.3.19) между ближайшими состояниями,  $R$  – расстояние прыжка электрона в (1.3.11), (1.3.12), иона в (1.3.19) между ближайшими состояниями или туннельное сопротивление между гранулами в (1.3.16) – (1.3.18). Остальные обозначения расшифрованы в таблице.

В случае инжекционных токов, ограниченных объёмным зародом (ТООЗ) характерный вид ВАХ представлен на рис.1.3.1 и 1.3.2. При монополярной инжекции в диэлектрик без ловушек согласно выражениям (1.3.1) и (1.3.2) в таблице 1.3.1 на ВАХ рис.1.3.1 имеются лишь два первых участка – линейный  $j \sim V$ , соответствующий обычному переносу тока в диэлектрике с равновесной концентрацией  $n_0$ , и квадратичный участок ТООЗ  $j \sim V^2$ . В диэлектрике с ловушками при монополярной инжекции первый квадратичный участок описывается (1.3.3). Завершается он, как показано на ВАХ рис.1.3.1 практически вертикальным участком (1.3.4), соответствующим предельному заполнению ловушек (ПЗЛ), затем снова следует квадратичный участок  $j \sim V^2$  согласно (1.3.2) как в диэлектрике без ловушек. Вертикальный сдвиг двух участков  $j \sim V^2$  на ВАХ в двойном логарифмическом масштабе позволяет определить равновесную степень ионизации  $\theta$  ловушек.

При монополярной инжекции в диэлектрик с ловушками вместо квадратичного роста тока (1.3.3) возможна более крутая степенная зависимость тока  $j \sim V^{l+1}$ , если энергетические уровни ловушек не локализованы в запрещённой зоне диэлектрика, а распределены по экспоненциальному закону  $N_t(E) = N_0 \exp[(E - E_c)/kT_t]$  с неким характерным параметром  $T_t$  с размерностью температуры, с которым связан степенной параметр  $l = T_t/T$ . Начало нелинейного участка  $V_{nl} \sim L^2$  пропорционально квадрату толщины слоя диэлектрика  $L$ . Также признаком является изменение показателя в степенном законе с изменением температуры и  $V \sim L^{(2+l)/(l+1)}$  при  $j = const$ . При больших  $l \gg 1$  этот сдвиг также пропорционален  $L^2$ . В предельном случае равномерного распределения уровней ловушек,  $T_t \rightarrow \infty$ , теоретически ток может расти по экспоненциальному закону  $j \sim \exp(eV/\gamma kT)$  (1.3.6). Как показывают оценки, выражение (1.3.6) даёт большую величину  $\gamma = e^2 N_n L^2 / 2\epsilon \approx 10^3$  при  $N_t = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_n \approx 10^{24} \text{ м}^{-3} \text{ Дж}^{-1}$ . Характерной в этом варианте является квадратичная зависимость  $\gamma$  от толщины  $L$  и, следовательно, пропорциональный  $L^2$  сдвиг с изменением  $L$  ВАХ в полулогарифмическом масштабе.

В случае ТООЗ при двойной инжекции на ВАХ рис.1.3.2, кроме омического участка  $j \sim V$ , не показанного на рисунке, в общем случае имеется ещё пять характерных участков. Например, когда изолятор содержит одну группу моноэнергетических глубоких уровней рекомбинации, первоначально заполненных и с сечением захвата дырок много больше сечения захвата электронов, первый участок  $j \sim V^2$  соответствует безловушечному электронному ТООЗ (1.3.2), инжекция дырок подавляется их захватом центрами рекомбинации. По мере роста тока заполнение центров рекомбинации



сопровождается почти вертикальным ростом тока и затем участком с отрицательным сопротивлением (1.3.8) вследствие возрастания времени жизни дырок. Далее снова наступает квадратичный участок  $j \sim V^2$  (1.3.7), соответствующий электронному ТООЗ у катода и дырочному ТООЗ у анода. При большем уровне инжекции наступает кубический участок  $j \sim V^3$  (1.3.9) – режим инжектированной плазмы, когда времена жизни и концентрации инжектированных электронов и дырок выравниваются.

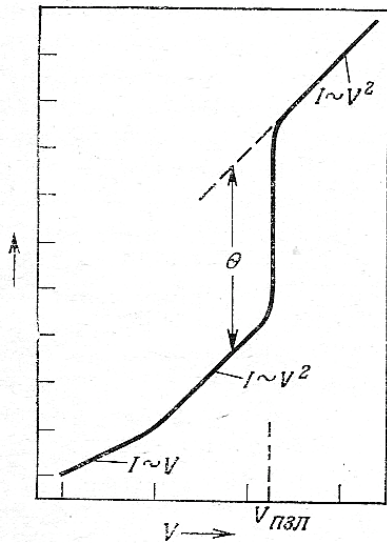


Рис.1.3.1. Вольтамперная характеристика тока монополярной инжекции в двойном логарифмическом масштабе. Изолятор содержит одну группу моноэнергетических ловушек. Деления на осях соответствуют изменению напряжения и тока на один порядок величины [63].

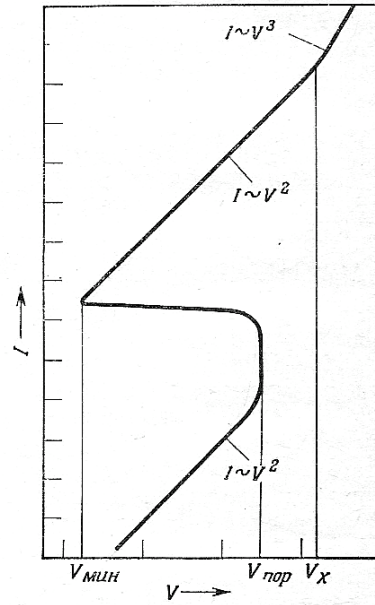


Рис.1.3.2. Вольтамперная характеристика тока двойной инжекции в двойном логарифмическом масштабе. Изолятор содержит одну группу моноэнергетических глубоких уровней рекомбинации, первоначально заполненных и с сечением захвата дырок много больше сечения захвата электронов или с первоначально пустых с обратным соотношением сечений захвата. Деления на осях соответствуют изменению напряжения и тока на один порядок величины [63].

Эффекты сильного электрического поля могут приводить к тому, что ВАХ согласно (1.3.10) умножается на величину  $\sim V^{-1/2}$ . При малых уровнях инжекции происходит замедление роста тока по закону  $j \sim V^{1/2}$ . В области квадратичного закона замедление роста тока приведёт к появлению участка  $j \sim V^{3/2}$ . Общее выражение для подвижности с началом насыщения дрейфовой скорости  $\tilde{\mu} = (\mu F_1 / 2F) [(1 + 4F / F_1)^{1/2} - 1]$  [63].

В «ферми-стёклах» с вырожденным электронным газом в сильно неупорядоченной среде имеет место «прыжковая» проводимостью между ближайшими

соседями» Миллера-Абрахамса [65]. Предсказывается зависимость тока от напряжения на слое диэлектрика по закону (1.3.11) гиперболического синуса  $j \sim \text{sh}(eRF/kT)$ , которая при умеренных полях переходит в экспоненциальный закон (1.3.12)  $j \sim \exp(eRF/kT)$ , в сильных полях происходит замедление роста тока по закону (1.3.13)  $j \sim \exp(-B/F)$ . Формулы (1.3.11) и (1.3.12) удобно переписать, выразив ток через падение напряжения  $V$  на слое вещества толщиной  $L$ , заменив расстояние прыжка  $R$  и поле  $F$  соответствующими величинами

$$R=L/N, F=V/L, \quad (1.3.20)$$

где  $N$  – число центров локализации электрона на пути прохождения тока перпендикулярно слою вещества толщиной  $L$ . Тогда вместо (1.3.11) и (1.3.12) получим соответственно

$$j = 2eRkTN(E_F)v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right) \text{sh}\left(\frac{eV}{NkT}\right), \quad (1.3.21)$$

$$j = 2eRkTN(E_F)v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right) \exp\left(\frac{eV}{NkT}\right). \quad (1.3.22)$$

В некристаллических полупроводниках полевое освобождение носителей с мелких уровней ловушек с потенциалом  $\varphi = -A/\Gamma^m$  также приводит к экспоненциальному закону (1.3.14)  $j \sim F \exp(CE^{m/(m+1)}/kT)$ ,  $C = (m+1)(A^{1/m}e)^{m/(m+1)}$ . Отличие в множителе  $F$  перед экспонентой и закон  $j \sim \exp(F^n)$  с  $n=1$  может быть только при  $m \rightarrow \infty$ , для центра с «вертикальными стенками» [67]. Для ловушек с кулоновским потенциалом  $m=1$  имеет место закон (1.3.15)  $j \sim \exp(F^{1/2})$  Пула-Френкеля.

В случае ПК, представляющего собой систему наноразмерных гранул вкрапленных в диэлектрическую среду, идеологически более адекватной является многочастичная теория дискретного туннелирования (ДТ), которая в отличие от одночастичных вариантов, представленных в таблице 1.3.1 формулами (1.3.1)-(1.3.15), учитывает явно корреляционные эффекты в электронной системе. Теория ДТ, представленная в главе 4 настоящей работы для гранулированной среды согласно (1.3.16) представляет ВАХ с экспоненциальным участком (1.3.17)  $j \sim \exp(eV/NkT)$  в области средних полей, которому предшествует линейный участок  $j \sim V$  с проводимостью (1.3.18). Из сравнения (1.3.16) и (1.3.17) можно видеть, что напряжение  $V_{nl}$  перехода от линейного участка к нелинейному экспоненциальному закону пропорционально  $N$  и, следовательно, толщине слоя вещества  $L$ :

$$V_{nl} \sim L. \quad (1.3.23)$$

При сильных полях порядка  $10^6 - 10^7$  В/см при комнатной температуре [66] может оказаться заметной ионная проводимость, как и в (1.3.12) или (1.3.20), (1.3.17) с экспоненциальным  $j \sim \exp(eRF/kT) = \exp(eV/NkT)$  полевым ростом тока (1.3.19) в таблице 1.3.1. Здесь величина  $N$  имеет смысл числа потенциальных ям на толщине  $L$  слоя диэлектрика, между которыми происходят «прыжки» ионов на пути прохождения тока.

Таким образом, различные физические механизмы позволяют описать сверхлинейные ВАХ в диэлектриках и некристаллических веществах. В случае конечной скорости нарастания тока с напряжённостью поля возможны степенные зависимости  $j \sim V^n$   $n=2, 3$  и выше и экспоненциальные законы  $j \sim \exp(eV/NkT)$  в четырёх вариантах: 1) ТООЗ в диэлектрике с равномерным распределением уровней ловушек в запрещённой зоне диэлектрика, 2) прыжковый механизм в вырожденных «ферми стёклах», 3) при кулоновской блокаде туннелирования в гранулированной среде, 4) при ионной проводимости в сильных полях. Для степенного и экспоненциального вариантов ТООЗ характерна нелинейная  $\sim L^2$  зависимость падения напряжения от толщины  $L$  при фиксированной плотности тока. Для отличия вариантов 2), 3) необходимы дополнительные соображения. Вариант «ферми стёкла» вряд ли применим к ПК и, скорее, подходит для аморфных металлических сплавов. Ионная проводимость 4) отличается сильными, близкими к пробному электрическим полями.

Теория инжекционных токов в диэлектриках позволяет определить некоторые параметры материала из переходных процессов зависимости тока от времени. В случае, когда концентрация инжектированных носителей много меньше равновесной концентрации, релаксационные процессы, очевидно, определяются максвелловским временем релаксации  $\tau_M$ . Время пролёта заряда от катода к аноду

$$t_0 = L^2 / \mu V . \quad (1.3.24)$$

Переходные процессы при наличии ТООЗ показаны на рис.1.3.3. В момент времени  $t=0$  через образец проходит ток, намного меньший, чем половина стационарного тока безловушечного типа. Ток монотонно возрастает до своего максимального значения, превышающего стационарный ток на 21%, причём остроконечный максимум наступает в момент времени  $t_1$ , который на 20% меньше  $t_0$  – времени прохождения заряда в отсутствие ТООЗ при том же напряжении. За максимумом наступает незначительный выброс в сторону понижения тока по отношению к стационарному току. При  $t \approx 2t_0$  ток приближается к своему стационарному значению. Начальное значение тока определяется выражением

$$j_0 = \epsilon \mu V^2 / L^3 . \quad (1.3.25)$$

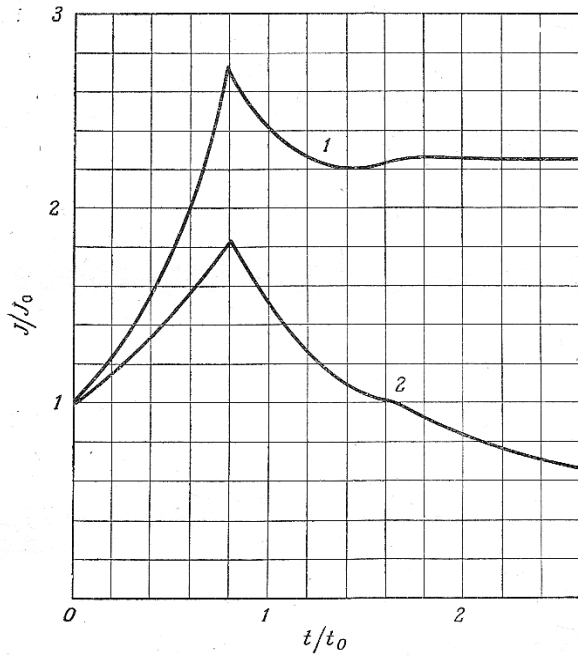


Рис.1.3.3. Кривые переходного процесса ТООЗ.

1 – безловушечная кривая,  
2 – «ловушечная» кривая  
(время захвата  $\tau=2t_0$ ) [63].

Начальное возрастание тока связано с ростом емкости  $C$  системы по мере продвижения инжектированного электронного заряда к аноду. При этом поле между зарядом и анодом постоянно. Этот процесс продолжается до момента времени  $t_1$ , который на 20% меньше  $t_0$  – времени прохождения заряда в отсутствие ТООЗ при том же напряжении. Превышение тока в максимуме над стационарным значением на 21% связано с тем, что до момента времени  $t_1$  инжектированный заряд распределён равномерно, а в стационарном состоянии он монотонно убывает от катода к аноду, и полный заряд на  $\approx 10\%$  меньше, чем при  $t=t_1$ . Незначительный выброс в сторону понижения тока по отношению к стационарному току за максимумом связан со сдерживанием инжекции вблизи  $t=t_1$  из-за превышения заряда над стационарным значением. На самом деле остроконечный пик должен сглаживаться диффузионными процессами. При наличии ловушек процессы сложнее, но остроконечный максимум имеет место при том же времени  $t=t_1$ . Величина  $t_1$  позволяет определить подвижность носителей тока

$$\mu=0.786 L^2/t_1 V \text{ см}^2/\text{Вс}. \tag{1.3.26}$$

Эта величина согласно (3.4.42) позволяет вычислить диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon=2.25 \cdot 10^{13} j_0 L^3/\mu V^2, \tag{1.3.27}$$

где плотность тока выражена в амперах на квадратный сантиметр,  $L$  – в сантиметрах,  $\mu$  в  $\text{см}^2/\text{Вс}$ , напряжение  $V$  в вольтах.

#### 1.4. Литературные сведения о транспорте тока в ПК

Обзор работ, посвящённых экспериментальному исследованию электрических свойств – поперечного транспорта тока ПК, до 2000 г. представлен в обзорных статьях [8,69]. Отмечается, что хотя квантовый конфайнмент широко привлекается для объяснения люминесцентных свойств ПК, его роль не совсем ясна в объяснении транспорта тока. Предполагаемые транспортные пути вирируются от транспорта в кремниевых наночастицах и диффузии или туннелировании между Si нанокристаллами или их поверхностями до транспорта в аморфной неупорядоченной матрице, окружающей нанокристаллы или то и другое. Предполагаемые механизмы это зонный транспорт, активированные прыжки в зонных хвостах плотности состояний, контролируемые ловушками прыжки сквозь нанокристаллы, активированные прыжки с глубоких центров, процессы Пула-Френкеля и активированные прыжки во фрактальной электрической цепи. Также подчёркивается, что электрические свойства сильно зависят от внешних факторов таких как окружающая атмосфера и остатки электролита. При исследовании транспорта тока обычно использовались диодные структуры металл-ПК-монокристаллическая кремниевая подложка, на которой формировался ПК.

Первоначально при объяснении ВАХ делались попытки применить соотношение Шоттки

$$I = I_s \exp\left[\frac{q(V - IR_s)}{mkT} - 1\right], \quad (1.4.1)$$

где  $R_s$  – последовательное сопротивление,  $m$  – фактор неидеальности. Очень большие величины  $R_s$  и  $m$  свидетельствуют о неприменимости модели барьера ПК-металл. К тому же, в принципе, надо учитывать барьер между ПК и кремниевой подложкой. Последующие исследования показали, что ВАХ практически не зависят от природы металлического контакта, определяются объёмными свойствами ПК, а не свойствами переходов. Большая плотность состояний в ПК устраняет зонную привязку к интерфейсу металл-ПК. Большое сопротивление ПК объясняется повышенной величиной эффективной ширины запрещённой зоны ПК по отношению к монокристаллическому сплошному кремнию из-за квантового конфайнмента в наноразмерных частицах кремния в пористом материале. Это приводит к сильному истощению свободных носителей тока, которые вдобавок захватываются глубокими ловушками на поверхности нанокристаллов. В ряде сообщений отмечается активационная зависимость удельной проводимости ПК  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$  с

энергией активации  $E_A \approx 0.5$  эВ, что составляет приблизительно половину ширины запрещённой зоны Si. Это означает, что необходимо иное объяснение, не связанное с квантовым размерным эффектом. Ясного объяснения этой величины энергии активации нет. Попытки качественно объяснить  $E_A$  активацией носителей над краем подвижности в неупорядоченном материале или прыжками между локализованными состояниями выглядят не убедительно. Делались попытки объяснить нелинейные ВАХ последовательно включёнными зависящим от напряжения сопротивлением и выпрямляющим барьером опровергается тем, что в толстых слоях ПК ВАХ слабо зависят от полярности тока. Авторы [70] вывели эмпирический закон вида

$$\sigma(V, T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \exp\left(\frac{V}{V^*}\right)^{0.5}, \quad (1.4.2)$$

соответствующий механизму Пула-Френкеля.

В работе [71] получено выражение (3.4.7) (см. табл.3.4.1) в соответствие с теорией токов ограниченных пространственным зарядом. Величина эффективной подвижности  $\mu$  составляла  $\approx 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/В·с. Диодная структура представляется как собственный материал между проводящими обкладками почти без зонной привязки между двумя материалами.

Отметим, что при исследовании транспорта тока в ПК применялся часто ограниченный диапазон токов. Использовались сравнительно слабо легированные подложки, ВАХ усложнялись вкладом ОПЗ кремниевой подложки. Не достаточно предпринимались попытки проследить за изменением ВАХ с изменением размера наночастиц кремния. Спектральные исследования шумов диодных структур с прослойкой ПК почти не проводились.

Результаты настоящей главы опубликованы в работах [А4, А13].

## **ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО НА СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ**

### **2.1 Введение**

В настоящей методической главе приведены основные сведения о технологии формирования ПК, диодных структур с прослойкой ПК для изучения поперечного транспорта тока, методика измерения статических и динамических электрических параметров диодных структур, методах исследования структуры, ЭПР и ФЛ.

## 2.2. Технология

### 2.2.1 Изготовление структур с пористым слоем кремния

Особенностью настоящей работы является исследование свойств пористого кремния (ПК), сформированного на сильно легированных мелкими акцепторами или донорами монокристаллах кремния. Это связано с поставленными задачами изучения поперечного транспорта тока в ПК и влияния мелких примесей III и V групп периодической таблицы Менделеева на свойства ПК. Во-первых, сильное легирование кремния мелкими донорами или акцепторами сводит к минимуму вклад области пространственного заряда кремниевой подложки, которая прилегает к пористому слою, в сопротивление диодных структур с прослойкой ПК. Во-вторых, согласно выводам обзора в главе 1 настоящей работы в ПК велика плотность электрически активных состояний на границе Si-SiO<sub>2</sub> и для достижения заметного влияния примесей на электрофизические свойства ПК необходим достаточно высокий уровень легирования кремния. Кроме, того, как показал наш опыт, для формирования ПК на n+- кремнии не требовалась внешняя подсветка, что упрощало технологию. Поэтому пористые слои для исследований формировались на сильнолегированных кристаллах кремния n- и p-типов. ПК формировался распространённым [7 – 10] методом анодного травления. Травление кремния осуществлялось в электролите на основе плавиковой кислоты в ячейке из фторопласта. В качестве катода сначала использовалась молибденовая пластина, в последующем пластина кремния, сильно легированного бором с дырочной проводимостью. Анодом являлась кремниевая подложка, на которой, в процессе травления, формировался ПК. Анодирование проводили в гальваностатическом режиме генератора тока. Для этого последовательно с источником стабилизированного напряжения прибором Б5-50 было включено последовательное сопротивление 5 кОм. Ток измеряли миллиамперметром М45. Принципиальная схема установки анодирования приведена на рис.2.2.1. Травление производилось в электролите, содержащем равные количества 48% плавиковой кислоты HF и этанола C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Плотность анодного тока варьировалась в пределах от 5mA/cm<sup>2</sup> до 50mA/cm<sup>2</sup>, время анодной обработки изменяли от 1 до 10 мин. В наиболее часто используемом режиме получения исследуемых слоёв травление производилось с плотностью тока 10 mA/cm<sup>2</sup> в течение 10 мин. При этом на n+- кремнии образовывались гладкие полупрозрачные слои толщиной 2.7 мкм, на p+-кремнии – толщиной 1 мкм. Более длительное травление приводило или к отслаиванию пористого слоя от подложки или к образованию шероховатых слоёв с крупными порами. Толщина слоёв определялась методом

шарового среза или оптически на интерферометре МИИ-4. После травления образцы промывались в деионизованной воде, затем в этаноле или ацетоне для удаления остатков электролита и воды. Окончательно структуры с пористым слоем высушивались на воздухе.

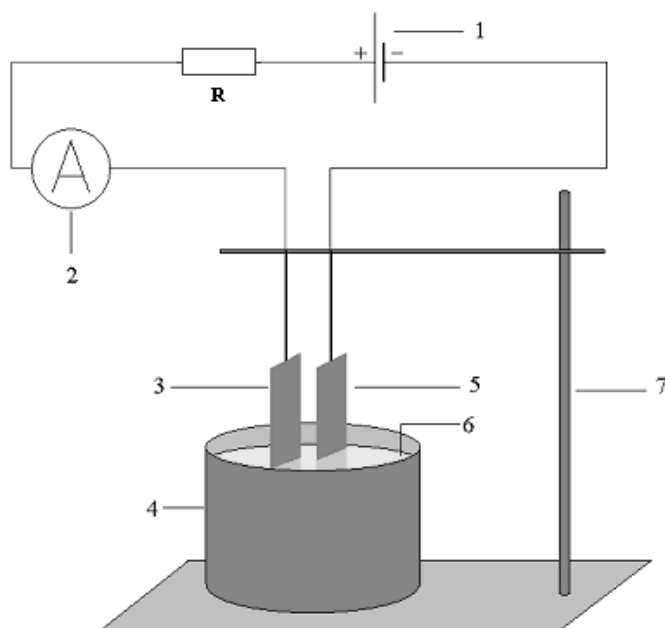


Рис.2.2.1. Схема анодного травления кремния: 1 – источник питания Б5-50, 2 – прибор для измерения тока МА-II/5, 3 – пластина кремния, 4 – фторпластовая ячейка с электролитом, 5 – катод из молибдена или сильно легированного кремния КДБ 0.001, 6 – электролит, R – последовательное сопротивление, обеспечивающее режим генератора тока.

В зависимости от типа проводимости, степени легирования кристаллов кремния получались пористые слои с пористостью около 50%. Эксперименты проводились на пластинах n<sup>+</sup>- кремния, легированных мышьяком марки КЭМ с удельными сопротивлениями 0.002, 0.003 и 0.005 Ом·см или легированных сурьмой (КЭС) с удельным сопротивлением 0.01 Ом·см и p<sup>+</sup>- кремния, легированных бором марки КДБ с удельным сопротивлением 0.001, 0.005 Ом·см. Ориентация поверхности пластин была (110). Так же использовались монокристаллы кремния КДБ 0.001 и ориентация поверхности (100). Поверхность пластин была обработана предварительно по стандартной технологии химико-механической полировки. В ряде случаев применялась дополнительное динамическое травление кремния, при котором с каждой стороны пластин кремния удалялся слой толщиной около 30 мкм для устранения приповерхностных дефектов, возникших при механической полировке кремния.



### **2.2.2. Нанесение металлических контактов**

Перед снятием вольтамперных характеристик (ВАХ) и измерением шумов на диодные структуры монокристаллический кремний-пористый кремний наносились индиевые контакты, которые формировались путём механического прессования кусочков очень пластичного металла индия на пористый слой и поверхность монокристаллической подложки без пористого слоя. Мы проверяли сохранность гладкой поверхности пористого слоя визуально в микроскопе после удаления такого контакта. Электрические измерения ВАХ диодных структур с такими контактами, а также с контактами из жидкого при комнатной температуре сплава In-Ga, In-Sn или с напылёнными в вакууме алюминиевыми контактами показали близкие результаты. Обычная площадь готового контакта был порядка  $0,25 \text{ мм}^2$ . Для получения омического контакта к кремниевой подложке её поверхность закруглялась сапфировой иглой. Измерения сопротивления между двумя индиевыми контактами к  $n^+$ - или  $p^+$ - кремнию показали величину меньше  $0.1 \text{ Ома}$ , что на несколько порядков было меньше чем сопротивление пористого слоя. Т.е. такие контакты действительно приносили пренебрежимо малый вклад в сопротивление диодных структур с прослойкой ПК. Перед высокотемпературными отжигами или различными химическими обработками контакты с образцов удалялись травлением в соляной кислоте или отслаивались остриём скальпеля.

### **2.2.3. Окислительный отжиг пористого кремния**

Часть образцов подвергалось высокотемпературному окислительному отжигу на воздухе в температурном интервале  $300 - 1000^\circ\text{C}$ . Отжиг производился в трубчатой печи, в которую помещалась запаянная с одного конца кварцевая трубка с образцом. После отжига ампула медленно охлаждалась.

## **2.3 Методы исследования**

### **2.3.1 Измерение вольтамперных характеристик**

Для исследования ВАХ диодных структур с прослойкой пористого кремния на образцы наносились индиевые контакты. Как говорилось выше один из контактов находился на ПК и имел площадь  $0.25 - 0.3 \text{ мм}^2$ , другой индиевый контакт был к свободной от пористого слоя поверхности образца и, вследствие высокой степени легирования исходного кремния, индиевые контакты приносили малое последовательное сопротивление в исследуемую структуру. Измерения проводились

при комнатной температуре, при повышенных температурах и при температуре кипения жидкого азота  $\approx 77$  К. Специальная двухзондовая измерительная головка с образцом подключалась к характериографу. Для получения характеристик при температуре кипения жидкого азота измерительная головка полностью помещалась в жидкий азот. Измерения проводились через несколько минут, когда кипение азота становилось минимальным. ВАХ существенно зависели от времени хранения образцов на воздухе вследствие окисления ПК. Вольтамперные характеристики снимались по точкам на постоянном токе или в периодическом режиме с частотой 100 Гц на характериографе TR-4805. Измерения в области сверхмалых токов, начиная с величины  $2 \cdot 10^{-16}$  А, производилось с применением высокочувствительного электрометра ВК2-16 по схеме, показанной на рис.2.3.1.

Питание электрического смещения исследуемой диодной структуры (ИДС) осуществлялось от стабилизированного регулируемого источника напряжения (РИН). Для тонкой регулировки в широком диапазоне подаваемого на образец напряжения прибор РИН подключён через цепь из перестраиваемых потенциометров  $R_1$  и  $R_2$ . Резистор  $R_3$  ограничивает максимальный ток при пробое структуры. Подаваемое напряжение контролировалось вольтметром  $V$ . Действительное падение напряжения на структуре определялось по очевидной формуле  $V_c = V - V_{ш}$ , ток сквозь структуру  $I = V_{ш} / R_{ш}$ , где  $V_{ш}$  – падение напряжения на сопротивлении шунта  $R_{ш}$ , измеряемое электрометрическим вольтметром ВК2-16. Ключом  $K$  менялось направление тока сквозь ИДС.

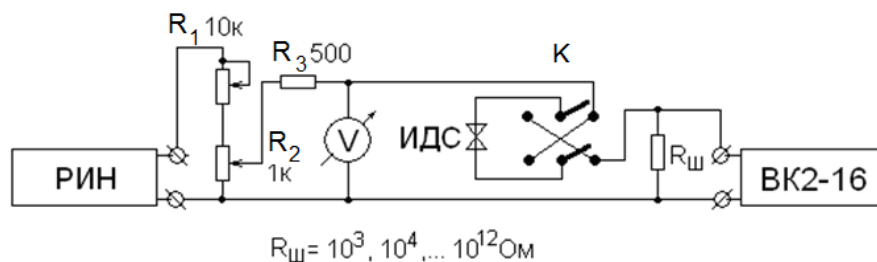


Рис.2.3.1. Схема измерений статических ВАХ диодных структур с прослойкой ПК. Сокращённые обозначения: РИН – регулируемый источник стабилизированного напряжения; ИДС – исследуемая диодная структура; ВК2-16 – электрометрический вольтметр.

Широкие пределы изменения сопротивления шунта  $R_{ш}$  и высокая чувствительность ВК2-16 позволяли измерять токи в пределах 13 порядков от  $2 \cdot 10^{-16}$  А до  $10^{-3}$  А. Для уменьшения помех и наводок применялось общее заземление приборов. Для этой же цели и уменьшения эффективной электрической ёмкости все проводники между ИДС и ВК2-16 сделаны экранированным коаксиальными кабелями, внешняя

оболочка которых была подсоединена к специальному экранному входу ВК2-16, потенциал которого почти равен потенциалу входного электрода. В последнее время ВАХ снимались на высокоточном и высокочувствительном автоматизированном приборе фирмы Agilent Technologies Semiconductor Device Analyzer B1500A .

### 2.3.2 Измерение шумовых характеристик

Для наблюдения осцилляций напряжения на диодных структурах использовалась аппаратура для измерения шумов двухполюсных радиоэлектронных устройств. Ток в диодной структуре задавался источником регулируемого стабилизированного напряжения с последовательным сопротивлением 180 кОм. Переменное напряжение на диодной структуре регистрировалось супергетеродинным приёмником измерителя полных сопротивлений Л2-7 с входным сопротивлением 4.7 кОм, полосой пропускания  $\Delta f=6$  кГц, линейным детектором, ВЧ фильтром и стрелочным индикатором на выходе. Для калибровки аппаратуры применялся генератор Г4-158. Измерение шумов производилось по точкам в диапазоне частот (0.4 – 10) МГц. Схема измерения шумовых характеристик приведена на рис.2.3.2. В левом положении ключа  $K_1$  производилась калибровка по амплитуде и частоте избирательного усилителя высокочастотного сигнала (ИУВЧ) генератором стандартных высокочастотных сигналов (ГСС ВЧ) Г4-158. В правом положении  $K_1$  снималась частотная зависимость импеданса исследуемой диодной структуры (ИДС) с прослойкой пористого кремния. В этом режиме сопротивление  $R_1$  100 кОм вместе с ГСС ВЧ обеспечивали режим генератора ВЧ тока. В этом же положении ключа  $K_1$  при отключённом генераторе ГСС ВЧ снималась спектральная зависимость шумового напряжения на ИДС. Регулируемый источник стабилизированного напряжения (РИН), образуя генератор тока вместе с последовательным сопротивлением  $R_2$  180 кОм, задавал постоянное смещение по току ИДС. С помощью ключа  $K_2$  менялось направление тока через ИДС. Ток измерялся амперметром А, в качестве которого использовался прибор М95. Падение постоянного напряжения измерялось катодным вольтметром V, подключённым через фильтр из ёмкости 0.1 мкФ и дросселя с индуктивностью 200 мкГн. Этот фильтр подавлял паразитные наводки ВЧ от радиосигналов. С этой же целью, как и положено, все ВЧ цепи и подводка к вольтметру V выполнена экранированными коаксиальными кабелями.

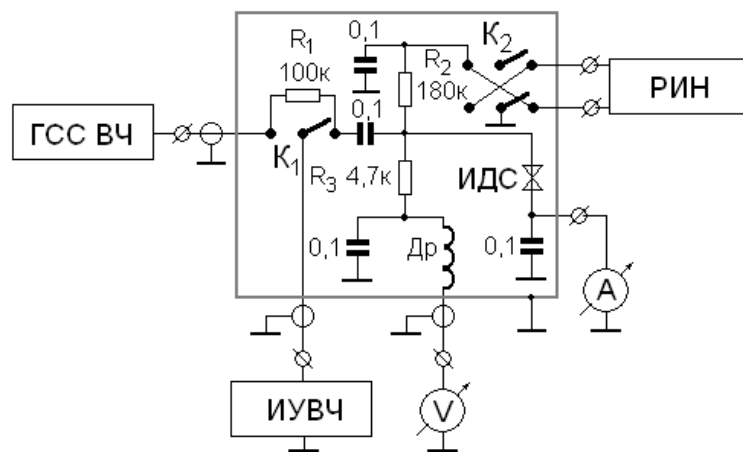


Рис.2.3.2. Схема измерений шумовых характеристик диодных структур с прослойкой ПК. Серым контуром обозначен металлический ферромагнитный экран. Сокращённые обозначения: ГСС ВЧ – высокочастотный генератор стандартных сигналов Г4-158; ИУВЧ – избирательный усилитель высокой частоты с детектором, ВЧ фильтром и стрелочным индикатором сигнала в приборе Л2-7; ИДС – исследуемая диодная структура; РИН – регулируемый источник стабилизированного напряжения.

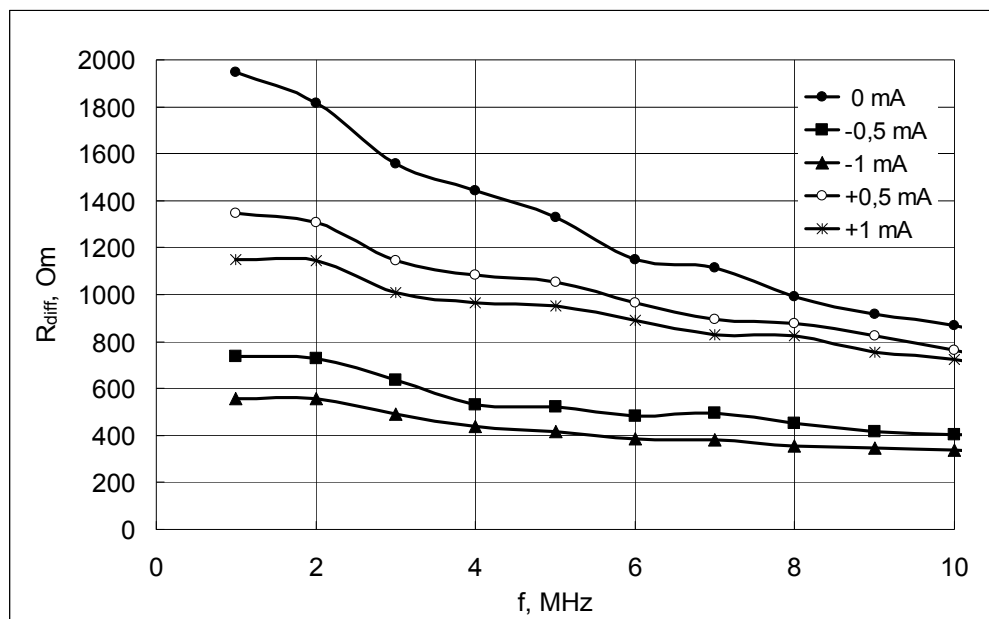


Рис.2.3.3. Частотная зависимость дифференциального сопротивления диодной структуры с прослойкой пористого кремния на КДБ 0.001. Кривые отличаются величиной и полярностью постоянного тока смещения, показанных на вставке рисунка.

На рис.2.3.3 показана характерная частотная зависимость дифференциального сопротивления диодной структуры с прослойкой пористого кремния на КДБ 0.001. Виден естественный спад дифференциального сопротивления с ростом частоты, связанный с ёмкостной частью импеданса диодной структуры и возрастанием вклада токов смещения в пористом слое. Величина дифференциального сопротивления согласно данным на рис.2.3.3 не превышает 2 кОм, т.е. сопротивление  $R_1 = 100\text{кОм}$  на

рис.2.3.2 достаточно велико, чтобы обеспечивать режим генератора тока. Судя по тому, что при изменении частоты в 10 раз на рис.2.3.3 дифференциальное сопротивление уменьшилось при указанных токах лишь в два раза, означает, что ёмкостный вклад в кондактанс ПК приблизительно в пять раз меньше резистивного вклада в диапазоне до 10 МГц.

На рис.2.3.4. показана спектральная зависимость собственных шумов измерительной схемы без подключённого образца. Скачки напряжения при 2.5 МГц и при 4.6 МГц связаны с изменением чувствительности приёмника Л2-7 при переходе с одного диапазона на другой. Поскольку в окончательных данных для коэффициента шума фиксировалось отношение напряжения шумов диодной структуры к таковому собственным шумам установки на рис.2.3.2, эти скачки в чувствительности взаимно компенсировались. Отметим, что, как это можно видеть из данных ниже в главе 3, напряжение шумов исследовавшихся диодных структур на один и более порядков превосходило собственные шумы установки в актуальном диапазоне около 1 МГц и при более высоких частотах. Т.е. измерительная установка была достаточно мало шумящей.

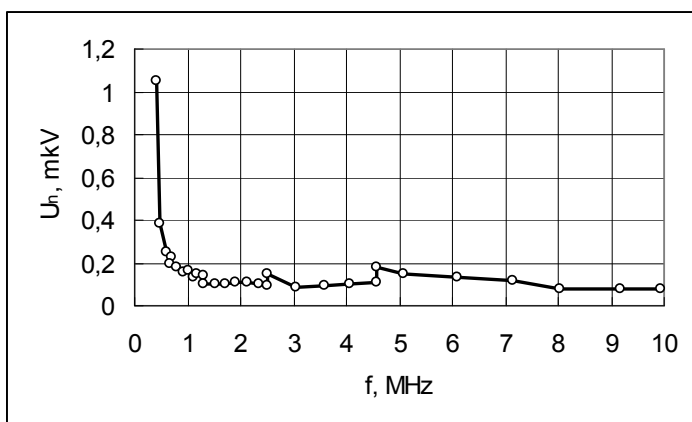


Рис.2.3.4. Приведённое к входу усилителя напряжение собственных шумов измерительной схемы без подключённого образца.

### 2.3.3 ЭПР спектроскопия

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) снимались на спектрометре ЭПА-2М, модифицированном на кафедре электроники твёрдого тела ННГУ [72]. Рабочая частота спектрометра 9300 МГц. Однородность поля электромагнита спектрометра имеет величину не хуже  $\delta B < 10^{-4}$ .

На рис.2.3.5 показана блок схема ЭПР-спектрометра. От клистронного генератора ГСВЧ мощность СВЧ излучения поступает на направленный ответвитель

НО сквозь вентиль В. Приблизительно 90% СВЧ мощности подаётся на трёхполюсный циркулятор Ц, затем направляется им сквозь регулируемый согласующий трансформатор Тр на отражательный резонатор ОР, помещённый между полюсами электромагнита NS. Внутри резонатора находится образец. Часть мощности направляется на фазовращатель  $\varphi$  и затем на балансный смеситель БС (фазочувствительный СВЧ синхронный детектор). В момент парамагнитного резонанса происходит рассогласование резонатора и от него через трансформатор отражается СВЧ мощность, пропорциональная величине ЭПР, направляемая циркулятором на балансный смеситель БС. Резонатор настроен так, что в отсутствии резонансного поглощения СВЧ мощности в образце вся эта мощность будет поглощаться резонатором. АПЧ – автоматическая подстройка частоты СВЧ клистрона «привязывает» частоту клистронного генератора к собственной частоте резонатора. На медленно линейно меняющееся магнитное поле электромагнита накладывается ВЧ магнитное поле катушки, находящейся внутри резонатора и подключенной к генератору ВЧ с частотой 910 кГц. И поступающий на балансный смеситель БС СВЧ сигнал модулирован ВЧ. Балансный смеситель БС выделяет ВЧ сигнал, который подаётся через узкополосный избирательный усилитель ИУВЧ, настроенный на частоту 910 кГц, на синхронный детектор ВЧ, управляемый генератором ВЧ. Затем сквозь фильтр Ф, отсеивающий ВЧ-сигнал, медленно меняющееся напряжение подаётся на самописец или на компьютер через аналогово-цифровой канал интерфейсной платы L305 фирмы L-Card. В последующем после дальнейшей доработки с применением интерфейсной платы L305 фирмы Л-Кард сигнал ЭПР подавался на компьютер с обработкой с помощью специальной программы. На самописце или мониторе компьютера можно наблюдать зависимость первой производной поглощаемой образцом мощности от величины внешнего медленно меняющегося поля магнита NS. Компьютерная запись позволила многократно увеличить чувствительность спектрометра с реализацией возможности улучшения соотношения сигнал-шум путём многократной записи спектров и накопления сигнала. СВЧ-резонатор TE<sub>103</sub>, представляющий собой отрезок прямоугольного волновода, имеет две пучности магнитного поля. В одну из этих пучностей помещают эталонный образец, в другую – исследуемый образец (рис.2.3.6), что даёт возможность одновременно записывать спектры ЭПР и эталона и образца.

В связи с применением высокочастотной модуляции магнитного поля на экране монитора наблюдается не зависимость мощности, поглощённой образцом от величины

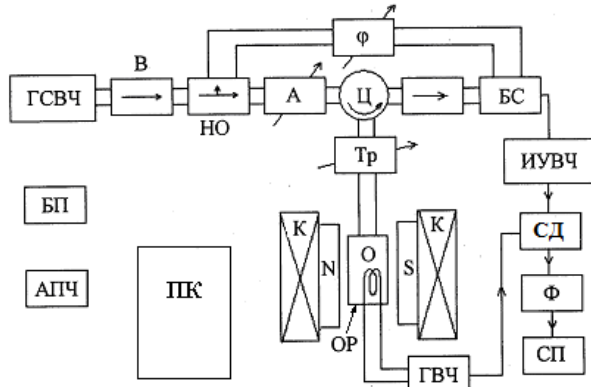


Рис.2.3.5. Блок-схема ЭПР спектрометра. ГСВЧ – клистронный генератор СВЧ; В – направленные ферритовые вентили СВЧ; НО – направленный ответвитель; А – регулируемый аттенуатор – ослабитель мощности СВЧ; Ф – регулируемый фазовращатель; Ц – циркулятор; БС – балансный смеситель; Тр – СВЧ – трансформатор; N, S – полюсы электромагнита с катушками К; ИУВЧ – избирательный усилитель ВЧ; СД – синхронный детектор ВЧ; Ф – фильтр; СП – самописец; ГВЧ – генератор ВЧ; БП – блок питания; АПЧ – система автоподстройки частоты СВЧ; ОР – отражательный резонатор.

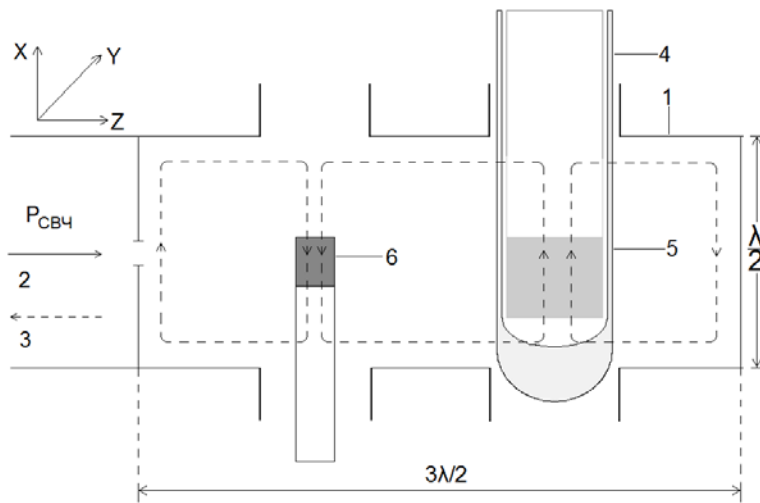


Рис.2.3.6. СВЧ-резонатор с образцом и эталоном: 1 – резонатор, 2 – падающее СВЧ излучение, 3 – отражённое СВЧ излучение, 4 – стеклянный сосуд Дьюара, 5 – образец, укрепленный с помощью держателей, 6 – эталонный образец

магнитного поля, а первая производная этой зависимости. Поэтому вместо колоколообразных зависимостей соответствующих форме линии Лоренца, где

$$P \sim \frac{1}{1 + \alpha_n (B - B_0)^2} \quad (2.3.1)$$

и гауссовой форме линии поглощения

$$P \sim \exp(-\alpha_r (B - B_0)^2) \quad (2.3.2)$$

будут наблюдаться знакопеременные функции – первые производные (2.3.1) и (2.3.2) [73, 74, 75]

$$y'(B) = \frac{dP(B)}{dB} = K_1 \frac{d}{dB} \left( \frac{1}{1 + \alpha_n (B - B_0)^2} \right) \quad (2.3.3)$$

или

$$y'(B) = \frac{dP(B)}{dB} = K_2 \frac{d}{dB} \left( \exp(-\alpha_r (B - B_0)^2) \right), \quad (2.3.4)$$

где  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $K_1$  и  $K_2$  коэффициенты, зависящие от параметров образца и настройки спектрометра. На рис. 2.3.7 представлен качественный вид этих зависимостей.

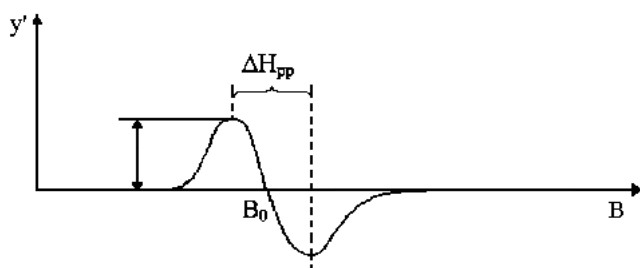


Рис. 2.3.7. Характерный вид первой производной линии спектра ЭПР поглощения.

С помощью криостата в спектрометре осуществляется охлаждение образца жидким азотом. Криостат представляет собой медный стакан с теплоизоляцией из пенопласта. В центр дна стакана из меди впаяна тонкостенная медная трубка, в конец которой впаяна прямоугольная пластина из сапфира. Теплопроводность пластины из сапфира близка к теплопроводности меди. С помощью тонкостенного стеклянного сосуда Дьюара медная трубка с сапфировым наконечником теплоизолирована от окружающей среды. Азот из медного стакана проникает в медную трубку и омывает сапфировую пластину. Образец прижат бронзовой пружиной к сапфировому стержню. В результате происходит отток тепла от образца к жидкому азоту. Около 5 минут выдержки после заливки азота, образец может охладиться до 80 – 85 К, до температуры близкой к температуре кипения жидкого азота при нормальном атмосферном давлении. Имелась возможность вращать криостат вокруг его оси для наблюдения угловой зависимости ЭПР. В качестве эталона 1 использовался порошок окиси магния с примесью ионов марганца  $Mn^{2+}$ , дающего шесть линий сверхтонкой структуры (СТС), расположенных с интервалом  $8,7 \cdot 10^{-2}$  Тл и фактором спектроскопического расщепления  $g=2,0023$ . Эталон 2 являлся спектр угольного порошка с фактором  $g=2,0061$ . Спектр ЭПР исследуемого образца записывался вместе со спектром эталона. Расстояние между линиями СТС  $Mn^{2+}$  в MgO позволило калибровать шкалу магнитного поля. Записывалась первая производная линий поглощения ЭПР, положение которых определялось согласно соотношению

$$h\nu = g\mu_B B, \quad (2.3.5)$$



где  $h=6,6262 \cdot 10^{-34}$  Дж/с – постоянная Планка,  $\mu_B=9,2741 \cdot 10^{-24}$  Дж/Тл – магнетон Бора для электрона,  $B$  – индукция магнитного поля,  $g$  – фактор спектроскопического расщепления,  $\nu=9,3 \cdot 10^9$  Гц – частота СВЧ поля. Величина фактора спектроскопического расщепления исследуемого образца  $g_x$  определяется, согласно (2.3.5), по формуле

$$g_x = g_{\text{ЭТ}} \frac{B_{\text{ЭТ}}}{B_x}, \quad (2.3.6)$$

где  $g_{\text{ЭТ}}$  – фактор спектроскопического расщепления эталона,  $B_x$  – положение на магнитной шкале центра линии образца,  $B_{\text{ЭТ}}$  – то же для эталона.

В последнее время часть измерений произведена на спектрометре ЕМХ фирмы Брукер с использованием заложенных в данной модели возможностей точного определения частоты, магнитного поля или  $g$ -фактора и точного, с погрешностью в один градус, задания температуры в интервале от 4 до 700 К.

### 2.3.4 Другие методы исследований

Кроме вышеперечисленных методов исследований свойств ПК и структур на его основе применялась высокоразрешающая электронная микроскопия и снимались спектры ФЛ, методика измерений которой приведена ниже в разделах 3.2 и 3.5 главы 3.

## ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, ЭПР, ПОПЕРЕЧНЫЙ ТРАНСПОРТ ТОКА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

### 3.1 Введение

В настоящей главе приведены результаты экспериментального исследования свойств пористого кремния (ПК) с применением комплекса различных методов. Как говорилось в гл.1, ПК наиболее полно изучен по части фотоэлектрических свойств. Это отображено в недавних обзорных статьях [6 – 10]. К моменту выполнения настоящей работы сведения о структуре ПК, ЭПР и транспорте тока были скорее отрывочны. По большей части изучался ПК на сравнительно слабо легированном кремнии с удельным сопротивлением в единицы Ом·см или концентрацией мелкой примеси  $10^{14} - 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Особенностью настоящей работы является исследование ПК на сильно легированном мелкими донорными и акцепторными примесями с концентрацией  $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. К настоящему времени известно, что архитектура пор в ПК существенно зависит не только от параметров электролита, плотности тока, времени и температуры и

травления, но и от уровня легирования. Поэтому вначале, в разделе 2, приводятся наши данные высокоразрешающей электронной микроскопии ПК, полученные ещё тогда, когда в литературе только начали появляться такого рода результаты. К моменту выполнения настоящей работы практически не было данных ЭПР в ПК на сильно легированном кремнии. Эти наши результаты отображены в третьем разделе, где показано, что ЭПР существенно зависит от уровня легирования, химической природы примеси, и данные влияния типа примесей на ЭПР согласуются с выводами главы 1.

До сих пор нет единого мнения о механизмах переноса тока в ПК. Данные, полученные для ПК на высокоомном кремнии усложнены существенным нелинейным вкладом от области пространственного заряда в прилегающей к слою ПК области объёмного кремния подложки, сложной физикой процессов на контакте ПК и сплошного монокристаллического кремния. В четвёртом разделе главы приводятся наши экспериментальные данные изучения диодных структур с прослойкой ПК, включая случай слоёв ПК с дополнительным введением примесей переходных элементов, которые свидетельствуют о том, что перенос тока в ПК и ему подобных средах можно интерпретировать на основе, представленной в четвёртой главе настоящей работы, теории дискретного туннелирования в наногранулированной среде. Для сравнения приведены данные о поперечном транспорте тока в плёнках оксида кремния, полученных электрохимическим окислением кремния. В свете того, что при образовании ПК квантовомеханическая самоорганизация и окисление приводят к образованию системы наночастиц кремния, вкраплённых в диоксид кремния или того, что при отжиге оксида кремния с избытком кремния опять таки образуется аналогичная система наночастиц кремния, можно по новому представить процесс анодного окисления кремния, при котором формируется не сплошной оксид кремния, а тоже система наночастиц кремния в диоксиде кремния. То же относится к полученным ионной имплантацией азота в кремний слоям нитрида кремния с областями с избытком кремния над стехиометрическим соотношением азота и кремния в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

В этом же разделе представлены результаты наблюдавшихся впервые пиков избыточных шумов диодных структур с прослойкой ПК именно на тех частотах, на которых должны быть одноэлектронные осцилляции напряжения согласно простым оценкам по теории дискретного туннелирования. Из данных измерений вольтамперных характеристик может быть получена полезная информация о характере распределения наноразмерных гранул, которая может быть использована для целенаправленного изменения технологии при получении материала с наиболее мелкодисперсной

структурой гранулированной среды. Это, например, необходимо для достижения более высокого квантового выхода фотолюминесценции ПК и подобных сред с наночастицами полупроводника в диэлектрической матрице.

Наконец, в пятом разделе третьей главы приведены результаты наших попыток увеличения квантовой эффективности фотолюминесценции ПК в видимом диапазоне. В свете выводов главы 1 делались попытки уменьшить вклад  $R_b$ -центров безызлучательной рекомбинации.



Рис.3.2.1. Вид бокового скола монокристалла КДБ(111)0.005 с ПК, полученный с помощью растрового электронного микроскопа.

### 3.2 Структура пористого кремния

Для изучения структуры ПК пористые слои готовились нами на подложках из монокристаллического кремния толщиной 300 мкм с ориентацией (111) и (100) р-типа проводимости, сильно легированного бором (КДБ) с удельным сопротивлением  $\rho=0.005$  Ом·см. Анодирование пластин проводилось по методике, описанной в главе 2, в растворе из смеси  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:2$ . Анодом являлась кремниевая пластина, а катодом – молибденовая или также кремниевая пластина из материала марки КДБ 0.001. Толщина слоёв ПК составляла  $1\div 3$  мкм, пористость слоёв изменялась от 40 до 60%. Для определения структуры ПК было получено электронно-микроскопическое изображение скола образца со слоем ПК в электронном микроскопе JEM2000EXII в ИПФ РАН. На поперечном сколе слоя ПК в растровом электронном микроскопе наблюдалась наноразмерная волокнистая структура слоя, показанная на рис.3.2.1. В случае сильно легированного кремния с электронной проводимостью также сформированного в лаборатории НИФТИ ННГУ электронно-микроскопическая

картина скола ПК изучалась сотрудниками НИФТИ и ИПФ РАН и опубликована в их статье [76]. Слой ПК формировался на кремнии КЭС 0.01 с ориентацией (100) и (111) также во фтористоводородно-спиртовом электролите.

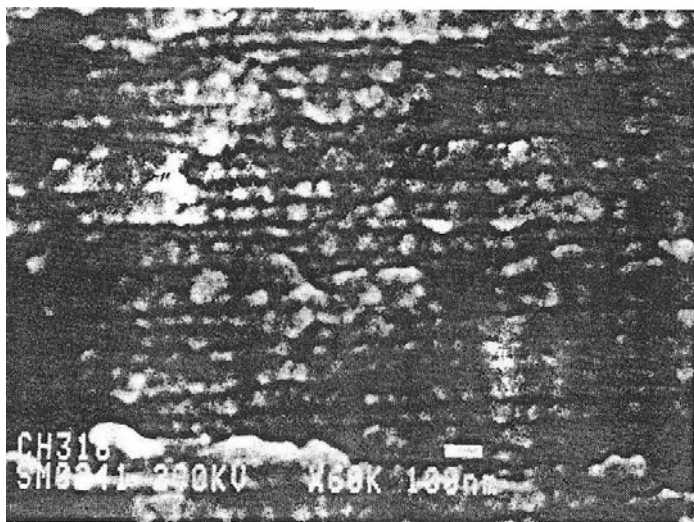


Рис.3.2.2. Электронно-микроскопическое изображение скола слоя ПК, сформированного на p- кремнии КЭС 0.01.

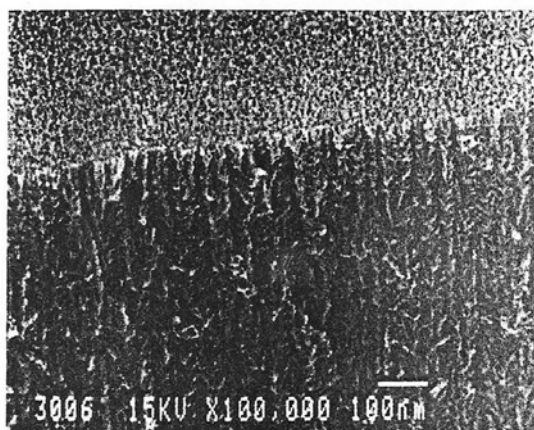
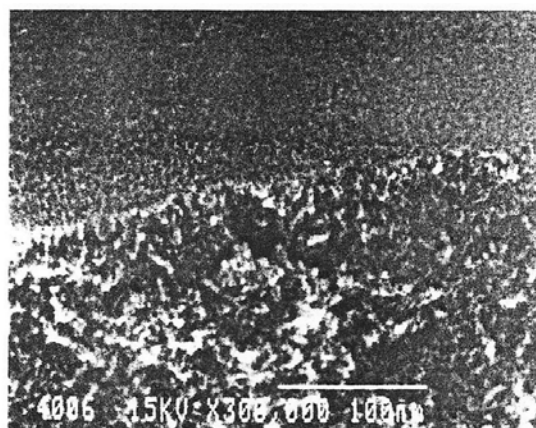


Рис.3.2.3. Электронно-микроскопическое изображение сколов слоёв ПК, сформированных на p<sup>+</sup>-кремнии сильно легированном акцепторами вверху и слабо легированном внизу [7].



На рисунке 3.2.2 приведено изображение скола ПК [76]. Пористый слой представляет собой систему каналов в кремнии с характерным диаметром  $\sim 10$  нм и

длиной до 30 мкм. По данным измерений характеристического рентгеновского излучения работы [76] пористость ПК составляет величину около 50%. Приблизительно три года спустя в обзорной статье [7] опубликован набор электронно-микроскопических изображений ПК высокого разрешения, приготовленного на кремнии с разным типом и уровнем легирования. На рисунке 3.2.3 приведено изображение скола ПК на кремнии р-типа. На верхнем рисунке представлено изображение скола ПК на сильно легированном кремнии. На нижнем рисунке скол ПК, сформированного на слабо легированном кремнии. К сожалению, в статье не говорится о степени легирования в обоих случаях. Можно видеть, что картина для ПК на сильно легированном кремнии похожа на таковую, полученную для ПК на КДБ 0.005 на рис.3.2.1.

Главное, что следует отметить на основании наших измерений и опубликованных в литературе результатов это наличие наноразмерной структуры ПК во всех случаях. Имеет место волокнистая структура ПК, приготовленного на сильно легированных монокристаллах кремния как n-типа, так и р-типа с периодичностью пор  $\sim 10$  нм. В случае слабо легированного кремния, как видно на рис. 3.2.3, морфология пор ещё более мелкодисперсная, отсутствует волокнистая структура, ПК является практически изотропным материалом.

### **3.3. ЭПР в пористом кремнии**

#### **3.3.1. Введение**

Как говорилось во введении и главе 1 впервые практический интерес к пористому кремнию (ПК), полученному из монокристаллического кремния (МК) путём электрохимической обработки его поверхности в определённых условиях, возник в связи с получением толстых окисленных слоёв, необходимых в микроэлектронике [73]. Изменение цвета ПК от жёлтого до зелёного, данные по преобразованию видимого излучения, отражаемого от ПК [73,77 – 81], а также тот факт, что, согласно электронно-микроскопическим исследованиям [73], данным туннельной спектроскопии [81] характерные размеры пор и расстояний между ними могут быть порядка единиц нанометров или порядка Боровского радиуса электронов в Si, свидетельствует о существенной перестройке электронного спектра в этом материале по сравнению с известной зонной структурой сплошного МК. Таким образом, в пористом кремнии должны проявляться квантовые размерные эффекты, интерес к которым сильно возрос в последнее время в связи с новыми возможностями использования

полупроводниковых материалов, в которых реализуется размерное квантование. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), применённый в настоящей работе, является одним из наиболее эффективных современных методов исследования электронных состояний. Цель данной части работы – исследование ЭПР в ПК и попытка обнаружения электронных состояний, отличающихся от таковых в сплошном материале. Отметим, что к моменту выполнения этой части работы в начале 90-х годов в литературе отсутствовали сведения об ЭПР в пористом кремнии. Именно в это время появилась статья Кэнхама [12] о видимой люминесценции ПК, вызвавшая широкий интерес к этому материалу. В 1992 – 1994 годах появились первые публикации, посвящённые ЭПР в ПК [35,37 – 41]. Эти данные рассмотрены в гл.1 настоящей работы. Отметим, что исследовались слои ПК, сформированные на сравнительно слабо легированных кристаллах кремния р-типа, самыми низкоомными были кристаллы 0.3 Ом·см. Совсем не исследовались слои ПК на кремнии n-типа и на сильно легированном мелкими акцепторами кремнии. Нами это было сделано впервые. Обнаружены два вида спектров ЭПР, которые вначале рассматривались как состояния двух типов в слое ПК n-типа проводимости с исходным удельным сопротивлением  $\rho < 0.01$  Ом·см, отличающиеся от состояний в сплошном кристалле. Однако, дальнейшие более детальные исследования температурных и угловых зависимостей спектров ЭПР показали, что эти спектры принадлежат к одним и тем же центрам. Причём, согласно угловым зависимостям, этими центрами являются те же самые  $R_b$ -центры, что и в ПК на слабо легированных кристаллах с дырочной проводимостью. В ПК на сильно легированном Si р-типа появляются только при окислительном отжиге при 700°C. Важно, что нами обнаружено влияние типа и концентрации мелких доноров или акцепторов на проявление в ЭПР  $R_b$ -центров при уровне легирования  $\approx 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

### **3.3.2. Влияние типа и уровня легирования примесей на ЭПР в пористом кремнии**

#### **3.3.2.1 Методика эксперимента**

Образцы ПК готовились на подложках из МК толщиной 300 мкм с ориентацией (111) и (100) р-типа проводимости, легированного бором (КДБ) с удельным сопротивлением  $\rho = 0.005$  Ом·см, и n-типа проводимости, легированного сурьмой (КЭС) с  $\rho = 0.01$  Ом·см, фосфором (КЭФ) с  $\rho = 0.01$  и 1.0 Ом·см и мышьяком (КЭМ) с  $\rho = 0.005$  Ом·см. Анодирование пластин проводилось по методике, описанной в [77], в растворе из смеси  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$ . Анодом являлась кремниевая

пластина, катодом – молибденовая. Толщина слоёв ПК составляла  $1\div 3$  мкм, пористость слоёв изменялась от 40 до 60%. На поперечном сколе слоя ПК в растровом электронном микроскопе наблюдалась волокнистая структура слоя (рис.3.2.1).

Спектры ЭПР снимались на 3-сантиметровом гомодинном спектрометре при температуре кипения жидкого азота и при комнатной температуре [82]. В качестве эталонов использовались порошок окиси магния с примесью ионов марганца и фактором спектроскопического расщепления  $g=2.0023$  или насыщенный углекислым натрием водный раствор соли Фреми (пероксиламидисульфат) с  $g=2.0057\pm 0.001$  [83]. Спектр ЭПР исследуемого образца записывался на самописец вместе со спектром эталона. Для сравнения также были записаны спектры ЭПР от истолчённых в порошок образцов кремния марок КЭС 0.01 и КДБ 0.005.

### 3.3.2.2 Результаты эксперимента

Спектры ЭПР образцов Si показаны на рисунках 3.3.1-3.3.6. На образцах p-типа проводимости сигнал не обнаруживался (рис.3.3.1.), за исключением одного образца, для которого была видна едва заметная над уровнем шума спектрометра одиночная линия с  $g$ -фактором  $\sim 2$  (рис.3.3.2.). Отчётливые линии ЭПР наблюдались на всех Si n-типа проводимости.

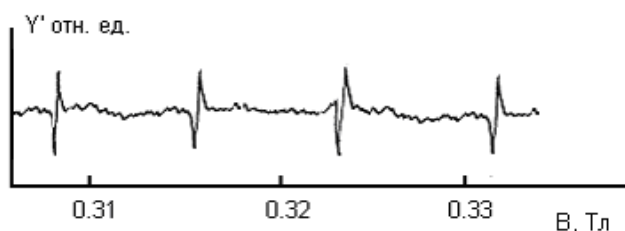


Рис.3.3.1. Спектр ЭПР для КДБ 0.005 с пористым слоем. Четыре эквидистантные линии отображают среднюю часть тонкой структуры ЭПР эталона - ионов  $Mn^{2+}$  в порошке MgO.

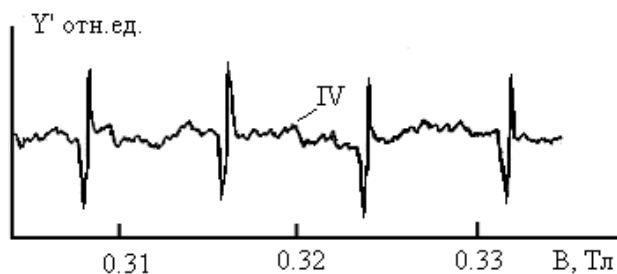


Рис.3.3.2. Спектр ЭПР для КДБ 0.005 с пористым слоем  $g_{IV}=2.0086$ .

В контрольных образцах n-типа проводимости наблюдалась одиночная изотропная линия I с  $g$ -фактором, равным  $1.999\pm 0.0008$ , возникающая от электронов

проводимости [9]. Линия была узкой, симметричной в случае высокоомного образца КЭФ 1.0 (рис.3.3.3), и становилась более интенсивной, уширенной и асимметричной из-за скин-эффекта линией формы Дайсона [8] с ростом уровня легирования Si мелкой донорной примесью (рис. 3.3.4, 3.3.5).

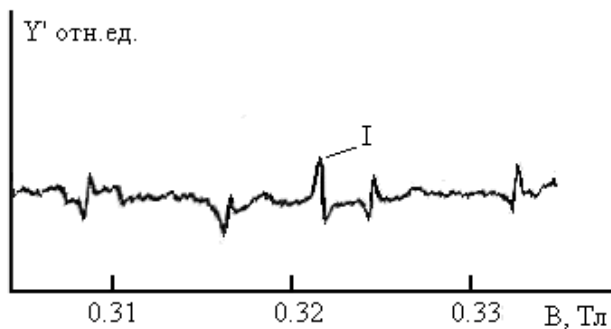


Рис.3.3.3. Спектр ЭПР КЭФ 1.0 (111) с пористым слоем.

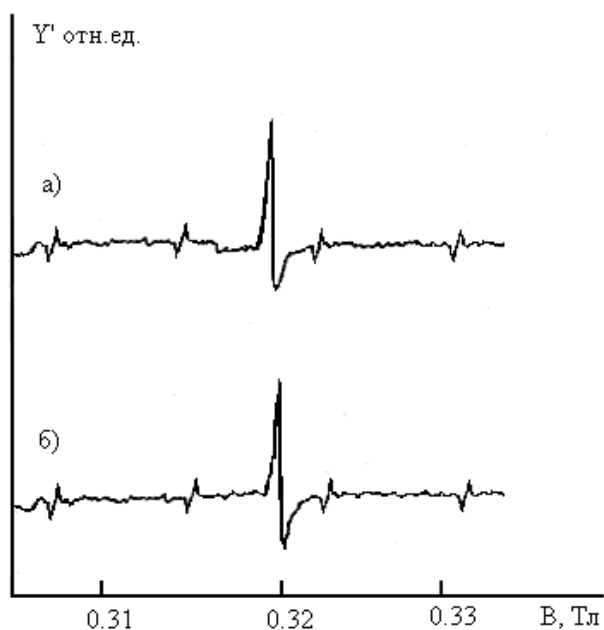


Рис.3.3.4. Спектр ЭПР для КЭФ 0.1 (111), а) образца с пористым слоем, б) без пористого слоя.

В образцах n-типа со слоем пористого кремния КЭМ 0.005 и КЭС 0.01 (рис.3.3.5.а и 3.3.6.б, соответственно) кроме линии I, при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости образца наблюдались две симметричные линии II и III с фактором спектроскопического расщепления  $g_{II}=2.0095 \div 2.0110$  и  $g_{III}=2.0040 \div 2.0045$  соответственно. Причём, линия II является слабо анизотропной, и слегка смещалась при вращении образца. Линия III сильно анизотропна. На рис.3.3.5 видно, что она сильно смещается в сторону меньших значений магнитного поля при отклонении



образца из положения, соответствующего нормальной ориентации магнитного поля по отношению к плоскости образца.

В порошкообразных образцах как КЭС 0.01, так и в КДБ 0.005 наблюдалась одна и та же известная одиночная симметричная линия с  $g=2.0061\pm 0.0003$  и шириной между пиками первой производной  $\Delta H_{pp}=4.3$  Гс, которая приписывается оборванным связям на поверхности кремния [84]. Разница была лишь в том, что в n-Si в пересчёте на единицу массы она была в 4 раза интенсивнее, чем в p-Si.

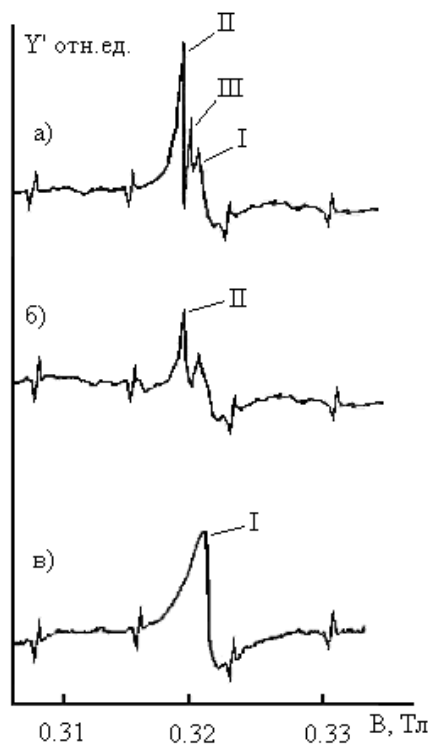


Рис.3.3.5. Спектр ЭПР для КЭМ 0.005 (111), а) образца с пористым слоем  $g_I=1.999$ ,  $g_{II}=2.0095$ ,  $g_{III}=2.004$ , б) образца с пористым слоем, образец повернут на  $90^\circ$  вокруг поля, в) образца без пористого слоя.

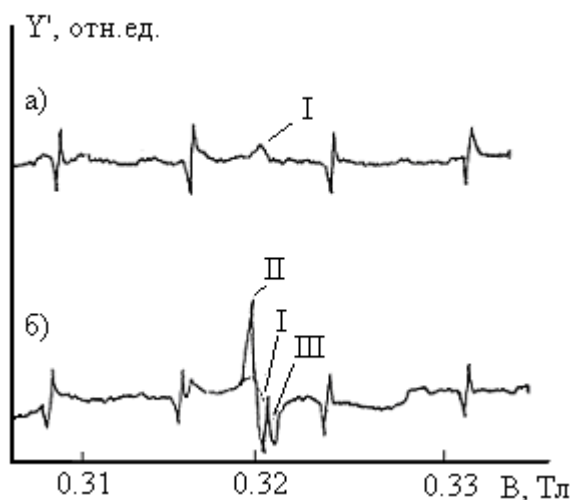


Рис.3.3.6. Спектр ЭПР для КЭС 0.01, а) образца без пористого слоя, б) образца с пористым слоем  $g_I=1.999$ ,  $g_{II}=2.001$ ,  $g_{III}=2.0045$ .

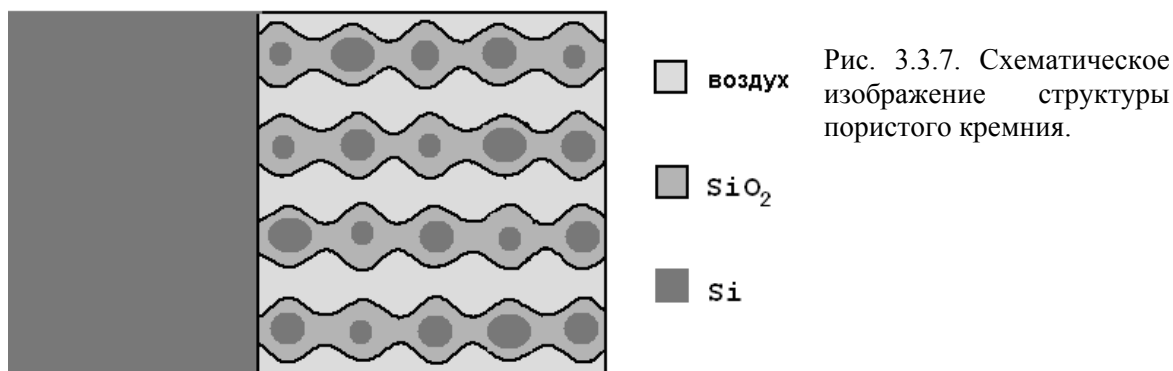
Детальные исследования температурных и угловых зависимостей спектров ЭПР показали, что спектры II и III принадлежат к одним и тем же  $R_b$ -центрам. Следует отметить, что нами впервые наблюдались  $R_b$ -центры в ПК, сформированном на кремнии с электронной проводимостью. В ПК на сильно легированном Si p-типа появляются только при окислительном отжиге при 700°C. Обнаружено влияние типа и концентрации мелких доноров или акцепторов на проявление в ЭПР  $R_b$ -центров при уровне легирования  $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Эти итоги вышеприведённых данных ЭПР представлены в таблице 3.3.1.

Таблица 3.3.1. Данные исследования ЭПР в пористом кремнии

Марка кремния	Спектр ЭПР $R_b$ -центров	Примечание
КЭС 0.01	+	Интенсивность ЭПР возрастает по мере хранения на воздухе, затем после 3 – 4-х месяцев спадает. Возрастает после окислительного отжига при 700°C.
КЭМ 0.005	+	
КЭФ 0.1	+	
КЭФ 1.0	+	
КДБ 2	+	
КДБ 0.005, КДБ 0.3	-	Появляется после окислительного отжига при 700°C

В настоящее время мы полагаем в соответствие с аргументацией в статье [13], что ПК представляет собой не систему волокон наноразмерного сечения, как считалось ранее в публикациях различных авторов, а трёхфазную систему кремний-оксид кремния-воздух, в которой наноразмерные частицы кремния вкраплены в диэлектрическую матрицу. Частичное окисление пористого кремния (ПК), сформированного на сильно легированных кристаллах, в силу топологии пор может приводить к образованию анизотропного материала с гирляндами из гранул кремния в единицы нанометров, вкрапленных в двуокись кремния  $\text{SiO}_2$  (рис.3.3.7.). С этих позиций мы в дальнейшем будем интерпретировать экспериментальные результаты исследования свойств ПК.

Угловые зависимости положения линий ЭПР в ПК на n+- кремнии представлены в следующем разделе 3.3.3. Температурные зависимости интенсивностей спектров ЭПР обсуждаются далее в разделе 3.3.4.



### 3.3.3. Угловые зависимости ЭПР ПК на сильно легированном кремнии

Рассмотрим данные регистрации угловых зависимостей ЭПР в сильно легированном кремнии n-типа КЭС 0.01. Технология приготовления пористых слоёв была той же самой. Слои ПК толщиной 1 мкм получались анодным травлением в течение 10 мин при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>. Для усиления интенсивностей ЭПР образцы со слоем ПК подвергались окислительному отжигу на воздухе в течение 10 мин. при температурах 500-700°С. Применялась обычно принятая геометрия вращения образца в плоскости (110) вокруг оси, направленной вдоль силовых линий внешнего магнитного поля.

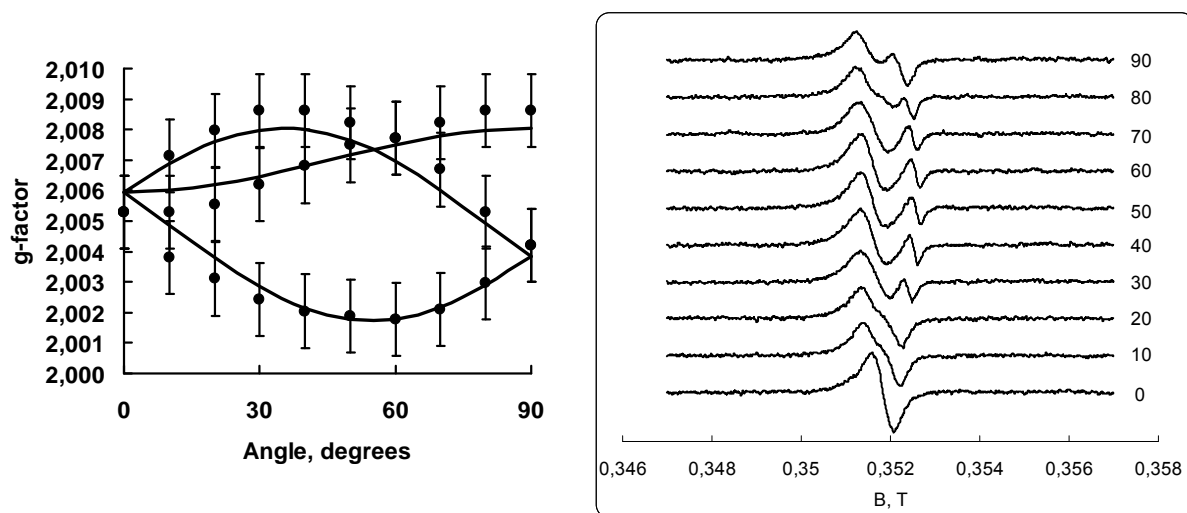


Рис.3.3.8. Угловые зависимости линий ЭПР слева и соответствующие спектры справа слоя ПК, сформированного на кремнии КЭС 0.01.

Сложные спектры ЭПР с применением численной компьютерной аппроксимации разлагались на одиночные линии, для которых строились свои угловые зависимости, показанные на рис.3.3.8. Сравнение данных на этом рисунке с аналогичными данными на рис.1.2.16. гл.1 показывает, что, согласно угловым зависимостям, этими центрами являются те же самые  $P_b$ -центры, что и в ПК на слабо легированных кристаллах с

дырочной проводимостью. Некая разница в положении и форме кривых на нашем рисунке и рис.1.2.16. находится в пределах погрешностей измерений.

### 3.3.4. Температурные зависимости ЭПР в ПК на сильно легированном кремнии

Образцы ПК готовились на подложках из монокристаллического кремния толщиной 300-400 мкм с ориентацией (110)  $n^+$ -типа проводимости, легированного сурьмой (КЭС) с  $\rho=0.01$  Ом·см и мышьяком (КЭМ) с  $\rho=0.005$  Ом·см. Анодирование пластин проводилось по методике, описанной в гл.2, в растворе из смеси  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:2$  в течение 10 мин при плотности тока  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Анодом являлась кремниевая пластина, катодом – молибденовая. Толщина слоёв ПК составляла около 3 мкм, пористость слоёв составляла около 50%. Образцы ПК после приготовления выдерживались на воздухе в течение промежутка времени от двух недель до месяца. За это время в результате естественного окисления стабилизировались параметры образцов, возрастала и стабилизировалась интенсивность спектров ЭПР. Часть образцов подвергалась окислительному отжигу на воздухе при температурах 400-550°C в течение 10 мин. Первые производные спектров поглощения ЭПР снимались в интервале температур от 80К до комнатной температуры. С учётом естественного температурного спада амплитуды сигнала ЭПР парамагнетика по закону Кюри  $\sim 1/T$  строились графики зависимости логарифма произведения интенсивности линий спектров ЭПР и температуры –  $\lg(IT)$  от обратной температуры, где  $I=Y'(\Delta H_{pp})^2$ ,  $Y'$  – амплитуды первых производных спектров поглощения ЭПР,  $\Delta H_{pp}$  – ширина между пиками первой производной линии спектра поглощения ЭПР. Такой масштаб по вертикали позволяет проследить за температурным изменением концентрации парамагнитных центров в основном парамагнитном состоянии, которое проявляется в ЭПР и позволяет, как мы полагали, выявить термические активационные переходы парамагнитных центров в возбуждённые состояния или переходы, связанные с термическим изменением зарядового состояния центров. Этот масштаб применялся ранее в статьях [85-87] при исследовании с применением ЭПР возбуждённых состояний примесных центров переходных элементов группы железа в алмазоподобных полупроводниках: кремнии и соединениях  $A^3B^5$  (GaAs, GaP).

На рис.3.3.9 – 3.3.15 приведены температурные зависимости интенсивностей спектров ЭПР ПК на  $n^+$ -кремнии. Как видно, во всех случаях имеет место слабое отклонение от закона Кюри для неотожжённых образцов или его совсем нет в пределах

погрешностей измерений в отожжённых образцах. Важным является тот факт, что там, где есть это отклонение, как в образцах ПК, образованном на монокристаллах КЭМ 0.005 и на КЭС 0.01 температурные зависимости практически одинаковы как для отдельных линий ЭПР при ориентациях  $\langle 110 \rangle$ , при которых они различимы, так и при ориентации вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ , при которой все линии сливаются в одну линию ЭПР (рис.3.3.9 и 3.3.10 для КЭМ 0.005 или рис.3.3.12 и 3.3.13 для КЭС 0.01). Это и одинаковая, такая же как на рис.3.3.8, угловая зависимость спектров ЭПР означает, что все линии ЭПР в ПК на монокристаллах КЭМ 0.005 и КЭС 0.01 относятся к одному и тому же типу  $P_b$ -центров. Однако имеется некое различие в температурном изменении спектров в неотожжённом ПК на кремнии, легированном мышьяком и сурьмой. Согласно рис. 3.3.9 и 3.3.10, в случае ПК на КЭМ 0.005 с ростом температуры имеет место вначале спад видимой в ЭПР доли парамагнитных центров, затем при температурах выше 170К рост интенсивности ЭПР. А в случае КЭС 0.01 происходит монотонный рост числа видимых в ЭПР парамагнитных центров.

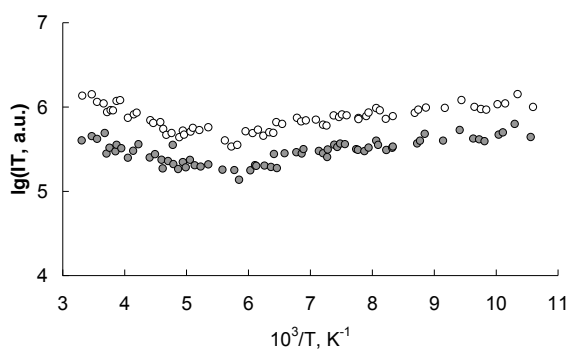


Рис.3.3.9. Температурные зависимости интенсивностей линий ЭПР ПК на КЭМ 0.005 без дополнительной обработки. Магнитное поле направлено параллельно плоскости  $\langle 110 \rangle$ . Чёрными точками показана низкополевая линия, светлыми – высокополевая линия.

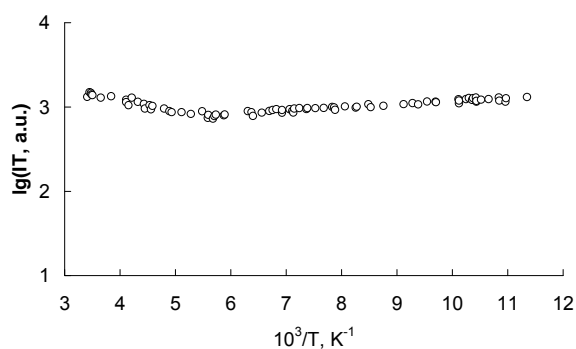


Рис.3.3.10. Температурная зависимость интенсивности ЭПР ПК на КЭМ 0.005 без дополнительной обработки. Магнитное поле направлено вдоль оси  $\langle 100 \rangle$  кремниевой подложки так, что все линии ЭПР сливаются в одиночную линию.

Как видно из рис.3.3.11 и 3.3.15 окислительный отжиг при температурах 450-550°C приводит к исчезновению отклонения от закона Кюри ЭПР ПК на кремнии с примесями мышьяка и сурьмы. Отжиг при 400°C частично устраняет это отклонение по данным на рис.3.3.14.

По аналогии с данными исследований ЭПР примесных центров переходных элементов [85-87] спад числа парамагнитных центров до 170К на рис.3.3.9, рис.3.3.10 можно было бы объяснить переходом этих центров в возбуждённые состояния с очень малой энергией активации, по данным на этих рисунках, имеющей величину 0.008 –

0.016 эВ. Однако является не понятным последующий рост с температурой интенсивности ЭПР ПК на КЭМ 0.005 или рост во всём интервале температур для ПК на КЭС 0.01. Также не понятно, почему эти возбуждённые состояния пропадают при окислительном отжиге при температуре 450°C (рис.3.3.11).

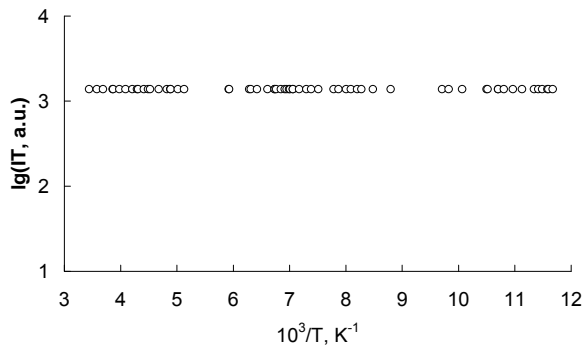


Рис. 3.3.11. Температурная зависимость ЭПР ПК на КЭМ 0.005 после окислительного отжига на воздухе при температуре 450°C.

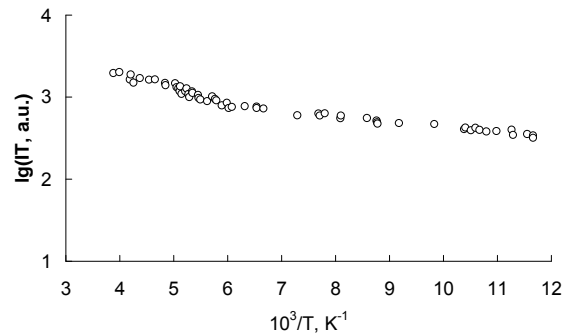
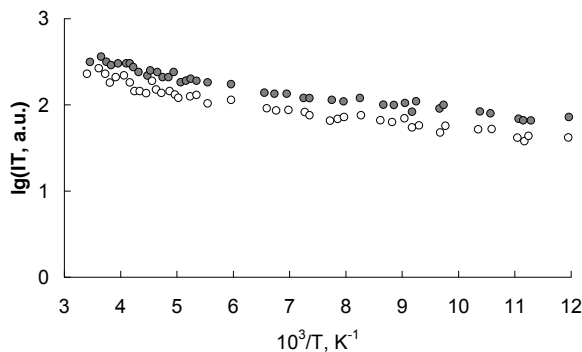


Рис. 3.3.12. Температурная зависимость ЭПР ПК на КЭС 0.01 без дополнительных термообработок. Образец повернут так, что все линии ЭПР сливаются в одиночную линию.



3.3.13. То же что и на рис.3.3.8 для ПК на КЭС 0.01 без дополнительных термообработок. Чёрными точками показана высокополевая линия, светлыми – низкополевая.

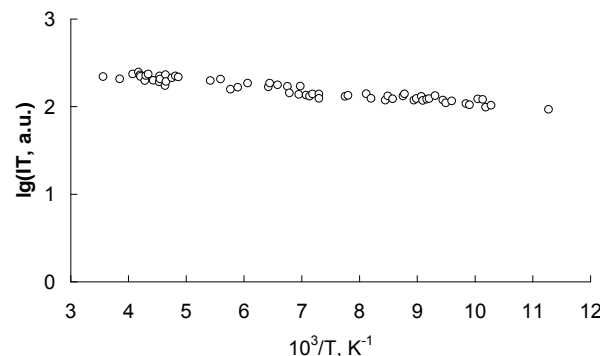


Рис. 3.3.14. Температурная зависимость ЭПР ПК на КЭС 0.01 после окислительного отжига на воздухе при температуре 400°C. Магнитное поле направлено вдоль оси <100> кремниевой подложки.

На самом деле в отличие от примесных 3d-центров переходных элементов группы железа с концентрацией  $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , исследованных в работах [85-87] в нашем случае мы имеем дело с системой близко расположенных наноразмерных гранул в диэлектрической среде, между этими гранулами высоко вероятен туннельный обмен электронами. Причём, судя по широким спектрам ФЛ ПК, имеется существенный разброс как в размерах гранул так и в расстояниях между ними. Этот разброс должно

быть особенно велик в неотожжённых образцах. Поэтому наблюдающееся отклонение от закона Кюри в таких образцах ПК обусловлено перераспределением электронов между гранулами с разным энергетическим спектром, что сказывается в изменении зарядового состояния  $R_b$ -центров с изменением температуры. Не исключён и обмен электронами между кремниевыми гранулами ПК и кремниевой подложкой. Окислительный отжиг приводит к распаду сравнительно крупных включений кремния в диэлектрической матрице ПК. Это приводит к исчезновению отклонений от закона Кюри. Разный температурных ход зависимостей ЭПР неотожжённых образцов ПК на КЭМ 0.005 и КЭС 0.01, видимо, связан с несколько отличающейся архитектурой пор в этих материалах.

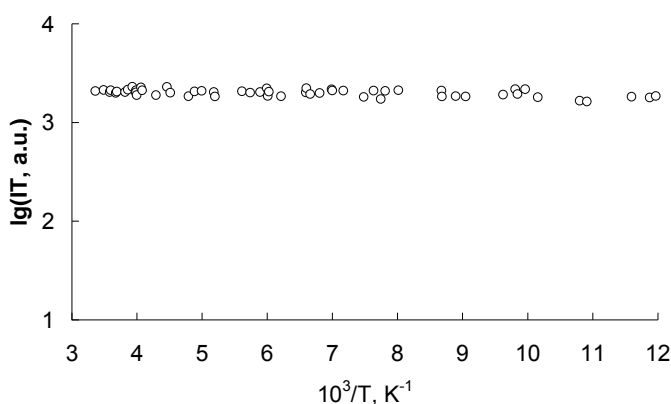


Рис.3.3.15. Температурная зависимость ЭПР ПК на КЭС 0.01 после окислительного отжига на воздухе при температуре 550°C. Магнитное поле направлено вдоль оси  $\langle 100 \rangle$  кремниевой подложки.

В результате исследований свойств ПК с применением ЭПР можно сделать следующие выводы:

- впервые установлено, что уровень легирования мелкими донорами или акцепторами влияет на проявление в ЭПР  $R_b$ -центров в ПК.
- впервые наблюдались  $R_b$ -центры в ПК, сформированном на кремнии с электронной проводимостью.
- принадлежность сигнала ЭПР в ПК на сильно легированном мышьяком или сурьмой кремнии  $R_b$ -центрам подтверждается угловыми и температурными зависимостями спектров ЭПР.
- в ПК на сильно легированном Si p-типа появляются только при окислительном отжиге при 700°C.

Влияние типа и концентрации мелких доноров или акцепторов на проявление в ЭПР  $R_b$ -центров при уровне легирования  $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$  согласуется с оценками в главе 1 плотности электронных состояний на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub>.

### 3.4. Поперечный транспорт тока в пористом кремнии

#### 3.4.1. Статические вольтамперные характеристики

Этот раздел посвящён электрическим свойствам ПК – транспорту тока в этом материале. Сводка литературных сведений о механизмах переноса тока, которые могли бы быть применимыми для ПК приведена во второй части главы 1 настоящей работы. Из опубликованных в литературе экспериментальных работ и нашего опыта следует, что ПК, сформированный даже на сильно легированном мелкими примесями кремнии с удельным сопротивлением  $\rho \sim 10^{-3}$  Ом·см является высокоомным материалом с величиной  $\rho$  свыше  $10^6$  Ом·см, приобретает свойства диэлектрика. Кроме того, связь между плотностью тока и напряжённостью электрического становится существенно нелинейной. Очевидно, что ПК с наноразмерными порами на воздухе является сложной гетерофазной средой, содержащей три фазы – кремний, оксид кремния и воздух, т.е. имеет свойства некристаллического вещества. Большая часть работ, посвящённых нелинейному транспорту тока в диэлектриках и некристаллических веществах основывается на одноэлектронном приближении, используется одноэлектронная зонная энергетическая диаграмма, не рассматриваются на микроскопическом уровне межэлектронные корреляции, взаимное влияние электронов учитываются лишь в макроскопических масштабах через среднее поле. Вначале мы пытались анализировать наши экспериментальные данные на основе одноэлектронной модели. Поэтому настоящий раздел в значительной мере посвящён одноэлектронным механизмам нелинейного транспорта тока в диэлектриках и некристаллических веществах. На самом деле, как было аргументировано в статье [15], ПК представляет собой систему наноразмерных гранул вкраплённых в диэлектрический оксид кремния. Гранулы имеют ёмкость  $C$  в доли аттофарады, величина  $e^2/C \geq kT$  при комнатной температуре и надо учитывать межэлектронную корреляцию в потенциале гранул. Гранулы располагаются на расстояниях в единицы нанометров, велика вероятность туннелирования электронов между гранулами, следовательно, в транспорте тока следует применять теорию дискретного туннелирования, в которой межэлектронные корреляции называются кулоновской блокадой туннелирования. Поэтому при анализе наших экспериментальных данных по транспорту тока в ПК и подобных средах в качестве альтернативы одноэлектронным моделям мы применяли, предлагаемые в главе 4 настоящей работы, представления о дискретном туннелировании в гранулированной среде.



### 3.4.2. Экспериментальные вольтамперные характеристики диодных структур с прослойкой ПК

Целью данной части работы являлось исследование переноса тока в диодных структурах со слоями пористого кремния, установление характера и природы нелинейности ВАХ.

#### 3.4.2.1. Изменение вольтамперных характеристик со временем

Измерения производились на диодных структурах In-ПК-Si с металлическим индиевым контактом с площадью около  $0.25 \text{ мм}^2$  и прослойкой пористого кремния, сформированном на монокристаллическом кремнии. Процедура измерений электрических характеристик диодных структур с ПК была усложнена тем, что вольтамперные характеристики их существенно изменялись в процессе хранения на воздухе вследствие окисления ПК. Об окислении свидетельствовало возрастание падения напряжения на структуре при фиксированном токе при обеих полярностях. Наиболее быстрые изменения происходили в первые часы после формирования ПК. Процесс замедлялся через сутки. Кроме того, через сутки после изготовления ПК в структурах при токах свыше  $0.3 \text{ мА}$  наблюдалось явление накопления заряда в ПК при прохождении тока. Это проявлялось в гистерезисе при снятии вольтамперных характеристик по точкам. Гистерезис отсутствовал при регистрации I-V зависимостей на характериографе с периодом развёртки  $100 \text{ Гц}$ . Характеристики были гладкими безгистерезисными, но деформировались с течением времени. При отрицательной полярности на индиевом контакте на ПК ток диодной структуры уменьшался в течение  $1-2 \text{ мин.}$  приблизительно в два раза, а при положительной полярности возрастал в  $3-5$  раз в течение  $3-5 \text{ мин.}$  в зависимости от величины максимального тока.

На рис.3.4.1 – 3.4.3 показаны в линейном и двойном логарифмическом масштабах статические вольтамперные характеристики одной из диодных структур с прослойкой ПК толщиной  $\approx 1 \text{ мкм}$ , сформированном на  $p^+$ -кремнии КДБ 0.001. Они построены по установившимся значениям падения напряжения. Как видно на рис.3.4.5, вольтамперные характеристики нелинейные, несимметричные к направлению тока. Более высокая проводимость имеет место при приложении положительного напряжения к кремниевой подложке, когда происходит инжекция дырок из  $p^+$ -Si подложки в ПК. Соответствующие этой полярности ветви вольтамперных характеристик рис.3.4.1 – 3.4.3 условно названы прямыми, ветви противоположной

полярности – обратными. Вентильные свойства структуры сравнительно слабо выражены, токи при напряжении в 1В отличаются лишь на порядок.

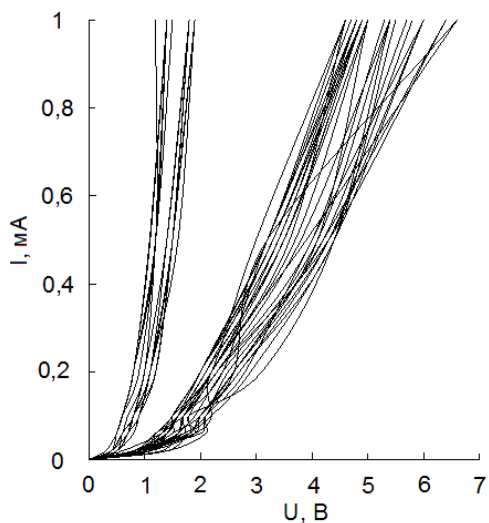


Рис.3.4.1. Вольтамперные характеристики диодной структуры с прослойкой пористого кремния. Левое семейство кривых – «прямая» ветвь, правое – «обратная» ветвь. Сдвиг кривых вверх в обоих семействах связан с окислительным старением пористого кремния.

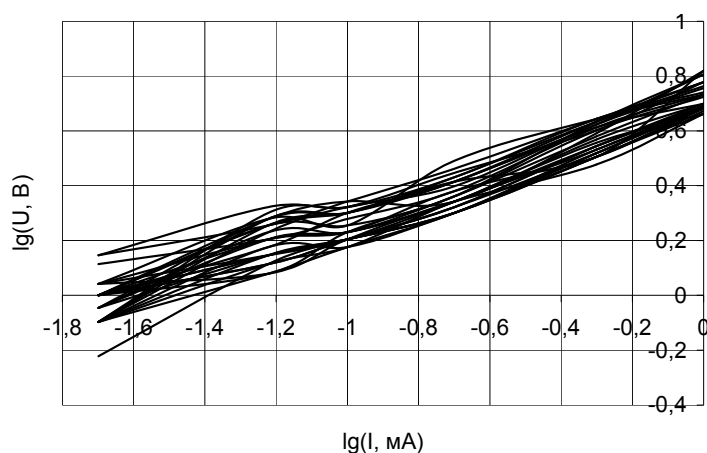


Рис. 3.4.2. ВАХ той же диодной структуры с прослойкой ПК на КДБ(110) 0.001, что и на рис.3.4.1 в двойном логарифмическом масштабе, «обратная ветвь».

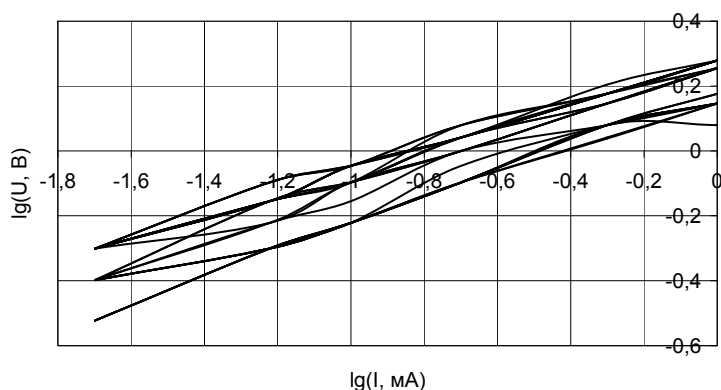


Рис. 3.4.3. ВАХ той же диодной структуры с прослойкой ПК на КДБ(110) 0.001, что и на рис.3.4.1 в двойном логарифмическом масштабе, «прямая ветвь».

Аналогичное явление изменения со временем ВАХ диодных структур In-ПК-Si с прослойкой ПК имеет место и в случае пористых слоёв на сильно легированном

кремнии n<sup>+</sup>-типа. Также наблюдалось явление сравнительно медленного установления стационарного тока в процессе измерений. Но теперь при положительной полярности проводимость ПК была выше, чем при отрицательной полярности. При положительной полярности на индиевом контакте на ПК ток диодной структуры уменьшался в течение 1-2 мин. приблизительно в два-три раза, а отрицательной полярности возрастал в 2-3 раза в течение 3-5 мин. в зависимости от величины максимального тока.

На рис.3.4.4 показаны в двойном логарифмическом масштабе статические вольтамперные характеристики одной из диодных структур с прослойкой ПК толщиной  $\approx 3$  мкм, сформированном на монокристаллическом n<sup>+</sup>- кремнии КЭМ 0.005 с ориентацией (110). Они также построены по установившимся значениям падения напряжения. Как видно на рис.3.4.4, вольтамперные характеристики нелинейные, несимметричные к направлению тока. Как сказано выше более высокая проводимость имеет место при приложении отрицательного напряжения к кремниевой подложке, когда происходит инжекция электронов из n<sup>+</sup>-Si подложки в ПК. Соответствующие этой полярности ветви вольтамперных характеристик рис.3.4.4 условно названы прямыми и обратными. Вентильные свойства структур, как и в случае ПК на p<sup>+</sup>-кремнии, сравнительно слабо выражены, токи при одном и том же напряжении при обеих полярностях отличаются меньше, чем на порядок.

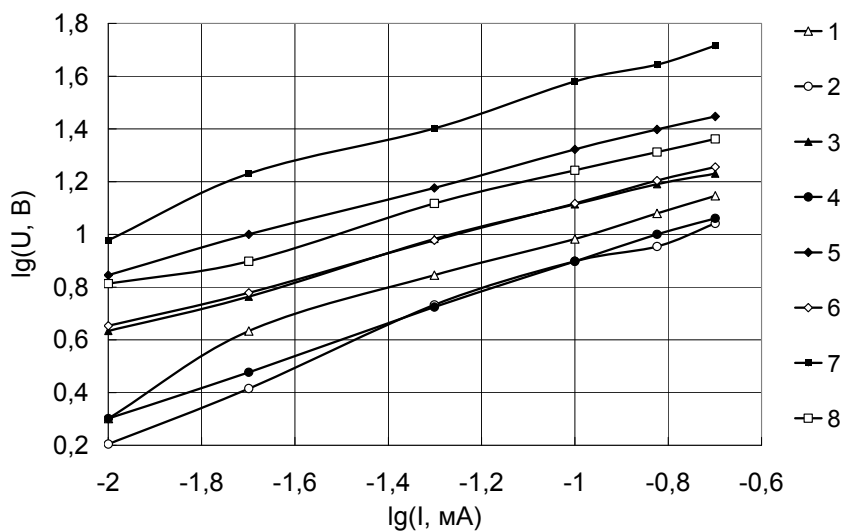


Рис. 3.4.4. ВАХ диодной структуры с прослойкой ПК на КЭМ(110) 0.005. 1, 3, 5, 7 – «прямое направление» (минус на кремниевой подложке), 2, 4, 6, 8 – «обратное направление»; 1, 2 – с прослойкой свежеприготовленного ПК, 3, 4 – после 60 мин., 5, 6 – через сутки, 7, 8 – через неделю.

Таким образом, показано, в процессе хранения образцов кремния со слоем ПК при комнатной температуре на воздухе происходит вначале быстрое, затем

замедленное изменение электрических свойств пористого слоя со временем. С самого начала ВАХ диодных структур с прослойкой ПК являются нелинейными, тот же вид нелинейности сохраняется в дальнейшем. Слои ПК становятся всё более высокоомными. Падение проводимости мы относим к окислению кремния и формированию с течением времени всё более мелкодисперсной структуры наночастиц кремния, разделённых диэлектрическими прослойками оксида кремния. Косвенно это подтверждается возрастанием со временем интенсивности сигнала ЭПР Р<sub>b</sub>-центров в ПК на кремнии n-типа.

### 3.4.2.2. Обсуждение данных поперечного транспорта тока на основе теории инжекционных токов в диэлектриках

Как видно на рис.3.4.2-3.4.4, зависимость тока от напряжения диодных структур с прослойкой ПК на p+- и n+- кремнии близка к квадратичной  $I \sim V^2$  как в «прямом», так и в «обратном» направлениях. Согласно выражениям (1.3.1), (1.3.2) или (1.3.3) и комментариям к ним в параграфе 1.3 первой главы это соответствует инжекционным токам, ограниченным объёмным зарядом (ТООЗ). Такое же объяснение было предложено авторами [88], также наблюдавшими квадратичный рост тока с ростом напряжения.

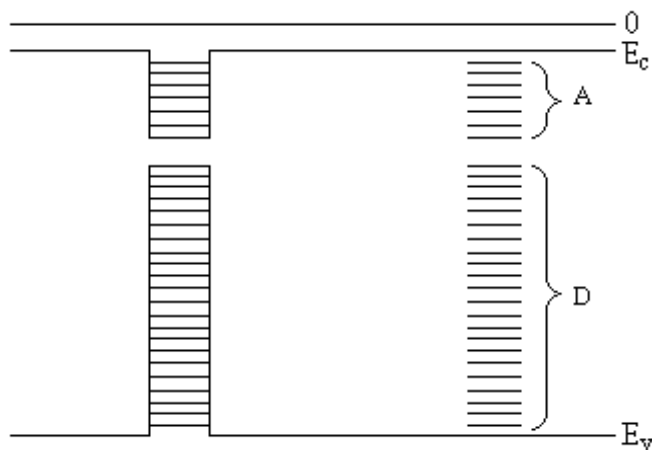


Рис.3.4.5. Энергетическая диаграмма наночастицы кремния в диэлектрической матрице оксида кремния SiO<sub>2</sub> [62]. Слева показаны потенциальные ямы для электронов и дырок с дискретными уровнями размерного квантования. Справа – та же энергетическая диаграмма наночастицы кремния с набором дискретных донорных D и акцепторных A локальных энергетических уровней в запрещённой зоне SiO<sub>2</sub>. Положение краёв зон кремния и оксида кремния относительно вакуумного нуля электронов показано приблизительно в соответствии с работой выхода и сродством к электрону этих материалов в справочнике [89].

Модель ТООЗ представляется применимой к ПК как системе наноразмерных гранул кремния в диэлектрической среде – двуокиси кремния. Вследствие размерного

квантования наночастицы кремния привносят в запрещённую зону SiO<sub>2</sub>, шириной около 9 эВ [89], локальные электронные состояния с дискретными энергетическими уровнями, как показано на рис.3.4.5. Причём наночастицы действуют как амфотерные глубокие центры, способные захватывать или поставлять в разрешённые зоны SiO<sub>2</sub> как электроны так и дырки. Поэтому ВАХ на рис. 3.4.6-3.4.8, по-видимому, следует описывать формулами (1.3.1) или (1.3.2) для токов монополярной инжекции.

В рамках механизма ТООЗ объясним и релаксационное изменение тока при достаточно большой его величине на диодной структуре при заданном напряжении. Хотя «классического» на рис.3.4.4 немоного изменения тока при данной полярности напряжения смещения мы не зафиксировали. При «прямом» смещении, когда дырки инжектировались из p<sup>+</sup>-кремниевой подложки в ПК на КДБ 0.001 или электроны инжектировались из n<sup>+</sup>-кремния в ПК на КЭМ 0.005 спад напряжения на диодной структуре связан с накоплением инжектированного заряда в ПК. Согласно приведённым выше в этом параграфе данным постоянная времени τ релаксационного спада напряжения для слоёв толщиной 1 или 3 мкм составляет 1-3 мин. Используя эту величину в качестве t<sub>0</sub> в формуле (1.3.24), получаем оценку величины подвижности носителей тока для слоя ПК толщиной L при напряжении смещения V

$$\mu = \frac{L^2}{\tau V}. \quad (3.4.1)$$

Используя L=1мкм и V=1В для ПК на КДБ 0.001 получаем сравнительно с объёмным полупроводником очень низкое значение подвижности дырок  $\mu \sim 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/В·с. Такого же порядка величины получается подвижность электронов в ПК на КЭМ 0.005 с параметрами L=3мкм и V=10В.

Не объясним в рамках простой модели ТООЗ монополярной инжекции монотонный спад тока при фиксированном напряжении в «обратном» направлении. Можно предположить, что коэффициент инжекции и электронов и дырок из индиевого контакта в ПК существенно меньше, чем при инжекции из кремниевой подложки. Начальное значение тока связано с наличием носителей тока в ПК, содержащем акцепторы или доноры, имеющиеся в исходном кремнии. С течением времени имеет место экстракция носителей тока из ПК, что приводит к спаду тока со временем.

Дальнейшие исследования в более широком диапазоне токов ВАХ диодных структур с прослойкой ПК показали, что возможны значительно более сильные, чем квадратичный законы роста тока с напряжением, которые не описываются в рамках ТООЗ и находят, на наш взгляд, естественное объяснение теорией дискретного

туннелирования сквозь наноразмерные гранулы кремния. Эти результаты представлены в следующем разделе. Здесь в качестве примера на рис.3.4.6 приведена ВАХ диодной структуры с прослойкой ПК на КЭС 0.01 со степенным ростом тока  $I \sim V^n$ , где  $n \approx 5$ . Последующие измерения в более широком диапазоне токов показали возможность существования ВАХ с ещё большими значениями  $n$ .

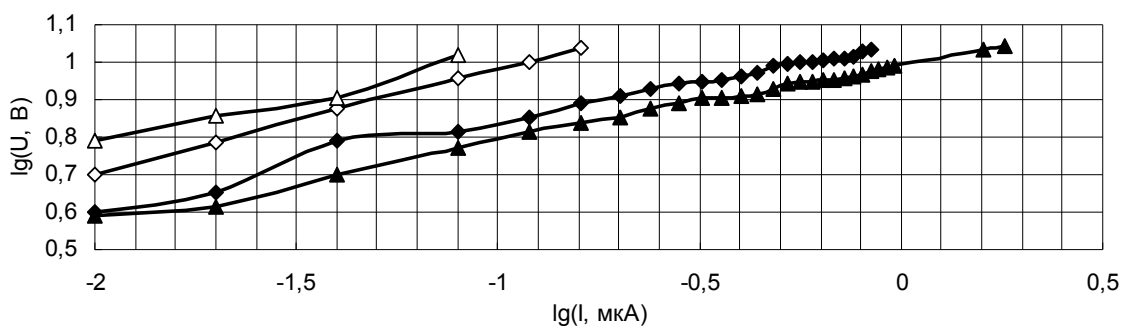


Рис.3.4.6. Вольтамперные характеристики диодных структур с прослойкой ПК на КЭС 0.01 отжиг 700°C. Приведены кривые для двух контактов, чёрные точки – прямое направление, светлые – обратное.

### 3.4.2.3. Диодных структуры с прослойкой ПК со сверхквадратичным ростом тока с напряжением

Как было отмечено выше во введении ко всей настоящей работе, интерес к особенностям электронного транспорта тока систем с наноразмерными металлическими или полупроводниковыми гранулами или квантовыми точками в диэлектрической среде, когда проявляется кулоновская блокада туннелирования, имеет место так называемое дискретное туннелирование (ДТ), обусловлен перспективами развития одноэлектроники [90]. Вместе с тем представляется важным учитывать особенности такого транспорта при разработке интенсивно исследуемых в настоящее время электролюминесцентных структур на квантовых точках. Согласно аргументации [13] пористый кремний (ПК) представляет собой систему наноразмерных гранул кремния, вкраплённых в диэлектрический оксид кремния, возможно дискретное туннелирование электронов в этой системе близко расположенных гранул. К подобным наногранулированным средам относятся стеклообразные аморфные полупроводники [13], а также, согласно [91], диэлектрики, содержащие близко расположенные атомы переходных металлов. В гл.4 настоящей работы и в нашей статье [68] гранулированная среда представляется набором параллельно включённых цепочек гранул и показано, что в области не слишком сильных электрических полей обусловленная ДТ

зависимость тока  $j_{ch}$  цепочки  $N$  одинаковых гранул от падения напряжения  $V$  определяется соотношением

$$j_{ch} = \frac{e}{RC} \exp\left(-\frac{Ne^2}{(N+1)CkT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{eV}{kT(N+1)}\right) \quad (3.4.2)$$

где  $R$  – туннельное сопротивление между гранулами,  $C$  – ёмкость гранулы. При малых напряжениях  $V/N \ll kT/e$  ВАХ, как и в случае [92] с одной гранулой между двумя металлическими берегами, является линейной,

$$j_{ch} = \frac{Ve^2}{(N+1)RCkT} \exp\left(-\frac{Ne^2}{(N+1)CkT}\right) \quad (3.4.3)$$

при средних напряжениях  $V_{bl} \gg V/N \gg kT/e$  ток экспоненциально растёт с ростом напряжения

$$j_{ch} = \frac{e}{2RC} \exp\left(-\frac{Ne^2}{(N+1)CkT}\right) \exp\left(\frac{eV}{kT(N+1)}\right). \quad (3.4.4)$$

Характерным признаком такого транспорта тока является возможные большие значения  $N \gg 1$ .

Особенностью, представленных в настоящем разделе работы является измерение ВАХ в широком диапазоне токов в пределах 10-13 порядков величины на установке с чувствительностью  $2 \cdot 10^{-16} \text{ А}$  с использованием прибора ВК2-16 или прецизионного мультиметра фирмы Китли. Слои ПК, нитрида или оксида кремния формировались на сильно легированных мелкими примесями до уровня  $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$  монокристаллах кремния n-типа КЭС 0.01 и p-типа КДБ 0.001. Высокий уровень легирования кремниевой подложки практически устраняла вклад её области пространственного заряда в ВАХ диодных структур. Для формирования ПК использовалось стандартное анодное травление в растворе  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Оксид кремния получался анодным окислением кремния в растворе  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ . ПК подвергался окислительному отжигу на воздухе при  $700^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. Слои нитрида кремния получались имплантацией ионов азота с энергией 40 кэВ и дозой  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  в подогретые до  $500^\circ\text{C}$  монокристаллические пластины кремния. Поперечный транспорт тока изучался по виду ВАХ диодных структур с прослойкой исследуемой гранулированной среды и с обкладками монокристаллическая кремниевая подложка с одной стороны и металлический индиевый контакт площадью около  $0.25 \text{ мм}^2$  с другой стороны. При анализе экспериментальных ВАХ кроме аналитической зависимости (3.4.16) также

использованы результаты приведённого в верхнем ряду рис.3.4.7 численного моделирования ДТ в цепочке, содержащей от одной до пяти гранул.

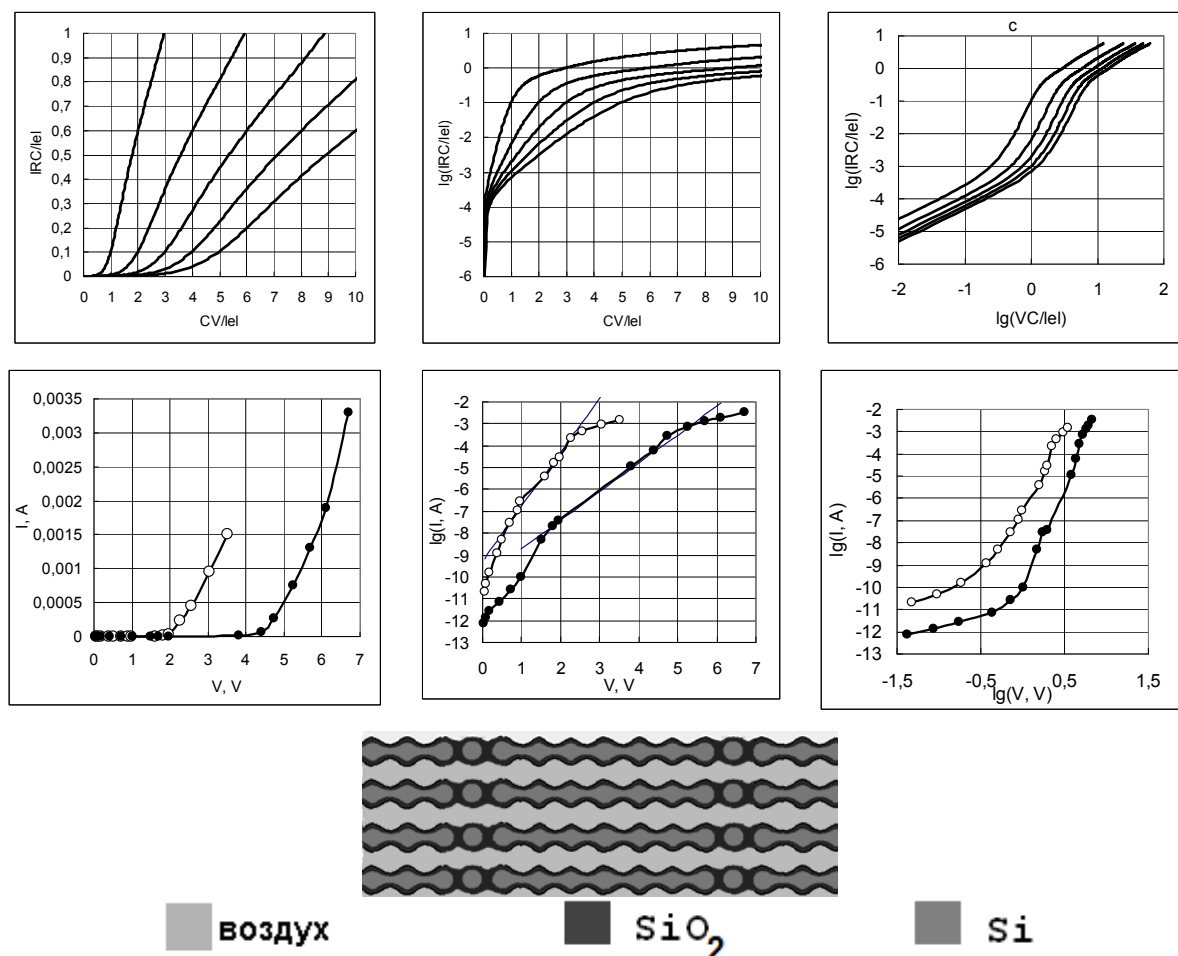


Рис.3.4.7. Вольтамперные характеристики в верхнем ряду – результат компьютерного моделирования дискретного туннелирования в цепочке, содержащей от одной до пяти гранул с ёмкостью  $C=4 \cdot 10^{-19} \text{Ф}$ , туннельным сопротивлением  $R=10^{10} \text{Ом}$  при  $T=298\text{К}$ , в нижнем ряду – экспериментальные ВАХ двух диодных структур площадью  $0.25 \text{мм}^2$  с прослойкой ПК на КЭС  $0.01$  с толщиной  $L=1.500 \text{мкм}$  (светлые точки) и  $L=3.0 \text{мкм}$  (чёрные точки) при комнатной температуре. ПК был подвергнут 10 мин окислительному отжигу при  $700^\circ\text{C}$  на воздухе. Тонкими линиями на среднем полулогарифмическом представлении показаны линейные аппроксимации экспоненциальных участков согласно (3.4.4), (3.4.3) с величинами  $N=6.5 \approx 7$  для  $L=1500 \text{нм}$  и  $N=13.2 \approx 13$  для  $L=3000 \text{нм}$ . Внизу в середине - схематичная картина распределения крупных фрагментов и одиночных гранул кремния.

При анализе экспериментальных ВАХ кроме аналитической зависимости (3.4.2) также использованы результаты приведённого в верхнем ряду рис.3.4.7 численного моделирования ДТ в цепочке по схеме чередующихся крупных и мелких гранул. Приведённые численные кривые для цепочки, содержащей от одной до пяти мелких гранул, иллюстрируют качественный вид ВАХ в различных масштабах.

Широкий диапазоне токов позволил для ПК наблюдать начальный близкий к линейному участок в соответствии с (3.4.3). Это видно на представлении ВАХ на



рис.3.4.7 в двойном логарифмическом масштабе. Линейный участок даёт величину удельного сопротивления ПК  $\rho \approx 5 \cdot 10^{10}$  Ом·см. В этом же масштабе видно, что при большем напряжении ВАХ можно представить степенным законом  $I \sim U^n$  с очень большим величиной  $n \approx 8$ . В соответствие с теорией инжекционных токов в диэлектриках это возможно при монополярной инжекции в диэлектрике с энергетическими уровнями ловушек распределенных по экспоненциальному закону в запрещённой зоне диэлектрика. Однако, в экспериментальной зависимости на рис.3.4.7 напряжение начала нелинейного участка линейно зависит от  $L$  – толщины слоя ПК, а не квадратично  $\sim L^2$ , как должно быть по инжекционной теории. Экспоненциальное представление согласно (3.4.4) нелинейного участка в полулогарифмическом масштабе на рис.3.4.7 даёт для слоя ПК с  $L=3$ мкм величину

$$N = \frac{e l g e \left( \frac{d \lg I}{d V} \right)^{-1}}{k T} \approx 17 \cdot \left( \frac{d \lg I}{d V} \right)^{-1} V^{-1} \approx 11, \quad (3.4.5)$$

где  $e$  под знаком десятичного логарифма означает натуральное число  $2.71 \dots$ . С учётом  $U_{пор} \approx 4$  В на рис.3.4.7 получаем величину ёмкости гранул  $\approx 10^{-18}$  Ф и их диаметр  $\approx 5$  нм, который много меньше  $L/N$ . Это означает, что большая часть кремниевых гранул в ПК имеет много большие размеры и ВАХ определяется малым числом мелких гранул на пути линий тока. Интересно было посмотреть влияние дополнительного окислительного отжига на перераспределение в размерах гранул кремния в оксиде кремния. Можно было бы ожидать исчезновение мелких гранул и уменьшение размеров крупных гранул (рис.3.4.7.).

На рис.3.4.8 показаны ВАХ диодных структур с прослойкой ПК, подвергнутого дополнительному окислительному отжигу на воздухе при  $900^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. Как и ожидалось, сопротивление слоя ПК существенно возросло. Напряжение выхода из режима кулоновской блокады туннелирования возросло больше, чем на порядок. Наклон близкого к линейному участка ВАХ в полулогарифмическом масштабе на рис. 3.4.8 в соответствие с (3.4.4) дал число гранул в цепочке вдоль линий тока  $N=300$ , что в 30 раз превышает эту величину для структуры на рис.3.4.7. Это означает, что в результате окислительного отжига крупные фрагменты кремния в ПК распались на мелкие наночастицы. Если учесть толщину слоя ПК  $L=3.0$  мкм, то получается средний период расположения наночастиц равным 10 нм. Считая, что расстояние между гранулами равно их диаметру, получаем, что средний диаметр гранул равен 5 нм. Полагая относительную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon=4$  как у оксида кремния, получаем ёмкость гранул  $C \approx 1.2 \cdot 10^{-18}$  Ф. Это даёт  $e/C \approx 0.15$  В и оценку напряжения

выхода из режима кулоновской блокады туннелирования  $Ne/C \approx 60$  В, что согласуется с напряжением в 60 В резкого возрастания тока на ВАХ в линейном масштабе на рис.3.4.8.

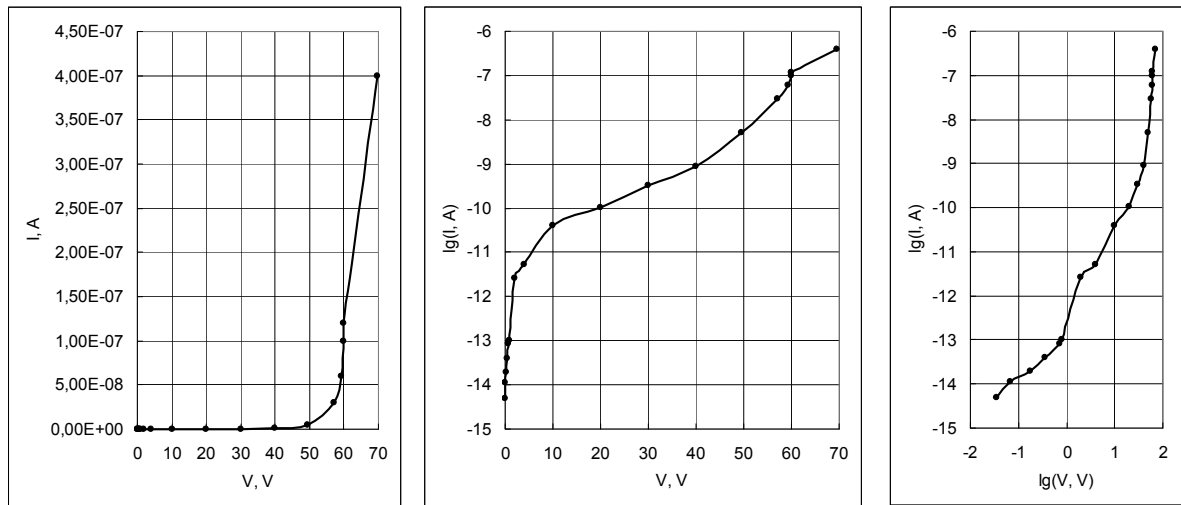


Рис.3.4.8. Вольтамперная характеристика диодной структуры площадью  $0.25 \text{ мм}^2$  с прослойкой ПК на КЭС 0.01 толщиной 3 мкм при комнатной температуре. ПК был подвергнут 10 мин окислительному отжигу на воздухе при  $700^\circ\text{C}$ , затем 10 мин при  $900^\circ\text{C}$ .  $N \approx 300$ .

Аналогичные закономерности в транспорте тока наблюдались в диодных структурах с прослойкой ПК на  $p^+$ -кремнии КДБ 0.001 с толщиной 0.5 мкм и 1 мкм при комнатной температуре. ПК был подвергнут 10 мин окислительному отжигу при  $700^\circ\text{C}$  на воздухе. ВАХ таких структур приведены на рис. 3.4.9. Как видно в двойном логарифмическом масштабе в диапазоне токов  $10^{-7}$ - $10^{-4}$  А ВАХ соответствует очень крутому степенному росту тока с напряжением  $I \sim V^8$ , который трудно объяснить обычной теорией инжекционных токов. В линейном масштабе резкое возрастание тока для слоя ПК толщиной 0.5 мкм имеет место при 2 В, а для слоя толщиной 1 мкм при 4 В. Т. е., как и в случае ПК на  $n^+$ -кремнии КЭС 0.01 имеет место линейная связь между пороговым напряжением и толщиной плёнки. Это означает, что и в случае ПК на  $p^+$ -кремнии ВАХ определяется процессами внутри слоя ПК, а не на границе между ПК и кремниевой подложкой или между ПК и металлическим контактом. Однако в отличие от ПК на  $n^+$ -кремнии нелинейный участок ВАХ не описывается простой экспонентой и с ростом толщины слоя ПК даже появляется участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением, характерный для токов двойной инжекции как на рис.1.3.2. По-видимому, здесь проявляются два механизма нелинейности ВАХ – полевой, связанный с кулоновской блокадой туннелирования, и токовый, обусловленный двойной инжекцией. На возможность совместного проявления токовой

и полевой нелинейностей было указано авторами книги [63]. Но там они рассматривали полевую нелинейность вида  $I \sim V^{-1/2}$ .

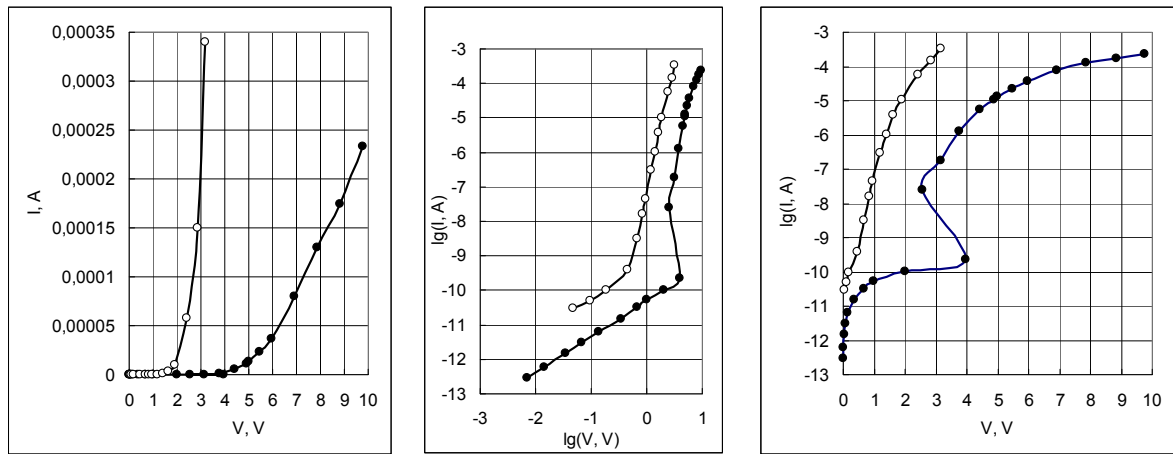


Рис.3.4.9. Вольтамперные характеристики двух диодных структур площадью  $0.25 \text{ мм}^2$  с прослойкой ПК на КДБ 0.001 с толщиной 0.5 мкм и 1 мкм при комнатной температуре. ПК был подвергнут 10 мин окислительному отжигу при  $700^\circ\text{C}$  на воздухе.

Выше была оценена величина ёмкости гранул  $\sim 10^{-18}$  Ф исходя из порогового напряжения начала резкого возрастания тока на ВАХ в линейном масштабе. Согласно формуле (3.4.4) ёмкость гранул можно определить из измерений ВАХ при различных температурах. На рис.3.4.10 представлены ВАХ диодной структуры с прослойкой ПК толщиной 1 мкм на КДБ (110) 0.001 при 293К и 77К. ПК не отжигался, был окислен в результате длительного, в течение нескольких месяцев, хранения на воздухе при комнатной температуре. Согласно ВАХ в двойном логарифмическом масштабе при напряжении 1В ток при комнатной температуре ( $T=293\text{K}$ ) в  $10^5$  раз превышает ток при 77К. В соответствие с этим и (3.4.3) средняя ёмкость гранулы равна

$$C = e \left( \left( \frac{V}{N} \right) - \frac{kT_1T_2}{e(T_1 - T_2)} \ln \frac{I_{T_2}}{I_{T_1}} \right)^{-1} \approx 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ Ф}, \quad (3.4.6)$$

где  $T_1=77\text{K}$ ,  $T_2=293\text{K}$ , отношение токов при этих температурах  $I_{T_1} / I_{T_2} = 10^5$ , по оценке, приведённой ниже  $N=35$ . Отсюда видно, что температурная зависимость тока даёт тот же порядок величины средней ёмкости гранул  $\sim 10^{-18}$  Ф, которые определяют ВАХ ПК при поперечном транспорте тока. Отметим, что в полулогарифмическом масштабе (крайняя правая диаграмма на рис.3.4.10) начальные почти прямолинейные участки при 293К и при 77К имеют близкие наклоны  $d \lg(I)/dV \approx 0.5 \text{ В}^{-1}$ . Согласно (3.4.5) это даёт  $N \approx 35$  и, как и в случае экспериментальных кривых на рис.3.4.7, это слишком малое  $N$

означает, что большая часть кремниевых гранул в ПК имеет много большие размеры и ВАХ определяется малым числом мелких гранул на пути линий тока.

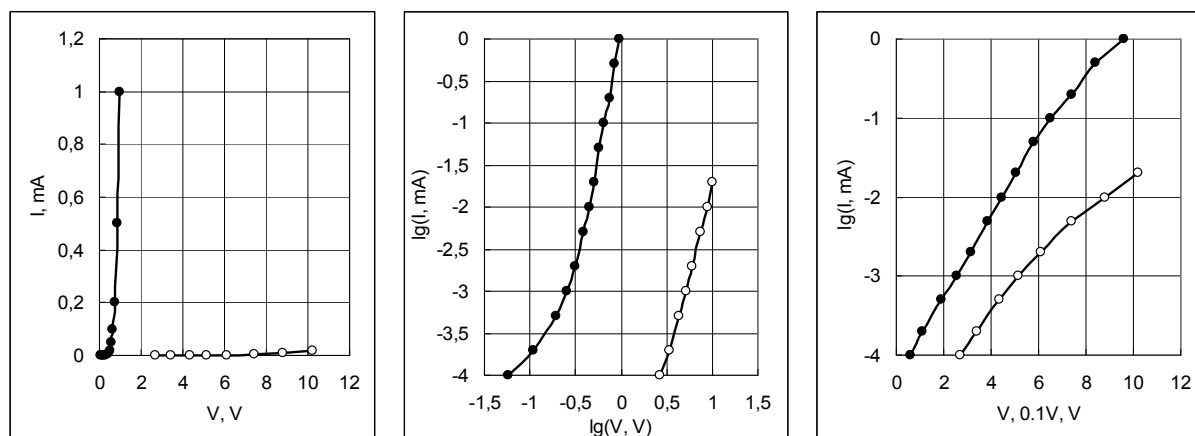


Рис.3.4.10. ВАХ диодной структуры с прослойкой ПК на КДБ (110) 0.001 при 293К (чёрные точки) и 77К (светлые точки) в различных масштабах. На крайнем правом полулогарифмическом масштабе горизонтальная шкала с ценой деления 0.1 В относится к ВАХ при 293 К и 1 В к ВАХ при 77К.

Таким образом, показано, что поперечный транспорт тока в ПК не может быть описан только в рамках теории инжекционных токов в диэлектриках. Имеются признаки дискретного туннелирования электронов.

#### 3.4.2.4. Поперечный транспорт тока в тонких слоях оксида кремния

Известное проявление квантового конфайнмента в физико-химических процессах формирования наноразмерной структуры ПК позволяет по-новому представить процесс анодного окисления кремния. Мы полагаем, что здесь также имеет место образование гетерофазной системы с наноразмерными гранулами Si в оксиде кремния. Поэтому объектом исследования были также слои оксида кремния, полученных анодным окислением монокристаллов кремния.

Как и в случае ПК аналогичные закономерности в транспорте тока наблюдались в диодных структурах с прослойкой анодного оксида кремния на рис.3.4.11 на КЭС 0.01 и рис.3.4.12 на КДБ 0.001. Толщина слоя оксида 20 нм оценена по скорости электрохимического окислирования кремния в 10% водном растворе азотной кислоты. Оценка числа гранул вдоль линий тока даёт величину  $N \approx (6-7)$ . С учётом  $L=20$  нм это означает, что диаметр гранул в анодном оксиде кремния составляет величину порядка 1 нм.

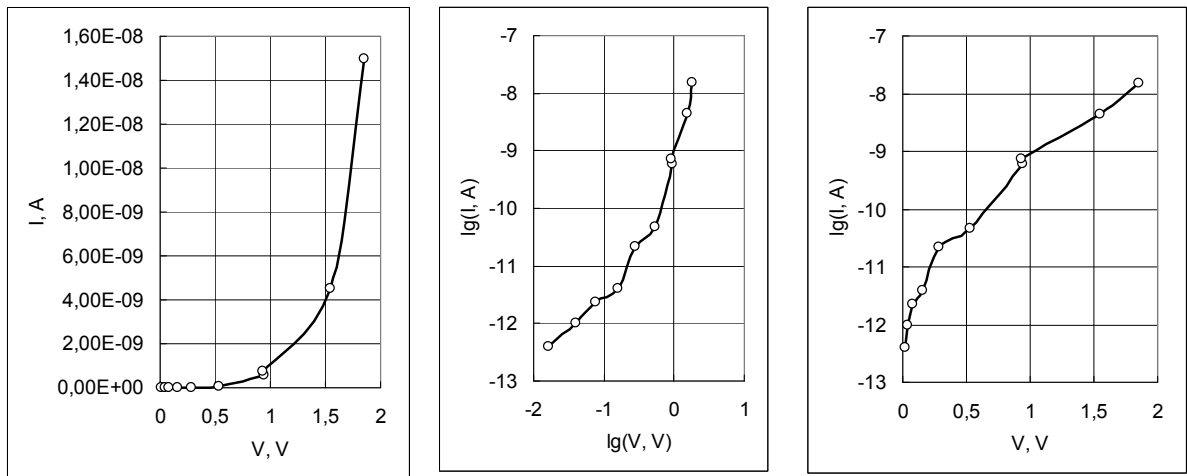


Рис.3.4.11. Вольтамперная характеристика диодной структуры площадью  $0.25 \text{ мм}^2$  с прослойкой анодного оксида кремния на КЭС 0.001 с толщиной 20 нм при комнатной температуре.  $N \approx 6$ .

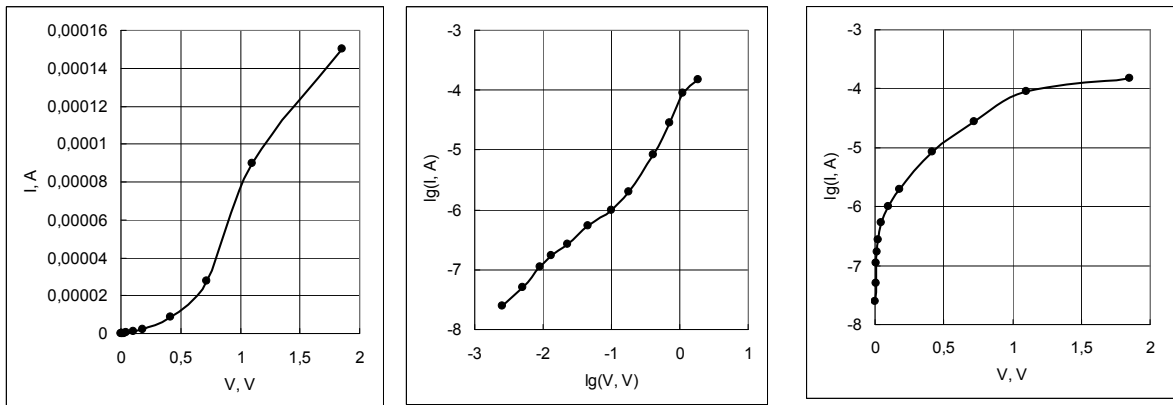


Рис.3.4.12. Вольтамперная характеристика диодной структуры площадью  $0.25 \text{ мм}^2$  с прослойкой анодного оксида кремния на КДБ 0.001 с толщиной 20 нм при комнатной температуре.  $N \approx 7$ .

### 3.4.2.5. Поперечный транспорт тока в слоях нитрида кремния, полученных ионной имплантацией азота в кремний

Те же закономерности в поперечном транспорте тока имеют место и в слоях нитрида кремния, синтезированного ионной имплантацией азота в кремний. Этого следует ожидать, поскольку в областях с недостатком азота для образования стехиометрического нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при последующих термических отжигах вероятно образование нанокристаллов кремния, вкрапленных в диэлектрическую матрицу нитрида кремния. Структуры металл-азотированный кремний-кремний-металл формировались на пластинах монокристаллического низкоомного электронного кремния КЭМ 0.005 Ом·см толщиной 300 мкм. После ионного облучения молекулярным азотом с энергией 40 кэВ и дозой  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  с температурой мишени

500°C изучались структуры без последующего отжига либо с отжигом в течении 30 мин. при температурах до 1000°C. На азотированный слой и кремниевую подложку наносились индиевые контакты с площадью около 1 мм<sup>2</sup>. ВАХ снимались при комнатной температуре при плотностях токов от 10<sup>-6</sup> до 10<sup>-1</sup> А/см<sup>2</sup>.

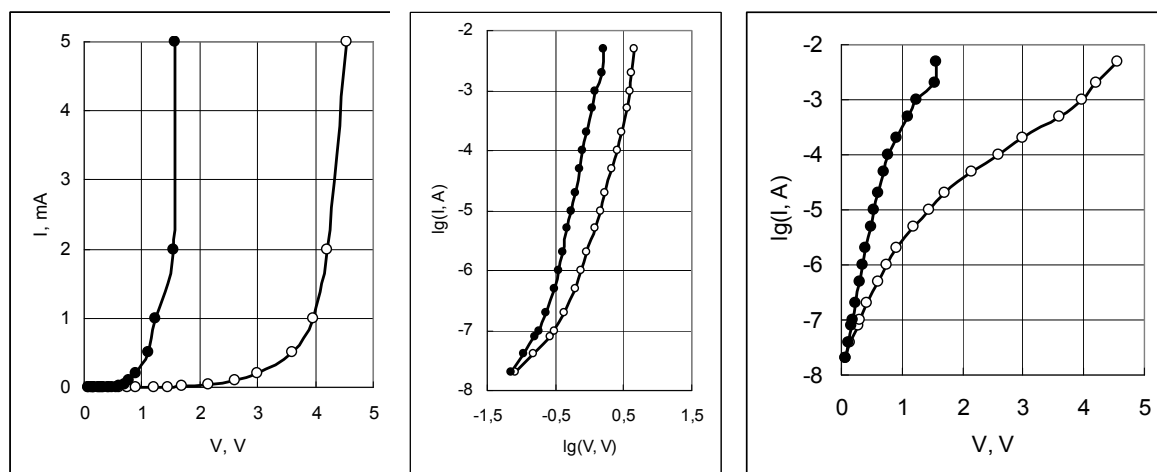


Рис.3.4.13. Вольтамперная характеристика диодной структуры площадью 1 мм<sup>2</sup> с прослойкой нитрида кремния при комнатной температуре. Чёрные точки – прямая ветвь, «+» на индиевом контакте на азотированном слое кремния.

Наблюдались существенно нелинейные ВАХ с более быстрым чем квадратичный закон ростом тока с напряжением как и в случае диодных структур с прослойкой пористого кремния. Отличие было в том, что характеристики были безгистерезисными и стабильными. В ряде случаев необратимые изменения не происходили до большой напряжённостей поля около 50 кВ/см. Как видно на рис.3.4.13, при обеих полярностях нелинейности были похожи с более высокой проводимостью при отрицательном потенциале на подложке. Т.е. преимущественно имела место инжекция электронов в азотированный слой. До 20 кВ/см ВАХ близка или к степенному закону  $I \sim U^n$  с  $n \approx (3-4)$  или  $I \sim \exp(U/NkT)$  с  $N \approx (4-6)$ . Первый вариант свидетельствует о том, что ток растёт с напряжением существенно быстрее, чем по теории инжекционных токов. Второй вариант показывает неприменимость теории барьерного ограничения тока пространственным зарядом с максимальным  $n=2$  при ловушечной рекомбинации носителей тока. Поэтому мы полагаем, что в ВАХ проявляется дискретное туннелирование электронов сквозь наноразмерные включения кремния в широкозонном нитриде кремния. Сравнительно небольшие значения  $N$  показывают, что ВАХ определяется тонким слоем с 4-6 гранулами вдоль линий тока.

### 3.4.2.6. Транспорт тока в ПК, легированном переходными элементами

Для легирования ПК переходными металлами кристаллы со слоем ПК помещались в раствор солей хрома, марганца, никеля или европия на 15 минут. Использовались растворы  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ , раствор азотнокислого никеля, раствор азотнокислого европия. После экспозиции в выше названных веществах образцы промывались в дистиллированной воде, сушились на воздухе, затем отжигались на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. В случае легирования хромом ПК после пропитки водным раствором  $\text{CrO}_3$  и сушки отжигался 10 мин на воздухе при температуре  $700^\circ\text{C}$ .

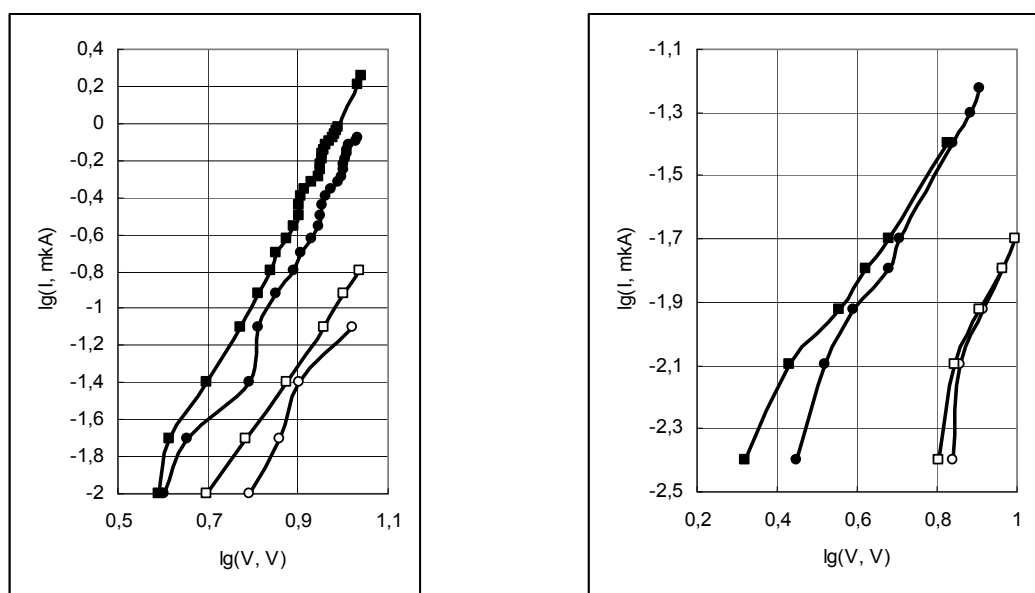


Рис.3.4.14. ВАХ диодных структур с прослойкой ПК на КЭС 0.01 дополнительно не легированного слева и легированного хромом справа.

ВАХ диодных структур с прослойкой ПК на КЭС 0.01, как легированных так и не легированных хромом, показаны на рис.3.4.14. Они являются нелинейными со степенным законом  $I \sim V^n$ , на которые, как и в [13], накладывались ступенчатые изменения тока. В чистом ПК согласно рис.3.4.14  $n = 3-5$ . В ПК с хромом на рис.3.4.14 проводимость при  $U=10$  В уменьшилась в 40 раз, видимо, из-за химической реакции оксида хрома с наночастицами кремния. Но закон изменения тока более слабый,  $n \approx 2$  как и при протекании инжекционных токов в диэлектриках. Ступеньки тока и большие величины  $n$  свидетельствуют о дискретном туннелировании электронов в ПК сквозь наноразмерные гранулы кремния. Величина  $n \approx 2$  в ПК с хромом может быть связана с меньшей, чем у  $\text{SiO}_2$  шириной запрещенной зоны оксида хрома и большим вкладом инжекционных токов.

На рис.3.4.15 представлена ВАХ структуры с ПК, полученным на подложке КЭМ(110) 0,003, и, затем, легированным марганцем. Из графика видно, что в области малых токов зависимость  $\lg I(\lg U)$  близка к линейной, а в области больших токов этот закон изменения можно аппроксимировать кубическим. Такое поведение можно объяснить с точки зрения теории инжекционных токов, где такую зависимость имеет структура, содержащая уровни прилипания с экспоненциальным распределением по энергиям. С тем же успехом ВАХ нелинейность ВАХ можно объяснить и дискретным туннелированием как и для нелегированного марганцем ПК на рис.3.4.7. Из сравнения данных на рис.3.4.7 и 3.4.15 видно, что ВАХ на этих рисунках близки и введение в ПК марганца в виде  $\text{KMnO}_4$  эквивалентно 10 мин. отжигу ПК на воздухе при  $700^\circ\text{C}$ . По-видимому это связано с сильным окислительным действием [93] соли перманганата калия. Это действие перманганата калия приводит к окислению ПК. Явных признаков непосредственного влияния ионов марганца на перенос тока в ПК не наблюдается.

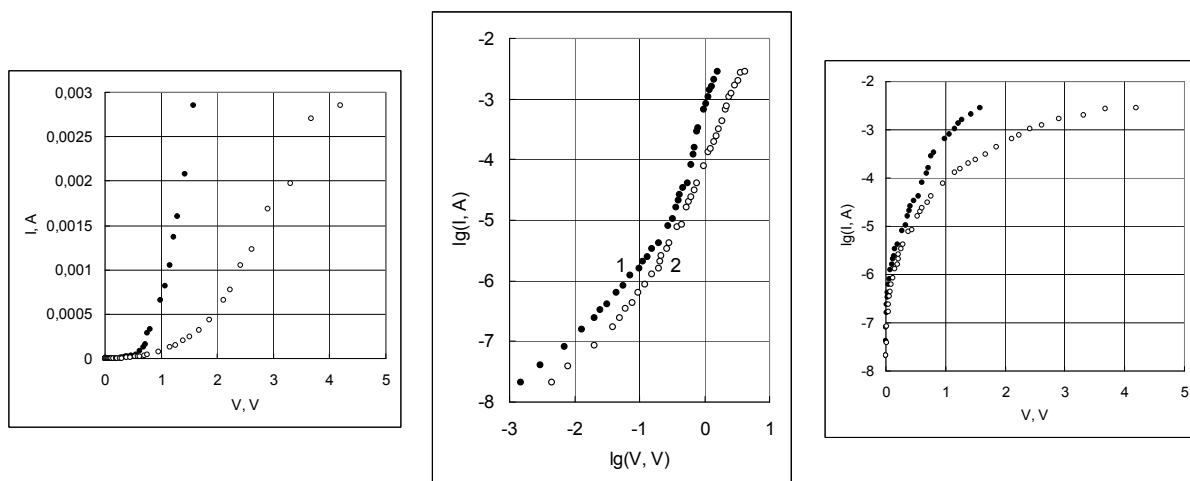


Рис.3.4.15 Вольтамперные характеристики диодной структуры с прослойкой пористого кремния, легированного марганцем, сформированного на монокристалле КЭМ (110)-0.003, построенные в различных масштабах. 1 – прямая ветвь, 2 – обратная ветвь.

На рис.3.4.16 представлены ВАХ структур с легированным никелем ПК, сформированном на КЭМ(110) 0,003 и на рис.3.4.17 - на КДБ(110) 0,002. В случае КЭМ (110) 0,003 в прямом направлении точки в двойном логарифмическом масштабе хоть и хорошо укладываются на прямую, но степень зависимости  $I \sim V^n$  велик показатель  $n \approx 5$ , что не объясняется теорией инжекционных токов. В другом направлении ВАХ трудно аппроксимировать прямой линией. В области малых токов ВАХ КДБ(110) 0,002 почти линейна, с ростом напряжения зависимость имеет показатель около 6, и это тоже не



укладывается в рамки инжекционной теории. Как видно в линейном масштабе на рис.3.4.16, ВАХ отличается сравнительно большим напряжением выхода из режима

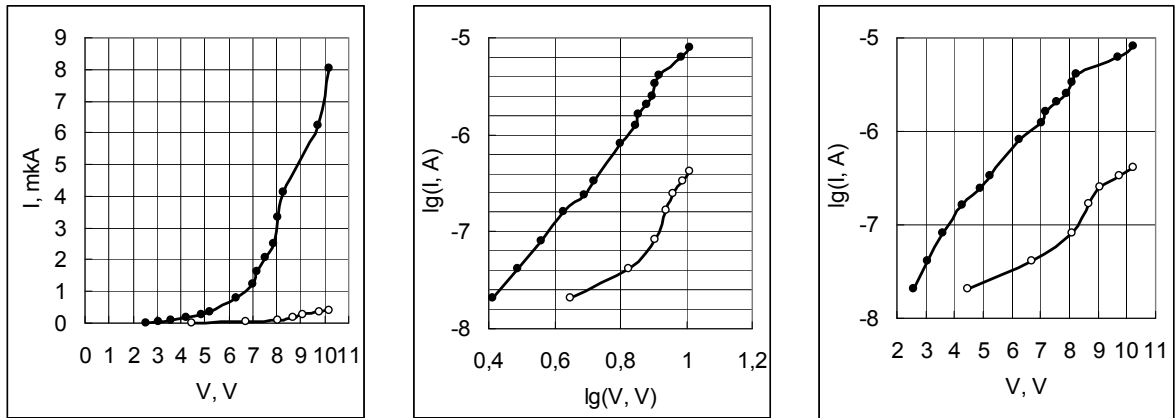


Рис.3.4.16. ВАХ ПК на кристаллах КЭМ(110) 0.003, легированном никелем, построенные в различных масштабах.

малых токов – на порядок больше, чем на рис.3.4.15 в случае легирования марганцем. При одинаковом напряжении смещения токи на четыре порядка меньше, чем в случае легирования марганцем. Однако величина  $N$ , определённая по формуле дискретного туннелирования (3.4.3) из ВАХ в полулогарифмическом масштабе, составляет около 50 и слишком мала, чтобы можно было утверждать, что в перенос тока привносит вклад туннелирование сквозь  $3d$  – ионы никеля, т.к. по оценкам в главе 4 этой работы следует ожидать на два порядка большие величины.

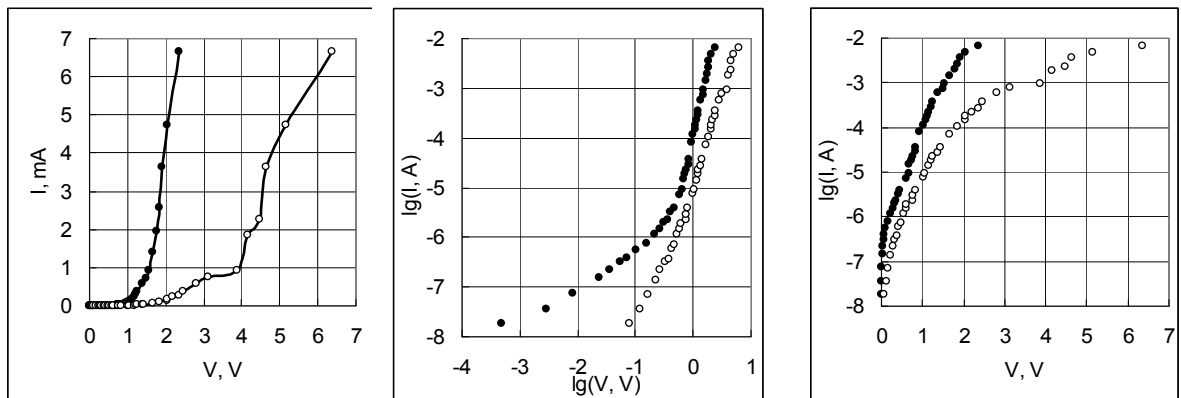


Рис.3.4.17. ВАХ ПК на кристаллах КДБ(110) 0.002, легированном никелем, построенные в различных масштабах.

В случае ПК на КДБ 0.003 согласно рис.3.4.17 легирование никелем не привело к существенному отличию ВАХ от варианта не легированного ПК на КДБ 0.001 на рис.3.4.9. На прямой ветви в двойном логарифмическом масштабе после линейного

участка наблюдается крутой степенной рост тока с напряжением  $I \sim V^6$ . На обратной ветви также наблюдаются наметки участков с отрицательным сопротивлением.

Для легированного европием ПК на КЭМ(110) 0,003 на рис.3.4.18 и КДБ(110) 0,001 на рис.3.4.19 ВАХ, как это видно в двойном логарифмическом масштабе, отличаются наличием участков со степенным представлением  $I \sim V^n$  с очень большими величинами показателя  $n \approx 10$  на прямой ветви. Такие высокие показатели, скорее всего, связаны с дискретным туннелированием. Однако, как и в предыдущих случаях легирования переходными элементами, определённые из ВАХ величины  $N$  по (3.4.3) от 20 до 50 слишком малы, для чтобы можно было утверждать, что в перенос тока привносит вклад туннелирование сквозь  $4f$  – ионы европия.

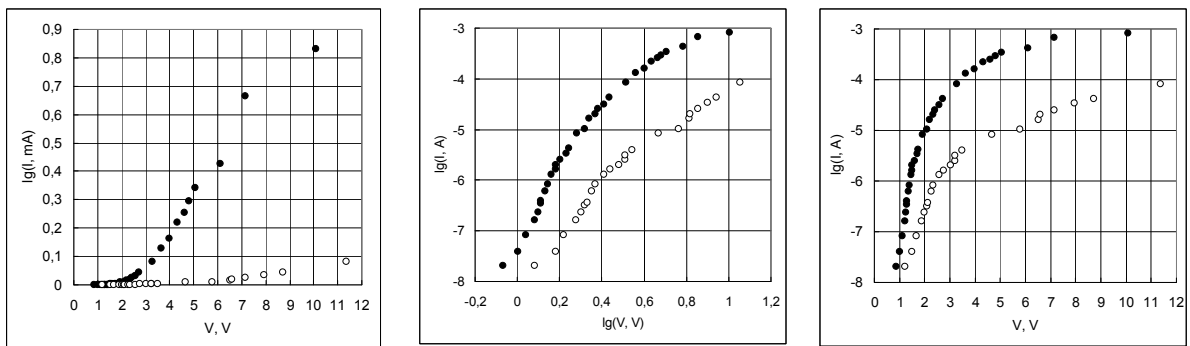


Рис.3.4.18. ВАХ ПК на кристаллах КЭМ(110) 0.003, легированном европием, построенные в различных масштабах.

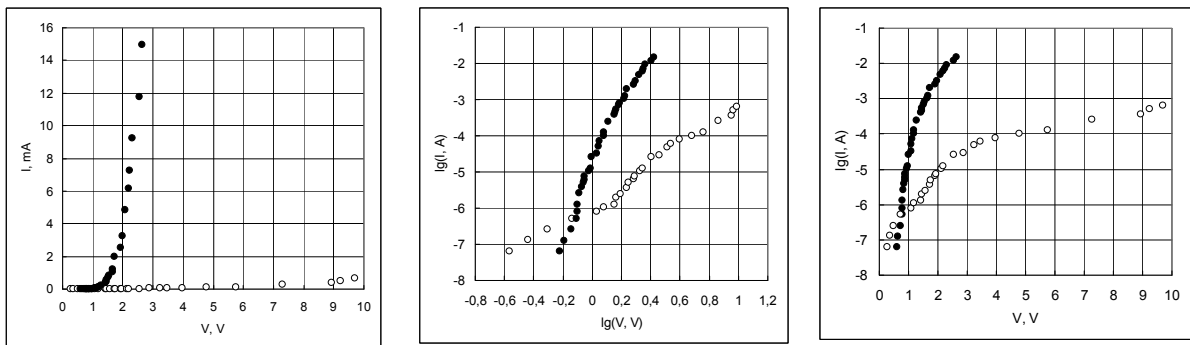


Рис.3.4.19. ВАХ ПК на кристаллах КДБ(110) 0.001, легированном европием, построенные в различных масштабах.

Таким образом, показано, что дополнительное легирование ПК переходными  $3d$ -элементами группы железа – хромом, марганцем или никелем или редкоземельным  $4f$ -элементом – европием приводит к существенному изменению поперечного транспорта тока в ПК. Наблюдаются ещё более крутые участки степенного роста тока, что свидетельствует об усилении проявления кулоновской блокады туннелирования сквозь

наночастицы кремния. Но эти отличия скорее связаны с изменением в размерах наночастиц кремния или с модификацией свойств оксида кремния из-за его легирования переходными элементами. Для возможного проявления дискретного туннелирования сквозь атомы переходных элементов, по-видимому, необходимо легирование этими элементами полностью окисленного ПК. Т.е. перед введением атомов переходных 3d- или 4f- элементов необходим окислительный отжиг ПК при более высоких температурах, когда все наночастицы кремния превратятся в оксид кремния.

### **3.4.3. Пики избыточных шумов диодных структур на пористом кремнии**

Как говорилось выше, имеются предпосылки и предварительные эксперименты, позволяющие полагать, что ПК может быть подходящим объектом для исследования явления дискретного туннелирования электронов или дырок и развития нового поколения нанoeлектроники – одноэлектроники. Преимущественное наличие в ПК, кроме воздуха, двух твердых фаз Si и SiO<sub>2</sub> было экспериментально показано в [94]. Из-за малой электрической ёмкости между гранулами возможно проявление кулоновской блокады туннелирования электронов или дырок вдоль гирлянд. На вольтамперных характеристиках диодных структур с прослойкой ПК, сформированного на p<sup>+</sup>-Si (КДБ 0.01, КДБ 0.005) кристаллах, при комнатной температуре в [13] наблюдались ступеньки тока, которые связывались с дискретным туннелированием дырок.

В настоящем разделе приводятся результаты попытки экспериментального наблюдения при комнатной температуре осцилляций напряжения, связанных с дискретным туннелированием электронов или дырок в пористом кремнии (ПК). Следует отметить, что спектральные особенности электрического шума в ПК практически не исследованы. Имеется лишь работа [95], авторы которой изучали шумовые характеристики диодных структур с прослойкой ПК. Однако они наблюдали лишь 1/f шум в диапазоне частот 1-10<sup>3</sup> Гц. Основываясь на том, что интенсивность шума зависела от величины и направления протекания тока они предположили, что шумы связаны с кулоновской блокадой туннелирования, но не привели какие либо обосновывающие это утверждение оценки и ссылки на теорию. К тому же ПК ими формировался на сравнительно высокоомном кремнии p-типа с удельным сопротивлением ≈1 Ом·см. При соответствующем этому удельному сопротивлению уровне мелких акцепторов ~10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> должен быть велик вклад в ВАХ и шумовые характеристики области пространственного заряда в прилегающей к ПК области

кремниевой подложки. Нами исследовались шумовые характеристики диодных структур с прослойкой ПК, сформированного на монокристаллах сильно легированного мелкими акцепторами или донорами кремния в диапазоне частот до 10 МГц. Обнаружены пики избыточных шумов на частотах  $\sim 1$  МГц, на которых следовало ожидать одноэлектронные осцилляции. В случае ПК на p+-Si КДБ 0.001 пиковая мощность шума возрастала с ростом тока по степенному закону с показателем  $\sim 2.5$  и при плотности тока  $0.4 \text{ А/см}^2$  на 3-4 порядка превышала мощность шума приёмника. Аналогичные особенности шума проявились в диодных структурах на n+-кремнии. Сложные вид спектра шумов и его расширение в область высоких частот с ростом тока объясняются трехмерностью системы кремниевых наноразмерных гранул, вкрапленных в диэлектрическую двуокись кремния в ПК.

Согласно теории дискретного туннелирования [96], вследствие не коммутативности операторов заряда и тока, напряжение на туннельном контакте с током  $I_1$  осциллирует с частотой

$$f = I_1/e, \quad (3.4.7)$$

где  $e$  – заряд электрона. Если, как и в [13], считать, что расстояние между гирляндами гранул в ПК около 10 нм, то в диодной структуре с прослойкой ПК и площадью сечения контакта  $0,25 \text{ мм}^2$  при прохождении тока  $I=1 \text{ мА}$ , согласно (3.4.7), следует ожидать осцилляции напряжения с частотой около 1 МГц. В настоящей работе предпринята попытка обнаружить одноэлектронные колебания напряжения на частотах  $\sim 1 \text{ МГц}$ .

Сначала рассмотрим шумовые характеристики диодной структуры с прослойкой ПК на кремнии p+- типа КДБ 0.001, ВАХ которой приведена на рис.3.4.1.-3.4.4. На рис. 3.4.20 и 3.4.21, соответственно, для прямой и обратной полярностей постоянного смещения приведены семейства спектральных зависимостей условного коэффициента шума  $K_{nd}$  при различных фиксированных токах. Условным он назван, поскольку определялся (по аналогии со стандартным определением коэффициента шума при измерении среднеквадратичного напряжения шума [97]) как  $20\lg(U_{nd}/U_{ns})$ . Здесь  $U_{nd}$  есть усреднённое по времени в течение около 10 с напряжение на выходе детектора при подключённой диодной структуре,  $U_{ns}$  – аналогичная величина измерительной системы при отключённой диодной структуре. Для определения истинного коэффициента шума необходимо бы было учитывать дифференциальное сопротивление диодной структуры,

которое, как будет видно ниже, существенно зависит от тока для обеих полярностей смещения.

Как видно на рис.3.4.20 и 3.4.21, при пропускании тока через диодную структуру с прослойкой ПК проявляется неоднородный спектр шума в диапазоне 0.4-10 МГц. В прямом направлении наблюдается острый пик осцилляций с максимумом около частоты 1.1 МГц и при токе 1 мА с амплитудой, на порядок превышающей мощность шумов приёмника. Если полагать, что дифференциальное сопротивление диода согласно рис.3.4.1 при этом токе около 200-300 Ом, то есть, на порядок меньше входного сопротивления приёмника, истинная мощность шума диодной структуры оказывается на три порядка выше мощности шума приёмника и имеет максимум коэффициента шума около 30 дБ. В обратном направлении, согласно рис.3.4.1, диодная структура при токах 0.5-1 мА имеет дифференциальное сопротивление, близкое к входному сопротивлению приёмника и условный коэффициент шума с точностью до единиц децибел совпадает с истинным. Здесь максимум шумов также находится в районе 1 МГц. Амплитуда шумов по мощности при токе в 1 мА в этой полосе частот на четыре порядка превышает мощность шума приёмника.

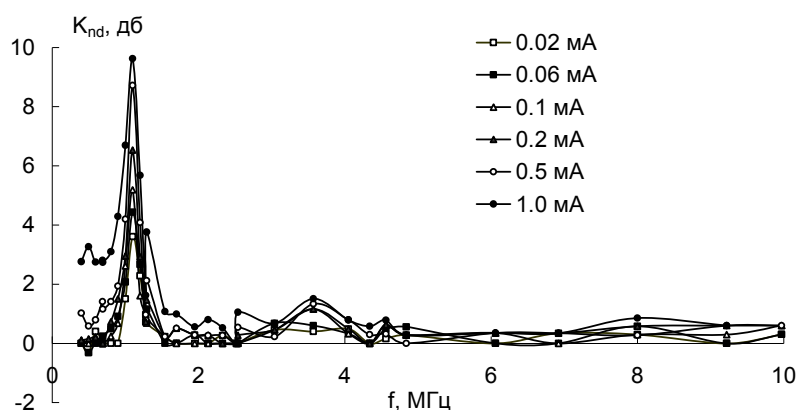


Рис. 3.4.20. Частотная зависимость коэффициента  $K_{nd}$  шума диодной структуры с прослойкой пористого кремния на КДБ 0.001 в прямом направлении при различных токах.

На спектральной характеристике наблюдается воспроизводимая при разных токах тонкая структура спектра, при  $I=0.5-1$  мА появляется полоса избыточных шумов на частотах до 5 МГц. Оценка зависимости мощности избыточных шумов диодной структуры от тока показала, что эта мощность в максимуме растёт с током приблизительно по степенному закону и пропорциональна  $I^{2.5}$ . Тот факт, что интенсивность шума увеличивается с ростом тока, когда дифференциальное сопротивление диодной структуры с прослойкой ПК падает, означает, что это

увеличение интенсивности шума не связано с изменением импеданса диодной структуры. При отсутствии избыточных шумов амплитуда флюктуаций напряжения должна бы уменьшаться с ростом тока и уменьшением импеданса диодной структуры.

Обнаруженные пики избыточных шумов оказались в районе 1 МГц, то есть, при частотах, при которых согласно (3.4.7) при токе 1 мА следовало ожидать одноэлектронные осцилляции напряжения, связанные с дискретным туннелированием электронов. Однако не наблюдается простое согласно (3.4.7) пропорциональное возрастание частоты осцилляций с ростом тока. Имеет место на рис.3.4.21 более сложное с ростом тока расширение спектра в область более высоких частот. Возможно, это связано согласно [13] с трехмерностью системы гирлянд гранул в пористом кремнии с сотнями гранул по толщине слоя ПК. Удивительно стабильный пик 1.1 МГц при прямом смещении на рис.3.4.20 и воспроизводимая тонкая структура пиков около 1 МГц при обратном смещении на рис.3.4.21 при изменении тока в 50 раз свидетельствуют о внутренних резонансных свойствах ПК. Индуктивный вклад, вероятно, обусловлен присутствием дискретному туннелированию запаздывающим фазовым сдвигом тока сквозь гранулы относительно изменения заряда на них.

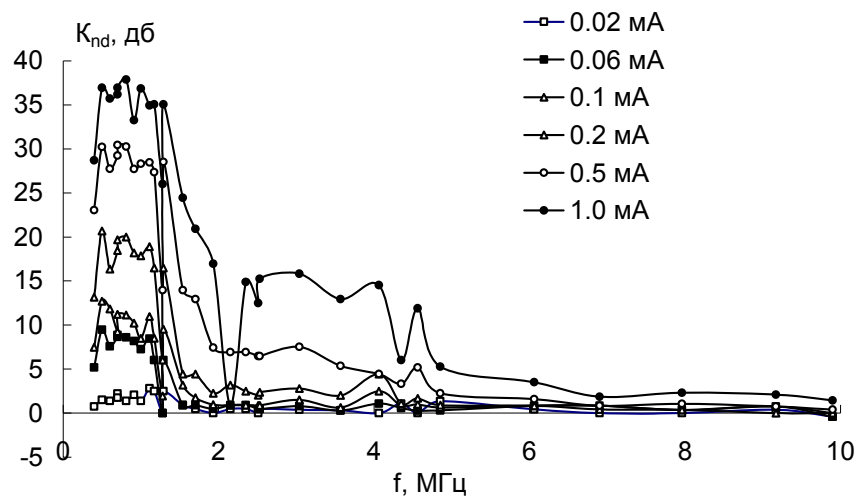


Рис. 3.4.21. То же, что и на рис.3.4.20. для обратного направления тока.

Ещё более интенсивными оказались пики избыточных шумов у диодных структур с прослойкой ПК на n+ Si КЭМ 0.001. Результаты измерений представлены на рис.3.4.22 и 3.4.23. В прямом направлении пиковая величина эффективного коэффициента шума резко возрастает с ростом тока и превышает 130 дБ при токе 1 мА. В отличие от ПК на КДБ 0.001 в случае ПК на КЭМ 0.001 на рис.3.4.26 наблюдаются

два пика при частотах 0.7 и 1.2 МГц, т.е. близки ожидаемой по формуле (3.4.7) частоты. При обратном смещении спектр шумов более равномерен и слабее по интенсивности.

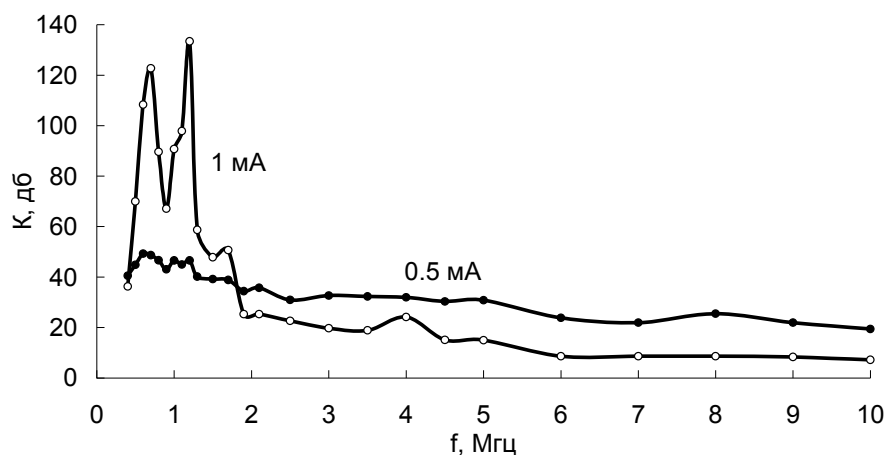


Рис.3.4.22. Частотная зависимость коэффициента шума диодной структуры с прослойкой пористого кремния на монокристаллах КЭМ (110) 0.001, прямое направление.

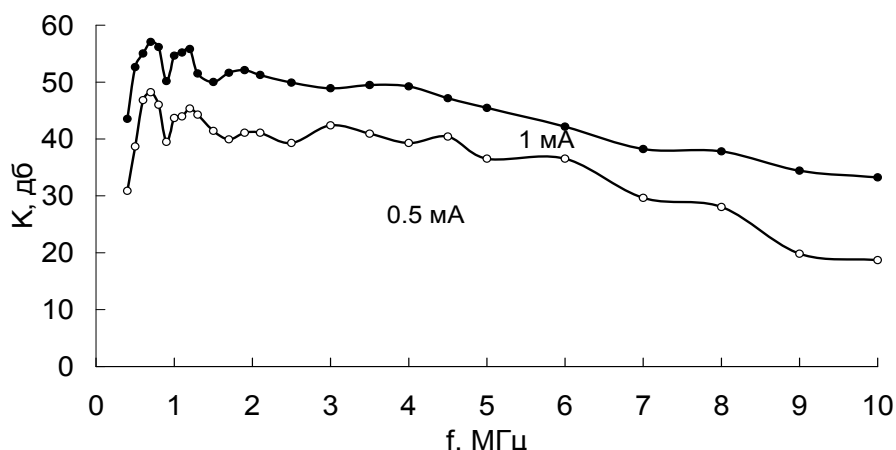


Рис.3.4.23. Частотная зависимость коэффициента шума диодной структуры с прослойкой пористого кремния на монокристаллах КЭМ (110) 0.001, обратное направление.

Отметим, что сложная структура спектра шумов может быть связана и с разбросом в размерах наночастиц кремния и неравномерностью их распределения по глубине слоя ПК. Для адекватного описания экспериментов необходима теория, учитывающая детали осцилляции напряжённости поля в теории дискретного туннелирования в трёхмерных системах металлических или полупроводниковых гранул разного размера. Пока что такой теории нет.

Таким образом, при исследовании поперечного транспорта тока в ПК обнаружены пики избыточных шумов на частотах ~1 МГц, на которых следовало ожидать одноэлектронные осцилляции, связанные с дискретным туннелированием

электронов или дырок. Пиковая мощность шума возрастала с ростом тока по степенному закону с показателем  $\sim 2.5$  и при плотности тока  $0.4 \text{ А/см}^2$  на 3-4 порядка превышала мощность шума приёмника. Сложные вид спектра шумов и его расширение в область высоких частот с ростом тока объясняются трехмерностью системы кремниевых наноразмерных гранул, вкрапленных в диэлектрическую двуокись кремния в ПК.

### **3.5. Фотолюминесценция ПК**

#### **3.5.1. Введение**

В этом разделе третьей главы приведены результаты наших попыток увеличения квантовой эффективности фотолюминесценции (ФЛ) ПК на красной границе видимого диапазона длин волн. В свете выводов главы 1 делались попытки уменьшить вклад  $R_b$ -центров безызлучательной рекомбинации.

#### **3.5.2. Фотолюминесценция ПК в пограничном к видимому излучению диапазоне длин волн**

На рис.1.2.6 главы 1 была приведена характерная ФЛ ПК в районе 0.6-0.9 мкм. Аналогичные спектры ФЛ мы наблюдали в наших образцах ПК. Также имело место возрастание интенсивности и голубой сдвиг максимума в спектре ФЛ по мере старения образцов ПК. Наиболее ярко это проявилось в ПК на КДБ 0.3. Попытки окислительного отжига при 500-700°C образцов ПК на Si p-типа КДБ 0.3 и более сильно легированном кремнии p+-типа КДБ 0.001 или на сильно легированном донорами n+-кремнии КЭС 0.01 приводили только к подавлению ФЛ в районе 0.6-0.9 мкм. При этом в ПК на КДБ 0.3 и КЭС 0.01 возрастала интенсивность спектра ЭПР от  $R_b$ -центров безызлучательной рекомбинации. В итоге главы 1 было высказано предположение, что эти  $R_b$ -центры являются результатом сильных напряжений в кремнии и возникновением дислокаций вблизи границы с оксидом кремния при его образовании. При высокотемпературном отжиге такие напряжения должно быть особенно велики из-за быстрого окисления и увеличения напряжений при охлаждении из-за более, чем девятикратной разницы в коэффициентах термического расширения кремния и диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  (см. вставку на рис.3.5.1). Окисление в результате длительного хранения ПК на воздухе, видимо, приводит к меньшим напряжениям и меньшей генерации  $R_b$ -центров. Ниже представлены результаты ускоренного холодного химического окисления ПК путём выдержки образцов в 10% разбавленном водном растворе азотной кислоты. опыты показали, что концентрированная азотная кислота настолько интенсивно окисляет ПК,



что в ряде случаев наблюдалось взрывное разрушение пористого слоя. Эксперименты проводились с ПК на Si p-типа КДБ 0.3 и более сильно легированном кремнии p+-типа КДБ 0.001 или на сильно легированном донорами n+-кремнии КЭС 0.007.

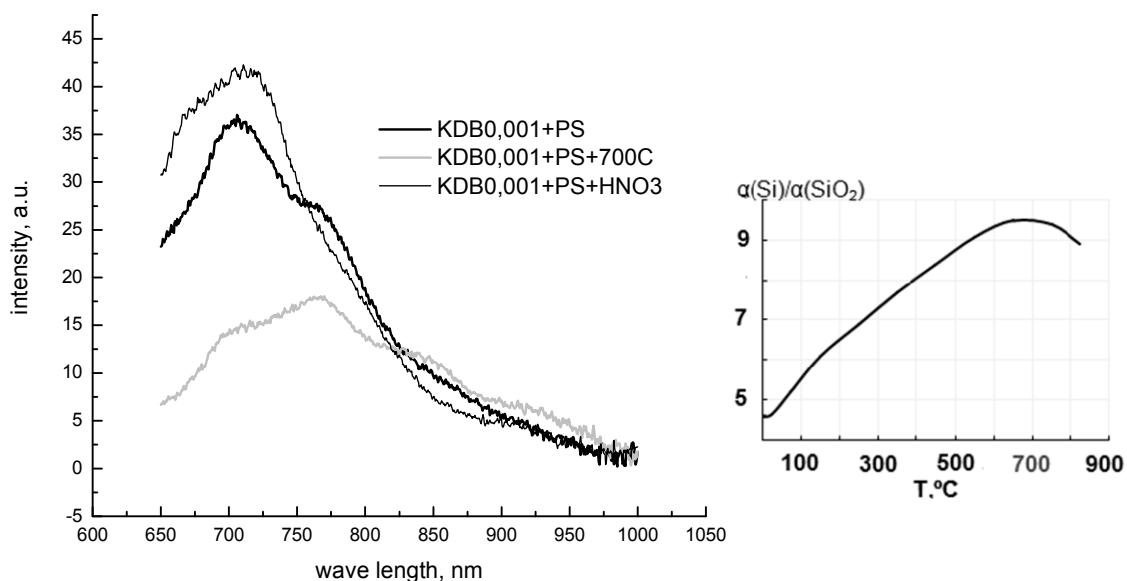


Рис.3.5.1. Спектры ФЛ ПК на КДБ 0.001 исходного образца – KDB0.001+PS, отожжённого 10 мин при 700°C на воздухе - KDB0.001+PS+700C, выдержанного в 10% водном растворе HNO<sub>3</sub> - KDB0.001+PS+HNO<sub>3</sub>. На вставке показано отношение коэффициентов термического расширения кремния и диоксида кремния SiO<sub>2</sub> по данным справочника [89].

Использовалась стандартная технология анодного травления кремния в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты (см. гл.2) в течение 10 мин при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>. Результаты измерений спектров ФЛ сравнивались с таковыми для исходного ПК и ПК отожжённого на воздухе в течение 10 мин при 700°C. На рис.3.5.1 – 3.5.3 показаны спектры ФЛ в диапазоне длин волн 650-1000 нм. Все спектры приведены к одному усилению спектрометра. Как видно, высокая концентрация мелких доноров или акцепторов подавляет ФЛ с максимумом 700-800 нм. Как следует из рис.3.5.3 особенно сильно влияют мелкие доноры. Наиболее оптимальным является вариант ПК на КДБ 0.3, у которого максимум ФЛ на два порядка выше, чем в случае КДБ 0.001 и на три порядка выше, чем в случае КЭС 0.007. Оказалось, что холодное окисление в азотной кислоте действительно увеличивает интенсивность ФЛ ПК на КДБ 0.001 (рис.3.5.1) в то время как окисление при 700°C подавляет ФЛ и приводит к красному сдвигу максимума, вероятно, вследствие ухудшения квантового выхода люминесценции мелких наночастиц кремния в ПК.

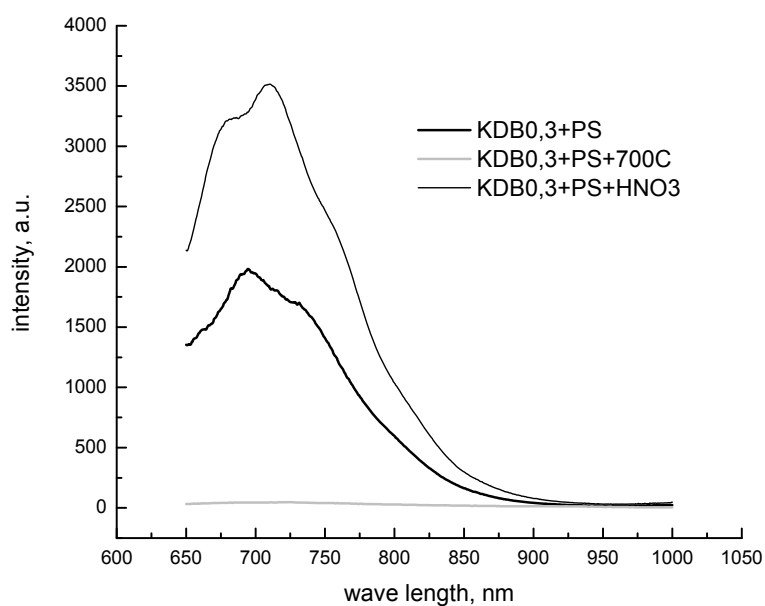


Рис.3.5.2. Спектры ФЛ ПК на КДБ 0.3 исходного образца – KDB0.3+PS, отожжённого 10 мин при 700°C на воздухе – KDB0.3+PS+700C, выдержанного в 10% водном растворе HNO<sub>3</sub> – KDB0.3+PS+HNO<sub>3</sub>.

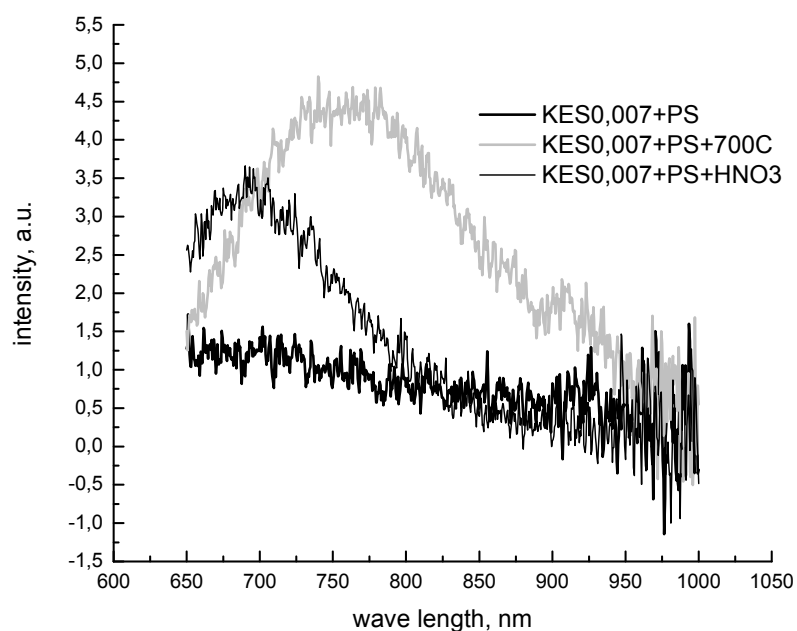


Рис.3.5.3. Спектры ФЛ ПК на КЭС 0.007 исходного образца – KES0.007+PS, отожжённого 10 мин при 700°C на воздухе – KES0.007+PS+700C, выдержанного в 10% водном растворе HNO<sub>3</sub> – KES0.007+PS+HNO<sub>3</sub>.

Ещё более ярко проявляется разница в холодном и горячем окислении в случае ПК на КДБ 0.3 на рис.3.5.2. Отжиг при 700°C почти полностью подавляет ФЛ. В то время как холодное окисление в азотной кислоте приводит к удвоению максимума ФЛ

в районе 700-725 нм. В случае очень слабой ФЛ ПК на КЭС 0.007 напротив горячее окисление более эффективно, чем окисление в азотной кислоте стимулирует ФЛ на границе видимого и ИК излучения.

Таким образом, в согласии с выводами гл.1, описанные в этом параграфе эксперименты показывают, что, во-первых, для получения высокого квантового выхода ФЛ ПК необходим оптимальный уровень легирования исходного кремния мелкими акцепторами. Оптимальный уровень легирования – это акцепторное легирование до величины удельного сопротивления около 0.3 Ом·см. Во-вторых, необходима оптимизация режима окислительной пассивации ПК, при котором механические напряжения на границе кремний – оксид кремния сводятся к минимуму. Представляется перспективным химическое пассивирующее окисление ПК.

### 3.6. Заключение

Главное, что следует отметить на основании наших измерений и опубликованных в литературе результатов это наличие наноразмерной структуры ПК во всех случаях. Имеет место волокнистая структура ПК, приготовленного на сильно легированных монокристаллах кремния как n-типа, так и p-типа с диаметром пор ~ 10 нм. В случае слабо легированного кремния, как видно на рис. 3.2.3, морфология пор ещё более мелкодисперсная, отсутствует волокнистая структура, ПК является практически изотропным материалом.

Впервые установлено, что уровень легирования мелкими донорами или акцепторами влияет на проявление в ЭПР  $R_b$ -центров в ПК. Впервые наблюдались  $R_b$ -центры в ПК, сформированном на кремнии с электронной проводимостью. Принадлежность сигнала ЭПР в ПК на сильно легированном мышьяком или сурьмой кремнии  $R_b$ -центрам подтверждается угловыми и температурными зависимостями спектров ЭПР. В ПК на сильно легированном Si p-типа появляются только при окислительном отжиге при 700°C. Влияние типа и концентрации мелких доноров или акцепторов на проявление в ЭПР  $R_b$ -центров при уровне легирования  $\approx 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Это согласуется с оценками в главе 1 плотности состояний на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub>.

В процессе хранения образцов кремния со слоем ПК при комнатной температуре на воздухе происходит вначале быстрое, затем замедленное изменение электрических свойств пористого слоя со временем. С самого начала ВАХ диодных структур с прослойкой ПК являются нелинейными, тот же вид нелинейности сохраняется в дальнейшем. Слои ПК становятся всё более высокоомными. Падение проводимости мы

относим к окислению кремния и формированию с течением времени всё более мелкодисперсной структуры наночастиц кремния, разделённых диэлектрическими прослойками оксида кремния. Косвенно это подтверждается возрастанием со временем интенсивности сигнала ЭПР  $R_b$ -центров в ПК на кремнии n-типа.

Показано, что поперечный транспорт тока в ПК не может быть описан только в рамках теории инжекционных токов в диэлектриках. Имеются признаки дискретного туннелирования электронов в ПК на сильно легированных как донорами, так и акцепторами кристаллах кремния, а также в слоях нитрида кремния, полученных ионной имплантацией азота в кремний, и слоях оксида кремния, сформированных анодным окислением кремния.

Дополнительное легирование ПК переходными 3d- элементами группы железа – хромом, марганцем или никелем или редкоземельным 4f- элементом – европием приводит к существенному изменению поперечного транспорта тока в ПК. Наблюдаются ещё более крутые участки степенного роста тока, что свидетельствует об усилении проявления кулоновской блокады туннелирования сквозь наночастицы кремния. Но эти отличия скорее связаны с изменением в размерах наночастиц кремния или с модификацией свойств оксида кремния из-за его легирования переходными элементами. Для возможного проявления дискретного туннелирования сквозь атомы переходных элементов, по-видимому, необходимо легирование этими элементами полностью окисленного ПК. Т.е. перед введением атомов переходных 3d- или 4f- элементов необходим окислительный отжиг ПК при более высоких температурах, когда все наночастицы кремния превратятся в оксид кремния.

При исследовании поперечного транспорта тока в ПК обнаружены пики избыточных шумов на частотах  $\sim 1$  МГц, на которых следовало ожидать одноэлектронные осцилляции, связанные с дискретным туннелированием электронов или дырок. Пиковая мощность шума возрастала с ростом тока по степенному закону с показателем  $\sim 2.5$  и при плотности тока  $0.4 \text{ А/см}^2$  на 3-4 порядка превышала мощность шума приёмника. Сложные вид спектра шумов и его расширение в область высоких частот с ростом тока объясняются трехмерностью системы кремниевых наноразмерных гранул, вкраплённых в диэлектрическую двуокись кремния в ПК.

В согласии с выводами гл.1 описанные в этом параграфе эксперименты показывают, что, во-первых, для получения высокого квантового выхода ФЛ ПК необходим оптимальный уровень легирования исходного кремния мелкими акцепторами. Оптимальный уровень легирования это акцепторное легирование до

величины удельного сопротивления около 0.3 Ом·см. Во-вторых, необходима оптимизация режима окислительной пассивации ПК, при которой механические напряжения на границе кремний – оксид кремния сводятся к минимуму. Представляется перспективным химическое пассивирующее окисление ПК.

Результаты настоящей главы опубликованы в работах [A1-A3, A5, A7-A12, A14-A23, A25-A30].

## **ГЛАВА 4. ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ ПОЛЕВОЙ РОСТ ПРОВОДИМОСТИ В ГРАНУЛИРОВАННЫХ СРЕДАХ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ КУЛОНОВСКОЙ БЛОКАДОЙ ТУННЕЛИРОВАНИЯ**

### **4.1 Введение**

Глава посвящена физике транспорта тока в широком классе гетерофазных гранулированных сред и им подобных систем с большим множеством металлических или полупроводниковых гранул, квантовых точек или потенциальных нульмерных ям, в которых выход из режима кулоновской блокады туннелирования может быть не наблюдаем из-за необратимого пробоя и разрушения структуры среды. К таким системам также относятся и конденсированные среды с близкорасположенными атомами переходных элементов [91]. Обращается внимание на простое решение задачи дискретного электронного транспорта сквозь цепочку из сколь угодно большого числа металлических гранул в области кулоновской блокады туннелирования. Для малых и средних электрических полей получено аналитическое решение стационарной задачи дискретного электронного транспорта сквозь цепочку из сколь угодно большого числа металлических гранул в области кулоновской блокады туннелирования. Применён метод функций Грина [63,102]. Выведен экспоненциальный закон роста тока с электрическим полем в гранулированной среде. Характерным признаком дискретного туннелирования в такой среде является вольтамперная характеристика  $I \sim \exp(V/(N+1)kT)$  с большим значением  $N \gg 1$ . Приводятся примеры применения теории для объяснения транспорта тока в стеклообразных аморфных полупроводниках, пористом кремнии (ПК), синтезированных ионной имплантацией азота в кремний слоях нитрида кремния. В случае плёнки стеклообразного аморфного полупроводника  $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$  толщиной 1.2 мкм величина  $N$  имеет значение около 250. Для слоя окисленного пористого кремния толщиной 3 мкм параметр  $N$  достигает значения около 300. Для наблюдения проявления экспоненциального роста тока в среде с дискретным

туннелированием сквозь атомы переходных элементов необходимы тонкоплёночные наноразмерные образцы и пониженные температуры.

Обычно при рассмотрении особенностей кулоновской блокады туннелирования электронов сквозь проводящие гранулы или квантовые точки в диэлектрической среде между металлическими электродами основное внимание уделяется ступенькам тока на вольтамперных характеристиках (ВАХ) или пикам проводимости в таких структурах в зависимости от количества гранул, их параметров и туннельной прозрачности барьеров [63, 103-105]. Интерес к особенностям ВАХ систем с небольшим количеством гранул или квантовых точек обусловлен перспективами развития одноэлектроники [90]. Вместе с тем, представляет интерес физика транспорта тока в широком классе гетерофазных гранулированных сред и им подобных систем с большим множеством гранул, квантовых точек или потенциальных нульмерных ям, в которых выход из режима кулоновской блокады туннелирования может не наблюдаться из-за необратимого пробоя и разрушения структуры среды. Необратимость может быть вызвана неустойчивостью равномерного распределения плотности тока, шнурованием тока из-за характерного для дискретного туннелирования сверхлинейного его роста с электрическим полем и разброса локальных параметров среды. К таким средам относятся нанодисперсные металлдиэлектрические композиционные материалы, интенсивно исследуемые в последнее время полупроводниковые эпитаксиальные гетероструктуры с множеством квантовых точек, пористый кремний. Такими средами могут быть стеклообразные аморфные полупроводники, а также, согласно [91], диэлектрики, содержащие близко расположенные атомы переходных металлов. В работе [91] было обращено внимание на возможность дискретного туннелирования электронов сквозь атомы переходных металлов с предельно малой электрической ёмкостью

$$C=(\partial^2 E/\partial Q^2)^{-1}=e^2/U,$$

где  $Q=en$ ,  $e$  – заряд электрона,  $E$  – энергия атома с не полностью заполненной  $d^n$  или  $f^n$  оболочкой, содержащей  $n$  электронов,  $U$  – энергетический интервал между двумя соседними уровнями перезарядки атома.

Очевидно, что задача дискретного туннелирования в трёхмерной среде крайне сложна. В проблеме кулоновской блокады туннелирования в системе из большого числа туннельных переходов известно лишь одномерное решение для дискретного туннелирования сквозь цепочку из сколь угодно большого числа одинаковых металлических электродов, разделённых одинаковыми туннельными переходами [106].

Электростатический вклад моделировался эквивалентной схемой из последовательных электрических ёмкостей  $C$  туннельных переходов и параллельных ёмкостей  $C_0$  между каждым электродом и неким общим заземлённым электродом. С применением численного метода Монте-Карло показано, что электрические напряжения, приложенные к концам цепочки, возбуждают в ней одноэлектронные зарядовые солитоны, которые могут распространяться по цепочке и взаимодействовать друг с другом. Однако, как в случае малого числа гранул, в статье [105] основное внимание уделялось большим возмущениям системы внешним электрическим полем. Представленные в [106] результаты численного моделирования не позволяют их использовать в интересующем нас случае предельно малых туннельных токов. Не были приведены результаты решения для малых токов. Кроме того, был рассмотрен случай  $C \gg C_0$ . Как будет показано ниже, для сферических гранул следует использовать противоположный знак неравенства. В пределе малых токов среднее электрическое поле мало отличается от такового в отсутствие туннелирования. При однородном среднем поле приближение не взаимодействующих параллельных цепочек для трёхмерной гранулированной среды представляется оправданным. Т.е. задача сводится к одной цепочке с одинаковым средним полем вдоль цепочки. В настоящей работе в приближении однородного среднего поля таким же, как и в [106] методом функций Грина, аналитически решена задача дискретного электронного транспорта сквозь цепочку из сколь угодно большого числа металлических гранул в области кулоновской блокады туннелирования. Выведен экспоненциальный закон роста тока с электрическим полем в гранулированной среде. Приводятся примеры применения теории для объяснения транспорта тока в стеклообразных аморфных полупроводниках. Результаты применения теории для пористого кремния (ПК), оксида кремния и синтезированных ионной имплантацией азота в кремний слоях нитрида кремния приведены выше в главе 3 настоящей работы.

#### 4.2. Исходные предположения

Рассмотрим систему сферических тел – гранул из металла (или полупроводника) или такую же систему с примесными атомами вместо гранул в диэлектрической среде с широкой запрещённой зоной. Полный гамильтониан системы, как и в [91,92] представим в виде суммы трех членов

$$\hat{H} = \hat{H}_{0F} + \hat{H}_{CF} + \hat{H}_T, \quad (4.1)$$

где  $\hat{H}_{0F}$  – гамильтониан всей совокупности не взаимодействующих тел,  $\hat{H}_{CF}$  – корреляционный вклад кулоновского взаимодействия, в общем случае зависящий от электрического поля в диэлектрике,  $\hat{H}_T$  – туннельный член. Мы будем полагать, что подавляющий вклад в электростатическую энергию приносит поляризация диэлектрика в ближайшей окрестности гранулы или атома. Энергия поляризации пропорциональна квадрату напряжённости электрического поля, которое в свою очередь квадратично спадает с удалением  $r$  от гранулы или атома. Это приводит к быстрому спаду плотности электростатической энергии по закону  $\sim 1/r^4$ . Это даёт основание пренебречь электрической ёмкостью между гранулами, учитывать ёмкость гранулы как уединённого тела, что означает сохранение в эквивалентной схеме [106] только величин  $C_0$  и приближение солитона предельно малой протяжённости порядка расстояния между гранулами, т.е. превращение солитона в экситон. В этом же можно убедиться путём оценки ёмкостей двух сферических проводников (см. задачу 213 в [107]). При расстоянии между ближайшими точками сфер, равном их диаметру, взаимная ёмкость  $C_{12}$  составляет лишь 7% от величины  $C_{11}$ , почти равной ёмкости уединенной сферы. Цепочка гранул представляется эквивалентной схемой на рис.4.1, где по аналогии с [108] в качестве движущей силы переноса заряда включен генератор тока  $I_0 = \text{const}$  к концам цепочки, аналог  $C_0$  в схеме [106] для краткости обозначен символом  $C$ .

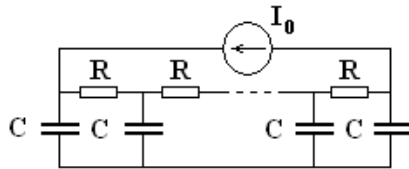


Рис.4.1. Эквивалентная схема цепочки гранул с туннельным сопротивлением  $R$  между ними. Роль общего электрода – «земли» выполняет бесконечно большое и бесконечно удалённое тело.

В пренебрежении взаимным электростатическим влиянием тел можно записать

$$\hat{H}_{0F} + \hat{H}_{CF} = \sum_i (\hat{H}_0 + \hat{H}_C)_i, \quad (4.2)$$

где индекс  $i$  нумерует тела.

Гамильтониан каждой изолированной гранулы с одноэлектронной энергией связи  $E_d$  электрона, как и для атома, можно представить в форме [91]

$$\hat{H}_0 + \hat{H}_C = \sum_{\alpha\sigma} E_d \hat{n}_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\sigma} (U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}) \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\sigma} U_{\alpha\beta} \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta,-\sigma}, \quad (4.3)$$

где оператор числа электронов в оболочке  $\hat{n}_{\alpha\sigma} = a_{\alpha\sigma}^\dagger a_{\alpha\sigma}$ ,  $a_{\alpha\sigma}^\dagger$  и  $a_{\alpha\sigma}$  – операторы рождения и уничтожения электронов,  $\alpha, \beta$  – наборы квантовых чисел (орбитальное,



магнитное),  $\sigma$  – спиновое число,  $U_{\alpha\beta}$  – корреляционная энергия кулоновского взаимодействия электронов,  $J_{\alpha\beta}$  – энергия обменного взаимодействия.

В пренебрежении обменным вкладом по сравнению с кулоновским взаимодействием и после усреднения по орбитальным и магнитным квантовым числам получим как в [91]

$$\hat{H}_0 + \hat{H}_c = E_d \hat{n} + \frac{1}{2} U \hat{n}(\hat{n} - 1). \quad (4.4)$$

Оператор энергии (4.4) приводит к зависимости средней энергии от электронного заполнения  $n$  в виде

$$E_n = nE_{d0} + \frac{1}{2} U n(n-1) + \text{const}, \quad E_{d0} = E_d + n_{\text{or}} U \quad (4.5)$$

или

$$E_n = \frac{e^2 n^2}{2C} - An + \text{const} = \frac{Q^2}{2C} - An + \text{const}, \quad (4.6)$$

где  $n_{\text{or}}$  – начальное равновесное заполнение, определяемое уровнем Ферми,  $E_{d0}$ , соответствующая этому заполнению одноэлектронная энергия,  $C$  – ёмкость гранулы или эффективная электростатическая ёмкость атома,  $Q=ne$ ,  $A$  – работа выхода. Ёмкость  $C$  согласно (4.5) связана с корреляционной энергией  $U$  формулой

$$C = \left( \partial^2 E / \partial Q^2 \Big|_{Q=Q_0} \right)^{-1} = e^2 / U, \quad (4.7)$$

работа выхода

$$A = -E_{d0} + U/2. \quad (4.8)$$

Для цепочки  $N+2$  тел с  $N$  промежуточными телами туннельный гамильтониан в (4.1), в пренебрежении зависимостью вероятности туннелирования от квантовых состояний с учётом электронного обмена  $T_{i,i-1}$  лишь между ближайшими соседями, имеет вид

$$H_T = \sum_{i=1}^{N+1} T_{i,i-1} \sum_{\alpha_{i-1}, \alpha_i} \left( a_{\alpha_{i-1}}^+ a_{\alpha_i} + a_{\alpha_i}^+ a_{\alpha_{i-1}} \right). \quad (4.9)$$

В дальнейшем предполагаем благоприятную для наиболее яркого проявления дискретного туннелирования малость интегралов перекрытия  $T_{i,i-1} \ll U$ .

Ограничимся достаточно низкими температурами  $kT=1/\beta \ll U$ . В случае атомов переходных металлов  $U$  порядка или больше  $1\text{эВ}$ . Гранулы считаем достаточно мелкими, чтобы величина  $\exp(U/kT)$  была много больше единицы. Т.е. рассматриваемые тела являются глубокими многозарядными центрами в диэлектрике.

Полагаем, что имеется лишь два уровня перезарядки – акцепторный уровень  $E_{n+1,n}=E_{n+1}-E_n$  и донорный уровень  $E_{n,n-1}=E_n-E_{n-1}$ , где  $n=n_{ор}$  и  $n_{ор}$  соответствует нейтральному состоянию центра. Эти уровни располагаются в достаточно широкой запрещённой зоне диэлектрика вдали от краёв его разрешённых энергетических зон не ближе  $\Delta E > U \gg kT$ . При этом рассматриваемые центры являются амфотерными, могут, как принимать, так и отдавать электроны. Согласно (4.5)  $E_{n+1,n} - E_{n,n-1} = U$ . Условие  $\Delta E > U$  означает, что мы не учитываем прыжковую проводимость через электронный обмен между центрами и разрешёнными зонами диэлектрика. Покажем, что при таких параметрах и достаточно высокой концентрации центров в реальных условиях легко достижимо необходимое для кулоновской блокады туннелирования равновесное положение уровня Ферми между  $E_{n+1,n}$  и  $E_{n,n-1}$ . Пока считаем, что внешнего электрического поля нет, и пренебрегаем туннельным вкладом  $N_T$  в (4.1), что позволяет применить равновесную статистику.

Используем статистический оператор для  $i$ -го центра или  $i$ -й гранулы

$$\hat{\rho}_i = \exp(-\beta(\hat{H}_i - \mu_i \hat{N}_i)), \quad (4.10)$$

где  $\mu$  – энергия Ферми,  $\hat{N}$  – оператор полного числа электронов. Большая статистическая сумма для ансамбля многозарядных центров в приближении (4.2) имеет вид

$$W = \text{Sp}\{\hat{\rho}\} = \prod_i W_i = \prod_i \sum_{n_i} \lambda^{n_i} Z_{n_i}, \quad (4.11)$$

где химическая активность  $\lambda = \exp(\beta\mu)$ , внутренняя статистическая сумма определяется каноническим распределением

$$Z_{n_i} = \sum_{\alpha_{ni}} \exp(-\beta E_{n_i \alpha_{ni}}), \quad (4.12)$$

индекс  $\alpha_{ni}$  нумерует основной и возбуждённые уровни  $i$ -го центра с  $n$  электронами.

Пока будем считать все многозарядные центры одинаковыми. В соответствии с определением [108] среднего числа электронов на центрах  $N = \lambda \partial \ln W / \partial \lambda$  доля от полного числа центров  $N_c$  в состоянии с  $n$  локализованными на центре электронами определяется выражением

$$N_c^n = N_c / (1 + \sum_{m \neq n, \alpha_m} g_{nm} \exp \beta(\mu(m-n) - E_{m\alpha_m} + E_{n\alpha_n})), \quad (4.13)$$

$$g_{nm} = Z_n / Z_m.$$

Туннелирование имеет смысл рассматривать при расстояниях между центрами, не превышающими величину порядка 10 нм. Этому соответствует высокая

концентрация центров  $N_c=(10^{20}-10^{21})\text{см}^{-3}$ . Современная технология позволяет легко контролировать на таком уровне примеси в диэлектрике, так чтобы концентрация электрически активных дефектов была либо много меньше таковой у рассматриваемых центров, либо путём целенаправленного введения примесей противоположного знака обеспечивать компенсацию примесей. Тогда в диэлектрике с шириной запрещённой зоны  $E_g>2\text{эВ}$  концентрация собственных носителей тока практически равна нулю, при  $U\beta\gg 1$  согласно условию электронейтральности  $N_c^+=N_c^-$  и (4.13) практически все центры находятся в нейтральном основном состоянии. При малых температурах в сумме формулы (4.13) существенны лишь три слагаемых

$$N_c^n = N_c / (1 + g_{n+1,n} \exp \beta(\mu - E_{n+1,n}) + g_{n,n-1} \exp \beta(E_{n,n-1} - \mu)) \quad (4.14)$$

с соответствующим нейтральному состоянию  $n=n_{\text{ор}}$  и актуальными для дискретного туннелирования сквозь нейтральные центры уровнями – первым акцепторным уровнем  $E_{n+1,n}=E_{n+1}-E_n$  и первым донорным уровнем  $E_{n,n-1}=E_n-E_{n-1}$ . При одинаковых эффективных факторах вырождения  $g$  этих уровней перезарядки уровень Ферми  $\mu = -A$ , согласно (4.8), и располагается точно посередине между ними.

Проведённое рассмотрение равновесного состояния легко обобщается для случая разброса в размерах металлических, полупроводниковых гранул или примесных атомов переходных элементов. Если центры тяжести между первыми акцепторным и донорным уровнями в запрещённой зоне существенно не меняются с изменением диаметра гранул, то для каждого набора гранул одинакового размера будет справедливо выражение вида (4.14) и все гранулы останутся преимущественно в нейтральном состоянии.

### 4.3. Решение задачи для цепочки гранул в приближении однородного среднего поля

При наличии конечного напряжения  $V$  на цепочке гранулы оказываются в электрическом поле  $F$ . Как и в [92], мы будем учитывать поле лишь через смещение уровня Ферми  $\mu_i$ , соответствующее  $i$ -й грануле (или  $i$ -му атому), т.е. путём добавления к (4.2)  $N_V = \sum_i eV_i \hat{n}_i$ , где потенциалы  $V_i$  определяются в пределе малых токов сквозь цепочку геометрическим положением гранул в поле  $F$ .

Рассмотрим цепочку  $N+2$  тел и потребуем, как и в [92], чтобы статистический оператор  $\rho$  оставался стационарным после включения взаимодействия  $\hat{H}_T$  (4.9). Пусть  $|n_i \alpha_{ni}\rangle \equiv |n_0 \alpha_{n0}, n_1 \alpha_{n1}, \dots, n_{N+1} \alpha_{n, N+1}\rangle$  – собственные функции гамильтониана

$$\hat{H} = \hat{H}_{0F} + \hat{H}_{CF} + \hat{H}_V.$$

С этими функциями  $|n_i \alpha_{ni}\rangle$  связана большая статистическая сумма (4.11)

$$\text{Sp}\{\hat{\rho}\}_{\{n_i\}} = \sum_{\{\alpha_{ni}\}} \langle n_i \alpha_{ni} | \rho | n_i \alpha_{ni} \rangle = W\{n_i\} \equiv W(n_0, n_1, \dots, n_{N+1}), \quad (4.15)$$

где  $\text{Sp}\{\hat{\rho}\}_{\{n_i\}}$  – след оператора  $\rho$  при фиксированной совокупности чисел заполнения  $\{n_i\} = (n_0, n_1, \dots, n_{N+1})$ , суммирование производится по совокупности квантовых чисел  $\{\alpha_{ni}\} = (\alpha_{n0}, \alpha_{n1}, \dots, \alpha_{n, N+1})$ . В дальнейшем для краткости будем вместо  $\alpha_{ni}$  писать  $\alpha_i$ .

Далее, для матрицы плотности  $\hat{\rho}'$  с гамильтонианом\*

$$\hat{H}' = \hat{H}_{0F} + \hat{H}_{CF} + \hat{H}_V + \hat{H}_T = \hat{H} + \hat{H}_T \quad (4.16)$$

с включённым вкладом туннелирования  $\hat{H}_T$ , как и в [92], решаем уравнение Лиувилля

$$\partial \hat{\rho}' / \partial t = -i[\hat{H}', \hat{\rho}'], \quad \hat{\rho}'_{t \rightarrow -\infty} = \hat{\rho}, \quad (4.17)$$

решение уравнения имеет вид

$$\hat{\rho}'(t) = e^{-i\hat{H}t} S(t) \hat{\rho} S^{-1}(t) e^{i\hat{H}t}, \quad S(t) = T \exp \left\{ -i \int_{-\infty}^t dt' \hat{H}_T(t') \right\}, \quad (4.18)$$

$$\text{где } \hat{H}_T(t) = e^{i\hat{H}t} \hat{H}_T e^{-i\hat{H}t}. \quad (4.19)$$

Аналогично входящие согласно (4.9) в  $\hat{H}_T$  операторы рождения и уничтожения приобретают временную зависимость согласно формулам

$$\hat{a}_{\alpha_i}(t) = e^{i\hat{H}t} a_{\alpha_i} e^{-i\hat{H}t}, \quad \hat{a}_{\alpha_i}^+(t) = e^{i\hat{H}t} a_{\alpha_i}^+ e^{-i\hat{H}t}. \quad (4.20)$$

Как можно показать (см., например, [110] стр.329), эти выражения могут быть преобразованы к виду

$$\hat{a}_{\alpha_i}(t) = a_{\alpha_i} e^{-i\varepsilon_{\alpha_i} t}, \quad \hat{a}_{\alpha_i}^+(t) = a_{\alpha_i}^+ e^{i\varepsilon_{\alpha_i} t}, \quad (4.21)$$

---

\* Как и в [92] мы не учитываем в гамильтониане в явном виде генератор тока  $I_0$ . Это можно было бы сделать по аналогии с решением [108] для системы из двух электродов, добавив в качестве возмущения вклад от генератора тока. Такой вклад, опять-таки, по аналогии с [108], приведёт к возникновению в кинетическом уравнении для плотности вероятности (уравнение (4.24) в этой статье) слагаемых  $\langle \dot{n}_0 \rangle \partial W' / \partial n_0$  и  $\langle \dot{n}_{N+1} \rangle \partial W' / \partial n_{N+1}$ , которые в соответствии с условием сохранения полного заряда цепочки гранул в среднем компенсируют друг друга.

где  $\varepsilon_{\alpha_i}$  – энергии электронов на  $i$ -й грануле.

Для преобразованной матрицы плотности

$$\tilde{\rho}(t) = e^{iHt} \hat{\rho} e^{-iHt} \quad (4.22)$$

с точностью до квадратичных по  $\hat{H}_T$  членов получим уравнение

$$\partial \tilde{\rho} / \partial t = -i[H_T(t), \tilde{\rho}] - \int_{-\infty}^t dt' [H_T(t), [H_T(t'), \tilde{\rho}]]. \quad (4.23)$$

Для рассматриваемого режима до выхода из кулоновской блокады туннелирования, когда отклонение от равновесного распределения электронов не велико, в связи с малостью  $\hat{H}_T$  полагаем не существенными более высокие порядки, учитываемые в [104,105] расщепление и перенормировку энергетических уровней квантовых точек. Применяя к этому уравнению операцию  $\text{Sp}\{\dots\}_{\{n_i\}}$ , будем иметь

$$\partial W\{n_i\} / \partial t = -i \text{Sp}\{[H_T(t), \hat{\rho}]\}_{\{n_i\}} - \int_{-\infty}^t dt' \text{Sp}\{[H_T(t), [H_T(t'), \hat{\rho}]]\}_{\{n_i\}}. \quad (4.24)$$

Первое слагаемое, содержащее в первой степени  $\hat{H}_T$ , не сохраняющее число электронов на гранулах, равно нулю. Рассмотрим подынтегральное выражение

$$\text{Sp}\{[H_T(t), [H_T(t'), \hat{\rho}]]\}_{\{n_i\}} = \text{Sp}\{H_T(t)H_T(t')\hat{\rho} - H_T(t)\hat{\rho}H_T(t') - H_T(t')\hat{\rho}H_T(t) + \hat{\rho}H_T(t')H_T(t)\}. \quad (4.25)$$

Начнём преобразования с первого слагаемого в фигурных скобках (4.25):

$$\begin{aligned} H_T(t)H_T(t')\rho &= \left( \sum_{i=1}^{N+1} T_{i,i-1} \sum_{\alpha_{i-1}, \alpha_i} (a_{\alpha_{i-1}}^+(t)a_{\alpha_i}(t) + a_{\alpha_i}^+(t)a_{\alpha_{i-1}}(t)) \right) \times \\ &\times \left( \sum_{j=1}^{N+1} T_{j,j-1} \sum_{\alpha'_{j-1}, \alpha'_j} (a_{\alpha'_{j-1}}^+(t')a_{\alpha'_j}(t') + a_{\alpha'_j}^+(t')a_{\alpha'_{j-1}}(t')) \right) \rho = \\ &= \sum_{i=1}^{N+1} T_{i,i-1}^2 \sum_{\alpha_{i-1}, \alpha_i} (a_{\alpha_{i-1}}^+(t)a_{\alpha_i}(t)a_{\alpha_i}^+(t')a_{\alpha_{i-1}}(t') + a_{\alpha_i}^+(t)a_{\alpha_{i-1}}(t)a_{\alpha_{i-1}}^+(t')a_{\alpha_i}(t')) \rho + \\ &+ \sum_{i=0}^N T_{i+1,i}^2 \sum_{\alpha_{i+1}, \alpha_i} (a_{\alpha_{i+1}}^+(t)a_{\alpha_i}(t)a_{\alpha_i}^+(t')a_{\alpha_{i+1}}(t') + a_{\alpha_i}^+(t)a_{\alpha_{i+1}}(t)a_{\alpha_{i+1}}^+(t')a_{\alpha_i}(t')) \rho = \\ &= \sum_{i=1}^{N+1} T_{i,i-1}^2 \sum_{\alpha_{i-1}, \alpha_i} (a_{\alpha_{i-1}}^+(t)a_{\alpha_{i-1}}(t')a_{\alpha_i}^+(t')a_{\alpha_i}(t) + a_{\alpha_i}^+(t)a_{\alpha_i}(t')a_{\alpha_{i-1}}^+(t')a_{\alpha_{i-1}}(t)) \rho + \\ &+ \sum_{i=0}^N T_{i+1,i}^2 \sum_{\alpha_{i+1}, \alpha_i} (a_{\alpha_{i+1}}^+(t)a_{\alpha_{i+1}}(t')a_{\alpha_i}^+(t')a_{\alpha_i}(t) + a_{\alpha_i}^+(t)a_{\alpha_i}(t')a_{\alpha_{i+1}}^+(t')a_{\alpha_{i+1}}(t)) \rho \end{aligned} \quad (4.26)$$

Здесь, учитывая (4.21) и что в нулевом приближении гранулы независимы, использовано соотношение

$$\mathbf{a}_{\alpha_i}^+ \mathbf{a}_{\alpha'_j} = \delta_{\alpha_i, \alpha'_j} \mathbf{a}_{\alpha_i}^+ \mathbf{a}_{\alpha'_j}. \quad (4.27)$$

Кроме того, исключены вносящие нулевой вклад под знаком  $\text{Sp}\{\dots\}$  слагаемые, содержащие произведения двух одноимённых операторов рождения или уничтожения на одной и той же грануле, не сохраняющих число электронов на гранулах [111],

$$\mathbf{a}_{\alpha_i} \mathbf{a}_{\alpha'_i} = 0, \quad \mathbf{a}_{\alpha_i}^+ \mathbf{a}_{\alpha'_i}^+ = 0 \quad (4.28)$$

и учтена коммутация операторов рождения и уничтожения, относящихся к разным гранулам.

Точно также как и (4.26) выглядит вклад четвёртого слагаемого в скобках (4.25) с заменой  $t \leftrightarrow t'$  и с учётом того, что для одновременных операторов  $\text{Sp}\{AB\} = \text{Sp}\{BA\}$ .

Второе слагаемое в фигурных скобках (4.25) с учётом (4.27), (4.28) и коммутации операторов рождения и уничтожения, относящихся к разным гранулам имеет вид

$$\begin{aligned} & \mathbf{H}_T(t) \hat{\rho} \mathbf{H}_T(t') = \left( \sum_{i=1}^{N+1} \mathbf{T}_{i,i-1} \sum_{\alpha_{i-1}, \alpha_i} \left( \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}^+(t) \mathbf{a}_{\alpha_i}(t) + \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t) \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}(t) \right) \right) \hat{\rho} \times \\ & \times \left( \sum_{j=1}^{N+1} \mathbf{T}_{j,j-1} \sum_{\alpha'_{j-1}, \alpha'_j} \left( \mathbf{a}_{\alpha'_{j-1}}^+(t') \mathbf{a}_{\alpha'_j}(t') + \mathbf{a}_{\alpha'_j}^+(t') \mathbf{a}_{\alpha'_{j-1}}(t') \right) \right) = \\ & = \sum_{i=1}^{N+1} \mathbf{T}_{i,i-1}^2 \sum_{\alpha_{i-1}, \alpha_i} \left( \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}^+(t) \mathbf{a}_{\alpha_i}(t) \hat{\rho} \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t') \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}(t') + \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t) \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}(t) \hat{\rho} \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}^+(t') \mathbf{a}_{\alpha_i}(t') \right) + \\ & + \sum_{i=0}^N \mathbf{T}_{i+1,i}^2 \sum_{\alpha_{i+1}, \alpha_i} \left( \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}^+(t) \mathbf{a}_{\alpha_i}(t) \hat{\rho} \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t') \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}(t') + \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t) \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}(t) \hat{\rho} \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}^+(t') \mathbf{a}_{\alpha_i}(t') \right) = \\ & = \sum_{i=1}^N \mathbf{T}_{i,i-1}^2 \sum_{\alpha_{i-1}, \alpha_i} \left( \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}^+(t) \hat{\rho}_{n_{i-1}} \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}(t) \mathbf{a}_{\alpha_i}(t) \hat{\rho}_{n_i} \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t') \hat{\rho}_{n_{i-1}}^{-1} \rho_{n_i}^{-1} + \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t) \hat{\rho}_{n_i} \mathbf{a}_{\alpha_i}(t) \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}(t) \hat{\rho}_{n_{i-1}} \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}^+(t') \hat{\rho}_{n_{i-1}}^{-1} \hat{\rho}_{n_i}^{-1} \right) + \\ & + \sum_{i=0}^N \mathbf{T}_{i+1,i}^2 \sum_{\alpha_{i+1}, \alpha_i} \left( \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}^+(t) \hat{\rho}_{n_{i+1}} \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}(t) \mathbf{a}_{\alpha_i}(t) \hat{\rho}_{n_i} \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t') \hat{\rho}_{n_{i+1}}^{-1} \hat{\rho}_{n_i}^{-1} + \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t) \hat{\rho}_{n_i} \mathbf{a}_{\alpha_i}(t) \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}(t) \hat{\rho}_{n_{i+1}} \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}^+(t') \hat{\rho}_{n_{i+1}}^{-1} \hat{\rho}_{n_i}^{-1} \right) = \\ & = \sum_{i=1}^{N+1} \mathbf{T}_{i,i-1}^2 \sum_{\alpha_{i-1}, \alpha_i} \left( (\mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}^+(t) \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}(t) \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t') \hat{\rho}_{n_{i-1}+1, n_i-1} + \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t) \mathbf{a}_{\alpha_i}(t) \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}(t) \mathbf{a}_{\alpha_{i-1}}^+(t') \hat{\rho}_{n_{i-1}-1, n_i+1}) \right) + \\ & + \sum_{i=0}^N \mathbf{T}_{i+1,i}^2 \sum_{\alpha_{i+1}, \alpha_i} \left( \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}^+(t) \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}(t) \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t') \hat{\rho}_{n_{i+1}+1, n_i-1} + \mathbf{a}_{\alpha_i}^+(t) \mathbf{a}_{\alpha_i}(t) \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}(t) \mathbf{a}_{\alpha_{i+1}}^+(t') \hat{\rho}_{n_{i+1}-1, n_i+1}) \right), \end{aligned} \quad (4.29)$$

где  $\hat{\rho}_{n_{i-1}+1, n_i-1}$  означает матрицу плотности для системы гранул, в которой на  $i-1$ -й грануле добавился электрон, а на  $i$ -й грануле удалился электрон. Кроме того учтено, что для системы невзаимодействующих в нулевом приближении гранул матрица плотности сводится к простому произведению матриц плотности всех гранул

$$\hat{\rho} = \prod_i \hat{\rho}_i, \quad (4.30)$$

где оператор  $\rho_i$  коммутируют с не относящимися к  $i$ -й грануле операторами вторичного квантования и по аналогии с переходом от (4.20) к (4.21) использованы соотношения

$$\rho_i a_{\alpha_i} \rho_i^{-1} = a_{\alpha_i} e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha_i} - \mu_i)}, \quad \rho_i a_{\alpha_i}^+ \rho_i^{-1} = a_{\alpha_i}^+ e^{\beta(\varepsilon_{\alpha_i} - \mu_i)}. \quad (4.31)$$

Аналогичные соотношения имеют место для третьего слагаемого в (4.25) с соответствующей заменой  $t \leftrightarrow t'$ .

С учётом (4.25) – (4.29) уравнение (4.24) приобретает вид

$$\begin{aligned} \partial W\{n_i\} / \partial t = & - \left( \sum_{j=1}^{N+1} ((P(n_j, n_{j-1}) + P(n_{j-1}, n_j)) + \sum_{j=0}^N ((P(n_j, n_{j+1}) + P(n_{j+1}, n_j))) \right) W\{n_i\} + \\ & + \sum_{j=1}^{N+1} (P(n_j - 1, n_{j-1} + 1) W\{n_i, n_j - 1, n_{j-1} + 1\} + P(n_j + 1, n_{j-1} - 1) W\{n_i, n_j + 1, n_{j-1} - 1\}) + \\ & + \sum_{j=0}^N (P(n_j - 1, n_{j+1} + 1) W\{n_i, n_j - 1, n_{j+1} + 1\} + P(n_j + 1, n_{j+1} - 1) W\{n_i, n_j + 1, n_{j+1} - 1\}) \end{aligned} \quad (4.32)$$

Функция распределения  $W\{n_i, n_j \pm 1, n_{j-1} \mp 1\}$  означает  $W\{n_i\}$  с числом заполнения  $n_j$  в наборе  $\{n_i\}$ , заменённым соответствующим значением  $n_j \pm 1$ , и числом заполнения  $n_{j-1}$ , заменённым значением  $n_{j-1} \mp 1$ . Уравнения вида (4.32) отображают изменение функций распределения в результате естественного баланса всевозможных одноэлектронных переходов между гранулами с образованием экситона – пары с избыточным электроном на одной грануле и дыркой на соседней грануле. Частота перехода  $P(n_j, n_{j-1})$ , например, соответствует рождению экситона  $(n_j - 1, n_{j-1} + 1)$  вследствие туннельного перехода одного электрона с гранулы  $j$  с начальным заполнением  $n_j$  на гранулу  $j-1$  с начальным заполнением  $n_{j-1}$ ,  $P(n_{j-1} + 1, n_j - 1)$  соответствует уничтожению экситона  $(n_{j-1} + 1, n_j - 1)$  вследствие туннельного перехода одного электрона с гранулы  $j-1$  с начальным заполнением  $n_{j-1} + 1$  на гранулу  $j$  с

начальным заполнением  $n_j-1$ . Вклады с отрицательным знаком в (4.32) соответствуют четырём вариантам рождения экситона

Вероятности переходов  $P(\dots)$  в (4.32) определяются выражениями

$$\begin{aligned}
P(n_j, n_{j-1}) &= 4T_{j,j-1}^2 \operatorname{Re} \sum_{\alpha_j, \alpha_{j-1} \rightarrow -\infty} \int_0^0 d(t-t') \langle a_{\alpha_{j-1}}(t) a_{\alpha_{j-1}}^+(t') \rangle_{n_j, n_{j-1}} \langle a_{\alpha_j}^+(t) a_{\alpha_j}(t') \rangle_{n_j, n_{j-1}}, \\
P(n_j, n_{j+1}) &= 4T_{j,j+1}^2 \operatorname{Re} \sum_{\alpha_j, \alpha_{j+1} \rightarrow -\infty} \int_0^0 d(t-t') \langle a_{\alpha_{j+1}}(t) a_{\alpha_{j+1}}^+(t') \rangle_{n_j, n_{j+1}} \langle a_{\alpha_j}^+(t) a_{\alpha_j}(t') \rangle_{n_j, n_{j+1}}, \\
P(n_{j-1} + 1, n_j - 1) &= 4T_{j,j-1}^2 \operatorname{Re} \sum_{\alpha_j, \alpha_{j-1} \rightarrow -\infty} \int_0^0 d(t-t') \langle a_{\alpha_{j-1}}^+(t) a_{\alpha_{j-1}}(t') \rangle_{n_{j-1}, n_{j-1}+1} \langle a_{\alpha_j}(t) a_{\alpha_j}^+(t') \rangle_{n_{j-1}, n_{j-1}+1}, \\
P(n_{j+1} + 1, n_j - 1) &= 4T_{j,j+1}^2 \operatorname{Re} \sum_{\alpha_j, \alpha_{j+1} \rightarrow -\infty} \int_0^0 d(t-t') \langle a_{\alpha_{j+1}}^+(t) a_{\alpha_{j+1}}(t') \rangle_{n_{j-1}, n_{j+1}+1} \langle a_{\alpha_j}(t) a_{\alpha_j}^+(t') \rangle_{n_{j-1}, n_{j+1}+1},
\end{aligned} \tag{4.33}$$

где средние от операторов числа частиц определяются по правилу

$$\begin{aligned}
\langle a_{\alpha_j}^+(t) a_{\alpha_j}(t') \rangle_{n_j, n_{j-1}} &= \operatorname{Sp}\{a_{\alpha_j}^+(t) a_{\alpha_j}(t') \rho\} / \operatorname{Sp}\{\rho\}, \\
\langle a_{\alpha_{j-1}}^+(t) a_{\alpha_{j-1}}(t') \rangle_{n_{j-1}, n_{j-1}+1} &= \operatorname{Sp}\{a_{\alpha_{j-1}}^+(t) a_{\alpha_{j-1}}(t') \rho_{n_{j-1}, n_{j-1}+1}\} / \operatorname{Sp}\{\rho_{n_{j-1}, n_{j-1}+1}\}.
\end{aligned} \tag{4.34}$$

Аналогично определяются остальные четыре вида вероятностей переходов в (4.32). С таким же приближением постоянства плотности состояний около уровня Ферми в каждой грануле, как и в [92] для одной гранулы, вычисление интегралов (4.33) с переходом от суммирования по импульсам  $\alpha_i = \bar{k}_i$  к интегрированию по энергиям даёт выражения

$$\begin{aligned}
P(n_j, n_{j-1}) &= \lambda_{j,j-1} f(E_{n_j, n_{j-1}} - E_{n_{j-1}+1, n_{j-1}} + eV_{j,j-1}), \\
P(n_j, n_{j+1}) &= \lambda_{j+1,j} f(E_{n_j, n_{j-1}} - E_{n_{j+1}+1, n_{j+1}} - eV_{j+1,j}), \\
P(n_{j-1}, n_j) &= \lambda_{j,j-1} f(E_{n_{j-1}, n_{j-1}-1} - E_{n_j+1, n_j} - eV_{j,j-1}), \\
P(n_{j+1}, n_j) &= \lambda_{j+1,j} f(E_{n_{j+1}, n_{j+1}-1} - E_{n_j+1, n_j} + eV_{j+1,j}), \\
P(n_{j-1} + 1, n_j - 1) &= \lambda_{j,j-1} f(E_{n_{j-1}+1, n_{j-1}} - E_{n_j, n_{j-1}} - eV_{j,j-1}), \\
P(n_{j+1} + 1, n_j - 1) &= \lambda_{j+1,j} f(E_{n_{j+1}+1, n_{j+1}} - E_{n_j, n_{j-1}} + eV_{j+1,j}), \\
P(n_j + 1, n_{j-1} - 1) &= \lambda_{j,j-1} f(E_{n_j+1, n_j} - E_{n_{j-1}, n_{j-1}-1} + eV_{j,j-1}), \\
P(n_j + 1, n_{j+1} - 1) &= \lambda_{j+1,j} f(E_{n_j+1, n_j} - E_{n_{j+1}, n_{j+1}-1} - eV_{j+1,j}).
\end{aligned} \tag{4.35}$$

где  $\lambda_{j,j-1} = 4\pi T_{j,j-1}^2 N_j(0) N_{j-1}(0)$ ,  $N_j(0)$  – плотность состояний на уровне Ферми гранулы  $j$ ,  $f(x) = x / (1 - \exp(-\beta x))$ , разность потенциалов между гранулами  $V_{j,j-1}$  определяется разностью уровней Ферми гранул  $eV_{j,j-1} = \mu_j - \mu_{j-1}$  и отлична от нуля при наличии тока



сквозь гранулы  $j$  и  $j-1$ . При вычислении выражений (4.35) учтено (4.21), что  $\langle a_{\alpha_j}^+ a_{\alpha_j} \rangle = f_{\alpha_j}^-$ ,  $\langle a_{\alpha_j} a_{\alpha_j}^+ \rangle = f_{\alpha_j}^+$ , где  $f_{\alpha_j}^-$  – функция распределения Ферми-Дирака для электронов,  $f_{\alpha_j}^+ = 1 - f_{\alpha_j}^-$  – функция распределения Ферми-Дирака для дырок [110], и использовано известное [112] представление  $\delta$ -функции

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\varepsilon_{\alpha_i} - \varepsilon_{\alpha_{i-1}})\tau} d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos[(\varepsilon_{\alpha_i} - \varepsilon_{\alpha_{i-1}})\tau] d\tau = 2\pi\delta(\varepsilon_{\alpha_i} - \varepsilon_{\alpha_{i-1}}).$$

Первые четыре выражения (4.35) определяют вероятности образования экситонов с избыточными зарядами  $-+$ ,  $+-$  на соседних гранулах, вторые четыре вероятности – аннигиляцию этих экситонов.

Из условия  $\partial W'(n_i) / \partial t = 0$  получаем уравнение стационарности:

$$\begin{aligned} W\{n_i\} = & \left( \sum_{j=1}^{N+1} (P(n_{j-1} + 1, n_j - 1)W\{n_i, n_j - 1, n_{j-1} + 1\} + P(n_j + 1, n_{j-1} - 1)W\{n_i, n_j + 1, n_{j-1} - 1\}) + \right. \\ & \left. + \sum_{j=0}^N (P(n_{j+1} + 1, n_j - 1)W\{n_i, n_j - 1, n_{j+1} + 1\} + P(n_j + 1, n_{j+1} - 1)W\{n_i, n_j + 1, n_{j+1} - 1\}) \right) \times \\ & \left( \sum_{j=1}^{N+1} ((P(n_j, n_{j-1}) + P(n_{j-1}, n_j)) + \sum_{j=0}^N ((P(n_j, n_{j+1}) + P(n_{j+1}, n_j))) \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Поскольку предметом нашего интереса является режим малых токов до начала выхода из режима кулоновской блокады туннелирования, используем приближение достаточно слабых полей

$$E_{n_{j-1}+1, n_{j-1}} - E_{n_j, n_{j-1}} \gg eV_{j,j-1} \quad (4.37)$$

и достаточно низких температур

$$\exp((E_{n_{j-1}+1, n_{j-1}} - E_{n_j, n_{j-1}}) / kT) \gg 1. \quad (4.38)$$

Введём между соседними гранулами взаимные корреляционные энергии (ВКЭ)

$$E_{n_j, n_{j-1}} - E_{n_{j-1}+1, n_{j-1}} = -U_{j,j-1} = E_{n_j, n_{j-1}} - E_{n_j+1, n_j} \equiv -U_j. \quad (4.39)$$

Для случая, когда все гранулы являются одинаковыми, согласно (4.6) ВКЭ соседних гранул  $U_{j,j-1} = E_{n_j+1, n_j} - E_{n_j, n_{j-1}} \equiv U_j$  и корреляционная энергия не зависит от номера гранулы  $U_j = U$ . При условиях (4.37), (4.38) и одинаковых параметрах туннелирования влево и вправо,  $\lambda_{j,j-1} = \lambda_{j,j+1} = \lambda$ , выражение (4.36) сводится к формуле

$$W\{n_i\} \approx \frac{1}{2(N+1)} \left( \sum_{j=1}^{N+1} (W\{n_i, n_j - 1, n_{j-1} + 1\} + W\{n_i, n_j + 1, n_{j-1} - 1\}) + \sum_{j=0}^N (W\{n_i, n_j - 1, n_{j+1} + 1\} + W\{n_i, n_j + 1, n_{j+1} - 1\}) \right) \exp(U/kT), \quad (4.40)$$

из которой видно, что каждая из неравновесных величин  $W\{n_i, n_j \pm 1, n_{j-1} \mp 1\}$  или  $W\{n_i, n_j \pm 1, n_{j+1} \mp 1\}$  удовлетворяет условию малости

$$W\{n_i, n_j \pm 1, n_{j-1} \mp 1\} \approx W\{n_i, n_j \pm 1, n_{j-1} \mp 1\} \approx W\{n_i\} \exp(-U/kT) \ll W\{n_i\}. \quad (4.41)$$

Повидимому (4.40), (4.41) с некой усреднённой величиной  $ВКЭ=U$  выполняется и в случае разных гранул, но при выполнении условий (4.37), (4.38) и  $\lambda_{j,j-1} = \lambda_{j,j+1} = \lambda$  с неким средним  $\lambda$  для каждой пары соседних гранул. Согласно (4.41) при вычислении тока сквозь гранулы можно с малой погрешностью использовать равновесную статистическую сумму  $W\{n_i\}$  с начальным равновесным набором чисел заполнения  $\{n_{ior}\}$ . Средний ток цепочки гранул равен току между любой парой соседних гранул. По аналогии с формулой (4.2) в [92] ток между двумя соседними гранулами определяется суммой вкладов в процесс туннелирования по полю и против поля со всевозможными весовыми значениями  $W\{n_i\}$

$$\begin{aligned} I_{ch} &= e \sum_{n_0=n_{or}-1}^{n_{or}+1} \sum_{n_1=n_{or}-1}^{n_{or}+1} \dots \sum_{n_{N+1}=n_{or}-1}^{n_{or}+1} W\{n_i\} (P(n_j, n_{j-1}) - P(n_{j-1}, n_j)) \approx \\ &\approx e((P(n_j, n_{j-1}) - P(n_{j-1}, n_j)) \approx \frac{U}{eR} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \text{sh}\left(\frac{eV_{j,j-1}}{kT}\right) = \\ &= \frac{e}{R_{j,j-1} C_{j,j-1}} \exp\left(-\frac{e^2}{C_{j,j-1} kT}\right) \text{sh}\left(\frac{eV_{j,j-1}}{kT}\right), \end{aligned} \quad (4.42)$$

где туннельное сопротивление  $R_{j,j-1} = 1/\lambda_{j,j-1} e^2$  и, согласно (4.7), электрическая ёмкость  $C_{j,j-1} = 2C_j C_{j-1} / (C_j + C_{j-1})$ . В вычислениях приближительных выражений в (4.42) учтены условия (4.38), (4.39), (4.41) и использована нормировка

$$\sum_{n_0=n_{or}-1}^{n_{or}+1} \sum_{n_1=n_{or}-1}^{n_{or}+1} \dots \sum_{n_{N+1}=n_{or}-1}^{n_{or}+1} W\{n_i\} = 1. \quad (4.43)$$

Полное падение напряжения на цепочке из  $N+2$  гранул равно сумме падений напряжений между каждой из пар соседних гранул и вольтамперная характеристика имеет вид

$$V = \sum_{j=1}^{N+1} V_{j,j-1} = \sum_{j=1}^{N+1} \frac{kT}{e} \operatorname{arsh} \left( I_{\text{ch}} \frac{R_{j,j-1} C_{j,j-1}}{e} \exp \left( \frac{e^2}{C_{j,j-1} kT} \right) \right). \quad (4.44)$$

При малых напряжениях  $eV_{j,j-1} \ll kT$  вольтамперная характеристика цепочки, как и в [92] для одной гранулы между металлическими обкладками, является линейной

$$I_{\text{ch}} = \frac{eV}{kT} \left[ \sum_{j=1}^{N+1} \left( \frac{R_{j,j-1} C_{j,j-1}}{e} \exp \left( \frac{e^2}{C_{j,j-1} kT} \right) \right) \right]^{-1}. \quad (4.45)$$

Согласно (4.44) вольтамперная характеристика цепочки с зависимостью тока от напряжения имеет вид при условии  $U_{j,j-1} \gg eV_{j,j-1} \gg kT$  (промежуточные поля) имеет место экспоненциальный полевой рост тока с ростом напряжения смещения

$$\begin{aligned} I_{\text{ch}} &= \left( \prod_{j=1}^{N+1} 2 \left( \frac{R_{j,j-1} C_{j,j-1}}{e} \exp \left( \frac{e^2}{C_{j,j-1} kT} \right) \right) \right)^{\frac{1}{N+1}} \exp \left( \frac{eV}{kT(N+1)} \right) = \\ &= \left( \prod_{j=1}^{N+1} 2 \left( \frac{R_{j,j-1} C_{j,j-1}}{e} \exp \left( \frac{e^2}{C_{j,j-1} kT} \right) \right) \right)^{\frac{1}{N+1}} \exp \left( \frac{eV}{kT(N_g - 1)} \right), \end{aligned} \quad (4.46)$$

где  $N_g = N+2$  – число гранул в цепочке. В случае, когда все гранулы одинаковы

$$I_{\text{ch}} = \frac{e}{RC} \exp \left( -\frac{e^2}{CkT} \right) \operatorname{sh} \left( \frac{eV}{(N+1)kT} \right) = \frac{e}{RC} \exp \left( -\frac{e^2}{CkT} \right) \operatorname{sh} \left( \frac{eV}{(N_g - 1)kT} \right). \quad (4.47)$$

При малых напряжениях  $eV_{j,j-1} \ll kT$  вольтамперная характеристика цепочки, как и в [92] для одной гранулы между металлическими обкладками, является линейной с проводимостью

$$G_{\text{ch}} = \frac{e^2}{(N_g - 1)RCkT} \exp \left( -\frac{e^2}{CkT} \right) = \frac{e^2}{(N_g - 1)RCkT} \exp \left( -\frac{U}{kT} \right). \quad (4.48)$$

При условии  $U \gg eV_{j,j-1} \gg kT$  (промежуточные поля) имеет место экспоненциальный полевой рост тока

$$I_{\text{ch}} = \frac{e}{2RC} \exp \left( -\frac{e^2}{CkT} \right) \exp \left( \frac{Ve}{(N_g - 1)kT} \right) = \frac{e}{2RC} \exp \frac{e}{kT} \left( \frac{V}{N_g - 1} - \frac{e}{C} \right). \quad (4.49)$$

Проведённое рассмотрение соответствует режиму генератора тока, когда цепочка гранул подключена к источнику с бесконечно большим внутренним сопротивлением. Такой режим практически реализуем, когда цепочка находится между металлическими обкладками и туннельное сопротивление между каждой из крайних

гранул и соответствующей обкладкой много больше туннельного сопротивления  $R_{j,j-1}$  между гранулами внутри цепочки. Задача имеет простое решение и в случае, когда крайние гранулы цепочки бесконечно велики,  $U_0, U_{N+1} \ll kT$ , но по-прежнему выполняются неравенства (4.37), (4.38) для всех ВКЭ, включая  $U_{1,0}$  и  $U_{N+1,N}$  для первой и последней пар цепочки. Этот вариант соответствует режиму генератора напряжения или цепочке гранул  $N_g$  между массивными металлическими берегами с бесконечными ёмкостями  $C_0=C_{N+1}=\infty$ . При этом  $U_{1,0}=U_{N+1,N}=U/2$ ,  $C_{1,0}=2C_1=2C$ ,  $C_{N+1,N}=2C_N=2C$  и вместо (4.49) имеет место выражение

$$I_{ch} = \frac{e}{2RC} \exp\left(-\frac{N_g e^2}{(N_g + 1)CkT}\right) \exp\left(\frac{eV}{kT(N_g + 1)}\right). \quad (4.50)$$

Двумерную или трёхмерную гранулированную среду можно представить как систему параллельных цепочек, если девиации в размерах и плотности пространственного распределения гранул не велики и разности потенциалов между ближайшими гранулами мысленно выделенных соседних цепочек много меньше продольных величин  $V_{j,j-1}$ . Тогда вольтамперная характеристика и проводимость системы из проводящих обкладок с гранулированной средой между ними будет описываться формулами вида (4.45)-(4.50) с учётом поперечной току двумерной плотности гранул.

#### 4.4. Сравнение с экспериментом

Рассмотрим экспериментальные свидетельства проявления дискретного туннелирования в гранулированной среде. Согласно (4.48) при средних полях в такой среде будет иметь место экспоненциальная зависимость плотности тока от электрического поля и, соответственно, экспоненциальный рост удельной проводимости с ростом электрического поля. Характерным признаком такого транспорта тока является возможные значения  $N \gg 1$ . Такого рода изменения проводимости экспериментально наблюдались в аморфных полупроводниках [67]. В частности в [67], для  $Te_{48}As_{30}Ge_{12}Si_{10}$  получены при  $150K < T < 220K$  зависимости удельной проводимости  $\sigma$  от напряжённости электрического поля  $F$ , показанные на рис.4.2. Эти экспериментальные зависимости хорошо описываются формулой (4.50), которую можно представить в виде

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-U/kT) \exp(eV/(N_g + 1)kT). \quad (4.51)$$

Наша численная обработка экспериментальных данных на рис.4.2 показала, что формула (4.49) наилучшим образом соответствует экспериментальным точкам с

фиксированными параметрами  $U$  и  $N$ , если использовать слабо зависящую от электрического поля величину  $\sigma_0 = 3.16 \cdot 10^3 \exp(\gamma e V / d) \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , где  $\gamma = 1.34 \cdot 10^{-7} \text{ Н}^{-1}$ ,  $d$  – толщина плёночного образца. Энергия активации проводимости  $U = 0.515 \text{ эВ}$ . Авторами [67] обсуждалась применимость теории проводимости, ограниченной захватом носителей тока ловушками в аморфном полупроводнике с притягивающим потенциалом  $\sim -1/r^m$  (см. формулу 1.3.14 в таблице 1.3.1 главы 1 настоящей работы).

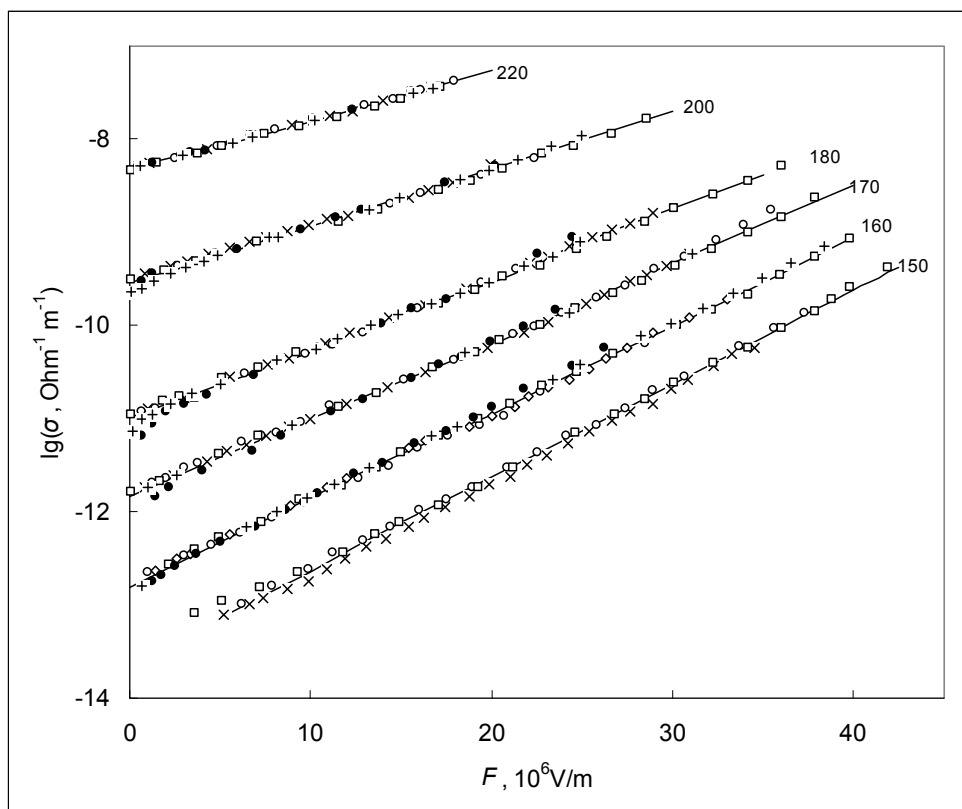


Рис.4.2. Зависимости удельной проводимости  $\sigma$  плёнок аморфного полупроводника  $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$  различной толщины от напряжённости электрического поля  $F$  при различных температурах [67]. Толщина плёнок в  $\mu\text{м}$  соответствует: + - 1.2, чёрные точки - 2.3, x - 90, светлые точки - 62, квадратики - 52.

Главная проблема ловушечной теории в том, что для экспериментального показателя  $(m/m+1)=1$  в теоретическом выражении для подвижности носителей тока  $\mu(F) = \mu(0) \exp(CF(m/m+1)/kT)$  в электрическом поле с напряжённостью  $F$  требуется бесконечное  $m$ . В рамках рассматриваемой здесь физики аморфные полупроводники, подобные  $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$ ,  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  могут рассматриваться как наногранулированные среды с узкозонными или металлическими гранулами в широкозонной диэлектрической матрице. В аморфном сплаве  $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$  роль почти металлических гранул могут выполнять наноразмерные включения  $\text{Te}$ . В

качестве части широкозонной матрицы может быть, например соединение SiTe Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> с шириной запрещённой зоны около 2 эВ [89]. Размерное квантование и локальные гигантские механические напряжения, вероятно, ещё больше увеличивают эффективную щель проводимости и обеспечивает необходимое превышение её величины над  $U \approx 0.5$  эВ. Согласно данным [67], величина  $N$  линейно растёт с ростом толщины пленки, как и должно быть в гранулированной среде с однородным по размерам и плотности пространственным распределением гранул. При толщине плёнки  $d = 1.2$  мкм, согласно (4.51), параметр  $N \approx 250$ . Это соответствует расстоянию между центрами гранул около 5 нм. При диаметре области локализации электронов  $< 5$  нм их импульс достаточно велик, чтобы в любом материале диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  была близка к единице. Если взять кажущееся реальным  $\epsilon = 1.5$ , то энергии активации  $U \approx 0.5$  эВ соответствует диаметр гранул около 2 нм, что меньше расстояния между центрами гранул. Т.е. нет противоречия между определёнными из эксперимента значениями  $N$  и  $U$ . Другая неразрешённая проблема, на которую указывали авторы [67] состоит в том, что даже при самых малых использованных ими полях не наблюдался выход на постоянную величину удельной проводимости согласно их формуле для дрейфовой подвижности носителей тока

$$\mu_d(E) = \mu_d(0) \frac{\text{sh}(er^*F/kT)}{er^*F/kT} \quad (4.52)$$

и, очевидно, предполагаемой справедливой формуле  $\sigma = \mu_d n e$ , где эффективный радиус ловушки  $r^* = (A/\delta)^{1/m}$ ,  $\delta \approx kT$ . Однако, на самом деле этой проблемы нет, если построить полевою зависимость не проводимости плёнок, а плотности тока, как это мы сделали на рис.4.3 пересчитав проводимость по формуле (4.51) с приведёнными за ней в тексте параметрами в плотность тока  $j$  с учётом данных для напряжённости и толщины плёнок на рис.4.2. Как хорошо видно в области полей меньше 10-20 мегавольт на метр начинается отклонение вниз от экспоненциальной полевой зависимости плотности тока, что соответствует началу линейного участка в соответствии с формулами (4.45) и (4.48). И для выхода на область постоянной удельной проводимости просто надо было проделать измерения при ещё более слабых полях.

Аналогичное явление наблюдалась нами при изучении поперечного транспорта тока в слоях пористого кремния, который по соображениям, приведённым в [13,15], мы представляем себе как систему наноразмерных гранул кремния, вкраплённых в

диэлектрическую двуокись кремния. Результаты успешного применения теории для пористого кремния подробно приведены в главе 3 настоящей работы. Там же приведены результаты применения теории для описания поперечного транспорта тока в слоях оксида кремния, полученных анодным окислением кремния. Такой оксид представляется наноразмерной гетерофазной системой из наногранул кремния и собственно оксида кремния.

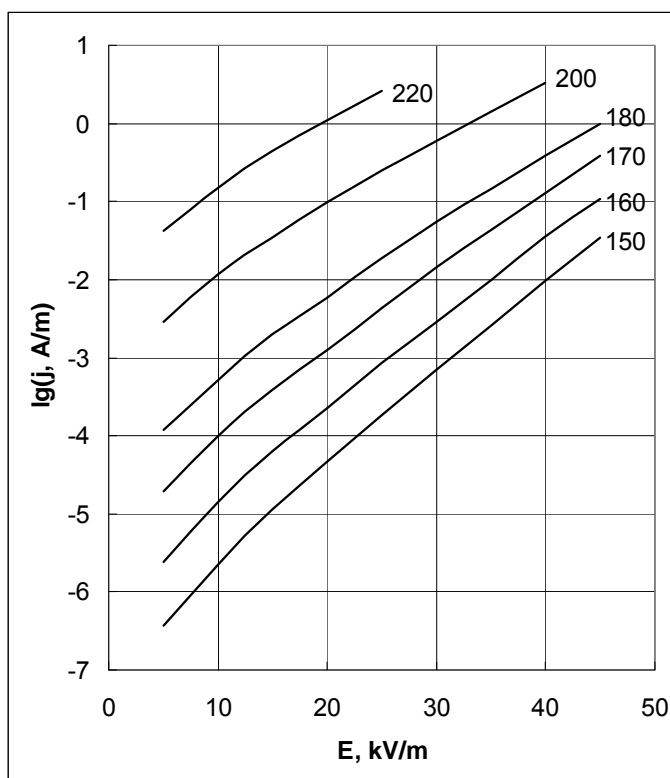


Рис.4.3. Зависимости плотности тока  $j$  плёнок аморфного полупроводника  $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$  различной толщины от напряжённости электрического поля  $F$  при различных температурах по данным работы [67] на рис.4.2. Цифры у кривых – температура в градусах Кельвина.

Другим важным и тоже разобранным в гл.3 примером наногранулированной среды являются слои нитрида кремния, сформированного ионной имплантацией азота в кремний [101]. В таких слоях при недостатке азота для образования стехиометрического соединения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  возможно формирование нанокристаллов кремния, вкраплённых в диэлектрическую матрицу нитрида кремния. Свидетельством этому являются близкие к экспоненциальным вольтамперные характеристики диодных структур с прослойкой азотированного ионно-лучевым методом кремния в [101]. Попытки аппроксимации зависимости тока от напряжения степенным законом  $I \sim V^n$ ,

согласно теории инжекционных токов в диэлектриках [63], приводит, как и в случае ПК, к слишком большим, не объяснимым этой теорией величинам показателя  $n = 4 \div 6$ .

В случае атомного аналога гранулированной среды – системы из атомов или ионов переходных элементов в диэлектрической матрице из-за малой протяжённости  $d$ -,  $f$ - волновых функций для ощутимого туннелирования между ионами переходных элементов расстояние между ними должно быть около межатомного расстояния в кристаллах  $\approx 0.2$  нм. В образце макроскопических размеров с протяжённостью вдоль электрического поля в 1 см величина  $N$  в (4.50) будет иметь громадное значение  $\approx 5 \cdot 10^7$ . Даже в плёночном образце толщиной 1 мкм имеем  $N \approx 5000$ . Экспоненциальный рост тока с напряжением в области промежуточных полей будет значительно более пологим по сравнению с предыдущими примерами гранулированной среды. Кроме того, при комнатной температуре  $T \approx 300\text{K}$  началу промежуточных полей  $|eV_{j,j-1}| \approx kT$  соответствует очень высокая напряжённость электрического поля  $F \approx 10^6$  В/см, около критической напряжённости поля пробоя наиболее электрически прочных диэлектриков [9]. Поэтому для наблюдения проявления экспоненциального роста тока в среде с дискретным туннелированием сквозь атомы переходных элементов необходимы тонкоплёночные наноразмерные образцы и пониженные температуры. Предпринятые в гл.3 попытки обнаружить признаки дискретного туннелирования сквозь атомы переходных элементов в пористом кремнии пока не увенчались успехом из-за слишком высокой проводимости за счёт туннелирования сквозь гранулы кремния.

#### 4.5. Заключение

Таким образом, теоретически выведен характерный для дискретного туннелирования экспоненциальный полевой рост тока в гранулированной среде, который позволяет объяснить экспоненциальные вольтамперные характеристики диодных структур с прослойкой ПК, оксида кремния или нестехиометрического нитрида кремния, полученного ионной имплантацией азота в кремний, а также в аморфных полупроводниках вида  $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$ .

Результаты настоящей главы опубликованы в работах [А6, А24].

#### Общее заключение

На основании приведённых в диссертационной работе данных можно сделать следующие выводы:



1. Анализ опубликованных экспериментальных данных ЭПР, ФЛ и других методов исследования наноразмерных гетероструктур Si-SiO<sub>2</sub>, представляющих интерес для кремниевых оптоэлектроники и одноэлектроники показал несоответствия молекулярной модели для так называемых R<sub>b</sub>-центров безизлучательной рекомбинации, природа этих центров связана с более крупномасштабными дефектами, вероятно, дислокациями в кремнии вблизи границы кремний – оксид кремния.
2. Мелкие в объёмном кремнии примеси элементов III и V групп периодической таблицы Менделеева в согласии с известной высокой плотностью состояний на границе Si-SiO<sub>2</sub> влияют на ЭПР R<sub>b</sub>-центров безизлучательной рекомбинации при достаточно высокой концентрации этих примесей порядка 10<sup>18</sup>-10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>, акцепторная примесь бора подавляет ЭПР R<sub>b</sub>-центров.
3. Поперечный транспорт тока в ПК, сформированном на сильно легированном мелкими примесями кремнии в ограниченном диапазоне сравнительно больших токов может быть объяснён на основе теории инжекционных токов в диэлектриках. Но наблюдавшиеся изломы на вольтамперных характеристиках диодных структур с прослойкой ПК и экспоненциальный рост тока с напряжением в области малых токов, не укладывается в рамки инжекционной теории и объясняется дискретным туннелированием электронов или дырок между наноразмерными частицами кремния. Термический окислительный отжиг или введение примесей переходных элементов усиливают проявление экспоненциального роста тока с напряжённостью электрического поля.
4. Шумовые характеристики диодных структур с прослойкой ПК, сформированного на кремнии как p+- так и n+-типов, показывают сильно неоднородный спектр колебаний напряжения, с пиками избыточных шумов в районе частот, соответствующих одноэлектронным осцилляциям при дискретном туннелировании электронов или дырок.
5. Для получения высокого квантового выхода ФЛ ПК на красной границе видимого диапазона длин волн необходимы оптимальный уровень легирования исходного кремния мелкими акцепторами и оптимизация режима окислительной пассивации ПК, при которой механические напряжения на границе кремний-оксид кремния сводятся к минимуму.
6. Теоретически выведен характерный для дискретного туннелирования экспоненциальный полевой рост тока в гранулированной среде, который позволяет объяснить экспоненциальные вольтамперные характеристики диодных структур с

прослойкой ПК, оксида кремния или нестехиометрического нитрида кремния, полученного ионной имплантацией азота в кремний, а также в аморфных полупроводниках вида  $Te_{48}As_{30}Ge_{12}Si_{10}$ .

Автор настоящей работы считает приятным долгом выразить благодарность заведующему лаборатории НИФТИ д.ф.м.н. В.Г. Шенгурову, под руководством которого выполнялась дипломная работа, с которой началось изучение автором пористого кремния, заведующему кафедрой электроники твёрдого тела профессору Е.С. Демидову за консультации и помощь в работе, сотрудникам кафедры за поддержку и полезные советы и, безусловно, доценту кафедры электроники твёрдого тела В.В. Карзанову за научное руководство работой.

### Литература

1. Кульбачинский, В.А. Структуры малой размерности в полупроводниках / В.А. Кульбачинский. – М.: Изд. МГУ, 1998. – 160 с.
2. Драгунов, В.П. Основы нанoeлектроники: Учеб. Пособие / В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000. – 332 с.
3. Чурилов, А.Б. Введение в нанoeлектронику / А.Б. Чурилов. – Ярославль: 2000. – 132ис.
4. Шик, А.Я. Физика низкоразмерных систем. Под ред. А.Я. Шика / А.Я. Шик, Л.Г.Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков. – СПб.: Наука, 2001. – 160 с.
5. Уайтсайдс, Д. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. Под ред. М.К.Роко, С.Уильямса и П.Аливисатоса. / Д. Уайтсайдс, Д.иЭйглер, Р. Андерс и др. Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
6. Cullis, A. G. The structural and luminescence properties of porous silicon / A.G. Cullis, L.T.Canham, P.D.J. Calcott // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 82, № 3. – P. 909-965.
7. Thieß, W. Optical properties of porous silicon / W. Thieß // Surf. Sci. Rep. – 1997. – Vol. 29, Nos3/4. – P.91-192.
8. Bisi, S. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi // Surf. Sci. Rep. – 2000. – Vol. 38, Nos1/3. – P.1 – 126.
9. Кашкаров, П.К. Необычные свойства пористого кремния / П.К. Кашкаров // Соросовский Образовательный Журнал. – 2001. – Т. 7, №1, – С. 102 – 107.
10. Зимин, С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами / С.П. Зимин // Соросовский Образовательный Журнал. – 2004. – Т. 8, №1, – С. 101 – 107.

11. Uhlir, A. Electrolytic shaping of germanium and silicon / A.Uhlir // The Bell Syst. Technic. J. – 1956. – Vol. 35. – P. 333–338.
12. Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L.T. Canham // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 57. – P. 1046 – 1048.
13. Демидов, Е.С. Дискретное туннелирование дырок в пористом кремнии / Е.С. Демидов, В. В. Карзанов, В. Г. Шенгуров // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т.67, №10. – С. 794.
14. Caplan P.J., Poindexter E.H., Deal B.E., Razouk R.R. / ESR Centers, Interface States, and Oxide Fixed CHRGе in Thermally Oxidized Silicon Wafers // J. Appl. Phys. – 1979. – Т.и50 – P. 5847.
15. Демидов, Е.С. Пики избыточных шумов диодных структур на пористом кремнии / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, В.Н. Шабанов // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т.75, №11. – С.673-675.
16. Imamura, H. Coulomb staircase in STM current through granular films / H. Imamura, J. Chiba, S. Mitani, K. Takanashi, S. Maekava, H. Fujimori // Phys. Rev. – 2000. – Т. 61. – P. 46 – 49.
17. Takagi, H. Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles / H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, and T. Nakagiri // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 56. – P. 2379 – 2380.
18. Osaka, Y.T.K. Visible photoluminescence from Si microcrystals embedded in SiO<sub>2</sub> glass films / OsakaYukio Tsunetomo Keiji, Toyomura Fumitaka, Myoren Hiroaki, Kohno Kenji // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 31. – P. L365 – L366.
19. Kim, K. Visible light emissions and single-electron tunneling from silicon quantum dots embedded in Si-rich SiO<sub>2</sub> deposited in plasma phase / K. Kim // Phys. Rev. – 1998. – Vol. 57. – P. 13072-13076.
20. Братусь, В.Я. Структурные превращения и образование нанокристаллитов кремния в плёнках SiO<sub>2</sub> / В.Я. Братусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский, М.Я. Валах, И.П. Ворона, И.З. Индутный, Т.Т. Петренко, П.Е.Шепелевый, И.Б. Янчук // ФТП. – 2001. – Т. 35. – С.554.
21. Toshiakiyo, K. Effects of P doping on photoluminescence of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloy nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> matrices: Improvement and degradation of luminescence efficiency / K.Toshiakiyo, M.Tokunaga, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Moriwaki // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90. – P. 5147 – 5151.

22. Shimizu-Iwayama, T. Visible photoluminescence in Si<sup>+</sup>-implanted thermal oxide films on crystalline Si / T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol.65, №14. – P.1814 – 1816.
23. Guha, S. Visible light emission from Si nanocrystals grown by ion implantation and subsequent annealing / S. Guha, M.D. Pace, D.N. Dunn, I.L. Singer // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol.70, №10. – P.1207-1209.
24. Valakh, M.Ya. Optical and electron paramagnetic resonance study of light-emitting Si<sup>+</sup> ion implanted silicon dioxide layers / M.Ya. Valakh, V.A. Yukhimchuk, V.Ya. Bratus', A.A. Konchits, P.L.F. Hemment, T. Komoda // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol.8, №1. – P.168-173.
25. Fernandez, S.B. Garrido Influence of average size and interface passivation of the spectral emission of Si nano-crystals embedded in SiO<sub>2</sub> / S.B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-odriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91, №2 – P. 798-807.
26. Nishi, Y. Electron Spin Resonance in SiO<sub>2</sub> Grown on Silicon / Y. Nishi // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1965. – Vol. 5. – P. 333.
27. Nishi, Y. Study of Silicon-Silicon Dioxide Structure by Electron Spin Resonance I / Y. Nishi // *Jpn. J. Appl. Phys.* . – 1971. – Vol.10, № 1. – P. 52.
28. Stesmans, A. New intrinsic defect in as-grown thermal SiO<sub>2</sub> on (111) Si / A. Stesmans // *Phys. Rev.* – 1992. – Vol.45, №2. – P. 9501-9504.
29. Stesmans, A. Structural relaxation of Pb defects at the (111) Si/SiO<sub>2</sub> interface as a function of oxidation temperature: The Pb-generation-stress relationship / A. Stesmans // *Phys. Rev.* – 1993. – Vol. 48. – P. 2418 – 2435.
30. Stesmans, A. Natural intrinsic EX center in thermal SiO<sub>2</sub> on Si: <sup>17</sup>O hyperfine interaction / A. Stesmans, F. Scheerlick // *Phys. Rev.* – 1994. – Vol. 50. – P. 5204 – 5206.
31. Carlos, W.E. The EX defect center in porous silicon / W.E. Carlos, S.M. Prokes // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 78, № 3. – P. 2129 – 2131.
32. Poindexter, E.H. Interface States and Electron Spin Resonance Centers in Thermally Oxidized (111) and (100) Silicon Wafers / E.H. Poindexter, P.J. Caplan, B.E. Deal, R.R. Razouk // *J. Appl. Phys.* – 1981. – Vol. 52. – P. 879 – 884.
33. Stesmans, A. / Electron spin resonance features of interface defects in thermal (100) Si/SiO<sub>2</sub> / A. Stesmans, V.V. Afanas'ev // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 83. – P. 2449 – 2457.

34. Gullis, A.G. The structural and luminescence properties of porous silicon / A.G.Gullis, L.T.Canham, P.D.J.Calcott // *J.Appl.Phys.* – 1997. – Vol. 82. – P. 909 – 965.
35. Bardeleben, H. J. Defects in porous p-type Si: an electron-paramagnetic-resonance study / H. J. von Bardeleben D. Stievenard A. Grosman, C. Ortega, and J. Siejka // *Phys. Rev.* – 1993. – Vol. 47. – P. 10899 – 10902.
36. Stesmans, A. / Undetectability of the point defect as an interface state in thermal (100) Si/SiO<sub>2</sub> / A. Stesmans, V.V. Afanas'ev // *J. Phys., Condens. Mat.* – 1998. – Vol. 10. – P. L19.
37. Brandt, M.S. Spin-dependent effects in porous silicon / M.S. Brandt, M. Stutzman // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 61. – P. 2569 – 2571.
38. Yokomichi, H. Electron spin resonance centers and light-induced effects in porous silicon / H. Yokomichi, H. Takakura, M. Kondo // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 32. – P. L365 – 367.
39. Laiho, R. Electron paramagnetic resonance in heat treated porous silicon / R. Laiho, L.S. Vlasenko, M.M. Afanasiev, M.P. Vlasenko // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 76, № 7. – P. 4290 – 4293.
40. Xiao, Y. Existence of a Pb1-like defect center in porous silicon / Y. Xiao, T.J. McMahon, J.I. Pankove, Y.S. Tsuo // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 76, № 3. – P. 1759 – 1763.
41. Демидов, Е.С. Электронный парамагнитный резонанс в пористом кремнии / Е.С. Демидов, В.Г. Шенгуров, Н.Е. Демидова, В.Н. Шабанов // *ФТП.* – 1994. – Т. 28, вып.4. – С. 701 – 705. – вып.8. – С.1503.
42. Демидов, Е.С. ЭПР и перенос тока в пористом кремнии, сформированном на сильно легированных мелкими примесями монокристаллах кремния / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, И.С. Белорунова, Д.А. Жестин // *Сб. тр. IV Междунар. конф. Аморфные и микрокристаллические полупроводники, С.Петербург, СП БГПУ.* – 2004. – С. 129 – 130.
43. Takagu, H. Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles / H. Takagu, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri // *Appl. phys. lett.* – 1990. – Vol. 56, № 24. – P. 2379 – 2380.
44. Osaka, Y. Visible Photoluminescence from Si Microcrystals Embedded in SiO<sub>2</sub> Glass Films / Y. Osaka, K. Tsunetomo, F. Toyomura, H. Myoren, K. Kohno // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 31. – P. L365 – 367.

45. Fujii, M. Improvement in photoluminescence efficiency of SiO<sub>2</sub> films containing Si nanocrystals by P doping: An electron spin resonance study / M. Fujii, A. Mimura, S. Hsyashi, K. Yamamoto, C. Uarukava, H. Ohta // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87. – P. 1855 – 1857.
46. Shimizu-Iwayama, T. Visible photoluminescence related to Si precipitates in Si<sup>+</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> / T. Shimizu-Iwayama, M. Ohshima, T. Niimi, S. Nakao, K. Saiton, T. Fujita, N. Iton // J. Phys. – 1993. – Vol. 5. – P. L375 – L380.
47. Mutti, P. Room - temperature visible luminescence from silicon nanocrystals in silicon implanted SiO<sub>2</sub> layers / P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertoni, L. Bondoldi, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzzi // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66. – P. 851 – 854.
48. Kanemitsu, Y. Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell / Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Takeda // Phys. Rev. – 1993. – Vol. 48. – P. 4883 – 4886.
49. Min, K.S. Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> / K.S. Min, K.V. Seheglov, C.M. Yang, H. Atwater, M.L. Brongersma, A. Polman // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 69. – P. 2033 – 2035.
50. Mimura, A. Photoluminescence and free-electron absorption in heavily phosphorus-doped Si nanocrystals / A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, D. Kovalev, F. Koch // Phys. Rev. – 2000. – Vol. 62. – P. 12625 – 12627.
51. Meyer, B. K. Defects in porous silicon investigated by optically detected and by electron paramagnetic resonance techniques / B. K. Meyer, D. M. Hofman, W. Stadler, V. Petrova-Koch, F. Koch // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63. – P. 2120 – 2122.
52. Meyer, B. K. / Defects in porous silicon investigated by optically detected and by electron paramagnetic resonance techniques / B. K. Meyer, D. M. Hofman, W. Stadler, V. Petrova-Koch, F. Koch, P. Emanuelsson, P. Omling // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63. – P. 2120 – 2122.
53. Качурин, Г.А. Влияние имплантации ионов Р на фотолюминесценцию нанокристаллов Si в слоях SiO<sub>2</sub> / Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, Д.И. Тетельбаум, А.Н.иМихайлов // ФТП. – 2003. – Т.36, вып.6. – С. 738 –742.
54. Тетельбаум, Д.И. Влияние ионной имплантации Р<sup>+</sup>, В<sup>+</sup> и N<sup>+</sup> на люминесцентные свойства SiO<sub>2</sub>:nc-Si / Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, В.А. Бурдов, С.А. Трушин, А.Н. Михайлов, Д.М. Гапонова, С.В. Морозов, А.И. Ковалёв // ФТТ. – 2004. – Т. 46, вып.1. – С. 21 – 25.

55. Dohi, M. Paramagnetic defects in ultrafine silicon particles / M. Dohi, H. Yamatani, T.bFujita // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91. – P. 815 – 818.
56. Kusumoto, H. Paramagnetic Centers Produced at the Silicon Surface by Heat-Treatment in Atmosphere Containing No Oxygen / H. Kusumoto, M. Shoji // J. Phys. Soc. Jpn. – 1962. – Vol. 17. – P. 1678 – 1679.
57. Демидов, Е.С. ЭПР-спектры алмазов, выращенных на Ni, облучённом ионами углерода / Е.С.Демидов, С. И. Кулаков, С. А. Чурин // Неорг. Матер. – 1981. – Vol. 17. P. 1307 – 1308.
58. Демидов, Е.С. ЭПР и люминесценция в наноразмерных гетероструктурах Si-SiO<sub>2</sub> / Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова // Нанофотоника: сб. тр. совещ. ИФМ РАН. (Н.Новгород). – 2003. – С. 48 – 51.
59. Weber, E.R. Electronic paramagnetic resonance characterization of defects in semiconductors / E.R.Weber // SPIE, 524 Spectroscopic Characterization Techniques for Semiconductor Technology II. – 1985. – P. 160.
60. Kveder, V. Temperature dependence of the recombination activity at contaminated dislocations in Si: A model describing the different EBIC contrast behavior / V. Kveder, M. Kittler, W. Shröter // Phys. Rev. – 2001. – Vol. 63. – P. 115208-115218.
61. Свойства структур металл – диэлектрик – полупроводник / монография под ред. чл.-корр. АН СССР А. В. Ржанова. – М.: Наука, 1976. – 276 с.
62. Демидов, Е.С. Альтернативная корреляционная модель электронных состояний в оптических свойствах пористого кремния / Е.С. Демидов, В.В Карзанов, А.Б. Громогласова // Материалы Всероссийского совещания «Нанофотоника» Н.Новгород. – 1999. – С. 201 – 202.
63. Ламперт, М. Инжекционные токи в диэлектриках / М. Ламперт, П. Марк. – Пер. с англ. под ред. С. М. Рывкина – М.: Мир, 1973. – 416 с.
64. Милнс, А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках / А. Милнс. – М.: Мир, 1977. – 562 с.
65. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – Т.1, 2. – 368 с., 658 с.
66. Юнг Л., Анодные оксидные плёнки / Л. Юнг. – Л.: Энергия, Ленингр. отд-ние, 1967. – С.18.
67. Marshall, J. M. Field-Dependent Carrier Transport in Non-Crystalline Semiconductors / J. M. Marshall, G. R. Miller // Phil. Mag. – 1973. – Vol. 27. – P. 1151 – 1168.

68. Демидов, Е.С. Экспоненциальный полевой рост проводимости в гранулированных средах, обусловленный кулоновской блокадой туннелирования / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова // Вестник Нижегородского госуниверситета. Сер. физ. тв. тела. – 2007. – Вып. 4. – С. 39 – 46.
69. Properties of Porous Silicon / Ed. by L.T. Canham. IEE INSPEC. The Institution of Electrical Engineers. – London, 1997 – 317 p.
70. BenChorin, M. Nonlinear electrical transport in porous silicon / M. BenChorin, F. Moller, F. Kohc // Phys.Rev. – 1994. – Vol. 49. – P. 2981 – 2984.
71. Peng, C. Carrier transport in porous silicon light emitting devices / Peng C., Hirschman K.D., Fauchet P.M. // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 80, №1. – P. 295 – 300.
72. Демидов, Е.С. Примесные состояния ионов группы железа в алмазоподобных полупроводниках: Дис. докт. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Е.С. Демидов. – Нижний Новгород, 1994. – 319 с.
73. Пул, Ч. Техника ЭПР спектроскопии / Ч. Пул. – М., 1970. – 488 с.
74. Демидов, Е.С., Карзанов В.В., Физика твёрдого тела, Лабораторный практикум/ Физические свойства твёрдых тел / Е.С. Демидов, В.В. Карзанов. – Под ред. А.Ф. Хохлова, М.: ВШ, 2001. – Т.2. – С.362 – 388.
75. Демидов, Е.С. Магнитные резонансы в твёрдых телах / Демидов Е.С., Ежевский А.А., Карзанов В.В. – Нижний Новгород: ННГУ, 2007. – 126 с.
76. Гусев, С.А. Получение и исследование ферромагнитных нитей в матрице пористого кремния / С.А. Гусев, Н.А. Короткова, Д.Е. Розенштейн, А.А. Фраерман, В.Г. Шенгуров // Письма в ЖТФ. – 1994. – Т.20, вып.11. – С. 50 – 53.
77. Бондаренко, В.П. Пористый кремний в полупроводниковой электронике / Бондаренко В.П., Борисенко В.Е. // Зарубежн. электр. техн. / М.: ЦННИ Электроника. – 1978. – № 15. – С. 3 – 46.
78. Ortega, C. Characterization of porous silicon by NRA, RBS and channeling / C. Ortega, J. Siejka. G. Vizkelethy // Nucl. Instrum. Meth. – 1990. – Vol. 45. – P. 622 – 626.
79. Miyoshi, T. Time-Resolved Luminescence Spectra of Porous Si / Tadaki Miyoshi, Kyu-Seok Lee<sup>1</sup> and Yoshinobu Aoyagi<sup>1</sup> // Jap. J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 31. – P. 2470 – 2471.
80. Murayama, K. Visible Photoluminescence from Porous Silicon / Kazuro Murayama, Seiichi Miyazaki<sup>1</sup> and Masataka Hirose // Jap. J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 31. – С. L1358 – 1361.



81. Копаев, Ю.В. Размерный эффект в квантовых проводах кремния / Ю.В. Копаев, С.Н. Молотков, С.С. Назин // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т.55. – С. 696 – 700.
82. Караванский, В.А. Морфология "квантовых проволок" пористого кремния / В.А. Караванский, М.А. Качалов, А.П. Маслов, Ю.Н. Петров, В.Н. Селезнёв, А.О. Шувалов // Письма в ЖЭТФ. – 1993. – Т.57. – С. 229 – 232.
83. Демидов, Е.С. Криостат для исследования ЭПР при температурах 80-400 К / Е.С. Демидов, А.А. Ежевский // Заводская лаборатория. – 1981. – Т.47 вып. 1. – С. 42 – 43.
84. Feher, G. Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon. I. Electronic Structure of Donors by the Electron Nuclear Double Resonance Technique / G. Feher // Phys. Rev. – 1959. – Vol. 114. – С. 1245. (перевод с англ. в сб. Феер, Дж. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках / Дж. Феер. – М.: ИЛ, 1962. – С. 13.).
85. Демидов, Е.С. Примесные состояния ионов группы железа в арсениде галлия и кремнии / Е.С. Демидов // ФТТ. – 1977. – Т.18, вып.1. – С. 175 – 180.
86. Демидов, Е.С. Возбуждённые состояния иона  $Fe^{3+}$  в арсениде и фосфиде галлия / Е.С. Демидов, А.А. Ежевский, В.В. Карзанов // ФТП. – 1983. – Т.17, вып.4. – С. 661 – 664.
87. Демидов, Е.С. Изменение фононного спектра кристалла при возбуждении и перезарядке  $Fe^{3+}$  в GaAs / Е.С. Демидов // ФТТ. – 1988. – Т.30, вып.6. – С.1836 – 1838.
88. Peng, C. Carrier transport in porous silicon light emitting devices / C. Peng, K.D. Hirschman, P.M. Fauchet, // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 80, № 1. – P. 295 – 300.
89. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 407 с.
90. Лихарев, К. К. Одноэлектроника / К.К. Лихарев. – Микроэлектроника, 1987. – Т. 16. – С. 195.
91. Демидов, Е.С. Аттосекундная высокотемпературная субнаноразмерная одноэлектроника на атомах переходных элементов / Е.С. Демидов // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 71. – С. 513.
92. Кулик, И.О. Кинетические явления и эффекты дискретного заряда в гранулированных средах / И.О. Кулик, Р. И. Шехтер // ЖЭТФ– 1975. – Т. 68. – С. 623 – 640.

93. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969 – Т.3. 592 с. (пер. с англ.: Cotton, F.A. *Advanced inorganic chemistry* / F.A. Cotton, Wilkinson, G. John. – Wiley&Sons, N.-L.-Sydn., 1967)
94. М. И. Страшникова, В. Л. Возный, В. Я. Резниченко, В. Я. Гайворонский / Оптические свойства пористого кремния // *ЖЭТФ*, Т. 120, С. 409-419 (2001).
95. Bloom, I. Nonlinear 1/f Noise Characteristics in Luminescent Porous Silicon / I. Bloom, I. Valberg // *Appl.Phys. Lett.* – 1999. – V.74, № 10. – P. 1427 – 1430.
96. Аверин, Д.В Когерентные колебания в туннельных переходах малых размеров / Д.В. Аверин, К.К. Лихарев // *ЖЭТФ*. – 1986. – Т.90, вып.2. – С.733 –746.
97. Суходоев, И.В. Шумовые параметры транзисторов / И.В.Суходоев. – М.: Связь. – 1967 – 64 с.
98. Kück, S. Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers / S. Kück // *Appl.Phys. Lett.* – 2001. – V.72. – P. 515 – 562.
99. Wai Lek Ng, An efficient room-temperature silicon-based light-emitting diode / Wai Lek Ng, M. A. Lourenco, R. M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, K. P. Homewood // *Nature* – 2001. – V. 410, № 8. – P. 192 – 194.
100. Демидов, Е.С. Свойства силиката магния с примесью хрома в пористом кремнии / Е. С. Демидов, В. В. Карзанов, Н. Е. Демидова, Д. А. Жестин // *Оптика, оптоэлектроника и технологии: сб. тр. Междунар. научн. конф. / Ул. гос. ун-т. – Ульяновск. – 2003. – С.199.*
101. Перенос тока в нитриде кремния, синтезированном ионной имплантацией азота в кремний / Демидов Е.С., Карзанов В.В., Марков К.А., Демидова Н.Е.// *Физические и физико-химические основы ионной имплантации: сб. тез. докл. VII Всерос. сем. / изд. ННГУ: Нижний Новгород. – 2004. – С. 33 – 34.*
102. Вугальтер, Г.А. Физика квантовых широкоразмерных структур / Г.А. Вугальтер, В.Я. Демиховский. М.: Логос, 2000. – 248 с.
103. Ruzin, I.M. Stochastic Coulomb blockade in a double-dot system / I.M. Ruzin, V. Chandrasekar, E.I. Levin, L.I. Glazman // *Phys. Rev.* – 1992. – V. B45. – P. 13469 – 13478.
104. Coherent transport through a coupled-quantum-dot system with strong intradot interaction / Niu Cheng, Liu Li-jun, Lin Tsung-han // *Phys. Rev.* – 1995. – V. B51. – P.5130 – 5137.
105. Sushil Lamba, Role of interdot interactions. Transport through a coupled quantum dot system / Sushil Lamba, S.K. Joshi // *Phys. Rev.* – 2000. – V. B62. – P. 1580 – 1583.

106. Likharev, K.K. Single-electron tunnel junction array: an electrostatic analog of the Josephson transmission line / Likharev K.K., Bakhvalov N.S., Kazacha G.S., Serdyukova S.I. // IEEE Trans. On Magnetics. – 1989. – V.25. – P. 1436 – 1439.
107. Батыгин, В.В. Сборник задач по электродинамике / В. В. Батыгин, И. Н. Топтыгин М.: Наука, 1970. – 503 с.
108. Likharev, K.K. Correlated discrete transfer of single electrons in ultrasmall tunnel junctions / K.K. Likharev // IBM Res.Develop. – 1988. – V.32. – P. 144 – 158.
109. Кубо, Р. Статистическая механика / Р. Кубо. – М.: Мир, 1967. – 452 с. (пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева / Kubo R. Statistical Mechanics, North-Holland, Amsterdam, 1965).
110. Маттук, Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел / Р. Маттук. – М.: Мир, 1969. – 366 с. (пер. с англ. Под ред. В.Л. Бонч-Бруевича: Mattuck R.D., A guide to Feynman diagrams in many-body problem, L.-N.Y.-Toronto-Sydney, McGraw-Hill Publ.Comp.Ltd, 1967).
111. Марч, Н. Проблема многих тел в квантовой механике / Н. Марч, У. Янг, С. Сампантхер. – М.: Мир, 1969 – 496 с. (пер. с англ. Под ред. Зубарева Д.Н., Плакиды Н.М. N.M. March, W.H. Young, S. Sampanthar, The many body problem in quantum mecantics, Cambrige Univ. Press, 1967).
112. Киттель, Ч. Квантовая теория твёрдого тела / Ч. Киттель М.: Наука, 1967. – 491с. (пер. с англ. А.А. Гусева: Kittel, C. Quantum Theory of Solids, John Wiley&Sons, N.-L., 1963).

#### **Публикации по теме диссертации**

- 1А. Демидов, Е.С. Электронный парамагнитный резонанс в пористом кремнии / Е.С. Демидов, В.Г. Шенгуров, Н.Е. Демидова, В.Н. Шабанов // ФТП. – 1994. – Т. 28, Вып.4. – С. 701 – 705; Вып.8. – С.1503.
- 2А. Демидов, Е.С. Дискретное туннелирование дырок в пористом кремнии/ Е.С. Демидов, Н.Е. Овчаренко (Демидова), В.В. Карзанов, Д.А. Жестин // Оптика полупроводников: сб. тр. Междунар. научн. конф. / Ул. гос. ун-т. – Ульяновск, 2000. – С.112
- 3А. Демидов, Е.С. ЭПР и электрические свойства пористого кремния / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов // XIX научные чтения им. Н.В.Белова: сб. тр. Междунар. научн. конф. / Нижегород. гос. ун-т. – Н.Новгород, 2000. – С.121.

- 4А. Демидов, Е.С. Дискретное туннелирование электронов или дырок и инжекционные токи в пористом кремнии с примесями d-, f-переходных элементов / Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Д.И. Жестин, Н.Е. Демидова, А.С. Калмыкова // Оптика, оптоэлектроника и технологии: сб. тр. Междунар. научн. конф. / Ул. гос. ун-т. – Ульяновск, 2001. – С.112.
- 5А. Демидов, Е.С. Пики избыточных шумов диодных структур на пористом кремнии/ Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, В.Н. Шабанов// Нанофотоника: сб. тр. совещ. / ИФМ РАН. - Н.Новгород, 2002. – С.157 – 160.
- 6А. Демидов Е.С. ЭПР в термических и ионно-имплантированных структурах/ Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова // Физические и физико-химические основы ионной имплантации: сб. тр. IV Всероссийского семинара / Нижегород. гос. ун-т. – Н.Новгород, 2002. – С.35 – 37.
- 7А. Демидов, Е.С. Избыточные шумы в структурах на основе плёнок SiO<sub>2</sub>, облученных ионами кремния / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, Д.И. Тетельбаум, В.Н. Шабанов // Физические и физико-химические основы ионной имплантации: сб. тр. IV Всероссийского семинара / Нижегород. гос. ун-т. – Н.Новгород, 2002. – С.81 – 82.
- 8А. Демидов, Е.С. Пики избыточных шумов диодных структур на пористом кремнии / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, В.Н. Шабанов // Письма в ЖЭТФ. – 2002. –Т.75. – Вып.11. – С.673-675.
- 9А. Демидов, Е.С. ЭПР и люминесценция в наноразмерных гетероструктурах Si-SiO<sub>2</sub> / Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова // Нанофотоника: сб. тр. совещ. / ИФМ РАН. – Н.Новгород, 2003. – С.48-51.
- 10А. Демидов, Е.С. Электронный парамагнитный резонанс, вольтамперные характеристики и шумовые свойства слоёв пористого кремния / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов // Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение: сб.тр. 2-й межрегион. научн. шк. для асп. и студ. / Саранск, 2003. – С.98.
- 11А. Демидов, Е.С. Перенос тока в пористом кремнии, сформированном на сильно легированных мелкими примесями монокристаллах кремния / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, Д.А. Жестин // Оптика, оптоэлектроника и технологии: сб. тр. Междунар. научн. конф. / Ул. гос. ун-т. - Ульяновск, 2003. – С.199.

- 12А. Демидов, Е.С. Избыточные шумы в структурах на основе плёнок  $\text{SiO}_2$ , облученных ионами кремния/ Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, В.Н. Шабанов // Вестник Нижегородского госуниверситета, серия Физика твёрдого тела. - 2003. - Вып.1(б). - С.66-69.
- 13А. Демидов, Е.С. ЭПР и электрические свойства пористого кремния / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, И.С. Белорунова // Радиоэлектроника, Электроника и Энергетика: сб. тр. X Междунар. научн.-техн. конф. студ. и аспирантов. / Москва, 2004. - С.231-232.
- 14А. Белорунова, И.С. ЭПР и электрические свойства пористого кремния / И.С. Белорунова, Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов // Голубая Ока: сб. тр. IX Нижегород. сессии молодых ученых / Н.Новгород, 2004. - С. 65.
- 15А. Демидов, Е.С. Свойства силиката магния с примесью хрома в пористом кремнии / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, И.С. Белорунова, О.Н. Горшков, М.В. Степихова, А.М. Шаронов // Нанопотоника: сб. тр. совещ. / ИФМ РАН. - Н.Новгород, 2004. - С.267-270.
- 16А. Белорунова, И.С. ЭПР и перенос тока в пористом кремнии, сформированном на сильно легированных мелкими примесями монокристаллах кремния / И.С. Белорунова, Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, Д.А. Жестин // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. тр. IV Междунар. конф. / Санкт-Петербург, 2004. - С. 129.
- 17А. Белорунова, И.С. Электронный парамагнитный резонанс и перенос тока в пористом кремнии / И.С. Белорунова, Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов // Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение: сб. тр. Межрегион. научн. шк. для студ. и аспирантов. / Саранск, 2004. – С.77.
- 18А. Демидов, Е.С. Свойства силиката магния с примесью хрома в пористом кремнии. / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, И.С. Белорунова, О.Н. Горшков, М.В. Степихова, А.М. Шаронов // ФТТ. - 2005. – Т.47. – Вып.1. – С.136-138.
- 19А. Белорунова, И.С. ЭПР и перенос тока в пористом кремнии. / И.С. Белорунова, Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов // Физические и физико-химические основы ионной имплантации: сб. тр. VII Всерос. сем. / Н.Новгород, 2004. - С.112.
- 20А. Демидов Е.С. Перенос тока в Нитриде кремния, синтезированном ионной имплантацией азота в кремний / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, К.А.

- Марков // Физические и физико-химические основы ионной имплантации: сб. тр. VII Всерос. сем. / Н.Новгород, 2004. - С.33-34.
- 21А. Демидов Е.С., Демидова Н.Е., Экспоненциальный полевой рост проводимости в гранулированных средах, обусловленный кулоновской блокадой туннелирования / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова // Нанofизика и наноэлектроника: сб. тр. симпоз. / ИФМ РАН. - Н.Новгород, 2005. - С.194-195.
- 22А. Демидов Е.С., Карзанов В.В., Демидова Н.Е., Белорунова И.С., Горшков О.Н., Марычев М.О. Свойства силиката эрбия с примесью хрома в пористом кремнии. / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, И.С. Белорунова, О.Н. Горшков, М.О. Марычев // Нанofизика и наноэлектроника: сб. тр. симпоз. / ИФМ РАН. - Н.Новгород, 2005. - С.346-347.
- 23А. Демидов, Е.С. Свойства силикатов магния и эрбия с примесью хрома в пористом кремнии / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, И.С. Белорунова, О.Н. Горшков, М.О. Марычев, М.В. Степихова, А.В. Шаронов // Фундаментальные проблемы физики: сб. тр. III Междунар. научн. конф. / Казань, 2005. - С.140.
- 24А. Белорунова, И.С. Формирование оптически активных оксидных фаз переходных и тяжёлых элементов в пористом кремнии. / И.С. Белорунова, Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов // Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение: сб. тр. IV Межрегион. молодежн. научн. шк. / Саранск, 2005. - С.141.
- 25А. Демидов, Е.С. ЭПР и люминесценция в наноразмерных гетероструктурах Si-SiO<sub>2</sub> / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова // Вестник Нижегородского госуниверситета, серия Физика твёрдого тела. - 2005. - Вып. 1(8). - С. 22-46.
- 26А. Демидов, Е.С. Свойства силиката эрбия с примесью хрома в пористом кремнии/ Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова, И.С. Рассолова, О.Н. Горшков, М.О. Марычев, М.В. Степихова, А.М. Шаронов // ФТТ. - 2007. - Т.49. - Вып.3. - С.508-511.
- 27А. Демидов, Е.С. Экспоненциальный полевой рост проводимости в гранулированных средах, обусловленный кулоновской блокадой туннелирования/ Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова // Вестник Нижегородского госуниверситета, серия Физика твёрдого тела. - 2007. - Вып.4. - С.39-46.
- 28А. Демидов, Е.С. Дискретное туннелирование в электронных транспортных свойствах наногранулированного пористого кремния и подобных гетерофазных системах / Е.С.Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, К. А. Марков, В. В.

- Сдобняков, С. А. Филиппов // Нанofизика и наноэлектроника: сб. тр. симпоз. / ИФМ РАН. - Н.Новгород, 2008. - С.305-306.
- 29А. Демидов, Е.С. Увеличение эффективности фотolumинесценции эрбия в теллуридном стекле путём передачи энергии через нанокристаллы кремния / Е.С. Демидов, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Н. Е. Демидова Ю.И. Чигиринский, Ю.А. Дудин, А.Н. Шушунов, Д.И. Тетельбаум, С. А. Филиппов // Оптика, оптоэлектроника и технологии: сб. тр. Междунар. научн. конф. / Ул. гос. ун-т. - Ульяновск, 2008. - С.37.
- 30А. Демидов, Е.С. Фотolumинесценция пористого кремния, пропитанного теллуридным стеклом с примесями эрбия и иттербия / Е.С. Демидов, А.Н. Михайлов, А.Н. Белов, Н.Е. Демидова, Ю.И. Чигиринский, А.Н. Шушунов, Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, С.А. Филиппов // Нанofизика и наноэлектроника: сб. тр. симпоз. / ИФМ РАН. - Н.Новгород, 2009. - С.326-327.
- 31А. Демидов, Е.С. Люминесцентные и транспортные свойства пористого кремния, пропитанного вольфрам-теллуридным стеклом с примесями иттербия и эрбия / Е.С. Демидов, Н. Е. Демидова, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Ю.И. Чигиринский, Ю.А. Дудин, А.Н. Шушунов, Д.И. Тетельбаум // Физика полупроводников - УНКФП-4: сб. тр. IV Укр. научн. конф. / Запорожье, 2009. - С.125.
- 32А. Демидов, Е.С. Дискретное туннелирование в электронных транспортных свойствах наногранулированного пористого кремния и подобных гетерофазных системах / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, К.А. Марков, В.В. Сдобняков // ФТТ. - 2009. - Т.51. - Вып.10. - С.1894-1899.