

Учреждение Российской академии наук
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

на правах рукописи

КУЗЬМИН РОМАН ВЛАДИМИРОВИЧ

**ОПТИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ИЗ КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ
КРЕМНИЕВЫХ p-n ПЕРЕХОДОВ**

(специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния)

диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель – д. ф.-м. н. Баграев Н.Т.

Санкт-Петербург

2011

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Оптическое излучение из кремния и структур на его основе	20
1.1 Роль кремния в современной микроэлектронике.....	20
1.2 Подходы к решению проблемы создания эффективного кремниевого источника излучения.....	24
1.2.1 Использование дислокационной и внутрицентральной люминесценции.....	24
1.2.2 Использование низкоразмерных эффектов.....	27
1.2.3 Пористый кремний.....	30
1.3 Монокристаллический кремний, сильно легированный бором.....	38
Выводы.....	41
Постановка задачи.....	42
Глава 2. Получение и свойства квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, методика эксперимента	44
2.1 Получение квантоворазмерных кремниевых р-п переходов.....	44
2.2 Структура квантоворазмерных кремниевых р-п переходов.....	50
2.2.1 Самоупорядоченная кремниевая квантовая яма.....	50
2.2.2 Упорядоченная система дипольных центров бора.....	52
2.2.3 Фазовый переход в сильнолегированных диффузионных профилях бора.....	59
2.3 Характеристики экспериментальных структур и экспериментальные методики.....	65
Выводы.....	67
Глава 3. Исследование оптического излучения из квантоворазмерных кремниевых р-п переходов в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн	69
3.1 Спектры электро- и фотолюминесценции квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, сильно легированных бором.....	69
3.2 Форма линии люминесценции.....	75

3.3 Особенности поведения люминесценции и её связь с упорядоченной системой дипольных центров бора.....	80
3.4 Исследование поляризации люминесценции.....	86
3.5 Модель возникновения излучения ближнего инфракрасного диапазона в квантоворазмерных кремниевых p-n переходах.....	92
Выводы.....	97
Глава 4. Исследование оптического излучения из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов в видимом диапазоне длин волн.....	99
4.1 Анализ спектров отражения.....	99
4.2 Зонная структура кремниевых квантовых нитей	103
4.3 Анализ спектров электро- и фотолюминесценции.....	115
Выводы.....	121
Глава 5. Электролюминесценция из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах	123
5.1 Электролюминесценция в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах длин волн.....	123
5.2 Самоупорядоченные фрактальные микрорезонаторы в плоскости квантоворазмерных кремниевых p-n переходов.....	127
5.2.1 Сканирующая туннельная микроскопия самоупорядоченных микродефектов на поверхности сверхмелких диффузионных профилей бора в кремнии (100).....	128
5.2.2 Оптические свойства самоупорядоченных микрорезонаторов на поверхности кремния (100).....	136
5.3 Перспективность использования квантоворазмерных кремниевых p-n переходов со встроенной системой микрорезонаторов для создания кремниевого источника когерентного излучения.....	141
Выводы.....	143
Заключение.....	145
Литература.....	148
Список публикаций автора по теме работы.....	157

Введение

Интерес к исследованию оптического излучения из структур на основе кремния возник достаточно давно и связан, прежде всего, с огромными перспективами, открывающимися с развитием кремниевой оптоэлектроники и созданием оптической системы передачи данных [Pavesi, 2003]. Согласно закону Мура, количество транзисторов в чипах процессоров удваивается приблизительно каждые полтора года. При этом медные соединения, обеспечивающие связь между компонентами чипа и отдельными платами, уже сейчас не способны обеспечить необходимую скорость обмена информацией. Переход к оптической системе передачи данных позволил бы решить эту проблему и открыл бы пути для дальнейшего развития. По этой причине в настоящее время ведётся интенсивная работа, направленная на создание эффективного кремниевого источника излучения. Причём разрабатываются несколько подходов, в рамках которых исследуются системы на основе пористого кремния [Bisi, 2000], нанокристаллов кремния [Pavesi, 2000], кремния, легированного эрбием [Кузнецов, 2010], пластически деформированного кремния [Kveder, 2004]. В последнее десятилетие также появилось большое число работ, посвящённых обнаружению относительно интенсивной близкраевой люминесценции из монокристаллического кремния, имплантированного бором. Этот совершенно неожиданный результат первоначально объяснялся пространственной локализацией носителей посредством дислокационных петель, возникающих в процессе имплантации. Однако обнаружение похожего эффекта при введении бора методом диффузии, а также учёт влияния примесей, захваченных на дислокации, поставили под сомнение правомерность такого объяснения. Основываясь на этом, ответ следует искать в другой области, и внимание привлекает, прежде всего, тот факт, что независимо от метода легирования, концентрация бора в структурах с большой интенсивностью излучения была высокой и достигала предела растворимости. Причём было показано, что интенсивность

излучения возрастает с увеличением степени легирования, достигая максимума при концентрации бора $N(B) \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к гашению люминесценции, связанному с образованием кластеров бора, что является неизбежным процессом в рамках различных технологий легирования. Данное ограничение, однако, может быть преодолено в связи с развитием газотранспортных методов легирования. Так, например, кратковременная диффузия бора из газовой фазы, выполненная после предварительного окисления и последующего травления поверхности кремния n-типа в рамках планарной технологии, приводит при определённых условиях к формированию сверхмелких диффузионных профилей бора с концентрацией $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Особенностью формирующихся при этом сверхмелких p-n переходов является то, что область p-типа проводимости представляет собой наноструктурированный слой кремния толщиной 8 нм с характерными размерами структурных элементов около 2 нм. Вместе с этим данная нанотехнология позволяет путем использования процессов самоорганизации наноструктур, встроенных в плоскость слоя, формировать систему фрактальных микрорезонаторов, настроенных на различные длины волн ИК-излучения, что делает возможным усиление его интенсивности. Кроме того, столь высокая концентрация бора приводит к образованию упорядоченной системы тригональных дипольных центров $B^+ - B^-$, которые формируются вследствие реконструкции мелких акцепторов бора, $2B_0 \rightarrow B^+ + B^-$, как центров с отрицательной корреляционной энергией. Возникновение такой упорядоченной системы выражается в появлении корреляционной щели в плотности состояний дырочного газа, а также является основой высокотемпературной сверхпроводимости, наблюдаемой в данных наноструктурах. Наличие наноструктурированного слоя, встроенных самоорганизованных микрорезонаторов, а также упорядоченной системы тригональных дипольных центров бора, способной кроме всего прочего приводить к эффективной релаксации квазиимпульса, делает описанную

выше систему чрезвычайно перспективной с точки зрения реализации эффективных источников излучения на основе кремниевой планарной технологии.

Вышесказанное определяет актуальность темы настоящей работы, которая посвящена исследованию оптического излучения из квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, представляющих собой наноструктурированный слой кремния р-типа проводимости, сильно легированный бором до концентрации $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, на поверхности n-Si (100). Основное внимание в ходе проведения экспериментов уделялось обнаружению и исследованию взаимосвязанности оптических, электрических и температурных характеристик сильнокоррелированной системы дипольных центров бора, а также механизмам формирования люминесценции в различных пространственных областях анализируемой планарной структуры.

Цель работы заключалась в исследовании оптического излучения в видимом, ближнем, среднем и дальнем инфракрасных спектральных диапазонах из квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, сильно легированных бором.

В задачи работы входило изучение следующих вопросов:

1. Исследование и анализ спектров электро- и фотолюминесценции из квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, а также спектров пропускания в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн, определение степени линейной поляризации излучения.
2. Изучение температурной зависимости интенсивности электролюминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне и сопоставление её с температурными зависимостями удельного сопротивления, термо-эдс, скачка теплоёмкости и статической магнитной восприимчивости, полученными на исследуемых структурах.

3. Исследование угловых зависимостей степени линейной поляризации люминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн и их сравнение с данными угловых зависимостей спектров ЭПР анализируемой квантоворазмерной системы.
4. Исследование возможности управления степенью линейной поляризации электролюминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн посредством приложения дополнительного латерального электрического поля в плоскости планарных квантоворазмерных кремниевых р-п переходов.
5. Изучение и анализ спектров электро- и фотолюминесценции, кинетики затухания люминесценции и спектров отражения в ближнем ультрафиолетом и видимом диапазонах длин волн, а также сравнение результатов исследования квантоворазмерных р-п переходов, полученных на поверхности монокристаллического кремния с различной кристаллографической ориентацией.
6. Изучение и анализ спектров электролюминесценции из квантоворазмерных кремниевых р-п переходов в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах длин волн и сравнение полученных результатов с имеющимися данными, зарегистрированными с помощью других методик.

Научная новизна работы.

1. Обнаружено, что квантоворазмерные кремниевые р-п переходы, сильно легированные бором, обладают широким спектром излучения в диапазонах от видимого до дальнего инфракрасного, которое регистрируется в рамках изучения электро- и фотолюминесценции.
2. Обнаружено, что излучение с длиной волны 1126 нм ($T = 77$ К), возникающее вблизи границы наноструктурированного слоя р-типа и кремния n-типа, обладает относительно высокой интенсивностью и высокой степенью линейной поляризации.

3. Обнаружено, что степень линейной поляризации данного излучения демонстрирует угловую зависимость, совпадающую с кристаллографической ориентацией дипольных центров внутри наноструктурированного слоя р-типа проводимости, которая определялась на основании угловых зависимостей спектров ЭПР.
4. Показано, что величина поляризации и интенсивности данного излучения может быть управляема путём приложения латерального электрического поля в плоскости планарной структуры квантоворазмерных р-п переходов, что, по-видимому, связано с электростатическим разупорядочением системы диполей бора.
5. Обнаружено, что температурная зависимость интенсивности линии электролюминесценции на длине волны 1126 нм ($T = 77$ К) демонстрирует максимум вблизи температуры сверхпроводящего перехода наноструктурированного слоя, сильно легированного бором.
6. Обнаружено, что излучение в видимом диапазоне длин волн из квантоворазмерных кремниевых р-п переходов связано с прямыми межзонными переходами в низкоразмерных объектах с характерными размерами 2 нм, что коррелирует с данными сканирующей туннельной микроскопии и теоретическими расчётами.

Достоверность полученных результатов подтверждается сравнительным анализом экспериментальных данных, полученных с помощью различных методик, а также их соответствием с имеющимися на сегодняшний день экспериментальными и теоретическими результатами изучения оптических свойств кремниевых наноструктур, в том числе сильно легированных бором.

Научная и практическая значимость диссертационного исследования определяются возможностью создания эффективных источников излучения для различных диапазонов длин волн на основе кремниевой планарной технологии, обладающих относительно большой интенсивностью и высокой степенью линейной поляризации, которые можно контролировать с

помощью дополнительного латерального электрического поля. Важным является также наличие в изучаемой системе гетероперехода на границе наноструктурированной области р-типа проводимости и n-Si, способного создавать пространственное ограничение для носителей заряда и возникающего излучения. Данное обстоятельство вместе с возможностью реализации различного рода микрорезонаторов делает исследованные квантоворазмерные кремниевые р-п переходы чрезвычайно перспективными для создания кремниевого источника когерентного излучения. Кроме того, научная значимость работы связана с обнаружением и исследованием взаимосвязанности оптических, электрических и температурных характеристик сильнокоррелированной системы дипольных центров бора, а также с изучением особенностей её перехода в единое когерентное состояние.

Защищаемые положения:

1. Планарные квантоворазмерные кремниевые р-п переходы, сильно легированные бором, являются источником оптического излучения в видимом, ближнем, среднем и дальнем инфракрасных диапазонах длин волн, которое проявляется при регистрации спектров электро- и фотолюминесценции.
2. Интенсивное оптическое излучение с максимумом на длине волны 1126 нм (при $T = 77$ К) обладает высокой степенью линейной поляризации, которая проявляет угловую зависимость, согласующуюся с кристаллографической ориентацией дипольных центров бора, составляющих основу сильно легированного бором наноструктурированного слоя кремния р-типа.
3. Дипольные центры бора, составляющие основу квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, сильно легированных бором, играют определяющую роль в формировании их оптического излучения.
4. Латеральное электрическое поле в плоскости планарных квантоворазмерных кремниевых р-п переходов управляет

интенсивностью и степенью линейной поляризации их оптического излучения.

5. Оптическое излучение видимого диапазона со спектральной характеристикой близкой к белому свету возникает из кремниевых р-п переходов с характерными размерами 2 нм вследствие прямых межзонных переходов.
6. Излучение ближнего инфракрасного диапазона усиливается при наличии микрорезонаторов, встроенных в плоскость планарных квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, сильно легированных бором.

Апробация результатов работы. Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: X International Conference on Nanostructured Materials (NANO2010) September 13 – 17 2010, Italy, Roma; 11th International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures, April 4 – 8 2011, Germany, Berlin; VIII Международной конференции и VII Школы ученых и молодых специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе («КРЕМНИЙ 2011»), 05 – 08 июля 2011, Москва; X Российской конференции по физике полупроводников, 19 – 23 сентября 2011, Нижний Новгород; Конференции для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада «Физика и астрономия», 26 – 27 октября 2011, Санкт-Петербург.

Публикации: по результатам исследований, изложенных в диссертации, имеется 5 публикаций в ведущих отечественных и международных журналах. Список публикаций приведен в конце диссертации.

Структура диссертации: Диссертация состоит из Введения, пяти глав и Заключения.

Во **Введении** определяется актуальность темы диссертационной работы, перечислены основные новые результаты, обосновывается их научная и

практическая значимость, представлена структура диссертации и приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященной исследованию оптического излучения из кремния и различных систем на его основе, таких как нанокристаллы кремния, кремний, легированный эрбием, пластически деформированный кремний, пористый кремний. Рассматриваются полученные в этой области результаты, а также пока ещё нерешённые проблемы.

В первом параграфе кратко обсуждается современное положение дел в кремниевой оптоэлектронике [Pavesi, 2003]. Обосновывается важность и необходимость развития оптических систем передачи данных на базе кремниевой планарной технологии, которое сдерживается в настоящее время только отсутствием эффективного кремниевого источника излучения.

Во втором параграфе рассматриваются существующие на данный момент подходы к решению проблемы кремниевого источника излучения. Анализируются системы на основе нанокристаллов кремния в матрице SiO₂, пластически деформированного кремния, кремния, легированного эрбием, каскадных схем. Особое внимание уделяется пористому кремнию [Bisi, 2000]. Рассматриваются его основные оптические свойства, причём упор делается на работы, посвящённые выяснению их связи с внутренней структурой пористого кремния.

В третьем параграфе приводятся результаты исследований оптического излучения из монокристаллического кремния. При этом большое внимание уделяется кремнию, сильно легированному бором и фосфором, изучение которого продолжается уже довольно долгое время. Основным результатом, который был получен, заключается в том, что уже при концентрациях примеси $\geq 10^{18}$ см⁻³ в спектре люминесценции доминирует излучение, связанное с наличием примесной зоны. При этом выделяются два основных канала рекомбинации. Первый представляет собой непосредственно донорно-акцепторную рекомбинацию дырок (электронов) примесной зоны с

носителями, локализованными на дискретных донорных (акцепторных) состояниях фоновой примеси (так называемая LL линия). Второй – это рекомбинация дырок (электронов) примесной зоны со свободными носителями одной из зон (HL линия). В последнем случае возможен также процесс, в котором и начальное и конечное состояния локализованы на примесных уровнях, выродившихся в зону. Соотношение HL и LL линий излучения определяется температурой, мощностью возбуждения и отношением концентраций донорной и акцепторной примесей, а сами линии обладают рядом интересных особенностей. Так, например, наряду с излучением, сопровождающимся испусканием фононов, в спектре наблюдается и бесфононная линия люминесценции. Помимо этого, форма HL линии не зависит от типа легирующей примеси и одинакова для кремния, сильно легированного фосфором, и кремния, сильно легированного бором. Причём спектральное положение обеих линий HL и LL сдвигается в сторону меньших энергий при увеличении степени легирования.

В конце главы формулируется **цель и задачи** диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию объекта исследования, а также методики эксперимента.

В первом параграфе рассматривается технология получения квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, в основе которой лежат процессы локального самоупорядочения, возникающие вследствие анизотропии диффузии собственных атомов решётки, а также примесных атомов при их внедрении в полупроводниковую матрицу. Как известно, генерация избыточных потоков собственных дефектов происходит в результате формирования слоев окисла на поверхности монокристаллического кремния. При этом встречные потоки собственных междоузельных атомов и вакансий имеют выделенное кристаллографическое направление соответственно вдоль осей $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. В результате чего на границе раздела Si-SiO₂ образуется наноструктурированный слой, состоящий

из микродефектов в форме пирамид, причём их распределение, по-видимому, представляет собой модификацию фрактала типа салфетки Серпинского со встроенными продольными сверхузкими кремниевыми квантовыми ямами. После предварительного окисления, а также процессов фотолитографии и травления в рамках кремниевой планарной технологии имеется возможность реализовать режим ускоренной диффузии легирующей примеси из газовой фазы, стимулируя обменное взаимодействие примесного атома с собственным междоузельным атомом или вакансией с помощью дополнительной подпитки кислородом. Особый интерес представляет реализация режима резкого торможения примесной диффузии в случае полной аннигиляции собственных дефектов. Именно в режиме паритета kick-out и вакансионного механизмов образуются сверхмелкие диффузионные профили бора, являющиеся основой квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, исследуемых в настоящей работе.

Второй параграф посвящён описанию структуры таких сверхмелких сильно легированных диффузионных профилей бора, для выяснения которой использовались данные большого числа методик, в том числе циклотронного резонанса, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), локальной туннельной спектроскопии. Идентификация самоупорядоченной сверхузкой кремниевой квантовой ямы (СККЯ), локализованной между сильно легированными δ -барьерами внутри сверхмелкого диффузионного профиля, осуществлялась по данным угловых зависимостей циклотронного резонанса электронов и дырок при вращении магнитного поля в плоскости (110), перпендикулярной плоскости диффузионного профиля на поверхности Si (100). Данная СККЯ, как было показано, содержит двумерный дырочный газ, характеризующийся большими временами свободного пробега для тяжёлых и лёгких дырок. Этот результат является достаточно неожиданным, принимая во внимание высокий уровень легирования бором δ -барьеров, между которыми сформирована квантовая яма. Однако по данным температурных зависимостей проводимости и коэффициента Зеебека, а также локальным

туннельным вольтамперным характеристикам (ВАХ) было обнаружено, что зарядовые корреляции, начинающие доминировать при наличии столь большой концентрации бора, приводят к образованию корреляционной щели в плотности состояний дырочного газа. В рамках предложенной модели основную роль в формировании данной корреляционной щели играет реконструкция мелких акцепторов бора как центров с отрицательной корреляционной энергией, приводящая к образованию примесных диполей C_{3v} -симметрии: $2V_0 \rightarrow V^+ + V^-$.

Дальнейшее подтверждение данная модель получила при изучении угловых зависимостей спектров ЭПР, которые позволили напрямую идентифицировать наличие тригональных дипольных центров бора V^+-V^- , ориентированных вдоль кристаллографических осей $\langle 111 \rangle$. Величина корреляционной щели, оказавшейся равной 0.044 эВ, определялась на основании измерений туннельных ВАХ, а также по данным локальной туннельной спектроскопии.

В третьем параграфе описываются характеристики экспериментальных структур с квантоворазмерными кремниевыми p-n переходами, а также экспериментальные методики, использованные в работе.

В третьей главе представлены результаты исследования оптического излучения в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, сильно легированных бором.

В первом параграфе рассматриваются спектры электро- и фотолюминесценции, в которых доминирует линия излучения с максимумом на длине волны 1126 нм ($T = 77\text{K}$). Далее анализируется зависимость её интенсивности от величины прямого тока, на основании которой делается вывод о возникновении данного излучения именно в сильно легированной области, а также обращается внимание на высокие значения излучаемой мощности. Так, например, при комнатной температуре и прямом токе 50 мА данная величина, приходящаяся только на спектральный диапазон

анализируемой линии, достигает значения 0.03 мВт, что является достаточно высоким показателем, учитывая малую площадь излучающей поверхности (0.235 мм²). Следует отметить, что по причине наличия у изучаемых квантоворазмерных кремниевых p-n переходов оптического излучения во многих спектральных областях, расчёт величины внешней квантовой эффективности для линии, рассматриваемой в данной главе, не представляется возможным, поскольку не известно, какая часть из протекающего через структуру прямого тока участвует в её возникновении.

Во втором параграфе анализируется форма спектральной кривой данной линии излучения, а также её фонного повторения, на основании чего делается предположение о донорно-акцепторном механизме рекомбинации, отвечающем за возникновение рассматриваемой люминесценции и протекающем на границе сильнолегированного наноструктурированного слоя p-типа проводимости и кремния n-типа. При этом в качестве начальных состояний выступают, по-видимому, состояния мелких доноров фосфора, а в качестве конечных – состояния, связанные с системой диполей бора.

В третьем параграфе последнее находит подтверждение при исследовании зависимости интенсивности электролюминесценции от температуры, которая демонстрирует максимум в районе 150 К, что согласуется со значением критической температуры сверхпроводящего перехода в квантоворазмерной сильно легированной бором p-области, определённым с помощью исследований температурных и полевых зависимостей удельного сопротивления, термо-эдс, теплоемкости и магнитной восприимчивости. Данный переход, учитывая очень высокую концентрацию диполей бора $\sim 2.5 \cdot 10^{21}$ см⁻³, по всей видимости, определяется не достижением критических условий конденсации, а связан с нарушениями самокомпенсации дипольных центров бора вследствие изменений низкосимметричных искажений решётки, что и нашло отражение в температурной зависимости интенсивности электролюминесценции.

В четвёртом параграфе представлены дальнейшие подтверждения участия примесных диполей в формировании линии излучения в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн. Было обнаружено, что данное излучение обладает высокой степенью линейной поляризации (более 30%), наличие которой, по-видимому, является непосредственным следствием упорядочения системы тригональных дипольных центров $V^+ - V^-$. Причём C_{3v} -симметрия, имеющаяся у таких центров, обнаруженная по угловым зависимостям спектров ЭПР, проявляется и в аналогичных зависимостях степени линейной поляризации электролюминесценции. При этом данная линейная поляризация может быть подавлена путём приложения латерального электрического поля в плоскости структуры, приводящего к разупорядочению системы диполей бора.

В пятом параграфе формулируется модель возникновения излучения в ближней инфракрасной области спектра, учитывающая все наблюдаемые экспериментальные факты. Модель построена в рамках двухэлектронных (дырочных) адиабатических потенциалов и основана на донорно-акцепторной рекомбинации, протекающей через состояния, связанные с упорядоченной системой тригональных дипольных центров бора в сильнолегированном наноструктурированном слое p-типа и ионов фосфора в n-Si.

Четвёртая глава описывает исследование оптического излучения из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов в видимом диапазоне длин волн.

В первом параграфе анализируются спектры отражения в ближней ультрафиолетовой области от сильнолегированных диффузионных профилей бора, являющихся основой данных переходов. Для всех исследованных образцов характерно снижение значений коэффициента отражения по сравнению с несильнолегированным монокристаллическим кремнием, а также размытие пиков на длинах волн 354 нм и 275 нм, обусловленных

переходами между долинами Γ , L и X зоны Бриллюэна, первый из которых связан с прямыми переходами $\Gamma'_{25}-\Gamma_{15}$; L'_3-L_1 ; $\Gamma'_{25}-\Gamma_2$, а второй – X_4-X_1 и $\Sigma_4-\Sigma_1$. Подобное поведение спектров отражения свидетельствует о перестройке энергетического спектра наноструктурированного слоя кремния, связанного, по всей видимости, с образованием системы квантоворазмерных объектов. Ближайшей аналогией подобной системы является, по-видимому, пористый кремний, в качестве модели которого в настоящее время используется совокупность квантовых точек или сеть квантовых проволок. Анализу данной модели посвящено в литературе достаточно большое число работ.

Основные результаты этих работ, представленные во втором параграфе, сводятся к прямой связи положения максимума люминесценции пористого кремния и размеров квантоворазмерных элементов, его образующих. Причём, чем меньше данные размеры, тем в более коротковолновую область сдвигается максимум. Кроме того, в формировании зонной структуры квантоворазмерных элементов существенную роль играет их кристаллографическая ориентация. При этом возникновение прямой энергетической зоны, приводящей к существенному увеличению эффективности люминесценции, возможно только для структур с ориентацией вдоль осей $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и им эквивалентных.

В третьем параграфе анализируются спектры электро- и фотолюминесценции, зарегистрированные в видимом диапазоне длин волн, в которых доминирует широкая энергетическая полоса, дающая свечение по своему спектральному составу близкое к белому свету. Спектральное положение данной полосы люминесценции, малое время её затухания, а также сравнение результатов, полученных при исследовании структур, созданных на поверхности монокристаллического кремния с различной кристаллографической ориентацией, позволили утверждать, что излучение из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов в видимой области спектра возникает вследствие прямых межзонных переходов в структурных элементах с характерными размерами около 2 нм. Данное заключение

подтверждается, кроме того, данными сканирующей туннельной микроскопии, позволившей непосредственно определить размеры структурных элементов квантоворазмерных кремниевых p-n переходов.

Пятая глава посвящена изучению спектров электролюминесценции в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах длин волн, а также исследованию характеристик микрорезонаторов, встроенных в плоскость квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, и перспективной возможности их использования для создания кремниевых источников когерентного излучения.

В первом параграфе приводятся спектры электролюминесценции из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, зарегистрированные при комнатной температуре в спектральном интервале от 3 мкм до 25 мкм. Излучение в данном диапазоне характеризуется высокой интенсивностью и многообразием спектральных особенностей. Сравнение полученных результатов с имеющимися данными, найденными с помощью других методик, позволило предположить, что данное излучение связано с внутризонными переходами в наноструктурированном слое, а также с распадом зарядовых корреляций в системе диполей бора.

Во втором параграфе анализируются фрактальные микрорезонаторы, образующиеся в результате процессов самоорганизации микродефектов в процессе получения квантоворазмерных кремниевых p-n переходов. Эти микрорезонаторы непосредственно обнаруживаются по данным сканирующей туннельной микроскопии, а также проявляют себя в спектрах пропускания в ближнем и среднем инфракрасных диапазонах длин волн.

В третьем параграфе анализируется перспективность использования кремниевых квантовых ям, встроенных в систему оптических и микроволновых микрорезонаторов, для создания кремниевого источника когерентного излучения. Для реализации этой задачи предлагается

использовать бозе-эйнштейновскую конденсацию экситонных поляритонов в такой системе.

В Заключении приводятся основные результаты работы.

Глава 1. Оптическое излучение из кремния и структур на его основе

1.1 Роль кремния в современной микроэлектронике

В середине 60-х годов Гордон Мур, основатель компании Intel, проанализировав микросхемы появившиеся на рынке с 1961 по 1965 год, заметил, что число транзисторов в них ежегодно удваивается. Не найдя объективных причин, которые могли бы остановить этот экспоненциальный рост, Мур высказал предположение, что так будет продолжаться и дальше и в 1975 году количество компонентов в интегральных схемах с минимальной стоимостью за компонент превысит 65000 [Moore, 1965]. В семидесятых это наблюдение было названо «законом Мура» с небольшой поправкой на то, что число компонентов должно удваиваться не каждые двенадцать, а каждые двадцать четыре месяца, и с этих пор на протяжении более 40 лет микроэлектронная промышленность следует этому закону (рис.1).

Такое стремительное развитие микроэлектроники и успехи, достигнутые в данной области к настоящему времени, связаны со многими факторами, главными среди которых являются следующие:

- наличие одного материала, кремния, который широко доступен, может быть очищен до небывалого уровня, прост в производстве и обладает очень хорошими тепловыми и механическими свойствами, обеспечивающими достаточно лёгкое изготовление устройств на его основе,
- наличие природного оксида, SiO_2 , который эффективно пассивирует поверхность монокристаллического кремния, является прекрасным диэлектриком, хорошим барьером для диффузии и имеет очень высокую селективность травления,
- наличие одной доминирующей технологией производства, КМОП, на долю которой приходится более 95% от всего рынка полупроводниковых микросхем,

- возможность интеграции все большего и большего количества устройств на всё больших и больших пластинах путём уменьшения размера одного транзистора,
- существование общепринятой дорожной карты, которая диктует развитие технологии для процессов, архитектуры, оборудования,
- наличие крупных компаний, которые определяют стандарты и тенденции (почти 90% рынка разделяют десять компаний) [Pavesi, 2003].

Современные интегральные схемы изготавливаются по 32 нм технологическому процессу и содержат более миллиарда логических элементов. Однако рост производительности, наблюдавшийся на протяжении десятков лет благодаря экспоненциальному увеличению числа транзисторов в микрочипе, столкнулся в XXI веке с принципиальными физическими ограничениями. Главным из них является ограничение скорости работы микроэлектронных устройств из-за задержек в их соединениях [Pavesi, 2003]. Компоненты современных компьютеров, а также отдельные составные части чипов соединяются друг с другом при помощи медных кабелей и проводников, которые уже на современных рабочих частотах процессоров не способны обеспечить необходимую скорость обмена информацией между компонентами чипа и отдельными платами. Кроме того, сеть металлических соединений становится всё сложнее и сложнее. К настоящему времени их суммарная длина на единицу площади составляет около 20 км см^{-2} для чипа площадью 800 мм^2 . Причём проблема связана не только с длиной, но и со сложностью их архитектуры. Все эти факторы приводят к появлению существенных задержек в распространении сигнала, а также к возникновению различного рода помех. При этом ситуация всё более усугубляется с уменьшением размера и увеличением плотности металлических линий.

Наиболее оптимальное решение данных проблем представляется в замене медных соединений на оптические волноводы. К настоящему

моменту созданы практически все компоненты кремниевой оптоэлектроники: разнообразные оптические волокна, модуляторы с частотами работы до 18 Гбит/с, приёмники для различных диапазонов длин волн. Проблема заключается лишь в отсутствии эффективного источника излучения. Использование для этой цели таких материалов, как GaAs или InP, является неприемлемым вследствие дороговизны, сложности технологии и невозможности интеграции в существующие кремниевые чипы, что является чрезвычайно важным. Именно по этой причине создание источника излучения на основе стандартной кремниевой технологии является первостепенной задачей, решение которой придаст огромный толчок прогрессу всей микроэлектронной области промышленности.

Однако сложность получения такого источника заключается в том, что кремний непрямозонный полупроводник. Вследствие этого при переходе электрона из энергетического минимума зоны проводимости в максимум валентной зоны излучаемый фотон не может обеспечить выполнение закона сохранения квазиимпульса, так как его волновой вектор оказывается на три порядка меньше необходимого. Наиболее вероятный способ совершить непрямой излучательный переход, не нарушая закон сохранения квазиимпульса, заключается в дополнительном поглощении или излучении фонона. Однако электрон-фононное взаимодействие в полупроводниках является достаточно слабым, в результате чего время излучательной рекомбинации оказывается чрезвычайно большим. Расчёты, выполненные на основе теории ван Русбрека-Шокли, дают для него значения от нескольких секунд для собственного кремния (концентрация основных носителей $n_i = 10^{14} \text{ см}^{-3}$) до нескольких миллисекунд для $n_i = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [Панков, 1973]. В то же время типичные времена безызлучательной рекомбинации имеют порядок наносекунд. Способность материала испускать свет обычно характеризуется параметром, называемым квантовой эффективностью. Внутренняя квантовая эффективность η_{int} определяется как отношение вероятности того, что избыточная электрон-дырочная пара рекомбинирует излучательно, к

суммарной вероятности излучательной и безызлучательной рекомбинаций. Для кремния, следовательно, $\eta_{int} \sim 10^{-6} \dots 10^{-9}$. Однако из-за полного внутреннего отражения и перепоглощения лишь только несколько процентов возникающего излучения покидает кристалл и может быть зарегистрировано. В результате внешняя квантовая эффективность η_{ext} кремния оказывается равной $10^{-7} \dots 10^{-10}$. Именно вследствие столь низкой эффективности кремний традиционно считался абсолютно непригодным для получения оптического излучения.

Множество путей было исследовано для преодоления данного ограничения. В основе большинства из них лежит идея пространственной локализации носителей с целью уменьшения вероятности их захвата центрами безызлучательной рекомбинации. В рамках этого основными являются три подхода: ограничение размеров путём использования нанокристаллов, введение дополнительных примесей и использование пластической деформации. Рассмотрим данные подходы немного подробнее.

1.2 Подходы к решению проблемы создания эффективного кремниевого источника излучения

1.2.1 Использование дислокационной и внутрицентральной люминесценции

Одними из наиболее перспективных кремниевых светоизлучающих структур считаются структуры, основанные на дислокационной электролюминесценции и электролюминесценции, индуцированной внутрицентровыми оптическими переходами редкоземельных ионов, внедрённых в кремниевую решётку.

В большинстве полупроводников дислокации гасят рекомбинационное излучение, оказывая тем самым нежелательное воздействие на их оптические свойства. Однако в элементарных полупроводниках германии и кремнии

реализуется противоположная ситуация – собственное излучение в них также гасится при введении дислокаций, но при этом одновременно возникают новые линии дислокационной люминесценции, так называемые D1, D2, D3 и D4 [Drozdov, 1976], расположенные в спектральном диапазоне от 1.2 мкм до 1.5 мкм (см. рис.2). Данные линии отличаются относительно высокой интенсивностью и температурной стабильностью. Природа излучения D1, D2, D3 и D4 довольно сложна, что связано со специфичностью самих дислокаций, являющихся коллективной системой со многими уровнями. Причём их концентрация и распределение зависят от типа дислокаций, их морфологии и, наконец, от примесей, которые неизбежно собираются вблизи них в реальных кристаллах. Кроме того, дислокации являются «природными» низкоразмерными объектами, способными создавать пространственное ограничение для носителей заряда. По этим причинам исследование дефектно-дислокационной люминесценции в кремнии (особенно линии D1 отвечающей длине волны 1.5 мкм) ведётся в последнее время весьма интенсивно. К настоящему моменту на данной длине волны удалось достичь внешней квантовой эффективности $\sim 0.1\%$ при комнатной температуре [Kveder, 1995, 2004]. При этом использовались достаточно стандартные p-n-переходы без оптимизации вывода излучения из структуры. Текстурирование поверхности позволило бы увеличить данное значение в несколько раз.

Другое перспективное направление в создании кремниевых светоизлучающих устройств – использование примесей-активаторов люминесценции [Polman, 1997; Kenyon, 2005]. Здесь пока предпочтение отдается ионам редкоземельных элементов (Er, Eu, Yb, Tb). Причём используют введение редких земель как в структуры с кремниевыми нанокристаллами [Лазарчук, 2005], так и в эпитаксиальные структуры [Przybylinska, 1996; Carey, 1999; Кузнецов, 2010]. В последнем случае при сильной накачке возникает интенсивная фотолюминесценция и даже инверсия населенности состояний ионов [Степихова, 2005]. Учитывая, что в таких структурах также возможна электролюминесценция, открывается

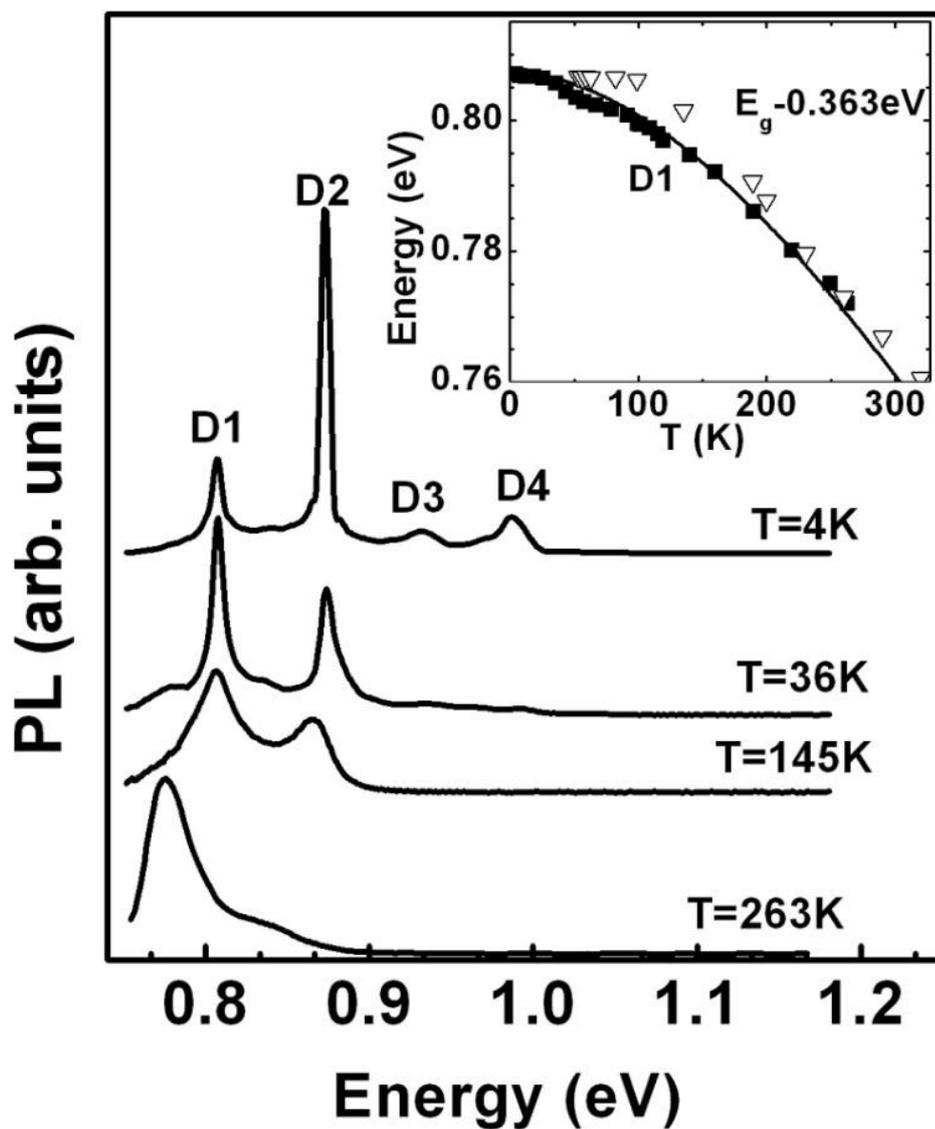


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции кремния p-типа, деформированного при температуре 750°C с последующей пассивацией водородом. На вставке: температурное изменение энергетической позиции линии D1 (открытые кружки: ЭЛ, закрытые: ФЛ). Сплошная линия демонстрирует рассчитанную зависимость $E_g(T) - 0.363 \text{ eV}$, где $E_g(T)$ – ширина запрещённой зоны кремния. [Kveder, 2004]

перспектива создания совместимого с кремниевой технологией лазера на 1.5 мкм. Правда, пока все результаты получены только при оптической накачке и низкой температуре ~ 10 К.

Проблему температурного гашения люминесценции редких земель удается решить, используя в качестве матрицы тонкие (до 1 мкм) слои оксида кремния [Kenyon, 2005]. В таких структурах, легированных Tb, удалось достичь электролюминесценции в зеленой области спектра с квантовой эффективностью 15%. Возбуждение редкоземельных ионов при этом происходит при ударной ионизации горячими электронами, инжектированными из кремниевой подложки, а вывод свечения происходит через прозрачный проводящий электрод из оксида индия-олова.

1.2.2 Использование низкоразмерных эффектов

Другой интересный подход к решению проблемы кремниевого источника излучения основан на использовании нанокристаллов кремния (Si-nc), находящихся в какой-либо диэлектрической матрице, чаще всего в SiO_2 [Pavesi, 2005]. В Si-nc, благодаря пространственному ограничению, увеличивается вероятность излучательной рекомбинации, а длина волны излучения смещается в видимый диапазон. Причём её конкретное спектральное положение может быть управляемо путём изменения размеров нанокристаллов. Кроме того, вследствие уменьшения разности показателей преломления активной среды и воздуха повышается эффективность вывода излучения.

Существует большое число методов получения нанокристаллов кремния, большинство из которых основано на создании перенасыщенного кремнием оксида путём осаждения, напыления, ионной имплантации и последующего термического отжига, который приводит к частичному разделению фаз Si и SiO_2 . Время отжига, температура, при которой он проводится, начальная концентрация атомов кремния определяют конечный размер образующихся

кластеров и его разброс. Кроме того, нанокристаллы кремния могут быть получены при высокочастотном разложении силана, широко используемом методе для выращивания слоев микрокристаллического и аморфного кремния, и осаждении их на охлаждаемые жидким азотом стенки кварцевого реактора [Mangolini, 2005]. В дальнейшем они могут быть диспергированы в растворителях и перенесены на другие подложки. Полученные таким образом образцы обладают достаточно интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра, положение максимума которой сдвигается в коротковолновую область спектра при уменьшении размеров нанокристаллов (в соответствии с квантово-размерным эффектом). Происхождение люминесценции в Si-nc к настоящему времени остаётся пока ещё не до конца ясным. Существует две основные точки зрения на этот вопрос. Первая поддерживает механизм, связанный с рекомбинацией экситонов, ограниченных в объёме нанокристалла [Heitmann, 2004; Каганович, 2003]. Вторая главную роль отдаёт дефектам, считая, что люминесценция рождается в результате излучательной рекомбинации носителей, захваченных на дефектные центры, которые расположены на границе Si-SiO₂ или даже непосредственно в оксиде [Khriachtchev, 1999, 2004]. Одним из кандидатов для таких центров являются двойные связи Si=O [Chabal, 2002]. Однако наиболее вероятный механизм люминесценции Si-nc, скорее всего, объединяет описанные выше два пути рекомбинации. Это следует из того, что пассивация и окисление нанокристаллов, как было обнаружено в работе [Biteen, 2004], приводят к изменению интенсивности и формы линии люминесценции.

Имеются также сообщения о наблюдении в системе нанокристаллов кремния усиления спонтанного излучения [Dal Negro, 2003a; Dal Negro, 2003b; Dal Negro, 2004]. На рис.3 представлены две методики, использованные для этого. В одной из них (верхние картинки на рис.3) производилось измерение усиленного спонтанного излучения (УСИ), регистрируемого с края волновода, содержащего нанокристаллы кремния,

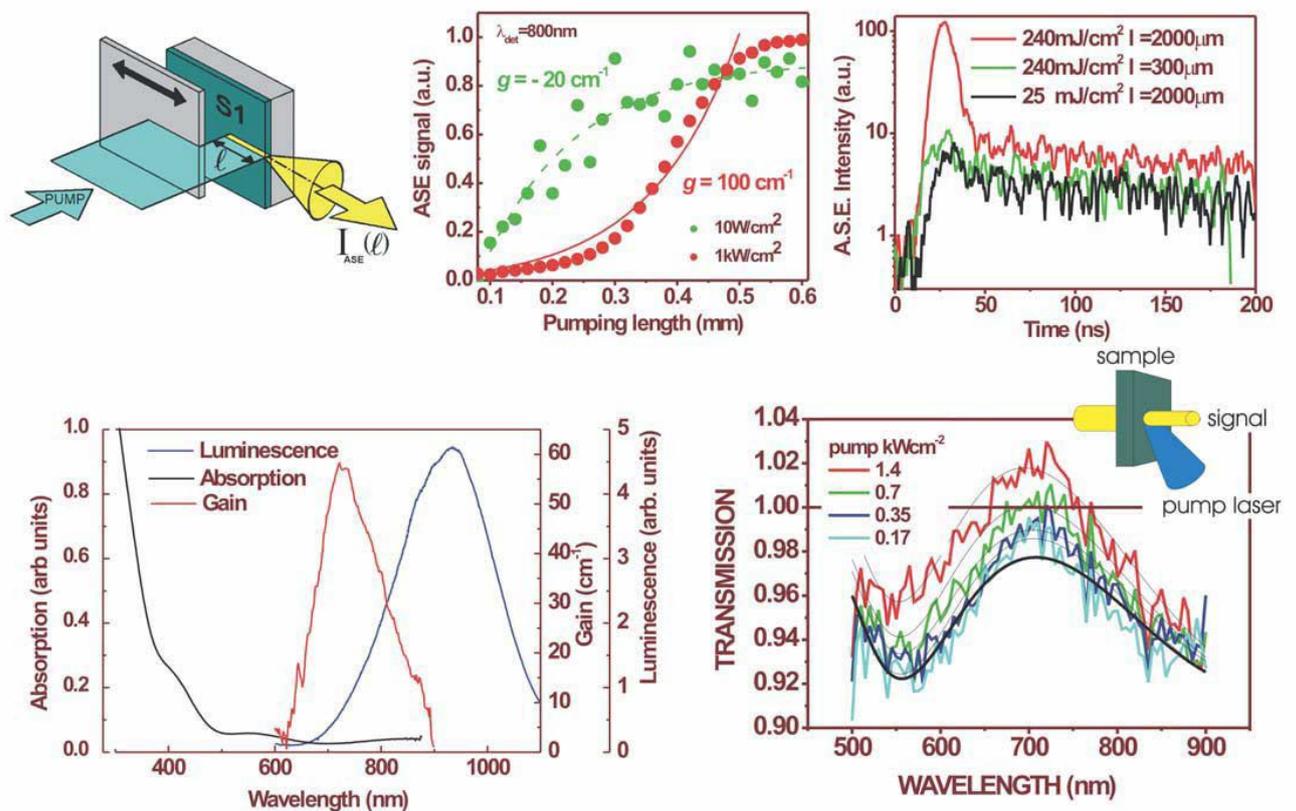


Рис. 3. Сводка экспериментальных доказательств оптического усиления в нанокристаллах кремния. (Вверху слева) геометрия, используемая для измерения оптического усиления (ОУ); (вверху в центре) ОУ в зависимости от длины l , на которой происходит возбуждение, для двух мощностей накачки; (вверху справа) кинетика ОУ при различных условиях возбуждения, указанных на вставке; (внизу слева) спектры люминесценции, поглощения и оптического усиления при комнатной температуре для волновода с Si-nc; (внизу справа) спектры пропускания для различных мощностей накачки (на вставке показана геометрия эксперимента). [Dal Negro, 2003a; Dal Negro, 2003b; Dal Negro, 2004]

при изменении длины области возбуждения [Dal Negro, 2003a; Dal Negro, 2003b; Dal Negro, 2004]. Полученные зависимости показывают, что интенсивность УСИ растёт сублинейно до тех пор, пока мощность возбуждения не превысит порог, а после этого рост становится экспоненциальным. В дополнение к этому измерения кинетики сигнала УСИ демонстрируют две области: быстрый спад за времена порядка нескольких наносекунд и медленное затухание в течение микросекунд (правая верхняя картинка на рис.3). Причём быстрый спад появляется только при превышении мощностью возбуждения некоторого порога, что может свидетельствовать о наличии стимулированного излучения. Наличие усиления в среде кремниевых нанокристаллов наблюдалось также в экспериментах с накачивающим и пробным пучками, результат и геометрия которого показаны на правой нижней картинке рис.3 [Dal Negro, 2004]. На левой нижней картинке приведены спектры поглощения, люминесценции и усиления для образцов с Si-nc с размерами 4 нм, из которых видно, что усиление максимально в коротковолновой области полосы люминесценции [Dal Negro, 2003a]. Однако, не смотря на всё это, осуществление необходимого для практического использования электролюминесцентного режима свечения кремниевых нанокристаллов остаётся трудно осуществимым, а эффективность их фотолюминесценции всё ещё достаточно низка. В рамках этого особое положение среди кремниевых низкоразмерных структур занимает пористый кремний, так как для него имеется возможность возбуждения люминесценции электрическим током.

1.2.3 Пористый кремний

Пористый кремний (ПК) получается при анодировании подложек из кристаллического кремния в растворах плавиковой кислоты и последующем химическом травлении в концентрированной HF. Внимание данный материал привлек к себе в начале 1990 годов благодаря обнаружению достаточно

интенсивной люминесценции в видимом диапазоне длин волн [Canham, 1990, 1992]. Исследованию различных свойств ПК посвящено достаточно большое число работ [Bisi, 2000], однако мы остановимся лишь на рассмотрении его основных оптических свойств и их связи с внутренней структурой пористого кремния.

Для начала обратимся к спектрам рамановского комбинационного рассеяния [Бреслер, 1993]. Рамановское рассеяние может дать ценную информацию о микроструктуре ПК, в частности ответить на вопрос, представляет ли собой ПК структуру, сформированную из системы квантовых нитей с диаметрами, распределенными около некоторого характерного значения, или он является фрактальной системой с хаотическим набором микроэлементов.

Как известно, спектр рамановского рассеяния первого порядка в кристаллическом кремнии состоит из одной линии (см. рис.4), имеющей лоренцову форму и расположенной на частоте оптического фонона, отвечающего точке Γ зоны Бриллюэна ($\omega_0 = 520 \text{ см}^{-1}$). Такое положение линии определяется практически нулевым значением волнового вектора фотона. Напротив, в аморфном кремнии рамановский спектр представляет собой широкую полосу с максимумом, смещенным от частоты ω_0 в сторону более низких частот. Хорошо известно, что форма линии рамановского спектра в аморфном материале отражает плотность состояний фононов.

В полупроводниковых нитях, поперечный размер которых сравним с постоянной кристаллической решетки, поперечный импульс фононов квантуется, и характерное значение фононной частоты сдвигается из точки Γ в точку $q = \pi/L$ в пространстве импульсов. Для поперечного размера квантовой нити, равного 2 нм, этот сдвиг в кремнии достигнет 5 см. В случае, если продольный импульс фонона сохраняется, мы вновь получаем лоренцову форму линии рамановского рассеяния, но линия оказывается сдвинутой относительно частоты ω_0 . Измеряя величину этого сдвига, можно определить характерный размер квантовой структуры. Этот спектр показан

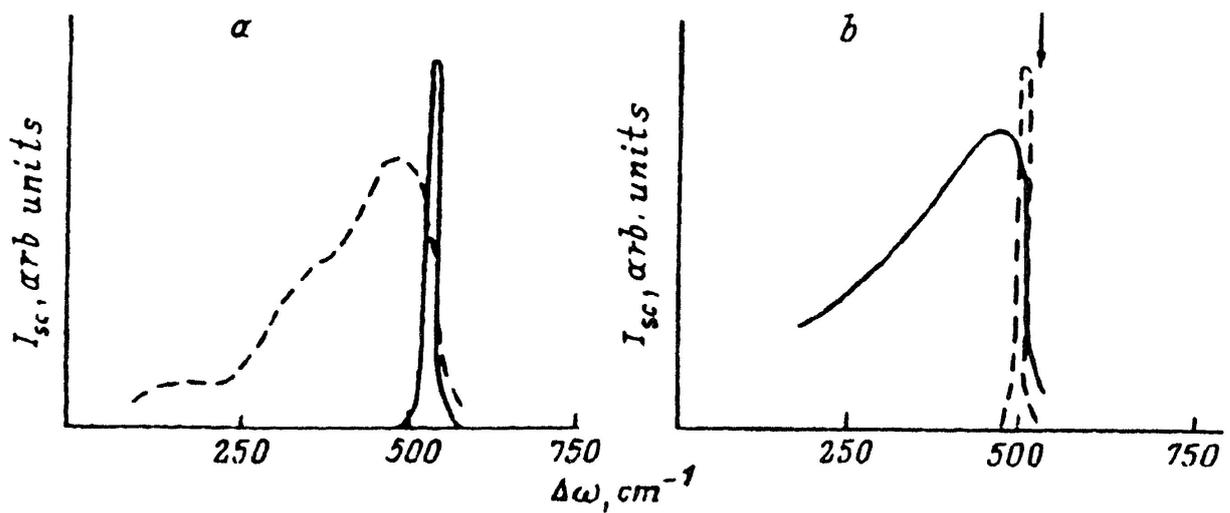


Рис. 4. Схематический вид спектров рамановского рассеяния образцов кремния: *a* – спектры объемного монокристаллического (сплошная линия) и аморфного (штриховая) кремния; *b* – спектры квантовой нити из кремния в случае сохранения (штриховая линия) и не сохранения (сплошная линия) продольного импульса. Стрелкой указано положение линии рамановского рассеяния в объемном кристаллическом кремнии. I_{sc} – интенсивность рассеянного излучения. [Бреслер, 1993]

пунктирной линией на рис.4. Подчеркнем, что тот же самый результат получился бы и для случая трехмерного ограничения фононной системы, т. е. для случая квантовых точек, хотя, конечно, характерный размер, определяющий величину рамановского сдвига, был бы другим [Бреслер, 1993].

Следует рассмотреть еще один случай: рамановское рассеяние без сохранения продольной компоненты импульса фонона [Бреслер, 1993]. В этом случае мы снова (как и для аморфного кремния) получаем рамановский спектр, пропорциональный плотности фононных состояний, хотя эта плотность состояний, разумеется, отличается от случая аморфного материала. В частности, для квантовых нитей при квадратичном законе дисперсии оптических фононов наблюдается пропорциональность обратному квадратному корню из частоты сдвига (сплошная кривая на рис.4), что соответствует корневой расходимости плотности состояний фононов. Рамановский сдвиг, как и раньше, определяется поперечным размером квантовой нити.

Наконец, для фрактальной системы получится рамановский спектр, также пропорциональный плотности состояний, но отсутствие в структуре среднего характерного размера сделает спектр рассеяния похожим на тот, что наблюдается в аморфном кремнии.

Все три описываемых типа спектров (лоренциан, спектр с корневой особенностью плотности состояний, спектр, характерный для аморфного материала) были обнаружены при исследовании пористого кремния (рис.5), что говорит о его сложной структуре, по-видимому, представляющей собой совокупность тонких нитей различного размера [Решина, 1993; Bisi, 2000].

Наиболее широко исследовалась фотолюминесценция ПК. Изменяя диаметр квантовых нитей, можно получить излучение в видимой области спектра от красного до зеленого [Namavar, 1992] и даже голубого [Lee, 1993] (рис.6).

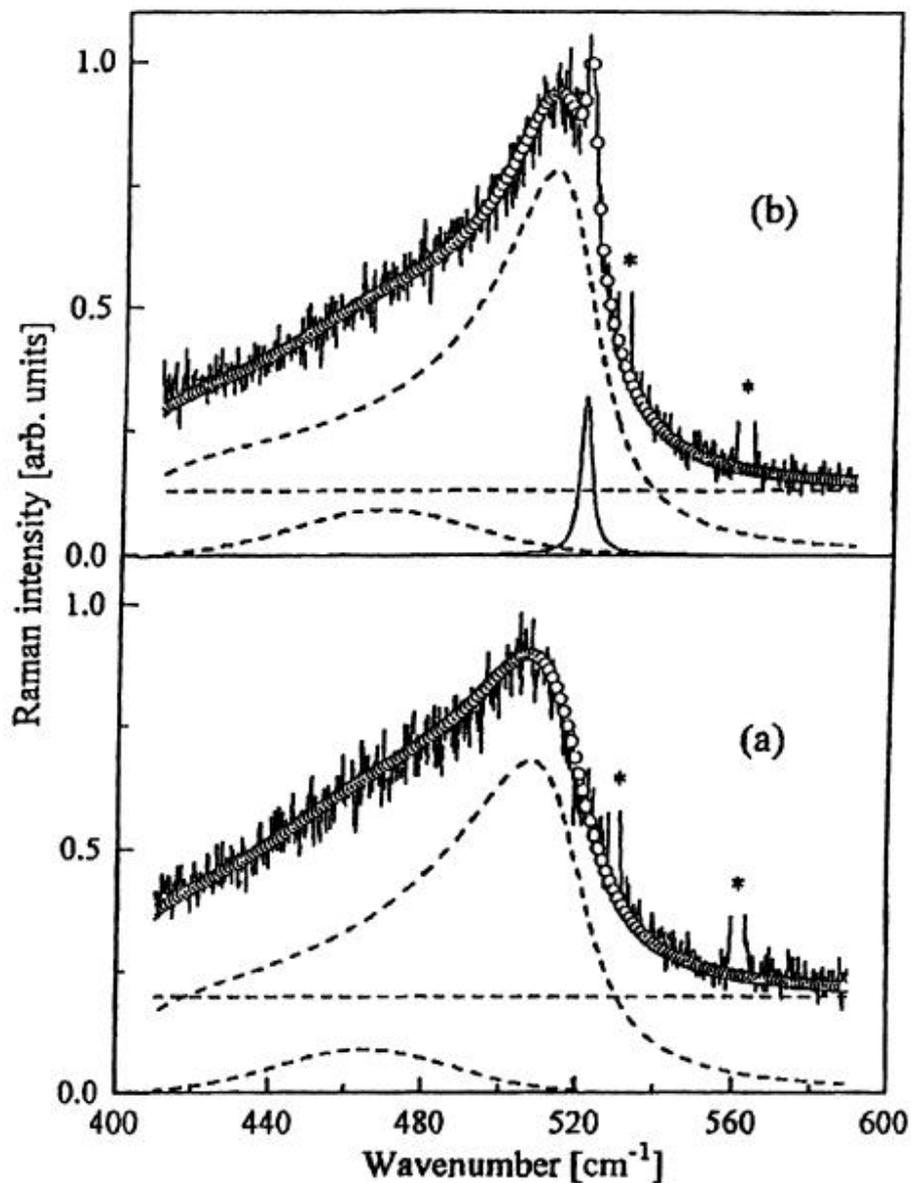


Рис. 5. Спектры рамановского рассеяния образцов пористого кремния толщиной 15 мкм и пористостью 74%. (а) Спектр измерен вблизи границы воздуха и ПК. (б) Спектр измерен вблизи границы ПК и монокристаллического кремния. Сплошные линии представляют экспериментальные данные, открытые кружки – теоретический расчёт, учитывающий вклады от нанокристаллического, аморфного и монокристаллического кремния (показаны пунктирными линиями). [Bisi, 2000]

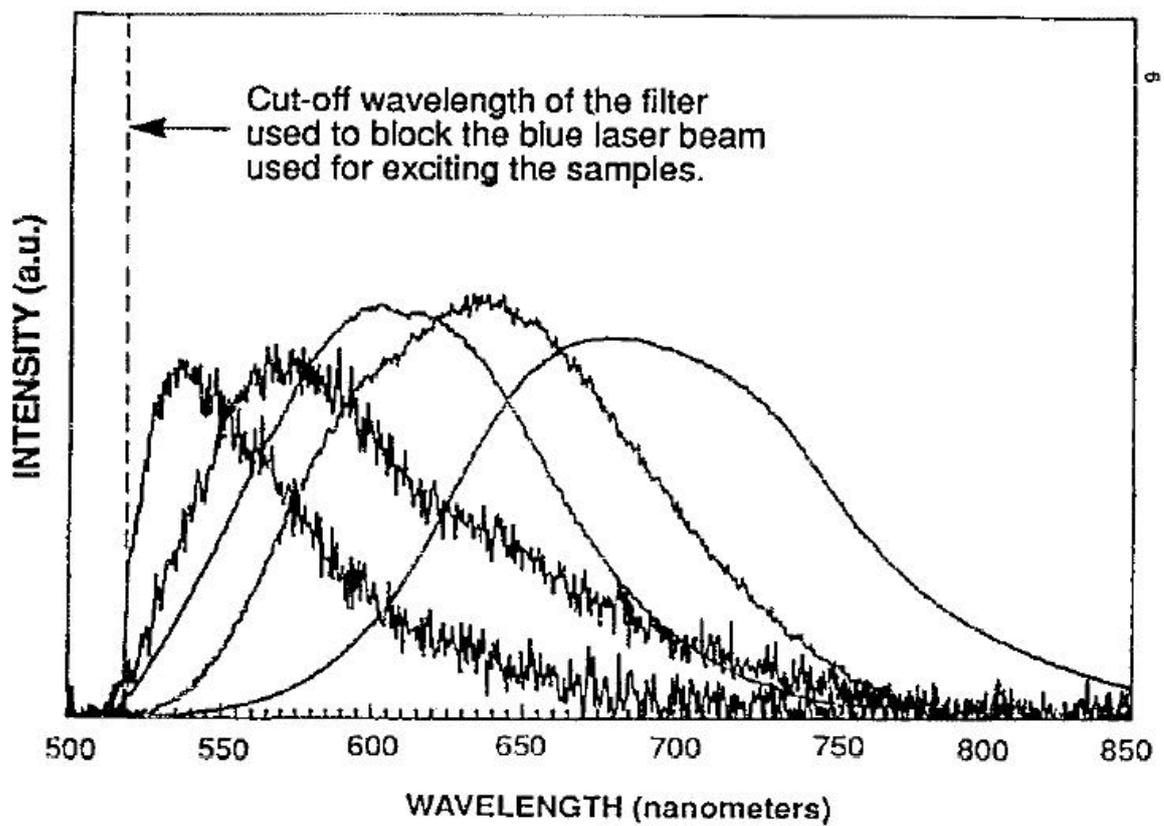


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции для нескольких образцов ПК с различной пористостью при возбуждении линией 488 нм. [Namavar, 1992]

За всё время изучения пористого кремния было предложено большое число моделей, описывающих его люминесцентные свойства. Однако к настоящему времени общепринятой считается модель, описывающая механизм возникновения люминесценции с позиции квантоворазмерных эффектов. В пользу неё свидетельствуют следующие факты [Canham, 1990; Chuang, 1989; Cullis, 1991]:

1) люминесценция наблюдалась во всех типах структур, кроме структур с максимальным диаметром пор [Canham, 1990];

2) люминесценция не связана с группами полисиланов на поверхности квантовых нитей, потому что ширина линии люминесценции значительно меньше, чем для люминесценции полисиланов;

3) интенсивность фотолюминесценции не зависит от площади поверхности нитей, т. е. площади внутренней поверхности образцов ПК, и, следовательно, не связана с природой поверхностного покрытия нитей;

4) люминесценция такого же характера наблюдалась для образцов, состоявших из нанокристаллов кремния с размерами порядка нанометров.

Для более детального выяснения механизма рекомбинации в работе [Gardelis, 1991] исследовалась зависимость интенсивности люминесценции от мощности возбуждения, которая продемонстрировала линейный характер вместо квадратичного закона, который должен наблюдаться для свободных электронов и дырок (рис.7). Вместе с этим наблюдалась также экспоненциальная зависимость интенсивности люминесценции от температуры, которая указывает на существование энергии активации, близкой к энергии связи одномерного экситона (оценка такой энергии даёт величину 50 – 60 мэВ). Оба этих факта были интерпретированы как свидетельство экситонного механизма рекомбинации в ПК [Gardelis, 1991].

Исследования кинетики затухания люминесценции пористого кремния показали существование целого спектра времен жизни от нескольких наносекунд до 20 мс [Bisi, 2000]. Причём имеется зависимость данного времени от длины волны, на которой оно измеряется [Bisi, 2000]. Данная

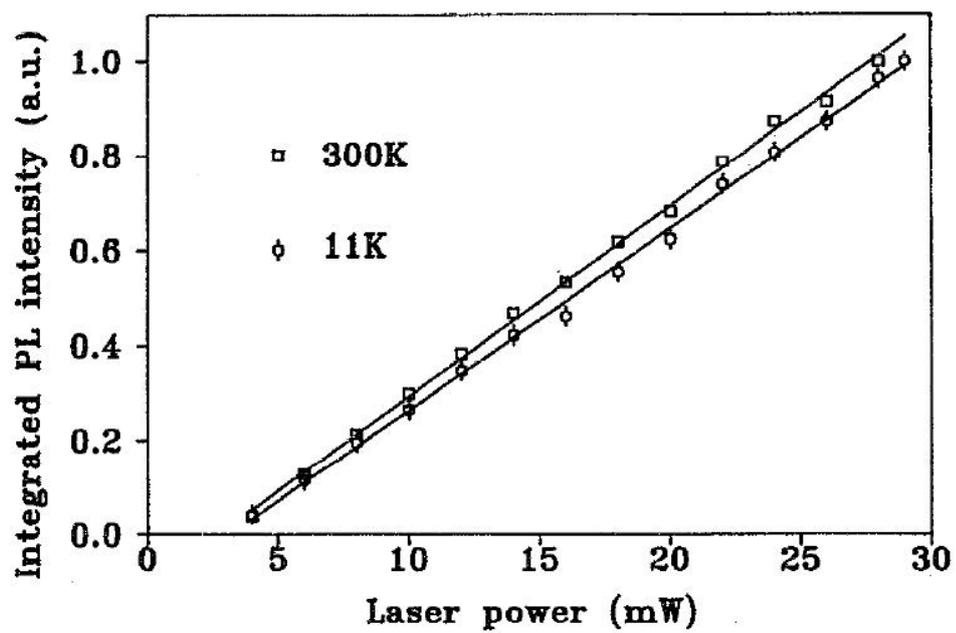


Рис. 7. Зависимость интегральной интенсивности фотолуминесценции I_{PL} ПК от мощности накачки, измеренная при двух значениях температуры: 11 К и 300 К. [Gardelis, 1991].

зависимость, как было обнаружено [Хие, 1991], близка к экспоненциальному закону.

1.3 Монокристаллический кремний, сильно легированный бором

В рамках проблемы создания эффективного кремниевого источника излучения в последнее десятилетие стали появляться работы, посвящённые обнаружению относительно интенсивной близкраевой люминесценции из монокристаллического кремния, имплантированного бором [Green, 2001; Ng Wai Lek, 2001; Zhao, 2004; Емельянов, 2008]. Например, в работе [Green, 2001] сообщается о внешней квантовой эффективности электролюминесценции $\eta_{ext} \sim 0.5 \%$ при комнатной температуре и токе 40 мА. Причём данное значение, считающееся наибольшим из всех имеющихся в мировой литературе, получено для кремниевого диода площадью 4 см^2 после текстурирования его поверхности с целью уменьшения потерь излучения на границе кристалла. Столь высокие для кремния значения эффективности люминесценции первоначально объяснялись пространственной локализацией носителей посредством дислокационных петель, возникающих в процессе имплантации. Однако позже обнаружение похожего эффекта при введении бора методом диффузии [Altukhov, 2008], а также учёт влияния примесей, захваченных на дислокации, поставили под сомнение правомерность такого объяснения [Fraser, 2007]. Основываясь на этом, ответ следует искать в другой области, и внимание привлекает, прежде всего, тот факт, что независимо от метода легирования, концентрация бора в структурах с большой интенсивностью излучения была высокой и достигала предела растворимости [Pelaz, 1999; Aboy, 2003; Sun, 2004]. Причём интенсивность возрастала с увеличением степени легирования, достигая максимума при концентрации бора $N(B) \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (смотри рис.8) [Sun, 2004]. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к гашению люминесценции, связанному

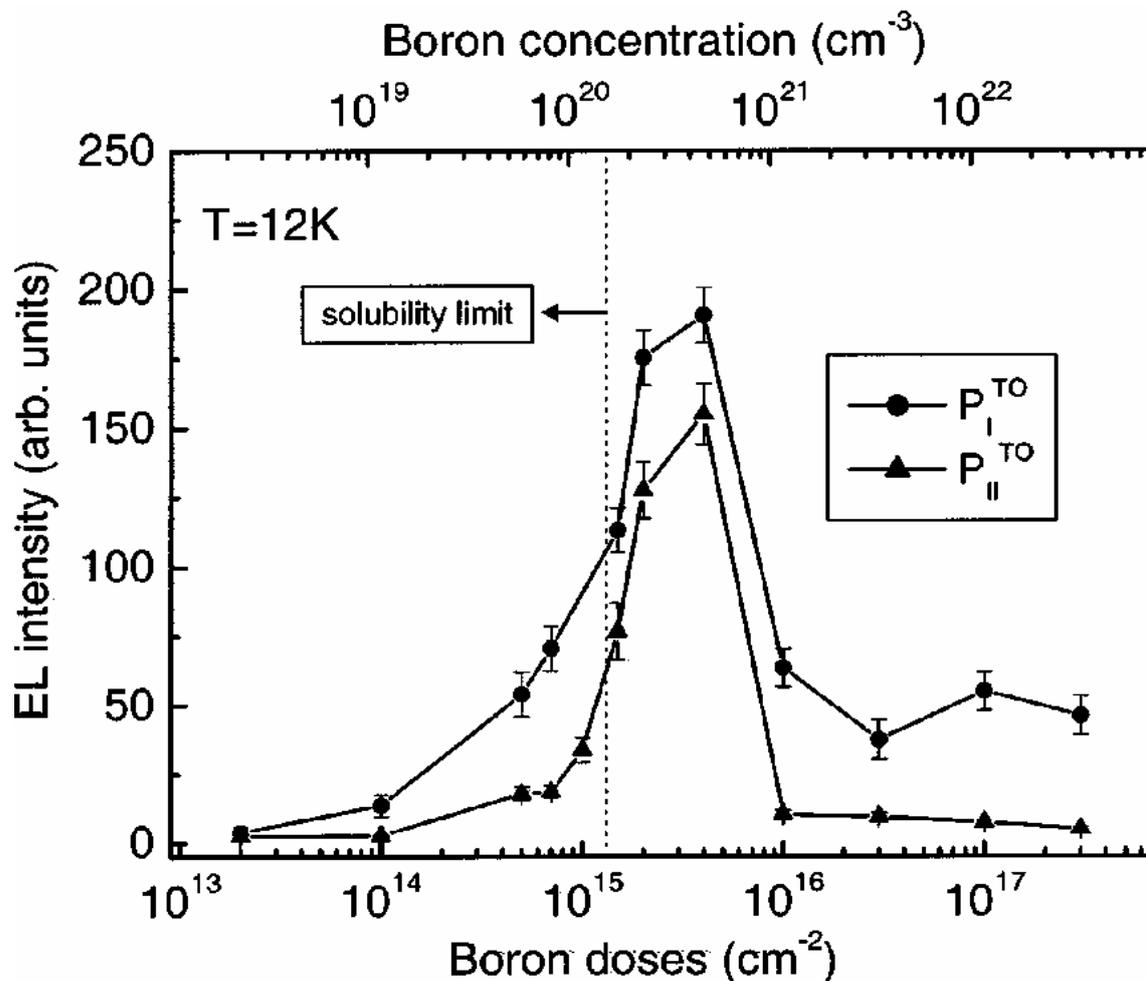


Рис. 8. Интенсивности электролюминесценции для двух пиков в спектрах кремниевых p-n переходов [Sun, 2004], измеренные при 12 К в зависимости от дозы бора, имплантированной для получения p-типа. Энергия имплантации 25 кэВ, отжиг при 1050°C в течение 20 минут. Вертикальная пунктирная линия показывает предел растворимости бора при данной температуре отжига. [Sun, 2004]

с образованием кластеров бора, что является неизбежным процессом в рамках различных технологий легирования [Sun, 2004].

Интересно отметить, что исследование люминесценции из сильнолегированного кремния продолжается уже довольно долгое время [Parsons, 1978; Parsons, 1979, Schmid, 1981, Wagner, 1984]. Основным результатом, который был получен, заключается в том, что уже при концентрациях примеси $\geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в спектре люминесценции доминирует излучение, связанное с наличием примесной зоны. При этом выделяются два основных канала рекомбинации [Parsons, 1979]. Первый представляет собой донорно-акцепторную рекомбинацию дырок (электронов) примесной зоны с носителями, локализованными дискретными донорными (акцепторными) состояниями фоновой примеси (так называемая LL линия). Второй – это рекомбинация дырок (электронов) примесной зоны со свободными носителями одной из зон (HL линия) [Parsons, 1979]. В последнем случае возможен также процесс, в котором и начальное и конечное состояния находятся на примесных уровнях, выродившихся в зону [Levy, 1994]. Соотношение HL и LL линий излучения определяется температурой, мощностью возбуждения и отношением концентраций донорной и акцепторной примесей, а сами линии обладают рядом интересных особенностей. Так, например, наряду с излучением, сопровождающимся испусканием фононов, в спектре наблюдается и бесфононная линия люминесценции [Wagner, 1984, Levy, 1994]. Помимо этого, форма HL линии не зависит от типа легирующей примеси и одинакова для кремния, сильно легированного фосфором, и кремния, сильно легированного бором [Parsons, 1979]. Причём спектральное положение обеих линий HL и LL сдвигается в сторону меньших энергий при увеличении степени легирования [Levy, 1994]. Было также отмечено, что, несмотря на низкую квантовую эффективность кремния, как непрямозонного полупроводника, сильнолегированный кремний обладает достаточно высокой интенсивностью излучения [Parsons, 1979; Halliwell, 1974; Bergersen, 1976, 1977]. Данное наблюдение находит

подтверждение и в случае сильно легированных бором кремниевых наноструктур, исследуемых в настоящей работе. Однако о столь высоких значениях концентрации бора, как $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, в излучающих кремниевых структурах сообщается впервые.

Выводы

Таким образом, стремительное развитие микроэлектроники, сопровождаемое увеличением производительности процессоров, требует постоянного увеличения скорости передачи данных и пропускной способности каналов связи, что уже не способны обеспечить обычные медные соединения. Вследствие этого имеется острая необходимость в развитии оптических систем передачи информации, которое на данный момент сдерживается только отсутствием источника излучения, совместимого со стандартной кремниевой технологией, так как оптические волокна, модуляторы и приёмники для различных диапазонов длин волн на основе кремния уже имеются. По этой причине ведётся интенсивная работа, направленная на создание эффективного кремниевого источника излучения. В настоящее время для решения этой проблемы разрабатываются несколько подходов, в рамках которых проводятся исследования систем на основе пористого кремния, нанокристаллов кремния, кремния, легированного эрбием, пластически деформированного кремния.

Новым впервые предложенным подходом к решению данной проблемы является использование квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, представляющих собой наноструктурированный слой кремния p-типа проводимости, сильно легированный бором, на поверхности n-Si (100). Детальное исследование оптического излучения в широком спектральном диапазоне из данной системы и послужило целью настоящей работы.

Постановка задачи

Цель работы заключалась в исследовании оптического излучения в видимом, ближнем, среднем и дальнем инфракрасных спектральных диапазонах из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, сильно легированных бором.

В задачи работы входило изучение следующих вопросов:

1. Исследование и анализ спектров электро- и фотолюминесценции из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, а также спектров пропускания в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн, определение степени линейной поляризации излучения.
2. Изучение температурной зависимости интенсивности электролюминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне и сопоставление её с температурными зависимостями удельного сопротивления, термо-эдс, скачка теплоёмкости и статической магнитной восприимчивости, полученными на исследуемых структурах.
3. Исследование угловых зависимостей степени линейной поляризации люминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн и их сравнение с данными угловых зависимостей спектров ЭПР анализируемой квантоворазмерной системы.
4. Исследование возможности управления степенью линейной поляризации электролюминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн посредством приложения дополнительного латерального электрического поля в плоскости планарных квантоворазмерных кремниевых p-n переходов.
5. Изучение и анализ спектров электро- и фотолюминесценции, кинетики затухания люминесценции и спектров отражения в ближнем ультрафиолетом и видимом диапазонах длин волн, а также сравнение результатов исследования квантоворазмерных p-n переходов,

полученных на поверхности монокристаллического кремния с различной кристаллографической ориентацией.

6. Изучение и анализ спектров электролюминесценции из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах длин волн и сравнение полученных результатов с имеющимися данными, зарегистрированными с помощью других методик.

Глава 2. Получение и свойства квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, методика эксперимента

2.1 Получение квантоворазмерных кремниевых р-п переходов

В основе формирования квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, исследуемых в настоящей работе, лежат процессы локального самоупорядочения, которые возникают вследствие анизотропии диффузии собственных атомов решётки, а также примесных атомов при их внедрении в полупроводниковую матрицу. Подобная самоорганизация примесных атомов может возникать в результате различных процессов, однако она резко усиливается при использовании метода неравновесной примесной диффузии в условиях контролируемой инжекции вакансий или собственных междоузельных атомов [Bagraev, 1997; Bagraev, 1998]. Известно [Frank, 1984; Robertson, 1983; Bagraev, 1997; Bagraev, 2001], что генерация избыточных потоков собственных дефектов происходит в результате формирования слоёв окисла на поверхности монокристаллического кремния. На начальной стадии окисления, когда толщина слоя окисла d меньше некоторой критической d_0 , доминирует генерация избыточных междоузельных атомов кремния, в случае же $d > d_0$ окисленная поверхность становится источником преимущественно вакансий. При этом встречные потоки вакансий и собственных междоузельных атомов имеют выделенное кристаллографическое направление соответственно вдоль осей $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ [Frank, 1984; Goesele, 1988; Bagraev, 1997, 2001; Robertson, 1983], в результате чего потоки междоузельных атомов способны формировать микродефекты в форме пирамид, тогда как противоположно направленные потоки вакансий приводят к их аннигиляции (рис. 9а, б).

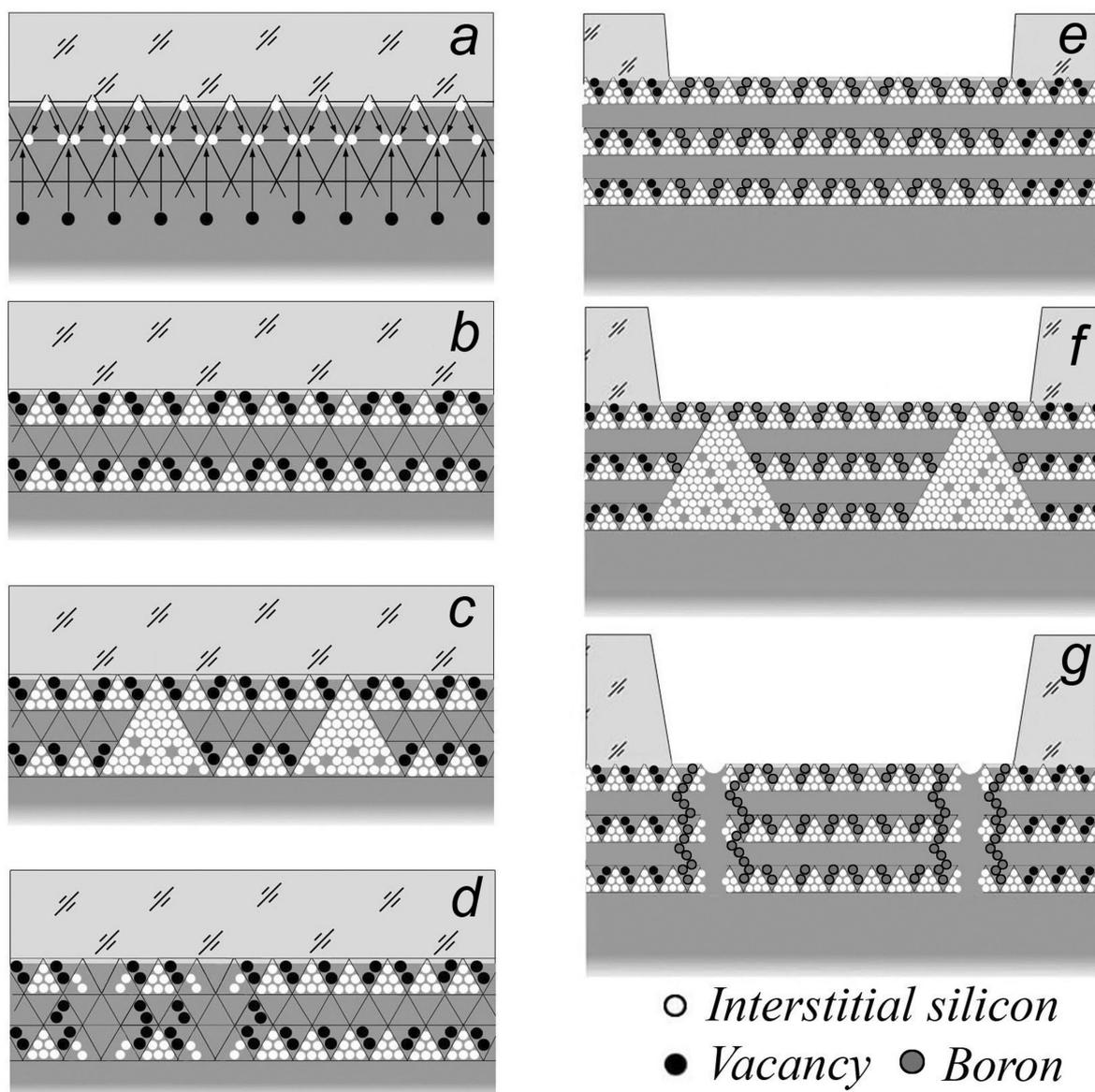


Рис. 9. Схема получения квантоворазмерных кремниевых р-п переходов на поверхности n-Si (100) в условиях инжекции собственных междоузельных атомов кремния (белые кружки) и вакансий (черные кружки) в процессе предварительного окисления (а, b, с и d) и последующей диффузии бора (е, f и g): а - избыточные потоки собственных междоузельных атомов кремния и вакансий, которые генерируются в процессе предварительного окисления поверхности Si (100) и кристаллографически ориентированны соответственно вдоль осей $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. b и d - схема продольных и поперечных самоупорядоченных кремниевых квантовых ям (СККЯ) в наноструктурированном слое, которые возникают между слоями микродефектов, формирующихся из собственных междоузельных атомов кремния на стадии получения соответственно тонкого (b) и толстого (c) слоя окисла на поверхности n-Si (100). Кроме того, в процессе получения средних и толстых слоев окисла на поверхности n-Si (100) осуществляется фрактальная самоорганизация микродефектов (c). е, f и g - схема последующей пассивации микродефектов в наноструктурированном слое в условиях кратковременной диффузии бора по вакансионному механизму (темные области) в рамках планарной кремниевой технологии. [Баграев, 2002, 2005]

Так как истоки и стоки избыточных собственных дефектов на окисляющейся поверхности кремния (100) располагаются соответственно вблизи положительно и отрицательно заряженных реконструированных кремниевых оборванных связей [Robertson, 1983], следует ожидать, что минимальные размеры образующихся микродефектов должны быть порядка 2 нм. Таким образом, на начальной стадии окисления на поверхности кремния (100) формируется наноструктурированный слой, состоящий из микродефектов, распределение которых, по-видимому, представляет собой модификацию фрактала типа салфетки Серпинского, как представлено на рис. 9b, со встроенной продольной самоупорядоченной кремниевой квантовой ямой (СККЯ). Следует отметить, что фрактальное распределение воспроизводится и при дальнейшем окислении поверхности кремния (100), причем размеры отдельных микродефектов, зародышами которых являются P_b -центры [Poindexter, 1988], увеличиваются со временем окисления (рис. 9c) [Bagraev, 2001]. В случае же использования толстых слоёв окисла, преобладающие потоки вакансий приводят к разрушению микродефектов, что сопровождается самоорганизацией поперечных квантовых ям (рис. 9d) [Баграев, 2002, 2005].

Несмотря на то, что получающиеся таким способом наноструктуры представляют большой интерес для использования в опто - и наноэлектронике, присутствие на их границах оборванных связей является негативным фактором для их практической реализации. По этой причине для пассивации оборванных связей и других дефектов, созданных в процессе предварительного окисления подложек кремния, целесообразно применить последующую кратковременную диффузию бора из газовой фазы, которая может привести к трансформации слоев микродефектов в нейтральные δ - барьеры, ограничивающие СККЯ (рис. 9e, f, g). Такая диффузия может быть реализована после процессов фотолитографии и травления в рамках кремниевой планарной технологии путём стимулирования обменного

взаимодействия примесного атома с собственным междоузельным атомом или вакансией с помощью дополнительной подпитки кислородом [Bagraev, 1998]. При этом особый интерес представляет реализация режима резкого торможения примесной диффузии в случае полной аннигиляции собственных дефектов [Bagraev, 1998]. Именно в режиме паритета kick-out и вакансионного механизмов образуются сверхмелкие диффузионные профили бора, являющиеся основой кремниевых наноструктур, изучаемых в настоящей работе.

Для создания исследуемых кремниевых наноструктур использовались подложки *n*-Si (100) толщиной 350 мкм с удельным сопротивлением 20 Ом·см, которые окислялись при температуре 1150°C в атмосфере сухого кислорода, содержащей пары CCl₄. Толщина слоев окисла определялась длительностью процесса окисления, которая варьировалась в пределах от 20 минут до 24 часов. В слое окисла с помощью фотолитографии вскрывались окна в холловской геометрии для проведения кратковременной диффузии бора из газовой фазы при $T_{дифф} = 900^\circ\text{C}$. Данная температура, как было показано [Баграев, 2002; Frank, 1984; Bagraev, 1997, 2001; Андронов, 1999], обеспечивает паритет между различными механизмами диффузии, приводящий к резкому её замедлению, и формированию сверхузких диффузионных профилей с концентрацией бора $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что микродефекты в форме пирамид, состоящие из собственных междоузельных атомов, не исчезали и после кратковременной диффузии бора.

Анализ полученных сверхмелких профилей концентрации бора, проведенный методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) [Zalm, 1995], показал, что их глубина не превышает 8 нм в условиях паритета вкладов kick-out и вакансионного механизмов диффузии (рис. 10b) [Баграев, 2002; Bagraev, 1997, 2001]. Более прецизионный контроль диффузионных профилей проводился с помощью четырехзондового метода в условиях послыонного стравливания (рис. 11) [Баграев, 2002, 2005]. Данный метод

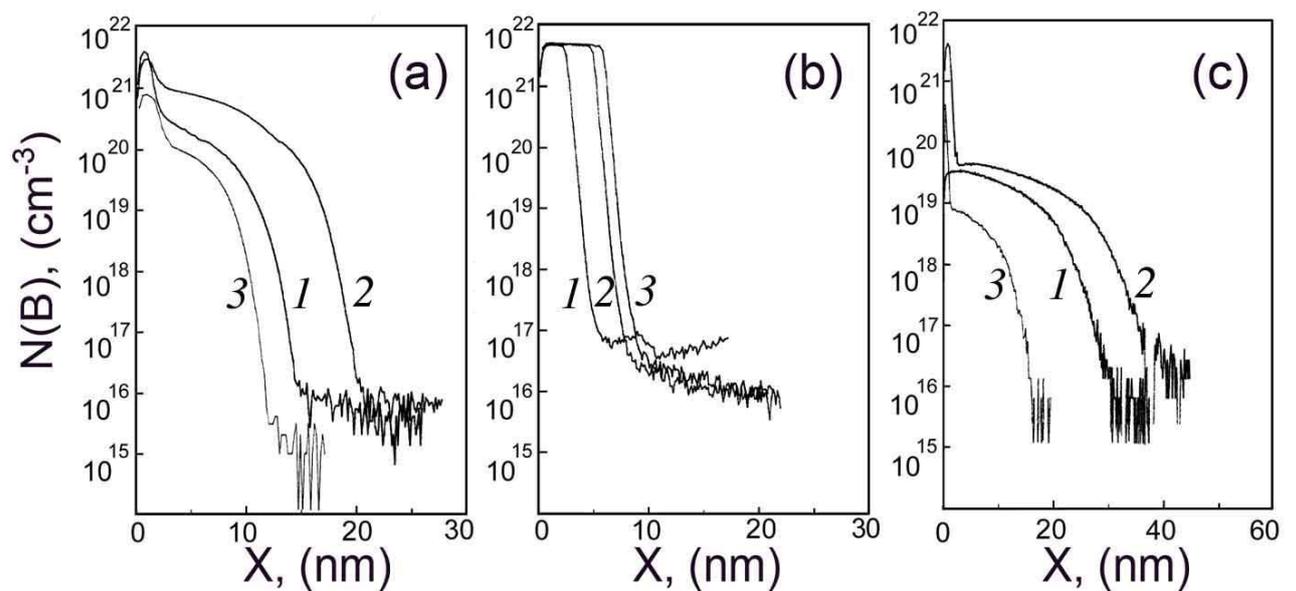


Рис. 10. Сверхмелкие профили бора в кремнии p-типа, полученные при разных температурах диффузии T_{diff} после предварительного нанесения слоя окисла на обе стороны пластины кремния (100). Толщина слоя окисла d_{SiO_2} определяется временем окисления кремниевой пластины. d_0 соответствует средней толщине слоя окисла, при которой достигается паритет между kick-out и вакансионными механизмами примесной диффузии. $d_{\text{SiO}_2} / d_0 = 1.$ – 0.17; 2. – 1.0; 3. – 1.28; T_{diff} , $^\circ\text{C}$ = a – 800; b – 900; c – 1100. [Баграев, 2002; Баграев, 1997, 2001, 2004]

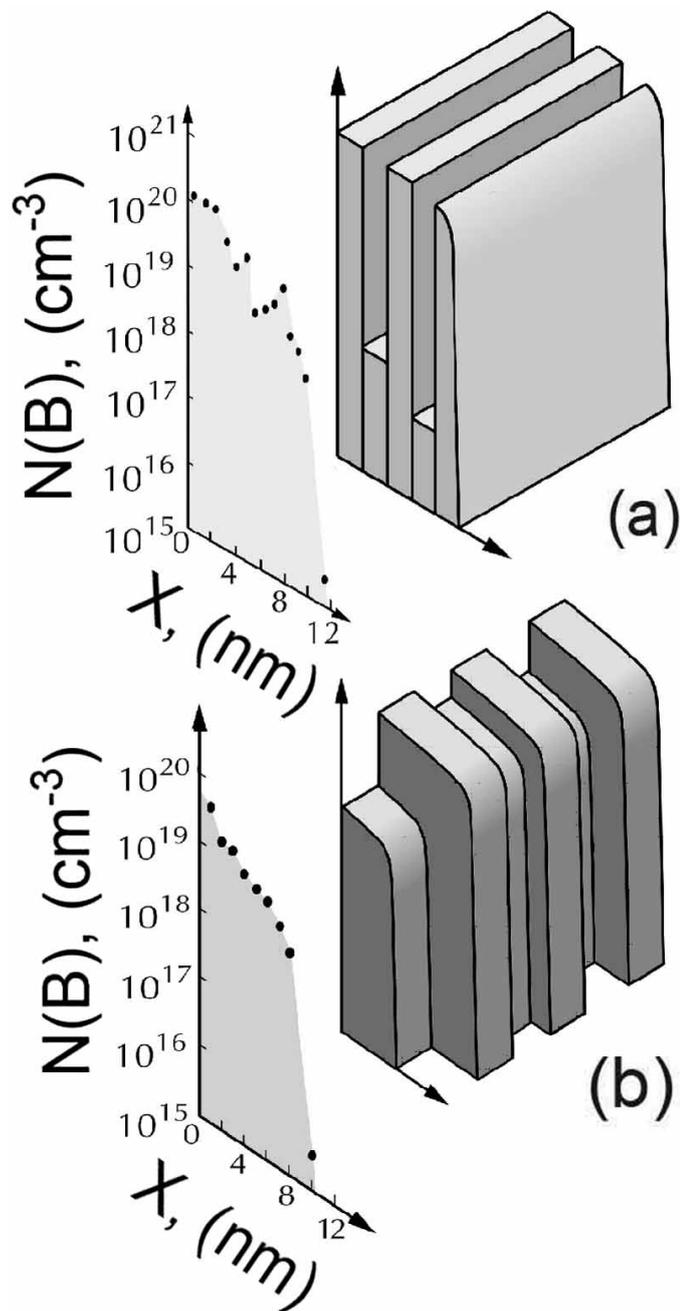


Рис. 11. Сверхмелкие профили бора в кремнии n-типа, с ориентацией подложки (100), сформированные при температурах диффузии $T_{дифф} = 900^{\circ}\text{C}$ (a) и 800°C (b), полученные путем прецизионного послойного стравливания с последующим четырехзондовым измерением поверхностного сопротивления легированного слоя. На вкладках - соответствующие модели полученных профилей, состоящих из продольных (a) и поперечных (b) квантовых ям, параллельных и перпендикулярных плоскости p^+-n перехода, соответственно. [Баграев, 2002, 2005]

подтвердил данные ВИМС (рис. 10b) и позволил обнаружить флуктуации концентрации бора, формирующие δ -барьеры, которые ограничивают квантовую яму р-типа проводимости на поверхности кремния (100) n-типа. При использовании для этой цели ВИМС-методики возникали определенные трудности, обусловленные ограничениями её разрешающей способности и сглаживанием сверхмелкого диффузионного профиля вследствие диффузии примесных атомов под ионным пучком.

2.2 Структура квантоворазмерных кремниевых р-n переходов

2.2.1 Самоупорядоченная кремниевая квантовая яма

Для выяснения детальной структуры сверхмелких сильно легированных диффузионных профилей бора использовались данные большого числа методик, в том числе циклотронного резонанса (ЦР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), локальной туннельной спектроскопии.

Наличие СККЯ р-типа проводимости было идентифицировано по данным угловых зависимостей циклотронного резонанса электронов и дырок при вращении магнитного поля в плоскости $\{110\}$, перпендикулярной плоскости диффузионного профиля бора на поверхности кремния (100) (рис. 12a и b) [Gehlhoff, 1995; Баграев, 2002]. Причём гашение и сдвиг линий ЦР, зарегистрированных с помощью ЭПР спектрометра (X-band, 9.1 ÷ 9.5 ГГц), продемонстрировали 180°-ую симметрию при ориентации магнитного поля параллельно плоскости полученного сверхмелкого профиля бора, что однозначно указало на ориентацию квантовой ямы параллельно плоскости (100) (рис. 12a).

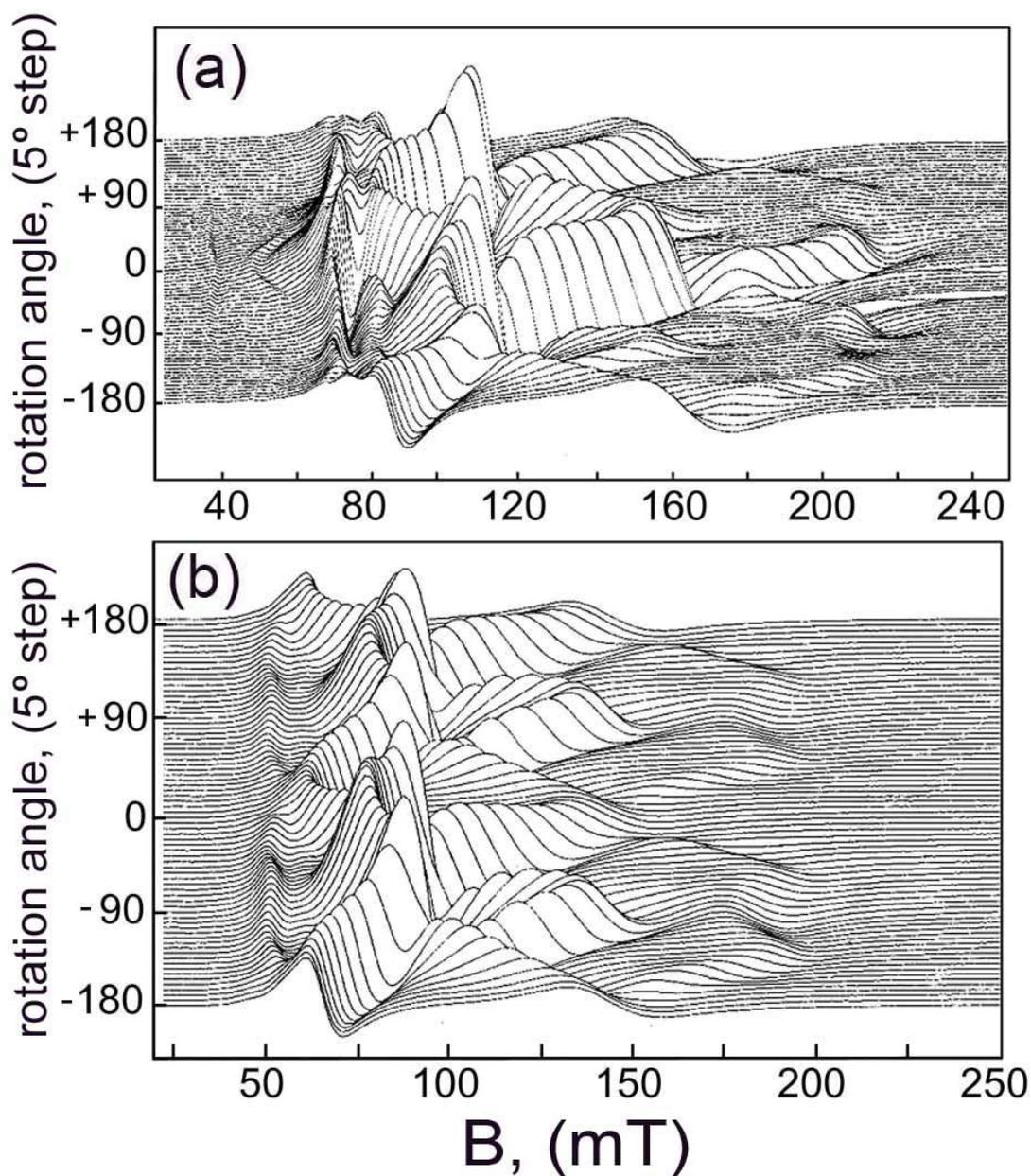


Рис. 12. Угловые зависимости циклотронного резонанса носителей тока в сверхмелких диффузионных профилях бора, полученных на поверхности n-Si (100) при $T_{diff} = 900^\circ\text{C}$ (a) и 1100°C (b). $T=3,9$ К, $\nu=9,45$ ГГц. Внешнее магнитное поле приложено в плоскости (110), перпендикулярной (100)-поверхности образца. 0° и $\pm 90^\circ$ – соответствуют направлениям магнитного поля параллельно и перпендикулярно поверхности образца. [Gehlhoff, 1995; Баграев, 2002]

2.2.2 Упорядоченная система дипольных центров бора

Обнаруженные спектры ЦР состоят из необычно узких линий (рис. 13), что свидетельствует о значительном увеличении времени спин-решеточной релаксации неравновесных электронов и дырок в самоупорядоченных кремниевых квантовых ямах в сравнении с аналогичными данными для объемных образцов кремния [Gehlhoff, 1995; Bagraev, 1998]. Значения времен релаксации, оцененные из ширины спектральных линий ЦР для электронов, $\tau \cong 7 \cdot 10^{-10}$ с, для легких, $\tau \cong 5 \cdot 10^{-10}$ с, и тяжелых, $\tau \geq 5 \cdot 10^{-10}$ с, дырок напрямую свидетельствуют о высокой подвижности двумерных носителей тока, $\mu \geq 200$ м²/Вс [Баграев, 2002; Gehlhoff, 1995]. Этот результат является достаточно неожиданным, принимая во внимание уровень легирования бором δ -барьеров, между которыми сформирована квантовая яма.

Необычными являются также результаты измерений температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости сильнолегированных диффузионных профилей бора на поверхности монокристаллического кремния (100) (рис. 14). На первый взгляд, после проведения диффузии бора следовало бы ожидать усиления проявления парамагнетизма, тем не менее, экспериментальные зависимости свидетельствуют об обратном – диамагнитном поведении магнитной восприимчивости особенно в области низких температур и слабых полей. На основании этого можно предположить, что именно сильнолегированные барьеры, разделяющие самоупорядоченные кремниевые квантовые ямы, обладают диамагнитными свойствами.

Объяснение этих экспериментальных фактов может быть дано на основании того, что при наличии столь высокой концентрации бора начинают доминировать зарядовые корреляции, которые приводят к образованию корреляционной щели в плотности состояний дырочного газа. Последнее нашло подтверждение в результатах измерения температурных

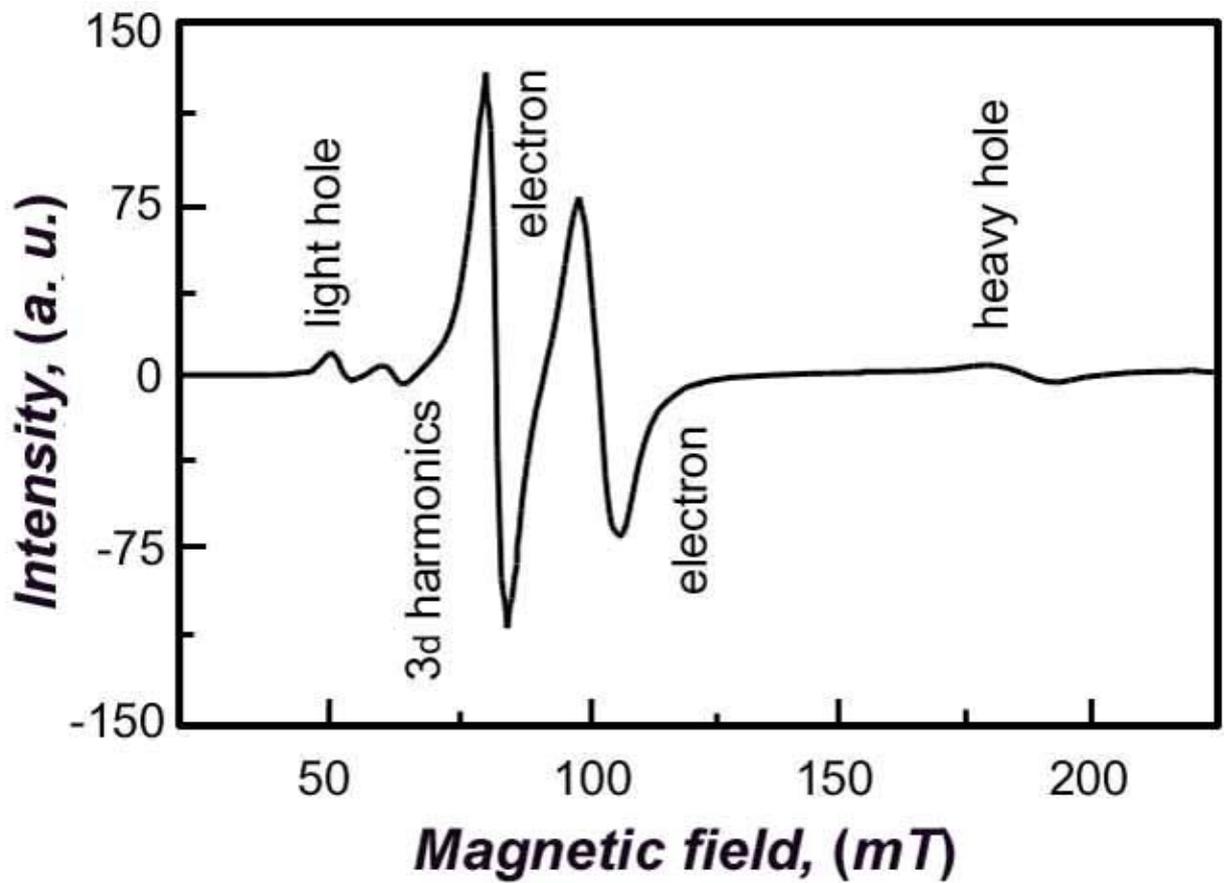


Рис. 13. Спектр циклотронного резонанса в СККЯ р-типа, сформированной между δ -барьерами на поверхности кремния (100) n-типа. Магнитное поле внутри плоскости $\{110\}$ перпендикулярно плоскости СККЯ $\{100\}$ ($B \parallel \langle 100 \rangle + 30^\circ$); $T=4.0$ К, $\nu=9.45$ GHz. [Gehlhoff, 1995]

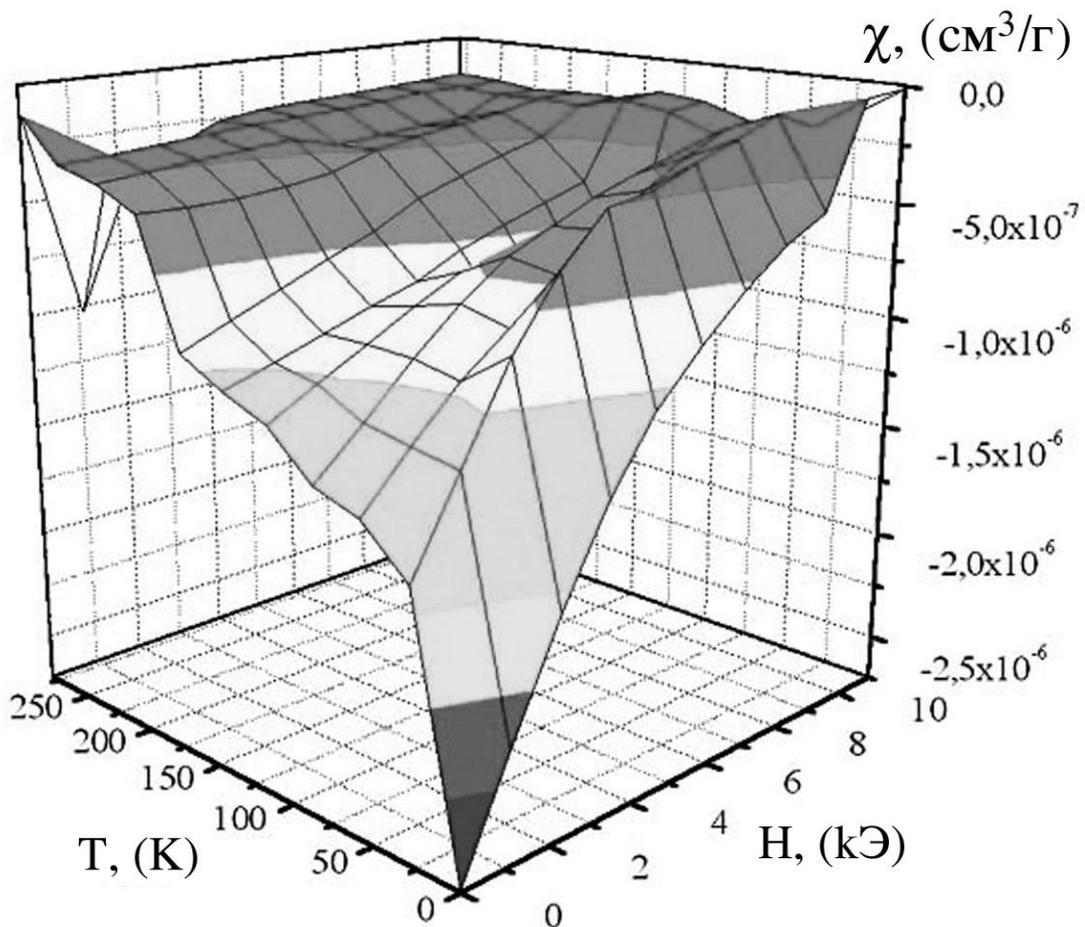


Рис. 14. Температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости монокристалла кремния с сильнолегированными диффузионными профилями бора.

зависимостей проводимости, коэффициента Зеебека, а также локальных туннельные ВАХ [Баграев, 1995; Bagraev, 1998]. В рамках предложенной модели [Bagraev, 1998] основную роль в формировании данной корреляционной щели играет negative-U реконструкция мелких акцепторов бора [Bagraev, 1984a; Bagraev, 1984b; Bagraev, 1988], приводящая к образованию центров с отрицательной корреляционной энергией, представляющих собой примесные диполи ($B^+ - B^-$), обладающие C_{3v} симметрией (рис. 15):



Непосредственное подтверждение данная модель получила при изучении угловых зависимостей спектров ЭПР, которые позволили напрямую идентифицировать наличие тригональных дипольных центров бора $B^+ - B^-$ [Баграев, 2002; Bagraev, 1997], ориентированных вдоль кристаллографических осей $\langle 111 \rangle$ (см. рис. 16а). Важным фактором является то, что интенсивность и позиция линии спектра ЭПР (рис. 16) зависят в первую очередь от условий охлаждения образцов, что указывает на динамический характер магнитных моментов, участвующих в его формировании. Причём исследуемый спектр удается обнаружить только после охлаждения образца в магнитном поле $B_c > 0.22$ Т, а амплитуда сигнала и позиция линии ЭПР, возникающей после охлаждения, зависят от начальной кристаллографической ориентации образца (рис. 16).

Величина корреляционной энергетической щели возникающей вследствие реконструкции мелких акцепторов бора, определялась на основании измерений туннельных ВАХ, а также по данным локальной туннельной спектроскопии (рис. 17а). Её значение, 0.044 эВ, задаётся энергиями ионизации фонового и коррелированного электронов в соответствии со схемой, представленной на рис. 17б. Величины этих энергий $E_c + 0.022$ eV и $E_c - 0.022$ eV для $B(+/0)$ и $B(0/-)$ соответственно. Более низкоэнергетическая позиция $B(0/-)$ является следствием отрицательной

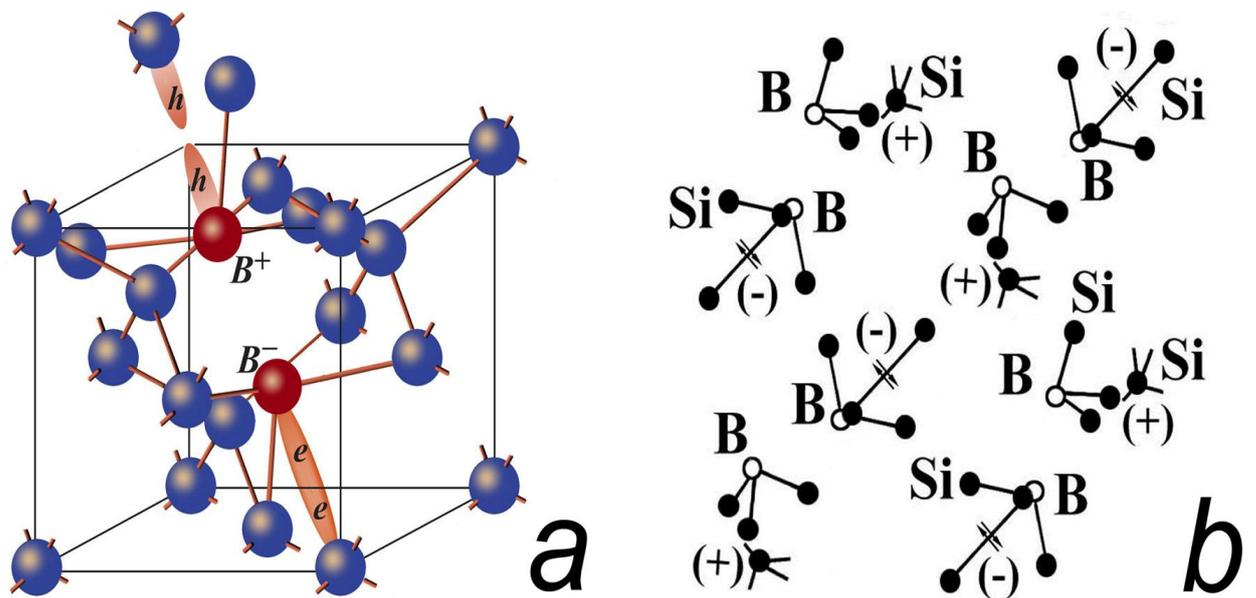


Рис. 15. а - Модель реконструкции мелких акцепторов бора, которая сопровождается формированием тригональных дипольных центров бора, B^+B^- , с отрицательной корреляционной энергией. б – двумерная подрешетка дипольных центров бора, которая является основой формирования δ - барьеров, ограничивающих СККЯ в наноструктурированном слое р-типа на поверхности n-Si (100).

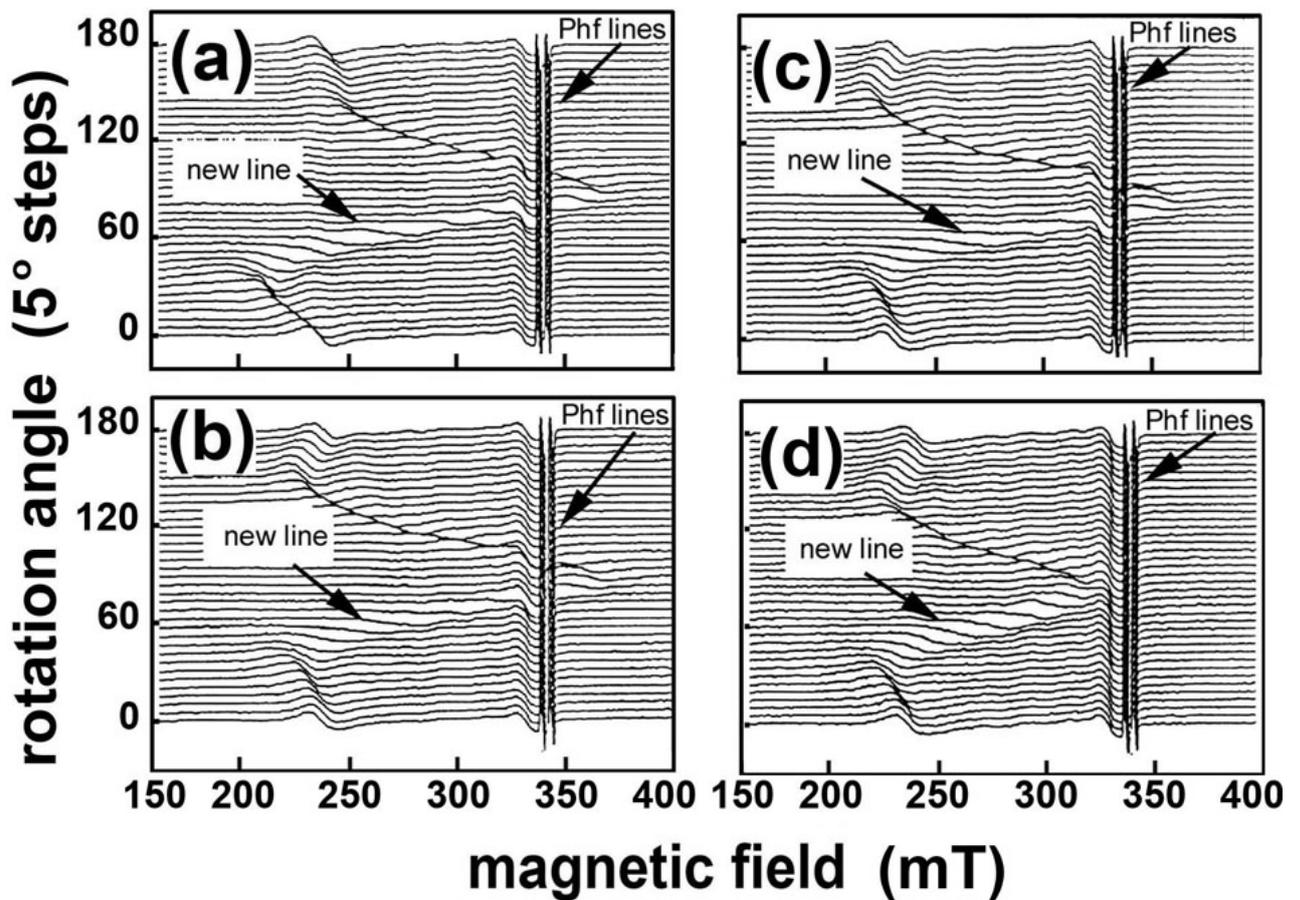


Рис. 16. Угловые зависимости спектра ЭПР тригонального центра внутри сверхмелкого диффузионного профиля бора на кремниевой подложке *n*-типа с ориентацией рабочей поверхности (100), после охлаждения во внешнем магнитном поле $B_c \geq 0.22$ Тл. $B_c || \langle 110 \rangle$ (a), $|| \langle 112 \rangle$ (b), $|| \langle 111 \rangle$ (c, d). Вращение магнитного поля в плоскости $\{110\}$, перпендикулярной $\{100\}$ - поверхности подложки. ($0^\circ, 180^\circ = B_c ||$ поверхности подложки, $90^\circ = B_c \perp$ поверхности подложки), $\nu = 9.45$ ГГц, $T = 14$ К (a, b, c) и $T = 21$ К (d). [Баграев, 2002; Баграев, 1997]

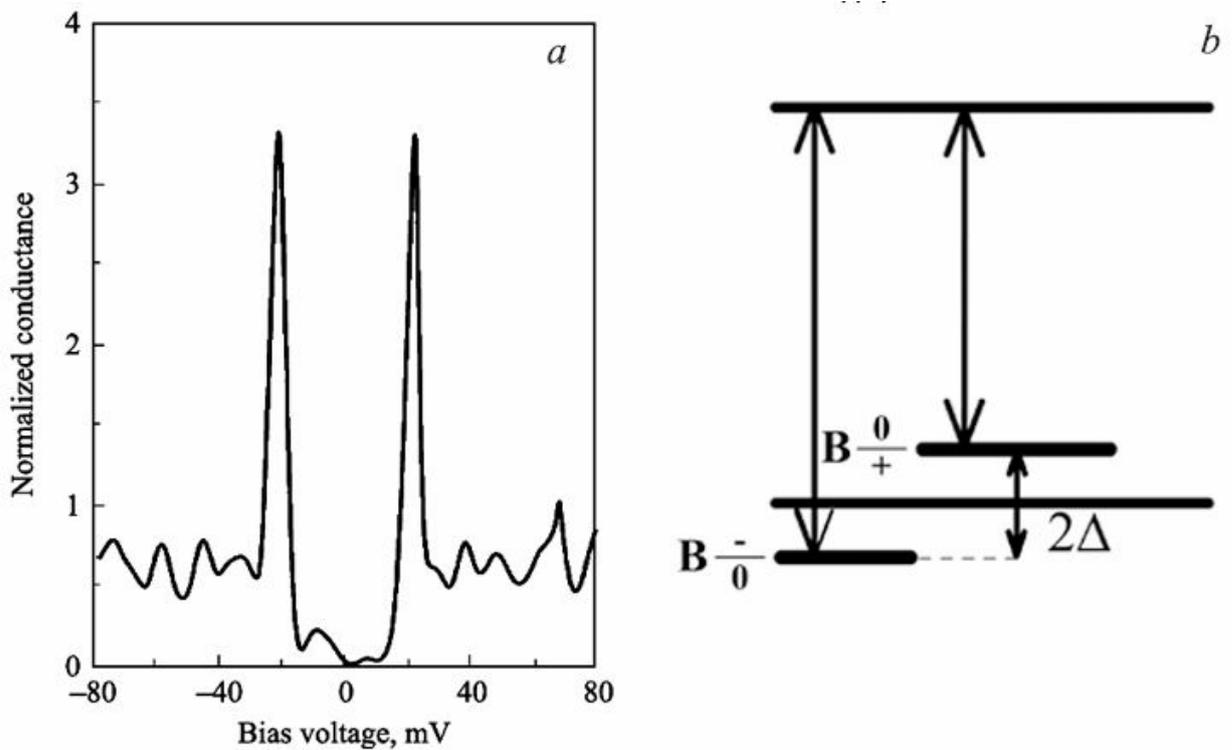


Рис. 17. *a* – туннельные ВАХ, полученные при $T = 4.2$ К с помощью методики локальной туннельной спектроскопии, которые идентифицируют корреляционную щель в наноструктурированных δ -барьерах, сильно легированных бором, ограничивающих СККЯ p -типа проводимости на поверхности Si (100) n -типа [Баграев, 2009]. *b* – энергии ионизации фонового, $I_1 - (0/+)$, и коррелированного, $\Delta I - (-/0)$, электронов, принадлежащих центру с отрицательной корреляционной энергией, которые определяют величину корреляционной щели 2Δ .

корреляционной энергии центра бора и выражается в том, что двум близкорасположенным атомам бора энергетически более выгодно образовать диполь. Данное обстоятельство и приводит к реконструкции совокупности мелких акцепторов бора в упорядоченную систему дипольных центров, в соответствии с реакцией (2.1). Следует отметить, что, образуемые при этом биполярны малого радиуса, локализованные на каждом из диполей, являются частицами с целым спином и, как следствие, при достижении некоторых критических условий по плотности и температуре могут переходить в состояние бозе-эйнштейновской конденсации. Данное обстоятельство, по-видимому, приводит к существованию высокотемпературной сверхпроводимости, обнаруженной ранее в исследуемых кремниевых наноструктурах при температурах ниже $T_c = 145$ К. Значение T_c определялось большим числом методик, в том числе путём измерения температурных и полевых зависимостей удельного сопротивления, термо-эдс, теплоёмкости и статической магнитной восприимчивости [Баграев, 2009]. Причём все перечисленные методики дали близкие результаты.

2.2.3 Фазовый переход в сильнолегированных диффузионных профилях бора

Наличие в системе сильнолегированных диффузионных профилей бора на поверхности монокристаллического кремния фазового перехода второго рода было напрямую обнаружено по скачку теплоёмкости, регистрируемому при температуре $T = T_c$ (рис. 18а). Данная температура зависит от внешнего магнитного поля, достигая максимального значения, $T_c = 152$ К, в его отсутствие и падая при его увеличении (рис. 18а, б). Следует отметить, что достаточно большая величина скачка теплоёмкости, обнаруженная в процессе данных экспериментов, объясняется, если принять во внимание аномально низкие значения эффективных масс двумерных дырок, измеренные в данных кремниевых наноструктурах [Баграев, 2008а].

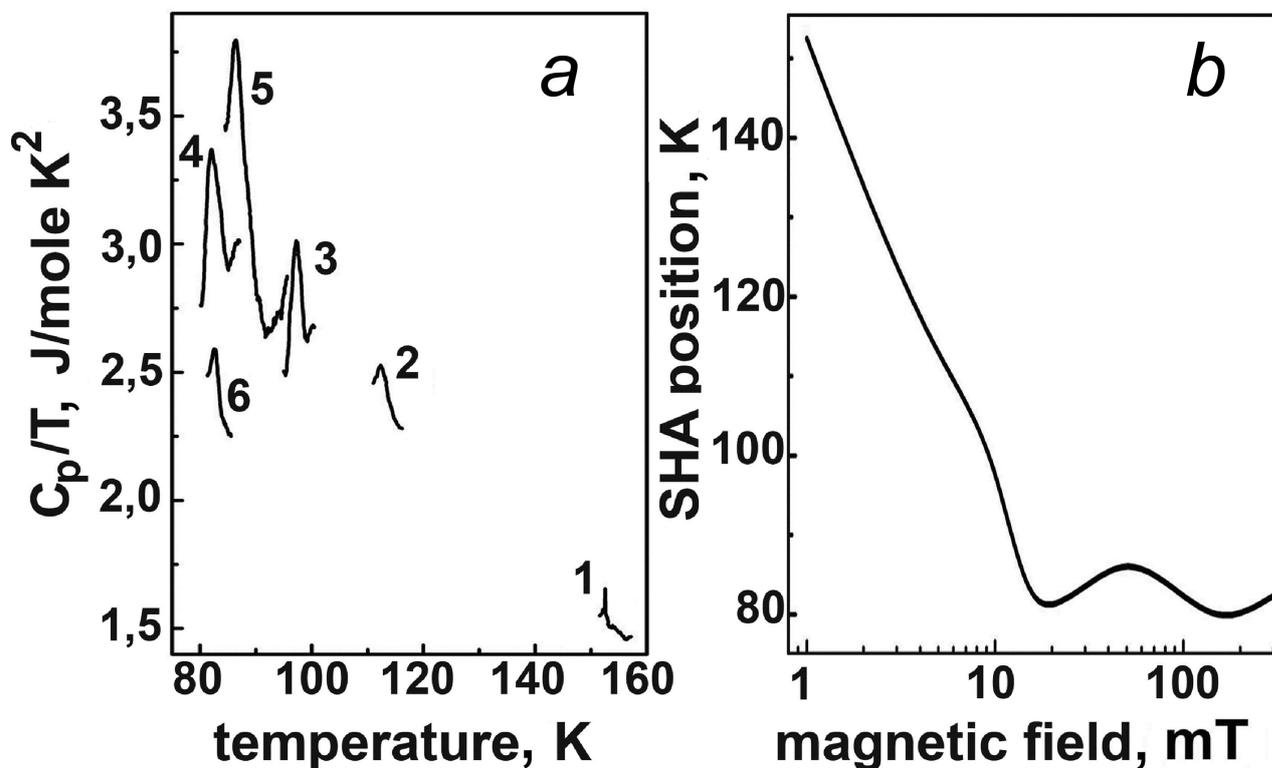


Рис. 18. а – Температурная зависимость теплоемкости, которая проявляет критическую температуру сверхпроводящего перехода в СККЯ р-типа проводимости, ограниченной δ -барьерами, сильно легированными бором, на поверхности Si (100) n-типа, зависящую от величины внешнего магнитного поля: 1 – 0 мТ; 2 – 5 мТ; 3 – 10 мТ, 4 – 21.5 мТ; 5 – 50 мТ; 6 – 300 мТ. [Баграев, 2009]

б - Осцилляции критической температуры в зависимости от внешнего магнитного поля, которые, по-видимому, обусловлены квантованием критического тока. [Баграев, 2009]

То, что данный фазовый переход сопровождается появлением у сильнолегированных диффузионных профилей бора сверхпроводящих свойств, подтверждается результатами измерений температурных зависимостей сопротивления R и статической магнитной восприимчивости (рис. 19а, б и 20). На рис. 19а представлены зависимости R от температуры, которые демонстрируют в интервале 220-300 К поведение характерное для двумерного металла. Ниже 220 К сопротивление сначала возрастает до значения 6.453 кОм, а затем резко падает, достигая при $T \approx 145$ К пренебрежимо малых значений. Следует отметить, что возникновение добавочного пика в ходе резкого уменьшения сопротивления (рис. 19а), по-видимому, свидетельствует в пользу биполярного механизма сверхпроводимости. Поведение этого пика в значениях сопротивления, возникающего при понижении температуры, хорошо описывается с помощью логарифмической зависимости, что указывает на возможный вклад эффекта Кондо в рассеяние одиночных двумерных дырок на дипольных центрах бора с отрицательной корреляционной энергией вблизи границы раздела СККЯ и δ -барьеров.

Как и ожидалось, в условиях внешнего магнитного поля резкий спад сопротивления наблюдается при более низких температурах, чем в его отсутствие (рис. 19а). Причем эти изменения сопровождаются уширением области перехода и сохранением величины добавочного пика сопротивления. Подобное поведение, характерное для неоднородной сверхпроводящей структуры, показывает, что Кондо-рассеяние, по-видимому, является предвестником оптимального туннелирования одиночных дырок через дипольные центры бора, которое выявляется позициями добавочных пиков в температурной зависимости удельного сопротивления и термо-эдс (рис. 19а, б) [Trovarelli, 1997]. Этот процесс относится к туннелированию электронов проводимости через центры с отрицательной корреляционной энергией, который благоприятствует увеличению температуры сверхпроводящего

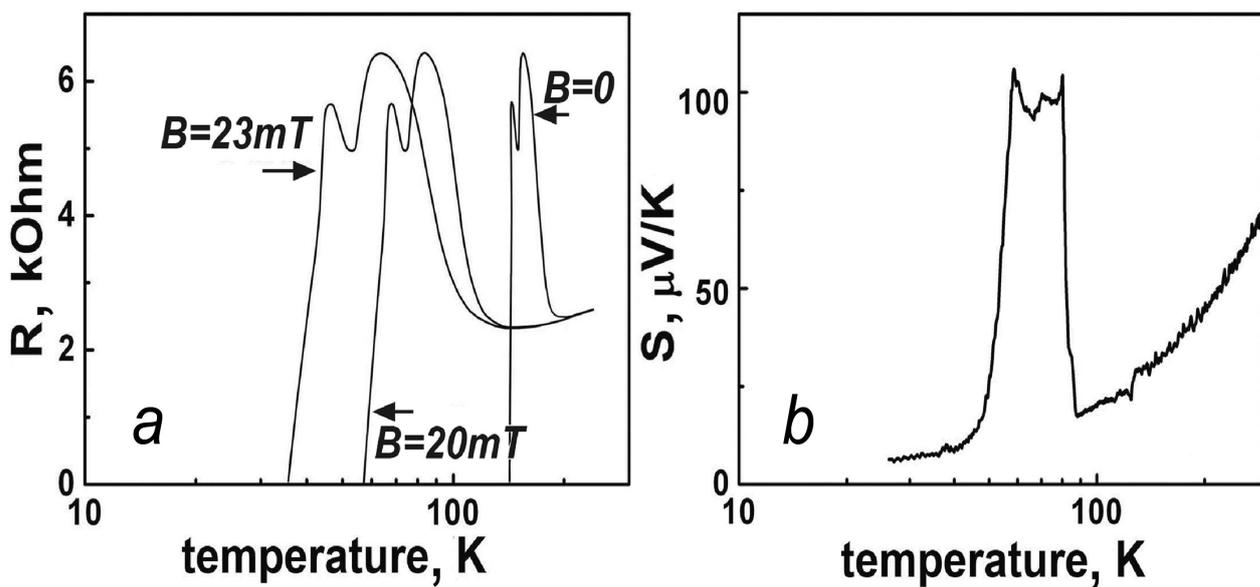


Рис. 19. Температурные зависимости электрического удельного сопротивления (a) и термо-эдс (коэффициент Зеебека) (b) СККЯ р-типа проводимости, ограниченной δ -барьерами, сильно легированными бором, на поверхности Si (100) п-типа, полученные при охлаждении в отсутствие (a, b) и при наличии (a) внешнего магнитного поля. [Баграев, 2009]

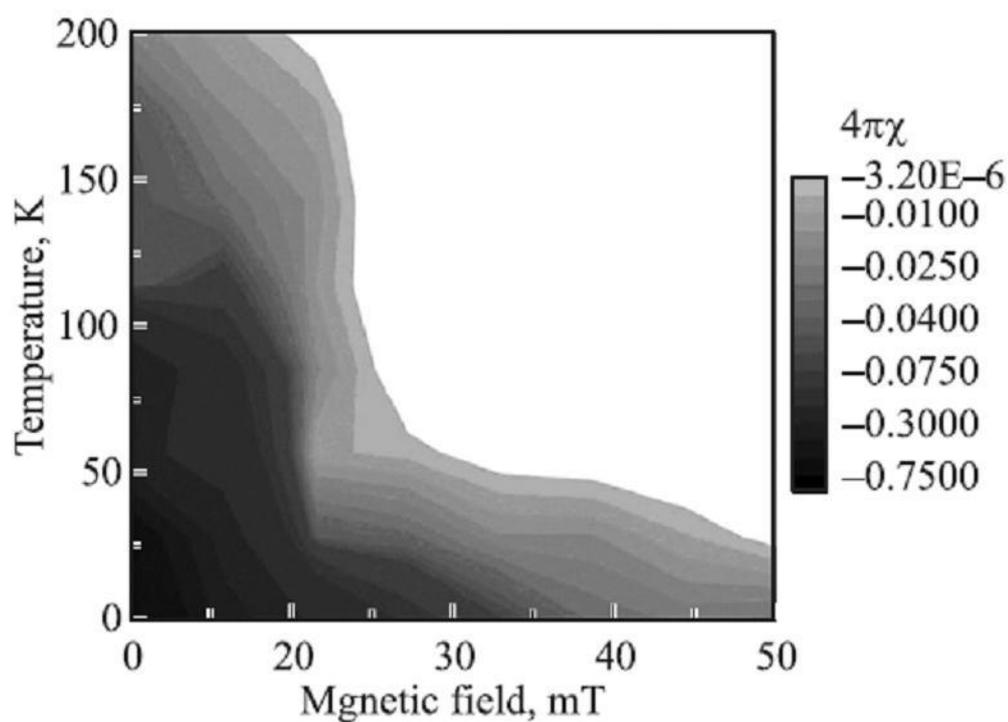


Рис. 20. Диаграмма статической магнитной восприимчивости СККЯ р-типа проводимости, ограниченной δ - барьерами, сильно легированными бором, на поверхности Si (100) n-типа, в зависимости от температуры и магнитного поля, которая наблюдалась при охлаждении образца в магнитном поле. Диамагнитный отклик проявляется после выключения магнитного поля. Значение первого критического поля, $H_{c1}=215$ Э, может быть визуально определено из диаграммы. [Баграев, 2009]

перехода, T_C , в эвтектиках типа металл-кремний [Šimánek, 1979; Ting, 1980]. Эффект туннелирования одиночных дырок также, возможно, смягчает условия так называемого «узкого горла» в биполярном механизме высокотемпературной сверхпроводимости, который следует из меньшего расстояния между центрами с отрицательной корреляционной энергией, чем длина когерентности [Alexandrov, 1981; Chakraverty, 1981].

Значение критической температуры, $T_C \approx 145$ К, определялось также с помощью исследований температурных и полевых зависимостей статической магнитной восприимчивости (рис. 20). Эти зависимости измерялись в интервале температур $3.5 \div 300$ К методом Фарадея. Причем высокая чувствительность, $10^{-9} \div 10^{-10}$ CGS, балансного спектрометра MGD31FG обеспечивала высокую стабильность калибровки значений BdB/dx . В свою очередь, для калибровки BdB/dx использовались монокристаллы чистого InP, которые характеризуются температурной стабильностью значения магнитной восприимчивости, $\chi = -313 \cdot 10^{-9}$ см³/г [Bagraev, 2008b] и подобны по форме и размерам исследуемым образцам Si (100) с квантоворазмерными p-n переходами.

Интервал температур, соответствующий диамагнитному отклику при охлаждении, совпадает с температурным диапазоном резкого уменьшения удельного сопротивления и термо-эдс (рис. 19а, b и 20), тем самым подтверждая роль зарядовых корреляций, локализованных на центрах с отрицательной корреляционной энергией, при Кондо-подобном рассеянии и увеличении T_C .

Диаграмма магнитной восприимчивости от температуры и магнитного поля ($B-T$), показанная на рис. 20, позволяет также определить значение второго критического поля H_{C2} , $H_{C2} = 0.22$ Т, которое практически идентично величине, полученной из измерений сопротивления в магнитном поле. Следует отметить, что оценка длины когерентности с помощью экспериментально измеренного значения H_{C2} , $\xi = 39$ нм, где $\xi = (\Phi_0/2\pi H_{C2})^{1/2}$, $\Phi_0 = h/2e$; находится в хорошем соответствии с величинами

сверхпроводящей щели, $2\Delta = 0.044$ эВ, и первого критического магнитного поля $H_{C1}=215$ Ое, определенного визуально из данных рис. 20. При этом принималось во внимание соотношение длины когерентности и критической температуры: $\xi = h\nu_F/2\pi k_B T_c$ [Шмидт, 1982], где ν_F - фермиевская скорость.

2.3 Характеристики экспериментальных структур и экспериментальные методики

Для проведения измерений электролюминесценции рабочая поверхность полученных квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, имеющая площадь 4.7×0.1 мм² или 4.7×0.05 мм², снабжалась десятью золотыми контактами с размерами 0.2×0.1 мм и 0.2×0.05 мм, геометрия которых представлена на рис. 21; обратная сторона структуры покрывалась алюминием. Полученные образцы помещались в регулируемый криостат для проведения исследований в температурном диапазоне от 4.2 до 300 К. Измерение электролюминесценции производилось в режиме стабилизации тока, прикладываемого в прямом направлении (минус на обратную сторону структуры, плюс к одному из двух центральных золотых контактов на рабочей поверхности). В исследованиях фотолюминесценции использовался полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 980 нм и мощностью 80 мВт, а также импульсный азотный лазер $\lambda = 337$ нм со средней мощностью 3 мВт и длиной импульса 7 нс. Излучение в ближнем инфракрасном и видимом диапазонах из исследуемых кремниевых наноструктур анализировалось при помощи дифракционного спектрометра на базе монохроматора МДР-23. Для регистрации использовались InGaAs-фотодиод, а также стандартная техника синхронного детектирования, либо фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79. Спектры в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах измерялись с помощью ИК Фурье-спектрометра IFS-115. Комбинированная функция пропускания оптической части экспериментальной установки и спектральной чувствительности детектора определялась путём измерения спектра

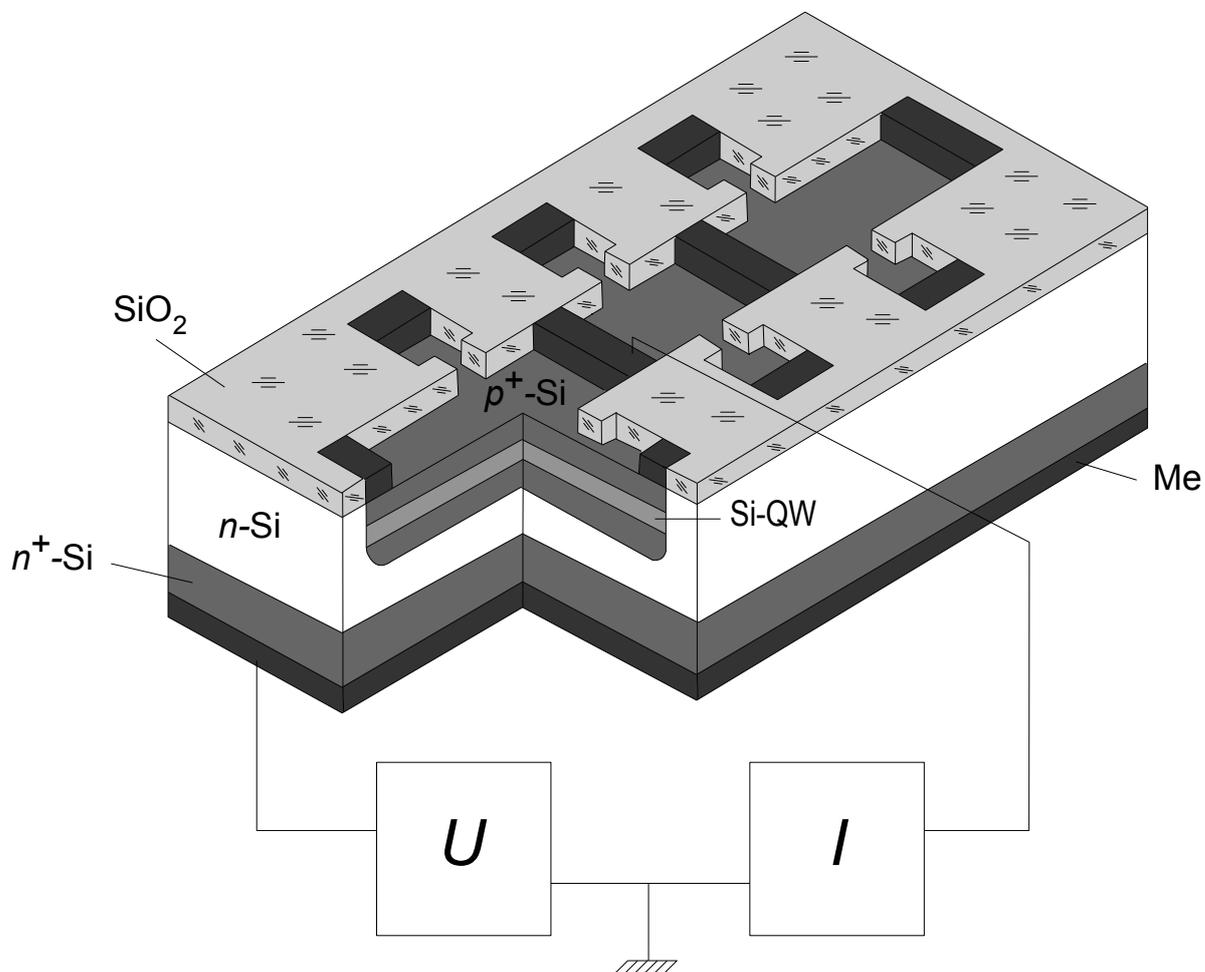


Рис. 21. Схематическое изображение исследуемого образца, представляющего собой наноструктурированный слой кремния (p^+-Si) на поверхности $n-Si$ (100), содержащий кремниевую квантовую яму p -типа проводимости ($Si-QW$), ограниченную δ -барьерами, сильно легированными бором, $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Электролюминесценция возбуждается в режиме стабилизации прямого тока в p^+-n переходе.

излучения абсолютно чёрного тела, нагретого до температуры 1500°C. Абсолютное спектральное положение монохроматора калибровалось по узким линиям в спектре поглощения водяных паров с точностью не хуже нескольких ангстрем. Определение степени линейной поляризации производилось путём измерения спектров люминесценции при двух взаимно перпендикулярных положениях поляризатора, находящегося перед входной щелью монохроматора. Степень поляризации, вносимой оптической частью экспериментальной установки, не превышала, как правило, 5% и контролировалась в процессе всех измерений.

Выводы

Таким образом, изучаемые квантоворазмерные p-n переходы создаются в рамках планарной кремниевой технологии на поверхности n-Si (100) в результате её предварительного окисления и последующей кратковременной диффузии бора, контролируемой с помощью управления потоками собственных междоузельных атомов и вакансий. В процессе окисления на поверхности монокристаллического кремния n-типа проводимости ориентации (100) формируется наноструктурированный слой. Данный слой представляет собой совокупность микродефектов со встроенной сверхузкой самоупорядоченной кремниевой квантовой ямой, образованных собственными междоузельными атомами, и имеющих фрактальное распределение и минимальный размер 2 нм. Кратковременная диффузия бора, проводимая из газовой фазы, приводит к формированию в таком наноструктурированном слое диффузионного профиля бора с концентрацией $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, который при более детальном рассмотрении может быть представлен, как набор δ -барьеров, ограничивающих СККЯ. Наличие столь высокой концентрации бора приводит к образованию упорядоченной системы тригональных дипольных центров $B^+ - B^-$, которые формируются вследствие реконструкции мелких акцепторов бора, $2B_0 \rightarrow B^+ + B^-$, как

центров с отрицательной корреляционной энергией. Возникновение такой упорядоченной системы выражается в появлении корреляционной щели в плотности состояний дырочного газа, а также является основой высокотемпературной сверхпроводимости, наблюдаемой в данных наноструктурах.

Получение в рамках р-п перехода наноструктурированного слоя кремния с высокой концентрацией бора, способной обеспечить эффективную релаксацию квазиимпульса, а также приводящей к формированию упорядоченной системы дипольных центров бора, делает изучаемые в настоящей работе кремниевые наноструктуры чрезвычайно перспективными в качестве источников оптического излучения в спектральных диапазонах от видимого до дальнего инфракрасного. Кроме того, возможности планарной кремниевой нанотехнологии таких квантоворазмерных р-п переходов позволяют путем использования процессов самоорганизации встроенных в их плоскость микродефектов формировать систему фрактальных микрорезонаторов, настроенных на характерные длины волн ИК-излучения, что делает возможным усиление его интенсивности, а также открывает пути для наблюдения поляритонных эффектов.

Глава 3. Исследование оптического излучения из квантоворазмерных кремниевых р-п переходов в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн

3.1 Спектры электро- и фотолюминесценции квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, сильно легированных бором

Спектры электролюминесценции (ЭЛ) в ближнем инфракрасном диапазоне из исследуемых кремниевых наноструктур, измеренные при температурах 77 К и 300 К и прямом токе 20 мА, представлены на рис.22. Как видно из рисунка, при $T = 77$ К в спектре доминирует линия излучения с максимумом на длине волны 1126 нм и полной шириной на полувысоте (FWHM) 18 нм, а также её фонное повторение, связанное с эмиссией поперечного оптического (ТО) фонона. Аналогичный спектр наблюдается и при изучении фотолюминесценции (см. вставку на рис.22). При повышении температуры до комнатной рассматриваемая линия излучения демонстрирует увеличение FWHM до 70 нм, а также спектральный сдвиг в область меньших энергий. Кроме того, увеличение температуры приводит к появлению достаточно широкого энергетического хвоста в длинноволновой области спектра. Что касается мощности излучения, то из её зависимости от прямого тока $W(I)$, показанной для обеих температур на рис.23, видно, что она является достаточно высокой. При этом следует отметить, что данные значения получены при возбуждении ЭЛ через контакт малой площади 0.2×0.05 мм². В случае же распределения прямого тока по всем золотым контактам, имеющимся на поверхности структуры площадью 4.7×0.05 мм², мощность излучения при комнатной температуре и токе 50 мА достигает величины 0.03 мВт (см. вставку на рис.23). Подобный подход позволяет также избежать нагревания структуры, контролируемого по смещению положения максимума спектра люминесценции.

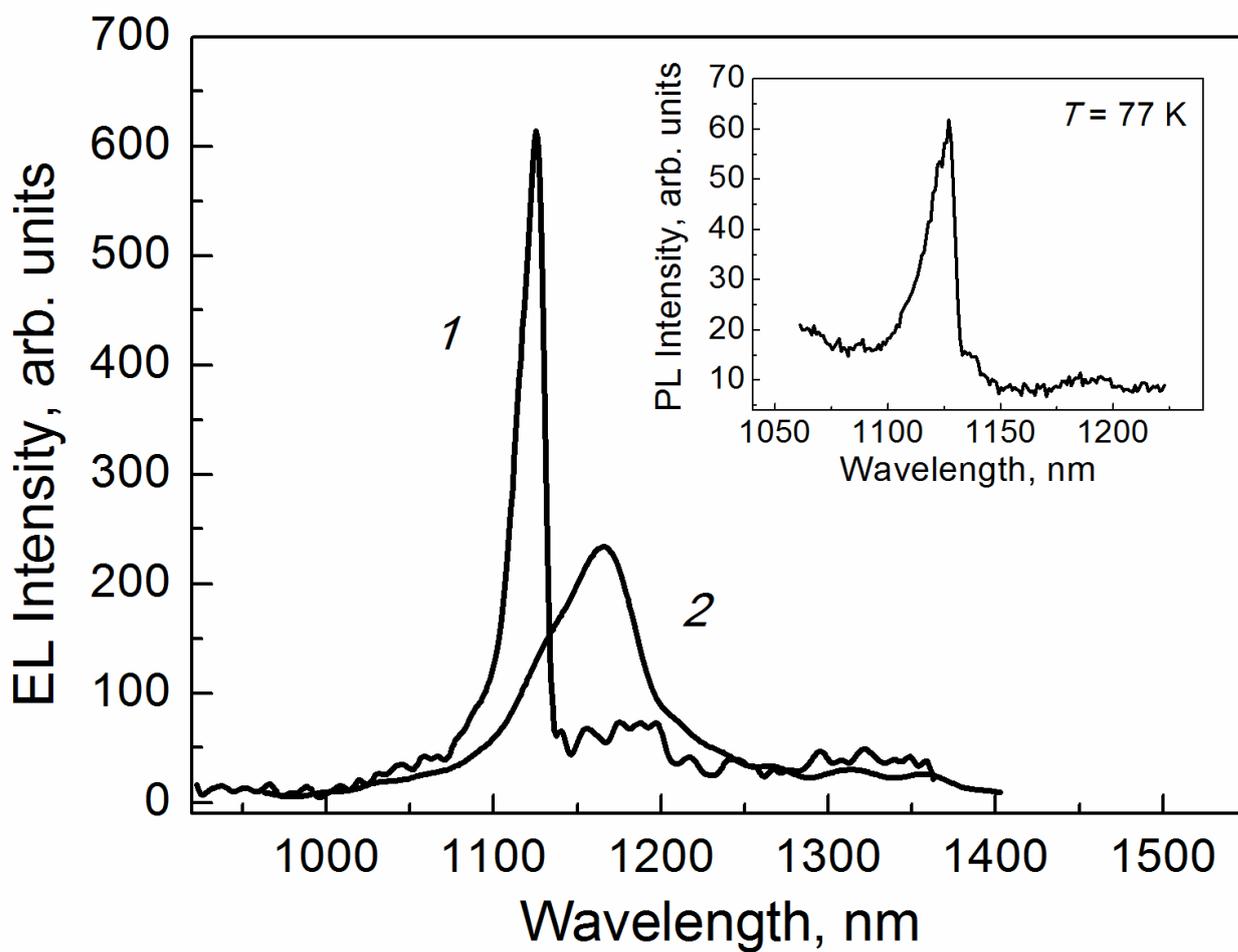


Рис. 22. Спектры электролюминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне из кремниевых наноструктур, сильно легированных бором, полученные при прямом токе 20 мА и двух значениях температуры T , К: 1 – 77, 2 – 300. На вставке представлен спектр фотолуминесценции, зарегистрированный на этом же образце.

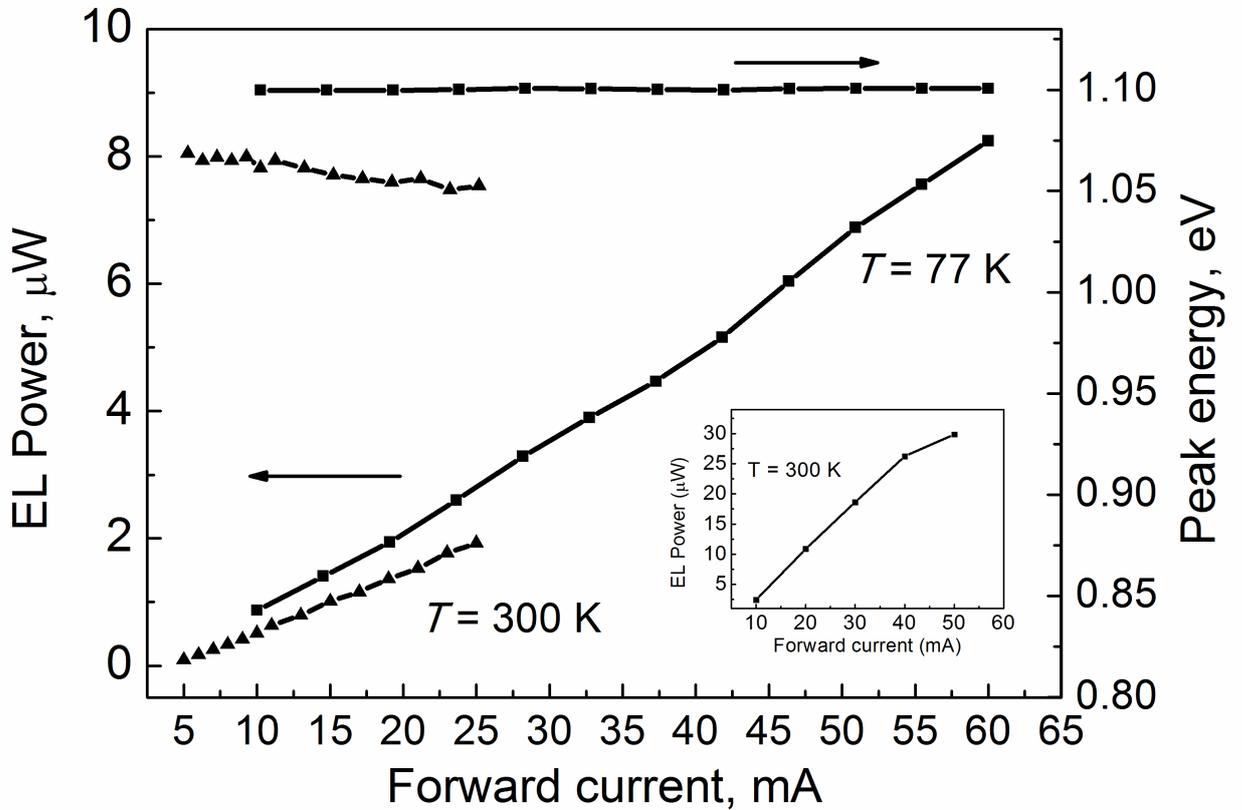


Рис. 23. Зависимость мощности излучения и спектрального положения максимума линии ЭЛ исследуемых кремниевых наноструктур, сильно легированных бором, от величины прямого тока, измеренные при температурах 77 К и 300 К. На вставке – зависимость мощности излучения исследуемых кремниевых наноструктур от величины прямого тока, измеренная при $T = 300$ К и распределении прямого тока по всем золотым контактам, имеющимся на поверхности структуры площадью 0.235 мм^2 .

Значения $W(I)$ вычислялись с учётом пространственного распределения излучения, регистрируемого только с рабочей поверхности квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, на основании площади под кривыми спектров электролюминесценции и калибровки экспериментальной установки по эталонному источнику с известной мощностью. Такой способ вычисления позволяет определить мощность, излучаемую непосредственно в спектральном диапазоне рассматриваемой здесь линии, и исключить вклад излучений видимого и дальнего инфракрасного диапазонов, также присутствующих в люминесценции исследуемых кремниевых наноструктур (смотри главы 4 и 5). В случае использования, например, калиброванного фотодиода, установленного в непосредственной близости от образца, последнее было бы трудно осуществимо. Наличие излучения в широкой спектральной области приводит также к чрезмерной сложности расчёта внешней квантовой эффективности для исследуемой здесь линии излучения, так как не представляется возможным определить, какая часть из протекающего через структуру прямого тока участвует в её возникновении.

Перейдём теперь к анализу характеристик электролюминесценции. Сразу следует отметить, что рассматриваемое здесь излучение рождается именно в сильнолегированной области, о чём свидетельствует вид зависимости $W(I)$, демонстрирующий линейность вплоть до высоких значений прямого тока (рис.24). И в самом деле, интегральная интенсивность люминесценции определяется главным образом скоростью изменения неравновесной концентрации электронно-дырочных пар $\frac{d(\delta n)}{dt}$, которые создаются внешним возбуждением со скоростью G_R . Величина $\frac{d(\delta n)}{dt}$ складывается из скоростей излучательной R_{em} и безызлучательной R_{nr} рекомбинации. При этом основной вклад в зависимость $\frac{d(\delta n)}{dt}$ от G_R даёт R_{em} , так как зависящий от концентрации носителей оже-процесс начинает доминировать при более высоких её значениях, чем достигаемые в рамках

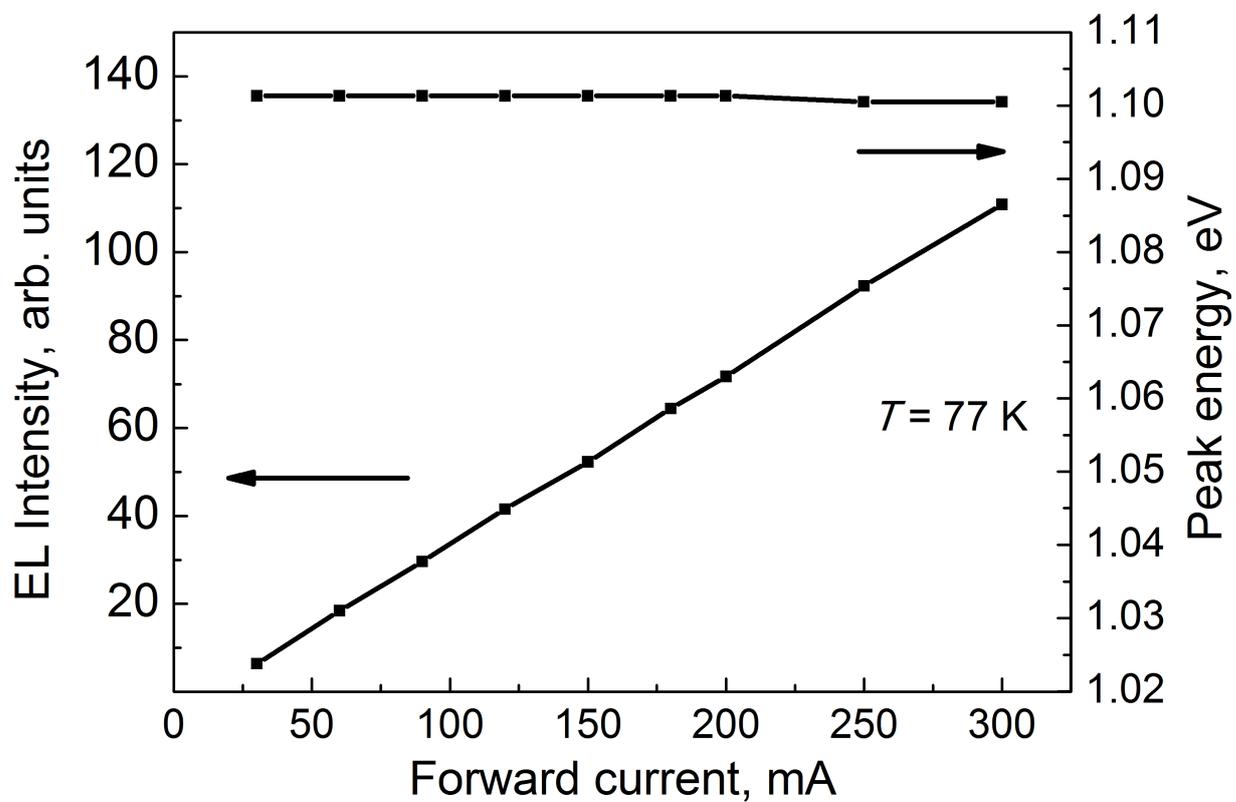


Рис. 24. Зависимость интенсивности излучения и спектрального положения максимума линии ЭЛ исследуемых кремниевых наноструктур, сильно легированных бором, от величины прямого тока, демонстрирующие линейный характер вплоть до больших его значений.

рассматриваемого здесь эксперимента. Что касается G_R , то возможный эффект самопоглощения, способный приводить к нелинейной зависимости скорости генерации от прямого тока, не должен играть существенной роли. Последнее предположение является вполне обоснованным, так как в материале p -типа концентрация заполненных начальных состояний, способных участвовать в поглощении, крайне мала. Разумно также не принимать во внимание процессы стимулированного излучения и рассматривать как основную только спонтанную люминесценцию. Тогда скорость изменения избыточной концентрации будет выражаться соотношением:

$$\frac{d(\delta n)}{dt} = -\frac{R_{sp}^0}{n_0 p_0} (np - n_0 p_0), \quad (3.1)$$

где R_{sp}^0 - скорость спонтанной излучательной рекомбинации в термодинамическом равновесии, когда число переходов «сверху вниз» равняется числу переходов «снизу вверх». n_0, p_0 - равновесные концентрации соответственно электронов и дырок. $n = n_0 + \delta n$, $p = p_0 + \delta p$ - суммарные концентрации электронов и дырок с учётом избыточных (δn и δp), генерируемых внешним возбуждением [Bebb, 1972]. Для того чтобы $\frac{d(\delta n)}{dt}$ линейно зависела от внешнего возбуждения, необходимо выполнение условия $p_0 \gg \delta p$ (либо $n_0 \gg \delta n$), достигаемого в сильнолегированной области p - (n -) типа и приводящего к соотношению (в случае $p_0 \gg \delta p$, учитывая, что $\delta n \approx \delta p$):

$$\frac{d(\delta n)}{dt} = -R_{sp}^0 \frac{n_0 \delta p + p_0 \delta n + \delta n \delta p}{n_0 p_0} = -R_{sp}^0 \frac{n_0 + p_0}{n_0 p_0} \delta n \quad (3.2)$$

Таким образом, рассматриваемое в настоящей главе излучение из исследуемых кремниевых наноструктур рождается именно в сильно легированной бором области p -типа. Следует отметить, что при получении соотношения (3.2) не было сделано никаких предположений относительно

R_{sp}^0 , то есть полученный выше результат не зависит от конкретного механизма рекомбинации, отвечающего за возникновение излучения.

3.2 Форма линии люминесценции

Не вдаваясь в детали, можно было бы сделать предположение, что представленные на рис.22 линии излучения, по крайней мере, при $T = 77$ К, соответствуют непрямому переходу в объёмном кремнии между дном зоны проводимости и верхом валентной зоны, сопровождающемуся эмиссией ТО-фонона с энергией $\hbar\omega_{TO} = 57.5$ мэВ, необходимого для сохранения квазиимпульса. Однако интерпретация спектров излучения кремния вблизи края собственного поглощения является довольно сложной задачей. Сложность возникает, прежде всего, вследствие малых энергий активации основных доноров и акцепторов, что выражается в возможном наложении различных каналов рекомбинации в относительно небольшой спектральной области. Как результат, немного более детальный анализ приводит к заключению об ошибочности сделанного выше предположения. Действительно, на рис.25 для сравнения с экспериментально полученной линией излучения кремниевых наноструктур, сильно легированных бором, (сплошная кривая на рис.25) представлена скорость излучательной рекомбинации R_{sp}^{bb} для непрямого перехода в монокристаллическом кремнии (штриховая кривая на рис.25). Видно, что как по форме, так и по спектральному положению эти две кривые далеки от совпадения. Расчёт R_{sp}^{bb} проводился в соответствии с выражением

$$R_{sp}^{bb}(\hbar\omega) \propto \int \int_{E_c E_v} \frac{1}{\exp[-\frac{E_v - F_p}{kT}] + 1} \cdot \frac{1}{\exp[\frac{E_c - F_n}{kT}] + 1} \cdot (E_c - E_g)^{1/2} \cdot (-E_v)^{1/2} \cdot \delta(E_v - E_c + \hbar\omega + \hbar\omega_{TO}) dE_v dE_c, \quad (3.3)$$

полученным в предположении, что матричный элемент перехода не зависит от частоты. При этом учитывались только процессы с испусканием фононов, так как поглощение фононов при низкой температуре маловероятно.

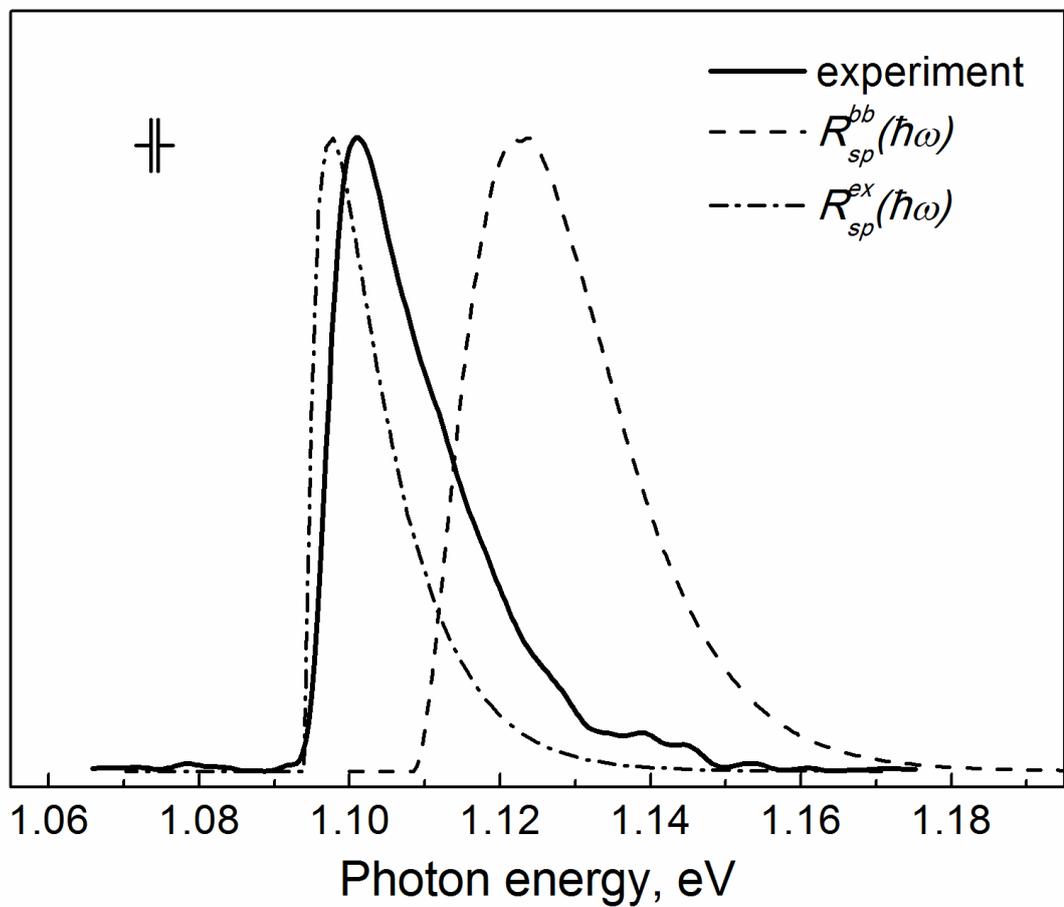


Рис. 25. Линия ЭЛ исследуемых кремниевых наноструктур (сплошная кривая), измеренная при $T = 77$ К, и скорость излучательной рекомбинации, рассчитанная для непрямого перехода в монокристаллическом кремнии без учёта (штриховая кривая) и с учётом (штрихпунктирная кривая) экситонных эффектов.

По этой же причине эффект самопоглощения, способный приводить к изменению формы спектра излучения, не принимался во внимание.

При вычислении квазиуровней Ферми для электронов F_n и дырок F_p учитывалось двенадцатикратное вырождение зоны проводимости, вследствие наличия шести эквивалентных долин и двух проекций спина, а также четырёхкратное вырождение валентной зоны. Следует отметить, что учёт хвостов плотности состояний, связанных с наличием высокой степени легирования, выполненный на основе [Эфрос, 1973], приводит лишь к незначительному изменению вида спектра. И, наконец, рассчитанная по формуле (3.3) скорость излучательной рекомбинации корректировалась с учётом функции пропускания оптической части экспериментальной установки и спектральной чувствительности детектора для корректного сравнения с экспериментом.

Отличие в спектральном положении от полученной экспериментально линии излучения могло бы быть отнесено к наличию связанного состояния вследствие образования экситонов с энергией связи $E_x \approx 15$ мэВ. Однако данное предположение сталкивается с серьёзными возражениями, связанными, прежде всего, с крайне малой вероятностью существования экситонов при высоких уровнях легирования, а также при высоких токах инжекции и температурах. Кроме того, форма спектра излучения, рассчитанная для данного случая, не соответствует наблюдаемой (см. рис.25, сплошная и штрихпунктирная кривые). Последняя построена на основании скорости излучательной рекомбинации,

$$R_{sp}^{ex}(\hbar\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g - E_x - \hbar\omega_{TO}} \cdot \exp\left[-\frac{\hbar\omega - E_g - E_x - \hbar\omega_{TO}}{kT}\right], \quad (3.4)$$

свободных экситонов с участием ТО-фононов, полученной при тех же предположениях, которые были сделаны выше [Bebb, 1972, Mitchard, 1982], и также скорректированной с учётом спектральной зависимости пропускания оптической части экспериментальной установки и спектральной чувствительности детектора.

Таким образом, естественно предположить, что механизм рекомбинации, отвечающий за возникновение излучения в кремниевых наноструктурах, сильно легированных бором, в ближней инфракрасной области спектра обусловлен именно наличием примесей. При этом рекомбинация может происходить и без участия фонона, так как при высоких уровнях легирования закон сохранения квазиимпульса снимается [Dean, 1967].

Информацию об участии фононов в процессе рекомбинации можно получить, проанализировав, например, фононное повторение от рассматриваемой линии излучения. Допустим, что рекомбинация электрона и дырки, находящихся в точках зоны Бриллюэна с различными волновыми векторами q_c и q_v , происходит при участии фонона. Тогда закон сохранения квазиимпульса требует, чтобы волновой вектор фонона q_{ph} равнялся разности волновых векторов электрона и дырки $q_{ph} = |q_c - q_v|$. В случае же двухфононного процесса, который и приводит к возникновению фононного повторения, сумма волновых векторов уже двух фононов должна быть равна этой разности $q_{ph} + q_{ph}^* = |q_c - q_v|$, а, следовательно, q_{ph}^* должен равняться нулю. По этой причине фононное повторение отстоит от основной линии излучения на величину, равную энергии фонона в центре зоны Бриллюэна $\hbar\omega_{to}(q=0) = 64$ мэВ. Если же закон сохранения квазиимпульса снимается, в фононном повторении могут участвовать любые фононы. Данное обстоятельство приведёт к более широкой линии повторения, по сравнению с шириной основной линии, с максимумами, соответствующими энергиям фононов вблизи краёв зоны, где плотность состояний максимальна вследствие приближения фононных дисперсионных кривых к горизонтальной прямой. Именно такая картина наблюдается в случае анализируемой линии излучения (см. рис.26). Таким образом, процесс рекомбинации, приводящий к возникновению люминесценции в ближней инфракрасной области из исследуемых кремниевых наноструктур, по всей видимости, не требует участия фононов и протекает через состояния мелких доноров, например, фосфора, и акцепторные состояния, связанные с бором.

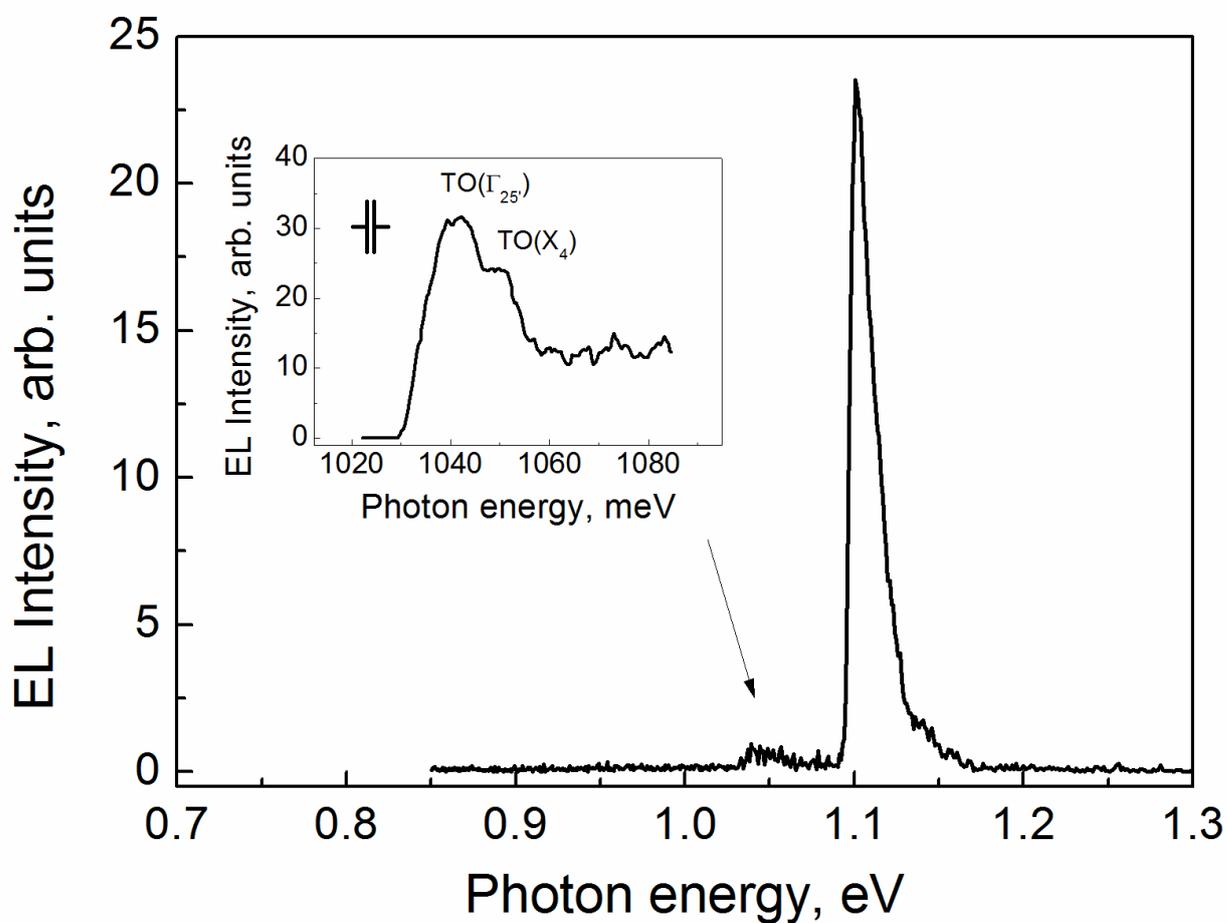


Рис. 26. Линия излучения ЭЛ исследуемых кремниевых наноструктур, анализируемая в данной главе, измеренная при $T = 77$ К. На вставке представлено её фонное повторение, демонстрирующее максимумы, соответствующие переходам с участием фононов вблизи границы зоны Бриллюэна.

Такое заключение выглядит вполне естественным, учитывая тот факт, что именно донорно-акцепторный механизм является, возможно, основным механизмом возникновения близкраевой люминесценции во многих сильно легированных полупроводниках [Pankove, 1968]. И кремний в данном случае не исключение [Parsons, 1978; Parsons, 1979, Schmid, 1981, Wagner, 1984]. При этом, несмотря на его низкую квантовую эффективность, как непрямозонного полупроводника, сильно легированный кремний, как было замечено [Parsons, 1979; Halliwell, 1974; Bergersen, 1977], обладает достаточно высокой интенсивностью излучения. Данное наблюдение находит подтверждение в исследованиях сильно легированных бором кремниевых наноструктур. Далее будет показано, что излучение в этом случае является, по-видимому, результатом донорно-акцепторной рекомбинации (ДАР), происходящей между состояниями мелкого донора и состояниями, связанными с бором, который при таких высоких концентрациях формирует упорядоченную систему примесных дипольных центров $B^+ - B^-$.

3.3 Особенности поведения люминесценции и её связь с упорядоченной системой дипольных центров бора

Как уже обсуждалось во второй главе, зарядовые корреляции в системе примесей бора, начинающие доминировать при наличии столь высокой их концентрации, приводят к образованию корреляционной щели в плотности состояний дырочного газа. Основную роль в её формировании играет реконструкция мелких акцепторов бора, $2B^0 \rightarrow B^- + B^+$, как центров с отрицательной корреляционной энергией [Bagraev, 1984a; Bagraev, 1984b; Bagraev, 1988], приводящая к образованию примесных диполей C_{3v} - симметрии. Причём наличие тригональных дипольных центров бора $B^+ - B^-$, ориентированных вдоль кристаллографических осей $\langle 111 \rangle$ (см. рис.15а),

было непосредственно установлено при изучении угловых зависимостей спектров ЭПР [Баграев, 2002].

Величина корреляционной щели в плотности состояний дырочного газа определялась на основании измерений туннельных ВАХ, а также по данным локальной туннельной спектроскопии (рис.17а). При этом последняя имеет преимущество, так как позволяет напрямую определить локальную плотность состояний при измерении туннельного тока в условиях развертки напряжения, приложенного к СТМ -игле, позиция которой поддерживается в фиксированном вертикальном положении [Fisher, 2007]. В этом случае, если к δ -барьерам приложить отрицательное напряжение, дырки будут туннелировать, заполняя свободные состояния в образце, в то время как положительное напряжение будет способствовать их опустошению. Так как условия транспорта двумерных дырок в исследуемых кремниевых наноструктурах близки к идеальным [Баграев, 2002, 2005; Bagraev, 2004], регистрация спектров туннельной проводимости обеспечивает измерение локальной плотности состояний. Величина корреляционной щели, определённая таким образом, оказалась равной 0.044 эВ. Её положение задаётся энергиями ионизации фонового и коррелированного электронов в соответствии со схемой, представленной на рис.17b. Более низкоэнергетическая позиция $V(0/-)$ является следствием отрицательной корреляционной энергии центра бора и выражается в том, что двум близкорасположенным атомам бора энергетически более выгодно образовать диполь. Следует отметить, что, образуемые при этом биполярны малого радиуса, локализованные на каждом из диполей, являются частицами с целым спином и, как следствие, при достижении некоторых критических условий по плотности и температуре могут переходить в состояние бозе-эйнштейновской конденсации. Данное обстоятельство, по-видимому, приводит к существованию высокотемпературной сверхпроводимости, обнаруженной ранее в исследуемых кремниевых наноструктурах при

достижении критической температуры $T_c \approx 145$ К, что подробно описывалось в главе 2.

Учитывая очень высокую концентрацию диполей бора $\sim 2.5 \cdot 10^{21}$ см⁻³, величина T_c , по всей видимости, определяется не достижением критических условий конденсации, а связана с разрушением самой системы примесных диполей, вследствие нарушения условий реконструкции. Данное предположение находит подтверждение при изучении электролюминесценции в ближней инфракрасной области спектра из исследуемых кремниевых наноструктур, сильно легированных бором. На рис.27 представлена температурная зависимость площади под кривыми спектров ЭЛ, измеренных при прямом токе 20 мА. Из рисунка видно, что интенсивность электролюминесценции возрастает с увеличением температуры, достигая максимума при $T \approx 150$ К, положение которого хорошо согласуется с критической температурой сверхпроводящего перехода. Для примера на вставке к рис.27 показана температурная зависимость удельного сопротивления исследуемых кремниевых наноструктур, измеряемого вдоль их поверхности. Обращающие на себя внимание, небольшие флуктуации интегральной интенсивности ЭЛ, имеющиеся вблизи $T \approx 150$ К (рис.27), могут быть объяснены критическими флуктуациями вблизи точки фазового перехода, наблюдаемыми во многих системах [Butov, 1994].

Таким образом, конечным состоянием в донорно-акцепторной рекомбинации, приводящей к возникновению излучения из исследуемых кремниевых наноструктур в ближней инфракрасной области спектра, по-видимому, является состояние, связанное с диполем бора, а именно В(+/0). При этом, учитывая энергетическое положение исследуемой линии люминесценции, можно сделать предположение, что начальным состоянием в этом случае может быть состояние мелкого донора, и, скорее всего фосфора, как основной легирующей примеси в *n*-Si, использовавшемся для изготовления кремниевых квантоворазмерных *p-n* переходов.

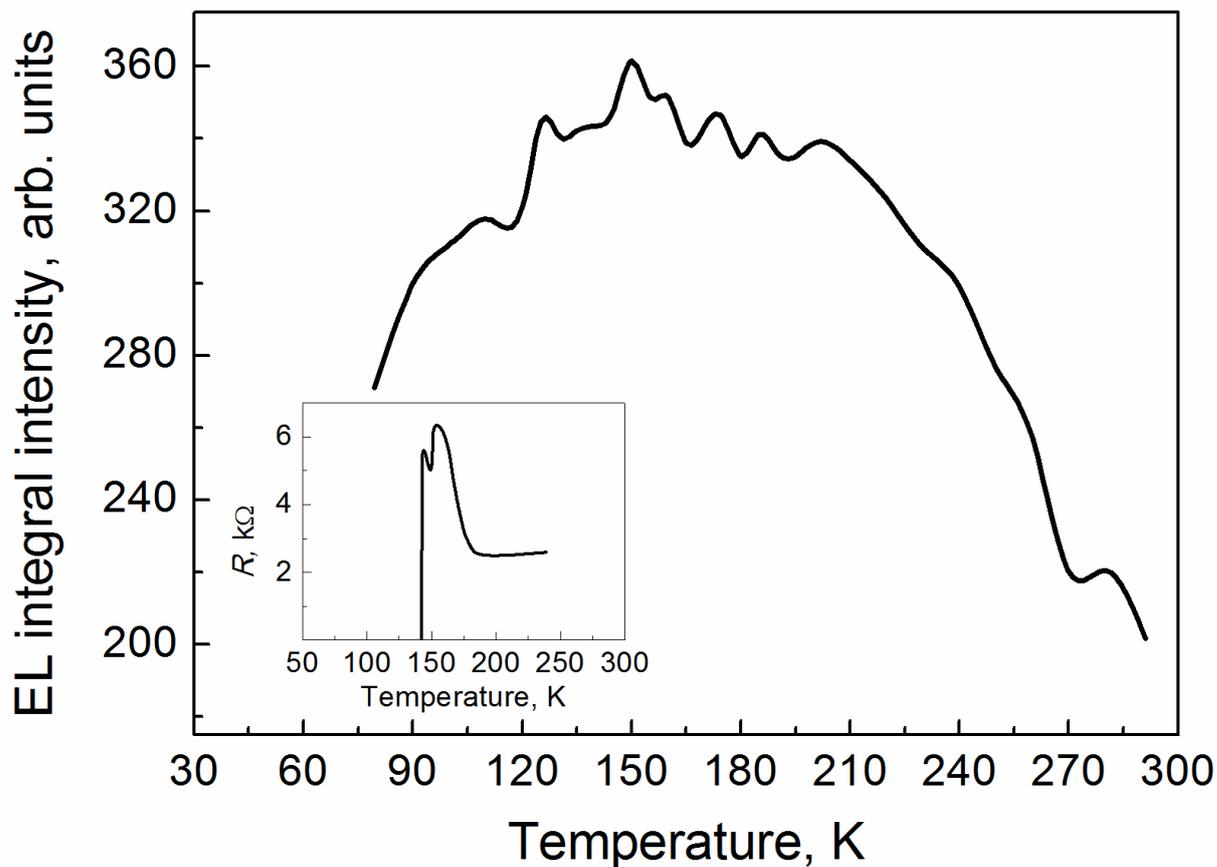


Рис. 27. Температурная зависимость ЭЛ в ближнем инфракрасном диапазоне из исследуемых кремниевых наноструктур, демонстрирующая максимум интенсивности вблизи значения критической температуры сверхпроводящего перехода в δ -барьерах, сильно легированных бором. На вставке показан соответствующий фазовый переход, зарегистрированный при измерении температурной зависимости сопротивления [Баграев, 2009].

Тогда анализируемое излучение является результатом донорно-акцепторной рекомбинации, происходящей на гетерогранице наноструктурированного сильнолегированного слоя кремния р-типа и монокристаллического кремния п-типа, в которой принимают участие электрон, локализованный на фосфоре, и одна из дырок, связанная ионом бора B^+ , в соответствии со схемой, представленной на рис.28. Интересно отметить, что похожая рекомбинация на гетерогранице наблюдается и в гетеропереходах GaAs/AlGaAs [Алфёров, 1986].

Участие дипольного центра бора в процессе рекомбинации приводит к тому, что практически все характерные для ДАР особенности, связанные с зависимостью энергии излучаемого кванта от кулоновского взаимодействия в паре, не проявляются. Линия излучения в данном случае может не менять форму и не демонстрировать характерного красного смещения при увеличении мощности возбуждения и времени задержки. Подобная ситуация не является новой и похожие примеры можно найти в работах [Henry, 1968; Cuthbert, 1968; Dean, 1969], где донорно-акцепторная рекомбинация наблюдается в условиях, когда одна или обе компоненты нейтральны. При этом, однако, вероятность рекомбинации по-прежнему быстро падает с увеличением расстояния в паре. Поэтому для повышения интенсивности излучения целесообразно создавать большие концентрации примесей. С этим, возможно, связано возрастание интегральной интенсивности излучения при увеличении степени легирования кремния, отмеченное некоторыми авторами [Sun, 2004; Halliwell, 1974; Bergersen, 1976, 1977]. При этом конечно, большую роль играет и снятие закона сохранения квазиимпульса за счёт релаксации момента вблизи примесных центров. Причём следует принимать во внимание, что, как было установлено в [Dean, 1967], интенсивность бесфононной линии люминесценции возрастает с увеличением силы связи примесного центра и электрона или дырки, участвующих в процессе рекомбинации.

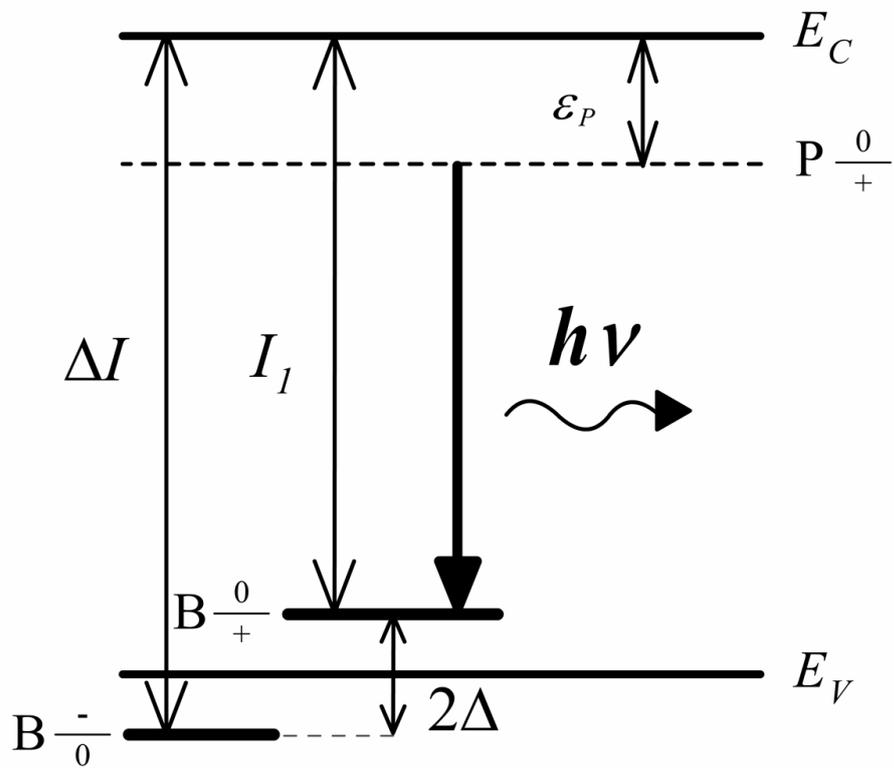


Рис. 28. Одноэлектронная зонная схема, представляющая процесс донорно-акцепторной рекомбинации между электроном, локализованным на мелком доноре фосфора (с энергией связи ϵ_P), и одной из дырок центра B^+ .

В рамках данного рассмотрения примесные диполи бора имеют преимущество, так как обеспечивают малый радиус локализации связанных на них дырок.

3.4 Исследование поляризации люминесценции

Дальнейшее подтверждение участия системы дипольных центров бора в возникновении излучения в ближней инфракрасной области спектра из исследуемых кремниевых наноструктур проявляется в том, что обнаруженная электролюминесценция обладает высокой степенью линейной поляризации, величина которой достигает 30%. Наличие высокой степени линейной поляризации, по-видимому, является непосредственным следствием упорядочения системы дипольных центров бора. При этом, очевидно, что C_{3v} -симметрия, имеющаяся у дипольных центров бора, должна проявляться и в угловых зависимостях степени линейной поляризации.

Представленные на рис.29 угловые зависимости степени линейной поляризации, полученные при различных ориентациях образца по отношению к оси наблюдения (рис.29f), подтверждают данное предположение. Из рисунков видно, что поляризация максимальна именно при наблюдении вдоль оси $\langle 110 \rangle$ и ей эквивалентных, соответствующих направлению выстраивания дипольных центров бора (см. рис.15а, б). Причём согласие имеется не только качественное, но и количественное. Значения степени поляризации в промежуточных углах между эквивалентными направлениями $\langle 110 \rangle$ уменьшаются приблизительно в $\sqrt{2}$ раз, как и должно быть в случае проецирования на ось $\langle 010 \rangle$ вектора напряженности электрического поля, совершающего колебания вдоль оси $\langle 110 \rangle$ (рис.29с). Несимметричность углового распределения степени линейной поляризации может быть объяснена, например, неидеальностью подрешётки дипольных центров бора, связанной с неполной реконструкцией мелких акцепторов бора.

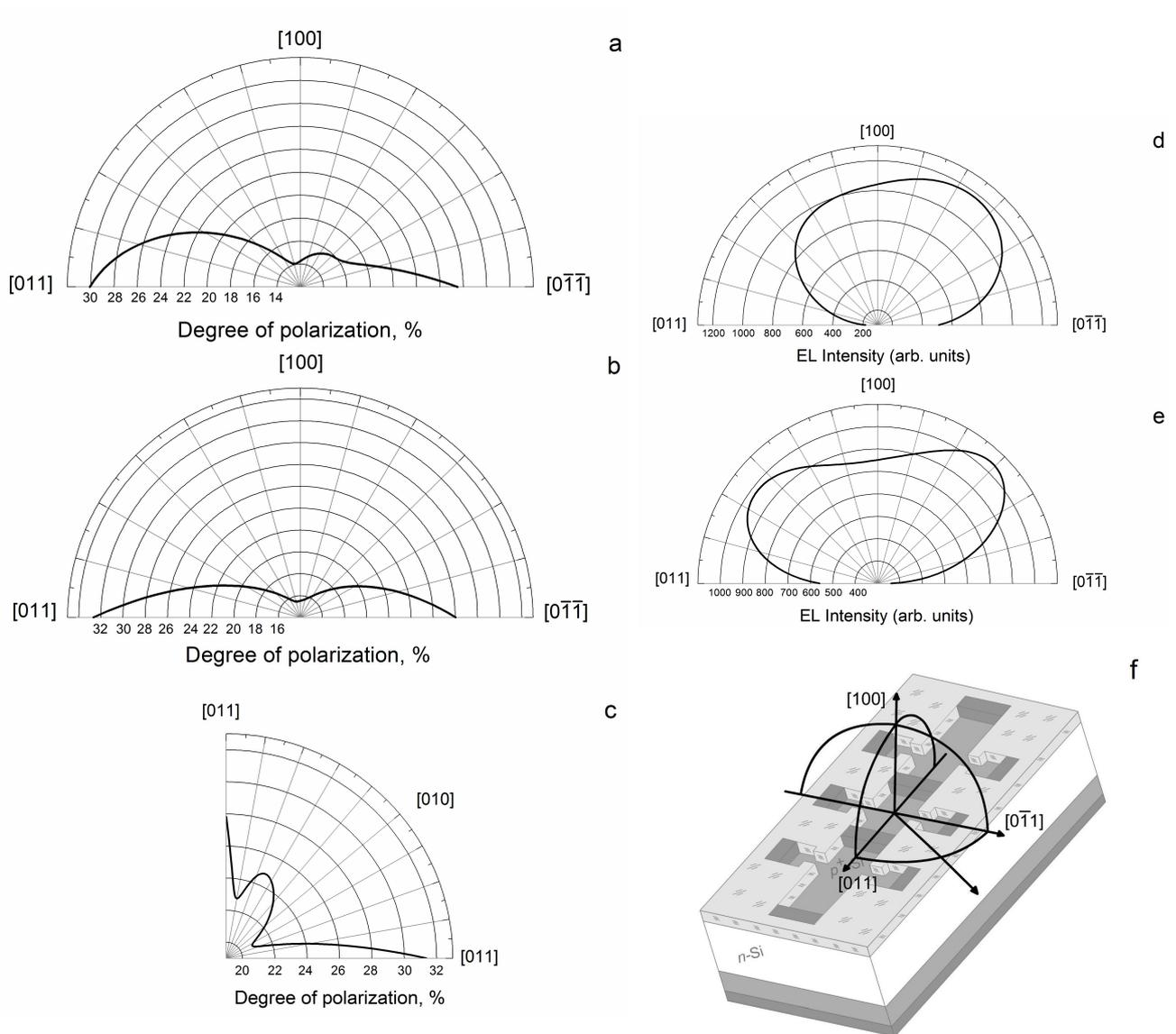


Рис. 29. Угловые зависимости степени линейной поляризации (*a*, *b*, *c*) и интегральной интенсивности (*d*, *e*) линии электролюминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне из исследуемых кремниевых наноструктур, сильно легированных бором, полученные при вращении образца в трёх взаимно перпендикулярных плоскостях в соответствии со схемой (*f*). Измерения проводились при величине прямого тока 20 мА и температуре 77 К.

Кроме того, существенную роль могут играть также локальные напряжения, возникающие в кремниевых наноструктурах в процессе диффузии и приводящие к преимущественному выстраиванию дипольных центров бора вдоль какой-либо из эквивалентных осей. Данное обстоятельство, по видимому, находит отражение и в угловых зависимостях интегральной интенсивности ЭЛ, которые представлены на рис.29d, e. Аналогичная угловая зависимость была зарегистрирована и при исследовании поведения интенсивности и степени линейной поляризации фотолюминесценции (рис.30).

Упорядочение дипольных центров бора происходит за счёт сил электростатического взаимодействия. По этой причине естественным кажется вопрос о возможности управления такой системой и об её устойчивости при различных внешних воздействиях, самым простым из которых является внешнее электрическое поле. В рамках этого очень удобной представляется геометрия контактов, созданная на поверхности исследуемого образца (рис.21), которая позволяет производить измерение электролюминесценции при условии приложения дополнительного электрического поля, параллельного плоскости структуры. Для этой цели используются контакты, расположенные по периметру области диффузии бора, в то время как ЭЛ возбуждается через центральный контакт. Зависимости интегральной интенсивности электролюминесценции $I_{EL}(U_{lat})$ и степени её линейной поляризации $P(U_{lat})$ от величины электрического напряжения, прикладываемого в плоскости структуры, представлены на рис.31. Видно, что с ростом напряжения, как интенсивность, так и степень поляризации падают.

Снижение степени поляризации возможно по двум причинам, одна из которых заключается в переориентации примесных диполей и их выстраивании вдоль внешнего электрического поля, вторая – в простом разупорядочении.

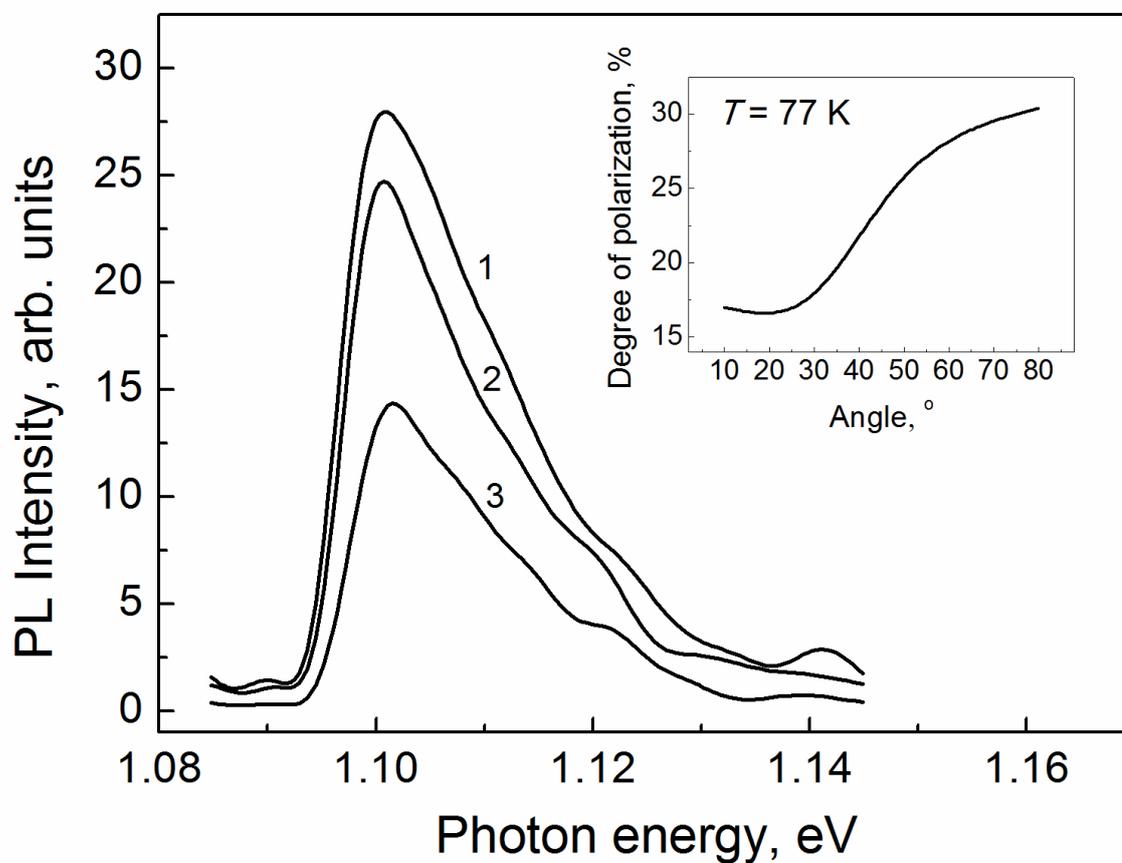


Рис. 30. Спектры фотолюминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне из исследуемых кремниевых наноструктур, сильно легированных бором, измеренные при температуре 77 К и различных углах между направлением регистрации и нормалью к образцу, в градусах: 1 – 10, 2 – 50, 3 – 80. На вставке представлена угловая зависимость степени линейной поляризации фотолюминесценции, полученная при тех же условиях.

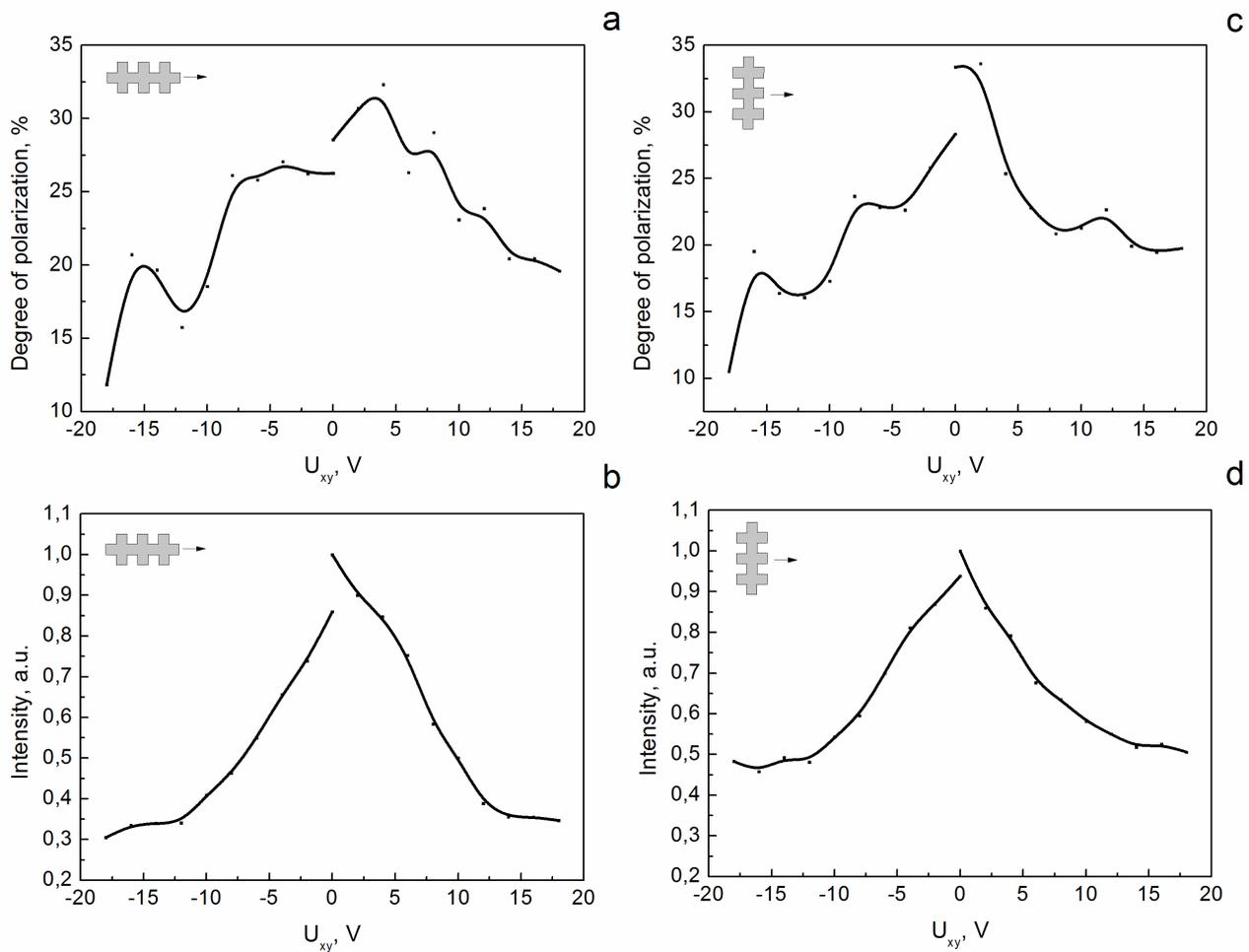


Рис. 31. Падение степени линейной поляризации (*a, c*) и интегральной интенсивности (*b, d*) линии ЭЛ в ближнем инфракрасном диапазоне из исследуемых кремниевых наноструктур, регистрируемое в условиях приложения дополнительного латерального электрического поля, направленного параллельно (*a, b*) и перпендикулярно (*c, d*) оси наблюдения. Величина прямого тока 20 мА, $T = 77$ К.

Для выяснения, какая из двух причин ближе к истинной, измерения зависимости степени поляризации от внешнего электрического поля проводились при двух взаимных ориентациях оси наблюдения и внешнего поля: параллельном (рис.31а, b) и перпендикулярном друг другу (рис.31с, d). Из рисунков видно, что в обоих случаях степень линейной поляризации спадает практически одинаково. Следовательно, переориентации дипольных центров бора не происходит, и уменьшение поляризации связано, по-видимому, с их разупорядочением и, возможно, частичным разрушением, вызванным электрическим током, протекающим через структуру. Интерес представляет также несовпадение начальных точек для положительной и отрицательной ветвей зависимости $P(U_{lat})$, учитывая, что положительная ветвь регистрировалась первой. Данное несоответствие свидетельствует о неполном восстановлении системы дипольных центров бора после снятия внешнего возмущения. Подобный гистерезис имеется также и на зависимости $I_{EL}(U_{lat})$, что указывает на частичную связь падения интенсивности с разрушением дипольных центров бора. Однако имеется и другая возможность, и данное поведение может быть объяснено, например, в рамках двухэлектронных адиабатических потенциалов, построенных для дипольного центра бора, речь о которых пойдёт далее. Следует отметить также, что при повышении температуры до комнатной, поляризация ЭЛ практически полностью исчезает, а её зависимость от латерального электрического поля становится трудно различимой. При этом интегральная интенсивность ЭЛ испытывает меньший спад и остаётся по-прежнему чувствительной к латеральному электрическому полю, что свидетельствует о преимущественном влиянии упорядочения системы диполей на степень поляризации, в то время как интенсивность определяется, по-видимому, главным образом степенью реконструкции мелких акцепторов бора.

3.5 Модель возникновения излучения ближнего инфракрасного диапазона в квантоворазмерных кремниевых p-n переходах

Так как в процессе рекомбинации принимают участие тригональные дипольные центры бора, каждая из составляющих которых V^+ и V^- является двухэлектронным/дырочным центром, представить все особенности возникновения излучения на простой одноэлектронной энергетической диаграмме не удаётся. По этой причине модель следует строить на основании двухэлектронных/дырочных адиабатических потенциалов, изображённых на рис.32. Данные потенциалы показывают энергию $E_n(Q)$ центров V^+ и V^- в зависимости от обобщённой координаты Q , величина которой отражает изменение позиции центра относительно его положения равновесия. Направления, вдоль которых отсчитывается Q , обычно выбираются в соответствии с ориентацией кристаллографических осей; в кремнии - $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ [Bagraev, 1984a; Bagraev, 1988]. При этом следует принимать во внимание, что V^+ и V^- имеют выделенное направление смещения соответственно вдоль $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$.

В рамках представленной на рис.32 модели процесс возникновения излучения в ближней инфракрасной области спектра в исследуемых кремниевых наноструктурах, сильно легированных бором, можно представить следующим образом. На первой стадии электрон, инжектированный из *n*-области, захватывается на ион фосфора, переводя его в нейтральное состояние. Высокая концентрация бора приводит к тому, что внутри области локализации данного электрона оказывается большое число дипольных центров бора, обеспечивая сильное перекрытие волновых функций электрона и одной из дырок на V^+ . Процесс их аннигиляции, происходящий по этой причине с большой вероятностью, приводит к рождению кванта излучения $h\nu$, что отмечено жирной стрелкой на рис.32. При этом релаксация момента, необходимая при непрямом переходе, осуществляется за счёт взаимодействия носителей с ионами бора и фосфора.

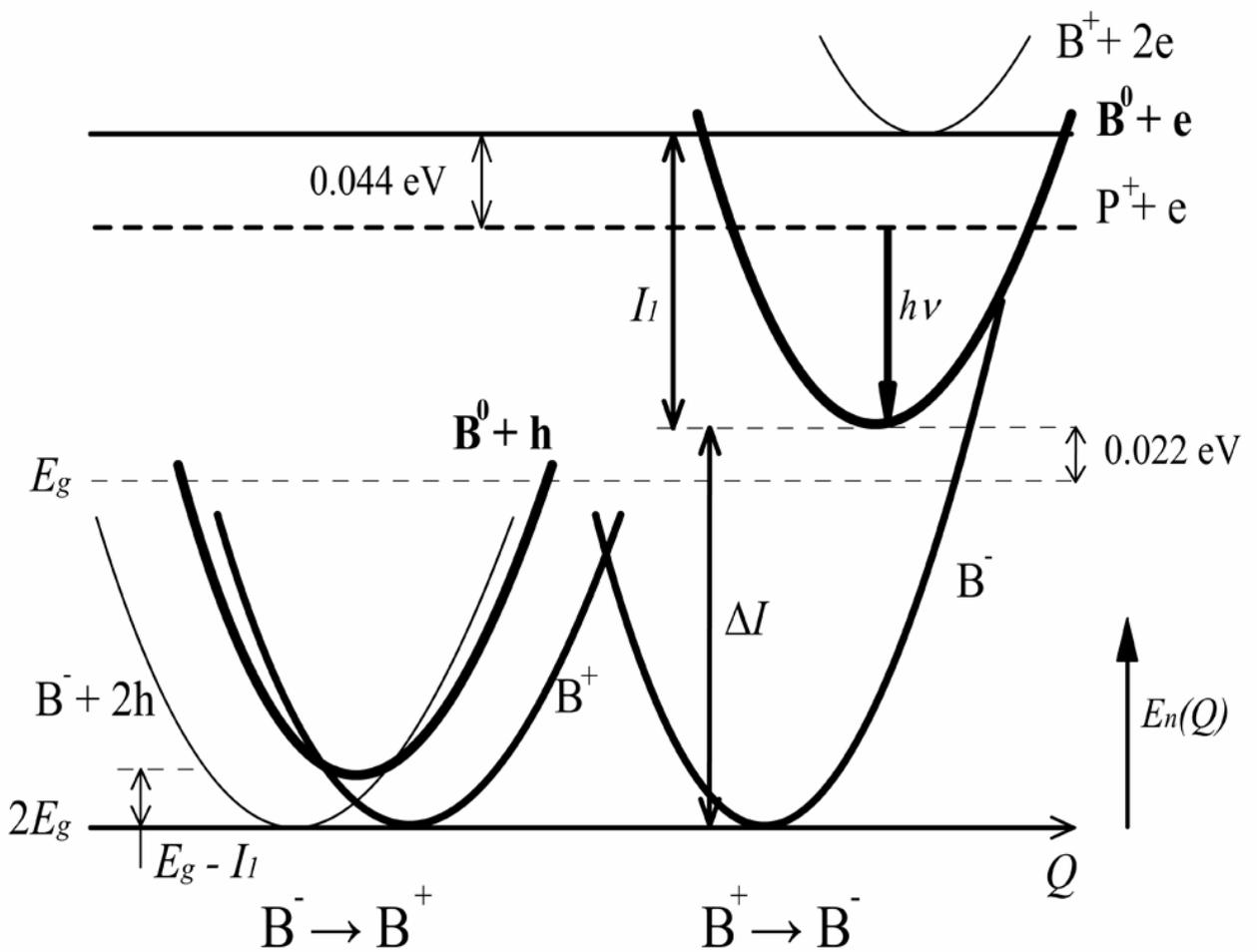


Рис. 32. Модель в рамках двухэлектронных адиабатических потенциалов, предложенная для объяснения наблюдаемых особенностей поведения излучения в ближнем инфракрасном диапазоне из кремниевых наноструктур, сильно легированных бором, основанная на донорно-акцепторной рекомбинации, в которой участвуют тригональные дипольные центры бора с отрицательной корреляционной энергией.

Следует отметить, что форма линии люминесценции, возникающая в результате такого процесса, будет определяться главным образом плотностью состояний, создаваемой в запрещённой зоне ионом V^+ (см. рис.17b).

Образующееся в результате аннигиляции состояние V^0 переходит в V^- , что сопровождается захватом второго (коррелированного) электрона. Большое сечение захвата для такого процесса, имеющееся вследствие отрицательной корреляционной энергии центра бора, приводит к постоянному опустошению состояния V^0 [Bagraev, 1984a; Bagraev, 1988]. Это обстоятельство также обеспечивает высокую интенсивность излучения и, кроме того, отсутствие насыщения в зависимости интенсивности ЭЛ от прямого тока, несмотря на относительно невысокую концентрацию фосфора в *n*-Si. Одновременно с описанным выше процессом на втором ионе дипольного центра бора в присутствии двух инжектированных в *p*-область дырок происходит реакция $V^- \rightarrow V^0 \rightarrow V^+$. При этом система возвращается к своему исходному состоянию, и описанный выше процесс рекомбинации может начинаться сначала.

Из представленной модели видно, что интенсивность люминесценции во многом будет определяться числом свободных конечных состояний, которыми являются дипольные центры бора. При этом их количество главным образом зависит от температуры, увеличение которой приводит к возрастающему заселению состояния V^0 , вследствие преодоления носителями энергетического барьера, отделяющего его от V^+ и V^- . Формально это означает подавление реконструкции и постепенное разрушение дипольных центров бора. Величина такого барьера при конкретной температуре зависит также от внешнего электрического поля, которое приводит к взаимному смещению представленных на рис.32 потенциалов V^+ и V^- относительно потенциала V^0 .

Описанная выше модель предсказывает возникновение ещё одной линии излучения, расположенной в близком спектральном диапазоне и связанной с

переходом $B^0 \rightarrow B^-$, сопровождающимся захватом электрона. Эта линия должна появляться в спектре при достаточно низких температурах, когда термическая энергия не достаточна для преодоления энергетического барьера, отделяющего эти два состояния, и переход осуществляется за счёт испускания оптического кванта. Такая линия излучения действительно была обнаружена в спектрах электролюминесценции при $T < 25$ К (см. рис.33). При этом увеличение температуры приводит к уменьшению её интенсивности, сопровождаемому одновременным увеличением интенсивности основной линии, доминирующей при больших температурах. Так как в формировании данной линии принимают участие состояния B^0 , её форма, по-видимому, определяется распределением уровней энергий, связанных с нейтральными атомами бора, а также разбросом локальных электрических полей, которые приводят к смещению адиабатических потенциалов заряженных компонент дипольных центров бора [Bagraev, 1984a; Bagraev, 1988].

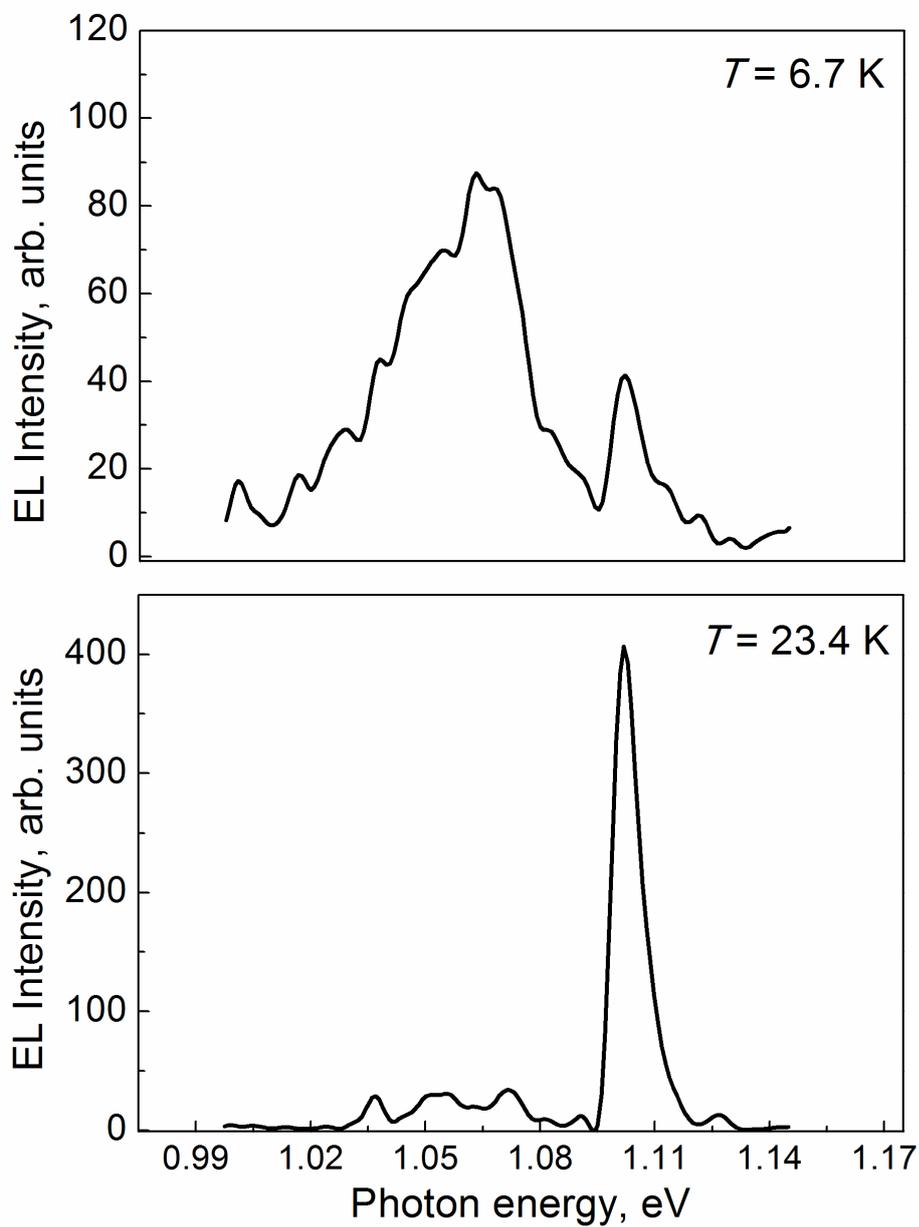


Рис. 33. Спектры электролюминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне из изучаемых кремниевых наноструктур, сильно легированных бором, измеренные при прямом токе 20 мА и температурах 6.7 К и 23.4 К.

Выводы

Таким образом, было исследовано излучения в ближнем инфракрасном диапазоне из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, сильно легированных бором до концентрации $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Обнаруженная линейно поляризованная люминесценция, демонстрирующая высокую интенсивность даже при комнатной температуре, изучалась в зависимости от температуры, величины прямого тока, а также в условиях приложения дополнительного латерального электрического поля. Спектральные характеристики и особенности поведения электро- и фотолюминесценции согласуются с данными, полученными ранее с помощью различных экспериментальных методик, которые демонстрируют, что основу сильнолегированных диффузионных профилей бора составляют тригональные дипольные центры $V^+ - V^-$. Эти центры с отрицательной корреляционной энергией образуются в результате реконструкции мелких акцепторов бора, происходящей вдоль кристаллографических осей $\langle 111 \rangle$, что было обнаружено при исследовании угловых зависимостей спектров ЭПР и нашло подтверждение в аналогичных зависимостях степени линейной поляризации люминесценции. Результаты выполненных исследований позволили сформулировать модель возникновения излучения, учитывающую все наблюдаемые экспериментальные факты. Модель построена в рамках двухэлектронных/дырочных адиабатических потенциалов и основана на донорно-акцепторной рекомбинации, протекающей на гетерогранице наноструктурированного сильнолегированного слоя кремния p-типа и монокристаллического кремния n-типа через состояния, связанные с упорядоченной системой тригональных дипольных центров бора.

Полученные результаты являются достаточно интересными. И речь идёт не только о возможности создания эффективных источников излучения на базе кремниевой планарной технологии, обладающих относительно большой интенсивностью и высокой степенью линейной поляризации, которые можно

контролировать с помощью дополнительного латерального электрического поля. Важной представляется также возможность изучения сильнокоррелированной системы дипольных центров бора и механизмов возникновения в ней высокотемпературной сверхпроводимости посредством таких гибких и мощных экспериментальных методик, как электро- и фотолюминесценция.

Глава 4. Исследование оптического излучения из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов в видимом диапазоне длин волн

4.1 Анализ спектров отражения

Во второй главе уже отмечалось, что область сильнолегированного диффузионного профиля бора квантоворазмерных кремниевых p-n переходов представляет собой наноструктурированный слой кремния, состоящий из микродефектов, образованных собственными междоузельными атомами, и имеющих фрактальное распределение и минимальный размер 2 нм. Наличие в системе подобного слоя позволяет надеяться на появление люминесценции в видимом диапазоне длин волн вследствие перестройки энергетического спектра, вызванного пространственным ограничением носителей в таких микродефектах. Наиболее прямым способом проверки этого является изучение спектров отражения от поверхности изучаемых квантоворазмерных кремниевых p-n переходов в видимом и ультрафиолетовом диапазонах, что позволит получить информацию непосредственно о зонной структуре поверхностного слоя. Для решения данной задачи использовался спектрофотометр UV-VIS Specord M40 (Carl Zeiss Jena), снабженный для измерения отражения интегрирующей сферой.

Как известно в спектрах отражения от монокристаллического кремния в области от 1 до 7 эВ (см. рис.34) имеется несколько характерных максимумов, определяемых положениями критических точек в плотности состояний [Chelikowsky, 1976]. Энергетическое положение основных спектральных особенностей и соответствующие им критические точки представлены в Таблице 1 [Chelikowsky, 1976].

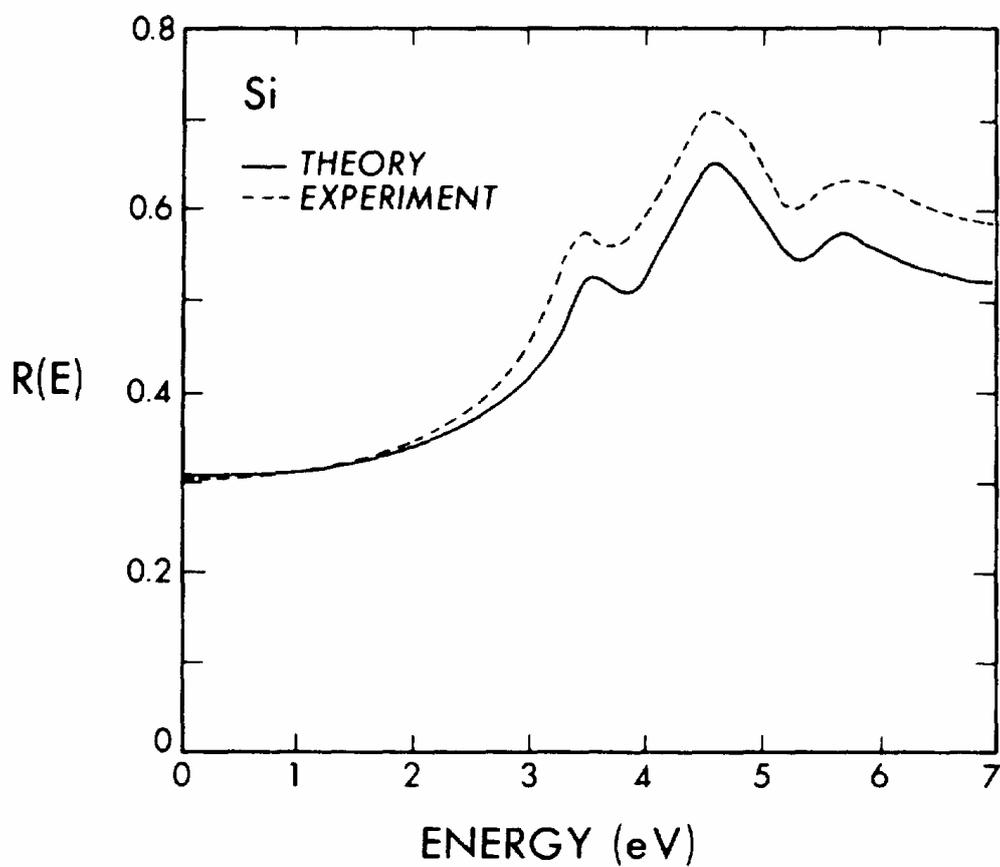


Рис. 34. Спектры отражения от монокристаллического кремния, полученные экспериментально [Philipp, 1963] и теоретически [Chelikowsky, 1976].

Таблица 1.

Спектральная особенность в отражении		Связанная с ней критическая точка в зоне Бриллюэна
Теория	Эксперимент ($T = 80$ К)	
3.48	3.36	$L_{3'} - L_1$
	3.41	$\Gamma_{25'} - \Gamma_{15}$ Вблизи (0.1, 0.02, 0.02)
3.75	3.88	Объём вдоль Δ
4.26	4.38	Объём вблизи (0.9, 0.1, 0.1)
4.53	4.57	Большая область рядом с (0.5, 0.25, 0.25) и $\Sigma_4 - \Sigma_1$
5.32	...	$L_3 - L_{3'}$ $\Lambda_3 - \Lambda_{3'}$ (0.4, 0.4, 0.4)

На рис.35 вместе со спектрами отражения от несильно легированного монокристаллического кремния представлены спектры отражения от р-области квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, полученных при различных температурах диффузии бора. Для всех исследуемых образцов можно заметить характерное снижение значений коэффициента отражения $R(\lambda)$ по сравнению с монокристаллическим кремнием. Кроме того, существенно меняется и сама структура спектра. Так, например, происходит размытие пиков на длинах волн 220 нм и 275 нм, связанных с прямыми переходами $L_3 - L_{3'}$, $\Lambda_3 - \Lambda_{3'}$ и $X_4 - X_1$, $\Sigma_4 - \Sigma_1$, а также сдвиг максимума $\lambda = 354$ нм в область больших длин волн. Подобное поведение спектров отражения напрямую свидетельствует о модификации энергетического спектра наноструктурированного слоя кремния, связанного, по всей видимости, с образованием низкоразмерной системы, подобной пористому кремнию (ПК).

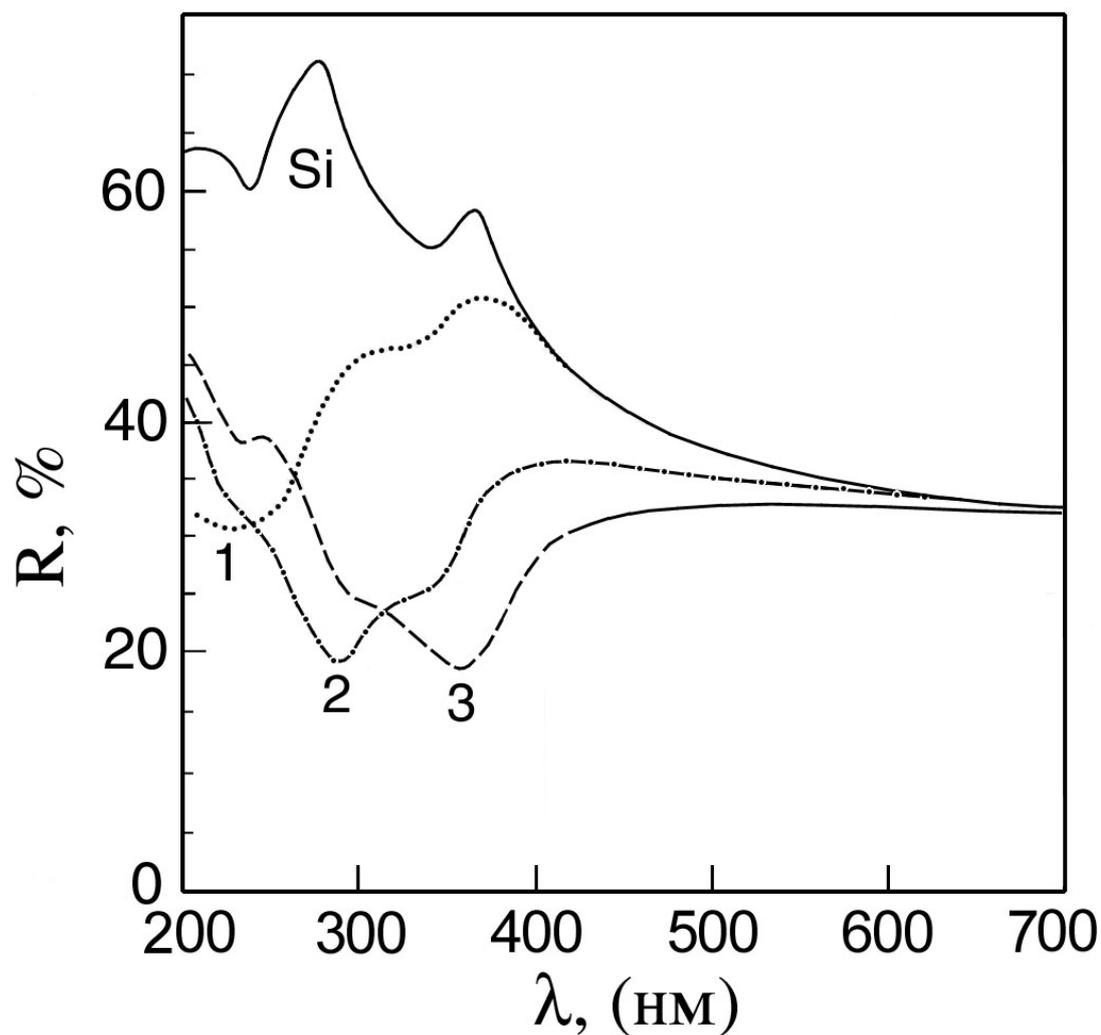


Рис. 35. Спектральная зависимость коэффициента отражения света от поверхности несильнолегированного монокристаллического кремния и от р-области квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, полученных при различных температурах диффузии бора и толщинах предварительно нанесенного слоя окисла: 1 – 800°C, толстый слой окисла; 2 – 900°C, слой окисла средней толщины; 3 – 1100°C, тонкий слой окисла. [Баграев, 2000]

Последнее находит подтверждение в спектрах отражения от пористого кремния (рис.36) [Chamard, 1998], которые очень близки к измеренным в настоящей работе. Вследствие этого появляется возможность применить аппарат и модели, разработанные для ПК, и основанные главным образом на пространственном квантовании носителей в низкоразмерных структурах, к анализу исследуемого в данной главе излучения в видимой области спектра из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов.

4.2 Зонная структура кремниевых квантовых нитей

Большинство как экспериментальных, так и теоретических работ, посвящённых изучению пористого кремния, сходятся в объяснении его основных свойств на основании модификации зонной структуры ПК вследствие пространственного ограничения носителей в формирующих его квантовых нитях. В рамках этой модели эффективное излучение пористого кремния в видимом диапазоне длин волн возникает в результате увеличения ширины его запрещённой зоны по сравнению с монокристаллическим кремнием, которая, кроме того, становится прямой. Однако формирование прямой зонной структуры происходит, как оказалось, не всегда, а зависит во многом от кристаллографической ориентации низкоразмерных объектов [Filonov, 1995; Horiguchi, 1998]. Рассмотрим данный вопрос немного подробнее [Horiguchi, 1998].

Как известно, в кремнии зона проводимости состоит из шести эквивалентных долин с минимумами вдоль осей $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. Эти анизотропные долины представляют собой эллипсоиды вращения с двумя поперечными массами $m_t = 0.19 m_0$ (m_0 масса свободного электрона) и продольной массой $m_l = 0.98 m_0$, расстояние от центров которых до Γ точки зоны Бриллюэна, обозначаемое a , составляет около 10^8 см^{-1} . Обозначим их как $[\pm a; 0; 0]$, $[0; \pm a; 0]$ и $[0; 0; \pm a]$.

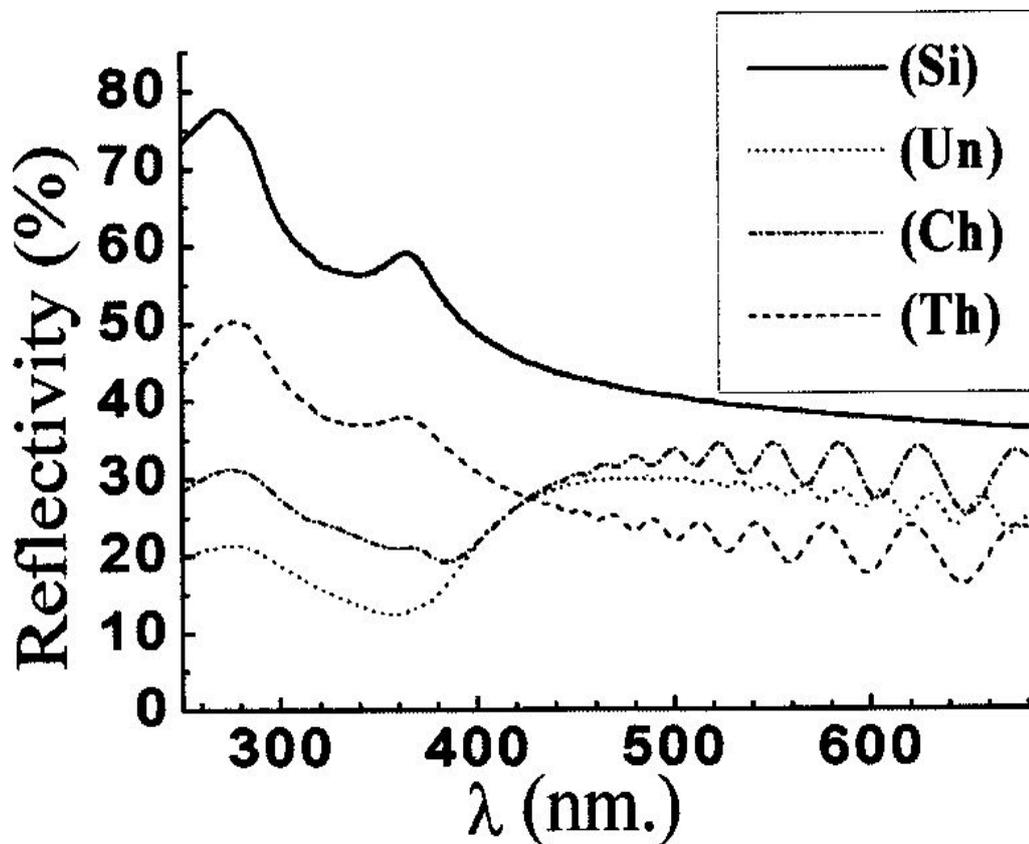


Рис. 36. Спектры отражения от поверхности монокристаллического кремния (Si) и слоёв пористого кремния, сформированных на поверхности кремниевой подложки различными способами: (Un) 128 секунд анодирования неподготовленной подложки, (Ch) 64 секунд анодирования подложки после предварительного её химического травления, (Th) 64 секунд анодирования отожжённой подложки (300°C в течение 30 минут). [Chamard, 1998]

Волновые функции кремниевой квантовой проволоки могут быть получены решением уравнения Шрёдингера в рамках приближения эффективной массы, принимая во внимание эти шесть долин [Horiguchi, 1998]. Для начала определим пространственное положение проволоки по отношению к координатной системе (рис.37), в которой оси x , y и z направлены вдоль осей $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. Будем рассматривать бесконечно длинную и однородную проволоку, ориентированную вдоль произвольной оси Y . Оси X и Z выбираются независимо для каждой пары долин. Например, для пары с минимумами в точках k_j ($j = x, y$ или z) $= \pm a$ (т.е. $[\pm a; 0; 0]$, $[0; \pm a; 0]$ и $[0; 0; \pm a]$ долины) ось X_j выбирается перпендикулярно Y в плоскости $j - Y$ и ось Z_j перпендикулярно X_j и Y . Угол между осями j и Y обозначим α_j , а потенциал в поперечном сечении $V_j(X_j, Z_j)$.

Напишем теперь уравнения Шрёдингера в приближении эффективных масс для трёх пар долин [Horiguchi, 1998].

Для $[\pm a; 0; 0]$:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{\hbar^2}{2m_1} \left(-i \frac{\partial}{\partial x} \pm a \right) + V_x(X_x, Z_x) \right\} \psi_x(X_x, Y, Z_x) = \epsilon_x \psi_x(X_x, Y, Z_x) \quad (4.1)$$

Для пары $[0; \pm a; 0]$:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{\hbar^2}{2m_1} \left(-i \frac{\partial}{\partial y} \mp a \right) + V_y(X_y, Z_y) \right\} \psi_y(X_y, Y, Z_y) = \epsilon_y \psi_y(X_y, Y, Z_y) \quad (4.2)$$

И, наконец, для пары $[0; 0; \pm a]$:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{\hbar^2}{2m_1} \left(-i \frac{\partial}{\partial z} \mp a \right) + V_z(X_z, Z_z) \right\} \psi_z(X_z, Y, Z_z) = \epsilon_z \psi_z(X_z, Y, Z_z) \quad (4.3)$$

При преобразовании координатной системы из (x, y, z) в (X_j, Y, Z_j) ($j = x, y$ и z), уравнения (4.1) – (4.3) переходят в

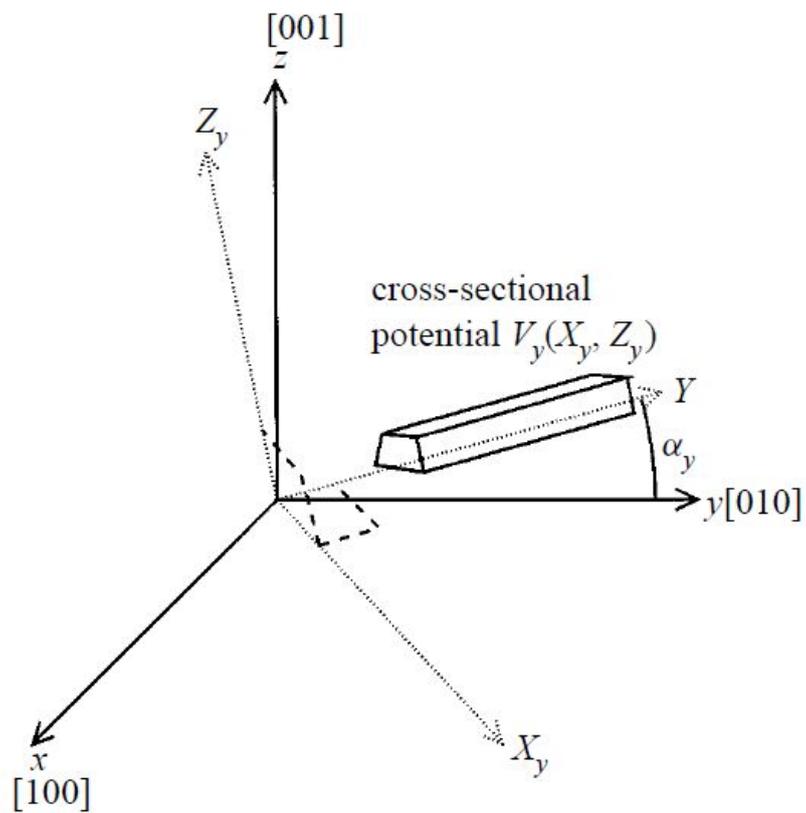


Рис. 37. Система координат и ориентация относительно неё квантовой нити произвольной формы поперечного сечения, определяемого потенциалом $V_y(X_y, Z_y)$. Для долин $[0; \pm a; 0]$. [Horiguchi, 1998]

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \left[\left(\frac{\cos^2 \alpha_j}{m_t} + \frac{\sin^2 \alpha_j}{m_l} \right) \frac{\partial^2}{\partial X_j^2} + \left(\frac{\cos^2 \alpha_j}{m_t} + \frac{\sin^2 \alpha_j}{m_l} \right) \frac{\partial^2}{\partial Y^2} - 2 \cos \alpha_j \sin \alpha_j \left(\frac{1}{m_t} - \frac{1}{m_l} \right) \frac{\partial^2}{\partial X_j \partial Y} \mp \frac{2ia}{m_t} \left(\sin \alpha_j \frac{\partial}{\partial X_j} + \cos \alpha_j \frac{\partial}{\partial Y} \right) - \frac{a^2}{m_t} + \frac{1}{m_t} \frac{\partial^2}{\partial Z_j^2} \right] + V_j(X_j, Z_j) \right\} \psi_j(X_j, Y, Z_j) = \varepsilon_j \psi_j(X_j, Y, Z_j) \quad (4.4)$$

Решение уравнения (4.4) находится в виде

$$\psi_j(X_j, Y, Z_j) = \exp(\pm ia \sin \alpha_j X_j) \exp(i\Phi_j(k_Y) X_j) \exp(ik_Y Y) u_j(X_j, Z_j) \quad (4.5)$$

Здесь k_Y волновой вектор в направлении Y ,

$$\Phi_j(k_Y) = \frac{\left(\frac{1}{m_t} - \frac{1}{m_l} \right) \sin \alpha_j \cos \alpha_j (k_Y \mp a \cos \alpha_j)}{\frac{\cos^2 \alpha_j}{m_t} + \frac{\sin^2 \alpha_j}{m_l}} \quad (4.6)$$

и $u_j(X_j, Z_j)$ удовлетворяет двумерному уравнению

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_{X_j}} \frac{\partial^2}{\partial X_j^2} - \frac{\hbar^2}{2m_t} \frac{\partial^2}{\partial Z_j^2} + V_j(X_j, Z_j) \right\} u_j(X_j, Z_j) = \varepsilon_{X_j, Z_j} u_j(X_j, Z_j) \quad (4.7)$$

В уравнении (4.7) m_{X_j} это эффективная масса в направлении X_j , которая определяется как

$$m_{X_j} = \frac{1}{\frac{\cos^2 \alpha_j}{m_t} + \frac{\sin^2 \alpha_j}{m_l}} \quad (4.8)$$

Используя ε_{X_j, Z_j} из уравнения (4.7), ε_j можно записать как

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2}{2m_{Y_j}} (k_Y \mp a \cos \alpha_j)^2 + \varepsilon_{X_j, Z_j} \quad (4.9)$$

где m_{Y_j} это эффективная масса в направлении Y , равная

$$m_{Y_j} = m_l \cos^2 \alpha_j + m_t \sin^2 \alpha_j \quad (4.10)$$

Решая уравнение (4.7), можно получить собственные состояния для трёх пар долин. Но даже без решения этого уравнение из выражения (4.9) можно сделать очень интересный вывод, а именно, что минимумы энергии

одномерных подзон для каждой пары долин находятся в точках $k_y = \pm a \cdot \cos \alpha_j$. Следовательно, кремниевая квантовая нить имеет прямую зонную структуру только тогда, когда $\cos \alpha_j = 0$, а это означает, что прямозонными будут только нити, расположенные в плоскости (100). Однако даже в этом случае не все квантовые проволоки будут иметь это свойство.

Для прояснения данного вопроса рассмотрим квантовую нить, ориентированную вдоль оси Y , как показано на рис.38 [Horiguchi, 1998]. Собственные значения для такой проволоки могут быть получены из уравнений (4.5) – (4.10), сделав в них соответствующие замены $\alpha_x \rightarrow \theta + \frac{\pi}{2}, X_x \rightarrow X, Z_x \rightarrow z$ для долин $[\pm a; 0; 0]$, $\alpha_y \rightarrow \theta, X_y \rightarrow X, Z_y \rightarrow z$ для $[0; \pm a; 0]$ и $\alpha_z \rightarrow \frac{\pi}{2}, X_z \rightarrow z, Z_z \rightarrow X$ для $[0; 0; \pm a]$.

Из преобразованного таким способом выражения (4.9) можно сделать следующие выводы:

- 1) Минимумы энергии одномерных подзон для долин $[\pm a; 0; 0]$ находятся в точках $k_y = \pm a \cdot \sin \theta$. Так как $\sin \theta \neq 0$ в области $0 < \theta < \pi/4$, нить будет иметь непрямую зонную структуру, если собственные энергии для данных долин минимальны в этой области. В противном случае нить будет иметь прямую зону.
- 2) Минимумы энергии одномерных подзон для долин $[0; \pm a; 0]$ находятся в точках $k_y = \pm a \cdot \cos \theta$. Так как $\cos \theta \neq 0$ в области $0 < \theta < \pi/4$, нить будет иметь непрямую зонную структуру, если собственные энергии для данных долин минимальны в этой области.
- 3) Так как минимумы энергии одномерных подзон для долин $[0; 0; \pm a]$ находятся в Γ -точке, такая нить будет иметь прямую зонную структуру, если собственные энергии для данных долин минимальны в этой области.

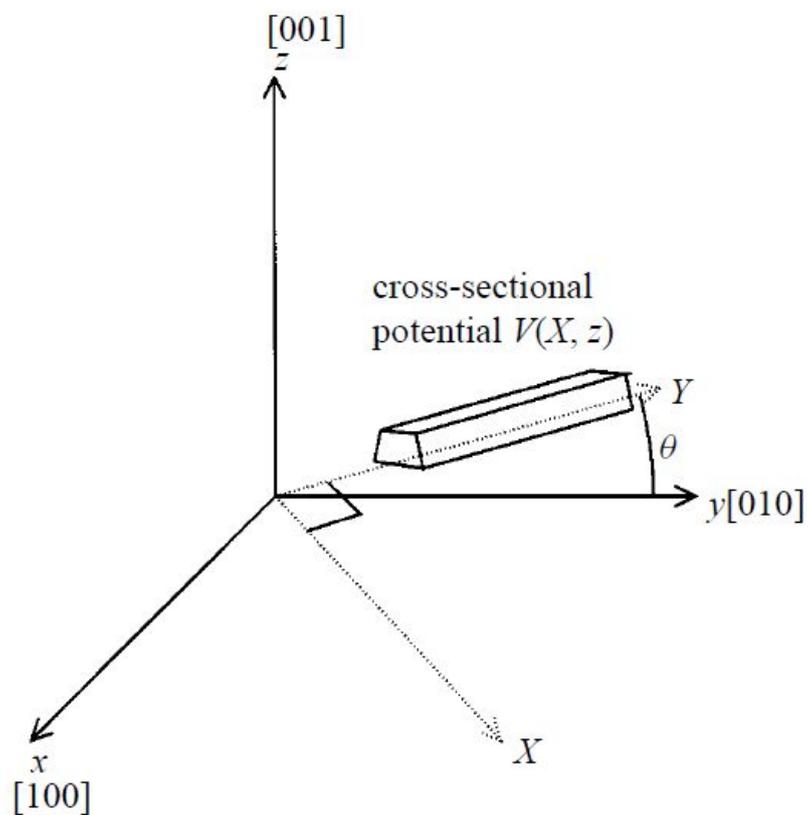


Рис. 38. Система координат и ориентация относительно неё квантовой нити с формой поперечного сечения, определяемого потенциалом $V(X, z)$, расположенной в плоскости (100). [Horiguchi, 1998]

4) В $\langle 010 \rangle$ -ориентированных проволоках только минимумы энергии одномерных подзон для долин $[0; \pm a; 0]$ находятся в точках, отличных от Γ -точки. При этом, так как эффективные массы, определяющие позиции уровней размерного квантования перпендикулярно направлению этих долин ($m_x = m_z = m_t$), меньше соответствующих масс для долин $[\pm a; 0; 0]$ ($m_x = m_t; m_z = m_t$) и $[0; 0; \pm a]$ ($m_x = m_t; m_z = m_t$), $\langle 010 \rangle$ -ориентированные проволоки имеют прямую зонную структуру независимо от их формы поперечного сечения.

Пример расчета двумерных энергетических уровней $\varepsilon_{x,z}$ для квантованного движения перпендикулярно проволоке эллиптического сечения с бесконечно высокими потенциальными стенками представлен на рис.39а и б [Horiguchi, 1998]. Рис.39а показывает зависимость $\varepsilon_{x,z}$ от высоты квантовой проволоки L_z при фиксированной ориентации $\theta = \pi/4$, т.е. $\langle 110 \rangle$, и фиксированной ширине L_x , а рис.39б демонстрирует её зависимость от кристаллографической ориентации при фиксированных L_z и L_x . Важным следствием из рис.39б является то, что абсолютные положения и взаимный порядок энергетических уровней для электронов в $[\pm a; 0; 0]$ и $[0; \pm a; 0]$ сильно зависят от кристаллографической ориентации квантоворазмерной структуры.

Для наглядного представления условий, при которых возможно существование прямой зонной структуры в квантовых проволоках треугольного поперечного сечения, на рис.40 представлена диаграмма, на которой критический для формирования прямой зоны угол δ построен в зависимости от пространственного направления, определяемого углом θ [Horiguchi, 1998]. Область значений, для которых квантовая нить будет иметь прямую зонную структуру, заштрихована.

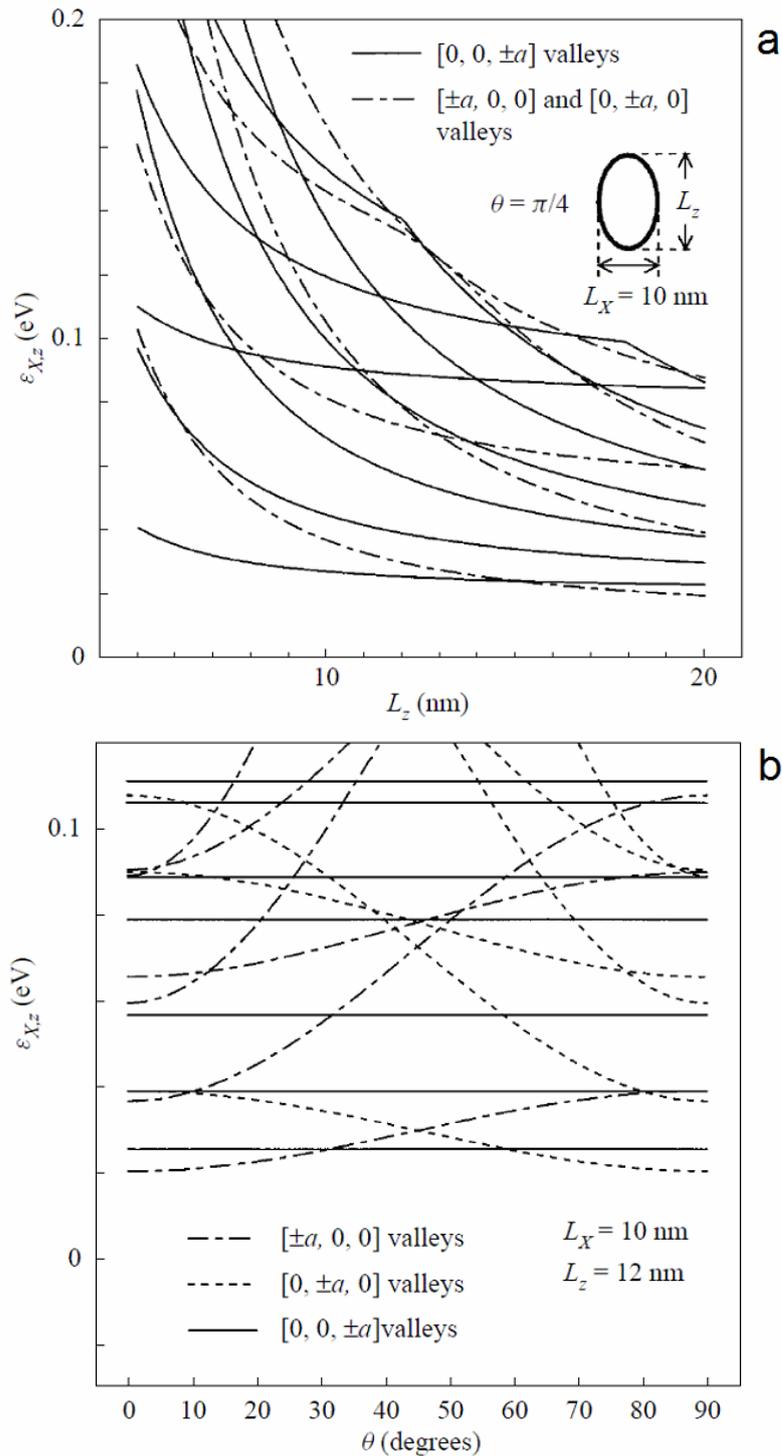


Рис. 39. Положения уровней размерного квантования $\varepsilon_{x,z}$ для движения перпендикулярно направлению квантовой нити эллиптической формы поперечного сечения, отсчитываемые от дна зоны проводимости в объёмном кремнии, полученные для трёх пар долин. (а) Зависимость положения уровней от высоты нити L_z при её ширине $L_x = 10$ нм и ориентации $\theta = \pi/4$. (б) Зависимость положения уровней от ориентации нити θ шириной $L_x = 10$ нм и высотой $L_z = 12$ нм. [Horiguchi, 1998]

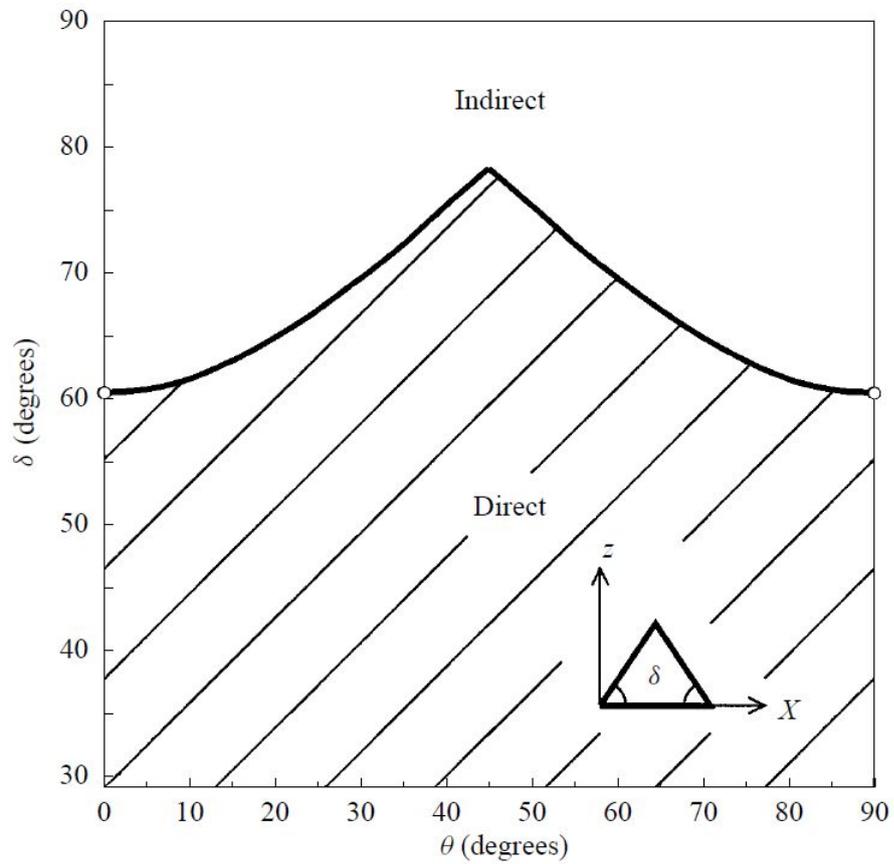


Рис. 40. Расчёт значений критического угла δ для формирования прямой зонной структуры квантовой проволоки треугольной формы поперечного сечения (показана на вставке) в зависимости от направления её кристаллографической ориентации. [Horiguchi, 1998]

Таким образом, только кремниевые квантовые нити, расположенные в плоскости (100), могут иметь прямую зонную структуру, причём проволоки ориентированные вдоль оси $\langle 100 \rangle$ будут обладать данным свойством независимо от формы их поперечного сечения. Для других ориентаций в плоскости (100) тип зонной структуры будет определяться отношением геометрических размеров и непосредственно самой ориентацией.

Вместе с этим, не зависимо от кристаллографической ориентации квантовой проволоки, пространственное ограничение в поперечном ей направлении приводит к увеличению ширины её запрещённой зоны E_g . Для расчёта E_g использовалось большое число теоретических методов, в том числе с использованием приближения эффективной массы. Наиболее полное сравнение полученных ими результатов друг с другом, а также с данными экспериментов можно найти в работе [Bruno, 2007]. На рис.41 представлена зависимость ширины запрещенной зоны кремниевых квантовых нитей с кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ от их диаметра [Bruno, 2007], рассчитанная с учётом связывания электрон-дырочных пар в экситоны. Из данной зависимости видно, что чем меньше поперечные размеры квантовой проволоки, тем более широкозонной она становится. Полученные результаты демонстрируют очень хорошее согласие с данными измерений фотолюминесценции образцов пористого кремния с различной пористостью (отмечено треугольниками на рис.41) [Zhang, 1996; Wolkin, 1999]. Данное обстоятельство позволяет по положению максимума люминесценции оценивать диаметр низкоразмерных элементов образующих ПК, что может быть использовано и при анализе спектров люминесценции в видимой спектральной области из изучаемых в настоящей работе квантоворазмерных кремниевых p-n переходов.

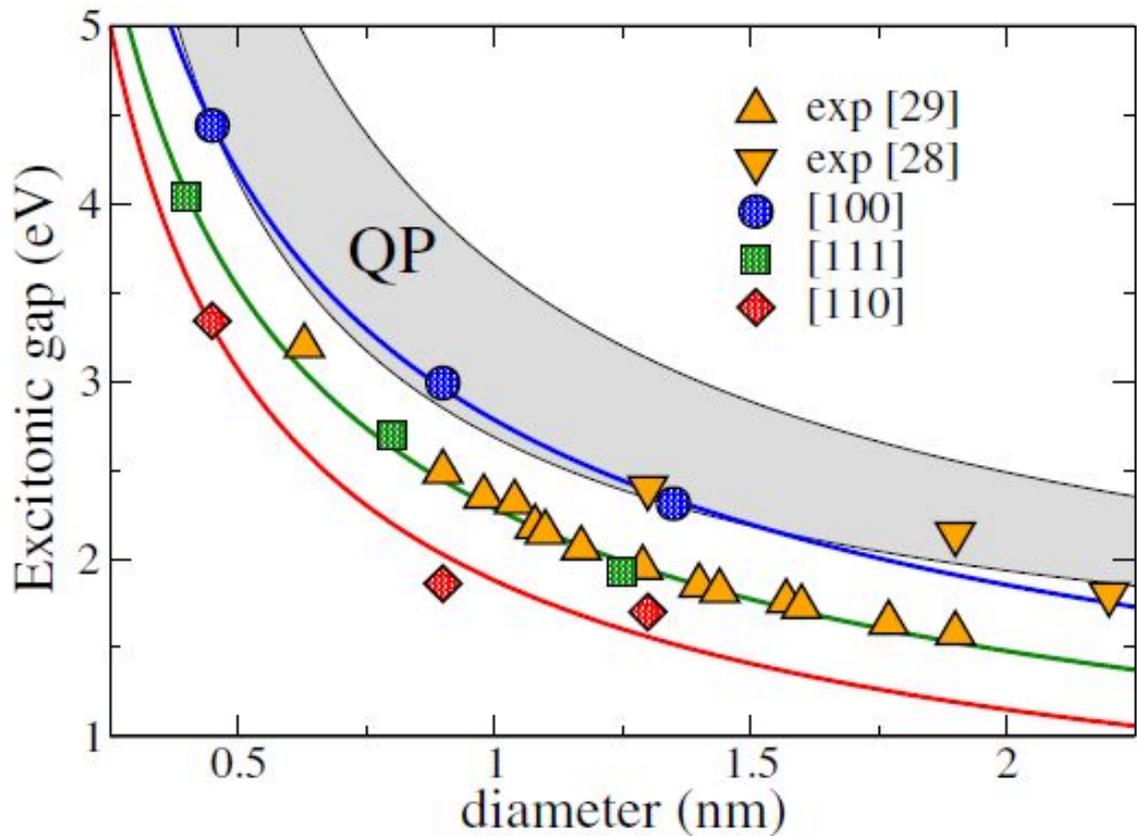


Рис. 41. Ширина запрещённой зоны, рассчитанная с учётом связывания электронов и дырок в экситоны, кремниевых квантовых проволок различной кристаллографической ориентации ($\langle 100 \rangle$ кружки, $\langle 111 \rangle$ квадраты, $\langle 110 \rangle$ ромбы) и диаметра. Треугольниками представлены экспериментальные данные, полученные из измерений спектров фотолуминесценции образцов пористого кремния с различной пористостью: exp [28] – [Zhang, 1996], exp [29] – [Wolkin, 1999]. Область, закрашенная серым, представляет ширину зоны в приближении квазичастиц для квантовых проволок с ориентацией от $\langle 110 \rangle$ (нижняя граница) до $\langle 100 \rangle$ (верхняя граница). [Bruno, 2007]

4.3 Анализ спектров электро- и фотолюминесценции

Как и ожидалось из перестройки энергетической структуры квантоворазмерного слоя кремния р-типа проводимости, проявившейся в спектрах отражения (рис.35), исследуемые кремниевые р-п переходы демонстрируют излучение в видимом диапазоне длин волн. Свечение по своему спектральному составу близкое к белому свету возникает при пропускании тока через изучаемые кремниевые р-п переходы в прямом направлении и может быть обнаружено невооружённым глазом. Спектр его электролюминесценции, зарегистрированный при комнатной температуре, и представляющий собой широкую спектральную полосу, показан на рис.42. Аналогичный вид имел и спектр фотолюминесценции. Форма измеренного спектра, а также зависимость интегральной интенсивности ЭЛ от величины прямого тока (рис.43), демонстрирующая линейный характер, близки к наблюдаемым в пористом кремнии [Gardelis, 1991].

Следует обратить внимание на положение максимума люминесценции, находящегося при комнатной температуре в области 600 нм, что соответствует 2.07 эВ. Из рис.41, демонстрирующего зависимость ширины запрещённой зоны кремниевых квантовых нитей от их диаметра видно, что значению $E_g \approx 2$ эВ соответствует ширина нити около 2 нм. Данная величина находится в очень хорошем согласии с ожидаемыми размерами микродефектов в форме пирамид, формирующих наноструктурированный слой р-типа проводимости, размеры которых определяются тем, что истоки и стоки избыточных междоузельных атомов и вакансий на окисляющейся поверхности кремния (100) располагаются соответственно вблизи положительно и отрицательно заряженных реконструированных кремниевых оборванных связей [Robertson, 1983].

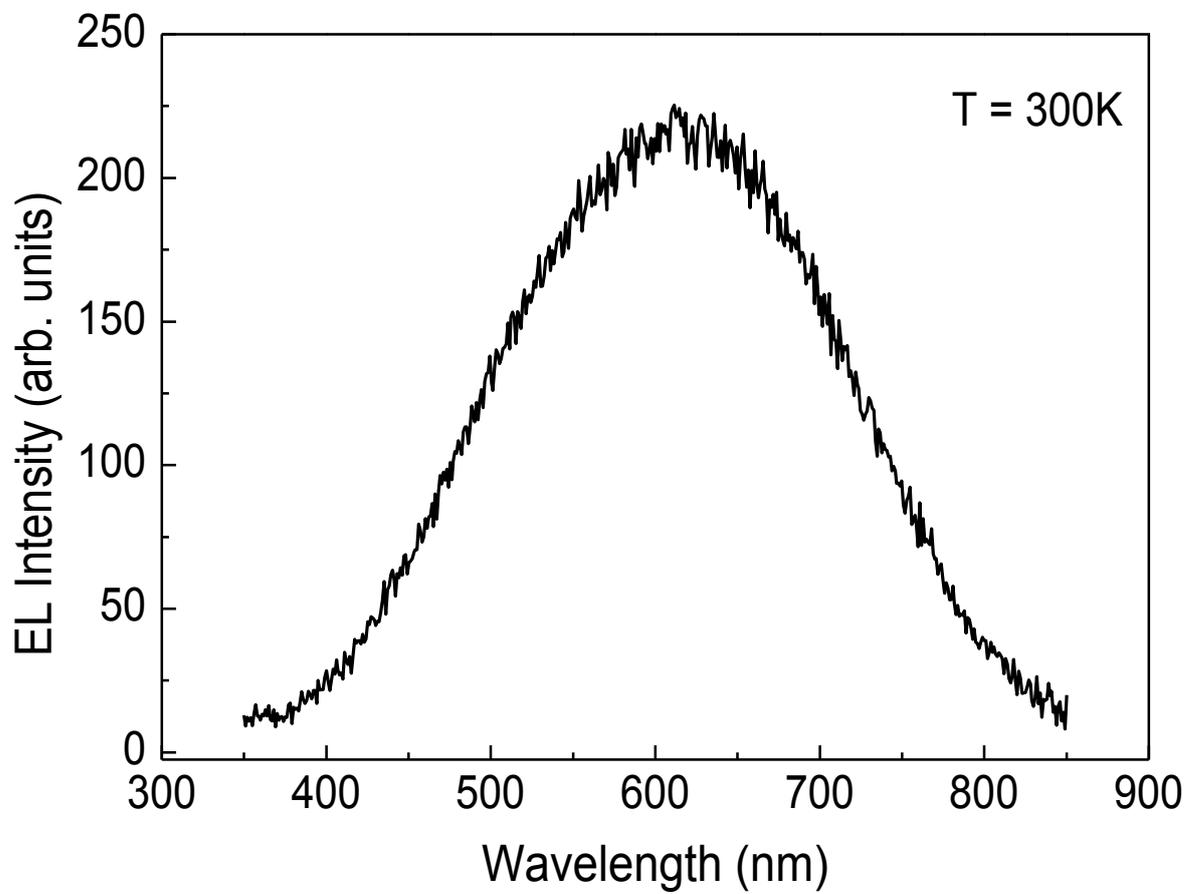


Рис. 42. Спектр электролюминесценции квантоворазмерных кремниевых р-п переходов в видимом диапазоне длин волн, зарегистрированный при комнатной температуре и прямом токе 6 мА.

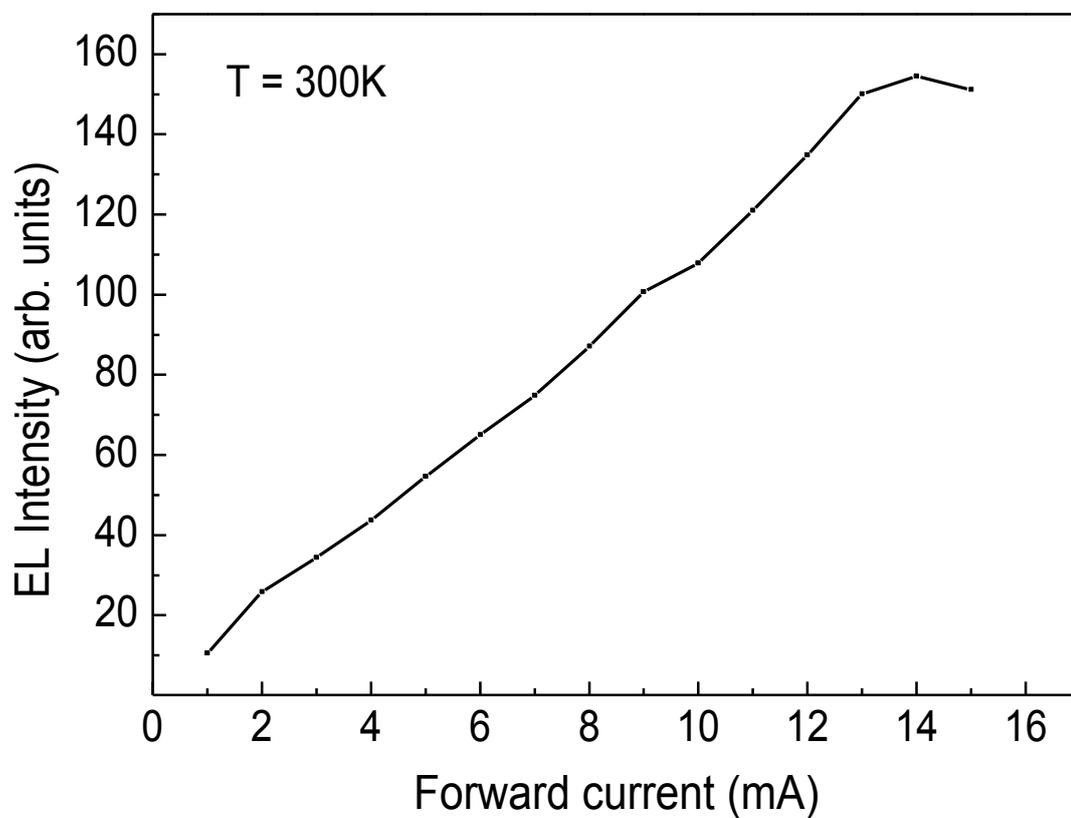


Рис. 43. Зависимость интенсивности электролюминесценции в спектральном диапазоне основной полосы излучения видимой спектральной области от величины прямого тока, измеренная при комнатной температуре.

Этот вывод нашёл непосредственное подтверждение в данных сканирующей туннельной микроскопии, которые напрямую продемонстрировали наличие на поверхности квантоворазмерных кремниевых p-n переходов микродефектов с характерными размерами 2 нм (см. рис.44).

Сравнительно большую ширину полосы люминесценции можно объяснить неоднородным уширением, связанным с небольшим разбросом в поперечных размерах наноструктурных элементов. Например, если данные размеры изменяются в пределах $L = 2 \pm 0.5$ нм, то ширина линии должна составить около 0.8 эВ, что близко к экспериментально наблюдаемой величине (0.85 эВ).

С учётом результатов, представленных в предыдущем параграфе, причина относительно большой интенсивности люминесценции в видимой области спектра, заключается, по-видимому, в формировании прямой зонной структуры в низкоразмерных объектах наноструктурированного слоя. Причём именно по этой причине для получения квантоворазмерных кремниевых p-n переходов использовались пластины кремния с ориентацией (100). Использование p-n переходов, созданных на поверхности кремния (111), не позволило получить аналогичных результатов, несмотря на практически полную идентичность параметров диффузионного профиля бора.

Для подтверждения формирования прямозонного полупроводника были проведены измерения кинетики затухания электролюминесценции, которая в данном случае должна продемонстрировать очень быстрый спад. Зависимость от времени интенсивности ЭЛ, измеряемой во всём спектральном диапазоне анализируемой линии излучения, представлена на рис.45. Данная зависимость демонстрирует при комнатной температуре экспоненциальный характер с постоянной времени приблизительно равной 0.18 микросекунды. Столь малое время излучательной рекомбинации свидетельствует в пользу того, что в люминесценции видимого спектрального диапазона из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов основную роль играют прямые межзонные переходы.

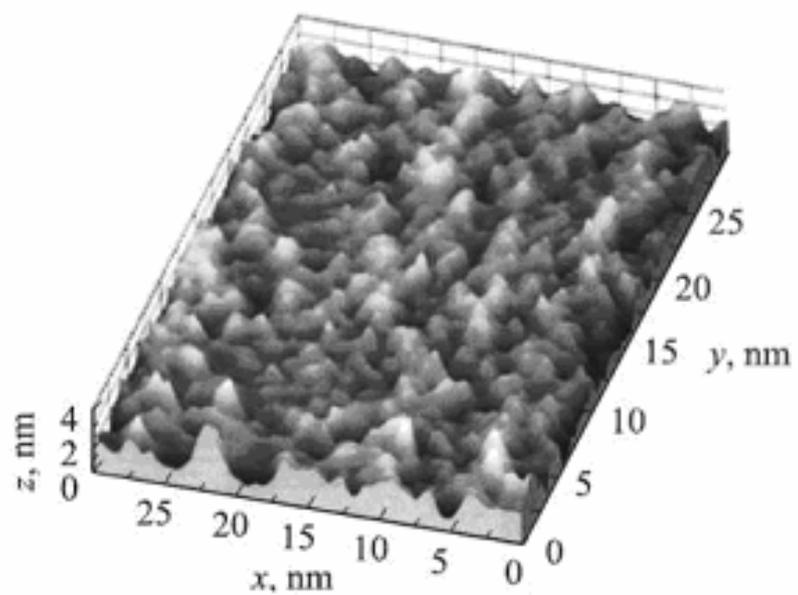


Рис. 44. Фрагмент трехмерного СТМ -изображения, который демонстрирует микродефекты минимального размера, 2 нм, возникающие при получении квантоворазмерных кремниевых р-п переходов на поверхности Si (100) n-типа.

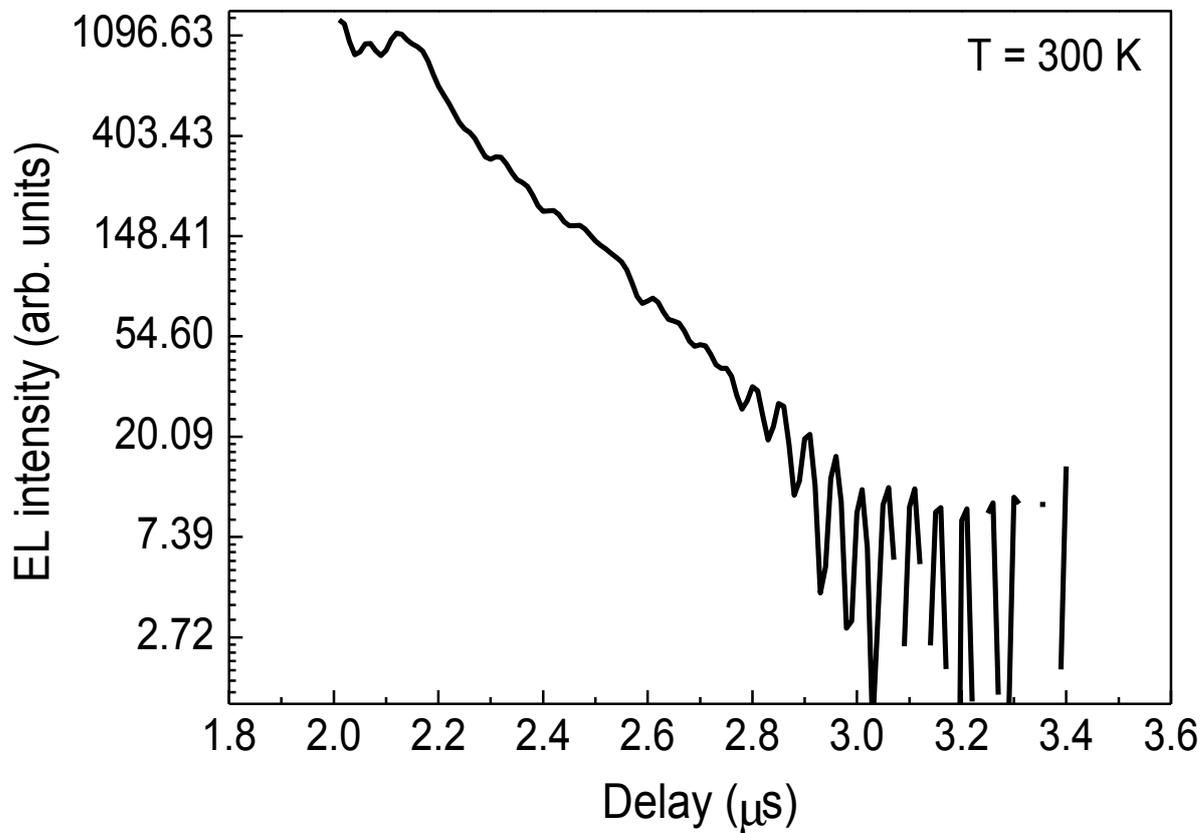


Рис. 45. Зависимость интенсивности электролюминесценции в видимом диапазоне длин волн из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов (в логарифмическом масштабе) от времени задержки после импульса тока, полученная при комнатной температуре.

В дополнение к этому полученное значение хорошо согласуется с теоретическими оценками, сделанными для кремниевой квантовой нити с учётом связывания электрона и дырки в экситон, которые дают времена излучательной рекомбинации (при комнатной температуре) от 0.11 до 0.56 пкс для длин волн от 450 до 750 нм [Бреслер, 1993].

Итак, можно утверждать, что излучение из квантоворазмерных кремниевых р-п переходов в видимой области спектра возникает вследствие прямых межзонных переходов в структурных элементах с характерными размерами около 2 нм, что подтверждается данными сканирующей туннельной микроскопии, а также результатами теоретических расчётов.

Выводы

Таким образом, анализ спектров отражения в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазонах от поверхности исследуемых квантоворазмерных кремниевых р-п переходов показал, что в слое р-типа данных переходов имеет место перестройка энергетического спектра, связанная, вероятно, с образованием системы низкоразмерных объектов. Наличие подобной системы, близкой пористому кремнию, позволило надеяться на возможность появления излучения в видимом диапазоне длин волн, что оправдалось при исследовании люминесценции из данных квантоворазмерных кремниевых р-п переходов. В измеренных спектрах люминесценции доминирует широкая энергетическая полоса, дающая свечение по своему спектральному составу близкое к белому свету, что непосредственно обнаруживается невооружённым глазом.

Спектральное положение данной полосы люминесценции, малое время её затухания, а также сравнение результатов, полученных при исследовании структур, созданных на поверхности монокристаллического кремния с различной кристаллографической ориентацией, позволили утверждать, что излучение из квантоворазмерных кремниевых р-п переходов в видимой

области спектра возникает вследствие прямых межзонных переходов в структурных элементах с характерными размерами около 2 нм. Это заключение подтверждается, кроме того, данными сканирующей туннельной микроскопии, позволившей непосредственно определить размеры структурных элементов квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, а также теоретическими расчётами зонной структуры кремниевых квантовых нитей и времён излучательной рекомбинации в них.

Глава 5. Электролюминесценция из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах

5.1 Электролюминесценция в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах длин волн

Электролюминесценция в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах длин волн из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов исследовалась при комнатной температуре с помощью ИК-Фурье спектрометра IFS-115 Bruker Physik AG. В данных диапазонах было обнаружено мощное инфракрасное излучение, спектры которого измеренные при различных значениях прямого тока показаны на рис.46. Как видно из рисунка спектры представляют собой довольно широкую неоднородную полосу, на фоне которой имеются небольшие линии различной спектральной ширины. Линейчатый спектр в областях 5 – 7.5 мкм, 14 – 16 мкм и 17 – 24 мкм связан с вращательными линиями в полосах поглощения паров воды, имеющихся в воздухе между излучателем и фотоприёмником. Резкое тушение при $\lambda = 4.27$ мкм соответствует поглощению ИК излучения, которое обусловлено естественным содержанием CO₂ в атмосфере.

В результате исследования излучения из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов, полученных при различных технологических условиях, было установлено, что мощность электролюминесценции возрастает при уменьшении размеров диффузионных профилей бора и увеличении уровня легирования. При этом излучательная способность исследуемых кремниевых p-n переходов в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах длин волн значительно слабее при $T = 77$ К, чем при комнатной температуре. Следует отметить также, что диффузионные профили с глубинами более 30 нм практически не излучали в исследуемом диапазоне длин волн.

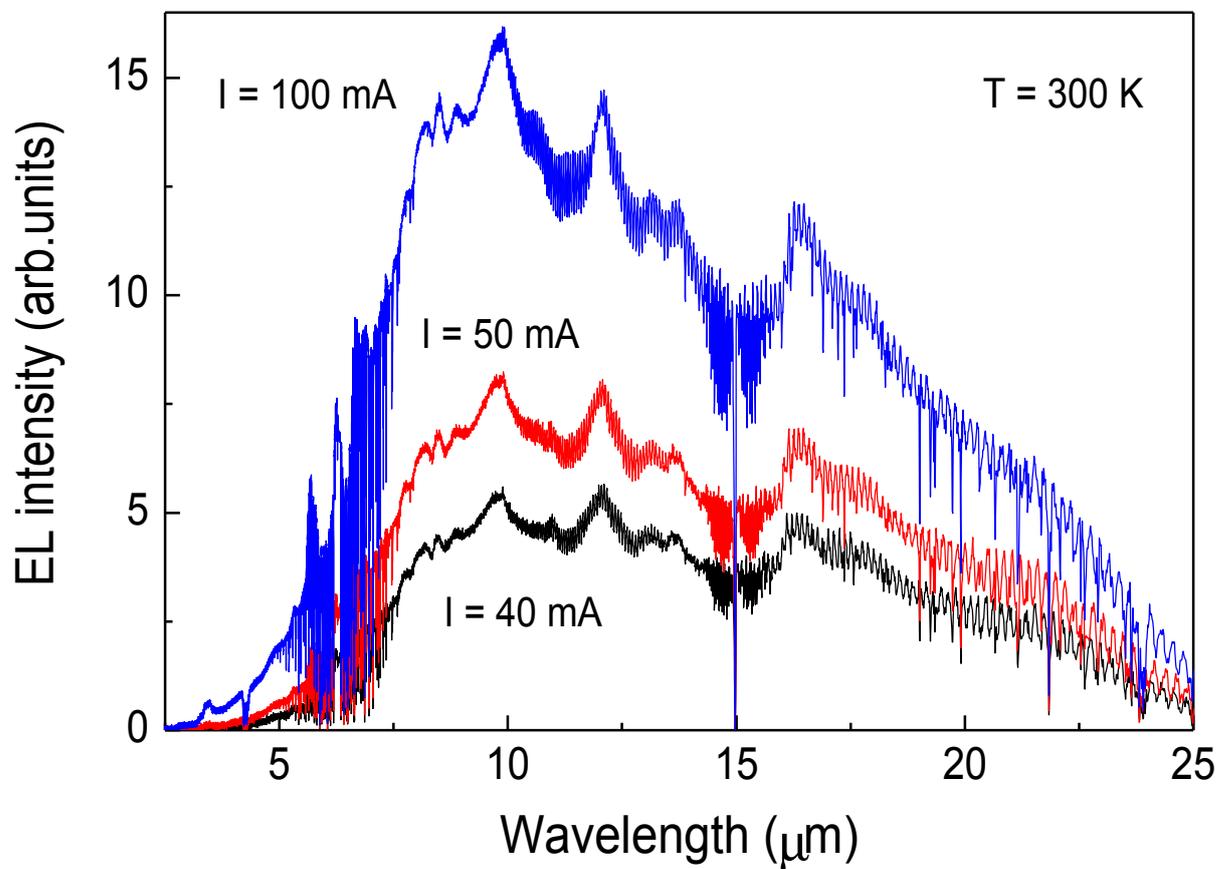


Рис. 46. Спектры электролюминесценции квантоворазмерных кремниевых р-п переходов в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах длин волн, измеренные при комнатной температуре и нескольких значениях прямого тока, указанных на рисунке.

Формирование широкой спектральной полосы, доминирующей в спектрах электролюминесценции, можно объяснить в рамках модели зарядовых корреляций, которые приводят к возникновению в плотности состояний квазидвумерного газа дырок корреляционной энергетической щели с флуктуациями вдоль и перпендикулярно плоскости p^+ - n -перехода. Формирование данной щели было подтверждено результатами измерений температурных зависимостей проводимости, коэффициента Зеебека, а также локальными туннельными ВАХ [Баграев, 1995; Bagraev, 1998], о чём рассказывалось в главе 2. В этом случае наблюдающиеся спектры излучения в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах длин волн характеризуют существующий разброс в энергиях корреляционной щели. В пользу этого свидетельствует также то, что мощность электролюминесценции в данном диапазоне, как было отмечено, значительно снижается при уменьшении температуры ниже комнатной, что указывает на термический характер восстановления зарядовых корреляций, ответственных за формирование диэлектрических фаз в квазидвумерном вырожденном дырочном газе. Что же касается квантовой эффективности, то она может быть довольно высокой, поскольку излучательные переходы, в которых участвуют примесные состояния, могут идти и без сохранения квазиимпульса.

Небольшие спектральные максимумы на фоне широкой полосы (рис.47а), по-видимому, связаны с внутризонными переходами в низкоразмерных объектах наноструктурированного слоя p -типа. Причём более интенсивная электролюминесценция в дальнем ИК диапазоне отражает терагерцевую составляющую излучения, обусловленную наличием корреляционной щели (рис.47б). Среди данных максимумов можно, например, выделить некоторые, соответствующие внутризонным оптическим переходам между уровнями размерного квантования двумерных дырок в самоупорядоченной сверхузкой кремниевой квантовой яме (СККЯ), имеющейся внутри диффузионного профиля бора (рис.47а).

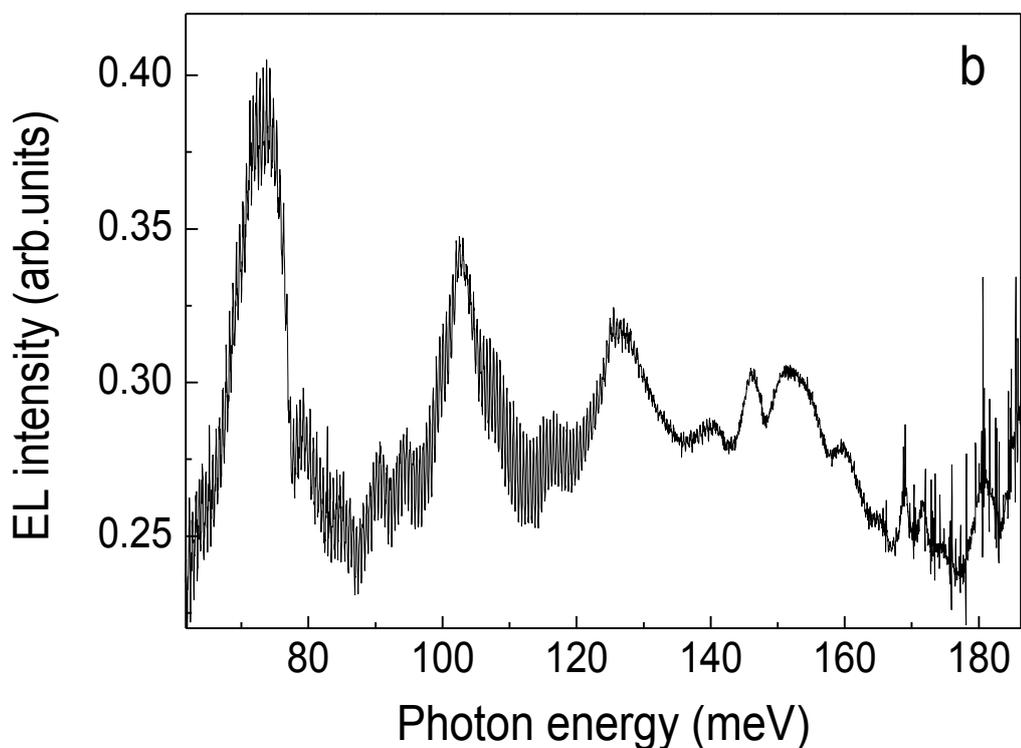
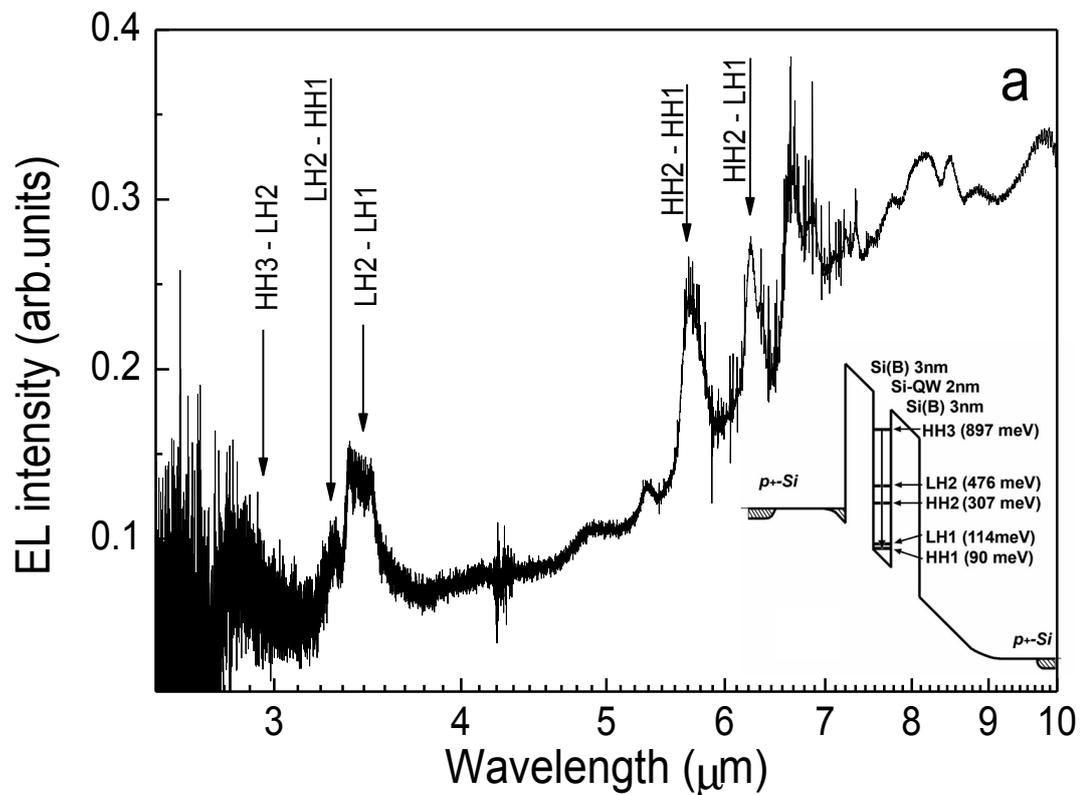


Рис. 47. (a), (b) Спектры электролюминесценции квантоворазмерных кремниевых p - n переходов в двух различных спектральных диапазонах, измеренные при комнатной температуре и величине прямого тока 100 мА. Вставка на (a) – уровни размерного квантования тяжелой и легкой двумерных дырок в СККЯ p -типа проводимости, ограниченной сильно легированными бором δ -барьерами на поверхности Si (100) n -типа

Данные максимумы отмечены на рисунке стрелками с указанием межподзонных дырочных переходов в соответствие с энергетической схемой СККЯ, представленной на вставке к рис.47а. Их положения согласуются с результатами исследований туннельных ВАХ, выполненными на тех же структурах [Bagraev, 2010], а также с расчётными данными для узких квантовых ям (< 5 нм) [Воробьев, 2001].

5.2 Самоупорядоченные фрактальные микрорезонаторы в плоскости квантоворазмерных кремниевых р-п переходов.

Итак, были рассмотрены результаты исследований люминесценции из исследуемых квантоворазмерных кремниевых р-п переходов, сильно легированных бором, в диапазонах от видимого до дальнего инфракрасного. Обнаруженное излучение в каждом из изученных диапазонов представляет большой интерес с точки зрения перспективности его применения в кремниевой оптоэлектронике. Однако возможности изучаемых квантоворазмерных кремниевых р-п переходов на этом не исчерпываются, и существуют многочисленные пути для дальнейших исследований. Одним из интереснейших направлений в рамках этого является то, что как уже было отмечено во второй главе, возможности планарной кремниевой нанотехнологии исследуемых р-п переходов позволяют путем использования процессов самоорганизации встроенных в их плоскость микродефектов формировать систему фрактальных микрорезонаторов на их поверхности. Это обстоятельство может сделать возможным управление интенсивностью излучения из подобных структур, а также позволить наблюдать эффекты, связанные с существованием экситонных поляритонов.

Однако для начала изучения таких необычных микрорезонаторов необходимо, прежде всего, разобраться с особенностями их структуры, определяемой механизмом их возникновения. С этой целью при помощи сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследовались фрагменты

поверхности диффузионных профилей бора в кремнии (100), при варьировании технологических условий их получения: температуры диффузии (T_{diff}) и толщины слоя окисла (d). Полученные трехмерные СТМ изображения представлены на рис.48 – 50.

5.2.1 Сканирующая туннельная микроскопия самоупорядоченных микродефектов на поверхности сверхмелких диффузионных профилей бора в кремнии (100).

В основе процесса самоорганизации микродефектов, способных формировать систему фрактальных микрорезонаторов, лежит самоупорядочение собственных междоузельных атомов, происходящее в течение двух технологических этапов получения квантоворазмерных кремниевых р-п переходов: предварительного окисления поверхности монокристаллического кремния и кратковременной диффузии бора из газовой фазы. Основными факторами, влияющими на процесс формирования микродефектов в течение этих двух этапов, являются следующие:

- 1) Генерация избыточных потоков собственных дефектов происходит в результате создания слоёв окисла на поверхности монокристаллического кремния [Frank, 1984; Robertson, 1983; Vagraev, 1997; Vagraev, 2001].
- 2) На начальной стадии окисления, когда толщина слоя окисла (d) меньше некоторой критической d_0 , доминирует генерация избыточных междоузельных атомов кремния, в случае же $d > d_0$ окисленная поверхность становится источником преимущественно вакансий [Frank, 1984; Vagraev, 1997].
- 3) Коэффициент диффузии собственных междоузельных атомов кремния максимален в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$, и наоборот – их диффузия в значительной степени подавлена в направлении $\langle 100 \rangle$, тогда как вакансия наиболее эффективно диффундирует в направлении

$\langle 100 \rangle$ и тормозится - в направлении $\langle 111 \rangle$ [Frank, 1984; Goesele, 1988; Bagraev, 1997, 2001; Robertson, 1983].

- 4) При высоких температурах ($T_{diff} = 1100^\circ\text{C}$) наиболее подвижными являются междоузельные атомы кремния, а при низких ($T_{diff} = 800^\circ\text{C}$) – вакансии. В соответствии с этим в первом случае примесная диффузия происходит в условиях доминирования kick-out механизма, а во втором – вакансионного механизма [Frank, 1984].
- 5) При средних температурах ($T_{diff} = 900^\circ\text{C}$) можно достигнуть полной аннигиляции собственных междоузельных атомов и вакансий. Это приводит, в частности, к резкому торможению диффузии легирующей примеси в результате паритета двух вышеуказанных механизмов примесной диффузии [Bagraev, 1997, 1998].
- 6) Так как толщина слоя окисла (d) определяет доминирующий тип избыточных дефектов, вакансии стимулируют примесную диффузию преимущественно при больших значениях d , тогда как при малых толщинах окисла примеси увлекаются в основном собственными междоузельными атомами [Bagraev, 1997, 1998].

Первоначальное формирование микродефектов происходит в процессе предварительного окисления поверхности монокристаллического кремния благодаря генерации границей Si-SiO₂ избыточных потоков собственных междоузельных атомов и вакансий, а также их пространственного разделения. Это приводит к тому, что потоки междоузельных атомов, направленные преимущественно вдоль кристаллографических осей $\langle 111 \rangle$, формируют микродефекты пирамидальной формы с распределением близким к фракталу типа салфетки Серпинского, в то время как потоки вакансий вдоль осей $\langle 100 \rangle$ стремятся к их разрушению. Следует отметить, что фрактальное распределение воспроизводится и при дальнейшем окислении поверхности кремния, причем размеры отдельных микродефектов, зародышами которых являются P_b -центры [Poindexter, 1988], увеличиваются со временем окисления [Bagraev, 2001, 2004]. Дальнейшее развитие микродефектов

происходит в течение процесса кратковременной диффузии бора из газовой фазы и определяется главным образом температурой диффузии, а также толщиной предварительно нанесённого окисла. Рассмотрим несколько предельных случаев.

Наличие толстого слоя предварительно нанесенного окисла означает, что в кристалле в начальный момент проведения диффузии было большое число вакансий. Однако они были распределены неравномерно. В местах микродефектов, состоящих из междоузельных атомов кремния, вакансий, очевидно, было значительно меньше, чем в областях между ними. Использование низкой температуры диффузии бора ($T_{diff} = 800^{\circ}\text{C}$) приводит к тому, что диффузия идет только по вакансиям – и доминирует в областях, где их много. На рис.48а – эти области представляют собой темные участки. При этом в процессе диффузии слои окисла, оставшиеся вне вскрытого фотолитографией «окна», продолжают поставлять вакансии, которые устремляются преимущественно в отмеченные выше области с их изначально высокой концентрацией, где и стимулируют примесную диффузию. В течение этого процесса микродефекты являются стоком для потоков мигрирующих междоузельных атомов кремния, что отражается в увеличении их размера (рис.48а). Углубление в центре микродефектов связано с тем, что скорость миграции междоузельных атомов кремния максимальна вдоль кристаллографической оси $\langle 111 \rangle$, вследствие чего их захват на микродефект происходит, главным образом, вдоль его поверхности. Т.е., по внешнему контуру микродефекта – вдоль эквивалентных направлений $\langle 111 \rangle$ его рост идет быстрее, чем в центре.

Таким образом, при использовании толстого слоя окисла и $T_{diff} = 800^{\circ}\text{C}$ размеры микродефектов, возникших на стадии предварительного окисления, увеличиваются в процессе примесной диффузии. В случае же использования слоя окисла средней толщины число вакансий вблизи травленной кремниевой поверхности (100) внутри диффузионного «окна» близко к числу междоузельных атомов, что приводит к их преимущественной аннигиляции.

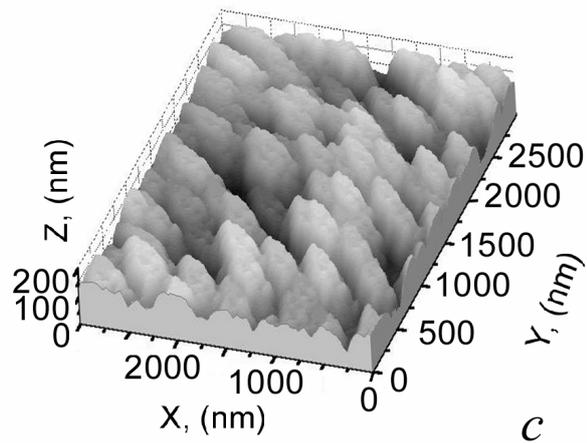
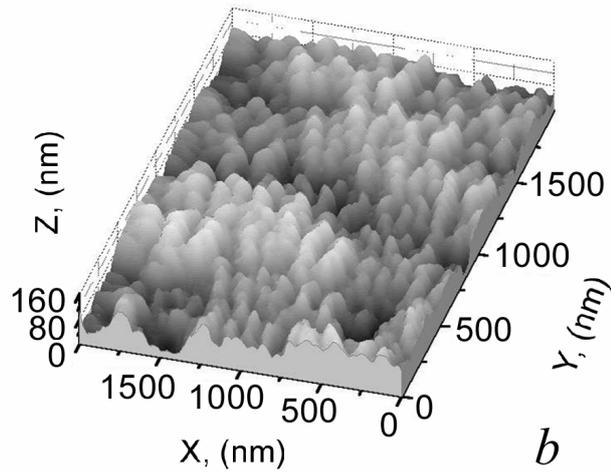
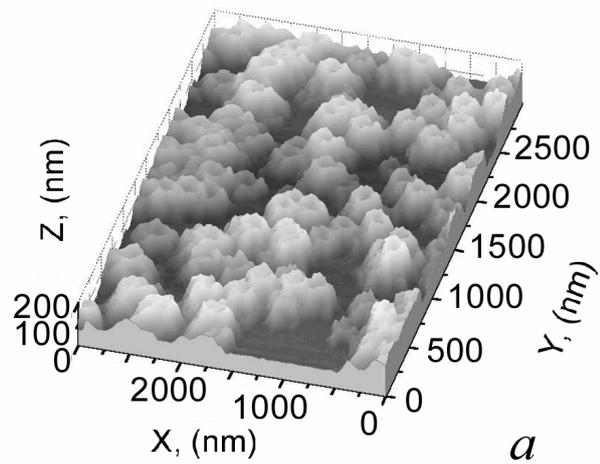


Рис. 48. Трехмерные СТМ изображения поверхности сверхмелких диффузионных профилей бора в кремнии (100), полученных при температуре диффузии $T_{\text{диф}} = 800^\circ\text{C}$ и при наличии предварительно нанесенного слоя окисла: а – толстого ($d_{\text{SiO}_2} / d_0 = 1.28$), $X \parallel [001]$, $Y \parallel [010]$; б – среднего ($d_{\text{SiO}_2} / d_0 = 1.0$); с – тонкого ($d_{\text{SiO}_2} / d_0 = 0.17$), $X \parallel [001]$, $Y \parallel [010]$.

Однако, несмотря на это, вследствие низкой температуры, при которой проводится диффузия бора, вакансии являются более подвижными. Данное обстоятельство приводит к постепенному растворению микродефектов, что отражается в уменьшении их размеров (рис.48b), по сравнению со случаем толстого слоя окисла (см. рис.48a).

На рис.48с представлено СТМ изображение поверхности диффузионного профиля, полученного при той же температуре диффузии, но с тонким слоем предварительно нанесенного окисла. Наличие тонкого слоя окисла означает, что вакансий вблизи травленной поверхности кремния внутри диффузионного «окна» сравнительно мало, и наоборот – доминируют кластеры междоузельных атомов кремния, которые являются в процессе примесной диффузии зародышами для образования крупных кристаллографически ориентированных микродефектов. Как видно из рис.48с, эти микродефекты ориентированы вдоль кристаллографической оси $\langle 111 \rangle$, соответствующей наиболее эффективному направлению для диффузии междоузельных атомов кремния. Преимущественная ориентация вдоль одного из двух эквивалентных направлений $\langle 111 \rangle$, лежащих в плоскости (110), по-видимому, обусловлена остаточными механическими напряжениями, часто возникающими при резке слитка кремния на пластины. В этом случае, диффузия собственных атомов кремния способна эффективно декорировать направление наибольшего (наименьшего) стресса.

СТМ изображения фрагментов поверхности диффузионного профиля бора, полученного при температуре диффузии 900°C и средней толщине слоя окисла, представлены на рис.49а, б. В этом случае, реализуется условие паритета между двумя механизмами диффузии, что позволяет получить самые мелкие диффузионные профили. Размер микродефектов, образующихся при данных технологических условиях, значительно меньше (рис. 49а, б), чем на поверхности образцов, полученных при температуре диффузии равной 800°C .

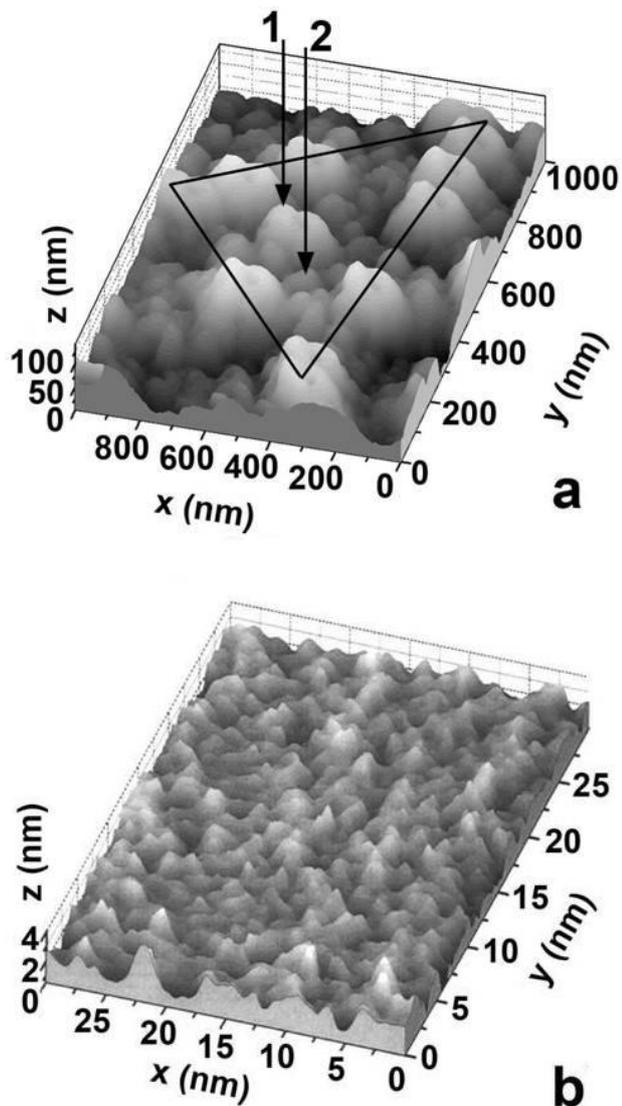


Рис. 49. (а), (б) Трехмерные СТМ изображения с различным пространственным разрешением поверхности сверхмелких диффузионных профилей бора в кремнии (100), полученных при температуре диффузии $T_{диф} = 900^{\circ}\text{C}$ и при наличии предварительно нанесенного среднего ($d_{\text{SiO}_2} / d_0 = 1.0$) слоя окисла. Сплошная линия, образующая треугольник, а также стрелки отмеченные цифрами 1 и 2, выявляют микродефекты, состоящие из междоузельных атомов кремния, с размерами 740 нм, 225 нм и 68 нм, соответственно, которые свидетельствуют о наличии их фрактальной самоорганизации.

Это связано с тем, что из-за интенсивной аннигиляции первичных дефектов в процессе примесной диффузии не возникает избыточных потоков неравновесных междоузельных атомов и вакансий, вследствие чего величина флуктуаций деформационного потенциала, задаваемая условиями предварительного окисления, остается неизменной. Таким образом, получение сверхмелких примесных профилей в условиях паритета диффузионных механизмов сопровождается сглаживанием их поверхностного рельефа.

Следует отметить, что форма микродефектов и особенности их пространственного распределения на поверхности диффузионного профиля хорошо воспроизводятся при увеличении разрешения регистрируемых СТМ изображений (рис. 49а, б). Иными словами, наблюдается полная взаимосвязанность между размерами микродефектов и их пространственным распределением. Подобная иерархия микродефектов, которая не зависит от начального разброса в их размерах, указывает на фрактальный механизм их формирования в условиях сильного разделения неравновесных потоков собственных междоузельных атомов и вакансий.

Предлагаемый механизм формирования поверхностного рельефа находит подтверждение при рассмотрении СТМ изображения фрагмента поверхности диффузионного профиля, полученного при температуре диффузии равной 1100°C (рис.50а, б). При данной температуре примесная диффузия стимулируется в условиях доминирования kick-out механизма, роль которого усиливается из-за наличия на поверхности тонкого слоя предварительно осажденного окисла. Это приводит к тому, что большинство междоузельных атомов кремния стимулирует примесную диффузию и не участвует в формировании микродефектов в местах флуктуаций деформационного потенциала. По этой причине поверхность диффузионного профиля бора, полученного при данных условиях, характеризуется отсутствием крупных дефектов (рис.50а, б).

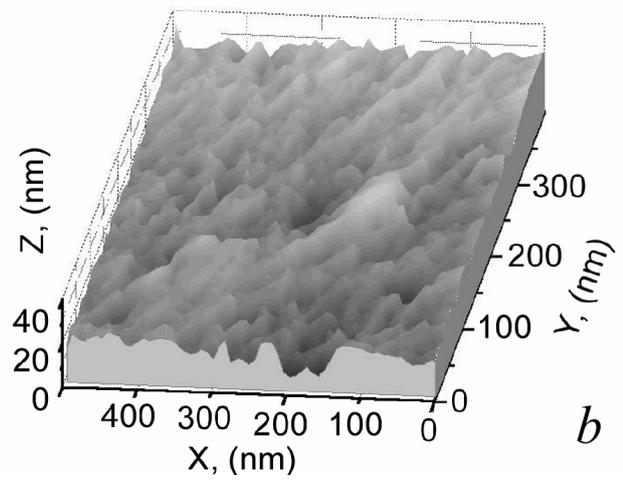
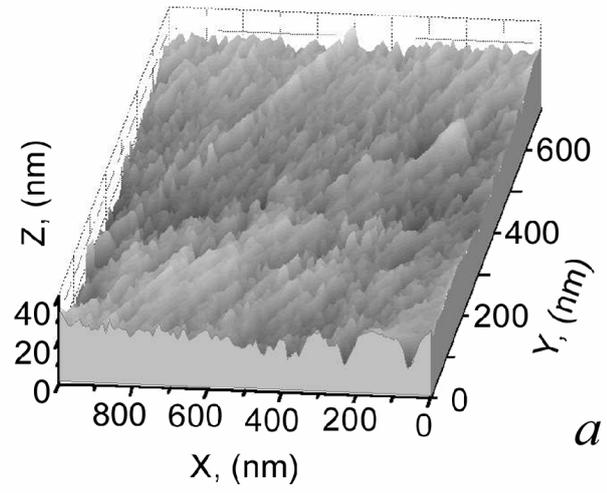


Рис. 50. (a), (b) Трехмерные СТМ изображения поверхности сверхмелких диффузионных профилей бора в кремнии (100), полученных при температурах диффузии $T_{диф} = 1100^{\circ}\text{C}$ и при наличии тонкого ($d_{\text{SiO}_2} / d_0 = 0.17$) предварительно нанесенного слоя окисла, X || [001], Y || [010].

Таким образом, обнаруженные микродефекты представляют собой системы анти-точек, состоящие из собственных междоузельных атомов, встроенные в примесный диффузионный профиль, что делает возможным рассматривать их как основу для формирования самоупорядоченных микрорезонаторов (см. рис.51). С целью идентификации оптических свойств данных микрорезонаторов, характеристики которых определяются размерами и распределением микродефектов, исследовались спектральные зависимости коэффициента пропускания в ближнем и среднем инфракрасных диапазонах длин волн.

5.2.2 Оптические свойства самоупорядоченных микрорезонаторов на поверхности кремния (100)

На рис.52 приведены спектральные зависимости коэффициента пропускания (T), зарегистрированные при комнатной температуре, для исследованных сверхмелких диффузионных профилей бора, которые были получены в условиях паритета диффузионных механизмов ($T_{diff} = 900^{\circ}\text{C}$) и наличии тонкого слоя окисла. Для сравнения на том же рисунке представлена аналогичная зависимость, полученная для пластины монокристаллического кремния до проведения процессов окисления и диффузии. Следует отметить, что на образцах с диффузионным профилем бора слой окисла, способный изменить коэффициент пропускания, был полностью удалён травлением. Как видно из рисунка, для образца с диффузионным профилем во всём диапазоне от среднего до ближнего инфракрасного наблюдается увеличение пропускания. Этот факт указывает на снижение коэффициента отражения (R) от поверхности диффузионного профиля, что может быть объяснено наличием фрактальной системы микрорезонаторов на его поверхности. Именно фрактальность данной системы приводит к уменьшению R в столь широком спектральном диапазоне.

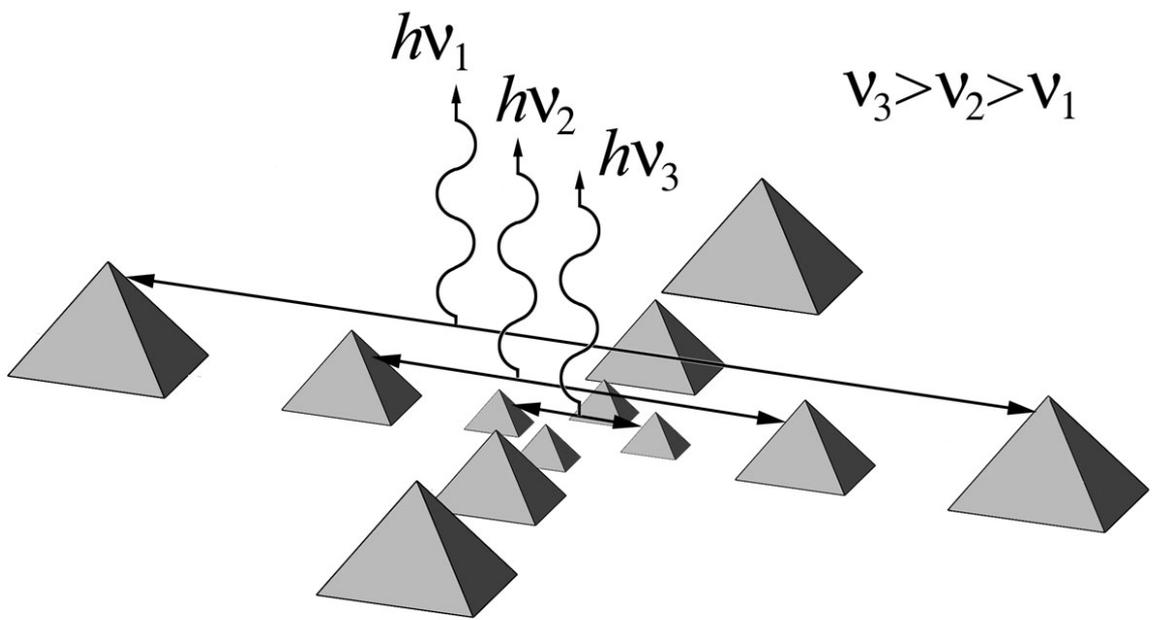


Рис. 51. Модель систем микрорезонаторов на основе микродефектов, состоящих из собственных междоузельных атомов кремния.

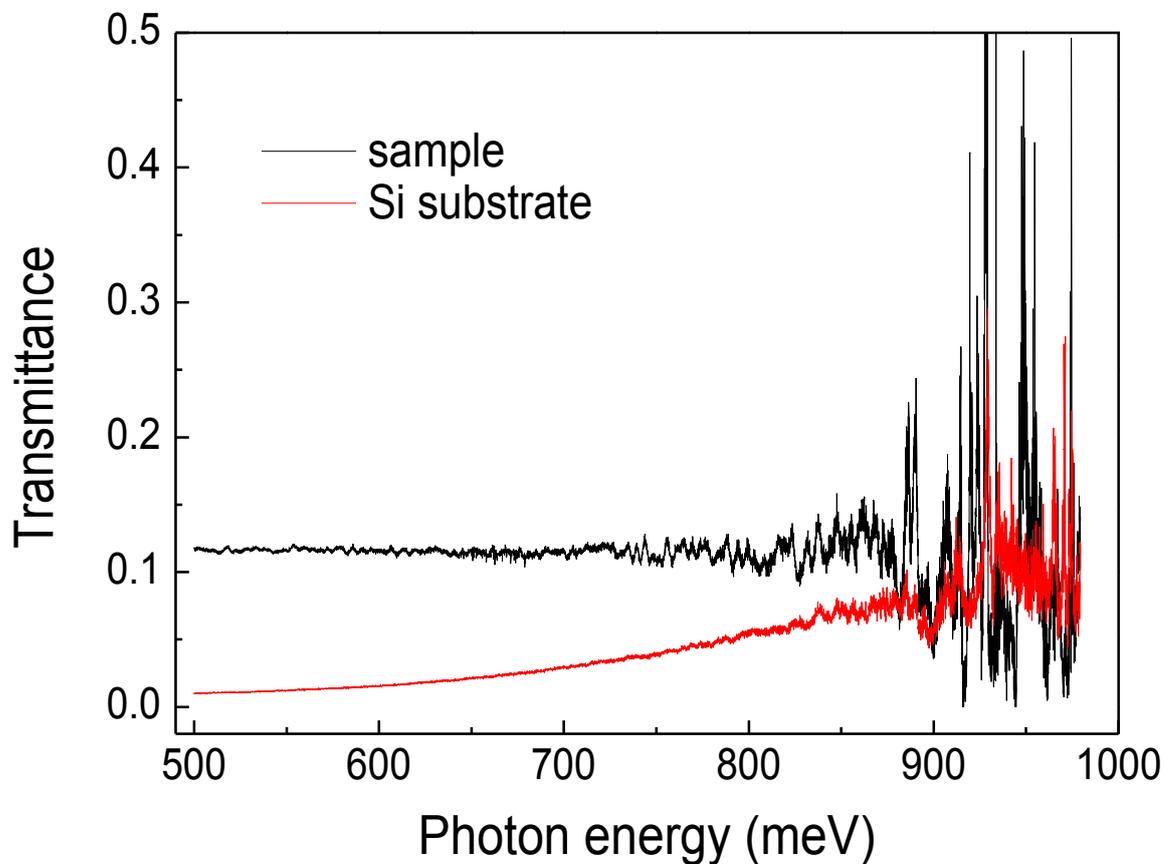


Рис. 52. Спектры пропускания квантоворазмерных кремниевых p-n переходов и пластины кремния p-типа, на которой они были получены, измеренные при комнатной температуре в среднем и ближнем инфракрасных диапазонах.

Особое внимание привлекает область ближнего инфракрасного диапазона, представленная более подробно на рис.53а, б. В этой области наблюдается существенно большее усиление прошедшего света. Предварительный анализ усиленного спектра в области энергий вблизи 930 мэВ указывает на участие в его формировании центров железо-бор, которые возникают в процессе пассивации бором после предварительного окисления, но могут присутствовать и изначально в кремниевой пластине. Следует отметить, что данный спектральный интервал согласуется по соотношению Вульфа-Брэгга ($X=\lambda/2n$, где X - размер микрорезонатора, λ - длина волны, n - коэффициент преломления света в кремнии) с расстоянием между самоупорядоченными микродефектами, которое может быть определено визуально из СТМ изображения (рис.49а). Вследствие этого эффект усиления прошедшего света может быть связан с резонансным пропусканием излучения через исследуемую структуру при условии совпадения его частоты и частоты энергетического перехода с участием центра Fe-B [Gehlhoff, 1983], находящегося внутри соответствующим образом настроенного микрорезонатора. В пользу этого свидетельствуют также наблюдаемые в спектре пропускания провалы, ограничивающие область энергий вблизи 930 мэВ, которые могут быть вызваны именно присутствием микрорезонаторов высокой добротности в данном диапазоне энергий. Единая природа усиленного спектра и провалов в коэффициенте пропускания подтверждается практически идентичной тонкой структурой данных спектральных особенностей (рис.53б). Таким образом, представленные спектральные зависимости наглядно идентифицируют присутствие в плоскости квантоворазмерных кремниевых p-n переходов системы фрактальных микрорезонаторов, настроенных на различные длины волн в среднем и ближнем инфракрасных диапазонах.

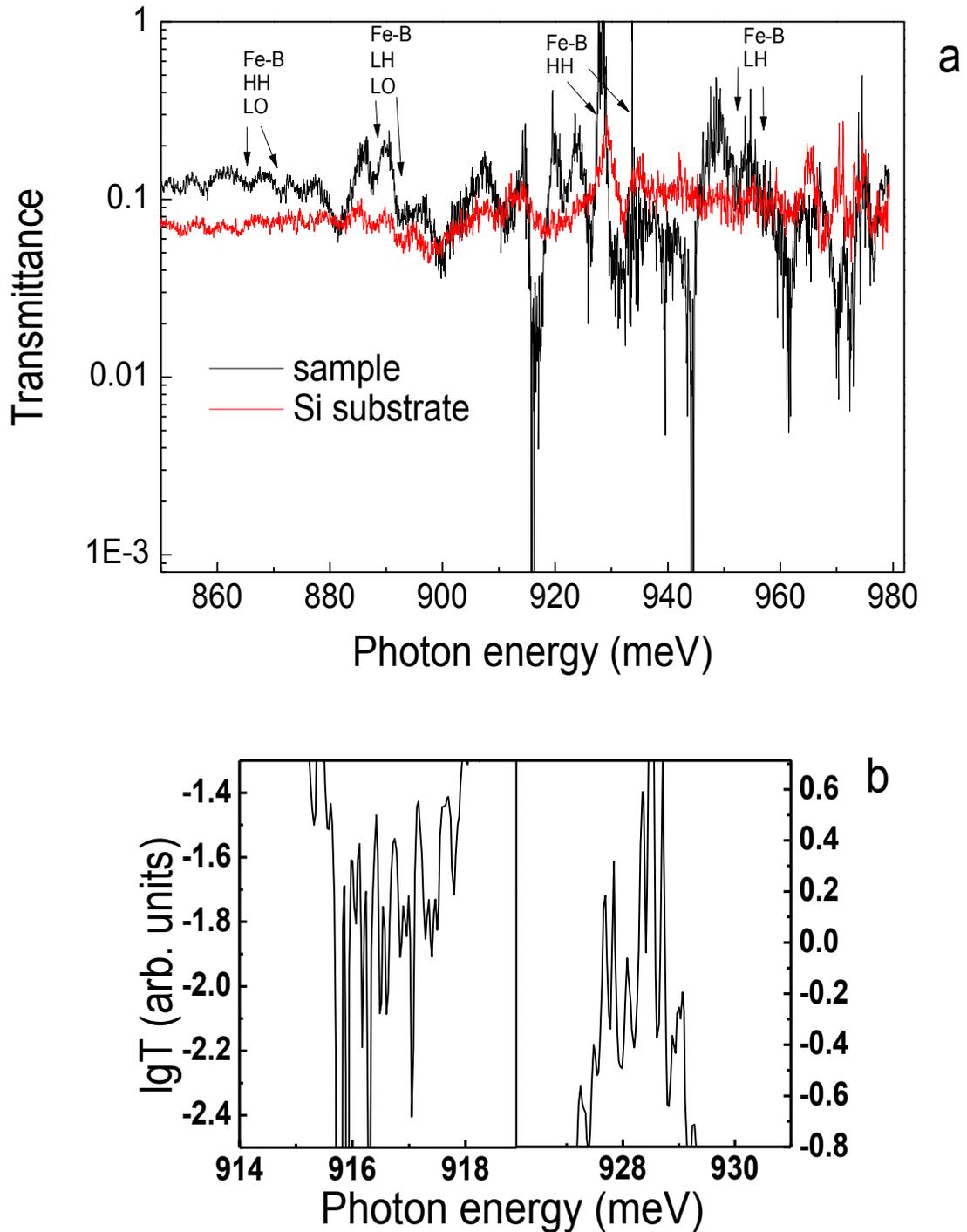


Рис. 53. (а) Спектры пропускания квантоворазмерных кремниевых р-п переходов и пластины кремния n-типа, на которой они были получены, измеренные при комнатной температуре в ближнем инфракрасном диапазоне. На спектре отмечены спектральные особенности, связанные с переходами между состояниями примесного центра Fe-B и основной подзоной тяжёлой (HH) и лёгкой (LH) дырки в СККЯ, а также их фононного повторения. (б) Тонкая структура усиленного спектра в диапазоне энергий 930 мэВ и провалов в коэффициенте пропускания, его ограничивающего.

5.3 Перспективность использования квантоворазмерных кремниевых р-п переходов со встроенной системой микрорезонаторов для создания кремниевого источника когерентного излучения

Кремниевые наноструктуры, встроенные в систему оптических микрорезонаторов, являются чрезвычайно перспективными с точки зрения реализации кремниевого источника когерентного излучения. Это связано с возможностью существования в такой системе экситонных поляритонов, возникающих в результате сильной связи фотонов микрорезонатора и экситонов активной среды, заполняющей его полость. Для решения проблемы создания кремниевого источника когерентного излучения может быть использована бозе-эйнштейновская конденсация данных квазичастиц.

Как известно [London, 1938], конденсация Бозе-Эйнштейна (БЭК) заключается в переходе макроскопического числа частиц системы при достижении определённых критических температуры и плотности в нижайшее энергетическое состояние. Такой фазовый переход происходит только в системе бозонов, и был впервые предсказан А.Эйнштейном. Удивительным свойством БЭК является то, что все частицы, перешедшие в конденсат, становятся когерентными друг другу, и, следовательно, излучение, исходящее от них, также будет когерентно. Критическая температура бозе-конденсации обратно пропорциональна массе частиц системы. Так, для её наблюдения в системе атомов щелочных металлов требуются температуры порядка 2 мК, для системы экситонов – порядка 2 К, в случае же экситонных поляритонов, чья масса на несколько порядков меньше массы свободного электрона, критическая температура БЭК порядка и даже выше комнатной.

На сегодняшний день все известные лазерные источники работают в режиме инверсной населённости, достижение которой требует больших затрат энергии, вследствие необходимости перевода большей части носителей в возбуждённое состояние. С необходимостью затраты большого

количества энергии связано наличие высокого порога, при котором начинается лазерная генерация. Возникновение излучения в лазерном диоде, работающем в режиме бозе-эйнштейновской конденсации, происходит самопроизвольно при достижении критической плотности и температуры экситонных поляритонов, что выражается в практически полном отсутствии порога генерации.

Для осуществления бозе-эйнштейновской конденсации экситонных поляритонов, однако, требуется выполнение двух главных условий: во-первых, необходимо обеспечить существование самих экситонных поляритонов, то есть наличие режима сильной связи между экситонами, находящимися в активной среде, и фотонами, заключёнными в микрорезонаторе. Во-вторых, необходимо осуществить быструю релаксацию рождаемых поляритонов к состояниям с наименьшей энергией, чтобы за время жизни они успели перейти в конденсированное состояние.

Оба данных условия могут быть выполнены в исследуемых квантоворазмерных кремниевых р-п переходах со встроенной системой фрактальных микрорезонаторов для различных диапазонов длин волн. Причём особый интерес представляет излучение в видимом диапазоне, так как в низкоразмерных структурах, отвечающих за его возникновение, возможно существование экситонов при комнатной и даже более высокой температуре. Теоретические расчёты, продемонстрировавшие очень хорошее согласие с данными экспериментов, предсказывают чрезвычайно высокие энергии связи экситонов, порядка нескольких сотен мэВ [Bruno, 2007].

Выполнению второго необходимого условия будет способствовать присутствие высокой концентрации примесей, локализация экситонной части поляритона на которых должна приводить к быстрой их релаксации к состояниям с наименьшей энергией. Облегчать релаксацию также будут поляритон-фононное взаимодействие, играющее существенную роль при комнатных температурах, и рассеяние поляритонов на дырках [Kavokin,

2003], имеющих в избытке благодаря р-типу проводимости наноструктурированного слоя квантоворазмерных кремниевых р-п переходов.

Таким образом, идея создания кремниевого источника когерентного излучения на основе бозе-эйнштейновской конденсации экситонных поляритонов является новым подходом к проблеме получения кремниевого лазера, коренным образом отличающегося от всех предыдущих. Однако для её осуществления требуются дальнейшие исследования.

Выводы

Итак, в результате изучения электролюминесценции из квантоворазмерных кремниевых р-п переходов в спектральном интервале от 3 мкм до 25 мкм при комнатной температуре было обнаружено мощное инфракрасное излучение, спектр которого представляет собой довольно широкую неоднородную полосу с небольшими линиями различной спектральной ширины. Сравнение полученных результатов с имеющимися данными, найденными с помощью других методик, позволило предположить, что данное излучение связано с внутризонными переходами в наноструктурированном слое изучаемых р-п переходов, а также с распадом зарядовых корреляций в системе дипольных центров бора.

Таким образом, исследовавшиеся квантоворазмерные кремниевые р-п переходы, сильно легированные бором, обладают широким спектром излучения в диапазонах от видимого до дальнего инфракрасного. Дополнительной особенностью данных структур является присутствие в их плоскости системы самоорганизованных фрактальных микрорезонаторов, формирующихся из самоупорядоченных микродефектов в условиях сильного разделения неравновесных потоков собственных междуузельных атомов и вакансий.

Для изучения механизма возникновения данных микродефектов, в частности, влияния на него температуры примесной диффузии и параметров

предварительного окисления использовались данные сканирующей туннельной микроскопии, а также оптической спектроскопии пропускания. Было установлено, что начальное распределение деформационного потенциала, задаваемое толщиной предварительно нанесенного окисла, определяет пространственное распределение и оптимальное направление роста самоупорядоченных микродефектов, пронизывающих диффузионный профиль бора. При этом разброс в размерах обнаруженных микродефектов, состоящих из собственных междоузельных атомов кремния, нивелируется при увеличении температуры диффузии. Кроме того, обнаружена взаимосвязь размеров микродефектов и их пространственного распределения, которая указывает на фрактальный механизм их формирования в условиях сильного взаимодействия неравновесных потоков примесных атомов и первичных дефектов.

В завершении главы предложен новый подход к решению проблемы создания кремниевого источника когерентного излучения. Для реализации данной цели предлагается использовать бозе-эйнштейновскую конденсацию экситонных поляритонов в системе квантоворазмерных кремниевых p-n переходов с фрактальными самоорганизованными микрорезонаторами, встроенными в их плоскость.

Заключение

1. Исследованные квантоворазмерные кремниевые p-n переходы, сильно легированные бором, обладают широким спектром излучения в диапазонах от видимого до дальнего инфракрасного. Данное излучение регистрируется в рамках изучения фото- и электролюминесценции, что определяет квантоворазмерные кремниевые p-n переходы как перспективные с точки зрения применения в кремниевой оптоэлектронике.
2. В рамках этого особый интерес представляет излучение в ближнем инфракрасном диапазоне, которое возникает на границе между наноструктурированным слоем p-типа проводимости и кремнием n-типа. Рождающаяся в области данной гетерограницы линия люминесценции с максимумом при температуре 77 К на длине волны 1126 нм, как было обнаружено, обладает высокой интенсивностью и достаточно большой степенью линейной поляризации, которая может быть контролируема посредством приложения внешнего электрического поля, параллельного плоскости планарной структуры.
3. Спектральные характеристики и особенности поведения электро- и фотолюминесценции согласуются с данными, полученными ранее с помощью различных экспериментальных методик, которые демонстрируют тригональные дипольные центры B^+ - B^- в качестве основы сильнолегированных диффузионных профилей бора. Образование таких центров происходит в результате реконструкции мелких акцепторов бора вдоль кристаллографической оси $\langle 111 \rangle$, что было обнаружено по угловым зависимостям спектров ЭПР и нашло подтверждение в аналогичных зависимостях степени поляризации электро- и фотолюминесценции.
4. Обнаружено, что температурная зависимость интенсивности электролюминесценции из квантоворазмерных кремниевых p-n

переходов демонстрирует максимум в районе 150 К, что согласуется со значением критической температуры сверхпроводящего перехода в квантоворазмерной p-области, определённой с помощью исследований температурных и полевых зависимостей удельного сопротивления, термо-эдс, теплоемкости и магнитной восприимчивости.

5. Результаты выполненных исследований позволили сформулировать модель возникновения излучения с максимумом при температуре 77 К на длине волны 1126 нм, учитывающую все наблюдаемые экспериментальные факты. Модель построена в рамках двухэлектронных (дырочных) адиабатических потенциалов и основана на донорно-акцепторной рекомбинации, протекающей через состояния, связанные с упорядоченной системой тригональных дипольных центров бора в сильнолегированном наноструктурированном слое p-типа и ионов фосфора в n-Si.
6. В излучении из квантоворазмерных кремниевых p-n переходов в видимой области спектра доминирует широкая энергетическая полоса, близкая по своему спектральному составу к белому свету. Возникновение данной полосы связано с прямыми межзонными переходами в низкоразмерных объектах с характерными размерами около 2 нм, что было обнаружено на основании изучения спектров электро- и фотолюминесценции, их сравнения с результатами теоретических расчётов и учёта данных сканирующей туннельной микроскопии.
7. В средней и дальней инфракрасных областях спектра мощное оптическое излучение связано, по всей видимости, с внутризонными переходами в наноструктурированном слое p-типа, а также с распадом зарядовых корреляций в системе диполей бора.
8. В рамках создания источников когерентного излучения на базе кремниевой планарной технологии важным является присутствие в системе фрактальных микрорезонаторов, встроенных в плоскость

квантоворазмерных p-n переходов, которые были идентифицированы по данным сканирующей туннельной микроскопии и спектрам пропускания. Дополнительным преимуществом является также наличие гетероперехода, образованного наноструктурированным сильнолегированным слоем p-типа проводимости и n-Si, который может способствовать пространственному ограничению носителей тока и возникающего излучения.

Литература

1. Aboy, M. *et al.* Atomistic modeling of deactivation and reactivation mechanisms in high-concentration boron profiles. *Applied Physics Letters* **83**, 4166 (2003).
2. Alexandrov, A. и Ranninger, J. Bipolaronic superconductivity. *Physical Review B* **24**, 1164-1169 (1981).
3. Altukhov, P. и Kuzminov, E. Direct evidence of the self-compression of injected electron-hole plasma in silicon. *physica status solidi (b)* **245**, 1181-1183 (2008).
4. Bagraev, N.T., Chaikina, E.I., Klyachkin, L.E., Markov, I.I. и Gehlhoff, W. Infrared-induced emission from silicon quantum wires. *Superlattices and Microstructures* **23**, 337-344 (1998).
5. Bagraev, N.T., Galkin, N.G., Gehlhoff, W., Klyachkin, L.E. и Malyarenko, A.M. Phase and amplitude response of the “0.7 feature” caused by holes in silicon one-dimensional wires and rings. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 164202 (2008).
6. Bagraev, N.T., Klyachkin, L.E., Kudryavtsev, A.A., Malyarenko, A.M. и Romanov, V.V. *Superconductivity-Theory and applications*. 69 (Croatia SCIYO, 2010).
7. Bagraev, N.T. и Mashkov, V.A. Negative-U tunnelling centers and photostimulated reactions in semiconductors. *JETP Lett.* **39**, 211-213 (1984).
8. Bagraev, N., Shelykh, I., Ivanov, V. и Klyachkin, L. Spin depolarization in quantum wires polarized spontaneously in zero magnetic field. *Physical Review B* **70**, 155315 (2004).
9. Bagraev, N.T. *et al.* Self-Assembled Impurity Superlattices and Microcavities in Silicon. *Defect and Diffusion Forum* **194-199**, 673-678 (2001).

10. Bagraev, N.T., Gehlhoff, W., Klyachkin, L.E., Näser, A. и Rykov, S.A. Quantum-Well Boron and Phosphorus Diffusion Profiles in Silicon. *Defect and Diffusion Forum* **143 - 147**, 1003-1008 (1997).
11. Bagraev, N.T. и Mashkov, V.A. Tunneling negative-U centers and photo-induced reactions in solids. *Solid State Communications* **51**, 515-520 (1984).
12. Bagraev, N.T. и Mashkov, V.A. A mechanism for two-electron capture at deep level defects in semiconductors. *Solid State Communications* **65**, 1111-1117 (1988).
13. Bagraev, N. *et al.* Spin-dependent transport of holes in silicon quantum wells confined by superconductor barriers. *Physica C: Superconductivity* **468**, 840-843 (2008).
14. Bebb, H.B. и Williams, E.W. Chapter 4 Photoluminescence I: Theory. *Semiconductors and Semimetals Volume 8*, 181-320 (1972).
15. Bergersen, B., Rostworowski, J., Eswaran, M., Parsons, R. и Jena, P. Electron-hole droplets and impurity band states in heavily doped Si(P): Photoluminescence experiments and theory. *Physical Review B* **14**, 1633-1648 (1976).
16. Bergersen, B., Rostworowski, J., Eswaran, M., Parsons, R. и Jena, P. Erratum: Electron-hole droplets and impurity band states in heavily doped Si(P): Photoluminescence experiments and theory. *Physical Review B* **15**, 2432-2432 (1977).
17. Bisi, O., Ossicini, S. и Pavesi, L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports* **38**, 1-126 (2000).
18. Biteen, J.S., Lewis, N.S., Atwater, H.A. и Polman, A. Size-dependent oxygen-related electronic states in silicon nanocrystals. *Applied Physics Letters* **84**, 5389 (2004).
19. Bruno, M., Palumbo, M., Marini, A., Sole, R.D. и Ossicini, S. From Si Nanowires to Porous Silicon: The Role of Excitonic Effects. *Physical Review Letters* **98**, 036807 (2007).

20. Butov, L., Zrenner, A., Abstreiter, G., Böhm, G. и Weimann, G. Condensation of Indirect Excitons in Coupled AlAs/GaAs Quantum Wells. *Physical Review Letters* **73**, 304-307 (1994).
21. Canham, L.T., Leong, W.Y., Beale, M.I.J., Cox, T.I. и Taylor, L. Efficient visible electroluminescence under cathodic bias from highly porous silicon. *Applied Physics Letters* **61**, 2563-2565 (1992).
22. Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters* **57**, 1046 (1990).
23. Carey, J.D. *et al.* Electron paramagnetic resonance and photoluminescence study of Er-impurity complexes in Si. *Physical Review B* **59**, 2773 (1999).
24. Chabal, Y., Raghavachari, K., Zhang, X. и Garfunkel, E. Silanone (Si=O) on Si(100): intermediate for initial silicon oxidation. *Physical Review B* **66**, 161315(R) (2002).
25. Chakraverty, B.K. Bipolarons and superconductivity. *J. Physique* **42**, 1351 (1981).
26. Chamard, V., Dolino, G. и Muller, F. Origin of a parasitic surface film on p + type porous silicon. *Journal of Applied Physics* **84**, 6659 (1998).
27. Chelikowsky, J. и Cohen, M. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Physical Review B* **14**, 556-582 (1976).
28. Chuang, S.-F., Collins, S.D. и Smith, R.L. Preferential propagation of pores during the formation of porous silicon: A transmission electron microscopy study. *Applied Physics Letters* **55**, 675 (1989).
29. Cullis, A.G. и Canham, L.T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature* **353**, 335-338 (1991).
30. Cuthbert, J., Henry, C. и Dean, P. Temperature-Dependent Radiative Recombination Mechanisms in GaP (Zn,O) and GaP (Cd,O). *Physical Review* **170**, 739-748 (1968).

31. Dal Negro, L. Stimulated emission in plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon nanocrystals. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **16**, 297-308 (2003).
32. Dal Negro, L. *et al.* Light amplification in silicon nanocrystals by pump and probe transmission measurements. *Journal of Applied Physics* **96**, 5747 (2004).
33. Dal Negro, L. *et al.* Dynamics of stimulated emission in silicon nanocrystals. *Applied Physics Letters* **82**, 4636 (2003).
34. Dean, P.J., Haynes, J.R. и Flood, W.F. New Radiative Recombination Processes Involving Neutral Donors and Acceptors in Silicon and Germanium. *Physical Review* **161**, 711 (1967).
35. Dean, P., Cuthbert, J. и Lynch, R. Interimpurity Recombinations Involving the Isoelectronic Trap Bismuth in Gallium Phosphide. *Physical Review* **179**, 754-763 (1969).
36. Drozdov, N.A., Patrin, A.A. и Tkachev, V.D. Recombination radiation on dislocations in silicon. *JETP Lett.* **23**, 597 (1976).
37. Filonov, A.B., Petrov, G.V., Novikov, V.A. и Borisenko, V.E. Orientation effect in electronic properties of silicon wires. *Applied Physics Letters* **67**, 1090-1091 (2001).
38. Fischer, Ø., Kugler, M., Maggio-Aprile, I., Berthod, C. и Renner, C. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics* **79**, 353-419 (2007).
39. Frank, W., Gösele, U., Mehrer, H. и Seeger, A. Diffusion in silicon and germanium. *Diff. in Crystalline Solids* 63 (1984).
40. Fraser, K. *et al.* The role of dislocations in producing efficient near-bandgap luminescence from silicon. *physica status solidi (c)* **4**, 2977-2980 (2007).
41. Gardelis, S. *et al.* Evidence for quantum confinement in the photoluminescence of porous Si and SiGe. *Applied Physics Letters* **59**, 2118 (1991).

42. Gehlhoff, W., Bagraev, N.T. и Klyachkin, L.E. Shallow and Deep Centers in Heavily Doped Silicon Quantum Wells. *Materials Science Forum* **196-201**, 467-472 (1995).
43. Gehlhoff, W. и Segsa, K.H. EPR of iron-boron centres in silicon. *physica status solidi (b)* **115**, 443-453 (1983).
44. Gösele, U.M. и Tan, T.Y. Point Defects and Diffusion in Silicon and Gallium Arsenide. *Defect and Diffusion Forum* **59**, 1-16 (1988).
45. Green, M.A., Zhao, J., Wang, A., Reece, P.J. и Gal, M. Efficient silicon light-emitting diodes. *Nature* **412**, 805-808 (2001).
46. Halliwell, R.E. и Parsons, R.R. Electron–Hole Droplets in Semiconducting and Metallic Silicon. *Canadian Journal of Physics* **52**, 1336-1344 (1974).
47. Heitmann, J. *et al.* Excitons in Si nanocrystals: Confinement and migration effects. *Physical Review B* **69**, 195309 (2004).
48. Henry, C., Dean, P. и Cuthbert, J. New Red Pair Luminescence from GaP. *Physical Review* **166**, 754-756 (1968).
49. Horiguchi, S. Conditions for a direct band gap in Si quantum wires. *Superlattices and Microstructures* **23**, 355-364 (1998).
50. Kavokin, A., Malpuech, G. и Laussy, F.P. Polariton laser and polariton superfluidity in microcavities. *Physics Letters A* **306**, 187-199 (2003).
51. Kenyon, A.J. Erbium in silicon. *Semiconductor Science and Technology* **20**, R65-R84 (2005).
52. Khriachtchev, L., Räsänen, M., Novikov, S., Kilpelä, O. и Sinkkonen, J. Raman scattering from very thin Si layers of Si/SiO₂ superlattices: Experimental evidence of structural modification in the 0.8–3.5 nm thickness region. *Journal of Applied Physics* **86**, 5601 (1999).
53. Khriachtchev, L., Räsänen, M., Novikov, S. и Pavesi, L. Systematic correlation between Raman spectra, photoluminescence intensity, and absorption coefficient of silica layers containing Si nanocrystals. *Applied Physics Letters* **85**, 1511 (2004).

54. Kveder, V., Steinman, E., Shevchenko, S. и Grimmeiss, H. Dislocation-related electroluminescence at room temperature in plastically deformed silicon. *Physical Review B* **51**, 10520-10526 (1995).
55. Kveder, V. *et al.* Room-temperature silicon light-emitting diodes based on dislocation luminescence. *Applied Physics Letters* **84**, 2106 (2004).
56. Lee, M.K. и Peng, K.R. Blue emission of porous silicon. *Applied Physics Letters* **62**, 3159 (1993).
57. Levy, M., Yu, P.Y., Zhang, Y. и Sarachik, P.M. Photoluminescence of heavily doped, compensated Si:P,B. *Physical Review B* **49**, 1677 (1994).
58. London, F. On the Bose-Einstein Condensation. *Physical Review* **54**, 947-954 (1938).
59. Mangolini, L., Thimsen, E. и Kortshagen, U. High-yield plasma synthesis of luminescent silicon nanocrystals. *Nano letters* **5**, 655-659 (2005).
60. Mitchard, G.S. и McGill, T.C. Photoluminescence of Si-rich Si-Ge alloys. *Physical Review B* **25**, 5351 (1982).
61. Moore, G. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* **38**, (1975).
62. Namavar, F., Maruska, H.P. и Kalkhoran, N.M. Visible electroluminescence from porous silicon np heterojunction diodes. *Applied Physics Letters* **60**, 2514 (1992).
63. Ng, W.L., Lourenc, M.A., Gwilliam, R.M., Ledain, S. и Shao, G. An efficient room-temperature silicon-based light-emitting diode. *Nature* **410**, 1036-1039 (2001).
64. Pankove, J.I. Cathodoluminescence of n-Type GaAs. *Journal of Applied Physics* **39**, 5368 (1968).
65. Parsons, R.R. On the origin of photoluminescence in heavily-doped silicon. *Solid State Communications* **29**, 763 (1979).
66. Parsons, R.R. Photoluminescence in heavily-doped Si(p). *Canadian Journal of Physics* **56**, 814 (1978).

67. Pavesi, L. Will silicon be the photonic material of the third millenium? *. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, R1169-R1196 (2003).
68. Pavesi, L. Routes toward silicon-based lasers. *Materials Today* **18** (2005).
69. Pelaz, L. *et al.* Modeling of the effects of dose, dose rate, and implant temperature on transient enhanced diffusion. *Applied Physics Letters* **74**, 2017 (1999).
70. Philipp, H.R. и Ehrenreich, H. Optical Properties of Semiconductors. *Physical Review* **129**, 1550 (1963).
71. Poindexter, E.H., Caplan, P.H., Deal, B.E. и Gerardy, G.J. *The physics and chemistry of SiO₂ and Si-SiO₂ interfaces*. 299 (Plenum: New York, 1988).
72. Polman, A. Erbium implanted thin film photonic materials. *J. Appl. Phys.* **82**, 1-39 (1997).
73. Przybylinska, H. *et al.* Optically active erbium centers in silicon. *Physical review. B, Condensed matter* **54**, 2532-2547 (1996).
74. Robertson, J. Electronic structure of amorphous semiconductors. *Advances in Physics* **32**, 361-452 (1983).
75. Schmid, P.E., Dumke, W.P., Heights, Y. и Fraser, S. Photoluminescence in heavily doped Si:B and Si:As. *Solid State Communications* **38**, 1091-1093 (1981).
76. Šimánek, E. Superconductivity at disordered interfaces. *Solid State Communications* **32**, 731-734 (1979).
77. Sun, J. *et al.* Below-band-gap electroluminescence related to doping spikes in boron-implanted silicon pn diodes. *Physical Review B* **70**, 1-11 (2004).
78. Ting, C., Talwar, D. и Ngai, K. Possible Mechanism of Superconductivity in Metal-Semiconductor Eutectic Alloys. *Physical Review Letters* **45**, 1213-1216 (1980).
79. Trovarelli, O. *et al.* Evolution of magnetism and superconductivity in CeCu₂(Si_{1-x}Gex)₂. *Physical Review B* **56**, 678-685 (1997).
80. Wagner, J. Photoluminescence and excitation spectroscopy in heavily doped n- and p-type silicon. *Physical Review B* **29**, 2002 (1984).

81. Wolkin, M.V., Jorne, J. и Fauchet, P.M. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. *Physical Review Letters* **82**, 197-200 (1999).
82. Xie, Y.H. *et al.* Luminescence and structural study of porous silicon films. *Journal of Applied Physics* **71**, 2403 (1992).
83. Zalm, P.C. Ultra shallow doping profiling with SIMS. *Reports on Progress in Physics* **58**, 1321-1374 (1995).
84. Zhang, Q. и Bayliss, S.C. The correlation of dimensionality with emitted wavelength and ordering of freshly produced porous silicon. *Journal of Applied Physics* **79**, 1351 (1996).
85. Zhao, J. *et al.* Near-band edge light emission from silicon semiconductor on insulator diodes. *Applied Physics Letters* **85**, 2830 (2004).
86. Алферов, Ж.И. *et al.* Излучательная рекомбинация на гетерогранице. *Письма в ЖЭТФ* **43**, 442 (1986).
87. Андронов, А.А., Баграев, Н.Т., Клячкин, Л.Е., Маляренко, А.М. и Робозеров, С.В. Радиационная проводимость в самоупорядоченных кремниевых квантовых ямах. *ФТП* **33**, 58-63 (1999).
88. Баграев, Н.Т. *et al.* Квантованная проводимость в кремниевых квантовых проволоках. *ФТП* **36**, 462-483 (2002).
89. Баграев, Н.Т. *et al.* Локальная туннельная спектроскопия кремниевых наноструктур. *ФТП* **39**, 716 (2005).
90. Баграев, Н.Т., Буравлев, А.Д., Клячкин, Л.Е., Маляренко, А.М. и Рыков, С.А. Самоупорядоченные микрорезонаторы в сверхмелких кремниевых $p + - n$ -переходах. *ФТП* **34**, 726 (2000).
91. Баграев, Н.Т. *et al.* Переход металл-диэлектрик в сильно легированных p^+ -квантовых ямах на поверхности кремния n -типа. *ФТП* **29**, 2133 (1995).
92. Баграев, Н.Т., Клячкин, Л.Е., Кудрявцев, А.А., Маляренко, А.М. и Романов, В.В. Сверхпроводящие свойства кремниевых наноструктур. *ФТП* **43**, 1481-1495 (2009).

93. Бреслер, М.С. и Яссиевич, И.Н. Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния. *ФТП* **27**, 871 (1993).
94. Воробьев, Л.Е. и Ивченко, Е.Л. *Оптические свойства наноструктур*. (Наука: СПб, 2001).
95. Емельянов, А.М. и Соболев, Н.А. Кремниевые светодиоды с большой мощностью излучения краевой люминесценции. *ФТП* **42**, 336-340 (2008).
96. Каганович, Э.Б., Манойлов, Э.Г., Базылюк, И.Р. и Свечников, С.В. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов кремния. *ФТП* **37**, 353-357 (2003).
97. Кузнецов, В.П., Кузнецов, М.В. и Красильник, З.Ф. Диодные структуры Si : Er / Si для наблюдения электролюминесценции на длине волны 1 . 5 мкм при 300 К. *ФТП* **44**, 402-408 (2010).
98. Лазарук, С.К. *et al.* Фотолюминесценция легированных эрбием алюмооксидных пленок со встроенными кремниевыми наночастицами. *ФТП* **39**, 927-930 (2005).
99. Панков, Ж. *Оптические процессы в полупроводниках*. 124 (“Мир:” Москва, 1973).
100. Решина, И.И. и Гук, Е.Г. Комбинационное рассеяние и люминесценция пористого кремния. *ФТП* **27**, 728 (1993).
101. Степихова, М.В. *et al.* Инверсная населенность уровней энергии ионов эрбия при передаче возбуждения от полупроводниковой матрицы в структурах на основе кремния/германия. *Письма в ЖЭТФ* **81**, 614 (2005).
102. Шмидт, В.В. *Введение в физику сверхпроводников*. (Наука: Москва, 1982).
103. Эфрос, А.Л. Плотность состояний и межзонное поглощение света в сильно легированных полупроводниках. *УФН* **111**, 451 (1973).

Список публикаций автора по теме работы

1. N.T. Bagraev, V.A. Mashkov, E.Yu. Danilovsky, W. Gehlhoff, D.S. Gets, L.E. Klyachkin, A.A. Kudryavtsev, R.V. Kuzmin, A.M. Malyarenko, V.V. Romanov, EDESR and ODMR of Impurity Centers in Nanostructures Inserted in Silicon Microcavities, *Applied Magnetic Resonance*, vol. **39**, p. 113 (2010).
2. N.T. Bagraev, E.Yu. Danilovsky, W. Gehlhoff, L.E. Klyachkin, A.A. Kudryavtsev, R.V. Kuzmin, A.M. Malyarenko, V.V. Romanov, Quantum Supercurrent Transistors in Silicon Quantum Wells Confined by Superconductor Barriers, *Journal of Modern Physics*, vol. **2**, p. 256 (2011).
3. N.T. Bagraev, V.A. Mashkov, E.Yu. Danilovsky, W. Gehlhoff, D.S. Gets, L.E. Klyachkin, A.A. Kudryavtsev, R.V. Kuzmin, A.M. Malyarenko, and V.V. Romanov, EDESR and ODMR of Impurity Centers in Nanostructures Inserted in Silicon Microcavities, *Journal of Modern Physics*, vol. **2**, p. 544 (2011).
4. Ю.В. Тубольцев, М.М. Мездрогина, Е.М. Хилькевич, Ю.В. Чичагов, Н.К. Полетаев, Р.В. Кузьмин, Установка для измерения спектров излучения широкозонных полупроводниковых материалов, *ЖТФ*, т. **81**, вып. 9, стр. 77 (2011).
5. Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, Р.В. Кузьмин, А.М. Маляренко, В.А. Машков, Инфракрасное излучение из кремниевых наноструктур, сильно легированных бором, *ФТП*, т. **46**, вып. 3, стр. 289 (2012).