МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

На правах рукописи

Шулейко Дмитрий Валерьевич

Влияние фемтосекундного лазерного облучения и термического отжига на структурные, оптические и электрофизические свойства кремниевых наносистем

01.04.10 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук доцент С.В. Заботнов

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 13
1.1 Модификация пленок аморфного гидрогенизированного кремния фемтосекундными лазерными импульсами
1.1.1 Нанокристаллизация пленок аморфного гидрогенизированного кремния
под действием фемтосекундных лазерных импульсов13
1.1.2 Электрофизические свойства пленок аморфного гидрогенизированного
кремния, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсам 19
1.1.3 Поверхностный рельеф и оптические свойства пленок аморфного
гидрогенизированного кремния, модифицированных фемтосекундными
лазерными импульсами
1.2 Формирование лазерно-индуцированных периодических нано- и
микроструктур структур на поверхности кремния
1.2.1 Формирование поверхностных периодических структур на
кристаллическом кремнии
1.2.2 Поверхностные периодические структуры на аморфном
кремнии
1.3 Оптические и электрофизические свойства пленок на основе оксида и
нитрида с кремниевыми нанокристаллами, полученными в результате
термического отжига
1.3.1 Сверхрешетки на основе слоев оксида и нитрида кремния с
кремниевыми нанокристаллами
1.3.2 Эффект резистивного переключения в структурах на основе оксида и
нитрида кремния, содержащих кремниевые нанокристаллы
1.3.3 Оптические свойства пленок нитрида кремния с кремниевыми
нанокристаллами
1.4 Выводы из обзора литературы и постановка задачи исследования 49
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ 51
2.1. Пленки аморфного гидрогенизированного кремния, модифицированные
фемтосекундным лазерным излучением 51

2.2. Сверхрешетки на основе оксида и нитрида кремния с кремниевыми нанокристаллами, сформированными в результате термического отжига... 54

3.3. Взаимосвязь структурной анизотропии и электрофизических свойств модифицированных пленок аморфного гидрогенизированного кремния... 80

ГЛАВА 4. ВЛИЯ	ние терми	ЧЕСКОГО ОТЖИ	ІГА НА ФОРМИРОВАН	НИЕ,	
СВОЙСТВА	РЕЗИСТИ	ВНОГО І	ІЕРЕКЛЮЧЕНИЯ	И	
ФОТОЛЮМИНЕ	ЕСЦЕНЦИЮ	КРЕМНИЕВЫХ	НАНОКЛАСТЕРОВ	В	
СВЕРХРЕШЕТК	АХ ОКСИДА	И НИТРИДА КРЕ	МНИЯ	83	
4.1. Эффект резистивного переключения в сверхрешетках нитрида кремния кремниевыми нанокристаллами					
4.2. Эффект накопления заряда в сверхрешетках на основе оксида и нитрида					
кремния				95	
4.3. Фотолюминесценция кремниевых нанокластеров в сверхрешетках оксида					
и нитрида кремн	ия			100	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.				110	

СПИСОК ЛИТРЕАТУРЫ..... 114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Развитие современных микроэлектроники и солнечной энергетики неразрывно связано с миниатюризацией и улучшением характеристик полупроводниковых компонентов для преобразования электрических и оптических сигналов. Методы наноструктурирования позволяют в большинстве случаев успешно решать поставленные задачи. В частности, нанокристаллы кремния, находящиеся в твердотельной матрице, могут быть использованы для повышения эффективности и стабильности солнечных элементов качестве И использования в основы энергонезависимой памяти и логических элементов. В ряду методов для успешного создания подобного рода наносистем стоят импульсное лазерное облучение и термический отжиг тонких кремнийсодержащих пленок. В результате такого рода внешних воздействий, приводящих к нагреву и последующей нанокристаллизации кремния в объеме и на поверхности, существенным образом изменяются оптические и электрофизические свойства данных объектов.

Например, нанокристаллизация пленок аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) фемтосекундными лазерными импульсами приводит к росту проводимости, а также уменьшает деградацию фотоэлектрических свойств данного материала под действием освещения (эффект Стеблера-Вронского), что перспективно для тонкопленочной солнечной энергетики. Кроме того, при определенных режимах фемтосекундной лазерной модификации пленок a-Si:H происходит существенное увеличение их коэффициента поглощения за счет роста мнимой части диэлектрической проницаемости и светорассеяния структурированной поверхности в результате данного воздействия.

Известно также, что структурированные таким образом пленки a-Si:H могут обладать искуственной анизотропией в плоскости поверхности. Анизотропия может возникать как в результате сканирования лазерным пучком в определенных направлениях, так и из-за возникновения поверхностных периодических структур (ППС) в интерференционном поле падающего лазерного излучения и генерируемых при интенсивном фотовозбуждении поверхностных плазмон-поляритонов. Как правило, в первом случае период формируемых структур сравним по величине с шагом сканирования лазерным лучом, во втором – с длиной волны модифицирующего излучения.

Такие анизотропно структурированные пленки a-Si:Н могут быть использованы для создания поляризационных элементов оптики, а также поляризационно-чувствительных фотоприемников, так как обладают двулучепреломлением и дихроизмом, что вызвано

периодической модуляцией действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости поверхности соответственно. Однако к настоящему времени не проводилось комплексных исследований влияния режима фемтосекундной лазерной обработки на такие параметры модифицированных пленок a-Si:Н как период и ориентация ППС, соотношение аморфной и кристаллической фазы и наличие полиморфных модификаций кремния в зависимости от общей дозы экспозиции лазерным излучением.

Другим перспективным видом наноструктур, которые могут быть использованы в микроэлектронике в качестве переключателей и логических элементов, являются сверхрешетки на основе SiO₂ и Si₃N₄, содержащие кремниевые нанокристаллы. В таких наносистемах возможно проявление эффекта резистивного переключения (явление скачкообразного изменения проводимости элемента электрической цепи при достижении определенного напряжения). Ключевой особенностью подобных кремниевых наносистем, обладающих эффектом резистивного переключения, является возможность создания на их основе логических элементов микроэлектроники. Кроме того, хорошо известно, что для матриц SiO₂ и Si₃N₄ с кремниевыми нанокристаллами характерна эффективная фотолюминесценция (ФЛ) за счет наличия эффекта размерного квантования в последних. Тем не менее, связь между структурными, фотолюминесцентными и электрофизическими свойствами сверхрешеток на основе SiO2 и Si3N4 с кремниевыми нанокристаллами на данный момент изучена недостаточно. В частности, представляет интерес возможность формирования данного типа структур, демонстрирующих резистивное переключение, в случае отжига изначально нестехиометрических сверхрешеток на основе SiO_x (0<x<2) и SiN_v (0<v<1,3) при различной температуре, приводящего к формированию кремниевых нанокристаллов.

Цель настоящей научно-квалификационной работы. Нахождение взаимосвязей между поверхностным периодическим микрорельефом, долей кристаллической фазы кремния и электрофизическими свойствами для пленок аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H), модифицированных фемтосекундным лазерным излучением при различных режимах возбуждения плазмон-поляритонных мод на облучаемых поверхностях. Определение влияния термического отжига сверхрешеток на основе нестехиометрических слоев оксида (SiO_x) и нитрида (SiN_y) кремния на формирование кремниевых нанокластеров, электропроводность и фотолюминесценцию таких структур.

Основные научные задачи работы:

1. Проведение систематических исследований процесса наноструктурирования поверхности a-Si:Н в режиме формирования ППС, в зависимости от параметров лазерного излучения (количества лазерных импульсов). Экспериментальное определение и теоретическое описание взаимосвязи, возникающей между параметрами используемого фемтосекундного лазерного излучения и получаемым поверхностным рельефом.

2. Определение влияния числа модифицирующих импульсов фемтосекундного лазерного излучения на процесс нанокристаллизации пленок a-Si:H, в том числе на возникновение структурной анизотропии и формирование нанокристаллов полиморфных модификаций кремния в объеме пленки.

 Установление взаимосвязи между анизотропией структурных и электрофизических свойств пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами.

4. Исследование электрофизических свойств сверхрешеток на основе слоев SiO_x и SiN_x, в которых методом термического отжига сформированы кремниевые нанокристаллы. Определение параметров резистивного переключения проводимости (напряжения переключения и величины изменения проводимости), наблюдаемого в подобных структурах.

5. Определение влияния температуры отжига на проявление эффекта резистивного переключения, а также установление зависимости между структурными, электрофизическими и фотолюминесцентными свойствами сверхрешеток основе слоев SiO_x и SiN_x, содержащих кремниевые нанокристаллы, сформированные в результате термического отжига.

Методы исследования. В работе было исследовано два типа экспериментальных образцов: пленки a-Si:H на подложке, подвергшиеся облучению фемтосекундными лазерными импульсами, и сверхрешетки на основе слоев SiO_x и SiN_x с кремниевыми нанокластерами, возникающими в результате термического отжига. Решение поставленных задач проводилось с применением методов структурного анализа (электронная микроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света), оптических методов (фотолюминесцентная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия и оптическая микроскопия), а также электрофизических методов (измерение проводимости).

Научная новизна работы. В результате проведенных в работе исследований был получен ряд новых научных результатов по структурным, электрофизическим и

оптическим свойствам модифицированных фемтосекундным лазерным излучением пленок a-Si:H, а также отожженных термически слоев SiN_y, содержащих кремниевые нанокристаллы:

1. Продемонстрирована возможность управления морфологией и ориентацией ППС, формируемых на поверхности тонких пленок аморфного кремния, фемтосекундным лазерным излучением, при изменении совокупной дозы облучения за счет варьирования числа лазерных импульсов, воздействующих на обрабатываемую область. Предложено теоретическое описание наблюдаемой эволюции ППС, возникающих на поверхности а-Si:Н при фемтосекундной лазерной обработке, в зависимости от совокупной дозы облучения, связанное с наличием обратной связи между формируемым рельефом и возбуждаемыми модами поверхностных плазмон-поляритонов.

2. Показано, что доля кристаллической фазы в пленке a-Si:H в процессе фемтосекундной лазерной модификации контролируемым образом изменяется при варьировании скорости сканирования. Обнаружено, что при скорости сканирования, соответствующей воздействию 500 лазерных импульсов с плотностью энергии 0,15 Дж/см² на каждую точку обрабатываемой поверхности, происходит формирование полиморфных модификаций Si-III и Si-XII в объеме обрабатываемой пленки, при этом наблюдается анизотропия сигнала комбинационного рассеяния света (КРС), соответствующего данным полиморфным модификациям.

3. Обнаружена взаимосвязь между формированием ППС на поверхности a-Si:Н в результате фемтосекундной лазерной обработки и возникновением анизотропии проводимости модифицированной пленки. Предложено объяснение наблюдаемой анизотропии проводимости пленок a-Si:H, связанное с анизотропной деполяризацией локального электромагнитного поля за счет сформированных ППС, а также неоднородной кристаллизацией пленки лазерными импульсами.

4. Показано, что сверхрешетки на основе Si₃N₄, в которых в результате термического отжига при 1150 °C сформированы кремниевые нанокристаллы, демонстрируют эффект резистивного переключения. Данный эффект проявляется в виде скачкообразного увеличения проводимости до двух порядков при увеличении электрического напряжения от 5 до 6 В и гистерезиса вольтамперной характеристики (BAX) при обратном изменении напряжения.

5. Показано влияние термического отжига на проявление эффекта резистивного переключения в сверхрешетках Si₃N₄, связанное с образованием кремниевых нанокристаллов определенного размера при температуре отжига 1150 °C и аморфных кремниевых кластеров при меньшей температуре (900 °C). При этом наличие

сформированных кристаллических или аморфных кремниевых кластеров, а также их размер в сверхрешетках Si_3N_4 в зависимости от температуры отжига проявляется в спектрах и кинетике ФЛ, что позволяет проводить неразрушающую диагностику подобных структур.

Положения, выносимые на защиту:

1. Ориентация и морфология поверхностных решеток, формируемых на поверхности пленок a-Si:Н фемтосекундными лазерными импульсами и имеющими сравнимый с длиной волны период, контролируемым образом изменяются при варьировании числа импульсов за счет наличия обратной связи между формируемым на поверхности рельефом и поверхностными плазмон-поляритонами, обуславливающими его формирование при интенсивном фотовозбуждении неравновесных носителей заряда в пленке.

2. Объемная доля кристаллической фазы кремния, формируемой в пленке а-Si:Н под действием фемтосекундных лазерных импульсов, в зависимости от совокупной дозы облучения составляет от 15 до 65 %. При совокупной дозе облучения, соответствующей или превышающей 500 импульсов возможно формирование полиморфных модификаций кремния Si-III и Si-XII в объеме пленки a-Si:Н за счет механических напряжений, вызванных реактивной отдачей аблированного материала в обработки. Ориентация кристаллографических процессе осей формируемых нанокристаллов полиморфных модификаций кремния определяется направлением вектора поляризации модифицирующего фемтосекундного лазерного излучения.

3. Формирование поверхностного периодического рельефа в пленках a-Si:Н в фемтосекундного лазерного облучения обуславливает возникновение результате анизотропии проводимости в плоскости поверхности. Причинами анизотропии являются как деполяризующее влияние сформированного микрорельефа на распределение локального электромагнитного поля на поверхности, так И неоднородная нанокристаллизация пленки a-Si:H. Величина проводимости в двух ортогональных направлениях в плоскости пленки при этом может различаться до 3 раз.

4. В сверхрешетке на основе слоев Si_3N_4 с кремниевыми нанокристаллами, сформированными в результате термического отжига, проявляется эффект резистивного переключения, в виде скачкообразного переключения проводимости при напряжениях от 5 до 6 В. Рост проводимости при переключении составляет до 2 порядков. Данное переключение проводимости вызвано образованием проводящих кремниевых каналов в матрице за счет разрушения связей Si–N и рекомбинации оборванных связей кремния,

индуцированной локальным электрическим полем высокой напряженности, возникающим между кремниевыми нанокристаллами.

5. Эффект резистивного переключения возможен в сверхрешетках на основе Si_3N_4 за счет формирования в результате отжига при 1150 °C в изначально нестехиометрических слоях SiN_y кремниевых нанокристаллов размером от 1,5 до 5 нм. В то же время при меньших температурах отжига (900 °C) в таких структурах формируются только аморфные кремниевые кластеры и эффект резистивного переключения не проявляется. Формирование кремниевых нанокристаллов и аморфных нанокластеров в результате отжига при соответствующих температурах коррелирует с характерными особенностями спектров и кинетики ФЛ изготовленных сверхрешеток.

Практическая ценность данной работы. Полученные в работе данные о взаимосвязи структурных и электрофизических свойств тонких пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами, а также их зависимости от условий обработки могут быть использованы для создания устройств фотовольтаики и оптоэлектроники на основе данных материалов и подбора оптимальных режимов обработки a-Si:H для этой цели. Особенности, связанные со структурной и электрофизической анизотропией модифицированных пленок a-Si:H, описанные в данной работе, в том числе анизотропия сигнала КРС, могут быть использованы при создании поляризационно-чувствительных элементов оптоэлектроники.

Электрофизические особенности в виде эффекта резистивного переключения, проявляющиеся в сверхрешетках на основе Si₃N₄ с кремниевыми нанокристаллами, сформированными в результате термического отжига, могут быть использованы при создании на основе данных структур элементов памяти и логических переключателей. Полученные данные о механизмах электрического переключения, а также о взаимосвязи температуры отжига, электрофизических и фотолюминесцентных свойств сверхрешеток на основе Si₃N₄ могут найти применение при подборе оптимальных параметров изготовления структур, демонстрирующих резистивное переключение, и проведения их неразрушающей диагностики.

Обоснованность и достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечивается использованием экспериментальных современных методик, воспроизводимостью согласованностью результатов И данных, полученных друга подходами, такими как фотолюминесцентная взаимодополняющими друг спектроскопия, комбинационное рассеяние света, растровая электронная микроскопия, измерение вольтамперных характеристик и расчет анизотропии проводимости структурированных образцов методом эффективной среды.

Апробация работы. Основные результаты, изложенные в диссертации, представлены в 18 докладах на профильных всероссийских и международных конференциях по физике наносистем, спектроскопии и лазерным технологиям: Курчатовская молодежная научная школа (Москва, Россия, 2013, 2015), международная молодежная научная конференция «Ломоносов» (Москва, Россия, 2014), международная школа для молодых ученых «Лазерная физика и фотоника» (Владимир, Россия, 2014), международная молодежная научная школа «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, Россия, 2015), международная конференция по передовым лазерным технологиям «Advanced Laser Technologies» (Фаро, Португалия, 2015; Голуэй, Ирландия, 2016; Таррагона, Испания, 2018), школа-конференция с международным участием «Saint-Petersburg OPEN 2016» (Санкт-Петербург, Россия, 2016), международная конференция «Основы лазерных микро- и нанотехнологий» (Санкт-Петербург, Россия, 2016, 2019), международная летняя школа-конференция RACIRI (Санкт-Петербург, Россия, 2016), международная конференция Европейского общества по исследованию материалов E-MRS (Варшава, Польша, 2016), международная конференция «Оптика – 2017» (Санкт-Петербург, Россия, 2017), научная конференция «Ломоносовские чтения – 2017» (Москва, Россия, 2017), российская конференция и школа молодых ученых с «Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований» иностранным участием (Новосибирск, Россия, 2018), международная конференция по метаматериалам и нанофотонике «МЕТАNANO» (Санкт-Петербург, Россия, 2019).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 24 печатные работы: 18 тезисов докладов и 6 статей (в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI):

- [A1] D.V. Shuleiko, F.V. Potemkin, I.A. Romanov, I.N. Parhomenko, A.V. Pavlikov, D.E. Presnov, S.V. Zabotnov, A.G. Kazanskii, P.K. Kashkarov. Femtosecond laser pulse modification of amorphous silicon films: control of surface anisotropy. // Laser Physics Letters. 2018. V. 15. Art. 056001.
- [А2] Д.В. Шулейко, Ф.В. Кашаев, Ф.В. Потемкин, С.В. Заботнов, А.В. Зотеев, Д.Е. Преснов, И.Н. Пархоменко, И.А. Романов. Структурная анизотропия пленок аморфного кремния, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124. №. 6. Стр. 770–776.

D.V. Shuleiko, F.V. Kashaev, F.V. Potemkin, S.V. Zabotnov, A.V. Zoteev, D.E. Presnov, I.N. Parkhomenko, I.A. Romanov. Structural anisotropy of amorphous silicon films modified by femtosecond laser pulses. // Optics and Spectroscopy. 2018. V. 124. №. 6. P. 801–807.

- [АЗ] Д.В. Шулейко, С.В. Заботнов, Д.М. Жигунов, А.А. Зеленина, И.А. Каменских, П.К. Кашкаров. Фотолюминесценция аморфных и кристаллических кремниевых нанокластеров в сверхрешетках из нитрида и оксида кремния. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 2. Стр. 205–211. D.V. Shuleiko, S.V. Zabotnov, D.M. Zhigunov, A.A. Zelenina, I.A. Kamenskih, P.K. Kashkarov. Photoluminescence of amorphous and crystalline silicon nanoclusters in
- [A4] D.V. Shuleiko, A.S. Ilin. Photoluminescence and electrical properties of silicon oxide and silicon nitride superlattices containing silicon nanocrystals. // IOP Journal of Physics: Conference Series, 2016. V. 741. №1. Art. 012082.

silicon nitride and oxide superlattices. // Semiconductors. 2017. V. 51. № 2. P. 196–202.

Иные публикации в рецензируемых научных журналах:

- [А5] С.В. Заботнов, А.Г. Казанский, П.К. Кашкаров, А.В. Павликов, Д.Е. Преснов, И.А. Романов, Д.В. Шулейко. Анизотропное микро– и наноструктурирование пленок аморфного кремния фемтосекундными лазерными импульсами. // Ученые записки физического факультета Московского Университета. 2017. № 4, Стр. 1740601-1– 1740601-8.
- [А6] Д.В. Шулейко, С.В. Заботнов, Д.М. Жигунов, П.В. Короленко, П.К. Кашкаров. Особенности гистерезиса вольт-амперных характеристик многослойных пленок с нанокристаллами кремния. // Научное обозрение. 2015. №10. Стр. 200–208.

Личный вклад автора. Выбор темы, постановка задачи, планирование работы и обсуждение полученных результатов проводились самим автором, или совместно с научным руководителем. Автором лично произведена модификация пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами в различных режимах, а также создана зондовая станция на основе оптического микроскопа для измерения вольтамперных характеристик сверхрешеток оксида и нитрида кремния. Все экспериментальные результаты были получены либо лично автором, либо с его непосредственным участием. Лично автором проведены измерения спектров КРС и ФЛ, а также вольтамперных характеристик образцов. Интерпретация полученных экспериментальных данных, а также теоретические расчеты проводимости модифицированных пленок a-Si:H методом эффективной среды, теоретическое описание процессов формирования ППС и анализ вольтамперных характеристик сверхрешеток оксида и нитрида кремния проведены лично автором.

Структура и объем научно-квалификационной работы. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, иллюстрирована 59 рисунками, содержит 12 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 152 ссылки. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, содержащего основные результаты и выводы, и списка литературы.

Содержание научно-квалификационной работы. В первой главе представлены литературные данные о структурных, оптических и электрофизических свойствах пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами; формировании периодических структур на поверхности кремния в режимах возбуждения различных мод поверхностных электромагнитных волн; а также о проявлении эффекта резистивного переключения в тонких пленках на основе SiO_x и SiN_x и фотолюминесцентных свойствах сверхрешеток на основе SiO_x и SiN_x , содержащих кремниевые нанокристаллы.

Основные методики, использованные в работе для изготовления образцов и исследования их структуры, электрофизических и фотолюминесцентных свойств, описаны во второй главе.

Основные результаты работы и их обсуждение изложены в третьей и четвертой главах. Глава 3 посвящена исследованию влияния модифицирующих импульсов фемтосекундного лазерного излучения на процесс нанокристаллизации пленок a-Si:H, взаимосвязи анизотропии структурных и электрофизических свойств модифицированной пленки, а также процессам формирования нанокристаллов полиморфных модификаций кремния в объеме пленки и наблюдаемой при этом анизотропии сигнала комбинационного рассеяния света. Глава 4 посвящена изучению электрофизических свойств сверхрешеток на основе слоев SiO_x и SiN_x, в которых методом термического отжига сформированы кремниевые нанокластеры; определению параметров резистивного переключения, наблюдаемого в структуре на основе слоев SiN_x, а также изучению зависимостей между структурными, электрофизическими и фотолюминесцентными свойствами в сверхрешетках на основе SiO_x и SiN_x.

В заключении сформулированы основные результаты работы и выводы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В первой главе проводится обзор литературы по теме фемтосекундной лазерной модификации пленок аморфного гидрогенизированного кремния и анализу структурных, электрофизических и оптических свойств таких объектов. Отдельное внимание уделяется формированию поверхностных периодических структур на кремнии при такой модификации за счет возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов. Также, обсуждаются возможности использования тонких пленок на основе оксида и нитрида кремния с кремниевыми нанокристаллами в приложениях электроники. Особое внимание уделяется методам изготовления таких струкутр, механизмам резистивного переключения и фотолюминесценции в них.

1.1 Модификация пленок аморфного гидрогенизированного кремния фемтосекундными лазерными импульсами

Аморфный гидрогенизированный кремний (a-Si:H) представляет интерес для тонкопленочной солнечной энергетики [1], оптики [2] и микроэлектроники [3], благодаря низкой стоимости, а также возможности нанесения на гибкие и легкоплавкие подложки [4]. Перспективным методом обработки данного материала представляется облучение поверхности a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами, что позволяет получить однородно распределенные по объему пленки нанокристаллы кремния. Подобная нанокристаллизация позволяет повысить проводимость и уменьшить фотодеградацию электрических свойств пленки a-Si:H при длительном облучении светом (эффект Стеблера-Вронского) [5, 6]. Кроме того, при фемтосекундной лазерной обработке пленок a-Si:H происходит структурирование их поверхности, приводящее к увеличению поглощающей способности облученного материала.

1.1.1 Нанокристаллизация пленок аморфного гидрогенизированного кремния под действием фемтосекундных лазерных импульсов

Для получения требуемых свойств пленок a-Si:Н при их обработке сверхкороткими лазерными импульсами, важно знать зависимости порогов дегидрогенизации, нанокристаллизации и абляции a-Si:Н от параметров как самой пленки, так и лазерного излучения, а также величину объемной доли формируемой нанокристаллической фазы кремния в пленке при облучении с плотностью энергии, превышающей порог кристаллизации a-Si:H. На величины порогов модификации может влиять толщина

пленки, содержание в ней водорода [7], а также параметры лазерного излучения, такие как длина волны, длительность и число фемтосекундных лазерных импульсов [4, 8, 9].

В первую очередь представляют интерес пороги модификации a-Si:H при воздействии одиночных фемтосекундных импульсов [8, 10]. Типичный вид одиночного кратера, полученного лазерным импульсом длительностью 30 фс с длиной волны 790 нм на поверхности пленки a-Si:H, представлен на рисунке 1.1. В данном случае наблюдаются две концентрические области. Граница внешней области кратера, где в профиле высоты поверхности наблюдается резкая ступенька глубиной около 40 нм, связанная с абляцией пленки a-Si:H, соответствует плотности энергии 40 мДж/см².



Рис. 1.1. Изображение кратера, сформированного воздействием одиночного импульса лазерного излучения фемтосекундной длительности на поверхности пленки аморфного гидрогенизированного кремния, полученное методом оптической микроскопии в отраженном (а) и прошедшем (б) свете [8].

При этом аблированная поверхность – ровная (рис. 1.2), и формирования нанокристаллов в данной области не наблюдалось. Граница двух областей соответствует плотности энергии около 70 мДж/см². Во внутренней области наблюдается сильная шероховатость, количество аблированного материала здесь заметно ниже, чем во внешней области (рис. 1.2). Кроме того, центральная область кратера на изображениях оптической микроскопии выглядит более темной, что объясняется многократным светорассеянием, носящим диффузный характер, а также его увеличенным поглощением за счет сформированных поверхностных шероховатостей, а также кремниевых нанокристаллов.



Рис. 1.2. Профиль кратера от одиночного импульса лазерного излучения фемтосекундной длительности на поверхности пленки аморфного гидрогенизированного кремния, полученный методом атомно-силовой микроскопии [8].

При использовании излучения с меньшей длиной волны пороги модификации уменьшаются. Как отмечается авторами работы [4], при воздействии излучения с длиной волны 400 нм процесс нанокристаллизации пленки a-Si:H с содержанием водорода в 15% начинался при плотности энергии, равной 25 мДж/см², а абляция – при увеличении мДж/см². плотности энергии до 35 Наблюдаемое уменьшение порогов нанокристаллизации и абляции связано с тем, что в данном случае энергия кванта коротковолнового излучения 3,1 эВ (соответствует длине волны 400 нм) больше ширины щели подвижности a-Si:H (1,7 эВ), поэтому становится возможным однофотонное межзонное поглощение падающего излучения. В то же время при использовании лазерного излучения с энергией кванта меньше ширины щели подвижности будет происходить в основном двухфотонное поглощение, интенсивность которого ниже.

Здесь необходимо пояснить, что поскольку в аморфных полупроводниках, таких как a-Si:H, отсутствует дальний порядок, в энергетическом спектре электронов возникают дополнительные состояния. При этом уже нельзя говорить о пропорциональности плотность электронных состояний N(E) квадратному корню из энергии $E^{1/2}$. В таких веществах плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости спадает вглубь запрещенной зоны, образуя «хвосты» делокализованных состояний. Согласно [11], некристалличность структуры реальных аморфных полупроводников не ведет к перекрытию данных хвостов локализованных состояний. Поэтому плотность состояний в a-Si:H имеет вид, показанный на рисунке 1.3, с аналогом запрещенной зоны – щелью подвижности, соответствующей разности между энергиями краев подвижности [11]. Ширина щели подвижности a-Si:H составляет около 1,7 эВ [1].



Рис. 1.3. Зонная структура аморфного полупроводника при использовании модели структуры в виде непрерывной случайной сетки без дефектов (а) и в случае наличия частично компенсированной зоны, образованной уровнями дефектов (б) [11].

Отметим, что увеличение концентрации водорода в пленке a-Si:Н приводит к росту ширины оптической ширины запрещенной зоны [1]. Поэтому при определении порогов

модификации пленки a-Si:H, на полученный результат может оказывать влияние содержание в пленке водорода [3, 7]. Контролировать содержание водорода в пленке a-Si:H можно в процессе её осаждения методом PECVD, за счет варьирования температуры осаждения (температуры подложки) [7]: чем ниже температура осаждения пленки a-Si:H, тем выше концентрация водорода в получаемой структуре. Как видно из рисунка 1.4, в случае облучения пленок, осажденных при более высокой температуре, их кристаллизация начинается при меньшей плотности энергии лазерного излучения за счет меньшего содержания водорода [7].



Рис. 1.4. Зависимость объемной доли кристаллической фазы в пленке a-Si:H, осажденной при различной температуре, от плотности энергии используемого при обработке излучения [7].

При этом, как отмечается в работе [3], плотность энергии, при которой начинает происходить кристаллизация пленки a-Si:H под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов, существенно ниже величины энергии, необходимой для плавления a-Si:H. Это связано с тем, что при воздействии ультракоротких (фемтосекундных) лазерных импульсов реализуется нетермический механизм плавления, суть которого заключается в следующем. Поскольку при фиксированной энергии воздействия малая длительность импульса позволяет получить большее значение интенсивности излучения, во время воздействия фемтосекундного лазерного импульса на пленку a-Si:H доминируют нелинейное поглощение света и неравновесные термодинамические процессы, при которых возможно оптическое возбуждение значительного числа валентных электронов в зону проводимости, с образованием электрон-дырочной плазмы в пленке, что приводит к ослаблению межатомных связей и так называемому «холодному» плавлению материала [12, 13]. При этом термализация электронов, сопровождающаяся выделением скрытой теплоты, происходит уже после окончания воздействия лазерного излучения. Данный процесс также называют взрывной кристаллизацией [14], или плазменным отжигом [15]. Получаемые в таком процессе кристаллизованные области пленки состоят из мелких (5-10 нм) нанокристаллов [3], что видно на рисунке 1.5.



Рис. 1.5. Изображение нанокристаллизованной пленки a-Si:H, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [3].

Отметим, что объемная доля формируемой нанокристаллической фазы растет с увеличением плотности энергии [3, 16]. Как показано в [16], при увеличении плотности энергии лазерных импульсов (длина волны 775 нм, длительность 150 фс) от 90 до 310 мДж/см² объемная доля кристаллической фазы растет с 43 до 73%, при этом размер кремниевых нанокристаллов уменьшился с 9 до 4 нм.

Объемная доля кристаллической фазы, получаемая в пленке a-Si:H под действием фемтосекундных лазерных импульсов, как правило, определяется по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС) [3, 16, 17]. В типичном спектре КРС пленки a-Si:H, модифицированной фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии выше порога нанокристаллизации, наряду с широкой линией, соответствующей аморфному кремнию $\omega_A = 480 \text{ см}^{-1}$, наблюдается узкая линия, соответствующая кристаллическому кремнию, вблизи $\omega_C = 521 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1.6). Причем последняя линия может быть сдвинута в область больших частот на несколько обратных сантиметров, что указывает на малый размер формируемых кремниевых нанокристаллов (менее 10 нм).

Для определения объемной доли кристаллической фазы f_C , обычно вычисляют соотношение интегральных интенсивностей I_A и I_C ТО фононных мод, соответствующих линиям вблизи частот ω_A и ω_C [3, 16]:

$$f_C = \frac{I_C}{\sigma_0 I_A + I_C},\tag{1.2}$$

где $\sigma_0 = 0,1 + \exp(-d_{nc-Si}/25)$ – эмпирическое соотношение для отношения интегральных сечений комбинационного рассеяния света в кристаллической и аморфной фазах кремния [18], а d_{nc-Si} – средний диаметр нанокристаллов кремния в нанометрах.



Рис. 1.6. Спектры КРС пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами в растровом режиме с совокупной плотностью энергии, варьируемой от 2,5 до 6,2 МДж/м² [16].

Для более точной аппроксимации спектра КРС пленки a-Si:H, модифицированной фемтосекундными лазерными импульсами, часто учитывают «промежуточную» линию, соответствующую частоте ω_I около 510 см⁻¹, при этом формула (1) изменяется следующим образом [17]:

$$f_C = \frac{I_C + I_I}{\sigma_0 I_A + I_C + I_I}.$$
 (1.3)

Интерпретация «промежуточной» линии, как правило, связана с наличием кремниевых кластеров размерами менее 10 нм [19] или с возникновением промежуточной фазы на границе раздела аморфного и кристаллического вещества [17, 20, 21]. Кроме того, сдвиг положения линии КРС, соответствующей кристаллическому кремнию, позволяет оценить размер кремниевых нанокристаллов d_{nc-Si} в модифицированной пленке, с помощью выражения [22, 23]:

$$d_{nc-Si} = a_0 \left(\frac{A}{\omega_c - \omega(d_{nc-Si})}\right)^{1/\gamma},\tag{1.4}$$

где $a_0 = 0,543$ нм – постоянная решетки кристаллического кремния, $\omega(d_{nc-Si})$ – частота ТО фононной моды в нанокристалле кремния размером d_{nc-Si} , A = 47,41 см⁻¹ и $\gamma = 1,44$ – параметры размерного квантования для фононов в кремниевых нанокристаллах сферической формы [22]. Как видно из рисунка 1.6, при увеличении плотность энергии

лазерного излучения наблюдается рост интенсивности линии КРС, соответствующей кристаллическому кремнию, а также ее сдвиг в область больших частот [16].

С другой стороны, как отмечено в работе [1], с увеличением плотности энергии доля формируемой нанокристаллической фазы сначала увеличивалась, достигая максимума в 79% при 0,5 Дж/см², однако затем уменьшалась до 55% при 0,7 Дж/см². Это вызвано абляцией поверхностного слоя. В приповерхностном слое доля формируемых кремниевых нанокристаллов максимальна, что подтверждалось анализом спектров КРС, полученных при использовании возбуждающего излучения с различной длиной волны [8]. Поскольку поглощение аморфного кремния выше в коротковолновой области спектра, проникающая способность коротковолнового излучения будет ниже, чем у длинноволнового, что позволяет анализировать распределение кристаллической фазы кремния по глубине.

Таким образом, фемтосекундное лазерное излучение является перспективным инструментом обработки тонких пленок a-Si:H. Известно, что для солнечной энергетики оптимальными параметрами обладают пленки a-Si:H, содержащие кремниевые нанокристаллы размером 3–7 нм, при этом объемная доля нанокристаллической фазы должна составлять не более 10% [24–26]. Подобные параметры могут быть достигнуты при фемтосекундной лазерной обработке в различных режимах. Однако на данный момент, достаточно хорошо изучена зависимость процесса нанокристаллизации a-Si:H от мощности используемых фемтосекундных импульсов, при этом исследования влияния числа лазерных импульсов на параметры модифицированной пленки a-Si:H не проводилось.

1.1.2 Электрофизические свойства пленок аморфного гидрогенизированного кремния, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами

Структурные изменения пленки a-Si:H под действием фемтосекундных лазерных импульсов приводят к модификации её электрофизических свойств. За счет формирования кремниевых нанокристаллов происходит увеличение проводимости пленки после лазерной обработки: хорошо известно, что удельная темновая проводимость микрокристаллического кремния превышает величину проводимости a-Si: H на 4–6 порядков [27]. Таким образом, при большой объемной доле нанокристаллической фазы, свойства обработанной фемтосекундными лазерными импульсами пленки a-Si:H приближаются к свойствам нано- или микрокристаллического кремния [27].

Рост проводимости модифицированной фемтосекундными лазерными импульсами пленки a-Si:Н при увеличении объемной доли нанокристаллической фазы имеет четкий пороговый характер, согласно [6, 17, 28], связанный с достижением порога перколяции

сформированных в объеме аморфной матрицы кремниевых нанокристаллов. При достижении данного порога путь носителей заряда изменяется и начинает проходить только через кристаллизованные области, минуя аморфную фазу кремния.

Известно, что для однородной и изотропной системы случайно распределенных нанокристаллов кремния в диэлектрической или аморфной полупроводниковой матрице величина порога перколяции составляет около 16% [29]. Однако в случае экспериментально полученных пленок a-Si:H, нанокристаллизованных фемтосекундными лазерными импульсами, объемная доля кристаллической фазы в 13,4%, полученная при обработке лазерным излучением с плотностью энергии 50 мДж/см², уже соответствует порогу перколяции [6]. Более низкая величина данного порога в экспериментально полученных пленках может объясняться неоднородностью кристаллизации пленки a-Si:H по глубине [1, 8], что было рассмотрено в п.1.1.1, когда в приповерхностном слое объемная доля кристаллической фазы оказывается выше порога перколяции, при этом среднее значение данной величины остается меньше указанного порога.

В работе [28] отмечается рост проводимости в результате нанокристаллизации фемтосекундными импульсами, как в случае нелегированной пленки a-Si:H, так и пленки, легированной бором. Увеличение проводимости после фемтосекундной обработки составляло до 4 порядков для нелегированной пленки a-Si:H: с 10^{-9} ($Om \cdot cm$)⁻¹ до 10^{-5} ($Om \cdot cm$)⁻¹, однако, в случае легированной пленки данный рост составлял всего 2 порядка: с 10^{-7} ($Om \cdot cm$)⁻¹ до 10^{-5} ($Om \cdot cm$)⁻¹. При этом рост проводимости с увеличением плотности энергии модифицирующего излучения был немонотонным, а при максимальных использованных плотностях энергии лазерного излучения проводимости легированной и нелегированной пленок становятся примерно одинаковыми. Отмечается, что данный результат связан с меньшей эффективностью формирования кремниевых нанокристаллов под действием фемтосекундного лазерного излучения в легированных бором пленках а-Si:H, по сравнению с нелегированными пленками, при тех же параметрах излучения [28].

Вид зависимостей проводимости пленок a-Si:H от температуры и, соответственно, величина энергии активации также изменяются в результате фемтосекундной обработки. Так, в [17], энергия активации для нелегированных и легированных пленок до фемтосекундной лазерной обработки, определенная из температурных зависимостей проводимости, составляла 0,97 эВ и 0,52 эВ соответственно. Анализ температурных зависимостей проводимости также показал, что существенных изменений проводимости и энергии активации для данных пленок не происходило при плотности энергии лазерного излучения до 24 мДж/см². Значения проводимости находились в диапазоне от 3·10⁻⁷ до 3·10⁻⁶ (Ом·см)⁻¹, а значения энергий активации – в пределах 0,50-0,56 эВ при комнатной

температуре. Как видно из рисунка 1.7, при увеличении плотности энергии фемтосекундных лазерных импульсов более 24 мДж/см² наблюдалось резкое уменьшение энергии активации и рост проводимости пленки, которые коррелировали с резким увеличением объемной доли кристаллической фазы в структуре пленки. В работе [17] энергия активации легированной пленки a-Si:Н при обработке лазерными импульсами с плотностью энергии 64 мДж/см² снизилась до 0,08 эВ, что указывает на формирование сильно легированных бором кремниевых нанокристаллов. Значение проводимости при этом составляло 5·10⁻² (Ом·см)⁻¹. Таким образом, эффективность легирования бором a-Si:H пленок значительно возрастает после фемтосекундной лазерной нанокристаллизации, что является важным качеством для применения a-Si:H в фотовольтаике и микроэлектронике.



Рис. 1.7. Зависимость энергии активации и проводимости легированной бором пленки a-Si:H от плотности энергии использованного при обработке лазерного излучения [17].

Стоит также отметить, что обработка пленок a-Si:Н фемтосекундными лазерными импульсами В растровом режиме приводит К возникновению анизотропии электрофизических свойств a-Si:Н в плоскости пленки. Поскольку при обработке пленок a-Si:Н фемтосекундными лазерными импульсами в растровом режиме происходит неоднородная нанокристаллизация из-за неравномерного распределения интенсивности излучения в поперечном сечении лазерного пучка, в середине дорожек вдоль направления сканирования формируется область в виде канала с более высокой объемной долей Поэтому структура обработанной кристаллической фазы. пленки состоит ИЗ чередующихся полос с высокой и низкой степенью нанокристаллизации. Данные области, соответственно, обладают высокой и низкой проводимостью. Как показано в работе [5], в пленках, где направление электрического тока совпадает с направлением дорожек сканирования, темновая проводимость оказывается выше, чем в случае, когда электрический ток протекает перпендикулярно дорожкам сканирования, причем наблюдаемая разница в величине проводимости в зависимости от направления протекания электрического тока составляла около одного порядка при комнатной температуре. Высокая проводимость в случае ориентации дорожек сканирования вдоль направления электрического тока связана с тем, что в данном случае основной вклад в проводимость осуществляют области в центре дорожек сканирования, обладающие высокой долей кремниевых нанокристаллов и, соответственно, высокой проводимостью. Уменьшение проводимости, наблюдаемое в случае, когда дорожки сканирования ориентированы перпендикулярно к направлению тока, связано с тем, что при данной геометрии измерений в направлении электрического тока области с высокой проводимостью разделены промежутками с более низкой проводимостью. В работе [5] наличие областей с большей и меньшей объемной долей кристаллического кремния в центре и на границе дорожек сканирования, соответственно, было подтверждено спектрами КРС.

Таким образом, за счет фемтосекундной лазерной кристаллизации в режимах, не допускающих формирование большого числа дефектов и чрезмерной дегидрогенизации аморфной кремниевой матрицы, окружающей нанокристаллы, могут быть получены перспективные для использования в солнечной энергетике материалы на основе тонких пленок a-Si:H, в том числе обладающих анизотропией электрофизических свойств.

1.1.3 Поверхностный рельеф и оптические свойства пленок аморфного гидрогенизированного кремния, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами

Облучение пленки a-Si:Н фемтосекундными лазерными импульсами также приводит к формированию различных структур её поверхности. Как правило, в результате фемтосекундной лазерной обработки наблюдается формирование поверхностных конусообразных нано- и микрошероховатостей. За счет этого увеличивается величина коэффициента поглощения данной структуры, так как на сформированных поверхностных шероховатостях происходит многократное рассеяние падающего излучения в плоскости пленки [1]. Поэтому определение зависимостей параметров формируемого поверхностного нано-И микрорельефа от плотности энергии используемого фемтосекундного лазерного излучения представляет интерес для исследователей [1, 16, 30], так как это позволит повысить эффективность устройств фотовольтаики на основе тонких пленок a-Si:H.

Например, в работе [1] пленка a-Si:Н облучалась в растровом режиме лазерными импульсами с длительностью 150 фс и длиной волны 775 нм с плотностью энергии от 255 до 784 мДж/см². При этом обнаружено, что размер формируемых шероховатостей растет с увеличением плотности энергии. Так, исходная пленка a-Si:Н обладает гладкой

поверхностью со средней высотой шероховатостей 4,3 нм (рис. 1.8, а). После обработки фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии от 255 до 588 мДж/см² на поверхности образуется плотная упорядоченная структура из наноконусов со средним размером от ~ 160 нм до 1,4 мкм (рис. 1.8, б). При этом размер данных конусообразных шероховатостей увеличивается с ростом плотности энергии модифицирующего излучения (рис. 1.8, в). Отметим, что при плотности энергии фемтосекундных лазерных импульсов более 588 мДж/см² целостность пленки нарушалась из-за интенсивной абляции. Схожие структуры, сформированные на модифицированной фемтосекундными лазерными импульсами поверхности a-Si:H, наблюдались и в работе [16]. Аналогично, в работе [30] наблюдалось формирование шероховатостей размером 30–40 нм после модификации лазерными импульсами с плотностью энергии от 30 до 200 мДж/см², а также шероховатостей высотой 300–400 нм при плотности энергии более 250 мДж/см².



Рис. 1.8. ACM-изображения немодифицированной (a) и модифицированной при плотности энергии 372 мДж/см² поверхности a-Si:H (б), а также зависимости размера шероховатостей на поверхности a-Si:H, формируемых при фемтосекундной лазерной обработке, от плотности энергии в импульсе (в) [1].

Таким образом, в работах [1, 16, 30] показано, что, варьируя плотность энергии фемтосекундного лазерного излучения, можно изменять диаметр формируемых конусообразных шероховатостей в пределах от ~100 нм до единиц микрон (рис. 1.8, в).

Отметим, что характерный размер данных структур сравним с длинами волн в ультрафиолетовом (УФ), видимом и инфракрасном (ИК) диапазонах, соответствующих спектру солнечного излучения (300–1100 нм). Поэтому подобное структурирование поверхности представляет интерес для фотовольтаики, так как поверхностные шероховатости данного размера могут вызывать локализацию света в пределах тонкой пленки a-Si:Н и, соответственно, усилить оптическое поглощение. Это приводит к большему фототоку, генерируемому в пленке под действием солнечного света [31, 32]. Кроме того, формирование кремниевых нанокристаллов также приводит к увеличению поглощения света пленкой, так как ширина запрещенной зоны кристаллического кремния (1,1 эВ) меньше, чем у аморфного (1,7 эВ). Рост оптического поглощения в результате модификации пленки a-Si:Н фемтосекундными лазерными импульсами подтверждается анализом соответствующих спектров, представленных на рисунке 1.9.



Рис. 1.9. Зависимости коэффициента поглощения пленки a-Si:H толщиной 1,6 мкм от плотности энергии модифицирующих фемтосекундных лазерных импульсов [1].

В данном случае для экспериментальных образцов измерялись коэффициенты отражения R и пропускания T, а величина коэффициента поглощения определялась как A = I - R - T. Как видно, коэффициент поглощения необработанной пленки a-Si:H толщиной 1,6 мкм составляет ~65% при $\lambda < 600$ нм, а при $\lambda > 700$ нм – данная величина пренебрежимо мала ($\approx 0\%$), поскольку в этом случае энергия фотона оказывается меньше ширины щели подвижности в исследуемой пленке a-Si:H (1,7 эB). После обработки пленки фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии 294 мДж/см² коэффициент поглощения A увеличивается до ~90% для $\lambda < 600$ нм, но при $\lambda > 700$ нм его увеличение довольно слабое, так как размер формируемых шероховатостей мал (≈ 160 нм), и коэффициент пропускания практически не изменяется ввиду малой объемной

доли сформированной кристаллической фазы (около 10%). При плотности энергии фемтосекундных лазерных импульсов 372 – 588 мДж/см² коэффициент поглощения значительно увеличивается во всем оптическом диапазоне, что связано с формированием более крупных конических структур: при взаимодействии с такими шероховатостями существенно возрастает длина оптического пути для света с большими длинами волн, и происходит его локализация, что подтверждается измерениями времени блуждания фотона В структурированной пленке a-Si:H методом кросс-корреляционной интерферометрии [8]. Кроме того, при данной плотности энергии модифицирующих лазерных импульсов доля нанокристаллической фазы кремния также возрастает до 45% что приводит к усиленному поглощению и в длинноволновой области спектра [1]. Однако при дальнейшем увеличении плотности энергии модифицирующих лазерных импульсов до 784 мДж/см² за счет интенсивной абляции пленки a-Si:Н поглощение A существенно уменьшается, особенно для коротковолнового света.

Таким образом, модификация поверхности a-Si:Н фемтосекундными лазерными импульсами позволяет увеличить коэффициент поглощения для обработанной пленки в УФ, видимом и ближнем ИК диапазоне при правильном подборе параметров излучения, что перспективно для применения в фотовольтаике.

Помимо рассмотренных случаев модификации рельефа пленок a-Si:H под действием фемтосекундных лазерных импульсов представляет интерес обнаруженная в ряде работ [2, 5] возможность формирования упорядоченных структур в виде одномерных поверхностных решеток. Вопросы формирования подобных анизотропных структур будут рассмотрены в следующем разделе.

1.2 Формирование лазерно-индуцированных периодических нано- и микроструктур на поверхности кремния

Хорошо известно, что облучение поверхности твердых тел фемтосекундными лазерными импульсами может привести к образованию лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур (ППС). Экспериментально показано, что при воздействии мощного фемтосекундного лазерного излучения ППС могут быть сформированы на поверхностях как металлов [33, 34–36], так и полупроводников [12, 13, 37–39] и диэлектриков [33]. Подобные структуры в последнее время представляют возрастающий интерес для исследователей, так как их свойства открывают перспективы использования ППС в приложениях оптики [2, 5, 34–36], биологии и медицины [40], в качестве невыцветающих пигментов [41], а также для изменения смачиваемости поверхности [42]. Однако возможность практического использования данных структур

ограничивается отсутствием полного понимания механизмов формирования ППС различного типа, в зависимости от параметров лазерного излучения, а также от свойств обрабатываемого материала.

1.2.1 Формирование поверхностных периодических структур на кристаллическом кремнии

Для теоретического обоснования формирования ППС обычно привлекается механизм интерференции падающего лазерного излучения с возбуждаемыми полем лазерного излучения на шероховатостях поверхности плазмон-поляритонами определенными модами поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) [43]. Интерференция приводит к возникновению на поверхности стоячих электромагнитных волн и, соответственно, периодической модуляции интенсивности поглощения. В случае превышения поглощаемой энергией порога абляции облучаемого вещества происходит модулированная абляция с возникновением ППС.

Поверхностные плазмон-поляритоны представляют собой частично продольные электромагнитные волны ТМ-типа, распространяющиеся вдоль поверхности раздела двух сред. Поле такой волны локализовано вблизи границы раздела, при этом амплитуда тангенциальной составляющей электрического поля затухает по направлению нормали к поверхности в обе стороны от границы раздела, и данное затухание не является диссипативным [43]. Необходимым условием возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов на границе раздела двух сред с диэлектрической проницаемостью ε_1 и ε_2 , в случае падения лазерного излучения из среды ε_1 , является:

$$Re\varepsilon_1(\omega) > 0, Re\varepsilon_2(\omega) < 0, |Re\varepsilon_2| > Re\varepsilon_1$$
 (1.5)

В металлах отрицательная диэлектрическая проницаемость определяется высокой концентрацией свободных электронов. При облучении полупроводников, в частности а-Si:H для выполнения условия (1.5) необходим их переход в металлоподобное состояние, что при использовании мощных фемтосекундных лазерных импульсов достигается за счет интенсивного фотовозбуждения. В этом случае концентрация неравновесных носителей заряда может стать столь высокой, что произойдет изменение знака диэлектрической проницаемости облучаемого материала, и возникнут условия для возбуждения ПЭВ. При использовании модели Друде, значение комплексной диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon}$ для частоты излучения ω записывается как:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)},$$
(1.6)

$$\omega_p^2 = 4\pi N e_0^2 / m^*, \tag{1.7}$$

зависящая от концентрации свободных носителей заряда N и их эффективной массы m*, e_0 – заряд электрона. Переход к металлическому отражению соответствует условию $Re\varepsilon \leq -1$, наступающему в случае, если концентрация неравновесных носителей [12, 13]:

$$N \ge (\omega^{2} + \gamma^{2})(\varepsilon_{\infty} + 1)m^{*}/4\pi e_{0}^{2}.$$
(1.8)

В случае облучения поверхности кремния фемтосекундными лазерными импульсами ближнего ИК-диапазона, пороговое значение концентрации, при котором изменяется знак диэлектрической проницаемости, составляет $\sim 5 \cdot 10^{21}$ см⁻³ [12, 13, 45]. Когда уровень концентрации неравновесных носителей в полупроводнике достигает подобного значения, близкого к концентрации свободных электронов в металле, поле электромагнитного излучения вытесняется тонкий приповерхностный слой (скин-слой). При этом резко возрастает коэффициент отражения, свидетельствуя о металлизации скин-слоя кремния, а также поглощающая способность материала, за счет дополнительного поглощения на свободных носителях заряда. Данные эффекты предсказывались как теоретическими расчетами [12, 13, 45], так и наблюдались в эксперименте [45].

Отмечается, что период и ориентация получаемых решеток существенно зависят от облучаемого материала и условий облучения [46], однако всегда необходимо возбуждение ПЭВ. Как видно на рисунке 1.10, а, в случае кристаллического кремния фемтосекундное лазерное облучение приводит к формированию квазиупорядоченных структур с периодом, близким к длине волны используемого излучения, образующих поверхностную решетку (ripples) с ориентацией штрихов перпендикулярно направлению поляризации лазерного излучения [12, 13, 33, 42, 47]. Данные ППС были сформированы при использовании фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 800 нм [45]. Формирование подобных ППС, ориентированных перпендикулярно поляризации лазерного излучения, обычно связывают с возбуждением определенного типа ПЭВ – поверхностных плазмонполяритонов. Отметим, что на первых этапах облучения поверхности кремния серией возбуждение ПЭВ происходит на существующих неоднородностях импульсов поверхности. При этом ПЭВ распространяется во все стороны от неоднородности, что приводит к формированию ППС в виде концентрических кругов [48], имеющих тот же период, что и возникающие в дальнейшем регулярные ППС, ориентированные перпендикулярно вектору поляризации. Примеры подобных особенностей отмечены на рисунке 1.10, а стрелками.



28

Рис. 1.10. ППС, ориентированные перпендикулярно (а) и параллельно (б) вектору поляризации лазерных импульсов. Стрелками отмечены особенности поверхности в виде концентрических ППС, расходящихся от единичной шероховатости поверхности. Изображения получены с помощью РЭМ [48].

Кроме того, видно, что на данные регулярные ППС, перпендикулярные вектору поляризации обрабатывающего излучения, накладывается гораздо менее регулярная модуляция штрихами, ориентированными вдоль вектора поляризации. Как показывает эксперимент, решетки, штрихи которых ориентированы вдоль вектора поляризации модифицирующего излучения, могут наблюдаться, в случае обработки поверхности кристаллического кремния лазерными импульсами с высокой плотностью энергии [12, 13], либо большим числом лазерных импульсов с меньшей плотностью энергии [48, 42]. Такие решетки, как правило, имеют период, больший, чем длина волны лазерного излучения. Например, при использовании фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 800 нм в работе [48] период получаемых решеток с ориентацией вдоль вектора поляризации лазерного излучения составлял около ~2,5–3 мкм. Вид подобных решеток представлен на рисунке 1.10, б.

В случае металлов возникновение ППС, ориентированных вдоль вектора поляризации, обычно связывают с наличием на поверхности диэлектрического оксидного слоя. За счет этого в приповерхностной области металла сформирована слоистая структура, в которой становится возможным возбуждение волноводной моды (ПЭВ ТЕтипа). Для возбуждения волноводной моды необходимо, чтобы непосредственно на поверхности материала значение диэлектрической проницаемости оказывалось больше 1 в пределах слоя определенной толщины [43]; при этом ниже под этим слоем должен быть слой с отрицательной диэлектрической проницаемостью. Причины поворота ориентации ППС на поверхности полупроводника могут быть связаны с изменением концентрации свободных электронов и ее распределения от глубины в пленке во время модификации.

В работах [12, 13] проводился теоретический анализ динамики концентрации носителей заряда в диффузионном приближении, когда неравновесные носители независимо от их энергии описываются общей интегральной концентрацией. При воздействии фемтосекундных лазерных импульсов генерация неравновесных электронов происходит за счёт линейного и многофотонного поглощения, затем в процессе диффузии возбужденные светом неравновесные электроны постепенно термализуются в результате межэлектронных столкновений.

Результаты расчета квазистационарного распределения концентрации неравновесных носителей заряда по глубине, проведенные в [12, 13], представлены на рисунке 1.11, а. В данном случае видно, что при увеличении тока эмиссии электронов максимальное значение концентрации электронов смещается под поверхность полупроводника. При этом изменяется и соответствующая зависимость диэлектрической проницаемости от глубины, с образованием структуры из диэлектрического слоя толщиной h_1 и металлизированного слоя толщиной h_2 , согласно рисунку 1.11, б.

Для возбуждения волноводной моды (ПЭВ ТЕ-типа) необходимо [43], чтобы толщина диэлектрического слоя *h*₁ на поверхности была больше, чем:

$$h_1 > h_{min} = \lambda/4(n_2^2 - n_1^2)^{1/2},$$
 (1.9)

где *n*₁ и *n*₂ – показатель преломления воздуха и эффективный показатель преломления приповерхностного слоя, соответственно.



Рис. 1.11. Зависимости концентрации электронов от глубины с учетом и без учета электронной эмиссии (а), а также соответствующие зависимости диэлектрической проницаемости от глубины (б) [12, 13].

Оценка минимальной толщины диэлектрического слоя, полученная в [12, 13] с использованием формулы (1.9), для случая обработки фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 1,25 мкм и учетом того, что $n_1 = 1$, $n_2 = 3,5$, составляет

 $h_{min} = 0,09$ мкм. Данная величина по порядку соответствует значению положения максимума концентрации электронов по глубине от поверхности $h \sim 0,06$ мкм для интенсивности излучения $I_0 = 10^{13}$ Вт/см² [12, 13]. Отметим, что в [12, 13] используемая длина волны 1,25 мкм, соответствует энергии фотона ≈ 1 эВ, что меньше ширины запрещенной зоны кремния, однако при реализованной в эксперименте плотности светового потока 10^{13} Вт/см² число падающих квантов достаточно высокое ($\sim 10^{32}$ см⁻²с⁻¹), чтобы происходило двухфотонное поглощение. Предложенный механизм хорошо объясняет поворот ориентации ППС в случае увеличения плотности энергии лазерного излучения в импульсе, когда в результате воздействия импульса излучения электронная подсистема приобретает более высокую температуру, что приводит к более интенсивной термоэлектронной эмиссии. Однако, согласно [42, 48], поворот ППС наблюдался и при увеличении числа лазерных импульсов, а не только при увеличении их плотности энергии.

Отметим, что поворот ППС на поверхности кремния наблюдался и при дополнительном термическом нагреве подложки, в случае неизменных параметров лазерного излучения. Например, в работе [49] случае обработки поверхности кремния лазерными импульсами с τ =35 фс, λ =800 нм, и плотностью энергии 280 мДж/см², при комнатной температуре формировались ППС, ориентированные перпендикулярно поляризации, с периодом $\approx \lambda$, а в случае нагрева подложки до температуры 400 °C – структуры, штрихи которых были расположены вдоль вектора поляризации, с периодом в 3–5 раз больше, чем λ .

Однако в работах [42, 48, 49] авторы не приводят теоретических предположений, объясняющих наблюдаемое изменение морфологии формирующихся ППС. Для объяснения данного результата необходимо модифицировать модель, используемую в [12, 13] с учетом эффекта накопления тепла облучаемой поверхностью. В процессе лазерной обработки с высокой частотой следования импульсов поверхность материала, нагретая импульсом излучения, не успевает полностью остыть, сохраняя более высокую остаточную температуру, к моменту прихода следующего импульса лазерного излучения. Кроме того, в процессе обработки увеличивается поглощающая способность материала, за счет чего происходит рост и максимальной температуры нагрева в процессе обработки.

Тепловые процессы, происходящие после окончания действия импульса фемтосекундного лазерного излучения, детально описаны в работах [37–39, 50], с учетом динамики изменения температуры как электронной подсистемы, так и кристаллической решетки в процессе воздействия лазерного импульса, а также влияния формируемого поверхностного рельефа на поглощающую способность облучаемого материала. Согласно теоретическим расчетам [37–39, 50] с учетом экспериментальных данных из [51–54], эффект накопления тепла проявляется при высоких частотах (f > 1 кГц), а при частоте следования импульсов f = 10 Гц относительный рост температуры составляет не более 30-35 К на 1200 импульсов, как видно из рисунка 1.12, а.



Рис. 1.12. Зависимость остаточной температуры поверхности кремния (a) и максимальной температуры нагрева (б) от числа импульсов для различных зависимостей поглощающей способности: 1 - A = 0.2, $2 - A = A_0 + A(T_e)$, $3, 4 - A = A_0 + A(T_e) + N\rho$, $\rho = 10^{-4}$ (3) и 5·10⁻⁴ (4) [37–39].

Поэтому в случае малых значений f на максимальную температуру нагрева в основном влияет изменение коэффициента поглощения материала. Известно, что в процессе импульсной лазерной модификации кремния, от импульса к импульсу происходит рост его поглощающей способности за счет появления периодического рельефа и роста его высоты [1, 8, 16, 45]. Поскольку согласно [53], высота микрорельефа увеличивается линейно с ростом числа импульсов и обуславливает рост поглощающей способности модифицируемой поверхности, возникает обратная связь между высотой ППС и максимальной температурой нагрева поверхности (рис. 1.12, 6), которая может превышать температуру плавления [37–39].

Следует отметить, что представленные выше результаты были получены без учета интерференции, возникающей согласно поляритонному механизму формирования ППС. Учет интерференции падающего поля с возбуждаемыми поверхностными плазмонполяритонами приводит к модуляции температуры поверхности. Проведенные в [50] теоретические расчеты с применением двухтемпературной модели (электронная температура и температура кристаллической решетки) показывают, что модуляция энергии электрического поля успевает передаться решетке до того, как электроны термализуются. В результате разница температур на поверхности кремния может достигать 250 К, а градиент температуры – 1 К/нм, при этом может происходить частичное плавление пленки в «горячих» областях, в то время как «холодные» области пленки останутся в твердом агрегатном состоянии. Такой градиент температуры сохраняется до 50 пс после окончания действия лазерного излучения. В [50] также отмечается, что вследствие уменьшения коэффициента отражения из-за нагрева, в пучностях возникающей при интерференции стоячей волны, коэффициент поглощения лазерного излучения поверхностью возрастает. Соответственно, нагрев данных областей поверхности дополнительно увеличивается. Отметим, что в этой же работе учет интерференции также объясняет наблюдение формирования ППС на поверхности кремния в случае облучения в режиме ниже порога абляции.

Таким образом, механизм обратной связи, предложенный в [37–39] и приводящий к формированию более глубоких штрихов ППС, реализуется как за счет увеличения поглощающей способности поверхности вследствие формирования более контрастного рельефа, так и за счет модуляции коэффициента отражения из-за модулированного нагрева поверхности. Схема обратной связи, возникающей между ростом контрастности поверхностного рельефа и изменением поглощающей способности модифицируемой поверхности согласно выражению (1.15), представлена на рисунке 1.13.



Рис. 1.13. Схема возникновения обратной связи в процессе формирования ППС, приводящей к увеличению амплитуды формируемого рельефа [44].

Помимо ППС со сравнимым с длиной волны периодом, в экспериментах наблюдались и ППС с периодом, значительно меньшим, чем длина волны излучения [47]. Ориентация подобных ППС совпадала с направлением вектора поляризации. Например, в работе [47] для формирования ППС на поверхности кремния использовалось излучение с

длиной волны 800 нм, длительностью импульса 50 фс, и плотностью энергии от 0,21 до 0,32 мДж/см², при этом обработка проводилась с высокой частотой следования импульсов (76 МГц) при различной скорости сканирования. В диапазоне скоростей от 10 до 25 мм/с формировались ППС, ориентированные перпендикулярно вектору поляризации, период которых увеличивался от 425 до 607 нм с ростом скорости сканирования (и, соответственно, уменьшением числа импульсов), однако при больших скоростях (более 30 мм/с, что соответствует числу импульсов 3800) сканирования было обнаружено формирование ППС, параллельных вектору поляризации, с периодом 210 нм, что гораздо меньше, чем длина волны. В работе отмечается, что на вид получаемых структур влияет накопление тепла при высокой частоте следования модифицирующих импульсов, однако полного теоретического описания причин поворота ориентации ППС не приводится.

1.2.2 Поверхностные периодические структуры на аморфном кремнии

Формирование ППС наблюдалось и на поверхности a-Si:H [2, 5], однако, для пленок a-Si:H структурирование поверхности, сопровождающееся возникновением ППС, изучено слабо с точки зрения объяснения закономерностей и механизмов формирования таких структур.

В работах [2, 5] проводилось облучение пленок a-Si:Н толщиной 300 нм лазерными импульсами ($\lambda = 1030$ нм) различной длительности от 360 фс до 4,8 пс с различной энергией в импульсе (от 0,005 мкДж до 0,2 мкДж). Получаемые структуры представляли собой квазипериодические решетки в виде массива вытянутых кластеров. Вид получаемого рельефа зависел от энергии используемых импульсов. При малой величине энергии импульса (до 0,09 мкДж) на поверхности a-Si:Н формировались кластеры первого типа (рис. 1.14, а), ориентированные вдоль вектора поляризации. Данные кластеры имели размер ~ 100 нм, состояли из нанокристаллических зерен размером 4-6 нм, согласно анализу спектров КРС, и образовывали квазипериодическую решетку. Период данной решетки, определяемый как ширина кластера, составлял $\Lambda \approx \lambda/10 \approx 100$ нм.

При высокой энергии в импульсе (> 0,09 мкДж для длительности импульса 360 фс и > 0,06 мкДж для 4,8 пс), когда плотность энергии начинает превышать порог абляции, происходило образование структур второго типа в виде кластеров, ориентированных ортогонально вектору поляризации и имеющих размер около 300 нм (рис. 1.14, б). В работе отмечено, что при использовании импульсов длительностью 4,8 пс размер нанокристаллов, составляющих данные кластеры, оставался равен 4-6 нм, а при использовании фемтосекундных лазерных импульсов данная величина увеличивалась с 4-6 до 8-9 нм. Период формируемой структуры определялся как ширина кластеров и

составлял $\Lambda \approx \lambda/3 \approx 300$ нм, что также близко к значению $\lambda/n_{(a-Si:H)}$, где $n_{(a-Si:H)}$ – показатель преломления пленки a-Si:H (n = 3).



Рис. 1.14 РЭМ-изображения ППС различного типа, полученных в результате фемтосекундной лазерной обработки на поверхности a-Si:H. Черная стрелка указывает направление сканирования, красная – ориентацию вектора поляризации [2].

При этом, как показано в [2], такая субволновая модуляция высококонтрастного показателя преломления $n_{(603dyx)}/n_{(a-Si:H)}$ за счет лазерно-индуцированного поверхностного рельефа приводит к возникновению двулучепреломления в пленке a-Si:H. С учетом наличия ненулевой мнимой части комплексного показателя преломления a-Si:H (коэффициент экстинкции k) коэффициент поглощения в пленке становится чувствительным к поляризации, то есть возникает дихроизм – анизотропия коэффициента поглощения $\alpha = 4\pi k/\lambda$. При этом, для структур первого типа в работе [2] количественно измененная величина дихроизма оказывалась на два порядка меньше, чем для структур второго типа.

Таким образом, согласно [2], в процессе фемтосекундной лазерной модификации поверхности a-Si:Н возникала структурная анизотропия, проявлявшаяся в оптических свойствах обработанных пленок, в виде дихроизма – анизотропной зависимости коэффициента пропускания от поляризации. Подобные анизотропно структурированные пленки a-Si:Н перспективны для применения в оптоэлектронике и фотовольтаике в качестве поляризационно-чувствительных оптических элементов.

При этом, в отличие от случая кристаллического кремния, рассмотренного в п. 2.1.1 на модифицированной поверхности a-Si:H формировались структуры не в форме решеток, а в виде совокупности отдельных одинаково ориентированных продолговатых кластеров, причем размеры кластеров оказывались в 3-10 раз меньше длины волны модифицирующего излучения. Отметим, что ориентация данных структур, как и в случае кристаллического кремния, определялась поляризацией используемого излучения, поэтому формирование разных типов поверхностных структур на a-Si:H также связано с

возбуждением различных мод ПЭВ. Однако в работах [2, 5] вопрос механизма формирования различных типов ППС на a-Si:Н не рассматривается.

Тем не менее, к настоящему времени в имеющейся литературе не представлено комплексной картины влияния режима фемтосекундного лазерного структурирования на вид получаемых на поверхности пленок a-Si:Н микроструктур. В частности, в рассмотренных работах [2, 5] не представлено теоретического описания причин и процессов формирования ППС на поверхности a-Si:H, наблюдавшихся в эксперименте, с учетом возможности возбуждения различных мод ПЭВ. Также, не исследовано влияние общей дозы экспозиции лазерного излучения при постоянной энергии в импульсе на вид формируемых структур на поверхности a-Si:H. Кроме того, представляет интерес и влияние сформированных ППС на электрофизические свойства a-Si:H: поскольку, при неоднородной кристаллизации пленки из-за неравномерного распределения интенсивности в лазерном пучке наблюдается анизотропия проводимости в плоскости пленки, как описано в разделе 1.1.2, то подобная анизотропия может возникать и вследствие формирования ППС.

1.3 Оптические и электрофизические свойства пленок на основе оксида и нитрида с кремниевыми нанокристаллами, полученными в результате термического отжига

Свойства модифицированного фемтосекундными лазерными импульсами аморфного кремния во многом определяются концентрацией сформированных при обработке кремниевых нанокристаллов, их размером и распределением по объему, как по глубине, так и в плоскости пленки с учетом сформированных ППС. Помимо аморфного кремния, в качестве матрицы для кремниевых нанокристаллов представляют интерес и другие материалы на основе кремния – нитрид и оксид кремния (Si_3N_4 и SiO_2). В частности, в литературе показана возможность создания пленок оксида и нитрида кремния, содержащих кремниевые нанокристаллы, обладающие эффективной фотолюминесценцией, за счет проявления в них эффекта размерного квантования [56–60]. Кремнийсодержащие пленки с кремниевыми нанокристаллами также могут быть использованы в фотовольтаике для создания многослойных солнечных элементов, где каждый слой содержит нанокристаллы определенного размера, хорошо поглощающие [61]. Кроме того, в структурах, определенную область спектра содержащих нанокристаллы кремния, в ряде работ был зарегистрирован эффект резистивного переключения – явление зависимости проводимости элемента электрической цепи от величины пропущенного тока. Данное свойство пленок оксида и нитрида кремния, в которых сформированы кремниевые нанокристаллы, может быть использовано в микроэлектронике для создания элементов оперативной памяти и логических переключателей [62–64].

1.3.1 Сверхрешетки на основе слоев оксида и нитрида кремния с кремниевыми нанокристаллами

Для получения нанокристаллов кремния в матрице Si₃N₄ или SiO₂ обычно используется метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) с последующим термическим отжигом при высокой (около 1150 °C) температуре. При этом для контроля размера формируемых при отжиге нанокристаллов используют изменение стехиометрии осаждаемой пленки: в пленке с большей долей кремния (SiO_x, 0<x<2 или SiN_v, 0<y<1,3) образуются нанокристаллы большего размера, которые хаотично расположены в объеме матрицы [65-67]. Однако для таких пленок невозможно контролировать размер нанокристаллов и плотность их распределения независимо. Кроме того, образующиеся нанокристаллы могут иметь несферическую форму или образовывать кластеры (агломераты) из нескольких кристаллов. Одним из способов одновременного контроля размера, концентрации и сферической формы нанокристаллов, получаемых в процессе термического отжига, является осаждение сверхрешетки, состоящей из тонких (единицы нанометров) слоев с различной стехиометрией. В подобной структуре барьерные слои из чистого оксида или нитрида кремния чередуются со слоями с избытком кремния (рис 1.15). Затем производят отжиг подобных сверхрешеток, в результате чего в слоях с избытком кремния формируются кремниевые нанокристаллы за счет фазового разделения. При этом в зависимости от температуры отжига возможно получение как аморфных включений (T < 950 °C), так и кремниевых нанокристаллов (T > 1100 °C) [29, 68]. Также, в зависимости от стехиометрии и температуры отжига возможно достижение порога перколяции кремниевой фазы в пленке [69, 70]. Отметим, что слишком высокая температура отжига и малая толщина барьерных слоев может приводить к разрушению структуры сверхрешетки и формированию нанокристаллов большего размера, чем толщина слоя с избытком кремния, как видно на рисунке 1.15, д [71].

Поэтому оптимальная температура отжига для получения нанокристаллов кремния контролируемого размера, согласно [73–75], составляет 1100–1150 °C. При этом, после отжига размер сформированных нанокристаллов оказывается больше толщины соответствующих слоев в среднем на 0,5 нм.


Рис. 1.15 (а, б) схематичные изображения образцов, представляющих собой сверхрешетки из SiN_x и SiO_2 ; (в, г) изображения образцов до отжига, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа в режиме светлого поля; (д, е) изображения образцов после отжига при температуре 1200 °C, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа в режиме темного поля [71].

1.3.2 Эффект резистивного переключения в структурах на основе оксида и нитрида кремния, содержащих кремниевые нанокристаллы

Как показано в работах [62-64, 76, 77], в пленках на основе оксида кремния проявляется эффект резистивного переключения – явление гистерезиса вольтамперной характеристики элемента электрической цепи, когда при плавном увеличении электрического напряжения при определенных величинах подаваемого напряжения может происходить резкое переключение элемента из состояния с низкой проводимостью («off») в состояние с высокой проводимостью («оп») и обратно. При этом при обратном плавном уменьшении напряжения данное переключение отсутствует, то есть образец «запоминает» состояние проводимости и может изменять его только в определенных точках вольтамперной характеристики. Рост проводимости при переключении может составлять до нескольких порядков. Подобные структуры, обладающие эффектом резистивного переключения, называют резистивными переключателями или мемристорами [78]. Наноструктуры на основе кремния, обладающие эффектом резистивного переключения, могут быть применены в качестве элементов энергонезависимой памяти на основе эффекта резистивного переключения [62-64]. Как правило, структура, обладающая свойствами резистивного переключения, осаждается послойно: сначала на подложку осаждается нижний электрический контакт, затем – слой материала, в котором происходит резистивное переключение, а затем – верхний контакт [63, 76]. Схема такого элемента представлена на рисунке 1.16.



Рис. 1.16 Схема резистивного переключателя на основе слоя Si_3N_4 с контактами из In и Ti и промежуточными соями n-Si и SiO₂ [76].

Отметим, что механизм переключения проводимости в структурах как на основе оксида кремния, так и на основе нитрида кремния с кремниевыми нанокристаллами на данный момент до конца не ясен. При этом в некоторых работах по теме эффекта резистивного переключения в слоях SiO_x и SiN_y с кремниевым нанокристаллами данный вопрос не обсуждается [76].

Один из механизмов эффекта резистивного переключения в структурах на основе SiO_x может быть связан с миграцией ионов кислорода в пленке под действием электрического поля и индуцированного эти полем нагрева [77]. То есть, в данном случае переключение происходит за счет окислительно-восстановительных реакций в пленке, аналогично резистивным переключателям на основе TiO₂ [78]. При этом наличие нанокристаллов кремния в такой структуре не учитывается. Согласно данной модели, влияние сильного электрического поля и сопутствующий нагрев при прохождении тока во время переключения могут приводить к тому, что некоторые локальные области пленки SiO_x сильно и необратимо деформируется в направлении поля. При этом ионы кислорода могут перемещаться вдоль структурных дефектов в слое, в том числе и покидать пленку через разрывы в поверхности. Как показано в работе [77], это приводило к формированию поверхности пленки выступов в виде пузырей, являющихся пустотами, на образовавшимися после дегазации пленки в процессе переключения.

Отметим, что данный механизм характерен для структур на основе SiO_x без нанокристаллов. Однако подобные значительные структурные изменения в процессе работы резистивного переключателя плохо влияют как на производительность, так и на его надежность. Полевая миграция кислорода неизбежна и является неотъемлемой частью работы устройства в подобной модели переключения, при этом повышенная подвижность ионов кислорода при джоулевом нагреве структуры будет способствовать потере

кислорода из переключаемого слоя. Следовательно, срок службы подобных резистивных переключателей будет ограничен. Поэтому резистивные переключатели на основе слоев SiO_x или SiN_y с кремниевыми нанокристаллами являются более предпочтительными. Однако оксид кремния не является оптимальным материалом для применения в качестве основы приборов микроэлектроники из-за широкой запрещенной зоны. Поэтому более подходящим материалом для матрицы представляется Si_3N_4 или SiN_y (0<y<1,3), который обладает меньшей шириной запрещенной зоны (~5.3 эВ), что должно повысить подвижность носителей заряда в массиве кремниевых нанокристаллов [75].

Как правило, для резистивных переключателей на основе SiO_x или SiN_y в качестве материала контактов используют различные металлы, например титан [76], серебро [79] или теллур [80], либо кристаллический кремний [63]. При этом материал верхнего и нижнего контактов может быть разным [80] или одинаковым [63]. Эффект резистивного переключения в таких структурах может быть связан с образованием проводящих каналов из материала контактов (электродов), за счет диффузии ионов металлов через пленку нитрида кремния от одного из контактов к другому под действием приложенного к структуре электрического поля, что сообщается в работах [79, 80]. Механизм переключения проводимости при этом может быть вызван формированием и разрывом подобной нити за счет дрейфа ионов металла в сторону одного из контактов под действием за контактов под срействием электрического поля (рис. 1.17).



Рис. 1.17 Схема переключения при формировании проводящей нити из материала металлического контакта в структуре на основе слоя на основе слоя Si₃N₄ с промежуточным слоем TiW и контактами из Te и TiN. Красными стрелками обозначено направление дрейфа ионов Te [80].

Сначала происходит первичное формирование проводящей нити за счет осаждения ионов металла, продрейфовавших в электрическом поле от верхнего контакта к нижнему. Затем, когда данная нить начинает касаться верхнего электрода, происходит переключение в состояние с высокой проводимостью (рис. 1.17, б). При изменении полярности прикладываемого напряжения дрейф ионов металла нити в противоположном направлении приводит к её разрыву (рис. 1.17, в). Подобный механизм переключения, связанный с формированием проводящих металлических каналов, подтверждается характером проводимости в состоянии «on», которая больше соответствует металлам, чем полупроводникам [81]. Формирование таких каналов из материала металлического электрода наблюдается и в других системах не на основе SiO₂ ил Si₃N₄, демонстрирующих резистивное переключение [82, 83].

В других работах было показано, что резистивное переключение в пленках на основе SiO₂ – внутреннее свойство слоя SiO₂ с кремниевыми нанокристаллами, и образование проводящих каналов не связано с диффузией ионов металлов [62–64]. Например, работе [62] был исследован тонкий (15-120 нм) слой оксида кремния SiO_x, размещенный между пластиной из кремния р-типа и электродом из кремния n-типа.

Для эффекта резистивного переключения, наблюдаемого в такой структуре, был предложен механизм переключения, связанный с конкурирующими процессами формирования проводящих путей под действием сильного внешнего поля и их разрушения под действием интенсивного тока. При этом протекание тока обеспечивается туннелированием носителей заряда в прерывистых проводящих нитях, состоящих из кремниевых нановключений в слое оксида кремния, а разница в величине сопротивлений двух состояний резистивного переключателя может достигать четырёх порядков. Исследования с помощью сканирующего туннельного микроскопа позволили предположить, что диаметр проводящих каналов составляет не более 10 нм [62].

В работе [63] поводились исследования по локализации области переключения. Изготовленные образцы представляли собой пленки из оксида кремния между двумя кремниевыми электродами, имеющие открытые вертикальные границы по краям (рис. 1.18). Диаметр верхних электродов – 50 мкм. Все измерения проводились в вакууме (10⁻⁵ мм рт. ст.).



Рис. 1.18 Схематичное изображение расположения образцов на подложке, схема электрической цепи и изображение образца, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа [63].

Было показано, что процесс переключения не связан с диффузией атомов из материала электрода. Это означает, что резистивное переключение происходит благодаря процессам SiO_x и не связано с образованием проводящих нитей в слое оксида из материала электрода.

Независимость величины тока от размера образца говорит о том, что процесс переключения происходит за счет формирования проводящих нитей из нанокристаллов кремния. Было также показано, что эти нити формируются на вертикальных границах слоя SiO_x, то есть на его поверхности. Причиной эффекта переключения, скорее всего, являются локальные изменения в структуре нитей из нанокристаллов за счет разрыва связей Si–O и формирования Si–Si связей. Путём сравнения изображений образцов до и после переключения (в состояниях «off» и «on»), полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, были обнаружены области с изменением морфологии поверхности. Исследование этих областей с помощью просвечивающего электронного микроскопа показало наличие нанокристаллов кремния, выстроенных в линию (рис. 1.19).



Рис. 1.19 Изображение проводящего канала, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Пунктирными линиями обведены нанокристаллы кремния. Измеренные периоды кристаллической решетки для областей 1-8 составляют соответственно 0,30, 0,31, 0,31, 0,19, 0,32, 0,31, 0,31, и 0,32 нм. Значение, равное 0,19 нм соответствует плоскости (220) в кристалле кремния, а остальные значения соответствуют плоскости (111) [63].

Процесс формирования проводящих каналов из кремниевых нанокристаллов в матрице SiO₂ наблюдался также в работе [81]. При этом в процессе переключения в высокопроводящее состояние наблюдалось увеличение размера кремниевых нанокристаллов, а при обратном переключении, по-видимому, происходила аморфизация нанокристаллов кремния. При этом период кристаллической решетки, определенный

методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, составлял 0,33 нм, что характерно для полиморфной модификации кремния Si-III или Si-XII. Образование нанокристаллов полиморфных модификаций кремния в процессе переключения может объяснять и наблюдаемый характер проводимости в таких структурах после переключения в состояние «on», свойственный металлам, а не На рисунке 1.20 изображены полупроводникам [81]. типичные вольтамперные характеристики структур, демонстрирующих резистивное переключение, на основе SiO_2 с кремниевыми нанокристаллами. Видны две точки резистивного переключения, а также большие флуктуации тока в состоянии с высоким сопротивлением. Эти флуктуации вызваны туннельным током между нанокристаллами [62, 63]. Процесс переключения в состояние с высокой проводимостью («set»), скорее всего, управляется электрическим полем, а обратный процесс («reset») связан с локальным нагревом электрическим током.



Рис. 1.20 Вольтамперная характеристика образца. Синяя линия – увеличение напряжения, при 3.5 В происходит резкий рост проводимости, при 8 В – уменьшение. При напряжении более 8 вольт наблюдаются сильные флуктуации протекающего тока. При уменьшении напряжения (серая линия) не происходит падения проводимости при 3.5 В, и кривая идет значительно выше, образуя гистерезис. Пунктирная линия позволяет сравнить силу тока в двух состояниях при напряжении 1 В. На вставке – изменение сопротивления образца после подачи импульсов тока напряжением 6 и 13 В [62].

В работе [64] исследовались процессы резистивного переключения в пленках из оксида кремния толщиной от 40 до 60 нм, изготовленных испарением электронным пучком. Был проведен процесс первичного формирования проводящих каналов в пленке («electroforming», этот термин означает электрохимические процессы, происходящие в объеме пленки при протекании через нее электрического тока) в вакууме при комнатной температуре, заключавшийся в подаче на образец нескольких импульсов плавно изменявшегося от 0 до 20 вольт напряжения. Уже на шестом цикле сформировалась

достаточно стабильная вольтамперная кривая с двумя точками переключения: резкий рост силы тока при 3,5 В и её падение около 6 В (кривая 6 на рисунке 1.21). Как показал эксперимент, величина напряжения переключений не зависит от толщины образца, его площади и периметра, хотя для образцов с большей площадью и периметром процесс гальванопластики может проводиться при меньших напряжениях.

Так же как и в [63], был предложен механизм переключения за счет формирования нитей из кремниевых нанокристаллов, этот процесс не зависит от полярности напряжения и материала электродов, как показано в [64]. Кроме того, в работе [64] измерены ВАХ при разных температурах: 77 К, 150 К и комнатной. Обнаружено, что при уменьшении температуры происходит уменьшение силы тока в обоих состояниях – как с низким, так и с высоким сопротивлением. Также увеличивается величина напряжения переключения, а при температуре 77 К эффект переключения исчезает.



Рис. 1.21 Типичная вольтамперная характеристика процесса первичного формирования проводящего канала [64].

Таким образом, переключение проводимости в структурах на основе пленок SiO₂ с кремниевыми нанокристаллами происходит за счет образования проводящих кремниевых каналов между нанокристаллами, индуцированного электрическим полем. При этом проводимость данных каналов выше, чем у окружающей матрицы. Транспорт носителей заряда может осуществляться как по непрерывным кремниевым каналам, так и посредством туннелирования, в случае образования прерывистых каналов из отдельных кремниевых кластеров.

В работе [84] свойства резистивного переключения структуры на основе нитрида кремния с кремниевыми нанокристаллами также объяснялись формированием проводящих кремниевых каналов в нитридной матрице. При этом отмечалось, что сопротивление в состоянии «on» зависело от температуры незначительно, что отличается от характеристик в случае реализации механизма переключения за счет формирования

металлической нити. В последнем случае сопротивление в состоянии «оп» увеличивается при повышении температуры [85]. Авторы работы [84] при этом утверждают, что при переключении в состояние с высокой проводимостью вызвалось образованием непрерывных путей из кремниевых нанокристаллов. Формирование таких путей возможно за счет наличия дефектов в матрице между нанокристаллами кремния. Подобные дефекты в виде оборванных связей Si, а также атомов кремния с валентностями Si¹⁺, Si²⁺ и Si³⁺, являются нестабильными, и могут быть разорваны под действием сильного поля. При этом возникновение электрического поля электрического высокой напряженности возможно за счет его локализации в зазорах между кремниевым нанокристаллами [86-88]. Кроме того, в данном случае оказывает влияние и нагрев, индуцированный электрическим полем. При этом происходит разрыв связей Si-N и рекомбинация оборванных связей Si.

Резистивные переключатели на основе нитрида кремния переключения были также исследованы в работе [89]. Структуры представляли собой пленки из нитрида кремния толщиной 4, 7, 10 или 13 нм, нанесенные на нижний платиновый электрод методом магнетронного распыления с последующим отжигом в атмосфере азота при температуре 500 °C в течение 30 секунд. Сверху напылялся 100-нм электрод из титана. Как видно из рисунка 1.22, в образцах наблюдался переход из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением при подаче положительного напряжения на верхний титановый электрод. При этом напряжение перехода росло с увеличением толщины пленки, а требуемая сила тока при этом уменьшалась. При обратной полярности происходил обратный переход, кроме образцов с толщиной 4 и 7 нм, где не происходило переключения, что, скорее всего, связано с их пробоем.



Рис. 1.22 Вольтамперные характеристики образцов на основе нитрида кремния различной толщины [89].

Отметим, что согласно работам [89, 90, 91], основной механизм переключения в подобных структурах тесно связан с захватом электронов на ловушки в нитриде кремния и последующим их туннелированием между ними. В случае формирования кремниевых нанокристаллов в матрице нитрида кремния также возможна реализация механизма проводимости за счет туннелирования между нанокристаллами [92], аналогично ансамблям нанокристаллов кремния в SiO₂ [93]. При этом ансамбли кремниевых нанокристаллов можно рассматривать в качестве массивов квантовых ям, разделенных потенциальными барьерами. В таких системах возможен перенос носителей заряда за счет туннелирования, эффективность которого увеличивается при уменьшении потенциальных барьеров между нанокристаллами.

Туннелирование электронов определяется кулоновским взаимодействием между локализованными электронами и сильно зависит от морфологии квантовых точек (размера, формы и расстояния между ними), которая определяет интервалы уровней энергии и скорости перехода электронов между квантовыми точками [92]. Поэтому для понимания процессов переноса заряда в таких структурах важно оценивать вероятности процесса туннелирования носителей заряда между нанокристаллами. Например, в работе [93] проводились теоретические расчеты резонансного туннелирования электронов и дырок между кремниевыми нанокристаллами в матрице из SiO₂. При этом было показано, что в зависимости от размера нанокристаллов и расстояния между ними, темпы резонансного туннелирования для электронов могут достигать 10¹⁴ с⁻¹, что больше или сравнимо с темпами оже-рекомбинации или захвата на оборванные связи. В то же время, для дырок темпы резонансного туннелирования на 2–10 порядков меньше. Таким образом, перенос заряда в системе из кремниевых нанокристаллов в матрице из SiO_2 происходит, в основном, за счёт туннелирования электронов. Аналогично, для структур на основе нитрида кремния в работе [94] был предложен механизм проводимости, связанный с туннелированием носителей заряда между сформированными в объеме слоя SiN_x результате термического отжига кремниевыми нанокристаллами, что подтверждалось наблюдением резонансного уменьшения проводимости при определенной частоте прикладываемого напряжения.

Таким образом, в имеющейся литературе предложены различные модели механизма эффекта резистивного переключения, наблюдаемого в структурах, представляющих собой массивы кремниевых нанокристаллов в SiN_x, включающие формирование проводящей нити из материала электрода в объеме кремнийсодержащей матрицы [79, 80], туннелирование между сформированными в объеме пленки нанокристаллами [89, 90, 91], формирование проводящих каналов из материала электродов, а также формирование в

матрице проводящих каналов между кремниевыми нанокристаллами, сформированными в результате отжига при высокой температуре [63, 64, 84].

Тем не менее, несмотря на проведенные исследования [62–64, 79–81, 84, 89, 90, 91, 95], единой концепции механизма проводимости и эффекта резистивного переключения в структурах на основе SiN_x с кремниевыми нанокристаллами на данный момент не представлено [62–64]. В частности, не проводилось исследования зависимости проявления эффекта резистивного переключения от температуры отжига.

1.3.3 Оптические свойства пленок нитрида кремния с кремниевыми нанокристаллами

Поскольку формируемые в результате термического отжига нестехиометрических слоев SiO_x и SiN_x нанокристаллы имеют, как правило, размер не более толщины данных слоев, то есть нескольких нанометров [73–75], то характерные особенности ФЛ непосредственно связаны с проявлением эффектов размерного квантования в таких структурах. К настоящему времени размерное квантование хорошо изучено для SiO₂ с нанокристаллами кремния [56, 68]. При этом в случае осаждения сверхрешетки из чередующихся стехиометрических слоев SiO₂ и слоев SiO_x с избытком кремния [96] или слоев a-Si:H [72], подтверждается хорошее соответствие размера формируемых при высокотемпературном отжиге нанокристаллов толщине слоев с избытком кремния.

Тем не менее, как было сказано выше, структуры на основе слоев SiO₂, имеют ряд недостатков из-за большой ширины запрещенной зоны SiO₂, используемого в качестве матрицы (~9 эВ), и, как следствие, его низкой проводимости [97]. Поэтому Si₃N₄ представляется более перспективным в оптоэлектронике в качестве матрицы для кремниевых нанокристаллов, поскольку он обладает меньшей шириной запрещенной зоны [75] и более высокой проводимостью [98]. При этом возможно осаждение чередующихся барьерных слоев SiO₂ и слоев SiN_x с избытком кремния [99].

Эффективная ФЛ в структурах на основе Si₃N₄ с кремниевыми нанокристаллами наблюдалась в работах [98–103]. При этом спектры ФЛ для пленок на основе Si₃N₄ часто имеют сложную форму [103–106] (рис. 1.23). Наблюдаемые в спектрах линии ФЛ могут быть обусловлены как излучательными дефектами в матрице нитрида кремния [65, 75, 98, 106] и на границе нанокристалл-матрица [104], или переходами между состояниями в «хвостах» зон в аморфной матрице нитрида кремния [107], так и экситонами в кремниевых нанокристаллах [59, 65, 67, 98, 106] или аморфных кремниевых нанокластерах [65, 104]. В последнем случае в качестве подтверждения часто приводится сдвиг линии ФЛ в синюю область при уменьшении размера нанокристаллов [58] за счет

эффекта размерного квантования. Формирование нанокристаллов различного размера в пленках связано с тем, что при термическом отжиге в пленках SiN_x формируются нанокристаллы кремния различного размера, в зависимости от стехиометрии исходной пленки, а в случае осаждения сверхрешетки из слоев нитрида кремния – также толщины слоев с избытком кремния. Указанные выше предположения об источниках ФЛ в структурах на основе нитрида кремния подтверждаются, в том числе, сравнением экспериментальных и модельных спектров ФЛ, с учетом эффекта размерного квантования, поверхностных состояний, модели нанокристаллов кремния в виде структуры «ядро-оболочка», а также переходов между состояниями в хвостах зон в аморфной матрице нитрида кремния [105].



Рис. 1.23. Спектр ФЛ пленки нитрида кремния, полученной методом PECVD при отношении потока газов R(NH₃/SiH₄)=0.56с последующим отжигом при температуре 1100 °C в течение 30 минут (длина волны возбуждения – 325 нм) [105].

Однако сдвиг максимума ФЛ при изменении параметров изготовленной пленки не всегда может быть связан с изменением размера кремниевых нанокристаллов. Например, в работах [65, 108] наблюдался сдвиг линии ФЛ в синюю область при увеличении времени отжига. И хотя авторы [108] предположили, что при увеличении времени отжига в сформированными крупными нанокристаллами матрице между уже возможно образование большого количества нанокристаллов меньшего размера, основная причина наблюдаемого сдвига ФЛ в синюю область, согласно [65, 108], – изменение стехиометрии окружающей кремниевые нанокристаллы нитридной матрицы. Также, в работах [107, 109, 110] утверждение о наблюдении эффекта размерного квантования в данных структурах поставлено под сомнение. В частности, в [107] утверждается, что сдвиг линий $\Phi Л$ может быть обусловлен изменением ширины запрещенной зоны в матрице после отжига при варьировании стехиометрии исходного слоя SiN_v (рис. 1.24).



Рис. 1.24. Спектр ФЛ пленок нитрида кремния, осажденных методом PECVD при различных отношениях потока газов прекурсоров SiH₄ и NH₃ (a). Спектры ФЛ, для изготовленных пленок, рассчитанные с учетом модели излучательных переходов между состояниями в «хвостах» зон в аморфной матрице нитрида кремния с различной стехиометрией [107].

В работе [109] утверждается, что наблюдаемая ФЛ вызвана излучательными дефектами, либо переходами между хвостами зон в матрице SiN_y, а сдвиг ФЛ обусловлен интерференционными эффектами в пленке. Кроме того, в [110] время релаксации ФЛ для структур на основе нитрида кремния, отожженных при температурах 1000 °C и более, было на несколько порядков короче, чем типичные времена релаксации ФЛ для структур, содержащих кремниевые нанокристаллы, в которых проявляется эффект размерного квантования.

Отметим, что подобные структуры на основе нитрида кремния с кремниевыми нанокристаллами могут быть применены не только в качестве основы светоизлучающих устройств оптоэлектроники, благодаря возможности легкого интегрирования в планарные кремниевые технологии, но и в фотовольтаике [67, 111]. Исследование возможности применения сверхрешеток Si₃N₄ с кремниевыми нанокристаллами в качестве основы солнечных элементов было проведено в работе [61]. Для этого были изготовлены солнечные элементы на основе гетероперехода между подобной сверхрешеткой, легированной бором, и кристаллическим кремнием. Коэффициент полезного действия изготовленных структур составил около 7%.

48

Тем не менее, не смотря на многочисленные исследования, до сих пор нет общей концепции для описания ФЛ в подобных структурах, представляющих собой сверхрешетку из чередующихся слоев SiO_x и SiN_y с кремниевыми нанокристаллами [65, 67, 75, 104, 106], что приводит к сложностям при достоверном определении источника ФЛ в таких структурах. Однако метод фотолюминесцентной спектроскопии представляется перспективным для проведения неразрушающей диагностики сверхрешеток SiN_v кремниевыми нанокристаллами. Поэтому с исследования фотолюминесцентных свойств наноструктур на основе нитрида кремния не теряют своей актуальности как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

1.4 Выводы из обзора литературы и постановка задачи исследования

Анализ представленных в литературе данных, посвященных модификации кремнийсодержащих пленок в режиме формирования кремниевых нанокристаллов показывает, что варьирование параметров обработки приводит к существенным изменениям структурных свойств данных объектов, что привлекает интерес исследователей как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Например, подбор параметров фемтосекундного лазерного излучения для получения определенной величины объемной доли нанокристаллической фазы в пленке a-Si:H и структурированной определенным образом поверхности представляет интерес для фотовольтаики и оптоэлектроники. Однако на данный момент определения зависимости параметров модифицированной пленки a-Si:H от числа лазерных импульсов не проводилось. Проведенные к настоящему времени исследования также недостаточно охватывают вопросы, связанные с формированием периодических решеток на поверхности тонких пленок a-Si:H под действием фемтосекундного лазерного излучения, с учетом возможности возбуждения различных мод ПЭВ и взаимосвязи подобной структурной анизотропии с электрофизическими свойствами модифицированных пленок a-Si:H.

Другими объектами, в которых кремниевые нанокристаллы играют определяющую роль, являются сверхрешетки на основе SiO_x и SiN_y. Наличие нанокристаллической фазы кремния в этих структурах обуславливает проявление эффекта резистивного переключения. Это представляет интерес для микроэлектроники, при разработке новых типов оперативной памяти. При этом, несмотря на проведенные исследования на данный момент не представляено единой концепции эффекта резистивного переключения в

структурах на основе SiN_x с кремниевыми нанокристаллами, а также не проводилось исследования зависимости проявления данного эффекта от температуры отжига. Кроме того, интересной и до конца не решенной задачей для исследования является неразрушающая диагностика размеров и кристалличности наночастиц кремния в сверхрешетках на основе SiO_x и SiN_y методом фотолюминесцентной спектроскопии.

Поэтому в данной работе была поставлены следующие задачи:

1. Определить причины возникновения и эволюции периодического микрорельефа, на поверхности пленок a-Si:H в результате модификации различным числом фемтосекундных лазерных импульсов при различных режимах возбуждения плазмонполяритонных мод на облучаемых поверхностях, а также взаимосвязь между сформированным поверхностным рельефом, долей кристаллической фазы кремния и электрофизическими свойствами модифицированных пленок.

2. Определить влияние термического отжига сверхрешеток на основе нестехиометрических слоев оксида и нитрида кремния на формирование кремниевых нанокластеров, электропроводность и фотолюминесценцию таких структур.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В данной главе описаны технологии изготовления и методики исследования структуры, электрофизических и оптических свойств образцов – модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами тонких пленок аморфного кремния и термически отожженных сверхрешеток на основе слоев оксида и нитрида кремния.

2.1. Пленки аморфного гидрогенизированного кремния, модифицированные фемтосекундным лазерным излучением

Пленки a-Si:Н толщиной 600 нм изготовлены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы на стеклянных подложках в Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург. Содержание водорода в изготовленных пленках a-Si:Н составляло 10%. Для проведения исследований, пленки a-Si:Н были облучены фемтосекундными лазерными импульсами. В качестве источника излучения была использована фемтосекундная лазерная система «Авеста» на основе кристалла хром-форстерита (длина волны излучения – 1250 нм, длительность, энергия и частота следования импульсов – 125 фс, 100 – 400 мкДж и 10 Гц соответственно). Схема лазерной системы представлена на рисунке 2.1.



Рис. 2.1 Схема лазерной системы.

В ходе эксперимента была получена серия из 6 образцов в режиме сканирования лазерным пучком в одном направлении со скоростью от 3 до 150 мкм/с (табл. 2.1), когда на пленках формируются модифицированные области в виде одиночных полос длиной 0,4 мм. Режим сканирования реализовывался путем перемещения образца с помощью системы из двух автоматизированных механических трансляторов «Standa», управляемых

51

с помощью персонального компьютера, по двум координатам в горизонтальной плоскости (рис. 2.2). Диаметр пятна лазерного излучения составлял от 200 до 300 мкм, чтобы обеспечить плотность энергии в импульсе $0,15 \text{ Дж/см}^2$. Для каждого из образцов было проведено сканирование как в направлении, совпадающем с ориентацией вектора поляризации лазерного излучения, так и перпендикулярно ему, чтобы определить влияние анизотропии обработки на наблюдаемые свойства модифицированных пленок. За счет изменения скорости сканирования варьировалась степень наложения облученных областей от двух последовательных импульсов, что определяло общее число перекрытий N_{umn} в пределах диаметра сфокусированного пятна лазерного излучения. Величина N_{umn} определяет число импульсов лазерного излучения, прошедших за время смещения пучка на расстояние, равное диаметру пятна:

$$\mathcal{N}_{umn} = \nu D/V, \tag{2.1}$$

где v – частота следования импульсов, D – размер пятна лазерного излучения, V – скорость сканирования. В ходе эксперимента скорость перемещения пучка менялась таким образом, чтобы число перекрытий пятен лазерного излучения составляло от 20 до 1000 (табл. 2.1).



Рис. 2.2. Схема экспериментальной установки для модификации пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами.

Для исследования электрофизических свойств пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами был сформирован образец 7, обработка которого проводилась в растровом режиме: образец перемещался перпендикулярно пучку излучения по одной координате непрерывно, а по другой – дискретно с шагом 150 мкм. Фокусировка пучка и плотность энергии в импульсе оставались такими же, как и для образцов 1–7. Скорость сканирования равнялась 50 мкм/с. Подобный метод обработки позволил сформировать на поверхности пленки квадратную область размером

5 мм х 5 мм, на которой можно было наблюдать так называемые полосы сканирования с шириной, равной шагу дискретного перемещения ~150 мкм, как показано на рисунке 2.3. Данные полосы сканирования также представляют собой ППС, но большего масштаба по сравнению со структурами, формируемыми за счет генерации плазмон-поляритонов и также, как будет показано ниже, наблюдаемыми при этом в пределах каждой полосы сканирования. Оба типа ППС были ориентированы в одном направлении. Для образца 7 указанная скорость сканирования была выбрана, исходя из того, что в данном режиме обработки согласно данным растровой электронной микроскопии формируемые маломасштабные ППС имеют максимально выраженный рельеф, что позволяет наилучшим образом выявить основные особенности анизотропии электрофизических свойств модифицированных пленок a-Si:H [A1].

Таблица 2.1. Параметры скорости сканирования и числа перекрытий пятен от импульсов лазерного излучения при фемтосекундной лазерной модификации пленки a-Si:H.

			-	
Образац	Режим обработки	Скорость сканирования	Число перекрытий	
Образец		V (мкм/с)	импульсов $N_{u_{Mn}}$	
1		150	20	
2		45	70	
3	Сканирование в	30	100	
4	одном направлении	15	200	
5		6	500	
6		3	1000	
7	Растровое	50	40	
	сканирование			



Рис. 2.3. Схема обработки образцов пленок a-Si:Н в растровом режиме [A1].

2.2. Сверхрешетки на основе оксида и нитрида кремния с кремниевыми нанокристаллами, сформированными в результате термического отжига

Методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) на подложке из кристаллического кремния было изготовлено 3 серии образцов по 6 штук каждая, представляющих собой многослойные пленки толщиной от 60 до 130 нм из оксида и нитрида кремния с различным стехиометрическим составом и толщиной слоев (рис. 2.4). Плазмохимическое осаждение пленок проводилось на установке «PlasmaLab 100 Oxford Instruments» в лаборатории нанотехнологий технического факультета Университета Альберта-Людвига, г. Фрайбург. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний n-типа с кристаллографической ориентацией поверхности (100). Использовались следующие параметры осаждения: мощность высокочастотного излучения 15 Вт, частота 13.56 МГц, температура 375°С.



Рис. 2.4. Структура сверхрешетки на основе оксида и/или нитрида кремния, изготовленной методом PECVD [A6].

Первая серия образцов представляла собой многослойные пленки из оксида кремния с различным стехиометрическим составом слоев (табл. 2.2). Сначала на подложку из кристаллического кремния напылялся буферный слой из оксида кремния SiO₂ толщиной 1 нм для уменьшения внутренних напряжений в пленке и поддержания её правильной структуры после отжига. Затем напылялись 20 пар чередующихся слоев оксида кремния SiO₂, называемых барьерными, и субоксида кремния SiO_{0.93}, называемых активными (всего 40 слоев). Таким образом, формировалась сверхрешетка из чередующихся слоев оксида кремния с различной стехиометрией. Слои осаждались из смеси газов моносилана

SiH₄ и оксида азота (I) N₂O в среде аргона Ar при давлении в камере 0,5 мм рт. ст. Стехиометрический состав напыляемых слоев определялся из отношения концентрации моносилана и закиси азота Γ_1 =[N₂O]/[SiH₄]. Барьерные слои напылялись при Γ = 660, потоке Ar в 730 см³/мин, и имели одинаковую толщину во всех образцах серии – 1 нм. Активные слои напылялись при Γ =5, и потоке Ar в 1080 см³/мин. Толщина активных слоев варьировалась в зависимости от номера образца и составляла 1.5 нм в образцах SO1-900 и SO1-1150, 3 нм в образцах SO2-900 и SO2-1150 и 5 нм в образцах SO3-900 и SO3-1150. При этом данная величина была постоянной в пределах образца. Сверху напылялся защитный покровный слой из оксида кремния SiO₂ толщиной 10 нм. Скорость осаждения пленок составляла не более 2.5 Å/с для того, чтобы структура слоев была однородной.

Для того чтобы в объеме пленки образовались нанокристаллы кремния, был произведен отжиг в атмосфере азота в течение 1 часа. Температуры отжига составляли 900 °C для образцов SO1-900 – SO3-900 и 1150 °C для SO1-1150 – SO3-1150. Скорость нагревания при отжиге составляла не более 10 °C/мин., так как при нагреве свыше 550 °C начинает происходить эффузия атомов водорода, и при слишком высокой скорости нагрева образующиеся пузырьки водорода могут повредить пленку. При отжиге происходит образование нанокластеров кремния в активных слоях, при этом толщина активного слоя задает размер образующихся частиц. Температура отжига влияет на степень кристаллизации образцов: чем выше температура, тем больше степень нанокристаллизации. Параметры изготовленных образцов первой серии представлены в таблице 2.2.

Название	Количество	Слой с избытком Si	Барьерный	Температура
образца	двойных слоев		слой	отжига
SO1-900	20	SiO _{0.93} – 1.5 нм	SiO ₂ – 1 нм	
SO 2-900		SiO _{0.93} – 3 нм		900°C
SO 3-900		SiO _{0.93} – 5 нм		
SO 1-1150		SiO _{0.93} – 1.5 нм		
SO 2-1150		SiO _{0.93} – 3 нм		1150°C
SO 3-1150		SiO _{0.93} – 5 нм		

Таблица 2.2. Параметры образцов первой серии.

Вторая и третья серии образцов были изготовлены аналогичным образом, и представляли собой сверхрешетки из чередующихся активных слоев оксида кремния $SiO_{0.93}$ и барьерных слоев нитрида кремния Si_3N_4 , либо сверхрешетки из чередующихся слоев субнитрида кремния $SiN_{0.8}$ и барьерных слоев нитрида кремния Si_3N_4 , соответственно. При этом барьерные слои Si_3N_4 и активные слои $SiN_{0.8}$ осаждались из

смеси газов моносилана SiH₄, аммиака NH₃ в среде азота N₂. Для барьерных слоев Si₃N₄ отношение концентрации моносилана и аммиака $\Gamma_2 = [SiH4]/[NH3] = 1$,поток N₂ составлял 980 см³/мин. Активные слои SiN_{0.8} напылялись при $\Gamma_2 = 1.5$ и потоке N₂ в 185 см³/мин. Параметры образцов второй и третьей серии представлены в таблицах 2.3 и 2.4, соответственно.

Далее также производился отжиг изготовленных структур в атмосфере азота в течение 1 часа. Температуры отжига составляли 900°С для образцов SNO1-900 – SNO3-900 и SN1-900 – SN3-900, а также 1150°С для SNO1-1150 – SNO3-1150 и SN1-1150 – SN3-1150.

Название	Количество	Слой с избытком Si	Барьерный	Температура
образца	двойных слоев		слой	отжига
SNO1-900	20	SiO _{0.93} – 1.5 нм	Si ₃ N ₄ – 1.5 нм	
SNO 2-900		SiO _{0.93} – 3 нм		900°C
SNO 3-900		SiO _{0.93} – 5 нм		
SNO 1-1150		SiO _{0.93} – 1.5 нм		
SNO 2-1150		SiO _{0.93} – 3 нм		1150°C
SNO 3-1150		SiO _{0.93} – 5 нм		

Таблица 2.3. Параметры образцов второй серии.

Таблица 2.4. Параметры образцов третьей серии.

Название	Количество	Creation a water many Ci	Барьерный	Температура
образца	двойных слоев	Слои с изоытком SI	слой	отжига
SN1-900	20	SiN _{0.8} – 1.5 нм	$Si_3N_4 - 1.5$ нм	
SN 2-900		SiN _{0.8} – 3 нм		900°C
SN 3-900		SiN _{0.8} – 5 нм		
SN 1-1150		SiN _{0.8} – 1.5 нм		
SN 2-1150		SiN _{0.8} – 3 нм		1150°C
SN 3-1150		SiN _{0.8} -5 нм		

2.3. Методики исследования образцов

2.3.1. Структурные методы анализа модифицированных пленок аморфного кремния

Изображения модифицированной поверхности пленок a-Si:Н были получены с помощью растрового электронного микроскопа «Carl Zeiss Supra 40».

Определение структурных изменений обработанных лазерным излучением пленок а-Si:Н проводилось методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием рамановского микроскопа «Horiba Jobin Yvon HR800. В качестве источника возбуждения использовался He-Ne лазер, генерирующий излучение с длиной волны 633 нм. Спектры КРС измерялись при нормальном падении и различном направлении вектора поляризации возбуждающего и анализируемого излучения, изменявшемся с использованием полуволновой пластины и поляроида, соответственно. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.5.



Рис. 2.5. Схема экспериментальной установки для измерения спектров КРС при различной ориентации вектора поляризации возбуждения и анализируемого излучения.

Измерения были проведены при четырех различных взаимных направлениях векторов поляризации возбуждающего и анализируемого излучения. В первом случае угол поворота поляризации возбуждения и анализируемого излучения составлял 0°, что соответствовало исходному положению полуволновой пластины и поляроида. Во втором случае – оба вектора поляризации поворачивались на 90° от их исходного положения путем одновременного поворота полуволновой пластины на 45° и поляроида – на 90°, соответственно. В третьем случае достигалась взаимно ортогональная ориентация векторов поляризации возбуждения и анализируемого излучения путем поворота полуволновой пластины на 45° от исходного положения, при этом поляроид оставался в исходном положении. В результате угол поворота вектора поляризации для возбуждения составлял 90°, а для анализируемого излучения – оставался равен 0°. В четвертом случае также реализовывалась взаимно ортогональная ориентация векторов поляризации возбуждения и анализируемого излучения, при этом поворачивался только поляроид на 90° от исходного положения, а полуволновая пластина оставалась в исходном положении. При этом вектор поляризации возбуждения оставался в исходном положении, а вектор поляризации анализируемого излучения поворачивался на 90°.

Также измерялась поляризационная зависимость интенсивности линий КРС. Во время измерений производился поворот полуволновой пластины с шагом 5° на полоборота (180°), что соответствует повороту вектора поляризации возбуждения на полный оборот (360°). При этом анализатор в канал детектора сигнала КРС не устанавливался.

2.3.2. Электрофизические измерения

Определение удельной проводимости пленки a-Si:H и анализ анизотропии ее электрофизических свойств производились путем измерения силы тока при приложении напряжения к контактам, напыленным на поверхность образца 8 (рис. 2.6). При этом напыленные контакты располагались так, чтобы обеспечить протекание электрического тока в направлениях как вдоль полос сканирования, так и перпендикулярно им. Алюминиевые контакты были напылены также на немодифицированную пленку a-Si:H. Для измерения электрофизических свойств пленок a-Si:H до и после облучения фемтосекундными лазерными импульсами использовался пикоамперметр «Keithley 6487».



Рис. 2.6. Изображение контактов (черные области) на поверхности пленки a-Si:H, полученное с помощью оптического микроскопа.

Вольтамперные характеристики сверхрешеток на основе SiO_x и SiN_y, полученных плазмохимическим осаждением из газовой фазы с последующим отжигом, измерялись в направлении протекания тока, перпендикулярном плоскости пленок. Для этого на данные образцы наносились алюминиевые контакты: снизу на подложку – один общий, и сверху на пленку – группа контактов диаметром 600 мкм (рис. 2.7). Перед напылением контактов на пленку верхний покровный слой оксида кремния стравливался плавиковой кислотой. Были исследованы образцы, отожженные как при 900°С, так и при 1150°С.



Общий нижний контакт (AI)

Рис. 2.7. Схема расположения контактов, нанесенных на поверхность сверхрешеток SiO_x и SiN_y.

В данном случае для измерения вольтамперных характеристик образцов совместно использовались пикоамперметр «Keithley 6487» и зондовая станция на основе оптического микроскопа Olympus BX41. Данные исследования проводились в Центре коллективного пользования физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Зондовая станция состояла из оптического микроскопа, нижнего контакта в виде плоской полированной металлической пластины, а также верхнего контакта, в качестве которого использовался тонкий иглообразный зонд, положение которого регулировалось с помощью микрометрического винта. Микроскоп использовался для контроля положения зонда и определения момента касания зондом верхних контактов образцов. Схема зондовой станции и фотография установки изображены на рисунке 2.8.



Рис. 2.8. (а) Схема экспериментальной установки – зондовой станции на основе оптического микроскопа Olympus BX41; (б) фотография данной установки.

При определении проводимости пленки a-Si:Н до и после лазерного облучения на образец подавалось напряжение 5 В. Для многослойных пленок на основе оксида и

59

нитрида кремния проводилась серия измерений, при каждом измерении напряжение, прикладываемое к верхнему контакту менялось циклически от 0 до + 10 B, затем от + 10 B до – 10 B и от – 10 до 0 В. Измерения проводились на нескольких контактах для каждой многослойной структуры.

Температурные зависимости проводимости сверхрешеток на основе слоев $SiN_{0.8}/Si_3N_4$, отожженных при 1150 °C (SN 1-1150, SN 2-1150 и SN 3-1150) измерялись с использованием пикоамперметра «Keithley 6487» и азотного криостата с температурным контроллером. Диапазон температур составлял от 213 до 373 К, с шагом 20 К.

2.3.3. Оптические измерения

Спектр оптического пропускания в ближнем инфракрасном диапазоне (750 – 2000 нм) при нормальном падении для немодифицированной пленки a-Si:Н был измерен с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра «Bruker IFS-66v / S».

Для многослойных образцов на основе оксида и нитрида кремния, отожженных при 900 и 1150°С, были измерены спектры ФЛ, а также ее кинетика. Схема экспериментальной установки для проведения данных измерений представлена рисунке 2.9. Спектры измерялись при комнатной температуре при помощи спектрального комплекса на базе монохроматора/спектрографа SOLAR TII MS3504i, позволяющего регистрировать спектры в видимом диапазоне с помощью цифровой камеры с ПЗС матрицей Proscan HS 101H. В качестве источника возбуждения для образцов из первой (SiO_{0.93}/SiO₂) и второй (SiO_{0.93}/Si₃N₄) серии использовался аргоновый лазер INVARION L2K-432 (длина волны λ =488 нм), работающий в непрерывном режиме, выходная мощность – 0,3 Вт. Время накопления спектра люминесценции составляло 500 мс, ширина щели монохроматора 1 мм, производилось усреднение по пяти измерениям. Интенсивность ФЛ образцов из третьей серии (SiN_{0.8}/Si₃N₄) при использовании данного лазера (INVARION L2K-432) была слишком низкой, на уровне люминесценции использовавшихся фильтров, поэтому результат оказался искаженным. Поэтому для исследования ФЛ всех образцов дополнительно использовался непрерывный гелийкадмиевый лазер ГККЛ-30 УМ(И), генерирующий излучение с длиной волны 325 нм и выходной мощностью 30 мВт. Время накопления спектра составляло 500 мс для образцов из первой и второй серии и 1 с для образцов из третьей серии, ширина щели монохроматора – 1 мм для образцов из первой и второй серии и 2 мм – для образцов из третьей серии. Во всех случаях производилось усреднение по 5 измерениям.



Рис. 2.9. Схема экспериментальной установки для измерения спектров и кинетики люминесценции.

Кинетика ФЛ измерялась при помощи того же спектрального комплекса на базе монохроматора/спектрографа SOLAR TII MS3504i и фотоэлектронного умножителя Hamamatsu R928. В качестве источника возбуждения при этом использовался эксимерный лазер CL-5100 (λ=248 нм), работающий в импульсном режиме с частотой следования импульсов 10 Гц и длительностью импульса 20 нс. Плотность энергии в импульсе составляла 0,12 мДж/см² для образцов из первой и второй серии и 0,14 мДж/см² для образцов из третьей серии. Измерения проводились на длине волны 800 нм.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

В третьей главе описываются результаты экспериментов по модификации структуры пленок a-Si:H при воздействии различного числа фемтосекундных лазерных импульсов и фиксированной плотности энергии в импульсе. В частности, проводится анализ формирования и эволюции поверхностного периодического рельефа, нанокристаллизации пленки a-Si:H, в том числе с формированием нановключений кристаллических полиморфных модификаций кремния. Показывается влияние фемтосекундной лазерной модификации a-Si:H на возникновение анизотропии проводимости и сигнала КРС в облученной пленке.

3.1. Формирование периодических структур на поверхности аморфного гидрогенизированного кремния под действием фемтосекундных лазерных импульсов

В результате воздействия фемтосекундных лазерных импульсов на поверхности а-Si:Н происходило формирование различных микроструктур, в том числе периодических. Изображения сформированных структур, полученные методом РЭМ, представлены на рисунке 3.1. Вид структур зависел от совокупной дозы облучения, которая задавалась числом перекрывающихся при сканирующей обработке пятен от импульсов лазерного излучения *N*_{имп} (согласно формуле (2.1)) [A1].

В результате анализа полученных РЭМ-изображений было установлено, что при числе перекрывающихся импульсов N_{umn} от 20 до 100 происходит формирование поверхностных периодических структур (ППС), ориентированных перпендикулярно вектору поляризации, и имеющих период $\Lambda = 1,20\pm0,02$ мкм (рис. 3.1 *a*–*в*), что близко к длине волны использованного при обработке излучения и значительно меньше диаметра лазерного пятна. При скорости сканирования менее 30 мкм/с и, соответственно, N_{umn} более 100 вместо данных решеток формируются кластерные образования длиной 270±20 и шириной 90±10 нм, ориентированные вдоль вектора поляризации лазерного излучения (рис. 3.1 *г*). При увеличении N_{umn} до 500 на модифицированной поверхности формируются изотропные кластеры со средним размером ~ 200±30 нм (рис. 3.1 *д*).



Рис. 3.1. Изображения поверхности пленки a-Si:H, модифицированной фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии 0.14 Дж/см² и числом перекрытий лазерных импульсов 20 (а), 70 (б), 100 (в), 200 (г), 500 (д) и 1000 (е), полученные методом РЭМ. Ориентация вектора поляризации структурирующего излучения одинакова на всех изображениях [A1].

Когда значение N_{umn} достигает 1000, снова наблюдается формирование одномерных решеток с тем же, что при малом числе перекрытий, периодом, но при этом имеющих ориентацию вдоль вектора поляризации лазерного излучения (рис. 3.1 *e*). Также обнаружено, что ориентация всех типов структур определяется только направлением вектора поляризации использованного лазерного излучения и не зависит от того, в каком направлении производится сканирование пленки пучком [A1, A2, A5].

Важно отметить, что во всех случаях обработка пленок происходила при воздействии лазерными импульсами на поверхность с плотностью энергии 0,15 Дж/см², превышающей порог абляции, который согласно работам [10, 112] составляет не более 0,09 Дж/см² для пленок a-Si:H. В данном режиме обработки формирование ППС на поверхности полупроводника происходит из-за генерации электрон-дырочной плазмы в пленке вследствие интенсивного фотовозбуждения фемтосекундными лазерными импульсами. При этом концентрация неравновесных носителей заряда может стать столь высокой, что поверхность пленки переходит в металлоподобное состояние, то есть происходит изменение знака действительной части диэлектрической проницаемости облучаемого материала Reɛ2, с положительного на отрицательный, и возникает условие (1.5) для возбуждения ПЭВ [12, 13]. Интерференция падающего излучения и плазмонполяритона приводит к периодической модуляции интенсивности поглощения и, следовательно, модулированной абляции облученной поверхности. При этом распределение концентрации возбуждаемых фемтосекундными лазерными импульсами неравновесных носителей заряда, а также величины Rec2 от глубины может варьироваться в зависимости от параметров лазерного излучения и свойств облучаемой пленки. Ориентация ППС в данном случае будет зависеть от знака диэлектрической проницаемости Re₂ в приповерхностной области, который определяет либо TE, либо TM тип возбуждаемого фемтосекундным лазерным импульсом плазмон-поляритона [12, 13] и, следовательно, направление распространения последнего. В данном случае плазмонполяритоном ТМ-типа называется ПЭВ, вектор напряженности электрического поля Е которой перпендикулярен плоскости раздела двух сред, вдоль которой происходит распространение такой волны, а ПЭВ ТЕ-типа это волна, для которой вектор Е лежит в плоскости раздела двух сред, вдоль которой происходит распространение волны.

Иными словами, наблюдаемое в эксперименте изменение формы получаемых поверхностных структур при увеличении совокупной дозы облучения, связано с возникновением обратной связи [48] между сформированным поверхностным микрорельефом и электронными процессами, происходящими в пленке a-Si:H при фемтосекундной лазерной обработке [A1, A2, A5].

Отметим, что описанная в литературе [44] обратная связь между формированием ППС и возбуждением ПЭВ объясняет рост высоты периодического рельефа, формируемого при увеличении числа импульсов модифицирующего фемтосекундного излучения. Для объяснения наблюдаемого нами поворота ориентации ППС при увеличении числа модифицирующих импульсов, необходимо усовершенствовать предложенную в [44] обратную связь (рис. 1.13). Она может быть описана следующим образом. На первом этапе под действием фемтосекундных лазерных импульсов происходит образование ППС с ориентацией штрихов перпендикулярно вектору поляризации, когда величина действительной части диэлектрической проницаемости облучаемого материала становится отрицательной (Reє < -1) за счет интенсивного фотовозбуждения и генерации плазмон-поляритонов ТМ-типа. Далее, сформированный поверхностный рельеф приводит к увеличению поглощения пленки [37–39], поэтому каждый последующий импульс лазерного излучения вызывает более сильный нагрев a-Si:Н и увеличивает тепловую эмиссию электронов с поверхности пленки полупроводника [12, 13]. В результате в приповерхностной области в пленке a-Si:Н знак диэлектрической проницаемости Reɛ снова изменяется с отрицательного на положительный, при этом ниже под поверхностью остается слой с более высокой концентрацией неравновесных носителей заряда и, соответственно, отрицательным значением Reɛ. Возникновение подобной слоистой структуры приводит к изменению моды возбуждаемых плазмон-поляритонов (ТЕ вместо ТМ) и, как следствие, ориентация формируемых ППС также изменяется [12, 13, 113]. Усовершенствованная схема возникновения данной обратной связи представлена на рисунке 3.2.

Здесь также важно уточнить, что в предложенной модели обратной связи решающую роль в процессе эволюции поверхностного рельефа играет именно эмиссия неравновесных электронов с поверхности материала. Известно, что в процессе воздействия фемтосекундного лазерного импульса на поверхность как металлов [114], так и полупроводников [115] может проявляться не только термоэмиссия, но и многофотонная фотоэмиссия электронов, однако интенсивность последней, как правило [114], оказывается на 5–6 порядков меньше. С другой стороны, за счет термоэмиссии концентрация неравновесных электронов может уменьшаться на величину более 10¹⁸ см⁻³ за 100 фс [114–116] в приповерхностном слое толщиной около 0,08 мкм [115].

65



Рис. 3.2. Возникновение обратной связи между рельефом, формируемым на поверхности a-Si:H, и возбуждаемыми модами плазмон-поляритонов в процессе фемтосекундной лазерной обработки. Обратная связь, указанная красными стрелками, приводит к изменению морфологии формируемых ППС.

Следует отметить, что подобное изменение ориентации ППС при увеличении совокупной дозы облучения фемтосекундными лазерными импульсами наблюдалось также на поверхности кристаллического кремния, что было описано в обзоре литературы (п. 1.2.1) [12, 13, 117], однако период решеток, направленных вдоль вектора поляризации, был примерно в 3 раза больше длины волны используемого лазерного излучения и периода решеток, ориентированных перпендикулярно вектору поляризации.

Случай обработки поверхности пленок a-Si:Н фемтосекундными лазерными импульсами ранее анализировался в работах [2, 5], но полученные структуры имели период в 3–10 раз меньше длины волны используемого излучения и механизмы их формирования не обсуждались. Таким образом, ППС на поверхности аморфного кремния, полученные при фемтосекундной лазерной модификации и ориентированные как параллельно, так и перпендикулярно вектору поляризации используемого излучения, с периодом, приблизительно равным длине волны, в настоящем исследовании, насколько нам известно, обнаружены впервые.

Как было указано выше, существует связь между ориентацией формируемых ППС, а также концентрацией возбуждаемых в процессе лазерной модификации неравновесных

носителей заряда и, соответственно, величиной диэлектрической проницаемости на поверхности материала [12, 37, 43]. При этом согласно выражениям (1.6) – (1.8) пороговое значение концентрации неравновесных электронов, возбуждаемых в случае облучения поверхности a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 1,25 мкм, составляет $N_0 = 8,2 \cdot 10^{21}$ см⁻³. При этом частота столкновений $\gamma = 1/\langle \tau_{ee} \rangle$, где $\langle \tau_{ee} \rangle \sim 10^{-14}$ с – время межэлектронных столкновений [115].

Использованное в расчетах значение диэлектрической проницаемости было получено путем анализа интерференции, наблюдаемой в спектре оптического пропускания в инфракрасной области немодифицированной пленки a-Si:H (рис. 3.3). Как видно из рисунка, в данном случае наблюдается сильная интерференция, что позволяет определить величину показателя преломления пленки по формуле

$$2dn = m\lambda_m,\tag{3.1}$$

где d – толщина пленки, а λ_m – длина волны, соответствующая максимуму интерференции с номером m. Используя три соседних максимума интерференции при $\lambda_{m+1} = 961$, $\lambda_m = 1246$ и $\lambda_{m-1} = 1837$ нм, а также учитывая, что в ближней инфракрасной области показатель преломления a-Si:Н изменяется незначительно [118], с помощью выражения (3.1) была рассчитана величина показателя преломления для немодифицированной пленки a-Si:Н n = 3,1, что соответствует диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\infty} = 9,7$, которая и была использована при расчетах согласно (1.6) – (1.8) [A1].



Рис. 3.3. Спектр оптического пропускания немодифицированной пленки a-Si:H в ближнем инфракрасном диапазоне [A1].

Отметим, что такая высокая концентрация неравновесных носителей заряда может быть достигнута в пленке аморфного кремния при облучении мощными

фемтосекундными лазерными импульсами. В процессе такого воздействия на поверхность генерация свободных электронов может быть выражена дифференциальным уравнением следующего вида:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \frac{(1-R)I(t)}{\hbar\omega}\alpha + \frac{(1-R)^2I^2(t)}{2\hbar\omega}\beta,\tag{3.2}$$

где α , β – коэффициенты однофотонного и двухфотонного поглощения, соответственно, I(t) – интенсивность лазерного излучения. Кроме того, учитывается варьирование коэффициента отражения *R* при увеличении концентрации неравновесных носителей заряда:

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2, \tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}}, \tag{3.3}$$

где \tilde{n} – комплексный показатель преломления, а $\tilde{\varepsilon}$ – комплексная диэлектрическая проницаемость, зависящая от *N*, согласно (1.6). Численное решение уравнения (3.1) проводилось с использованием следующих значений коэффициентов однофотонного и двухфотонного поглощения для аморфного кремния: $\alpha \sim 10$ см⁻¹ [119], $\beta \sim 37$ см/ГВт [120]. Также использовалась временное распределение плотности мощности потока лазерного излучения $I(t) = I_0 texp(-st)$, где значение I_0 определялось из условия $Q_0 = \int_0^{\infty} I(t) dt$, где $Q_0 = 0.15$ Дж/см2 – плотность энергии лазерного импульса, а коэффициент $s \sim \tau/2$ определялся из длительности импульса τ [115]. При этом максимальное достигаемое значение мощности излучения составляло ~10¹² Вт/см². Полученное из уравнения (3.2) с учетом (3.3) значение $N(t = \tau) \approx 10^{22}$ см⁻³, что больше пороговой величины N₀.

Отметим, что можно сравнить вклад однофотонного и двухфотонного поглощения рассчитав величину α_2 , соответствующую размерности коэффициента однофотонного поглощения α : $\alpha_2 \approx \frac{\beta F}{\tau}$, где F – плотность энергии лазерного излучения. Для параметров лазерного излучения, использованных в наших экспериментах значение $\alpha_2 \approx 10^3$ см⁻¹, что на два порядка выше, чем α , поэтому в данном случае при обработке пленки a-Si:Н происходит в основном двухфотонное поглощение.

Теоретическое описание формирования ППС различного типа может быть проведено с использованием модели, предложенной Джоном Сайпом (John E. Sipe) и соавторами в работах [121, 122], впоследствии дополненной учётом поглощения на свободных носителях заряда в рамках модели Друде [123]. В данной модели используется так называемый фактор эффективности $\eta(\kappa_x, \kappa_y)$, который указывает, при каких периодах формируемой поверхностной решетки будет происходить наиболее эффективное поглощение поверхностью падающего лазерного излучения. Данная величина

рассчитывается как функция нормализованных компонент волновых векторов формируемой ППС: $\kappa_x, \kappa_y, |\kappa_i| = \frac{\lambda}{\Lambda}$, где Λ – период поверхностной решетки, λ – длина волны лазерного излучения.

В модели, предложенной в работе [121–123] фактор эффективности η определяется как

$$\eta(\mathbf{k}, \mathbf{k}_{\mathbf{i}}) = 2\pi |\upsilon(\mathbf{k}_{+}) + \upsilon^{*}(\mathbf{k}_{-})|, \qquad (3.4)$$

где $v(\mathbf{k}_i)$ – комплексная функция, которая в случае падения s- или p-поляризованного лазерного излучения с волновым вектором \mathbf{k}_i под углом θ к поверхности имеет вид:

$$v(\mathbf{k}_{\pm}, s - \text{поляриз.}) = \left[h_{ss}(k_{\pm})(\hat{\mathbf{k}}_{\pm} \cdot \hat{\mathbf{y}})^2 + h_{kk}(k_{\pm})(\hat{\mathbf{k}}_{\pm} \cdot \hat{\mathbf{x}})^2\right]\gamma_t |t_s(\mathbf{k}_i)|^2$$
(3.5)

или, соответственно,

$$\boldsymbol{\upsilon}(\mathbf{k}_{\pm},\mathbf{p}-\text{поляриз.}) = \left[h_{ss}(k_{\pm})\left(\mathbf{\hat{k}}_{\pm}\cdot\mathbf{\hat{x}}\right)^{2} + h_{kk}(k_{\pm})\left(\mathbf{\hat{k}}_{\pm}\cdot\mathbf{\hat{y}}\right)^{2}\right]\gamma_{t}|t_{x}(\mathbf{k}_{i})|^{2} + h_{kz}(k_{\pm})\left(\mathbf{\hat{k}}_{\pm}\cdot\mathbf{\hat{y}}\right)\gamma_{z}\varepsilon t_{x}^{*}(\mathbf{k}_{i})t_{z}(\mathbf{k}_{i}) + h_{zk}(k_{\pm})\left(\mathbf{\hat{k}}_{\pm}\cdot\mathbf{\hat{y}}\right)\gamma_{t}t_{x}(\mathbf{k}_{i})t_{z}^{*}(\mathbf{k}_{i}) + h_{zz}(k_{\pm})\gamma_{z}\varepsilon|t_{z}(\mathbf{k}_{i})|^{2},$$
(3.6)

где

$$\left(\hat{\mathbf{k}}_{\pm}\cdot\hat{\mathbf{y}}\right) = (\sin\theta\pm\kappa_y)/\kappa_{\pm},$$
(3.7)

$$\left(\hat{\mathbf{k}}_{\pm}\cdot\hat{\mathbf{x}}\right) = \kappa_x/\kappa_{\pm}\,,\tag{3.8}$$

при этом $\kappa_{\pm} = \sqrt{\kappa_x^2 + (\sin\theta \pm \kappa_y)^2}$, и введены безразмерные волновые вектора $|\kappa_i| = \frac{\lambda}{\Lambda}$. При использовании данных безразмерных волновых векторов κ_i и с учетом комплексной диэлектрической проницаемости $\tilde{\epsilon}$ материала, достигаемой в процессе лазерного облучения, функции h_{ss} , h_{kk} , h_{kz} , h_{zk} и h_{zz} , использованные в формулах (3.5) и (3.6) могут быть выражены следующим образом:

$$h_{ss}(k_{\pm}) = \frac{2i}{\sqrt{1-\kappa_{\pm}^{2}} + \sqrt{\varepsilon-\kappa_{\pm}^{2}}}$$

$$h_{kk}(k_{\pm}) = \frac{2i\sqrt{(\varepsilon-\kappa_{\pm}^{2})(1-\kappa_{\pm}^{2})}}{\varepsilon\sqrt{1-\kappa_{\pm}^{2}} + \sqrt{\varepsilon-\kappa_{\pm}^{2}}}$$

$$h_{kz}(k_{\pm}) = \frac{2i\kappa_{\pm}\sqrt{\varepsilon-\kappa_{\pm}^{2}}}{\varepsilon\sqrt{1-\kappa_{\pm}^{2}} + \sqrt{\varepsilon-\kappa_{\pm}^{2}}}$$

$$h_{zk}(k_{\pm}) = \frac{2i\kappa_{\pm}\sqrt{1-\kappa_{\pm}^{2}}}{\varepsilon\sqrt{1-\kappa_{\pm}^{2}} + \sqrt{\varepsilon-\kappa_{\pm}^{2}}}$$

$$h_{zz}(k_{\pm}) = \frac{2i\kappa_{\pm}^{2}}{\varepsilon\sqrt{1-\kappa_{\pm}^{2}} + \sqrt{\varepsilon-\kappa_{\pm}^{2}}}.$$
(3.9)

Кроме того, комплексные функции t_s , t_x и t_z , используемые в формулах (3.5) и (3.6) выражаются как:

$$t_{s}(\mathbf{k_{i}}) = \frac{2|\cos\theta|}{|\cos\theta| + \sqrt{\tilde{\epsilon} - (\sin\theta)^{2}}}$$

$$t_{x}(\mathbf{k_{i}}) = \frac{2\sqrt{\tilde{\epsilon} - (\sin\theta)^{2}}}{\tilde{\epsilon}|\cos\theta| + \sqrt{\tilde{\epsilon} - (\sin\theta)^{2}}}$$

$$t_{z}(\mathbf{k_{i}}) = \frac{2\sin\theta}{\tilde{\epsilon}|\cos\theta| + \sqrt{\tilde{\epsilon} - (\sin\theta)^{2}}}.$$
(3.10)

В используемой теории также учитывается шероховатость поверхности, с помощью функций:

$$\gamma_t = \frac{\tilde{\epsilon} - 1}{4\pi \{1 + (1 - f)(\tilde{\epsilon} - 1)[F(s) - R \times G(s)]/2\}},$$
(3.11)

$$\gamma_z = \frac{\tilde{\varepsilon} - 1}{4\pi \{\tilde{\varepsilon} - (1 - f)(\tilde{\varepsilon} - 1)[F(s) + R \times G(s)]\}},\tag{3.12}$$

где используются два численных параметра: фактор формы *s* и фактор заполнения *f*; $R = (\tilde{\varepsilon} - 1)/(\tilde{\varepsilon} + 1)$, а F(s) и G(s) – скалярные функции:

$$F(s) = \sqrt{s^2 + 1} - s , \qquad (3.13)$$

$$G(s) = (\sqrt{s^2 + 4} + s)/2 - \sqrt{s^2 + 1}.$$
(3.14)

Влияние на $\tilde{\varepsilon}$ концентрации неравновесных носителей заряда *N*, генерируемой лазерным излучением [123], учитывалось согласно модели Друде:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \qquad (3.15)$$

где γ – частота столкновений, ε_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, а

$$\omega_p^2 = 4\pi N e_0^2 / m^* \tag{3.16}$$

 плазменная частота, которая зависит от концентрации свободных носителей заряда N и их эффективной массы m*, e₀ – заряд электрона.

Данная система уравнений (3.4 – 3.16) была применена для численного расчета $\eta(\kappa_x, \kappa_y)$. При этом использовалось выражение для s-поляризованного излучения с длиной волны 1,25 мкм (вектор поляризации параллелен оси х) в случае нормального падения ($\theta = 0$). Результаты моделирования фактора эффективности $\eta(\kappa_x, \kappa_y)$ в зависимости от концентрации неравновесных электронов N представлены на рисунке 3.4.



Рис. 3.4. Двумерное распределение фактора эффективности η как функции нормированных волновых векторов (κ_x , κ_y) для ППС, сформированных на поверхности а-Si:H при фемтосекундной лазерной обработке, рассчитанное для неравновесных концентраций электронов $N_1 = 1,7 \cdot 10^{22}$ см⁻³ (a), $N_2 = 6,5 \cdot 10^{21}$ см⁻³ (б).

Для определения распределения величины $\eta(\kappa_x, \kappa_y)$ при формировании структур, ориентированных перпендикулярно вектору поляризации лазерных импульсов, оценка концентрации неравновесных электронов была получена с использованием модели Друде [43], а также дисперсионного соотношения для периода ППС, формируемых при нормальном падении плоскополяризованного лазерного излучения с волновым вектором k_0 из среды с диэлектрической проницаемостью ε_1 на поверхность материала с диэлектрической проницаемостью ε_2 , и ориентированных ортогонально вектору поляризации лазерного излучения [12, 13, 43]:

$$k_{s} = k_{0}\eta(\omega,\varepsilon_{1},\varepsilon_{2}) = k_{0}\sqrt{\frac{Re\varepsilon_{2}+Re\varepsilon_{1}}{Re\varepsilon_{2}Re\varepsilon_{1}}}.$$
(3.17)

Учитывая, что облучение a-Si:Н происходило на воздухе, где $\text{Re}\varepsilon_1 \approx 1$, то согласно (3.17) период Λ формируемой поверхностной решетки будет определяться следующим образом:

$$\Lambda = \lambda \sqrt{\frac{Re\varepsilon_2(\omega) + 1}{Re\varepsilon_2(\omega)}},\tag{3.18}$$

где λ – длина волны падающего лазерного излучения. Согласно (3.15), (3.16) и (3.18), для структур, представленных на рисунке 3.1, а–в, значение $\text{Re}\epsilon_2 = -12,7\pm4$ при этом соответствующая величина концентрации неравновесных электронов $N_1 = (1,7\pm0,4)\cdot10^{22}$

71

см⁻³. При использовании в модели данного значения N_1 , фактор эффективности $\eta(\kappa_x, \kappa_y)$ имеет локальные максимумы в точках $|\kappa_x| = \frac{\lambda}{\Lambda} = 1.05$, $|\kappa_y| = 0$, как видно на рисунке 3.4, *a*. Данный результат согласуется с ориентацией и периодом экспериментально полученных ППС, изображения которых представлены на рисунках 3.1 (а), (б) и (в).

Для теоретического моделирования процесса формирования ППС с периодом 1,2 мкм, штрихи которых ориентированы вдоль вектора поляризации, величина концентрации неравновесных электронов была получена из модели Джона Сайпа, при условии, когда фактор эффективности $\eta(\kappa_x,\kappa_y)$ достигает локального максимума в точках при $|\kappa_x| =$ 0, $|\kappa_{v}| = 1.05$, как видно на рисунке 3.4, б. Данное условие соответствует формированию ППС, представленных на рисунке 3.1 (е). Полученная величина концентрации неравновесных носителей заряда $N_2 = 6.5 \cdot 10^{21}$ см⁻³, что меньше, чем величина пороговой концентрации N₀. При этом соответствующее значение диэлектрической проницаемости на поверхности материала $\text{Re}_2 = 1,18$. Отметим, что в данном случае величина $\text{Re}_2 > 1$, что согласуется с предложенной выше моделью поворота ориентации ППС относительно вектора поляризации падающего излучения, когда за счет многократного воздействия фемтосекундных лазерных импульсов происходит более интенсивный нагрев поверхности, и возникают условия для возбуждения волноводной ТЕ-моды плазмонполяритонов.

Таким образом, как видно из результатов теоретического моделирования, поворот ориентации периодических структур происходит при переходе величины действительной части диэлектрической проницаемости на поверхности a-Si:H от значения $\text{Re}\epsilon_2 < -1$ до значения $\text{Re}\epsilon_2 > 1$, при этом пороговое значение концентрации неравновесных носителей N_0 , необходимое для изменения ориентации поверхностной решетки и соответствующее условию $\text{Re}\epsilon_2 = -1$, составляет $8,2 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Уменьшение концентрации неравновесных носителей носителей заряда при увеличении числа фемтосскундных лазерных импульсов, воздействующих на пленку a-Si:H, как было описано выше, объясняется ростом интенсивности эмиссии электронов с облучаемой поверхности, связанным с более интенсивным нагревом материала при облучении бо́льшим числом лазерных импульсов [37–39]. Отметим, что вблизи порогового значения концентрации неравновесных электронов N_0 при значениях $\text{Re}\epsilon_2$, близких к –1, могут возбуждаться моды плазмонполяритонов с величиной $|\kappa_i| \gg 1$ [123], что может приводить к формированию структур с периодом $\Lambda \ll \lambda$, аналогичных представленным на рисунке 3.1, г. Пример распределения фактора эффективности для подобного случая, когда $\Lambda \sim \lambda/10$, представлен на рисунке 3.5.


Рис. 3.5. Двумерное распределение фактора эффективности η как функции нормированных волновых векторов (κ_x, κ_y), демонстрирующее возможность формирования ППС с Λ ~ λ/10.

Расчетные значения диэлектрической проницаемости и концентрации неравновесных носителей заряда, требуемых для формирования ППС с определенной ориентацией под действием различного числа фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 1,25 мкм, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Диэлектрическая проницаемость и концентрация неравновесных носителей заряда, достигаемые в процессе обработки пленки a-Si:H при формировании различных ППС.

Число лазерных импульсов	Характерный период ППС Л, мкм	Ориентация штрихов ППС	Диэлектрическая проницаемость <i>ε</i> ₂	Концентрация неравновесных электронов <i>N</i> , см ⁻³
25 - 100	1,20±0,02	⊥ Елазер	-12,7+2.4i	$1.7 \ 10^{22}$
200 - 500	0,10±0,01	Елазер	-1,006+0,004i	$\sim 8,2.10^{21}$
1000	1,20±0,02	Елазер	1,1+0.2i	$6.5 \cdot 10^{21}$

3.2. Нанокристаллизация пленок аморфного гидрогенизированного кремния, полиморфные модификации кремния и анизотропия комбинационного рассеяния света

Исследования спектров КРС облученных пленок a-Si:Н показали, что во всех случаях происходила нанокристаллизация пленок: во всех спектрах наблюдается не только широкая полоса, характерная для аморфного кремния, с максимумом при $\omega_A = 480 \text{ см}^{-1}$, но и узкая линия, соответствующая кристаллическому (нанокристаллическому) кремнию, вблизи $\omega_C = 520 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.6). Кроме того, в спектрах образцов 4, 5 и 6 наблюдался сдвиг положения линии, соответствующей кристаллическому кремнию, в область меньших частот, вплоть до величины ~ 517 см⁻¹.

Для оценки объемной доли кристаллической фазы f_C , были вычислены интегральные интенсивности I_A и I_C TO фононных мод, соответствующих линиям вблизи частот ω_A и ω_C , а также интегральная интенсивность так называемой «промежуточной» линии I_I , соответствующей частоте ω_I около 510 см⁻¹ (рис. 3.6). Интерпретация последней связана с наличием кремниевых кластеров размерами менее 10 *нм* [19] или с возникновением промежуточной фазы на границе раздела аморфного и кристаллического вещества [20].

Значение f_C определяется с помощью выражения (1.3) [17], где $\sigma_0 = 0.1 + \exp(-d_{nc-1})$ _{Si}/25) – эмпирическое соотношение для отношения интегральных сечений комбинационного рассеяния света в кристаллической и аморфной фазах кремния [18], а *d_{nc-Si}* – средний диаметр нанокристаллов кремния в нанометрах. Наблюдаемый в спектрах образцов 4, 5 и 6 сдвиг линии КРС, соответствующей кристаллическому кремнию, позволил оценить величину d_{nc-Si} в данных образцах, с помощью выражения (1.4) [22, 23], где $a_0 = 0.543$ нм – постоянная решетки кристаллического кремния, $\omega(d_{nc-Si})$ – частота ТО фононной моды в нанокристалле кремния размером d_{nc-Si} , A = 47.41 см⁻¹ и $\gamma = 1.44$ – параметры размерного квантования для фононов в кремниевых нанокристаллах сферической формы [22]. Рассчитанные по формуле (1.4) значения d_{nc-Si} для образцов 4, 5 и 6 представлены в таблице 3.2. В случае образцов 1, 2 и 3, когда сдвиг соответствующей линии КРС не был зарегистрирован, размер нанокристаллов кремния брался равным 10 нм согласно данным РЭМ.



Рис. 3.6. Типичные спектры КРС пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами: образец 3 (а) и образец 5 (б).

Отметим, что в спектрах КРС ширина линии кристаллического кремния $\omega_C = 520 \text{ см}^{-1}$ составляет ~ 8 см⁻¹ для образцов 1, 2 и 3, а в случае образцов 4, 5 и 6 ширина данной линии оказывается равной ~ 5 см⁻¹. Это позволяет оценить размер кремниевых нанокристаллов по уширению линии КРС $\omega_C = 520 \text{ см}^{-1}$ за счет пространственного ограничения оптических фононов в нанокристаллах [124]. Полученные значения согласуются с данными, представленными в таблице 3.2 [А2].

Таблица 3.2. Размер кремниевых нанокристаллов, формирующихся в пленке a-Si:H в результате фемтосекундной лазерной модификации, и объемная доля нанокристаллической фазы кремния.

Образец	Размер нанокристаллов, нм	Объемная доля нанокристаллической фазы, %	
1		31±10	
2	10±5	67±3	
3		45±2	
4	4,0±1,5	17±1	
5	3,0±0,9	14±2	
6	3,0±0,9	18±6	

Значения объемной доли нанокристаллической фазы кремния (без учета полиморфных модификаций), рассчитанные по формуле (1.3), также представлены в таблице 3.2. Как видно из данной таблицы, для образцов 4, 5 и 6, то есть при значениях N_{umn} , начиная с 200 и более, происходит существенное уменьшение размера кремниевых нанокристаллов, а также объемной доли нанокристаллической фазы в пленке. Это можно объяснить повторной аморфизацией сформированных кремниевых нанокристаллов при длительной обработке пленки фемтосекундным лазерным излучением. Аналогичный процесс наблюдался в работе [125], когда при фемтосекундной модификации поверхности монокристаллического кремния происходила его аморфизация.

Кроме линий аморфного и кристаллического кремния, в спектре КРС образца 6, модифицированного при числе перекрытий импульсов $N_{umn} = 1000$, наблюдается группа линий с положениями 160, 353, 386, 390 и 440 см⁻¹. (рис. 3.7 *a*), которые соответствуют полиморфным модификациям кремния Si-XII (ромбоэдрическая) и Si-III (кубическая объёмно-центрированная). Полиморфная модификация Si-XII характеризуются линиями КРС 166, 182, 352, 396, 440 и 491 см⁻¹, а Si-III – линиями 166 и 385 см⁻¹ соответственно [126]. Образование данных полиморфных модификаций кремния происходит, как правило, при высоком давлении [126]. Ранее [127–132] было показано, что необходимые условия могут быть достигнуты в процессе облучения кристаллического кремния фемтосекундными лазерными импульсами. Высокое давление может возникать во время обработки из-за реактивной отдачи аблированного материала при воздействии мощных фемтосекундных лазерных импульсов [127–137], а также после окончания действия

лазерного излучения счет механических напряжений, возникающих при повторном затвердевании расплава [132].



Puc. 3.7 KPC $N_{umn} = 1000$, Спектр образца модифицированного при демонстрирующий наличие полиморфных модификаций кремния Si-III и Si-XII (a). Поляризационная зависимость интенсивности линий KPC, соответствующих монокристаллическому кремнию и полиморфной модификации Si-III, сплошные линии – аппроксимация. Угол φ соответствует повороту вектора поляризации возбуждающего излучения относительно ориентации ППС (б) [А2].

При исследовании поляризационной зависимости спектров КРС образца 6 обнаружено также, что интенсивность линий, соответствующих полиморфным модификациям кремния, зависит от поляризации используемого в измерениях КРС возбуждения. Наибольшая интенсивность линии КРС 353 см⁻¹ наблюдается, если

направление вектора поляризации возбуждающего излучения и ориентация ППС, сформированных на поверхности образца 6, совпадают. Важно отметить, что в данном случае ориентация ППС также совпадает с направлением вектора поляризации фемтосекундных лазерных импульсов, использованных при обработке [A1, A2]. При ориентации вектора поляризации возбуждающего излучения в перпендикулярном направлении интенсивность данной линии спадает в ~ 5 раз (рис. 3.7 δ). При этом также видно, что интенсивность линии КРС линии $\omega_C = 518 \text{ см}^{-1}$, соответствующей кристаллическому кремнию точечной группы симметрии *m*3*m*, практически не зависит от угла поворота поляризации возбуждающего излучения.

Измерение интенсивности линии КРС вблизи частоты 353 см⁻¹ для образца 6 при различных ориентациях вектора поляризации возбуждающего и анализируемого излучения (рис.3.8 *a*, *б*) позволило определить соотношения между компонентами тензора КРС данной линии [A2]. При данных измерениях ориентация векторов поляризации возбуждения и анализируемого сигнала была либо параллельна ППС, либо перпендикулярна данным структурам.

Согласно [133], интенсивность рассеянного излучения *I*_s пропорциональна:

$$I_s \sim |\boldsymbol{e_i} \cdot \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{e_s}|^2, \tag{3.19}$$

где e_i – поляризация падающего света, e_s – поляризация рассеянного света, R – тензор КРС. Соотношение квадратов компонент тензора КРС, соответствующих ориентации векторов поляризации излучения вдоль осей в плоскости образца (x, y) было получено с использованием выражения (3.19) и экспериментально измеренных интенсивностей линии КРС 353 см⁻¹. В случае если $R_{xx}^2 = d$, значения квадратов компонент тензора КРС будут равны [A2]:

$$R_{xx}^2 \approx d, \ R_{yy}^2 \approx 0, \ R_{xy}^2 \approx R_{yx}^2 \approx d/3.$$
 (3.20)

При этом учитывалось, что, в силу геометрии эксперимента, при каждом из четырех измерений спектра КРС (рис. 3.8) ненулевой оставалась только одна компонента каждого из векторов e_i и e_s . Соотношения (3.20) были использованы для аппроксимации поляризационной зависимости линии КРС вблизи частоты 353 см⁻¹. Результат аппроксимации представлен на рисунке 3.7, б. Стоит отметить, что полученные соотношения между квадратами компонент тензора КРС для линии, соответствующей полиморфной модификации Si-XII с ромбоэдрической кристаллической решеткой, согласуются с теоретическими представлениями [134].



Рис. 3.8. Спектры КРС образца 6, измеренные при различной ориентации вектора поляризации возбуждающего и анализируемого излучения относительно поляризации модифицирующего фемтосекундного лазерного излучения. Цифрами обозначены спектры КРС, в случае, когда: 1 – все вектора поляризации параллельны; 2 – поляризации возбуждающего излучения и фемтосекундных лазерных импульсов параллельны, а анализируемого – ортогональна (а); 3 – поляризации анализируемого излучения и фемтосекундных импульсов параллельны, а возбуждеющего – ортогональна; 4 – векторы поляризации возбуждающего и анализируемого излучения перпендикулярны поляризации фемтосекундных импульсов (б).

Зависимость интенсивности КРС линии от направления поляризации возбуждающего излучения в проведенных нами экспериментах наблюдалась только для линий, соответствующих полиморфным модификациям кремния, но не для линии КРС монокристаллического кремния вблизи 520 см⁻¹. Это может быть связано с тем, что оси кристаллических решеток в нанокристаллах полиморфных модификаций кремния, ориентированы преимущественно В одном направлении относительно вектора поляризации используемого при обработке лазерного излучения с линейной поляризацией [132, 135]. Подобная ориентация нанокристаллов, вероятнее всего, происходит в процессе их формирования из-за наличия температурных градиентов и модулированного нагрева пленки [135], происходящего при фемтосекундной лазерной обработке в результате интерференции падающего излучения и поверхностных плазмон-поляритонов.

3.3. Взаимосвязь структурной анизотропии и электрофизических свойств модифицированных пленок аморфного гидрогенизированного кремния

Исследования электрофизических свойств пленок a-Si:Н показали, что после обработки фемтосекундным лазерным излучением величина удельной проводимости a-Si:Н выросла на 3 порядка (таблица 3.3), с ~ 10⁻⁹ до ~ 10⁻⁶ (Ом·см)⁻¹, что объясняется нанокристаллизацией пленки: под действием сверхкоротких импульсов высокой мощности происходит образование кремниевых нанокристаллов с относительной высокой проводимостью [6]. Кроме того, обнаружена анизотропия проводимости облученной поверхности: вдоль направления сканирования пленки лазерным лучом значение удельной проводимости почти в 3 раза превышает величину удельной проводимости для перпендикулярного сканированию направления (таблица 3.3) [А1].

Таблица 3.3. Удельная проводимость пленки аморфного кремния до и после облучения фемтосекундными лазерными импульсами.

Образец	Удельная проводимость σ, (Ом·см) ⁻¹	
Облученная область, контакты параллельны полосам сканирования и ППС	$(1,58\pm0,08)\cdot10^{-6}$	
Облученная область, контакты перпендикулярны полосам сканирования и ППС	(4,48±0,03)·10 ⁻⁶	
Аморфный кремний	$(6,73\pm0,15)\cdot10^{-9}$	

Наблюдаемые особенности могут быть объяснены как неравномерной кристаллизацией a-Si:Н в полосе сканирования за счет неоднородного распределения энергии в поперечном сечении пучка лазерного излучения, так и анизотропией формы [136] сформированных ППС, представляющих собой поверхностные решётки микронного масштаба (рис. 3.9).



Рис. 3.9. Влияние анизотропии рельефа на деполяризацию электрического поля в пленке a-Si:H, модифицированной фемтосекундным лазерным излучением.

Неравномерная кристаллизация полосы сканирования от центра к краю обеспечивает высокую проводимость вдоль полосы сканирования за счет наличия в данном направлении явно выраженных нанокристаллических каналов. В то время как в ортогональном направлении наблюдается чередование областей с высокой и низкой степенью кристалличности [A1].

Подобная анизотропия проводимости пленок a-Si:Н вследствие их неравномерной кристаллизации наблюдалась также в работе [5]. При этом на поверхности наблюдалось и формирование одномерных ППС в виде вытянутых кластеров нанометрового масштаба (см. рис. 1.14). Данные кластеры разделены зазорами, формируемыми в результатае абляции пленки в процессе лазерной модификации. Согласно [5], анизотропия проводимости в такой модифицированной пленке a-Si:Н также может быть связана с наличием данных зазоров, так как в местах их формирования толщина пленки уменьшается, и сопротивление данного участка пленки увеличивается. Поэтому рост сопротивления пленки в случае, когда ориентация штрихов ППС ортогональна направлению протекания электрического тока, может быть связан с большим вкладом зазоров между кластерами в измеренную проводимость, поскольку в направлении, ортогональном ориентации ППС, такие зазоры встречаются чаще, чем вдоль штрихов ППС. Однако следует отметить, что толщина модифицируемой пленки в [5] составляла 300 нм, а неоднородность толщины пленки вследствие неравномерной абляции будет сильнее проявляться для более тонких пленок, когда относительная вариация толщины пленки при формировании периодического поверхностного рельефа будет больше. В нашем случае, для более толстой пленки a-Si:Н (600 нм) данный эффект будет проявляться меньше. Отметим также, что в [5] не учитывалось деполяризующее влияние периодического микрорельефа.

Анизотропия проводимости ППС с периодом порядка длины волны модифицирующего лазерного излучения может быть описана в электростатическом приближении с помощью метода эффективной среды в приближении обобщенной модели Бруггемана [137, 138], которая позволяет также рассчитать среднюю объемную долю fc нанокристаллической фазы в пленке. Возможность применения электростатического приближения обусловлена тем, что измерения проводимости проводились при постоянном напряжении, использование обобщенной модели Бруггемана связано с тем, что кристаллическая и аморфная фазы в исследуемой структуре имеют сравнимые объемные доли. Значение объемной доли кристаллической фазы в случае измерения проводимости в плоскости модифицированной пленки, как в перпендикулярном, так и в параллельном ППС направлении, определяется из выражения [137, 138]:

$$f_{\rm c} \frac{\sigma_{\perp,\parallel} - \sigma_{\rm c}}{\sigma_{\perp,\parallel} + g_{\perp,\parallel}(\sigma_{\rm c} - \sigma_{\perp,\parallel})} + (1 - f_{\rm c}) \frac{\sigma_{\perp,\parallel} - \sigma_{\rm a}}{\sigma_{\perp,\parallel} + g_{\perp,\parallel}(\sigma_{\rm a} - \sigma_{\perp,\parallel})} = 0, \tag{3.21}$$

где $\sigma_{\perp,\parallel}$ – значение эффективной проводимости в направлении, перпендикулярном (\perp) или параллельном (\parallel) ППС, σ_c и σ_a – проводимости, соответственно, кристаллической и аморфной фазы; $g_{\perp,\parallel}$ – фактор деполяризации поверхностного рельефа. В нашем случае ППС можно рассматривать в виде цилиндрических массивов кремниевых нанокристаллов [7], разделенных аморфной фазой (рис. 3.10), так как толщина пленки в 600 нм сравнима с их периодом [A5]. Поэтому в случае, когда внешнее электрическое поле приложено перпендикулярно ППС, $g_{\perp} = \frac{1}{2}$, а в случае параллельной геометрии $g_{\parallel} = 0$. При расчетах предполагалось, что проводимость аморфной фазы σ_a равна значению проводимости а-Si:H, представленной в таблице 3.3. Значения f_c и σ_c рассчитывались по формуле (3.21), позволяющей составить систему уравнений для параллельной и перпендикулярной



Рис. 3.10. Приближение массива цилиндров для формы ППС [А5].

Таким образом были рассчитаны значения неизвестных параметров: $f_c = 0.60\pm0.02$, что согласуется с данными спектроскопии КРС для центра полосы сканирования [A1, A5]. Значение удельной проводимости для нанокристаллической фазы оказалось равным $\sigma_c = (7.4\pm0.1)\cdot10^{-6}$ (Ом·см)⁻¹, что близко к величине проводимости нелегированного поликристаллического кремния [139].

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ФОРМИРОВАНИЕ, СВОЙСТВА РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ В СВЕРХРЕШЕТКАХ ОКСИДА И НИТРИДА КРЕМНИЯ

В данной главе описываются результаты экспериментов, выполненных с другим типом образцов: сверхрешетками на основе тонких слоев оксида и нитрида кремния. Учитывая исходно сложную структуру образцов, применение лазерного излучения для их модификации представлялось нецелесообразным, вследствие чего использовался однородный нагрев, приводящий к существенной перестройке слоев сверхрешеток и формированию нанокристаллов кремния. Как и в случае пленок a-Si:H, сформированные кремниевые нанокристаллы определяют свойства модифицированных образцов, в том числе, эффект резистивного переключения и эффект накопления заряда. Отдельно проводится анализ фотолюминесцентных свойств исследуемых образцов, полученных при различных температурах отжига, и влияние данного параметра на формирование аморфных или кристаллических кремниевых кластеров.

4.1. Эффект резистивного переключения в сверхрешетках нитрида кремния с кремниевыми нанокристаллами

Образцы первой серии, описанной в разделе 2.2, состоят из слоев оксида кремния, являющегося качественным диэлектриком, и величина силы тока, протекающего через данные образцы, сравнима с погрешностью прибора (1 пА). Поэтому была изготовлена вторая серия образцов из чередующихся барьерных слоев нитрида кремния и слоев оксида кремния с кремниевыми нанокристаллами.

Образцы из второй серии (SiO_{0.93}/Si₃N₄) обладают нелинейными вольтамперными характеристиками (рис. 4.1 a, б), что может быть объяснено существованием потенциальных барьеров в структуре образца [A4, A6], в том числе на границе между подложкой и пленкой, а также между пленкой и верхним контактом (барьер Шоттки).

Образцы из третьей серии также обладают нелинейными вольтамперными характеристиками. При исследовании образцов SN1-900, SN2-900 и SN3-900 эффекты переключения не обнаружены: образцы имеют стабильные нелинейные вольтамперные характеристики (BAX) без гистерезиса (рис. 4.1 в). С другой стороны, образцы третьей серии SN1-1150 – SN3-1150 изначально демонстрировали нестабильные BAX, что характерно для эффекта резистивного переключения [63, 64, 89], (рис. 4.2).



Рис. 4.1. Вольтамперные характеристики сверхрешеток с чередующимися слоями SiO_2 и $SiN_{0,8}$, отожженных при 900 (a) и 1150 °C (б), а также сверхрешеток на основе нитрида кремния, отожженных при 900 °C (в).



Рис. 4.2. Вольтамперные характеристики образцов SN1-1150 (а); SN2-1150 (б); SN3-1150 (в).

Кроме того, вид вольтамперных зависимостей для образцов третьей серии SN1-1150 – SN3-1150 сильно изменялся в зависимости от количества проведенных измерений [A6]. Это, по-видимому, связано с процессами гальванопластики, происходящими в этих образцах [63]. При этом в образцах SN1-1150 и SN3-1150 после нескольких циклов измерений вольтамперные характеристики стабилизировались, и эффект переключения больше не наблюдался. С другой стороны, образец SN2-1150 демонстрировал более стабильный эффект переключения: при увеличении прикладываемого напряжения до ~ +6 В проводимость образца скачкообразно увеличивалась почти на два порядка. При плавном уменьшении напряжения происходило плавное снижение проводимости. При отрицательном напряжении от 5 до 6 В происходило обратное переключение в состояние с низкой проводимостью (рис. 4.3 а).



Рис. 4.3. ВАХ полного цикла переключения, наблюдаемого в сверхрешетке SN2-1150 на основе Si₃N₄, отожженной при 1150 °C (а). Вольтамперные характеристики образца SN2-1150 для четырех циклов измерений, демонстрирующие повторяемость результатов (б) [A6].

Образец выдерживал не менее 10 циклов измерений без существенного изменения параметров переключения (рис. 4.3 б). Однако наблюдаемый эффект обладал следующей особенностью: если образец SN2-1150, переключенный в состояние с высокой проводимостью, находился без приложенного потенциала более 1 с, происходило его переключение в состояние с низкой проводимостью.

Отметим, что в сверхрешетках, отожженных при 900 °С не наблюдалось эффекта переключения проводимости или нестабильного поведения ВАХ при проведении измерений. При этом, поскольку образцы обладают нелинейными вольтамперными характеристиками, значение их проводимости изменяется в зависимости от приложенного напряжения. Сравнение удельной проводимости сверхрешеток, отожженных при 900 и 1150 °С представлено на рисунке 4.4.



Рис. 4.4. Удельная проводимость сверхрешеток SN2-900 и SN2-1150, отожженных при температуре 900 и 1150 °C, соответственно.

Для определения стабильности параметров переключения для образца SN2-1150 была проведена серия измерений ВАХ. По результатам серии измерений получено, что значение напряжения переключения для данного опытного образца резистивного переключателя составляет 5,6±0,3 В. Проводимость в состоянии «оп» составляет $(1,3\pm0,2)\cdot10^{-8}$ (Ом·см)⁻¹, а в состоянии «off» $(4,5\pm1,2)\cdot10^{-10}$ (Ом·см)⁻¹. При этом сила тока в

состоянии с высокой проводимостью равна $2,23\pm0,18$ мкА, а в состоянии с низкой проводимостью 80 ± 16 пА. Таким образом, отношение тока, а также величин проводимости в состояниях «on» и «off» составляет более одного порядка (27 ± 7). Это позволяет точно определять состояние резистивного переключателя при использовании его в качестве бинарной ячейки памяти или переключателя.

Эффект гистерезиса, наблюдаемый в образце SN2-1150, аналогичен эффекту резистивного переключения, наблюдаемому в пленках SiO₂, содержащих нанокристаллы кремния [82], или в пленках Si₃N₄ толщиной от 4 до 13 нм [89]. Однако особенностью гистерезиса, наблюдаемого в образце SN2-1150, по сравнению с вышеуказанными работами, является тот факт, что образец сохранял высокопроводящее состояние, только пока к нему было приложено напряжение. При выключении приложенного напряжения происходило переключение образца в состояние с низкой проводимостью.

Данный эффект гистерезиса можно объяснить, если учесть формирование кристаллических наночастиц кремния в образцах SN1-1150 – SN3-1150, во время отжига при 1150 °C [29, 70]. В этом случае изготовленные структуры, представляющие собой слои нанокристаллов кремния нанометрового размера, расположенные друг над другом в диэлектрической матрице, можно рассматривать как массив квантовых точек с дискретным электронным спектром, разделенных потенциальными барьерами [92].

B состоянии с низкой проводимостью («off») электроны захватываются кремниевыми нанокристаллами, которые действуют как квантовые точки, и проводимость обусловлена туннелированием электронов между нанокристаллами. Следует также отметить, что в окружающей нанокристаллы матрице могут существовать избыточные атомы кремния, не собравшиеся в нанокристаллические включения, и обладающие дополнительными энергетическими состояниями [140]. При этом нельзя исключать возможность того, что электрон попадает из одного нанокристалла в другой не за счет туннелирования однократным прыжком, а путем последовательных прыжков по таким состояниям в матрице из аморфного оксида или нитрида кремния [90, 91]. Резкий рост проводимости при увеличении напряжения, скорее всего, происходит из-за образования проводящих кремниевых каналов в матрице между нанокристаллами [82, 89] (рис. 4.5). При некотором напряжении (5,6±0,3 В) формируется проводящий путь из кремниевых каналов в промежутках между кремниевыми нанокристаллами из-за миграции ионов азота и генерации азотных вакансий [89], под действием электрического поля высокой напряженности в зазорах между нанокристаллами [86–88], а также индуцированного электрическим током нагрева [82]. Плотность локального тока в областях между близко расположенными нанокристаллами выше, чем в окружающей матрице, и локальный

88

нагрев, индуцированный током, достаточен для таких структурных изменений. Отметим, что присутствующие в нитридной матрице дефекты в виде атомов кремния, координированных одним, двумя или тремя атомами азота [84], существенно упрощают формирование подобных проводящих каналов, поскольку связи Si–N в данных дефектах могут быть разорваны под действием сильного электрического поля [84]. Далее, происходит рекомбинация оборванных связей кремния с формированием проводящего кремниевого канала между нанокристаллами [84]. Когда проводящий путь сформирован, образец переключается в состояние с высокой проводимостью ("on") [A4].



Рис. 4.5. Проводимость в состоянии "off" реализуется за счет туннелирования электронов между нанокристаллами кремния. При переключении происходит образование второго канала проводимости за счет кремниевых каналов между нанокристаллами кремния в сверхрешетке на основе SiN_{xy}, отожженной при 1150 °C.

Наблюдаемый при резистивном переключении гистерезис (рис. 4.3), возникает из-за того, что после формирования проводящий путь из кремниевых каналов существует до тех пор, пока протекает электрический ток, и разрушается после выключения напряжения [A4].

Отметим, что при проведении первых циклов измерений наблюдалась нестабильность вольтамперной характеристики образца SN2-1150. В процессе первых шести циклов переключений параметры гистерезисной петли менялись существенно (рис. 4.6), что связано с процессом первичного формирования проводящих каланов из кремниевых нанокристаллов. Однако при дальнейших измерениях происходила стабилизация формы BAX.



Рис. 4.6. ВАХ образца SN2-1150. Нестабильность вольтамперной характеристики связана с процессами первичного формирования кремниевых каналов.

Рассматриваемая структура в виде сверхрешетки из чередующихся барьерных слоев и слоев с нанокристаллами кремния может быть представлена в виде последовательно соединенных плоских конденсаторов, поскольку проводимость слоев, содержащих кремниевые нанокристаллы, значительно выше, чем барьерных слоев ИЗ стехиометрического нитрида кремния. Соответствующая оценка напряженности электрического поля Е, возникающего в зазорах между нанокристаллами, может быть проведена следующим образом:

$$E = U/Nd \tag{4.1}$$

где U – прикладываемое напряжение, N – число барьерных слоев, d – ширина зазора между нанокристаллами, соответствующая толщине барьерного слоя. Значение напряженности электрического поля, рассчитанное по формуле (4.1) для образца SN2-1150 при напряжении переключения $U = 5,6\pm0,3$ В, составляет $E = (1,9\pm0,1)\cdot10^8$ В/м.

Для более точного определения механизма переноса заряда в сверхрешетках, демонстрирующих эффект резистивного переключения и нестабильное поведение ВАХ, были получены температурные зависимости проводимости структур из третьей серии, отожженных при 1150 °C. Пример полученных зависимостей представлен на рисунке 4.7. Как видно из рисунка, проводимость исследуемых сверхрешеток увеличивается с ростом температуры. При этом температурная зависимость имеет активационный характер, что характерно для полупроводниковых материалов. Отметим, что энергия активации в исследованных структурах составляет по порядку величины 100 мэВ.





Отметим, что проводимость в тонких пленках, содержащих кремниевые нанокристаллы и аморфные кластеры, часто описывается при помощи механизма Пула-Френкеля [141]. Данный механизм заключается в том, что, когда перенос носителей заряда осуществляется посредством туннелирования кулоновскими между притягивающими центрами, то в присутствии внешнего электрического поля происходит понижение термической энергии ионизации данных центров [142]. В случае исследуемых сверхрешеток на основе оксида и нитрида кремния в качестве таких центров выступают кремниевые нанокристаллы и аморфные нанокластеры.

В случае проявления эффекта Пула-Френкеля плотность электрического тока J будет выражаться следующим образом [142]:

$$J(E,T) = q\mu N_C E \exp\left[\frac{-q(\phi_T - \sqrt{qE/\pi\varepsilon_i\varepsilon_0})}{kT}\right],$$
(4.2)

где μ – подвижность носителей заряда, N_C – плотность состояний в зоне проводимости для материала диэлектрика, T – абсолютная температура, q – заряд электрона, E – напряженность электрического поля в диэлектрике, k – постоянная Больцмана, ε_0 – электрическая постоянная, ε_i – диэлектрическая проницаемость диэлектрика в области высоких частот, а величина $q\phi_T$ равна глубине уровня энергии кулоновских центров. При этом зависимость $\ln(J/E)$ от $E^{1/2}$ будет линейной. На рисунке 4.8 представлены подобные зависимости для образцов из второй и третьей серии, отожженных при 900 и 1150 °C.



Рис. 4.8. Зависимость ln(J/E) от $E^{1/2}$ для образцов из второй и третьей серии, отожженных при 900 и 1150 °C.

Как видно из представленных зависимостей, в случае сверхрешеток из второй и третьей серий, отожженных при 900 °C, а также сверхрешеток из второй серии (состоящих из чередующихся слоев оксида и нитрида кремния с кремниевыми нанокристаллами), отожженных при 1150 °C эффект Пула-Френкеля вносит основной вклад при высокой напряженности прикладываемого электрического поля [142]: в этом случае зависимость $\ln(J/E)$ от $E^{1/2}$, является линейной в области высокой напряженности поля. С другой стороны, для структуры SN2-1150 зависимость $\ln(J/E)$ от $E^{1/2}$, является линейной в области низкой напряженности поля, когда образец находится в состоянии с

низкой проводимостью. Отметим, что альтернативный механизм туннелирования Фаулера-Нордхайма, который также широко используется для описания проводимости тонких пленок с кремниевыми нанокристаллами [141, 142], в данном случае может быть исключен, так как соответствующая данному механизму зависимость $\ln(J/E^2)$ от E^{-1} для исследуемых образцов в этом случае должна быть линейной, но в действительности таковой не является. Кроме того, энергия активации в исследуемых сверхрешетках уменьшается с ~370 мэВ до ~70 мэВ с ростом напряженности электрического поля с 3 до 80 МВ/м, что также является характерным для механизма Пула-Френкеля [141].

При описании механизмов проводимости исследуемых структур необходимо также учитывать наличие в них интерфейса «металл-полупроводник» между верхним контактом и исследуемой сверхрешеткой оксида и нитрида кремния с кремниевыми нанокристаллами. На такой границе за счет наличия в полупроводнике запрещенной зоны возникает энергетический барьер для носителей заряда – барьер Шоттки. Зависимость плотности электрического тока от прикладываемого поля при наличии подобного барьера будет описываться следующим образом [142]:

$$J(E,T) = AT^2 exp\left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0})}{kT}\right],$$
(4.3)

где $q\phi_B$ – высота барьера Шоттки, $A = \frac{120m^*}{m_0}$ – эффективная константа Ричардсона, m_0 – масса свободного электрона, m^* – эффективная масса электрона в диэлектрике, остальные обозначения аналогичны используемым в формуле (4.2).

В этом случае, если зависимость $\ln(J/T^2)$ от $E^{1/2}$ может быть линейно аппроксимирована функцией y = ax + b, то величину барьера Шоттки можно определить, используя значение коэффициента *b* линейной аппроксимации:

$$q\phi_B = kt(lnA - b). \tag{4.4}$$

Результаты линейной аппроксимации зависимости $\ln(J/T^2)$ от $E^{1/2}$ для структур из второй и третьей серии, отожженных при 900 и 1150 °C, представлена на рисунке 4.9.

Рассчитанные согласно (4.4) значения барьеров Шоттки для разных типов структур также представлены в таблице 4.1. Для большинства образцов второй и третьей серии, отожженных как при 900, так и при 1150 °C, рассчитанные значения высоты барьеров Шоттки близки и составляют от 0,72 до 0,87 эВ.

В данном случае аппроксимация проводилась методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга-Марквардта. В качестве погрешности рассчитанных значений высоты барьеров Шоттки использовалась только погрешность аппроксимации (среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений от результата аппроксимации), поскольку приборная погрешность пикоамперметра «Keithley 6487» во всех диапазонах измерений составляет не более 0,3%, что на порядок меньше погрешности аппроксимации, полученной в данном случае.



Рис. 4.9. Зависимости $ln(J/T^2)$ от $E^{1/2}$ для образцов из второй и третьей серии при комнатной температуре (T = 293 K), а также их линейная аппроксимация.

Отметим, что для структуры SN2-1150, демонстрирующей эффект резистивного переключения, наблюдается два линейных участка, соответствующих состояниям с низкой и высокой проводимостью, при этом в состоянии с высокой проводимостью рассчитанная высота барьера Шоттки оказывается в ~2 раза ниже (табл. 4.1). Данный эффект объясняется формированием проводящего кремниевого канала, при этом ширина запрещенной зоны для нанокристаллов кремния размером ~3 нм составляет ~1.6 эВ [60], что меньше, чем для объемного нитрида кремния (~5.3 эВ [75]).

Таблица 4.1. Величина барьеров Шоттки для образцов из первой и второй серии, отожженных при 900 и 1150 °C, в случае, когда положительное напряжение прикладывается к верхнему контакту.

Образец	Высота барьера Шоттки, эВ		Образец	Высота барьера Шоттки, эВ
SNO1-900	0,84±0,01		SN1-900	0,75±0,02
SNO2-900	0,75±0,01		SN2-900	0,83±0,02
SNO3-900	0,73±0,01		SN3-900	0,75±0,02
SNO1-1150	0,83±0,02		SN1-1150	0,59±0,02
SNO2 1150	0,78±0,02		SN2-1150, «off»	$0,78{\pm}0,01$
SINO2-1150			SN2-1150, «on»	0,37±0,02
SNO3-1150	0,87±0,01		SN3-1150	0,87±0,01

4.2. Эффект накопления заряда в сверхрешетках на основе оксида и нитрида кремния

Помимо нелинейной вольтамперной характеристики для всех образцов второй серии из чередующихся слоев оксида и нитрида кремния (SNO1-900 – SNO3-900 и SNO1-1150 – SNO3-1150) был обнаружен эффект накопления заряда, проявляющийся в виде релаксации электрического тока при выключении приложенного напряжения.

Данный эффект можно объяснить накоплением заряда в сверхрешетках, представляющих собой структуру из чередующихся слоев с различной диэлектрической проницаемостью, которые можно рассматривать как плоские последовательно соединенные конденсаторы, обладающие определенными емкостями [A4]. Кроме того, поскольку пленка в целом способна пропускать электрический ток, данные конденсаторы обладают определенным сопротивлением утечки, поэтому в расчетах была использована эквивалентная схема с параллельно соединенными сопротивлением и конденсатором (рис. 4.10), характеризуемая временем релаксации заряда $\tau = RC$. Суммарная емкость образцов второй серии была рассчитана с учетом емкости каждого слоя C_i , представляющего собой плоский конденсатор:

$$C_i = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d},\tag{4.5}$$

где *S* – площадь верхнего контакта, *d* – толщина слоя, ε – диэлектрическая проницаемость материала слоя. Использованы табличные значения $\varepsilon(SiO_{0.93})=4.8$, $\varepsilon(Si_3N_4)=9$. Общая емкость структуры C_{Σ} рассчитывалась по формуле для последовательно соединенных конденсаторов (всего 40 – по числу слоев):

96

$$C_{\Sigma} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{40} (1/C_i)}.$$
(4.6)

Рис. 4.10. Эквивалентная схема сверхрешетки с чередующимися слоями оксида и нитрида кремния.

Используя экспериментально измеренные ВАХ, было рассчитано сопротивление R образцов при U=1 В, а также время релаксации $\tau=RC$. Данные представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Сопротивление, емкость и время релаксации для сверхрешеток второй серии.

Образец	R _{U=10 B}	С (пФ)	<i>τ=RC</i> (c)	Экспериментально определенное время релаксации	
	(Гом)			$ au_{l}(c)$	$ au_2$ (c)
SNO1-900	170	260	40	1,16±0,04	11,7±0,5
SNO2-900	60	160	9	0,82±0,04	5,2±0,2
SNO3-900	70	100	7	0,77±0,08	4,7±0,4
SNO1-1150	58	260	15	1,0±0,2	3,9±1,3
SNO2-1150	24	160	4	0,78±0,05	5,9±0,4
SNO3-1150	88	100	9	0,93±0,03	6,3±0,2

Для сравнения с рассчитанными по формуле (4.6) значениями были проведены измерения релаксации тока в сверхрешетках из слоев оксида и нитрида кремния. При данных измерениях на образец подавалось напряжение 10 В в течение 5 секунд, затем

напряжение отключалось, и производились измерения затухающего тока. Полученные кривые релаксации представлены на рисунке 4.11.



Рис. 4.11. Релаксация электрического тока после выключения приложенного напряжения 10 В в сверхрешетках на основе чередующихся слоев оксида и нитрида кремния, отожженных при 900 (a) и 1150 °C (б).

Релаксация электрического тока в данных структурах хорошо аппроксимируется суммой двух экспоненциальных затухающих от времени зависимостей [А4].

Соответствующие короткое и длинное характерные времена релаксации обозначим τ_1 и τ_2 . Пример аппроксимации процесса затухания электрического тока для образца SNO3-1150 представлен на рисунке 4.12.

При этом короткое время релаксации τ_1 составляет около 1 секунды для всех образцов, а более длинное τ_2 – от 4 до 11 секунд (табл. 4.2). Как видно, экспериментальные времена релаксации отличаются от рассчитанных по формуле (4.6), однако порядок экспериментально определенной величины τ_2 соответствует теоретически рассчитанному значению τ .

Отметим, что данный эффект накопления заряда не связан с емкостью проводов используемой для измерений экспериментальной установки, так как при сравнительных измерениях тестового образца с сопротивлением 100 Гом подобной релаксации электрического тока при выключении приложенного напряжения не обнаружено [A4].



Рис. 4.12. Двухэкспоненциальная аппроксимация процесса релаксации электрического тока для образца SNO3-1150 (в).

Следует также отметить, что эффект накопления заряда в образцах из первой серии наблюдать не удалось, поскольку данные образцы содержат барьерные слои из стехиометрического оксида кремния, и имеют сопротивление на 2 порядка выше, чем образцы из других серий.

Неэкспоненциальный характер затухания электрического тока в сверхрешетках из второй серии, а также несоответствие теоретических и экспериментально определенных времен релаксации заряда можно связать с тем, что в использованной модели не учтено наличие нанокристаллов или аморфных нанокластеров кремния в объеме слоев сверхрешеток. При этом емкость образцов обусловлена не только расстоянием *d* между слоями, но и интерфейсом нанокристалл – матрица [143]. Помимо этого определенный вклад в емкость вносят и границы контакт – образец, образец – подложка.

Важно также отметить, что присутствие нанокристаллов приводит к изменению диэлектрической проницаемости слоев. К тому же данные нанокристаллы, строго говоря, следует рассматривать как квантовые точки с дискретным электронным спектром, разделенные потенциальными барьерами. Протекание заряда между подобными связанными квантовыми точками происходит посредством туннелирования электронов. Этот процесс регулируется кулоновским взаимодействием между локализованными электронами и сильно зависит от морфологии точек (размера, формы, расстояния между ними), которая определяет интервалы между уровнями энергии и скорости переходов (туннелирования) электронов между нанокристаллами [92]. Таким образом, дополнительный (к рассмотренному затуханию в RC-цепи) механизм релаксации заряда в данном случае, вероятнее всего, связан с туннелированием электронов между нанокристаллами кремния. За счет наличия такого дополнительного канала скорость релаксации заряда увеличивается и, следовательно, уменьшается время релаксации по сравнению с расчетным (см. таблицу 4.2) [А4].

Отметим, что аналогичный эффект удержания заряда за счет накопления электронов в нанокристаллах кремния, которые действуют как квантовые точки, наблюдался в работе [95]. Однако, поскольку исследованные в [95] представляли собой однослойную пленку нитрида кремния, а не сверхрешетку, удержание заряда происходило именно за счет наличия кремниевых нанокристаллов в пленке нитрида кремния, при этом время релаксации заряда составляло несколько сотен микросекунд как для электронов, так и для дырок. Поскольку в нашей работе наблюдалось биэкспоненциальное поведение релаксации заряда, можно предположить наличие дополнительного канала релаксации заряда; и этот канал, скорее всего, связан с туннелированием электронов между нанокристаллами кремния, действующими как квантовые точки. Благодаря наличию такого дополнительного канала скорость релаксации на начальной стадии быстрая, пока количество электронов, захваченных на кремниевых квантовые точки, велико.

4.3. Фотолюминесценция кремниевых нанокластеров в сверхрешетках оксида и нитрида кремния

Для неразрушающего контроля над формированием кремниевых нанокластеров в кристаллической и аморфной фазах в термически отожженных сверхрешетках на основе оксида и нитрида кремния был использован метод фотолюминесцентной спектроскопии. При этом измерялись как спектры, так и кинетика ФЛ изготовленных образцов.

Спектры ФЛ для образцов из первой серии, состоящих из слоев оксида кремния с избытком кремния различной толщины, разделенных барьерными слоями стехиометрического оксида кремния и отожженных при 1150 °C, представлены на рисунке 4.13. Как видно из рисунка, увеличение толщины слоя с избытком кремния в данных структурах приводит к сдвигу линии ФЛ в красную область. Максимум ФЛ наблюдается при 1,63 эВ для образца SO1-1150, 1,48 эВ – для SO2-1150 и 1,40 эВ для SO-3-1150, при этом ширина линии на половине высоты составляет 0,3 эВ во всех случаях [А4]. Согласно [144], в подобных сверхрешетках в данном спектральном диапазоне наблюдается только ФЛ, вызванная рекомбинацией экситонов в кремниевых нанокристаллах, сформированных в слоях с избытком кремния в результате термического отжига при 1150 °С.



Рис. 4.13. Спектры ФЛ сверхрешеток на основе слоев оксида кремния с кремниевыми нанокристаллами. Наблюдаемый сдвиг максимума ФЛ вызван проявлением эффекта размерного квантования в кремниевых нанокристаллах [A4].

При этом наблюдаемый сдвиг ФЛ объясняется эффектом размерного квантования в данных нанокристаллах, что позволяет оценить их размер. Согласно [145], диаметр *D* кремниевых нанокристаллов можно оценить по положению максимума в спектре ФЛ [58, 146], используя формулу:

$$E_{gap}(D) = E_{gap}(\infty) + \frac{2h^2 \xi_{n,l}^2}{m_r D^2} = E_{gap}(\infty) + \frac{A}{D^2}, \qquad (4.7)$$

где $E_{gap}(\infty)$ – ширина запрещенной зоны в объемном кристаллическом кремнии (1,12 эВ), $\xi_{n,l}^2$ – корень сферической функции Бесселя полуцелого аргумента l + 1/2 (l = 0, 1, 2...); для l = 0 $\xi = \pi n$ (n = 1, 2, 3...). Второй член выражения может быть упрощен при использовании константы A для сферических нанокристаллов, которая равна 3,57 эВ·нм² [145, 147]. Средний диаметр нанокристаллов в сверхрешетках из первой серии, рассчитанный по формуле (4.7), представлен в таблице 4.3. Отметим, что размер нанокристаллов можно также оценить, используя калибровочный график, представленный в работе [60].

Таблица 4.3. Толщина слоев с избытком кремния и средний размер нанокристаллов кремния в сверхрешетках из первой серии [A4].

Образец	Толщина слоя с избытком	Размер нанокристаллов, полученный с помощью:			
	кремния, нм	выражения (4.7), нм	калибровочной кривой [60], нм		
SO1-1150	1,5	2,6±0,4	2		
SO2-1150	3	3,1±0,8	3		
SO3-1150	5	3,7±1,1	4.5		

Как видно из таблицы, полученные размеры кремниевых нанокристаллов и толщина слоев оксида с избытком кремния в исходной сверхрешетке согласуются. Однако в случае тонких слоев с избытком кремния полученный диаметр нанокристалла оказывается больше толщины соответствующего слоя. Наблюдаемую погрешность можно объяснить отличием формы кремниевых нанокристаллов от сферической, поскольку если в процессе роста кремниевый нанокристалл достигает границ слоя с избытком кремния, то дальнейший рост нанокристалла будет происходить только в плоскости слоя, но не в перпендикулярном направлении. Кроме того, согласно [75] минимальный диаметр нанокристаллов кремния, формируемых при отжиге подобных сверхрешеток составлял 1,8 нм, поэтому при толщине слоя с избытком кремния 1,5 нм формируются нанокристаллы большего размера. Отметим, что для описанных в разделе 2.2 структур SNO2-1150 и SN2-1150, имеющих толщину слоев нитрида с избытком кремния 3 нм и отожженных при температуре 1150 °C, основной максимум ФЛ также приходится на диапазон 1.40 – 1.48 эВ (рис. 4.8, а, б) что соответствует длине волны 890 – 840 нм, аналогично структуре SO2-1150. В спектрах ФЛ данная линия имеет наибольшую интенсивность. Однако если в спектре ФЛ образца SO2-1150 на основе чередующихся слоев оксида кремния наблюдается только упомянутая линия (рис. 4.13), то для двух других структур (SNO2-1150 и SN2-1150) отчетливо наблюдается дополнительная линия ФЛ вблизи 1.9 эВ (рис. 4.14, а, б), что соответствует длине волны около 620 нм. Аппроксимация измеренных спектров ФЛ этих структур несколькими линиями гауссовой формы выявляет наличие ещё одной линии с промежуточной энергией (вблизи 1,7 эВ, или 730 нм). Таким образом, спектры ФЛ структур из разных серий наилучшим образом аппроксимируются одной или тремя линиями. Спектр образца SO2-1150 из первой серии состоит из одной линии с максимумом около 1,48 эВ, а спектры образцов SNO2-1150 и SN2-1150 – из трех линий с максимумом 1,43, 1,73, 1,88 эВ и 1,40, 1,66, 2,00 эВ, соответственно [A3].

В последнем случае, для структур из второй и третьей серии можно предположить наличие нескольких механизмов ФЛ в исследуемых образцах [АЗ]. Линии с более высокой энергией, наиболее вероятно, соответствуют люминесценции дефектов матрицы Si_3N_4 или дефектов на границе раздела нанокристалла Si и нитридной матрицы. Поэтому в структурах из первой серии линии ФЛ данных дефектов не наблюдаются, а в двух других сериях структур, соответственно, имеется два типа люминесцирующих дефектных центров. Люминесценция дефектов в нитридной матрице исследована в работах [109, 148–150]. Линии ФЛ дефектов N⁴₄ и N⁰₂ находятся при энергиях 1,8 и 2.1 эВ, что близко к полученным нами значениям. Следует отметить, что в нашем случае, помимо дефектов матрицы, вклад могут вносить дефекты на границах раздела нанокристаллов кремния и матрицы.

Максимум ФЛ для линии с более низкой энергией наблюдался в диапазоне 1,31 – 1,45 эВ для всех образцов из второй и третьей серии. Источником ФЛ в данном случае также является экситонная рекомбинация в нанокристаллах кремния.



Рис.4.14. Спектры фотолюминесценции и их аппроксимация для образцов, отожженных при 1150°C: SNO2-1150 (а), SN2-1150 (б). Все спектры нормированы на их максимальные значения [A3].

Средний диаметр нанокристаллов, получаемых при отжиге структур из второй и третьей серии при 1150 °С, рассчитанный по формуле (4.2), представлен в таблице 4.4.

Как видно из таблицы, в сверхрешетках из второй серии (SNO) с барьерными слоями Si₃N₄ наблюдается слабый эффект контроля размера кремниевых нанокристаллов за счет толщины соответствующих исходных слоев нитрида с избытком кремния при высокотемпературном отжиге [75]. В то же время, для образца SN1-1150 с толщиной изначальных слоев SiN_x 1,5 нм рассчитанный размер кремниевых нанокристаллов оказался больше, чем для образца SN2-1150, где толщина данных слоев составляла 3 нм. Данный результат не противоречит модели формирования кремниевых нанокристаллов в сверхрешетках на основе нитрида кремния, когда размер образующихся нанокристаллов определяется толщиной соответствующего слоя с избытком кремния. Формирование нанокристаллов с размером, большим, чем толщина слоя, и объясняется нарушением структуры сверхрешетки, содержащей слои нитрида с избытком кремния толщиной 1,5 нм, в результате термического отжига, что было показано в работе [141]. В этом случае во время термического отжига в результате разрушении структуры сверхрешетки будут формироваться нанокристаллы большего размера, что вызовет сдвиг положения максимума соответствующей линии ФЛ [141]. В то же время, размер нанокристаллов кремния в образцах SN2-1150 и SN3-1150 соответствует толщине слоев нитрида с избытком кремния (табл. 4.4).

Таблица 4.4. Толщина слоев с избытком кремния и средний размер нанокристаллов кремния в сверхрешетках из второй и третьей серии.

Ofmanay	Толщина слоя с избытком	Размер нанокристаллов, полученный с		
Ооразец	кремния, нм	помощью выражения (4.2), нм		
SNO1-1150	1,5	$3,2 \pm 0,7$		
SNO2-1150	3	$3,5 \pm 0,9$		
SNO3-1150	5	$4,5 \pm 1,7$		
SN1-1150	1,5	$3,9 \pm 1,2$		
SN2-1150	3	$3,5 \pm 0,8$		
SN3-1150	5	$4,6 \pm 1,5$		

Таким образом, линии с энергией из диапазона 1.40–1.63 эВ, присутствующие в спектре всех трех типов структур, соответствуют, по нашему мнению, ФЛ кремниевых нанокристаллов, а линии, наблюдаемые только в структурах, содержащих слои нитрида кремния, в диапазоне 1,7–2 эВ – соответствуют дефектам в нитридной матрице и на границе нанокристалл Si – матрица.

Спектры ФЛ образцов, отожженных при температуре 900 °C, также были проанализированы путем аппроксимации линиями гауссовой формы (рис. 4.15) [А3]. Спектр структуры из первой серии (SO2-900), представленный на рисунке 4.15, а, может гауссовой быть аппроксимирован единичной линией формы. Максимальная интенсивность ФЛ данной структуры наблюдается при энергии 1,45 эВ. В случае сверхрешетки из второй (SNO2-900) и третьей (SN2-900) серии, можно выделить несколько линий (рис. 4.15, б, в). ФЛ структуры SNO2-900, состоящей из слоев оксида с избытком кремния и барьерных слоев из нитрида кремния имеет максимум около 1.4 эВ и наилучшим образом аппроксимируется двумя линиями. Вторая линия в спектре образца SNO2-900 имеет максимум около 2,0 эВ.

Максимальная интенсивность в спектре ФЛ сверхрешетки на основе слоев нитрида кремния (SN2-900) наблюдается при энергии 1,33 эВ, при этом спектр может быть аппроксимирован тремя линиями, имеющими максимумы при 1,28, 1,40 и 1,55 эВ. Отметим, что форма спектров в данных сверхрешетках схожа с формой спектров соответствующих структур, отожженных при 1150 °C. Однако, как показано в ряде предыдущих работ [65, 71, 75], отжиг при температуре ниже 1000 °C не приводит к формированию кремниевых нанокристаллов. В данном случае могут формироваться только аморфные кремниевые нанокластеры [65].

Для всех образцов сверхрешеток на основе слоев оксида и нитрида кремния также была проанализирована кинетика затухания ФЛ [АЗ]. На рисунке 4.16 представлены кривые затухания ФЛ, измеренные на длине волны 800 нм при возбуждении 248 нм. Для структуры, состоящей из слоев оксида с избытком кремния, разделенных барьерными слоями из стехиометрического оксида кремния, в случае отжига при 1150 °C (образец SO3-1150), наблюдается неэкспоненциальная зависимость, наиболее хорошо аппроксимируемая растянутой экспонентой (рис. 4.10, а):

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right),\tag{4.8}$$

где I_0 – константа [151], τ – время релаксации, b – показатель экспоненты. Значения данных величин, определенные при аппроксимации: $b = 0.56 \pm 0.01$, $\tau = 10.7 \pm 0.3$ мкс.



Рис. 4.15. Спектры фотолюминесценции и их аппроксимация для образцов, отожженных при 900°C: SO2-900 (а), SNO2-900 (б), SN2-900 (в). Все спектры нормированы на их максимальные значения [А3].



Рис. 4.16. Кинетика ФЛ образцов, отожженных при 1150 (а) и 900°С (б). Регистрация ФЛ проводилась на длине волны 800 нм [А3].

Поскольку кинетика ФЛ в виде растянутой экспоненты наблюдается во множестве систем, содержащих кремниевые нанокристаллы: в различных матрицах, например, в оксиде кремния [152], а также в пористом кремнии [151], то можно сделать вывод, что наблюдаемая нами кинетика ФЛ обусловлена именно наличием кремниевых нанокристаллов, образующихся в активных слоях пленки при высокотемпературном отжиге. Неэкспоненциальный ход кривой затухания ФЛ можно объяснить различной скоростью излучательной рекомбинации экситонов в кремниевых нанокристаллах из-за

107

дисперсии размеров нанокристаллов, а также различием в скорости излучательной релаксации, возникающим из-за переноса носителей заряда с излучательных на безызлучательные центры рекомбинации [151]. Поскольку скорость безызлучательной релаксации связана с внутренней квантовой эффективностью ФЛ, изменение скорости безызлучательной рекомбинации носителей заряда влияет на интенсивность ФЛ образцов.

В данном случае аппроксимации растянутой экспонентой существует следующая связь между временем релаксации τ , определенным по формуле (4.8), и усредненным временем релаксации $\hat{\tau}$ [151]:

$$\hat{\tau} = \tau \frac{1}{b} \Gamma\left(\frac{1}{b}\right) \tag{4.9},$$

где Γ – гамма-функция. То есть параметр τ , используемый в выражении для растянутой экспоненты (2) и характеризующий кинетику затухания, не является средним временем релаксации $\hat{\tau}$ для данного процесса, поскольку, как было сказано выше, существует распределение времен релаксации ФЛ, вызванное дисперсией скорости излучательной рекомбинации экситонов.

Рассчитанное по формуле (4.9) значение среднего времени релаксации ФЛ для структуры SO2-1150 равно 17,6±0,3 мкс (табл. 4.5).

Таблица 4.5. Положение максимума и время релаксации ФЛ сверхрешеток на основе слоев оксида и нитрида кремния, отожженных при температуре 1150 и 900 °C [A3].

Образец		Максимум ФЛ, нм	Время релаксации, мкс	
	Источник ФЛ		Обозначение	Численная
				величина
SO2-1150	Кремниевые нанокристаллы	838	î	17,6±0,3
SNO2-1150	Дефекты в аморфной матрице	660	$ au_0$	1,03±0,03
	Кремниевые нанокристаллы	867	$ au_1$	$11,5\pm0,1$
SN2-1150	Дефекты в аморфной матрице	620	$ au_0$	$0,68{\pm}0,03$
	Кремниевые нанокристаллы	886	$ au_1$	16±3
SO2-900	Дефекты в аморфной матрице	729	$ au_0$	0,79±0,03
	Аморфные кремниевые		$ au_1$	6,1±0,1
	нанокластеры			
SNO2-900	Лефекты в эморфиой матрине	885	$ au_0$	0,60±0,03
SN2-900	дефекты в аморфной матрице	954	$ au_0$	0,57±0,03

Кинетика свечения ФЛ для структур из чередующихся слоев оксида с избытком кремния и стехиометрического нитрида кремния (SNO2-1150), или из чередующихся слоев нитрида с избытком кремния и стехиометрического нитрида кремния (SN2-1150), отожженных при 1150 °C, также не может быть аппроксимирована одной экспонентной,
но может – суммой двух (рис. 4.16, а). Это позволяет предположить наличие двух каналов релаксации фотолюминесценции, с коротким τ_0 и более длинным τ_1 временем релаксации (см. табл. 4.5), причем по порядку величины данные времена релаксации совпадают во всех образцах. В данном случае, из-за того, что в начальной области кинетики основной вклад вносит быстрая компонента релаксации, для аппроксимации медленной компоненты кинетики была использована простая экспонента, а не растянутая, чтобы избежать избыточного количества параметров аппроксимации.

Укорочение времени релаксации на начальном участке может быть связано с люминесценцией дефектов [109, 147]. Данные дефекты характеризуются моноэкспоненциальной кинетикой с временами порядка микросекунды. Как видно из рисунка 4.16, а, интенсивность ФЛ за первые 5 микросекунд спадает на порядок для образца SNO2-1150, и на два порядка – для SN2-1150, по сравнению кинетикой ФЛ образца SO-1150. Это связано, вероятно, с большей концентрацией дефектов в слоях, содержащих нитрид кремния, по сравнению со слоями из оксида кремния [А3].

Стоит отметить, что в случае отжига структуры из слоев оксида кремния (SO2-900) при 900 °C, кинетика свечения может быть аппроксимирована суммой двух экспонент (рис. 4.16, б) с характерными временами релаксации $\tau_0 = 0,79\pm0,03$ мкс и $\tau_1 = 6,1\pm0,1$ мкс. В двух других структурах, содержащих нитрид кремния и отожженных при 900 °C, кинетика ФЛ имеет экспоненциальный вид и малое время релаксации ~ 0,6 мкс (рис. 4.16, б). Малое время релаксации ФЛ в данных сверхрешетках, отожженных при 900 °C, связано с формированием в них аморфных, а не кристаллических кластеров: из-за значительного количества дефектов эффективность ФЛ в аморфных кластерах существенно ниже, чем в кремниевых нанокристаллах. Значения времен релаксации для остальных исследованных структур также приведены в таблице 4.5. Отметим, что во всех случаях аппроксимация проводилась методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга-Марквардта. При этом в качестве погрешности рассчитанных времен релаксации бралась сумма погрешности аппроксимации (среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений от результата аппроксимации) и погрешности времени отклика фотоэлектронного умножителя (~20 нс).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы структурные, оптические и электрофизические свойства пленок гидрогенизированного аморфного кремния, модифицированных фемтосекундным лазерным излучением, а также сверхрешеток на основе оксида и нитрида кремния, содержащих кремниевые нанокристаллы, сформированные в результате термического отжига. Получены следующие основные результаты:

1. Впервые продемонстрирована возможность управления морфологией и ориентацией ППС, формируемых на поверхности тонких пленок аморфного кремния фемтосекундным лазерным излучением и имеющих сравнимый с длиной волны период, при изменении совокупной дозы облучения за счет варьирования числа лазерных импульсов, воздействующих на обрабатываемую область. Предложено теоретическое описание наблюдаемой эволюции ППС, возникающих на поверхности a-Si:Н при фемтосекундной лазерной обработке. Показано, что наблюдаемый эффект вызван наличием обратной связи между формируемым рельефом и возбуждаемыми модами поверхностных плазмон-поляритонов: за счет формирования ППС увеличивается поглощающая способность пленки И происходит более сильный ee нагрев, сопровождающийся более интенсивной эмиссией электронов с поверхности полупроводника, что приводит к изменению знака диэлектрической проницаемости в приповерхностном слое. В результате происходит изменение возбуждаемой моды плазмон-поляритонов (ТЕ вместо ТМ) и соответственно ориентации формируемых ППС.

2. Показано, что объемная доля кристаллической фазы в пленке a-Si:Н в процессе фемтосекундной лазерной модификации контролируемым образом изменяется от 15 до 65% при варьировании скорости сканирования. Обнаружено, что при скорости сканирования, соответствующей воздействию 500 лазерных импульсов с плотностью энергии 0,15 Дж/см² на каждую точку обрабатываемой поверхности, происходит формирование полиморфных модификаций Si-III и Si-XII в объеме обрабатываемой пленки, за счет механических напряжений, вызванных реактивной отдачей аблированного материала в процессе обработки. Ориентация кристаллографических осей формируемых нанокристаллов полиморфных модификаций кремния определяется направлением вектора поляризации модифицирующего фемтосекундного лазерного излучения, что подтверждается наблюдением анизотропии сигнала комбинационного рассеяния света, соответствующего данным полиморфным модификациям.

3. Обнаружена взаимосвязь между формированием ППС на поверхности a-Si:H в результате фемтосекундной лазерной обработки и возникновением анизотропии

проводимости модифицированной пленки. Предложено объяснение наблюдаемой анизотропии проводимости пленок a-Si:H, связанное как с деполяризующим влиянием сформированного микрорельефа на распределение локального электромагнитного поля на поверхности, так и неоднородной нанокристаллизацией пленки a-Si:H. При этом величина проводимости в двух ортогональных направлениях в плоскости пленки при этом может различаться до 3 раз.

Показано, что сверхрешетки на основе Si₃N₄, в которых в результате 4. 1150 °C термического отжига при сформированы кремниевые нанокристаллы, демонстрируют эффект резистивного переключения виде скачкообразного В переключения проводимости при напряжениях от 5 до 6 В и гистерезиса ВАХ при обратном изменении напряжения. Рост проводимости при переключении составляет до 2 порядков. Предложено объяснение наблюдаемого эффекта резистивного переключения, связанное с образованием проводящих кремниевых каналов в матрице за счет разрушения связей Si-N и рекомбинации оборванных связей кремния, индуцированной локальным электрическим полем высокой напряженности, возникающим в зазорах между кремниевыми нанокристаллами.

5. Показано, эффект резистивного переключения что возможен в сверхрешетках на основе Si₃N₄ за счет формирования в результате отжига при 1150 °С в изначально нестехиометрических слоях SiN_v кремниевых нанокристаллов размером от 1,5 до 5 нм, в то время как при меньших температурах отжига (900 °C) в таких структурах формируются аморфные кремниевые кластеры, и эффект резистивного переключения не проявляется. Формирование кремниевых нанокристаллов подтверждается характером спектров и кинетики ФЛ. При этом размер кремниевых нанокристаллов определяется толщиной слоев сверхрешетки, что обуславливает положение линий ФЛ и позволяет проводить неразрушающую диагностику подобных структур.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a-Si:H аморфный гидрогенизированный кремний
- «off» состояние резистивного переключателя с низкой проводимостью
- «on» состояние резистивного переключателя с высокой проводимостью
- PECVD плазмохимическое осаждение из газовой фазы
- Si₃N₄ нитрид кремния
- SiO₂ оксид кремния
- SiO_x нестехиометрический оксид кремния (с избытком кремния)
- SiN_x нестехиометрический нитрид кремния (с избытком кремния)
- SN-*** серия образцов в виде сверхрешетки $SiN_{0.8}/Si_3N_4$
- SNO-*** серия образцов в виде сверхрешетки SiO_{0.93}/Si₃N₄
- SO-*** серия образцов в виде сверхрешетки SiO_{0.93}/SiO₂

TE – поляризация электромагнитной волны, при которой вектор электрического поля *Е* перпендикулярен плоскости падения

ТМ – поляризация электромагнитной волны, при которой вектор электрического поля *Е* лежит в плоскости падения

- АСМ атомно-силовая микроскопия
- ВАХ вольтамперная характеристика
- ИК инфракрасный оптический диапазон
- КРС комбинационное рассеяние света
- ППС поверхностные периодические структуры
- ПЭВ поверхностная электромагнитная волна
- РЭМ растровая электронная микроскопия
- УФ ультрафиолетовый оптический диапазон
- ФЛ фотолюминесценция

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение хотелось бы выразить глубокую благодарность своему научному руководителю, доценту кафедры общей физики и молекулярной электроники Станиславу Васильевичу Заботнову за постановку интересной задачи, а также всестороннюю помощь, оказанную при выполнении данной работы. Также, хотелось бы поблагодарить Дениса Михайловича Жигунова, Михаила Николаевича Мартышова и Дениса Евгеньевича Преснова за помощь при проведении исследований. Считаю своим приятным долгом поблагодарить сотрудников лаборатории нанотехнологий технического факультета Университа Альберта-Людвига, г. Фрайбург, за предоставленные образцы сверхрешеток оксида и нитрида кремния, профессора кафедры полупроводников Андрея Георгиевича Казанского за предоставленные образцы немодифицированных пленок аморфного гидрогенизированного кремния, а также профессора Леонида Анатольевича Голованя и доцента Павла Анатольевича Форша за плодотворные дискуссии. Также выражаю глубокую благодарность всему коллективу кафедры общей физики и молекулярной электроники и отдельно заведующему кафедрой профессору Павлу Константиновичу Кашкарову за ценные советы на протяжении диссертационной работы и создание дружественной рабочей атмосферы на кафедре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Hong L., Wang X.C., Zheng H.Y., He L., Wang H., Yu H.Y., Rusli. Femtosecond laser induced nanocone structure and simultaneous crystallization of 1.6 μm amorphous silicon thin film for photovoltaic application. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2013. V. 46(19). Art. 195109.
- [2] Drevinskas R., Beresna M., Gecevicius M., Khenkin M., Kazanskii A. G., Matulaitien I., Niaura G., Konkov O. I., Terukov E. I., Svirko Yu. P. Kazansky P. G. Giant birefringence and dichroism induced by ultrafast laser pulses in hydrogenated amorphous silicon. // Applied Physics Letters. 2015. V. 106. Art. 171106.
- [3] Volodin V. A., Kachko A. S., Cherkov A. G., Latyshev A. V., Koch J., Chichkov B. N. Femtosecond pulse crystallization of thin amorphous hydrogenated films on glass substrates using near ultraviolet laser radiation. // JETP Letters. 2011. V. 93(10). P. 603– 606.
- [4] Volodin, V. A. ScienceDirect Optical properties of Si nanocrystals formed with laser pulse annealing. // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4(11). P. 11402–11405.
- [5] Amasev, D. V., Khenkin, M. V., Drevinskas, R., Kazansky, P., & Kazanskii, A. G. Anisotropy of optical, electrical, and photoelectrical properties of amorphous hydrogenated silicon films modified by femtosecond laser irradiation. // Technical Physics. 2017. V. 62(6). P. 925–929.
- [6] Emelyanov, A. V, Khenkin, M. V, Kazanskii, A. G., Forsh, P. A., Kashkarov, P. K., Gecevicius, M., Kazansky, P. G. Femtosecond laser induced crystallization of hydrogenated amorphous silicon for photovoltaic applications. // Thin Solid Films, 2014. V. 556. P. 410–413.
- [7] Emelyanov, A. V., Kazanskii, A. G., Kashkarov, P. K., Konkov, O. I., Kutuzov, N. P., Lyaskovskii, V. L., ... Khenkin, M. V. (). Modification of the structure and hydrogen content of amorphous hydrogenated silicon films under conditions of femtosecond laserinduced crystallization. // Technical Physics Letters. 2014. V. 40(2). P. 141–144.
- [8] Differt, D., Soleymanzadeh, B., Lükermann, F., Strüber, C., Pfeiffer, W., & Stiebig, H. (). Enhanced light absorption in nanotextured amorphous thin-film silicon caused by femtosecond-laser materials processing. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2015. V. 135. P. 72–77.
- [9] Belik V. P., Vasyutinskii O. S., Kukin A. V, Petrov M. A., Popov R. S., Terukov E. I. Crystallization of amorphous hydrogenated silicon (a-Si:H) films under irradiation with femtosecond laser pulses. // Technical Physics Letters. 2016. V. 42(8). P. 788–791.

- [10] Soleymanzadeh B., Beyer W., Luekermann F., Differt D., Pfeiffer W., Stiebig H. Modification of a-Si:H films via non-linear femtosecond laser pulse absorption. // Energy Procedia. 2014. V. 60. P. 90–95.
- [11] Мотт Н., Дэвис Э. // Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982 С. 239.
- [12] Марциновский Г.А., Шандыбина Г.Д., Смирнов Д.С., Заботнов С.В., Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П. К. Ультракороткие возбуждения поверхностных поляритонов и волноводных мод в полупроводниках. // Оптика и Спектроскопия. 2008. Т. 105(1). С. 75–81.
- [13] Марциновский Г.А., Шандыбина Г.Д., Дементьева Ю.С., Дюкин Р.В., Заботнов С.В., Головань Л.А., Кашкаров П. К. Возбуждение поверхностных электромагнитных волн в полупроводниках при фемтосекундном лазерном воздействии. // ФТП. 2009. Т. 43(10). С. 1339–1345.
- [14] Leamy H.J., Brown W.L., Celler G.K., Foti G., Gilmer G.H., Fan J.C.C. Explosive crystallization of amorphous germanium. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 38, P. 137-139.
- [15] Van Vechten J. A., Tsu R., Saris F.W. Nonthermal pulsed laser annealing of Si; plasma annealing. // Phys. Lett. A 1979. V. 74, P. 422-426.
- [16] Almeida G.F.B., Cardoso M.R., Aoki P.H.B., Lima J.J.D., Costa L.D., Rodrigues C.A., Constantino C.J.L., Mendonca, C.R. Surface morphology and structural modification induced by femtosecond pulses in hydrogenated amorphous silicon films. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2015. V. 15(3). P. 2495–2500.
- [17] Rybalko P.D., Khenkin M.V., Forsh P.A., Drevinskas R., Matsukatova A.N., Kazansky P., Kazanskii A. G. Femtosecond laser crystallization of boron-doped amorphous hydrogenated silicon films. // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2016. V. 8(3). Art. 03038.
- [18] Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А. Спектры рамановского рассеяния и электропроводность тонких пленок кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом: определение объемной доли нанокристаллической фазы. // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 1348-1353.
- [19] Kaneko T., Wagashi M., Onisawa K., Minemura T. Change in crystalline morphologies of polycrystalline silicon films prepared by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition using SiF₄+H₂ gas mixture at 350 °C. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 1865-1867.

- [20] Gogoi P., Dixit P.N., Agarwal P. Amorphous silicon films with high deposition rate prepared using argon and hydrogen diluted silane for stable solar cells. // Sol. Energy Mater. Solar Cells. 2007. V. 91. P. 1253-1257.
- [21] Veprek S., Sarott F.-A., Iqbal Z. Effect of grain boundaries on the Raman spectra, optical absorption, and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon. // Physical Review B. 1987. V. 36(6). 3344–3350.
- [22] Zi J., Buscher H., Falter C., Ludwig W., Zhang K., Xie X. Morphology and photoluminescence improvements from high-temperature rapid thermal annealing of GaN. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 200-202.
- [23] Viera G., Huet S., Boufendi L. Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 4175-4183.
- [24] М.В. Хенкин, А.В. Емельянов, А.Г. Казанский, П.К. Кашкаров, П.А. Форш. Фотоэлектрические и оптические свойства пленок полиморфного кремния, полученных при различных температурах. // Вест. РГРТУ. 2012. Т. 42. С. 47-51;
- [25] Казанский А.Г., Теруков Е.И., Форш П.А., Хенкин М.В. Особенности фотоэлектрических и оптических свойств пленок аморфного гидрогенизированного кремния, полученных плазмохимическим осаждением из смеси моносилана с водородом. // ФТП. 2011. Т. 45. С. 518;
- [26] Roca i Cabarrocas P., Fontcuberta i Morral A., Poissant Y. Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films. // Thin Sol. Films. 2002. V. 403–404. P. 39-46.
- [27] Казанский А.Г., Теруков Е.И., Форш П.А., Kleider J.P. Фотопроводимость пленок гидрированного кремния с двухфазной структурой. // ФТП. 2010. Т. 44. С. 513-516.
- [28] Денисова К. Н., Ильин А. С., Мартышов М. Н., Воронцов А. С. Влияние легирования на свойства аморфного гидрогенизированного кремния, облученного фемтосекундными лазерными импульсами. // ФТТ. 2018. Т. 60(4). С. 637–639.
- [29] Zhigunov D.M., Emelyanov A.V, Timoshenko V.Y., Sokolov V.I., Seminogov V.N. Percolation effect in structures with amorphous and crystalline silicon nanoclusters. // Phys. Status Solidi C. 2012. V. 9(6). P. 1474–1476.
- [30] Emelyanov A.V, Kazanskii A.G., Khenkin M.V., Forsh P.A., Kashkarov P.K., Gecevicius M., Beresna M., Kazansky, P.G. Visible luminescence from hydrogenated amorphous silicon modified by femtosecond laser radiation. // Applied Physics Letters. 2012. V. 101. Art. 081902.

- [31] She M.W., Hong Yu.Y., Yali L., Junshuai L., Xiao S.W., Singh N., Lo P.G.Q. Dim-Lee K. Boosting short-circuit current with rationally designed periodic Si nanopillar surface texturing for solar cells. // IEEE Trans. Electron Devices. 2011. V. 58 P. 3224-3229.
- [32] Li Y., Yu H., Li J., Wong S.-M., Sun X. W., Li X., Cheng C., Fan H. J., Wang J., Singh N., Lo P.G.-Q., Kwong D.-L. Novel Silicon Nanohemisphere-Array Solar Cells with Enhanced Performance. // Small. 2011. V. 7. P. 3138-3143.
- [33] Höhm S., Herzlieb M., Rosenfeld A., Krüger J., Bonse J. Dynamics of the formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) upon femtosecond two-color doublepulse irradiation of metals, semiconductors, and dielectrics. // Applied Surface Science. 2016. V. 374. P. 331–338.
- [34] Miyaji G., Miyazaki, K. Fabrication of 50-nm period gratings on GaN in air through plasmonic near-field ablation induced by ultraviolet femtosecond laser pulses. // Optics Express. 2016. V. 24(5). P. 4648–4653.
- [35] Miyaji G., Miyazaki K. Nanograting formation in air through plasmonic near-field ablation induced by femtosecond laser pulses. // Proc. of SPIE. 2018. V. 10091. Art. 100910T.
- [36] Miyaji G., Hagiya M. Nanoablation of Si surface with femtosecond-laser-induced plasmonic near-fields. // Proc. of SPIE. 2018. V. 10520. Art. 105200C.
- [37] Guk I., Shandybina G., Yakovlev E. Influence of accumulation effects on heating of silicon surface by femtosecond laser pulses. // Applied Surface Science. 2015. V. 353. P. 851–855.
- [38] Guk I., Shandybina G., Yakovlev E. Role of recombination processes during multipulse femtosecond microstructuring of silicon surface. // Optical and Quantum Electronics, 2016. V. 48(2), P. 1–10.
- [39] Гук И.В., Шандыбина Г.Д., Яковлев Е.Б. Роль эффекта накопления тепла в многоимпульсных режимах лазерной фемтосекундной структуризации кремния. // ФТП. 2016. 50(5). С. 706–710.
- [40] P. Shukla, D.G. Waugh, J. Lawrence, R. Vilar. // Laser Surface Modification of Biomaterials. Woodhead Publishing. 2016. P. 281-299. ISBN 9780081008836.
- [41] Guay J-M, Lesina A.C., Baxter J.S., Gordon P.G., Barry S.T., Ramunno L., Berini P., Weck A. Coloring and Color Enhancement on Noble Metals Rendered by Plasmonic Effects via Multi-Burst Picosecond Pulses. // Photonics North (PN). 2017. Art. 17350934.
- [42] Varlamova O., Hoefner K., Ratzke M., Reif J., Sarker D. Modification of surface properties of solids by femtosecond LIPSS writing: comparative studies on silicon and stainless steel. // Applied Physics A. 2017. V. 123(12). P. 1–6.

- [43] Либенсон М.Н. // Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние. СПб.: Наука. 2007. С. 219, 244-245.
- [44] Bonse J., Rosenfeld A., Krüger J. Implications of transient changes of optical and surface properties of solids during femtosecond laser pulse irradiation to the formation of laserinduced periodic surface structures. // Applied Surface Science. 2011. V. 257(12). P. 5420– 5423.
- [45] Кудряшов С.И., Емельянов В.И. Коллапс запрещенной зоны и сверхбыстрое «холодное» плавление кремния в течение фемтосекундного лазерного импульса. // Письма в ЖЭТФ 2001. Т. 73(5). С. 263-267.
- [46] Емельянов В. И., Земсков Е. М., Семиногов В. Н. Теория образования "нормальных" и "аномальных" решеток на поверхности поглощающих конденсированных сред под действием лазерного излучения. // Квантовая Электроника. 1984. Т. 11(11). С. 2283– 2293.
- [47] Xie C., Li X., Liu K., Zhu M., Qiu R., Zhou Q. Direct writing of sub-wavelength ripples on silicon using femtosecond laser at high repetition rate. // Applied Surface Science. 2016. V. 360. P. 896–903.
- [48] Varlamova O., Bounhalli M., Reif J. Influence of irradiation dose on laser-induced surface nanostructures on silicon. // Applied Surface Science. 2013. V. 278. P. 62–66.
- [49] Deng G., Yang X., Feng G., Zhou S. Crystalline micro/nanostructures fabrication on silicon using femtosecond laser. // Proc. of SPIE. 2015. V. 9255 Art. 92553W.
- [50] Levy Y., Derrien T.J., Bulgakova N.M., Gurevich E.L. Relaxation dynamics of femtosecond-laser-induced temperature modulation on the surfaces of metals and semiconductors. // Applied Surface Science. 2016. V. 374. P. 157–164.
- [51] Остапенко И.А., Заботнов С.В., Шандыбина Г.Д., Головань Л.А., Червяков А.В., Рябчиков Ю.В., Яковлев В.В., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Микро- и наноструктурирование поверхности кристаллического кремния под действием фемтосекундных лазерных импульсов. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70(9). С. 1315-1317.
- [52] Han Y., Qu S. The ripples and nanoparticles on silicon irradiated by femtosecond laser. // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 495. P. 241.
- [53] Yang Y., Yang J., Xue L., Guo Y. Surface patterning on periodicity of femtosecond laserinduced ripples. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. Art. 141101.

- [54] Zabotnov S.V., Ostapenko A., Golovan L.A., Timoshenko V.Y., Kashkarov P.K., Shandybina G.D. Third optical harmonic generation at silicon surfaces structured by femtosecond laser pulses. // Proc. of SPIE. 2006. V. 6161. Art. 61610J.
- [55] Емельянов А.В., Казанский А.Г., Кашкаров П.К., Коньков О.И., Теруков Е.И., Форш П.А., Хенкин М.В., Кукин А.В., Beresna M., Kazansky P. Влияние фемтосекундного лазерного облучения пленок аморфного гидрогенизированного кремния на их структурные, оптические и фотоэлектрические свойства // ФТП. 2012. Т. 46(6). С. 769–774.
- [56] Walters R.J., Kalkman J., Polman A., Atwater H.A., de Dood M.J.A. Photoluminescence quantum efficiency of dense silicon nanocrystal ensembles in SiO₂. // Physical Review B. 2006. V. 73. Art. 132302.
- [57] Choi J., Wang N.S., Reipa V. Photoassisted Tuning of Silicon Nanocrystal Photoluminescence. // Langmuir. 2007. V. 23(6). P. 3388–3394.
- [58] Kim T.-Y, Park N.-M., Kim K.-H., Sung G.Y., Ok Y.-W., Kim T.-Y., Park N.-M. Kim K.-H., and Yong G. Quantum Confinement Effect of Silicon Nanocrystals in Situ Grown in Silicon Nitride Films. // Applied Physics Letters. 2004. V. 85 (22): P. 5355–57.
- [59] Nguyen P.D., Kepaptsoglou D.M., Ramasse Q.M., Olsen A. Direct observation of quantum confinement of Si nanocrystals in Si-rich nitrides. // Physical Review B. 2012. V. 85. Art. 085315.
- [60] Takeoka S., Fujii M., Hayashi S. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. // Physical Review B. 2000. V. 62(24). P. 16820–16825.
- [61] Chen X., Yang W., Yang P., Yuan J., Zhao F. Size-controlled si quantum dots embedded in b-doped SiN_x/Si₃N₄ superlatice for si quantum dot solar cells. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017. V. 28(2). P. 1322–27.
- [62] Mehonic A., Cueff S., Wojdak M., Hudziak S., Jambois O., Labbé C., Garrido B., Rizk R., Kenyon A.J. Resistive Switching in Silicon Suboxide Films. // Journal of Applied Physics. 2012. V. 111. Art. 074507.
- [63] Yao J., Sun Z., Zhong L., Natelson D., Tour J.M. Resistive switches and memories from silicon oxide. // Nano Letters. 2010. V. 10, P. 4105–4110.
- [64] Wang Y., Chen Y., Xue F., Zhou F., Chang Y., Fowler B., Lee J. C. Memory switching properties of e-beam evaporated SiO_x on n++ Si substrate. // Applied Physics Letters. 2012. V. 100. Art. 083502.

- [65] Liao W., Zeng X., Wen X., Chen X., Wang W. Annealing and excitation dependent photoluminescence of silicon-rich silicon nitride films with silicon quantum dots. // Vaccum. 2015. V. 121. P. 147–151.
- [66] Perani M., Brinkmann N., Hammud A., Cavalcoli D., Terheiden B. Nanocrystal formation in silicon oxy-nitride films for photovoltaic applications: optical and electrical properties. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 13907–13914.
- [67] Ma D.H., Zhang W.J., Jiang Z.Y., Ma Q., Ma X.B., Fan Z.Q., Song D.Y., Zhang L. Microstructure and Photoelectric Properties of P-Doped Silicon-Rich SiNxfilm as an n-Type Layer for PIN-Type Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells. // Solar Energy. 2017. V. 144. P. 808–17.
- [68] Li Y., Liang P., Hu Z., Guo S., Cai H., Huang F., Sun J. Photoluminescence enhancement of Si nanocrystals embedded in SiO₂ by thermal annealing in air. // Applied Surface Science. 2014. V. 320. P. 804–809.
- [69] Neizvestn I.G., Volodin V.A., Kamaev G.N., Cherkova S.G., Usenkov S.V., Shwartz N.L. Formation of silicon nanocrystals during high-temperature annealing: experiment and simulation. // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing 2016. V. 52 (5). P. 486–95.
- [70] Zhigunov D.M., Seminogov V.N., Timoshenko V.Yu., Sokolov V.I., Glebov V.N., Malyutin A.M., Maslova N.E., Shalygina O.A., Dyakov S.A., Akhmanov A.S., Panchenko V.Ya., Kashkarov P.K. Effect of Thermal Annealing on Structure and Photoluminescence Properties of Silicon-Rich Silicon Oxides. // Physica E 2009. V. 41. P. 1006–9.
- [71] Zelenina A., Sarikov A., Zhigunov D.M., Weiss C., Zakharov N., Werner P., Lopez-Conesa L., Estrade S., Peiro F., Dyakov S. A., Zacharias M. Silicon nanocrystals in SiN_x/SiO₂ hetero-superlattices: the loss of size control after thermal annealing. // Journal of Applied Physics. 2014. V. 115: Art. 244304.
- [72] Creazzo T., Redding B., Marchena E., Murakowski J., Prather D.W. Tunable photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystals in nanocrystalline-Si/SiO₂ superlattices. // Journal of Luminescence. 2010. V. 130(4). P. 631– 636.
- [73] Hartel A.M., Hiller D., Gutsch S., Löper P., Estradé S., Peiró F., Garrido B., Zacharias M. Formation of size-controlled silicon nanocrystals in plasma enhanced chemical vapor deposition grown SiO_xN_y/SiO₂ superlattices. // Thin Solid Films. 2011. V. 520 (1). P. 121– 25.
- [74] Scardera G.Ã., Puzzer T., Conibeer G. The Effects of Annealing Temperature on the Photoluminescence from Silicon Nitride Multilayer Structures. // Journal of Crystal Growth. 2008. V. 310. P. 3680–84.

- [75] Zelenina A., Dyakov S.A., Hiller D., Gutsch S., Trouillet V., Bruns M., Mirabella S., Löper P., López-Conesa L., López-Vidrier J., Estradé S., Peiró F., Garrido B., Bläsing J.,. Krost A., Zhigunov D.M., Zacharias M. Structural and optical properties of size controlled si nanocrystals in Si₃N₄ matrix: the nature of photoluminescence peak shift. // Journal of Applied Physics. 2013. V. 114. Art. 184311.
- [76] Kim H., Yun M., Kim S. Self-rectifying resistive switching behavior observed in Si₃N₄based resistive random access memory devices. // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 651. P. 340–343.
- [77] Buckwell M., Montesi L., Mehonic A., Reza O., Garnett L., Munde M., Hudziak S., Kenyon A.J. Microscopic and spectroscopic analysis of the nature of conductivity changes during resistive switching in silicon-rich silicon oxide. // Phys. Status Solidi C 2015. V. 12: P. 211–17.
- [78] Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. The missing memristor found. // Nature. 2008. V. 453. P. 80–83.
- [79] Kim S., Jung S., Kim M.-H., Park B.-G. Resistive switching characteristics of silicon nitride-based RRAM depending on top electrodes. // IEICE Trans. Electron. 2015. V. E98.C (5). P. 429-433.
- [80] Lin C.-A., Dai G.-J., Tseng T.Y. Resistive Switching Characteristics and Reliability of SiNx-Based Conductive Bridge Random Access Memory. // IEEE Transactions on Electron Devices. 2018. V. 65. P. 3775-3779.
- [81] Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J. M. In situ imaging of the conducting filament in a silicon oxide resistive switch. // Scientific Reports. 2012. V. 2(242). P. 1–5.
- [82] Hubbard W.A., Kerelsky A., Jasmin G., White E.R., Lodico J., Mecklenburg M., Regan B.C. Nanofilament formation and regeneration during Cu/Al₂O₃ resistive memory switching. // Nano Letters. 2015. V. 15(6). P. 3983–3987.
- [83] He X., Zhang J., Wang W., Xuan W., Wang X., Zhang Q., Smith C.G., Luo J. Transient resistive switching devices made from egg albumen dielectrics and dissolvable electrodes.
 // ACS Applied Materials and Interfaces. 2016. V. 8(17). P. 10954–10960.
- [84] Jiang X., Ma Z., Yang H., Yu J., Wang W., Zhang W., Li W. Nanocrystalline Si Pathway Induced Unipolar Resistive Switching Behavior from Annealed Si-Rich SiN_x / SiN_y Multilayers. // Journal of Applied Physics. 2016. V. 116. Art. 123705.
- [85] Jung K., Seo H., Kim Y., Im H., Hong J., Park J.W., Lee J.K. Temperature dependence of high- and low-resistance bistable states in polycrystalline NiO films. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. Art. 052104.

- [86] Kameda E., Matsuda T., Emura Y., Ohzone T. Fowler–Nordheim tunneling in MOS capacitors with Si-implanted SiO₂. // Solid-State Electron 1998. V. 42. P. 2105.
- [87] McPherson J.W., Kim J.-Y., Shanware A., Mogul H. Thermochemical description of dielectric breakdown in high dielectric constant materials. // Appl. Phys. Lett. 2003.V. 82. P. 2121.
- [88] Bersuker G., Jeon Y.J., Huff H.R. Degradation of thin oxides during electrical stress. // Microelectron. Reliab. 2001. V. 41. P. 1923.
- [89] Kim H.-D., An H.-M., Hong S.M., Kim T.G. Forming-free SiN-based resistive switching memory prepared by RF sputtering // Phys. Status Solidi A. 2013. V. 210(9). P. 1822– 1827.
- [90] Kim H.-D., An H.-M., Kim K.Ch., Seo Y., Nam K.-H., Chung H.-B., Lee E.B., Kim T.G. Large resistive-switching phenomena observed in Ag/Si₃N₄/Al memory cells. // Semiconductor Science and Technology. 2010. V. 25(6). Art. 065002.
- [91] Kim H.-D., An H.-M., Kim T.G. Improved reliability of Au/Si₃N₄/TiAu/Si₃N₄/Ti resistive switching memory cells due to a hydrogen postannealing treatment. // Journal of Applied Physics. 2011. V. 109. Art. 016105.
- [92] Mantsevich V.N., Maslova N.S., Arseyev P.I. Charge trapping in the system of interacting quantum dots. // Solid State Communications. 2013. V. 168. P. 36–41.
- [93] Derbenyova N V, Konakov A.A., Burdov V.A. Resonant Tunneling of Carriers in Silicon Nanocrystals. // Journal of Applied Physics. 2016. V. 120. Art. 134302.
- [94] Czarnacka K., Komarov F.F. The Influence of Annealing on the Electrical and Optical Properties of Silicon-Rich Silicon Nitride Films. // Proc. of SPIE. 2016. V. 10031. Art. 100310D.
- [95] Liao W., Zeng X., Wen X., Zheng W. Characteristics and Charge Storage of Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride Film. // Journal of Electronic Materials. 2015. V. 44 (3). P. 1015–20.
- [96] Quiroga-gonzález E., Bensch W., Aceves-mijares M., Yu Z., López-estopier R., Mon K. On the photoluminescence of multilayer arrays of silicon rich oxide with high silicon content prepared by low pressure chemical vapor deposition. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 8030–8036.
- [97] Trwoga P.F., Kenyon A.J., Pitt C.W. Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 3789-3794.
- [98] So Y.-H., Huang Sh., Conibeer G., Green M.A. Formation and Photoluminescence of Si Nanocrystals in Controlled Multilayer Structure Comprising of Si-Rich Nitride and

Ultrathin Silicon Nitride Barrier Layers. // Thin Solid Films. 2011. V. 519 (16). P. 5408–12.

- [99] Delachat F., Carrada M., Ferblantier G., Slaoui A., Bonafos C., Schamm S., Rinnert H. Structural and Optical Properties of Si Nanocrystals Embedded in SiO₂ / SiN_x Multilayers. // Physica E. 2009. V. 41. P. 994–97.
- [100] Mercaldo L.V., Veneri P. D., Esposito E., Massera E., Usatii I., Privato C. PECVD in-situ growth of silicon quantum dots in silicon nitride from silane and nitrogen. // Materials Science and Engineering B. 2009. V. 160. P. 77–79.
- [101] Monroya B.M., Santana G., Aguilar-Hernandez J., Benami A., Fandino J., Ponce A., Contreras-Puente G., Ortiz A., Alonso J. C. Photoluminescence Properties of SiN_x / Si Amorphous Multilayer Structures Grown by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. // Journal of Luminescence. 2006. V. 121. P. 349–52.
- [102] Panchal A.K., Rai D.K.R., Solanki C.S. Red Emission from Nano-Silicon Nitride Multilayer Films Prepared Using Hotwire Chemical Vapor Deposition. // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems. 2013. V. 227 (2). P. 101–4.
- [103] Gómez-González L.A., Dutt A., Monroy B.M., Escobar-Carrasquilla J.D., Santana G., Álvarez-Macías C., Ponce. A. Size Distribution and Visible Luminescence of Silicon Nanoparticles Embedded in SiN_x Thin Film: Role of RF Power in PECVD. // Functional Materials Letters. 2017. V. 10 (03). Art. 1750014.
- [104] Hafsi N., Bouridah H., Beghoul M.R., Haoues H., Hafsi N., Bouridah H., Beghoul R. M., Haoues H. Photoluminescence from Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride Fabricated by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition Followed by High-Temperature Annealing. // Journal of Applied Physics. 2015. V. 117. Art. 063105.
- [105] Adame J.A.A., Slaoui A. Structural and light emitting properties of silicon-rich silicon nitride films grown by plasma enhanced-chemical vapor deposition. // Materials Science in Semiconductor Processing. 2015. V. 37. P. 46–50.
- [106] Torchynska T., Hernandez E.V., Khomenkova L., Slaoui A. Light Emitting Mechanisms in Si-Rich SiN_x Films with Different Silicon Nitride Stoichiometry. // Physica Status Solidi B. 2017. V. 254 (8). P. 1–5.
- [107] Kistner J., Chen X., Weng Y., Strunk H.P., Schubert M.B., Kistner J., Chen X., Werner J.H. Photoluminescence from Silicon Nitride — No Quantum Effect. // Journal of Applied Physics 2011. V. 110. Art. 023520.

- [108] Liao W., Zeng X., Wen X., Zheng W., Yao W. Synthesis and Optical Properties of Si-Rich Nitride Containing Silicon Quantum Dots. // Journal of Electronic Materials. 2013. V. 42 (12). P. 3445–50.
- [109] Hiller D., Zelenina A., Gutsch S., Dyakov S.A., López-Conesa L., López-Vidrier J., Estradé S., Peiró F., Garrido B., Valenta J., Kořínek M., Trojánek F., Malý P., Schnabel M., Weiss C., Janz S., Zacharias M. Absence of Quantum Confinement Effects in the Photoluminescence of Si₃N₄ – Embedded Si Nanocrystals. // Journal of Applied Physics. 2014. V. 115. Art. 204301.
- [110] Walsh L.A., Shakil M., Sampat S.C., Chabal Y.J., Malko A.V., Hinkle C.L. Oxide-Related Defects in Quantum Dot Containing Si-Rich Silicon Nitride Films. // Thin Solid Films. 2017. V. 636. P. 267–72.
- [111] Dumont L., Benzo P., Cardin J., Yu I.S., Labbé C., Marie P., Dufour C., Zatryb G., Podhorodecki A., Gourbilleau F. Down-Shifting Si-Based Layer for Si Solar Applications.
 // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2017. V. 169. P. 132–44.
- [112] Denisova K.N., Fantina N.P., Ilin A.S., Martyshov M.N., Vorontsov A.S. Effect of Femtosecond Laser Radiation on the Structure and Conductivity of Boron Doped Amorphous Hydrogenated Silicon. // Biosci. Biotech. Res. Asia. 2016. V. 13(4). P. 2359-2363.
- [113] Макин В.С., Пестов Ю.И., Макин Р.С. Образование керровского волновода и микрорешеток на поверхности германия под действием фемтосекундного излучения среднего ИК диапазона. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123(2). С. 264.
- [114] Svirina V.V., Sergaeva O.N., Yakovlev E.B. Effect of electron emission on solids heating by femtosecond laser pulse. // Proc. of SPIE. 2011. V. 7996, art. 79960U-1.
- [115] Дюкин Р.В., Марциновский Г.А., Шандыбина Г.Д., Яковлев Е.Б.. Электрофизические явления при фемтосекундных воздействиях лазерного излучения на полупроводники. // Оптический журнал. 2011. Т.78(2) С. 8–13.
- [116] Bezhanov S.G., Kanavin A.P., Uryupin S.A. Thermal emission of electrons under irradiation of a gold target by a femtosecond laser pulse. // Quantum Electronics. 2012. V. 42(5) P. 447 – 452.
- [117] Danilov P.A., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Rudenko A.A., Saltuganov P.N., Seleznev L.V., Yurovskikh V.I., Zayarny D.A., Apostolova T. Silicon as a virtual plasmonic material: Acquisition of its transient optical constants and the ultrafast surface plasmon-polariton excitation. // J. Exp. Theor. Phys. 2015. V. 120(6). P. 946.

- [118] Pierce D.T., Spicer W.E. Electronic Structure of Amorphous Si from Photoemission and Optical Studies. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5 P. 3017–3029.
- [119] Ambrosone G., Coscia U., Lettieri S., Maddalena P., Minarini C. Optical, structural and electrical properties of μc-Si:H films deposited by SiH₄+H₂. // Mater. Sci. Eng. B. 2003. V. 101. P. 236–41.
- [120] Choi T.Y., Hwang D.J. and Grigoropoulos C.P. Ultrafast laser-induced crystallization of amorphous silicon films. // Opt. Eng. 2003. V. 42. P. 3383–3388.
- [121] Sipe J.E., Young J.F., Preston J.S., van Driel H.M. Laser-induced periodic surface structure. Theory. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27(2). P. 1141–1154.
- [122] Bonse J., Munz M., Sturm H. Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. Art. 013538.
- [123] Bonse J., Rosenfeld A., Krüger J. Femtosecond laser-induced periodic surface structures: recent approaches to explain their sub-wavelength periodicities. // Proc. of SPIE. 2011. V. 7994. Art. 79940M-1.
- [124] Иго А.В. Размерное неоднородное уширение спектральной линии комбинационного рассеяния света в нанокристаллах. // Опт. и спектр. 2016. Т. 120, №4. С. 556-561.
- [125] Bonse J., Brzezinka K.-W., Meixner A.J. Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: an analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy. // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 221. P. 215-230.
- [126] Chavoshi S.Z., Gallo S.C., Dong H., Luo X. High temperature nanoscratching of single crystal silicon under reduced oxygen condition. // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 684. P. 385-393.
- [127] Reif J., Costache F., Kouteva-Arguirova S. Femtosecond laser-induced nanostructuring and phase transformation of crystalline silicon. // Proc. of SPIE. 2004. V. 5448(2). P. 756-764.
- [128] Costache F., Kouteva-Arguirova S., Reif J. Sub-damage-threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si: surface nanostructures and phase transformation. // Appl. Phys. A. 2004. V. 79. P. 1429-1432.
- [129] Costache F., Kouteva-Arguirova S., Reif J. Self-Assembled Surface Patterning and Structural Modification upon Femtosecond Laser Processing of Crystalline Silicon. // Solid State Phenomena. 2004. V. 95. P. 635-640.
- [130] Smith M.J., Lin Y.-T., Sher M.-J., Winkler M.T., Mazur E., Gradečak S. Pressure-induced phase transformations during femtosecond-laser doping of silicon. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110(5). Art. 053524.

- [131] Ionin A.A., Kudryashov S.I., Levchenko A.O., Nguyen L.V., Saraeva I.N., Rudenko A.A., Ageev E.I., Potorochin D.V., Veiko V.P., Borisov E.V., Pankin D.V., Kirilenko D.A., Brunkov, P. N. Correlated topographic and structural modification on Si surface during multi-shot femtosecond laser exposures: Si nanopolymorphs as potential local structural nanomarkers. // Applied Surface Science. 2017. V. 416. P. 988–995.
- [132] Smith M.J., Sher M.-J., Frant, B., Lin, Y.-T., Mazur E., Gradečak S. The origins of pressure-induced phase transformations during the surface texturing of silicon using femtosecond laser irradiation. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112(8). Art. 083518.
- [133] Yu P., Cardona M. // Fundamentals of semiconductors. Berlin: Springer-Verlag, 2010. P. 378-385.
- [134] Loudon R. The Raman effect in crystals. // Advances in Physics. 1964. V. 13. № 52. P. 423-482.
- [135] М.Д. Ефремов, В.В. Болотов, В.А. Володин, С.А. Кочубей, А.В. Кретинин. Образование нанокристаллов кремния с выделенной ориентацией (110) в аморфных пленках Si:Н на стеклянных подложках при наносекундных воздействиях ультрафиолетового излучения. // ФТП. 2002. Т. 36(1). С. 109-116.
- [136] Борн М., Вольф Э.// Основы оптики. М.: Наука, 1973. С. 87-91.
- [137] Dmitruk N. L., Goncharenko A.V., Venger E. F .// Optics of small particles and composite media.. Kiev: SPE Publishing House Naukova Dumka. 2009. C. 123-159.
- [138] Кашкаров П. К., Тимошенко В.Ю. // Оптика твердого тела и систем пониженной размерности. М.: Физический факультет МГУ. 2009. С. 151-157.
- [139] Saito Y., Aomori M. Effects of hydrogen passivation on the electrical conduction in undoped polycrystalline silicon films. // J. Appl.Phys. 1997. 81. P. 754-757.
- [140] Ефремов М.Д., Аржанникова С.А., Володин В.А., Камаев Г.Н. Нанометровые кластеры и нанокристаллы кремния. // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2007. Т. 2(2). С. 51–60.
- [141] Zhigunov D.M., Martyshov M.N., Forsh P.A., Kamenskikh I.A., Yakunin S.N., Kashkarov P.K. Structure-related current transport and photoluminescence in SiO_xN_y and SiN_x based superlattices with Si nanocrystals. // Phys. Status Solidi A. 2017. V. 214(10). Art. 1700040.
- [142] F.-Ch. Chiu. A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2014. V. 2014. Art. 578168.

- [143] Форш П.А., Мартышов М.Н., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Динамическая электропроводность анизотропно наноструктурированного кремния. // ФТП. 2006. Т. 40. С. 476–481.
- [144] Zacharias M, Heitmann J, Scholz R, Kahler U, Schmidt M and Blaesing J Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: a SiO/SiO₂ superlattice approach. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80 P. 661–663.
- [145] Goncharova L.V., Nguyen P.H., Karner V.L., D'Ortenzio R., Chaudhary S., Mokry C.R., Simpson P.J. Si quantum dots in silicon nitride: Quantum confinement and defects. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. Art. 224302.
- [146] Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82 (1). P. 197-200.
- [147] Barbagiovanni E.G., Lockwood D.J., Simpson P.J., Goncharova L.V. Quantum confinement in Si and Ge nanostructures. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. Art. 034307.
- [148] Pundur P.A., Shavalgin J.G., Gritsenko V.A. On the nature of deep centres responsible for the memory effect and luminescence of a-SiN_x with x ≤ 4/3. // Phys. Status Solidi A. 1986. V. 94. P. K107-K112.
- [149] Deshpande S.V., Gulari E., Brown S.W., Rand S.C. Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. P. 6534-6541.
- [150] Robertson J. Defects and hydrogen in amorphous silicon nitride. // Phil. Mag. B. 1994. V.69. P. 307-326.
- [151] Nakamura T., Adachi S. Photoluminescence decay dynamics of silver/porous-silicon nanocomposites formed by metal-assisted etching. // J. Luminesc. 2012. V. 132, P. 3019-3026.
- [152] Linnros J., Lalic N., Galeckas A., Grivickas V. Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO₂. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 6128-6134.