

БЕЛОВ АЛЕКСЕЙ ИВАНОВИЧ

**СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ
КРЕМНИЕВЫХ И КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ В
ОКСИДНЫХ СЛОЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**

05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро-
и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Научно-исследовательском физико-техническом институте Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Давид Исаакович Тетельбаум**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Николай Николаевич Герасименко**

кандидат физико-математических наук,
Хайбуллин Рустам Ильдусович

Ведущая организация: Институт физики микроструктур РАН,
г. Нижний Новгород

Защита состоится «12» октября 2011 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д.212.166.01 в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3 (НИФТИ)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан « » сентября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.212.166.01,
доктор физико-математических наук, профессор



А.И. Машин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Одной из основных проблем создания электронных и оптоэлектронных приборов является разработка устройств на основе наноструктурированных материалов. Такие материалы позволяют не только радикально повысить пределы интеграции и быстродействие интегральных схем, но и решить качественно новые задачи, такие как замена электрических межсоединений на оптические, синтез светоизлучающих структур на базе непрямозонных полупроводников IV группы, в частности, кремния, интеграция на едином чипе многофункциональных устройств (световодов, оптических усилителей, элементов памяти и др.). Основная трудность применения кремния в оптоэлектронике – низкая эффективность люминесценции из-за его непрямозонной энергетической структуры. Проблемы, связанные с непрямозонностью кремния, принципиально могут быть преодолены путем создания ансамблей кристаллов нанометрового размера, погруженных в диэлектрическую матрицу. Для формирования таких наноструктур оптимальным методом, полностью совместимым с традиционной технологией микроэлектроники, является ионная имплантация.

В большинстве работ, посвященных изготовлению и исследованию наноструктур на основе нанокристаллов (НК) Si в диэлектрических матрицах, в качестве матрицы использовался оксид SiO₂. В полупроводниковой микроэлектронике требование уменьшения толщины подзатворного диэлектрика МОП-структур сделало актуальным переход от SiO₂ к материалам с большей диэлектрической проницаемостью (high-*k* диэлектрики). Оксид алюминия (Al₂O₃) является одним из кандидатов для замены SiO₂, поскольку ширина его запрещенной зоны (7-8 эВ) близка к ширине запрещенной зоны SiO₂, а диэлектрическая проницаемость (~ 9) в несколько раз выше. К началу выполнения данной работы был экспериментально зафиксирован факт ионно-лучевого формирования НК Si в аморфной и кристаллической матрицах Al₂O₃ [1,2]. Однако для ионного синтеза НК Si использовался лишь узкий диапазон условий имплантации, что не позволяло установить закономерности влияния условий синтеза на формирование НК и выявить связь люминесцентных свойств с режимами синтеза. При имплантации Si⁺ в монокристаллическую матрицу Al₂O₃ (сапфир) вообще не было обнаружено типичной фотолюминесценции (ФЛ), обусловленной НК Si. Поэтому проблема ионно-лучевого синтеза НК Si в Al₂O₃ и их люминесцентных свойств требовала детального исследования с использованием широкого диапазона доз имплантации, условий отжига и применением комплекса различных методов диагностики структуры, фазового состава и свойств. Формирование в единых условиях НК Si при имплантации в аморфный и кристаллический Al₂O₃ и сравнение с ионно-синтезированной системой НК Si в “традиционной” матрице SiO₂ позволило бы выяснить влияние вида исходной матрицы на свойства НК.

В последнее время возрос интерес к применению наноразмерного карбида кремния в электронных и электронно-оптических устройствах. Нанокластеры карбида кремния в матрице SiO₂ обладают люминесценцией в синей области, а в сочетании с НК Si и нанокластерами углерода спектр ФЛ способен перекрывать весь видимый оптический диапазон, что перспективно для создания цветных дис-

плев, биологических и химических сенсоров и др. Процессы, происходящие при совместной имплантации Si^+ и C^+ в слой SiO_2 с целью формирования данной системы, были изучены в недостаточной степени. В частности, отсутствовало единое мнение о природе центров, с которыми связаны различные полосы ФЛ. Исследования в основном ограничивались случаями совместной имплантации ионов Si^+ и C^+ с равными дозами, что не позволяло выявить особенности процессов формирования нановключений Si, C и SiC и проследить за эволюцией свойств при вариации элементного состава системы. Важным вопросом является влияние исходного состава и условий изготовления слоев оксида кремния (чистый SiO_2 , SiO_x с $x < 2$) на фазовый состав и люминесцентные свойства. Особый интерес представляет случай использования в качестве исходного материала пленок нестехиометрического оксида SiO_x с избытком кремния, что устраняет необходимость имплантации в них Si^+ (для создания нанокристаллов SiC) и тем самым упрощает технологию формирования системы.

Расширение круга наносистем типа “оксидная матрица - нанокластер”, применяемых в самых различных областях, повышает актуальность исследований систем (в том числе с использованием люминесцентной спектроскопии как диагностического метода), в которых одним из компонентов является хорошо изученный объект (матрица SiO_2 и нанокристаллы Si), а вторым – менее изученный (в нашем случае матрица Al_2O_3 и родственные кремниевым нанокластеры на основе элементов 4-ой группы (C и SiC)). Такой выбор систем, как предмета исследований, облегчает установление общих физических закономерностей синтеза наноматериалов данного класса. С другой стороны, выбор ионной имплантации, как способа формирования наноструктур, помимо аргумента, связанного с наилучшей совместимостью этого метода с традиционной технологией изготовления интегральных схем, способствует развитию физических представлений о процессах структурно-фазовых превращений в неравновесных условиях применительно к наноматериалам. В настоящее время этот раздел физики твердого тела находится в фокусе интересов специалистов.

Цель и основные задачи работы

Цель работы – исследование закономерностей ионно-лучевого формирования и люминесцентных свойств нанокристаллов кремния в матрице Al_2O_3 и углеродосодержащих нановключений в матрице SiO_2 .

Основные задачи работы:

1. Установление зависимостей интенсивности ФЛ от дозы ионов Si^+ и температуры отжига при имплантации Si^+ в пленки Al_2O_3 и сапфир. Установление возможности получения ФЛ НК Si в сапфире и выяснение условий, обеспечивающих проявление НК Si люминесцентных свойств в указанной матрице. Сравнение полученных результатов с таковыми для системы SiO_2 с НК Si. Исследование связи люминесцентных свойств с фазовым составом и структурой системы $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si}$ с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции, рамановского рассеяния света, ИК Фурье-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса. Изучение влияния ионного легирования на ФЛ НК Si в Al_2O_3 .

2. Установление закономерностей изменения спектров ФЛ в системе, синтезированной путем совместной имплантации кремния и углерода в SiO_2 , от дозы ионов C^+ и условий отжига, проводимого до и после формирования НК Si. Исследование спектров ФЛ при имплантации углерода в нестехиометрический оксид SiO_x . Определение состава и структуры полученных слоев с применением методов электронной микроскопии, электронной дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, выяснение связи состава структуры с люминесцентными свойствами. Исследование дефектов методом электронного парамагнитного резонанса. Установление влияния ионного легирования (P^+ , B^+ , N^+) на ФЛ.

3. Анализ механизмов электронного транспорта и выявление возможности возбуждения электролюминесценции в диодных структурах на основе оксидных слоев с НК Si, нанокластерами SiC и C.

Научная новизна работы

1. Впервые установлена зависимость фотолюминесцентных свойств аморфных пленок Al_2O_3 , имплантированных ионами кремния, от дозы ионов при различных условиях отжига, в сравнении с ионно-синтезированной системой нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 .

2. Экспериментально и теоретически оценены механические напряжения, действующие со стороны матрицы на ионно-синтезированные в сапфире нанокристаллы Si и служащие причиной гашения фотолюминесценции нанокристаллов. Установлено, что необходимым условием проявления фотолюминесцентных свойств нанокристаллов кремния в матрице Al_2O_3 является формирование вокруг нанокристаллов оболочек SiO_2 .

3. Впервые обнаружена фотолюминесценция нанокристаллов кремния, синтезированных в сапфире; установлено, что такая фотолюминесценция имеет место в случае постимплантационного отжига в окисляющей атмосфере при определенном содержании кислорода.

4. Впервые установлено, что при ионной имплантации углерода в исходно нестехиометрический оксид SiO_x (с избытком кремния) формируются нанокластеры углерода и карбида кремния, обладающие фотолюминесценцией в видимой области спектра. Установлены закономерности изменения спектров фотолюминесценции в зависимости от условий имплантации и отжига при совместной имплантации ионов Si^+ и C^+ в пленки стехиометрического оксида SiO_2 . Показано, что формирование светоизлучающих нановключений углерода и карбида кремния происходит идентичным образом при обоих способах создания избытка кремния в SiO_2 . Впервые обнаружено усиление фотолюминесценции углеродосодержащих нанокластеров при имплантации ионов азота.

5. Установлено, что в пленках SiO_2 и Al_2O_3 с ионно-синтезированными нанокристаллами Si, а также в пленках SiO_2 с ионно-синтезированными нанокластерами SiC и C, электронный транспорт описывается теорией, разработанной для механизма туннелирования по цепочкам наногранул в условиях кулоновской блокады, и теорией Пула-Френкеля.

Практическая ценность работы

Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы при разработке устройств интегральной оптики, опто- и наноэлектроники.

Получение люминесцирующих нанокристаллов Si в Al_2O_3 может быть в перспективе применено для создания многофункциональных устройств, сочетающих функции энергонезависимой памяти (на МДП-транзисторах с тонким подзатворным диэлектриком Al_2O_3) и светодиодов, а также в оптоэлектронных устройствах на базе структур “кремний на сапфире” при совмещении на одном чипе электронных и светоизлучающих элементов.

Получение люминесценции от нановключений при имплантации ионов кремния и углерода в пленки SiO_2 может быть использовано для разработки оптоэлектронных приборов, работающих в экстремальных условиях (высокие частоты, температуры, мощности), а также источников света, например, для дисплеев. Обнаружение “белой” фотолюминесценции при ионной имплантации углерода в нестехиометрические пленки SiO_x позволяет упростить технологию создания люминесцентных слоев по сравнению с двойной имплантацией углерода и кремния в стехиометрический SiO_2 .

Основные положения, выносимые на защиту

1. Условием проявления фотолюминесцентных свойств ионно-синтезированных нанокристаллов кремния в матрице Al_2O_3 является наличие вокруг нанокристаллов оболочек SiO_2 .

2. Отсутствие фотолюминесценции нанокристаллов кремния, сформированных в матрице сапфира методом ионной имплантации при отжиге в инертной атмосфере, обусловлено наличием высоких механических напряжений, действующих со стороны матрицы и приводящих к формированию центров безызлучательной рекомбинации вследствие разрыва связей на границе раздела нанокристалл-оксид.

3. Процессы ионного синтеза и светоизлучающие свойства нанокластеров карбида кремния и углерода в пленках оксида кремния с избытком кремния идентичны в случаях, когда избыток кремния создается путем ионной имплантации Si^+ в пленки SiO_2 и когда он присутствует в исходном осажденном оксиде SiO_x . Имеет место взаимная корреляция процессов формирования нанокластеров двух фаз – углерода с алмазоподобной структурой и карбида кремния.

4. Вольтамперные характеристики диодных структур на основе ионно-синтезированных слоев SiO_2 и Al_2O_3 с нанокристаллами Si, а также слоев SiO_2 с нанокластерами SiC и C описываются теорией электронного транспорта по цепочкам наногранул в условиях кулоновской блокады, а также теорией Пула-Френкеля.

Личный вклад автора

Подготовка и отжиг образцов, исследования оптических, люминесцентных и электронно-транспортных свойств, теоретическая оценка механических напряжений в системе нанокристаллов выполнялись автором самостоятельно. Ионное облучение проводилось ведущими инженерами НИФТИ В.К. Васильевым и Ю.А. Дудиным. Первичные данные по структуре и составу образцов были получены различными методами в НТВП «Поверхность», Москва (А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн), Университете Осло (Т. Finstad, S. Foss), в Университете Бен-Гуриона, Израиль (Y. Golan, A. Osherov) в рамках совместных международных проектов и в НОЦ ФТНС, а также на физическом факультете ННГУ (Д.Е. Нико-

личев, А.В. Боряков, Т.А. Грачева, Н.Д. Малыгин, А.В. Нежданов, Д.В. Гусейнов). Планирование экспериментов и анализ результатов проводились автором совместно с научным руководителем и с.н.с. НИФТИ Михайловым А.Н.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Всероссийская конференция «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Н.Новгород, 2006, 2010; Казань, 2008), VIII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (С.Петербург, 2006), International Conference on Ion Beam Modification of Materials (Taormina, Italy, 2006; Dresden, Germany, 2008; Vieux Montréal (Québec), Canada, 2010), Ежегодный Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Н.Новгород, 2007, 2008, 2010), International Conference "NanoTech Insight" (Luxor, Egypt, 2007; Barselona, Spain, 2009), Международная конференция "Кремний" (Москва, 2007, 2008, Н.Новгород, 2010), 18-я Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Звенигород, 2007), 15-th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (Mumbai, India, 2007), Нижегородская научная сессия молодых ученых (Н.Новгород, 2007, 2008), International Conference on Electronic Materials (Sydney, Australia, 2008), International Conference "Nanomeeting-2009" (Minsk, Belarus, 2009), 5th IUPAC International Symposium on Novel materials and their Synthesis (Shanghai, China, 2009), International Conference on Materials for Advanced Technologies (Suntec, Singapore, 2011).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 45 печатных работ, в том числе 12 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК, 4 статьи в сборниках трудов конференций и 29 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем диссертации составляет 150 страниц, включая 54 рисунка, 1 таблицу, список литературы, который содержит 206 наименований и список публикаций по теме диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследований, указана научная новизна и практическая значимость работы; приведены основная цель и задачи работы, представлены сведения о структуре и содержании диссертации; сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** дан обзор литературы по формированию и свойствам НК Si в матрицах SiO₂ и Al₂O₃ (аморфные пленки и монокристаллический сапфир), нанокластеров SiC и C в слоях SiO₂, по применению НК Si и карбида кремния в качестве источников света, а также в устройствах энергонезависимой памяти и солнечных элементах. Кратко описаны теории электронного транспорта через диэлектрические пленки. Анализ литературных данных привел к следующему заключению.

К началу выполнения работы факт ионно-лучевого формирования НК Si в Al_2O_3 был экспериментально зафиксирован методом просвечивающей электронной микроскопии, однако не было получено ФЛ НК Si в монокристаллическом оксиде алюминия, а наблюдаемая ФЛ в пленках Al_2O_3 с НК Si не получила обоснованной интерпретации. Отсутствовал сравнительный анализ свойств данной системы со свойствами хорошо изученной системы SiO_2 с НК Si. По ионно-лучевому синтезу кремний-углеродных включений в матрице SiO_2 имелись лишь единичные работы, в частности, не исследовалось влияние вариации дозы ионов Si и C, а также порядка имплантации и отжига. Отсутствовали работы по влиянию ионного легирования на ФЛ НК Si в Al_2O_3 и нанокластеров SiC и C в SiO_2 .

Таким образом, материал главы служит обоснованием цели и задач работы.

Глава 2 посвящена установлению и анализу закономерностей ионно-лучевого синтеза НК Si в аморфной и кристаллической матрице Al_2O_3 , изучению их люминесцентных свойств и сравнению со свойствами ионно-синтезированных НК Si в SiO_2 . Изучено влияние легирования и среды отжига на ФЛ НК Si.

В *разделе 2.1* описаны методика подготовки образцов и методы их исследования, которые включали измерение спектров ФЛ, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), инфракрасную Фурье-спектроскопию, рентгеновскую дифракцию, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), конфокальную рамановскую микроскопию. В качестве исходных материалов использовались термические пленки SiO_2 (580 нм), осажденные на кремний аморфные пленки Al_2O_3 (300 нм) и пластины монокристаллического сапфира. Имплантация ионов Si^+ проводилась с энергией 100 кэВ и дозами в интервале $5 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Температура образцов во время имплантации, как и во всех следующих экспериментах, не превышала 50 °С. После облучения образцы отжигались при температурах 500-1100 °С (2 ч) в потоке осушенного азота. В отдельных экспериментах отжиг проводился в смеси азота и кислорода в различных пропорциях. Для исследования влияния ионного легирования примесных атомов на ФЛ НК Si в матрице *сапфира* после имплантации Si^+ проводилась имплантация P^+ с дозами от 0,001 до 0,1 от дозы Si^+ . Энергии ионов Si^+ и P^+ подбирались таким образом, чтобы получить примерное совпадение их профилей распределения. Последующий отжиг проходил в потоке азота при 1000 и 1100 °С (2 ч). Часть образцов дополнительно облучались ионами водорода с последующим отжигом при 400 °С (2 ч) в инертной атмосфере, а другая часть после имплантации Si^+ и P^+ с последующим отжигом 1000 °С отжигалась при 500 °С (1 ч) в водороде при атмосферном давлении. В этих экспериментах преследовалась цель изучения влияния на ФЛ легирования фосфором, которое усиливает ФЛ НК Si в матрице SiO_2 [3], и водородной пассивации дефектов.

ФЛ измерялась при комнатной температуре в диапазоне длин волн 350-900 нм при возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны 337 нм.

В *разделе 2.2* проводится сравнительный анализ процессов формирования и фотолюминесцентных свойств НК Si в аморфных пленках SiO_2 и в матрице Al_2O_3 (сапфире и осажденных пленках).

В пленках SiO_2 полоса ФЛ с максимумом при 800 нм (рис. 1а) обусловлена излучательной рекомбинацией между уровнями размерного квантования в НК Si с

размерами 3–5 нм [4]. Для пленок Al_2O_3 (рис. 1б) ситуация качественно аналогична: после отжига при температурах более 900°C появляется полоса ФЛ при 700–850 нм, которая, как и для системы SiO_2 с НК Si, немонотонно зависит от дозы Si^+ , достигая максимального значения интенсивности при дозе $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Спад интенсивности ФЛ при больших дозах сопровождается увеличением длины волны в максимуме с 790 до 805 нм. Для SiO_2 с НК Si такое поведение ФЛ объяснялось ростом размеров НК за счет коалесценции, что приводит к снижению оптической щели за счет квантово-размерного эффекта и снижению силы осциллятора. Из идентичности положения полосы ФЛ и характера ее поведения с дозой для SiO_2 и Al_2O_3 сделан вывод, что эта полоса в пленках Al_2O_3 связана именно с НК Si.

В случае *сапфира* характерная для НК Si полоса ФЛ отсутствовала, хотя формирование НК Si было установлено методом ПЭМ высокого разрешения. Было показано, что при имплантации образуется скрытый аморфный слой Al_2O_3 , внутри которого при отжиге формируются НК Si. После отжига при 1050°C слой рекристаллизуется, при этом, наряду с исходной фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, присутствуют кристаллиты $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые ориентационно сопряжены с НК Si. Таким образом, есть основания полагать, что по крайней мере часть НК Si растет когерентно по отношению к кристаллическим включениям Al_2O_3 . Этот факт является проявлением принципа структурного соответствия фаз при ионно-лучевом синтезе [5]: из набора фаз, которые могут формироваться при ионной имплантации, преимущественно образуются те, атомная структура которых получается из исходной (или ранее образованной) путем относительно небольших конфигурационных перестроек. Методом электронной дифракции на отражение была установлена кристаллизация при отжиге также и имплантированных Si^+ пленок Al_2O_3 .

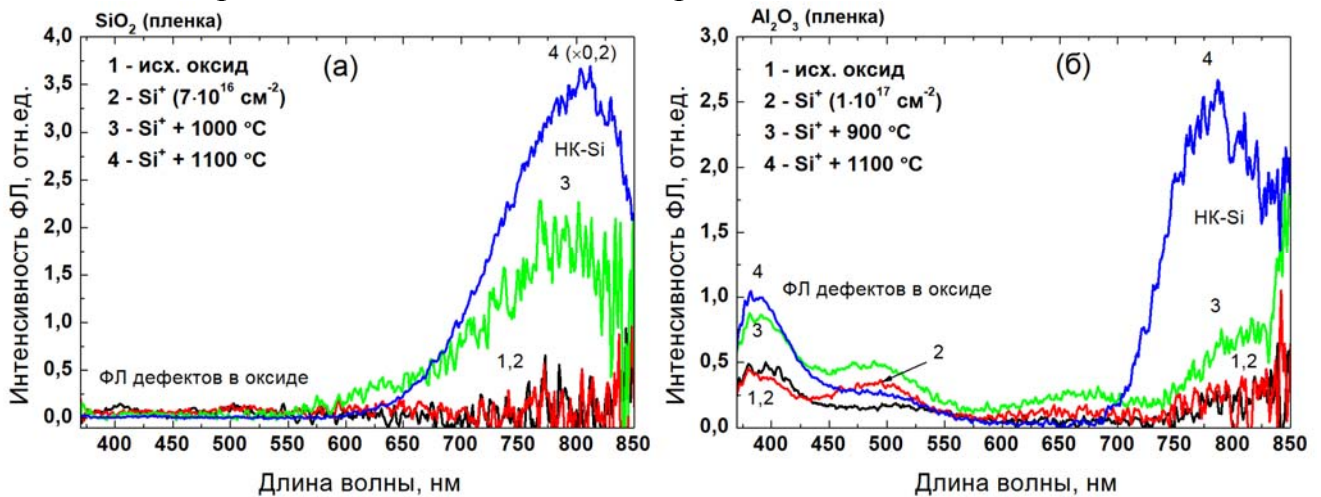


Рис.1. Спектры ФЛ пленок SiO_2 (а) и Al_2O_3 (б), подвергнутых имплантации Si^+ и отжигу.

Формирование кристаллических фаз Si в пленках Al_2O_3 , SiO_2 и сапфире было подтверждено данными рентгеновской дифракции (рис. 2). В случае имплантации Si^+ в пленки Al_2O_3 получено прямое подтверждение формирования НК Si по наличию дифракционной линии Si (111). Рассчитанные по дифрактограмме параметры решетки НК Si в обеих оксидных пленках ($a = 0,546 \pm 0,001$ нм в SiO_2 и $a = 0,545 \pm 0,001$ нм в Al_2O_3) практически совпадают со значением для объемного Si ($a = 0,543$ нм). Характерно, что линия (111) от НК Si в *сапфире* сдвинута в сторону

больших углов по сравнению с табличным значением для массивного кремния. Соответствующий параметр решетки НК Si составил $0,537 \pm 0,001$ нм. Уменьшение постоянной решетки по отношению к объемному материалу указывает на присутствие напряжений *сжатия* НК Si, действующих со стороны сапфира, тогда как в пленках Al_2O_3 такие напряжения отсутствуют, либо существенно меньше.

Спектроскопия рамановского рассеяния света показала, что в плавленом кварце с НК Si обнаруживается полоса рассеяния $515-520$ cm^{-1} , а в сапфире – 527 cm^{-1} . В обоих случаях рассеяние обусловлено НК Si. Меньшее значение рамановского сдвига в кварце по сравнению с массивным кремнием (521 cm^{-1}) обусловлено эффектом размерного ограничения фононов в НК Si. Оценка среднего размера НК Si по положению рамановского пика [6] дает значение $\sim 3,8$ нм, что хорошо согласуется со значением $3,3 \pm 0,8$ нм, полученным из данных ПЭМ. В случае сапфира величина сдвига $526-527$ cm^{-1} превышает значение, присущее массивному Si, что еще раз свидетельствует о наличии сжимающих напряжений, действующих на НК со стороны матрицы. Оценка напряжений по положению рамановского пика [7] дает величину $1,2$ ГПа.

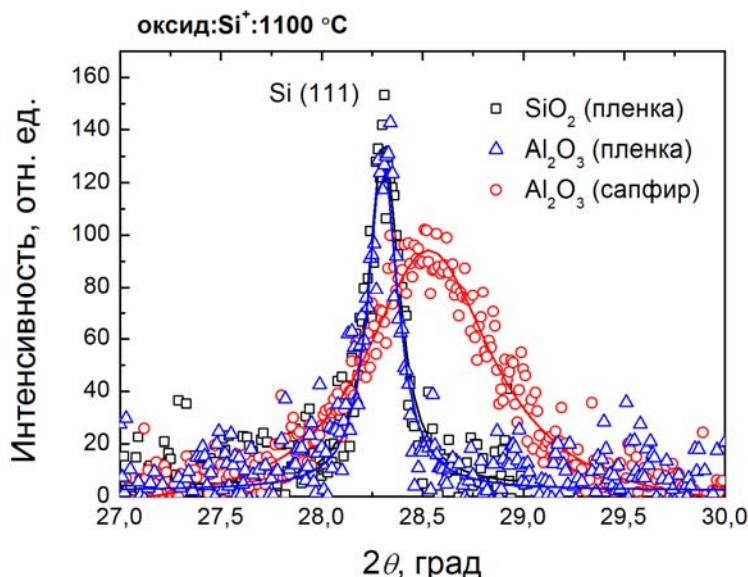


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма линии Si(111) для имплантированных Si⁺ пленок SiO₂, Al₂O₃ (Si⁺ $3 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}) и слоев сапфира (Si⁺ $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}) после отжига при 1100 °C. Кривые – результат аппроксимации экспериментальных данных гауссовой функцией.

Методом ИК Фурье-спектроскопии установлено, что в пленках Al_2O_3 , имплантированных ионами Si⁺, при температурах отжига более 900 °C на спектрах ИК-пропускания присутствуют полосы поглощения, характерные для поперечных оптических колебаний связей Si-O-Si в оксиде кремния, причем интенсивность полос растет с дозой. Путем вычитания спектров поглощения неимплантированных пленок Al_2O_3 из спектров поглощения пленок с НК Si показано, что фаза SiO₂ возникает за счет окисления именно НК Si, а не границы раздела Al_2O_3 с подложкой или ее обратной стороны. О формировании прилегающих к НК Si областей SiO₂ (оболочек) свидетельствуют и данные ЭПР, выявившие наличие типичных для границ Si/SiO₂ P_b-центров, которые служат центрами безызлучательной рекомбинации.

Исходя из результатов раздела 2.2, в разделе 2.3 делается вывод, что главной причиной отсутствия ФЛ НК Si в сапфире является наличие механических напряжений и обусловленный этим разрыв связей на границах раздела НК Si/ Al_2O_3 . Термические напряжения возникают при охлаждении образцов после

постимплантационного отжига из-за различия коэффициентов термического расширения Si и сапфира [8]. Используя модель “шар в полости” [9], сделана теоретическая оценка термических напряжений сжатия σ , действующих на НК. Для отжига при 1050 °C получено значение $\sigma \approx -8 \cdot 10^8$ Па, что близко к приведенным выше экспериментальным данным. Такие напряжения существенно превышают предел текучести Si и близки к пределу прочности $7 \cdot 10^8$ Па [8]. Вполне обоснованно можно приписать отсутствие ФЛ НК Si в сапфире разрыву межатомных связей на границе раздела НК с матрицей.

В осажденных пленках Al_2O_3 , вследствие более рыхлой структуры и окисления НК Si, облегчена релаксация механических напряжений, что объясняет факт проявления фотолюминесцентных свойств нанокристаллов.

В *разделе 2.4* приведены результаты исследования влияния ионного легирования фосфором и водородом на люминесцентные свойства НК Si в матрице Al_2O_3 (сапфир). Примесь фосфора вводилась сразу после имплантации кремния, а водород внедрялся в образцы, в которых уже были при отжиге (1000 °C) сформированы НК Si. Выбранные режимы ионного легирования для случая системы SiO_2 с НК Si обеспечивали максимальное усиление люминесценции НК [10]. Однако в случае системы НК Si в сапфире имплантация ионами фосфора и водорода ни в одном из режимов не привела к появлению ФЛ в районе 700-900 нм, которую можно было бы приписать НК Si. По-видимому, фосфор либо не встраивается в НК и (или) границы раздела Si/ Al_2O_3 , либо встраивается, но не заполняет оборванные связи на интерфейсах НК с матрицей. Дополнительный отжиг в атмосфере водорода, применяемый для пассивации границ раздела НК-Si/матрица [4], также не привел к появлению ФЛ от НК Si. Таким образом, не удастся улучшить люминесцентные свойства НК Si в сапфире путем легирования и водородной пассивации.

Поскольку в *пленках* Al_2O_3 НК Si окружены оболочкой SiO_2 , и при этом наблюдается характерная ФЛ НК Si, а в *сапфире* такая ФЛ при отжиге в инертной атмосфере отсутствовала, то для исследования возможности получения ФЛ в сапфире было проведено окисление периферии НК Si путем отжига в кислородосодержащей атмосфере. Результаты соответствующих экспериментов приведены в *разделе 2.5*. При этом в матрице сапфира впервые зафиксировано появление ФЛ в области 750-820 нм, обусловленной НК Si (рис. 3а). Для пленок Al_2O_3 и для сапфира зависимости интенсивности ФЛ от пропорции кислорода в атмосфере отжига качественно аналогичны (рис. 3б). Отличие в том, что в пленках ФЛ имеет место и при отжиге в “чистом” азоте. Это связано с присутствием свободного кислорода в исходной оксидной пленке.

Механизм ФЛ индивидуальных НК в Al_2O_3 , по-видимому, такой же, как и в SiO_2 , поскольку люминесцирующие НК Si в Al_2O_3 окружены оболочкой SiO_2 . Сделан вывод о том, что необходимым условием проявления фотолюминесцентных свойств ионно-синтезированных НК Si в матрице Al_2O_3 является наличие вокруг нанокристаллов оболочек SiO_2 . Оболочка SiO_2 , во-первых, способствует снижению механических напряжений (с учетом коэффициентов термического расширения Si, SiO_2 и Al_2O_3 напряжения, действующие на НК в матрицах Al_2O_3 и SiO_2 , должны иметь противоположные знаки). Во-вторых, интерфейс SiO_2/Si ха-

рактируется сравнительно низкой плотностью оборванных связей, чем обусловлено применение SiO_2 в кремниевой микроэлектронике.

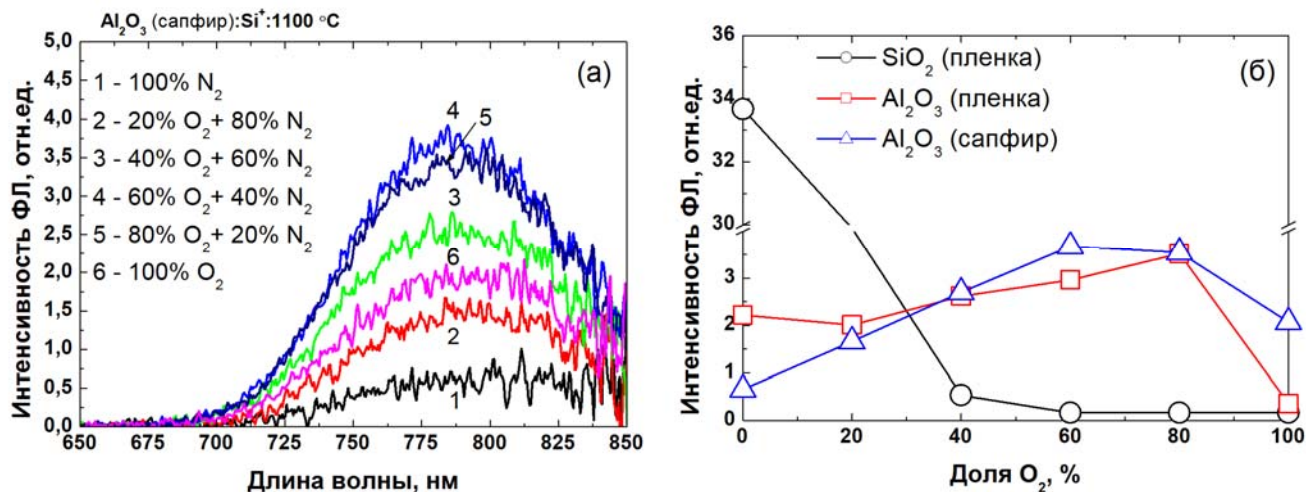


Рис. 3. Спектры ФЛ сапфира, облученного Si^+ , после отжига в атмосфере с различным содержанием кислорода (а); зависимость интенсивности красной-ближней-ИК ФЛ пленок SiO_2 и Al_2O_3 и сапфира, облученных ионами Si^+ , от доли O_2 в атмосфере отжига (б).

Глава 3 посвящена ионно-лучевому формированию и изучению фотолуминесцентных свойств нанокластеров карбида кремния и углерода в матрице SiO_2 .

В *разделе 3.1* описана методика приготовления образцов и методы их исследования, которые включали ФЛ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), ПЭМ, ЭПР и исследование тонкой структуры спектров энергетических потерь электронов (EELFS). Структуры формировались двумя способами. Первый – совместная (последовательная) имплантация ионов Si^+ и C^+ в термические пленки SiO_2 (толщиной 300 нм). Варьировались соотношение доз этих ионов (доза Si^+ $7 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$, C^+ – $7 \cdot 10^{13}$ - $1,5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$), порядок имплантации и отжига, температура (850-1100 $^\circ\text{C}$) и время отжига (15-120 мин). Энергии ионов (100 кэВ для Si^+ и 50 кэВ для C^+) были подобраны таким образом, чтобы получить приблизительное совпадение профилей распределения ионов Si^+ и C^+ . Таким образом, при выбранных энергиях равенство доз ионов Si^+ и C^+ обеспечивало равенство концентрации избыточного кремния и углерода в пленке. Имплантация C^+ осуществлялась либо сразу после имплантации кремния, либо после *промежуточного* отжига при 1100 $^\circ\text{C}$, т.е. в образцы с уже сформированными НК Si. Второй способ – это имплантация углерода (с энергией 40 кэВ и дозами $6 \cdot 10^{16}$, $9 \cdot 10^{16}$ и $1,2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$) в исходно нестехиометрический оксид SiO_x (300 нм) с последующим отжигом в атмосфере осушенного азота (2 ч, 1100 $^\circ\text{C}$). Таким образом, избыток кремния в оксиде кремния перед имплантацией C^+ в одном случае создавался путем имплантации Si^+ в стехиометрический SiO_2 , а в другом он существовал уже в исходном оксиде. Это давало возможность проверки того, влияет ли способ создания избытка кремния на формирование и свойства углеродосодержащих кластеров.

При исследовании влияния ионного легирования ионное внедрение P^+ , V^+ и N^+ (с дозами $3 \cdot 10^{14}$ - $1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ и энергиями составляла 110 кэВ для P^+ , N^+ и 40 кэВ для V^+) осуществлялось либо сразу после имплантации Si^+ + C^+ , либо в образцы с уже сформированными путем отжига при 1000 или 1100 $^\circ\text{C}$ нанокластерами. По-

сле имплантации примесных атомов осуществлялся заключительный отжиг (2 ч) в потоке азота при температуре 1000 °С.

В разделе 3.2 приводятся результаты исследований слоев, полученных совместной имплантацией Si^+ и C^+ в пленки SiO_2 . Показано, что в тех случаях, когда доза углерода *меньше* дозы кремния, ФЛ при 700-800 нм, обусловленная НК Si, постепенно снижается с ростом дозы C^+ (рис. 4), что свидетельствует о замедлении формирования НК Si, либо об увеличении дефектности сформированных НК.

Облучение ионами C^+ полностью гасило (уже при минимальной дозе) ФЛ *предварительно* синтезированных НК Si. При последующем отжиге в случае, когда доза углерода *меньше* дозы кремния, ФЛ частично восстанавливалась, но оставалась менее интенсивной, чем в отсутствие имплантации C^+ , и падала с ростом дозы C^+ . Это свидетельствует о том, что примесь углерода снижает структурное совершенство НК Si. Растворение углерода в НК Si и встраивание его атомов в узлы решетки из-за размерного несоответствия атомов Si и C должно приводить к возникновению механических напряжений и разрыву связей внутри и на границах НК (образованию центров безызлучательной рекомбинации). При дозах C^+ , *меньших*, чем доза Si^+ , даже после высокотемпературных отжигов на спектрах ФЛ отсутствовали полосы, свидетельствующие о синтезе каких-либо фаз, кроме НК Si.

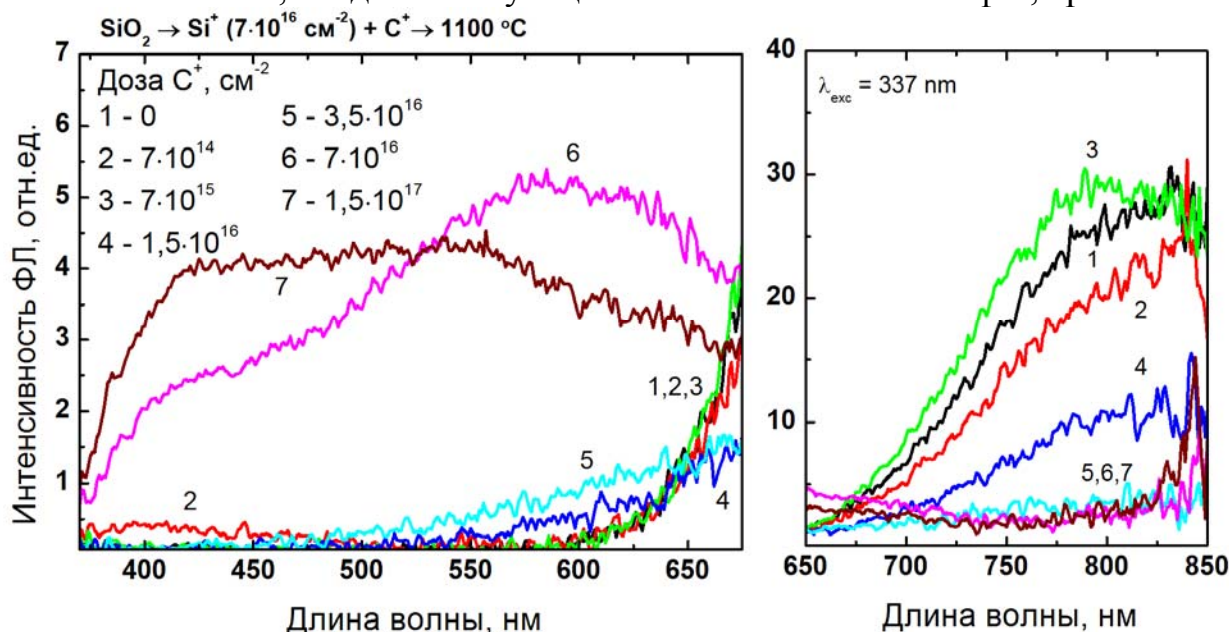


Рис. 4. Спектры ФЛ пленок SiO_2 , облученных ионами Si^+ ($7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и C^+ (с разными дозами), после завершающего отжига (2 ч).

При *равных* дозах Si^+ и C^+ практически полностью отсутствовала полоса ФЛ НК Si и появлялось интенсивное свечение в широкой видимой области спектра (рис. 4) с максимумами при ~ 425 нм (“синяя” ФЛ) и 550-650 нм (“желто-зеленая” ФЛ). Положение коротковолнового пика ФЛ близко к тому, которое было получено при различных методах синтеза SiC [11,12]. ФЛ в области 590 нм в пленках SiO_2 , имплантированных совместно ионами Si и C, либо только ионами C [13,14] связывалась с излучением нановключений углерода. Поэтому были основания полагать, что и в нашем случае ФЛ при ~ 425 нм связана с включениями карбида кремния, а при 550-650 нм – с нанокластерами углерода. В качестве косвенного подтверждения того, что ФЛ связана не с дефектами, служат данные, полученные

в работе методом ЭПР: установлено, что отжиг при 1100 °С эффективно «залечивает» известные парамагнитные дефекты как в пленках SiO₂, облученных Si⁺, так и совместно Si⁺ и C⁺ и не приводит к появлению новых.

Для подтверждения природы светоизлучающих центров были использованы методы РФЭС и EELFS. Существование фаз SiC и C подтверждено методом РФЭС по наличию связей Si-C и C-C. Связи Si-Si от нанокластеров кремния наблюдаются только при наличии промежуточного отжига (наряду с нанокластерами SiC и C). В других режимах ионно-лучевого синтеза НК Si, по данным РФЭС, не обнаруживается. Это позволяет сделать вывод, что ФЛ при 550-650 нм обусловлена преимущественно нановключениями углерода, хотя при наличии промежуточного отжига некоторый вклад в нее могут давать и мелкие нанокластеры Si, для которых вследствие квантово-размерного эффекта ФЛ сдвинута в сторону меньших длин волн.

Методом EELFS на глубине максимальной концентрации внедренных атомов выявлено наличие нанокластеров SiC и включений углерода с *sp*³-характером гибридизации. Связи C-C, типичные для *sp*²-гибридизации (графит), не выявляются. Этот факт свидетельствует, что углеродные нанокластеры в пленке имеют в основном алмазоподобную структуру.

Вариация дозы, температуры и времени отжига (рис. 5) показала, что появление ФЛ, относящейся к SiC и C, соответственно, происходит одновременно как по дозе, так и по температуре и длительности отжига. Одновременность формирования кластеров SiC и C указывает на то, что между процессами образования этих фаз имеется корреляция, т.е. их формирование взаимозависимо. Это можно объяснить уже упоминавшимся выше принципом структурного соответствия фаз. Формирование зародышей именно алмазоподобного углерода может иметь место непосредственно в процессе ионного облучения, чему способствуют высокие давление и температура в термических пиках. Если нанокластеры SiC образуются в кубической фазе (*β*-SiC) по аналогии с формированием *β*-SiC при ионной имплантации C⁺ в Si [11], то, поскольку решетки алмаза и *β*-SiC подобны, формирование нанокластеров одной из этих фаз согласно указанному принципу способствует формированию другой фазы.

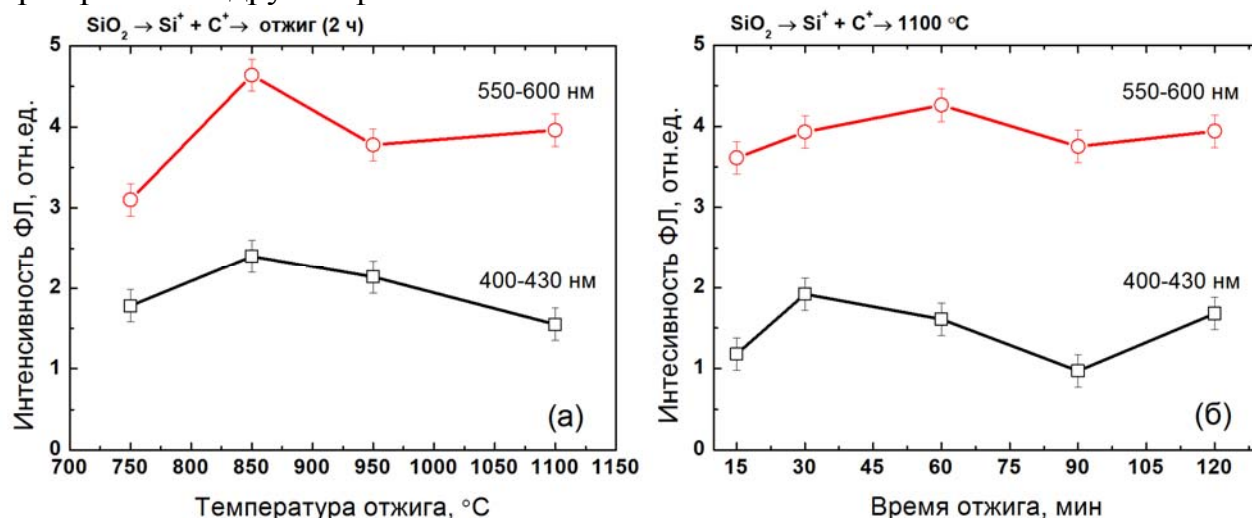


Рис. 5. Зависимость интенсивности полос ФЛ при 400-430 нм и 550-600 нм пленок SiO₂, имплантированных ионами Si⁺ и C⁺, от температуры (а) и длительности (б) отжига.

В разделе 3.3 изучаются слои, полученные путем имплантации ионов C^+ в осажденные пленки нестехиометрического оксида SiO_x .

Высокотемпературный отжиг необлученной пленки SiO_x приводит к заливанию дефектов (исчезновению характерной для них полосы ФЛ) и появлению полосы ФЛ в длинноволновой области (рис. 6, кривая 1), характерной для НК Si. При отжиге происходит фазовое разделение SiO_x на стехиометрический оксид SiO_2 и элементарный Si, при этом по крайней мере часть избыточного кремния образует НК.

В облученных C^+ пленках с последующим отжигом при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ФЛ, связанная с НК Si, сохраняется, хотя и в ослабленном по сравнению с необлученными пленками виде (рис. 6). Наряду с этим, возникает ФЛ в остальной части видимого диапазона, и, кроме того, выделяется самостоятельный пик при $385\text{--}400\text{ нм}$. Появление широкой полосы ФЛ при $\sim 600\text{ нм}$ связывается с наличием аморфных нанокластеров C, тогда как за коротковолновую ФЛ ответственны нанокластеры SiC. Таким образом, люминесцентные свойства системы, содержащей нанокластеры SiC и C, качественно не зависят от того, создается ли избыток кремния путем ионной имплантации Si^+ в пленки SiO_2 , или при осаждении нестехиометрического SiO_x . Сохранение полосы ФЛ, обусловленной НК Si, при имплантации C^+ в нестехиометрический оксид SiO_x связано с тем, что в этом случае толщина пленки была больше пробега ионов C^+ , и НК Si формировались в области с низкой концентрацией углерода или его отсутствия.

В разделе 3.4 изучается влияние ионного легирования на ФЛ слоев SiO_2 с нанокластерами SiC и C. Облучение ионами P^+ и B^+ приводит к ослаблению ФЛ нанокластеров SiC и C. Существенное усиление ФЛ углеродосодержащих кластеров наблюдается при имплантации N^+ с дозой $1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$, что, вероятно, обусловлено химическим влиянием азота на матрицу SiO_2 , т.е. формированием оксинитрида $Si_xO_yN_z$. Однако, возможны и те же механизмы усиления ФЛ, что в случае легирования фосфором системы НК Si в SiO_2 , в частности, изменение электронных свойств в НК при легировании донорами [3].

В главе 4 анализируются электронный транспорт и электролюминесценция (ЭЛ) диодных структур на основе оксидных слоев с нанокластерами Si, SiC и C.

В разделе 4.1 описывается методика подготовки и исследования образцов. Для изготовления диодных структур использовались термические пленки SiO_2 (90 нм) на кремнии КЭФ-4,5, пленки Al_2O_3 (150 нм) на кремнии КДБ-0,005, имплантированные ионами Si^+ с энергиями 40 и 100 кэВ и дозами $4 \cdot 10^{16}$ и $5 \cdot 10^{16}$.

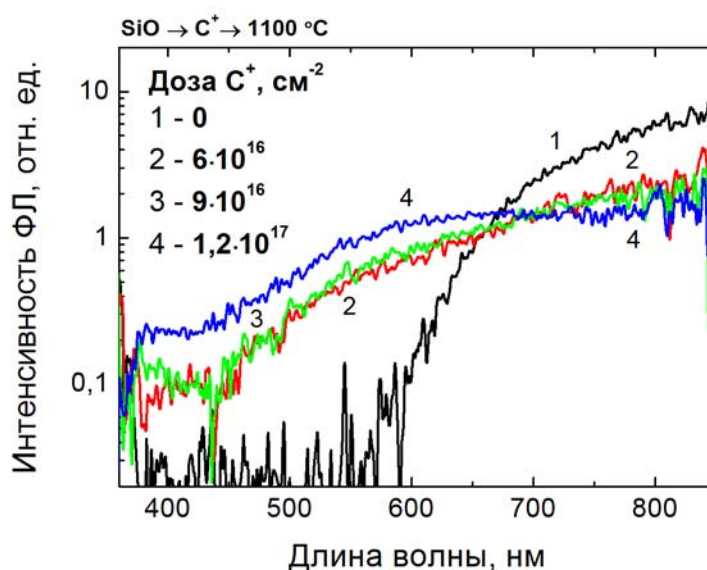


Рис. 6. Спектры ФЛ пленок SiO_x до и после облучения C^+ с разными дозами после отжига.

$3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, соответственно, а также пленки SiO (300 нм) на Si КДБ-0,005, имплантированные ионами C^+ с энергией 40 кэВ и дозами $6 \cdot 10^{16}$ - $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Постимплантационный отжиг всех образцов проводился при 1100 °С (2 ч) в потоке осушенного азота. На поверхность пленки наносились проводящие прозрачный контакты диаметром 0,25 см из сплава оксида индия и олова (ITO).

Вольтамперные характеристики (ВАХ) регистрировались на анализаторе параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A. ЭЛ измерялась с использованием той же оптической схемы и тех же методов регистрации, что и ФЛ. Возбуждение ЭЛ проводилось с использованием характериографа TR 8405 Orion.

В разделе 4.2 приводятся результаты исследования ВАХ и ЭЛ изготовленных диодных структур. Анализ механизма протекания тока проводился в рамках моделей термической эмиссии Пула-Френкеля (ПФ), термостимулированного туннелирования Фаулера-Нордгейма (ФН), тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ), а также модели дискретного электронного транспорта сквозь цепочку гранул в области кулоновской блокады туннелирования [15].

Для анализа механизмов протекания тока ВАХ строились в координатах, позволяющих спрямлять характеристики для каждого из указанных механизмов.

Исследуемые в работе системы являются нанокompозитными системами, для которых в принципе применим механизм электронного транспорта, связанный с туннелированием в условиях кулоновской блокады, и анализ ВАХ с использованием теории [15] для такого механизма впервые выполнен для пленок, синтезированных ионно-лучевым методом.

В соответствии с моделью дискретного электронного транспорта через цепочку гранул в области кулоновской блокады туннелирования [15] ВАХ цепочки равностоящих друг от друга гранул в области малых и средних электрических полей должна описываться законом:

$$I = \frac{e}{RC} \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right) sh\left(\frac{eV}{NkT}\right), \quad (1)$$

где V – напряжение, R – туннельное сопротивление между соседними гранулами, C – электрическая ёмкость гранулы, N – количество гранул в цепочке. Этот закон в области малых токов ($eV \ll NkT$) даёт линейную зависимость:

$$I = \frac{e}{RC} \left(\frac{eV}{NkT}\right) \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right), \quad (2)$$

а при средних токах – экспоненциальную зависимость:

$$I = \frac{e}{RC} \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right) \exp\left(\frac{eV}{NkT}\right). \quad (3)$$

Находя на ВАХ в двойном логарифмическом и полулогарифмическом масштабах линейные участки, определяем область, где, соответственно, соблюдаются выражения (2) и (3). Если это удастся, используя (3), находим среднее количество гранул в цепочке (N), участвующих в токопереносе.

ВАХ структур, сформированных на основе пленок SiO_2 и Al_2O_3 , а также осажденных пленок SiO_x , как облученных ионами C^+ (с дозой $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), так и не облученных, представлены на рис. 7. (Отрицательный потенциал прикладывался к контакту ITO).

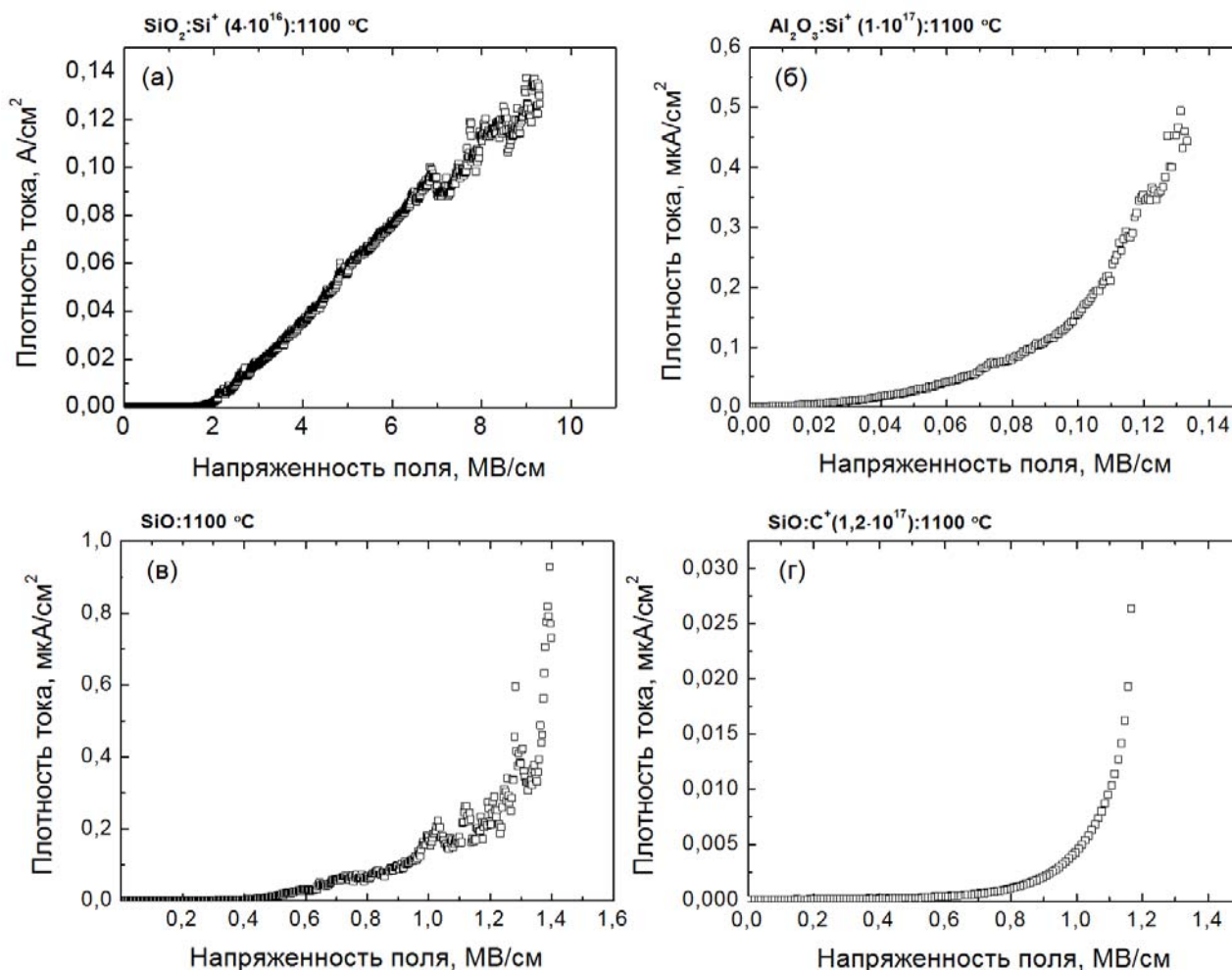


Рис. 7. ВАХ диодных структур на основе SiO_2 (а) и Al_2O_3 (б) с НК Si, ионно-синтезированными при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, осажденных пленок SiO, отожженных при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (в), и пленок SiO, облученных C^+ с последующим отжигом при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (г).

Рассчитанные параметры, входящие в теоретические соотношения для различных механизмов электронного транспорта, сведены в таблицу 1. Обсудим применимость этих механизмов.

Несмотря на то, что некоторые участки ВАХ с той или иной степенью приближения спрямлялись в координатах ФН, рассчитанная из ВАХ высота барьера φ_B практически во всех случаях получилась нереально малой. (Эта высота должна быть близка к величине разрыва зон в матрице и нанокристалле или нанокластере). Поэтому, данный механизм маловероятен в исследуемых структурах.

Аппроксимация вольтамперной характеристики степенным законом, согласно теории ТОПЗ, приводит либо к слишком малым (1,5), либо к слишком большим (4-13), не объяснимым этой теорией величинам показателя n . Поэтому механизм ТОПЗ также следует считать маловероятным.

Литературные значения высокочастотных диэлектрических постоянных (для SiO_2 значение $\sim 2,1$, для $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2,6$) укладываются в диапазоны полученных значений ϵ для механизма ПФ. Таким образом, формы наблюдаемых ВАХ находятся в согласии с этим механизмом.

Таблица 1. Значения параметров, рассчитанных для различных механизмов электронного транспорта через пленки SiO₂, Al₂O₃ с нанокристаллами Si и нанокластерами C и SiC.

Система	Дискретный электронный транспорт через цепочку гранул в области кулоновской блокады туннелирования		Механизм ТОПЗ		Механизм Пула-Френкеля		Механизм Фаулера-Нордгейма	
	E , В/см	N	E , В/см	n	E , В/см	ε	E , В/см	φ_B , эВ
SiO ₂ :Si ⁺ , 4·10 ¹⁶ см ⁻²	до 1·10 ⁵ ; 3·10 ⁵ - 1·10 ⁶	55	до 1·10 ⁷	1,5	1·10 ⁶ -2,3·10 ⁶	1,1- 4,4	1,2·10 ⁶ - 8·10 ⁶	0,4
Al ₂ O ₃ :Si ⁺ , 1·10 ¹⁷ см ⁻²	до 1·10 ⁴ ; 2·10 ⁴ - 6·10 ⁴	13	до 1,3·10 ⁵	4,0	2·10 ⁴ - 1·10 ⁵	2-8	7·10 ⁴ - 1,3·10 ⁵	0,02
SiO, отжиг 1100°С	до 1·10 ⁵ ; 1,2·10 ⁵ -6,5·10 ⁵	101	до 1,3·10 ⁶	4,4	1,8·10 ⁵ -7·10 ⁵	2,1- 8,2	3,5·10 ⁵ -1,3·10 ⁶	0,07
SiO:C ⁺ , 1,2·10 ¹⁷ см ⁻²	до 3·10 ⁵ ; 5·10 ⁵ -1·10 ⁶	175	до 1,2·10 ⁶	11	6·10 ⁵ -9,8·10 ⁵	2,2- 8,7	7,8·10 ⁵ -1,1·10 ⁶	0,2

Обозначения: E – средняя напряженность электрического поля (указаны интервалы, в которых имеет место спрямление ВАХ), N – среднее число гранул в цепочке, n – показатель степени в соотношении $J = f(V)$ для механизма ТОПЗ, ε – высокочастотная диэлектрическая постоянная матрицы, φ_B – высота барьера между матрицей и нанокристаллами (нанокластерами).

В механизме электронного транспорта по цепочкам гранул в условиях кулоновской блокады туннелирования критериями реальности механизма являлось выполнение условия $eV \ll NkT$ для области низких напряженностей поля и $eV > NkT$ для средних полей. Эти условия приближенно выполняются. Вторым критерий – это реальность среднего числа наногранул в цепочках. Для термического SiO₂ рассчитанное значение N (~55) на толщине пленки 90 нм дает расстояние 1,6 нм между центрами гранул, что вполне правдоподобно: цепочки могут быть ломаными, а в проекции на нормаль дают заниженное значение расстояния между центрами. В пленках нестехиометрического оксида SiO как без углерода, так и с углеродом, средние значения N соответствуют средним расстояниям между гранулами 3 и 1,7 нм для пленок без углерода и с углеродом, соответственно.

Таким образом, токоперенос в исследуемых системах описывается теорией электронного транспорта по цепочкам наногранул в условиях кулоновской блокады, а также теорией Пула-Френкеля.

Электролюминесценция наблюдалась в термических пленках SiO₂ с НК Si при напряженностях электрического поля более 4 МВ/см (рис. 8). При этом максимум ЭЛ смещен относительно ФЛ в сторону больших энергий фотонов. Важно, что ЭЛ наблюдается только при одной полярности – “плюс” на подложке. В общем случае возможны два варианта возбуждения электронно-дырочных пар в НК Si: ударная ионизация горячими электронами, инжектированными в НК Si при сильных полях [16] и совместное туннелирование электронов и дырок из контактов [4,17]. В нашем случае, когда в качестве подложки использован n -Si, инжек-

ция электронов и ударная ионизация возможны при обеих полярностях, в то время как для совместного туннелирования электронов и дырок необходимо перевести подложку Si *n*-типа в режим инверсии типа проводимости, что возможно только при одной полярности. Это позволяет сделать выбор в пользу двойной инжекции как механизма возбуждения ЭЛ в нашей системе.

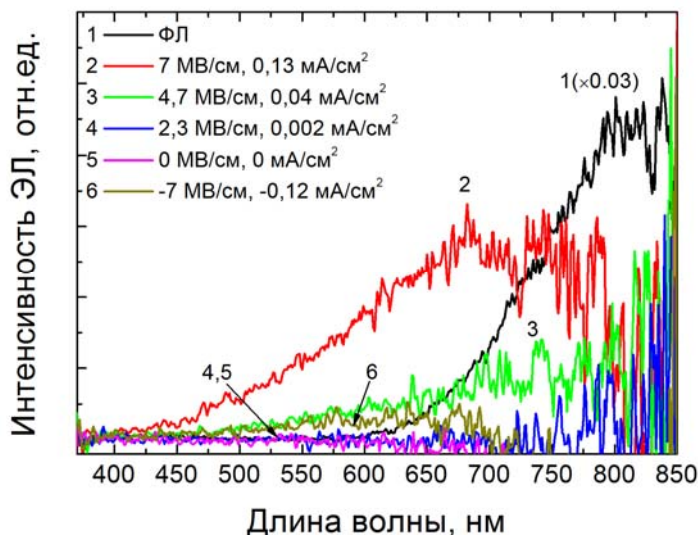


Рис. 8. Спектры ЭЛ диодной структуры на основе слоев термического SiO₂ с НК Si, в сравнении со спектром ФЛ той же структуры.

Пленки Al₂O₃ характеризовались низкими напряженностями полей пробоя (0,1-0,2 МВ/см), что связано с худшими диэлектрическими свойствами осажденной пленки по сравнению с термическим окислом SiO₂. Поэтому для этих пленок ЭЛ не наблюдалась. Для диодов на основе пленок SiO_x, как необлученных, так и облученных углеродом, по той же причине также не было получено заметной ЭЛ.

В **Заключении** приведены основные результаты и выводы работы.

1. В работе проведено комплексное исследование структуры и свойств пленок Al₂O₃ и монокристаллического оксида алюминия (сапфира), подвергнутых имплантации ионов кремния с последующим отжигом. Установлено, что в пленках Al₂O₃ формируются нанокристаллы кремния, которые по своим фотолюминесцентным свойствам и их дозовой зависимости аналогичны нанокристаллам кремния, ионно-синтезированным в матрице SiO₂.

2. Экспериментально и теоретически показано существование высоких значений механических напряжений, действующих на нанокристаллы кремния в матрице сапфира. Сделан вывод, что эти напряжения служат причиной разрыва связей на границах нанокристаллов с матрицей и приводят к гашению люминесценции, которое невозможно устранить путем легирования мелкими примесями или водородом.

3. Экспериментально установлено формирование оболочек SiO₂ вокруг нанокристаллов кремния в имплантированном кремнии сапфира при отжиге в окисляющей атмосфере. Впервые продемонстрировано наличие фотолюминесценции нанокристаллов кремния в этих условиях. Сделан вывод о том, что формирование оболочек SiO₂ вокруг нанокристаллов кремния – необходимое условие проявления ими фотолюминесцентных свойств в матрице Al₂O₃.

4. Показана возможность получения “белой” ФЛ как путем совместной имплантации кремния и углерода в пленки SiO_2 (при равных концентрациях избыточного кремния и углерода), так и путем имплантации углерода в нестехиометрический оксид SiO_x . Желто-зеленая и синяя полосы фотолюминесценции в SiO_2 с ионно-синтезированными углеродосодержащими нанокластерами обусловлены нанокластерами алмазоподобного углерода и кубического карбида кремния, соответственно. Установлено, что люминесцентные свойства нанокластеров SiC и C в SiO_2 качественно не зависят от того, создается ли избыток кремния путем ионной имплантации Si^+ в стехиометрические пленки SiO_2 , или этот избыток содержится в исходно нестехиометрическом оксиде SiO_x .

5. Найдено, что формирование нанокластеров углерода и карбида кремния в SiO_2 при ионном синтезе происходит взаимно коррелированно (по дозе, температуре отжига и времени отжига).

6. Установлено, что вольтамперные характеристики диодных структур на основе ионно-синтезированных слоев SiO_2 с нанокристаллами Si и нанокластерами C, SiC, а также пленок Al_2O_3 с нанокристаллами Si описываются теорией электронного транспорта по цепочкам гранул в условиях кулоновской блокады туннелирования и механизмом Пула-Френкеля.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yanagiya, S. Optical and electrical properties of Al_2O_3 films containing silicon nanocrystals / S. Yanagiya, M. Ishida // J. Electron. Mat. – 1999. – Vol.28, №5. – P.496-500.
2. Origin of luminescence from Si^- -implanted (1102) Al_2O_3 / C.J. Park, Y.H. Kwon, Y.H. Lee, T.W. Kang, H.Y. Cho, S. Kim, S.-H. Choi, R.G. Elliman // Appl.Phys.Lett.–2004.– V.84,№14.–P.2667-2669.
3. Belyakov, V.A. Г-X mixing in phosphorus-doped silicon nanocrystals: Improvement of photon generation efficiency / V.A. Belyakov, V.A. Burdov // Phys. Rev. B.– 2009. –Vol.79. – P.035302.
4. Optical and electrical properties of Si-nanocrystals ion beam synthesized in SiO_2 / B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, C. Garcia et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B– 2004. – V.216. – P.213-221.
5. 50 лет исследований в НИФТИ ННГУ в области физических проблем ионной имплантации / Д.И. Тетельбаум // Вестник ННГУ. – 2010. – №5(2). – С.250-259.
6. Raman shifts in Si nanocrystals / J. Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol.69, №2. – P.200-202.
7. Raman microstructural analysis of silicon-on-insulator formed by high dose oxygen ion implantation: As-implanted structures / J. Macia, E. Martin, A. Perez-Rodriguez, J. Jimenez, J.R. Morante, B. Aspar, J. Margail // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol.82, №8. – P.3730-3735.
8. Физические величины. Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлиховой. М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
9. Дж. Эшелби. Континуальная теория дислокаций. М.: Изд. иностр. лит., 1963. –247с.
10. The influence of phosphorus and hydrogen ion implantation on the photoluminescence of SiO_2 with Si nano-inclusions / D.I. Tetelbaum, S.A. Trushin, V.A. Burdov, A.I. Golovanov, D.G. Revin, D.M. Gaponova // Nucl. Instr. Meth. B. – 2001. – Vol.174. – P.123-129.
11. Intense blue emission from porous β -SiC formed on C^+ -implanted silicon / L.-S. Liao, X.-M. Bao, Z.-F. Yang, N.-B. Min // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol.66, №18. – P.2382-2384.

12. Intense short-wavelength photoluminescence from thermal SiO₂ films co-implanted with Si and C ions / J. Zhao, D.S. Mao, Z.X. Lin, B.Y. Jiang, Y.H. Yu, X.H. Liu, H.Z. Wang, G.Q. Yang // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol.73, №13. – P.1838-1840.
13. White luminescence from Si⁺ and C⁺ ion-implanted SiO₂ films / A. Perez-Rodriguez, O. Gonzalez-Varona, B. Garrido, P. Pellegrino et al. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol.94, №1. – P.254-262.
14. Ion beam synthesis of C-based optically-active nanoclusters in silica / L.J. Mitchell, F. Naab, O.W. Holland, J.L. Duggan, F.D. McDaniel // *J.Non-Crist.Solids.* –2006. – V.352. – P.2562-2564.
15. Демидов, Е.С. Экспоненциальный полевой рост проводимости в гранулированных средах, обусловленный кулоновской блокадой туннелирования / Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова // *Вестник ННГУ, Сер. ФТТ.* – 2007. – №4. – С.39-46.
16. Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures / G. Franzo, A. Irrera, E.C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, F. Priolo // *Appl. Phys. A.* – 2002. – Vol.74. – P.1-5.
17. Enhancement of light emission from silicon nanocrystals by post-O₂-annealing process / B.Y. Park, S. Lee, K. Park, C.H. Bae, S.M. Park // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol.107. – P.014314.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Ion beam synthesis of Si nanocrystals in silicon dioxide and sapphire matrices – the photoluminescence study / A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum, O.N. Gorshkov, A.P. Kasatkin, A.I. Belov, S.V. Morozov // *Vacuum.* – 2005. – Vol.78, №2-4. – P.519-524.
- A2. Люминесценция наноструктур Al₂O₃-Si, полученных методами электроннолучевого осаждения и ионной имплантации / Тетельбаум Д.И., Ершов А.В., Машин А.И., Михайлов А.Н., Белов А.И. // *Вестник ННГУ. Сер. ФТТ.* – 2005. – Вып.1(8). – С.14-17.
- A3. Influence of the nature of oxide matrix on the photoluminescence spectrum of ion-synthesized silicon nanostructures / D.I. Tetelbaum, O.N. Gorshkov, A.V. Ershov, A.P. Kasatkin, V.A. Kamin, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, D.M. Gaponova, L. Pavesi, L. Ferraioli, T.G. Finstad, S. Foss // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol.515, No.1-2. – С.333-337.
- A4. Свойства нанокристаллов кремния, сформированных и легированных методом ионной имплантации в различных оксидных матрицах / Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, В.А. Бурдов, А.В. Ершов, А.И. Белов, Д.А. Камбаров, В.К. Васильев, А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, Д.М. Гапонова, R. Turan, S. Yerci, L. Pavesi, L. Ferraioli, T.G. Finstad, S. Foss // *Нанотехника.* – 2006. – №3. – С.36-52.
- A5. Влияние легирования фосфором и водородом на фотолюминесценцию нанокристаллов кремния в диэлектрической матрице / А.И. Белов, А.В. Ершов, Д.М. Гапонова, А.Н. Михайлов, А.А. Трухин, Д.А. Лаптев, Д.И. Тетельбаум // *Вестник ННГУ. Сер. ФТТ.* –2007. – №1. – С.33-39.
- A6. Investigations of SiC semiconductor nano-inclusions formed by sequential ion implantation and annealing in thermally oxidized Si / D. Wainstein, A. Kovalev, D. Tetelbaum, A. Mikhaylov, A. Belov // *Surf. Interf. Anal.* – 2008. – Vol.40, No.3-4. – P.571-574.
- A7. Изменение оптических свойств и фазового состава имплантированных кремнием слоев SiO₂ при легировании ионами фосфора, бора, азота и углерода / Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, Т.Г. Finstad, Y. Golan // *Вестник Нижегородского университета. Сер. ФТТ.* – 2008. – №.3. – P.40-46.
- A8. Свойства наноструктур Al₂O₃:nc-Si, сформированных путем ионной имплантации кремния в сапфир и аморфные пленки оксида алюминия / Д.И. Тетельбаум, А.Н. Ми-

хайлов, А.И. Белов, А.В. Ершов, Е.А. Пителимова, С.М. Планкина, В.Н. Смирнов, А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, R. Turan, S. Yerci, T.G. Finstad, S. Foss // ФТТ. – 2009. – Т.51, №2. – Р.385-392.

A9. Effect of carbon implantation on visible luminescence and composition of Si-implanted SiO₂ layers /D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhaylov, V.K. Vasiliev, A.I. Belov, A.I.Kovalev, D.L.Wainstein, Yu. A. Mendeleva, T.G.Finstad, S.Foss, Y. Golan, A. Osheroov // Surf.Coat.Tech. – 2009. – V.203 – P.2658.

A10. Люминесценция и структура наноразмерных включений, формирующихся в слоях SiO₂ при двойной имплантации ионов кремния и углерода / Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, В.К. Васильев, А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, Y. Golan, A. Osheroov // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – №.9. – С.50-57.

A11. Формирование и «белая» фотолюминесценция нанокластеров в пленках SiO_x, имплантированных ионами углерода / А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, А.П. Сидорин, А.П. Грачев, А.В. Ершов, Д.И. Тетельбаум // ФТП. – 2010. – Т.44, №11. – С.1498-1503.

A12. Светоизлучающие ионно-синтезированные структуры на основе нанокристаллов кремния в оксидных матрицах / А.Б. Костюк, А.И. Белов, И.Ю. Жаворонков, Д.В. Гусейнов, А.В. Ершов, Т.А. Грачева, Н.Д. Малыгин, А.Н. Михайлов, О.Н. Горшков, Д.И. Тетельбаум // Вестник ННГУ. – 2010. – №5(2). – С.264-270.

A13. Электронный транспорт через тонкие оксидные пленки на кремнии, наноструктурированные путем имплантации ионов Si / Е.С. Демидов, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, С.А. Филиппов, А.Б. Костюк, А.В. Ершов, Д.И. Тетельбаум // Тезисы докладов V Международной конференции "Кремний-2008", Черногоровка, 1-4 июля, 2008. – С.55.

A14. Электронный транспорт через многослойные нанопериодические структуры SiO/Al₂O₃ и имплантированные кремнием оксидные слои Al₂O₃, SiO₂ и ZrO₂ / А.В. Ершов, А.И. Машин, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, И.А. Чугров, А.Б. Костюк, Е.С. Демидов, Д.И. Тетельбаум // Тезисы докладов II Всероссийской конференции "Физические и физико-химические основы ионной имплантации", Казань, 28-31 октября, 2008. С.103-104.

A15. Электронно-оптические свойства массивов нанокристаллов кремния в оксидах кремния и алюминия / А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.Б. Костюк, И.А. Чугров, Д.Е. Николичев, Д.В. Гусейнов, А.В. Нежданов, А.В. Ершов, Д.И. Тетельбаум // Тезисы докладов VII Международной конференции «Кремний-2010», Н. Новгород, 6-9 июля, 2010. – С. 183.