# Иследование структурно-фазовых трансформаций и фотолюминесцентных, оптических, электрических, электролюминесцентных свойств композитов на основе нанокластеров Si (нк-Si) в матрице SiO<sub>2</sub>. Перколяционный подход. (Часть I)

В.Н. Семиногов, В.И. Соколов, В.Н. Глебов, А.М. Малютин, Е.В. Троицкая, С.И. Молчанова, А.С. Ахманов, В.Я. Панченко (ИПЛИТ РАН)

В.Ю. Тимошенко, Д.М. Жигунов, П.А. Форш, О.А. Шалыгина, Н.Е. Маслова, П.К. Кашкаров, С.С. Абрамчук (МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет)

### СОДЕРЖАНИЕ

Введение

1. Термическое осаждение исходных пленок SiO<sub>x</sub> с заданным составом х на кремниевые, кварцевые и сапфировые подложки и их термический отжиг

2. Разработка методов характеризации структурных свойств пленок нк - Si/SiO  $_{\rm v}$  с у  $\leq 2$ 

2.1. ИК спектрометрия. Определение стехиометрического состава у матрицы  $SiO_y$  и объемной доли  $V_{Si}$  нанокластеров Si в пленках нк - Si/SiO<sub>y</sub>. Гипотеза о перколяционной природе структуры пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub>

2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Определение температуры кристаллизации нк- Si и объемной доли  $V_{\rm kp,Si}$  кристаллических нк-Si в пленках нк - Si/SiO<sub>y</sub>. Перколяционная картина структурных и фазовых трансформаций при термическом отжиге

2.3. Исследование фотолюминесцентных свойств пленок нк - Si/SiO<sub>v</sub> при оптическом возбуждении

2.4. Спектрофотометрия УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов. Определение толщин, оптических постоянных пленок

нк - Si/SiO<sub>у</sub> и их структурных трансформаций при термическом отжиге

2.5. Трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ-микроскопия). Определение средних размеров нк-Si, их фазового состояния и межплоскостных расстояний кристаллических нк-Si 3. Изготовление лабораторных образцов электролюминесцентных светодиодов на основе пленок нк-Si/SiO<sub>2</sub> и исследование их характеристик

3.1. Вольт-амперные характеристики пленок нк - Si/SiO<sub>v</sub> с

 $1 \le y \le 2$ . Перколяционный критерий выбора оптимальных параметров пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub> для электролюминесцентных светодиодов

3.2. Конструкция и технология формирования МОП структуры «Al-пленка нк - Si/SiO $_2$  - p-Si»

3.3. Вольт-амперные характеристики МОП структуры «Al – пленка нк - Si/SiO<sub>2</sub> - p-Si»

3.4. Исследование электролюминесцентных характеристик лабораторных образцов светодиодов

4. Заключение

5. Литература

#### Введение

Одна из основных проблем, возникающая при замене металлических межсоединений в компьютерах на оптические волноводы с целью увеличения скорости передачи информации посредством световых импульсов, связана с отсутствием светоизлучающих элементов (светодиод, лазер), технология изготовления которых была бы совместима с кремниевой технологией.

В настоящее время на решение этой проблемы направлены усилия целого ряда лабораторий Италии, Франции, Германии, Японии, России (Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск, Нижний Новгород).

Значительный прогресс был достигнут при разработке светоизлучающих диодов на основе высокоэффективной кремниевой солнечной ячейки (при комнатных температурах внешняя квантовая эффективность  $\eta \approx 1 \%$  [1, 2]) и на основе пористого кремния ( $\eta \approx 0.4 \%$  [3],  $\eta \approx 1 \%$  [4] и  $\eta \approx 1.4 \%$  [5]).

Другим перспективным направлением создания светоизлучающих элементов является разработка МОП светодиодов (металл – окисел – проводник), в которых в качестве окисла используется композиционный материал нк - Si/SiO<sub>2</sub>, представляющий собой аморфную матрицу SiO<sub>2</sub> с внедренными в нее нанокристаллами Si (нк-Si). Максимальная достигнутая квантовая эффективность таких светодиодов п ≈ 0,1 % [6], а при дополнительной имплантации в матрицу нк - Si/SiO , ионов  $Er^{3+}\eta$ ≈ 1 % [7, 8]. В работе [8] сообщается также о МОП светодиодах, изготовленных на основе материала  $SiO_2$ :  $Er^{3+}$  (то есть без нк-Si, длина волны излучения λ = 1,54 мкм), внешняя квантовая эффективность которых  $\eta \approx 10$  %, но у этих светодиодов имеются проблемы с надежностью из-за лавинного механизма инжекции носителей заряда в SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, можно сказать, что на сегодняшний день коммерчески приемлемый уровень квантовой эффективности

светодиодов ( $\approx 10$  %) на основе пленок нк - Si/SiO<sub>2</sub>, остается не достигнутым. Однако положительная динамика достижений за последние годы, а также открытие эффекта вынужденного усиления спонтанной люминесценции при оптической накачке матрицы нк - Si/SiO<sub>2</sub> [9, 10] и эксперименты по обужению спектра фотолюминесценции (ФЛ) от матриц нк - Si/SiO<sub>2</sub> [11] и нк-Si/SiO<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> [12], помещенных в микрокювету (резонатор, сформированный на базе слоев Si и SiO<sub>2</sub>), дают основание (см. обзор [13]) для хороших перспектив фабрикации светодиодов и лазеров, технология изготовления которых была бы совместимой с кремниевой технологией. Последние достижения в этой области аккумулированы материалах прошелших В нелавно международных конференций, которые опубликованы в журналах [14-16].

В Части I данной работы излагается материал разделов 1 – 2.3, а также разделы Заключение и Литература, соответствующие этой части работы.

## 1. Термическое осаждение исходных пленок SiO<sub>x</sub> с заданным составом х на кремниевые, кварцевые, сапфировые подложки и их термический отжиг

Существует несколько методов напыления исходных пленок  $SiO_x$  (x  $\leq$  2). К ним относятся: химическое осаждение из газовой фазы при низком давлении (LPCVD); химическое осаждение из газовой фазы, индуцированное плазмой (PECVD); ионная имплантация Si в матрицу  $SiO_2$ , резистивное испарение и конденсация в вакууме (или метод термического испарения).

В наших экспериментах осаждение на подложки Si, SiO<sub>2</sub> и  $Al_2O_3$  пленок SiO<sub>x</sub> с x = 1 – 1,2 осуществлялось из исходного гранулированного порошка SiO (материал для электроники) методом резистивного испарения и конденсации в вакууме на вакуумной установке ВАК-600 при остаточном давлении P<sub>oct</sub>  $\leq 10^{-3}$  Па. Режимы осаждения пленок варьировались температурой

подложки  $T_{noдn} = 100 - 400$  °C и скоростью осаждения  $V_{dep} = 2 - 20$  <sup>о</sup> A/c. В зависимости от проводимых нами измерений толщины пленок SiO<sub>x</sub> в случае кремниевой подложки составляли d = 50 – 500 нм, а в случае подложек из плавленого кварца марки КИ и сапфира - d = 250 – 500 нм.

В процессе термического отжига часть атомов кремния выделяется в виде нанокластеров, в результате чего исходная пленка  $SiO_x$  ("as-deposited", например, с x  $\approx$  1) трансформируется в пленку нк - Si/SiO<sub>y</sub> с y > x, которая представляет собой матрицу S SiO<sub>y</sub> с внедренными в нее нанокластерами кремния. Реакцию распада можно описать формулой

 $y \operatorname{SiO}_{x} = (y - x) \operatorname{Si} + x \operatorname{SiO}_{y}$ .

В наших экспериментах термический отжиг образцов проводился в печи электросопротивления в атмосфере азота при заданной температуре  $T_{oTx}$  с последующим охлаждением с естественной скоростью. Режимы отжига варьировались температурой отжига  $T_{oTx} = 350 - 1200$  °C и его длительностью  $t_{oTx} = 0 - 4$  часа. Времена нагрева печи до заданной температуры отжига  $T_{oTx}$  и естественного охлаждения составляли 1 - 1,5 часа. За время отжига  $t_{oTx}$  принималось время выдержки образца при заданной температуре  $T_{oTx}$ . Таким образом нулевое время отжига при заданной температуре  $T_{oTx}$  соответствует отжигу, когда сразу же по достижению заданной температуры печь отключалась.

### 2. Разработка методов характеризации структурных свойств пленок нк - Si/SiO $_{\rm v}$ с у £ 2

Для качественного и количественного анализа структурнофазовых и фотолюминесцентных свойств пленок нк - Si/SiO , был разработан ряд методов: ИК спектрометрия; спектроскопия комбинационного рассеяния света; фотолюминесцентная спектроскопия; спектрофотометрия УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов; трансмиссионная электронная микроскопия.

2.1. ИК спектрометрия. Определение стехиометрического состава у матрицы SiO<sub>y</sub> и объемной доли  $V_{\rm Si}$  нанокластеров Si в пленках нк - Si/SiO<sub>y</sub>. Гипотеза о перколяционной природе структуры пленокнк - Si/SiO<sub>y</sub>

Для исследований методом ИК спектрометрии была изготовлена партия (11 образцов) пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub> с толщиной  $d \approx 0,5$  мкм, осажденных на кремниевые подложки p-Si (КДБ) с удельным сопротивлением  $\rho = 10$  Ом·см. Все подложки партии вырезались из одной пластины, и все пленки SiO<sub>x</sub> с x  $\approx 1$  напылялись на эти подложки в течение одного технологического процесса методом резистивного испарения и конденсации гранулированного порошка SiO. При этом температура подложек поддерживалась равной  $T_{noдn} = 200$  °C, а скорость осаждения  $V_{dep} = 20$  Å/c. Затем образцы термически отжигались в течение  $t_{отж} = 1$  час в атмосфере азота при одной из заданных температур:  $T_{отж} = 200$  (as depo), 350, 450, 550, 650, 750, 850, 950, 1050, 1100, 1200 °C. В результате на подложках были сформированы пленки нк - Si/SiO<sub>y</sub> с различным составом у матрицы SiO<sub>y</sub>.

Спектры поглощения в области 350 – 9000 см<sup>-1</sup> измерялись с использованием FTIR-спектрометра Shimadzu-8400 S. На рисунке 1 приведены спектры поглощения (700 – 1400 см-1) пленок нк - Si/SiO<sub>v</sub> на подложках p-Si.

На рисунке 2 представлена полученная нами зависимость положения пика поглощения пленки нк - Si/SiO<sub>y</sub> от температуры  $T_{otx}$  исходной пленки SiO<sub>x</sub> с x  $\approx$  1. Так как кремний слабо поглощает в области 990 – 1100 см<sup>-1</sup>, то ИК спектр поглощения в

данной области характеризует состояние матрицы  ${\rm SiO}_y$ : а именно, с увеличением температуры отжига происходит изменение состава у матрицы  ${\rm SiO}_y$ , что ведет к смещению частоты  $\Omega_{\rm пик}$  пика поглощения.



Рис. 1. Спектры поглощения пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub>, полученных в результате термического отжига исходных пленок SiO<sub>x</sub> с x ≈ 1 при температурах  $T_{oT\#} = 350$  °C (кривая 1) и  $T_{oT\#} = 1100$  °C (кривая 2). Длительность отжига  $t_{oT\#} = 1$  час.  $T_{sub}$ ,  $T_{sub+film}$  – пропускательные способности подложки и пленки на подложке соответственно,  $\Omega_{пик}$  – положение пика поглощения в области 990 – 1100 см<sup>-1</sup>. Измеренные спектры усреднены по 25-ти соседним точкам.

За поглощение в области 770 – 1400 см<sup>-1</sup> ответственны колебательные моды сжатия связей Si – O и Si – O – Si [17, 18]. В работе [17] на основе радиоаналитичесого метода [19] экспериментально установлена связь между составом у пленок

SiO<sub>y</sub> и положением пика поглощения  $\Omega_{\text{пик}}$  при  $1 \le y \le 2$ . Проведенная нами интерполяция экспериментальных данных работы [17] показывает, что зависимость состава у пленок SiO<sub>y</sub> хорошо описывается формулой



Рис. 2. Зависимость положения  $\Omega_{\text{пик}}$  пика поглощения от температуры отжига  $T_{\text{отж}}$  пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub> на кремниевой подложке при  $\mathbf{t}_{\text{отж}} = 1$  и 2 часа и случае, когда исходными являются пленки SiO<sub>x</sub> с х  $\approx 1$ .

$$y = 1 + a(\Omega_{\Pi \mu \kappa} - 980) + b(\Omega_{\Pi \mu \kappa} - 980)^2 - c(\Omega_{\Pi \mu \kappa} - 980)^3,$$
  

$$a = 2,1 \times 10^{-3}, \quad b = 1,05 \times 10^{-4}, \quad c = 2,85 \times 10^{-7},$$
(1)

где  $\Omega_{\text{пик}}$  задается в см<sup>-1</sup>.

С использованием полученных нами экспериментальных данных, представленных на рисунке 2, и выражения (1) находим зависимость состава у матрицы  $SiO_y$  для образцов нк - Si/SiO<sub>y</sub> от температуры отжига  $T_{ottk}$  Эта зависимость приведена на рисунке 3.



Рис. 3. Зависимости состава у матрицы SiO<sub>y</sub> от температуры отжига  $T_{\text{отж}}$  для пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub>, сформированных в процессе термического отжига из исходных пленок **SiO**<sub>x</sub> с x ≈ 1.

Из физических соображений очевидно, что при высоких температурах отжига матрица  ${\rm SiO}_y$  пленки нк - Si/SiO<sub>y</sub> должна преобразовываться в матрицу  ${\rm SiO}_2$ . Из рисунка 3 видно, что при  ${\rm T}_{{\rm от}\pi} \ge 1100$  °C значение состава у  $\approx 2,1$ . Это означает, что относительная точность определения состава у составляет  $\approx 5$  %.

В случае, когда исходной пленкой является пленка  $SiO_x$  с x = 1, объемная доля  $V_{Si}$  кремния, содержащегося в нанокластерах, рассчитывается по полученным нами формулам

$$V_{\rm Si} = 1 - V_{\rm SiOy} = \frac{(y - 1)M_{\rm Si}\rho_{\rm SiOy}}{(y - 1)M_{\rm Si}\rho_{\rm SiOy} + M_{\rm SiOy}\rho_{\rm Si}},$$

$$\rho_{\rm SiOy} = \frac{M_{\rm SiOy}\rho_{\rm Si}\rho_{\rm SiO}}{yM_{\rm SiO}\rho_{\rm Si} - (y - 1)M_{\rm Si}\rho_{\rm SiO}}, \quad \rho_{\rm SiO} = \frac{2M_{\rm SiO}\rho_{\rm Si}\rho_{\rm SiO2}}{M_{\rm SiO2}\rho_{\rm Si} + M_{\rm Si}\rho_{\rm SiO2}},$$
(2)

где  $\rho_{Si}$ ,  $\rho_{SiOy}$ ,  $\rho_{SiO}$ ,  $\rho_{SiO2}$  – соответственно удельные веса Si, SiO<sub>y</sub>, SiO, и SiO<sub>2</sub> выраженные в г/см<sup>3</sup>;  $M_{Si} = 28,09$  г,  $M_{SiOy} = 28,09 + 16y$  (г) – веса грамм-молей Si и SiO<sub>y</sub>;  $V_{SiOy}$  - объемная доля матрицы SiO<sub>y</sub>. Таким образом, зная удельный вес пленки  $\rho_{SiO}$ (или  $\rho_{SiO2}$ ), можно вычислить объемную долю  $V_{Si}$ . По данным работ [17, 20, 21] значения  $\rho_{SiO}$  заметно отличаются из-за различных особенностей технологий получения исходных пленок SiO. Однако, благодаря близости значений  $\rho_{Si}$ ,  $\rho_{SiO}$  (и  $\rho_{SiOy}$ ), это не ведет к существенной неопределенности вычислений  $V_{Si}$ . На рисунке 4 приведена зависимость  $V_{Si}$  от  $T_{oTx}$ , построенная по формулам (2) при  $\rho_{Si} = 2,33$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho_{SiO} = 2,18$  г/см<sup>3</sup> с учетом экспериментальных данных рисунка 3. Из рисунка 4 следует, что в случае исходной пленки SiO объемная доля кремния  $V_{Si}$ , содержащегося в нанокластерах, при  $T_{oTx} > 1000$  °C достигает значения  $V_{Si} = 0,31 \div 0,32$ .



Рис. 4. Зависимость объемной доли  $V_{\rm Si}$  кремния, содержащегося в нанокластерах, от температуры отжига  $T_{\rm отж}$  в случае, когда исходной является пленка **SiO**<sub>x</sub> с x  $\approx$  1.

В дополнение к вышеизложенному мы изучили влияние скорости термического осаждения  $V_{dep}$  на состав х исходных (as depo) пленок SiO<sub>x</sub>. Для этого процесс термического осаждения на подложки Si проводился при  $T_{noдn} = 200$  °C и скоростях конденсации  $V_{dep} = 2$ , 3, 10 и 20 Å /с. Спектральное положение пиков ИК полос поглощения в случае этих неотожженных пленок было следующим:  $\Omega_{nик} = 1015$ , 1010, 995, 995 см<sup>-1</sup> соответственно. Из формулы (1) следует, что этим положениям пиков ИК поглощения соответствует состав x = 1,2; 1,15; 1,05; 1,05. Это

означает, что мы имеем некоторые технологические возможности для управления составом x исходных пленок  $SiO_x$ .

Гипотеза о перколяционной природе структуры пленок нк - Si/SiO<sub>v</sub>. Из рисунка 4 видно, что в случае исходной пленки **SiO**<sub>ч</sub> с x = 1 при температурах отжига  $T_{oтж}$  ≈ 580 – 600 °C объемная доля кремния, содержащегося в нанокластерах, достигает  $V_{\rm Si}$   $\approx$ 0,16. По данным работ [22, 23] значение  $V_{si} \approx 0,16$  является пороговым значением для эффекта перколяции. Суть эффекта (которому посвящена общирная литература) перколяции применительно к рассматриваемой здесь системе состоит в следующем. Когда объемная доля V<sub>si</sub> кремния, содержащегося в нанокластерах Si, превышает пороговое значение  $V_{Si} = 0.16$ , часть изолированных нанокластеров Si с вероятностью близкой к единице «слипается» в нанонити Si, пронизывающие всю толщину диэлектрической матрицы SiO<sub>v</sub>. Следовательно, при температурах отжига  $T_{ottk}$  > 600 °C исходная пленка SiO<sub>x</sub> с x = 1 должна трансформироваться в пленку нк - Si/SiO<sub>v</sub>, состоящую из матрицы SiO<sub>v</sub> с внедренным в нее ансамблем изолированных нанокластеров Si и ансамблем нанонитей Si. Пленки же с  $V_{Si} < 0.16$ должны содержать лишь один ансамбль изолированных нк-Si. В следующем разделе мы экспериментально покажем, что в случае исходной пленки SiO<sub>x</sub> с x = 1 при T<sub>отж</sub> < 900 – 950 °C нанокластеры Si в этих двух ансамблях находятся в аморфном состоянии, а при T<sub>отж</sub> > 900 – 950 °C должен существовать второй порог перколяции по кристаллическим нк-Si.

Перколяционная перестройка структуры пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub> может вести к перколяционному механизму коалесценции, изменению времени безизлучательной релаксации и характера проявления квантово-размерного эффекта (наноточки, нанонити), к изменению механизма инжекции электронов и дырок в толщу диэлектрической матрицы при электролюминесценции.

Из сказанного ясно, что если предлагаемая здесь гипотеза справедлива. то В зависимостях фотолюминесцентных, электролюминесцентных оптических, электрических И характеристик пленок нк - Si/SiO<sub>v</sub> от температуры термического наблюдаться особенности (экстремумы) при отжига будут температурах, соответствующих первому и второму порогу перколяции.

2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Определение температуры кристаллизации нк- Si и объемной доли  $V_{\rm kp,Si}$  кристаллических нк-Si в пленках нк - Si/SiO<sub>y</sub>. Перколяционная картина структурных и фазовых трансформаций при термическом отжиге

Измерение спектров КРС производилось на установке MicroRaman LabRAM HR Visible фирмы «Horiba Jobin Yvon». В качестве источника возбуждения использовалось фокусированное излучение Ar-лазера на длине волны 488 нм. Регистрация сигнала КРС осуществлялась в конфигурации на отражение. В качестве детектора использовалась цифровая камера с кремниевой ПЗС матрицей. Экспозиция во время измерений составляла 30 секунд, количество усреднений – 5. Учет вклада подложки в спектры КРС осуществлялся путем дополнительного измерения сигнала КРС от подложки с последующим его вычитанием.

Для исследований методом КРС была изготовлена партия (12 образцов) пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub> (d = 0,5 мкм) на подложках из плавленого кварца марки КИ путем термического осаждения и последующего термического отжига при одной из температур T<sub>отж</sub> = 200 (as depo), 350, 450, 550, 650, 750, 850, 950, 1000, 1050, 1100, 1200 °C. Кроме того была сформирована одна пленка SiO<sub>x</sub> c x = 1, (d = 0,5 мкм) на сапфировой подложке (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которая затем была отожжена при температуре T<sub>отж</sub> = 1100 °C.

На рис. 5 приведена форма стоксовых спектров КРС (без вычитания вклада от подложки) для пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub> на кварцевых подложках. Там же представлена форма спектра КРС от кварцевой подложки. Спектры КРС образцов, отожженных при температурах 650 °C и ниже, в представленном диапазоне волновых чисел принципиально не отличались от спектра КРС образца, отожженного при температуре 750 °C.



Рис. 5. Форма спектров КРС от пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub> на кварцевых подложках, сформированных в результате термического отжига пленок  $SiO_x$  с x = 1 при различных температурах. Спектры представлены без вычитания вклада от подложки.

Из рисунка 5 видно, что, при  $T_{ottk} \ge 900 - 950$  °C, в спектрах КРС исследуемых структур начинает появляться полоса с максимумом около 518 см<sup>-1</sup>, характерная для кристаллического кремния, интенсивность которой растет с ростом температуры отжига. Заметим, что сдвиг максимума линии КРС (по отношению к положению максимума линии для объемного кристаллического кремния – 521 см<sup>-1</sup>) в сторону уменьшения волнового числа является характерным для нанокристаллических кремниевых структур (из-за эффекта пространственного конфаймента оптических фононов) и служит дополнительным подтверждением наличия нк-Si в исследуемых образцах [23-25].

Таким образом, из рисунка 5 следует, что при  $T_{oтж}$  ниже 900 - 950 °C ансамбль нк-Si находится в аморфном состоянии, а при превышении этой критической температуры начинается кристаллизация нанокластеров Si, причем объемная доля  $V_{\rm kp.Si}$ кристаллических нк-Si увеличивается с ростом температуры отжига. Это находится в согласии с экспериментом [26, 27] и теорией кристаллизации нанокластеров [28].

На рисунке 6 дан спектр КРС для пленки нк - Si/SiO<sub>y</sub> на сапфировой подложке и спектр КРС, обусловленный этой подложкой. Из сравнения рисунков 5, 6 видно, что в отличие от случая кварцевой подложки спектр КРС в случае сапфировой подложки является плоским в области 450 – 550 см<sup>-1</sup>, внутри которой локализованы спектры, соответствующие аморфной (480 см<sup>-1</sup>) и кристаллической (521 см<sup>-1</sup>) фазе объемного кремния. Поэтому в случае сапфировой подложки можно более корректно провести процедуру вычитания вклада в интенсивность КРС, обусловленного подложкой.

После вычитания спектра 2 из спектра 1 рисунка 6, усреднения по 5-ти соседним точкам и последующей нормировки на пиковое значение интенсивности КРС спектр 1 рисунка 6 трансформируется в спектр, отображаемый на рисунке 7 квадратными точками (экспериментальная кривая 1,  $I_{EXP}(\omega)$ ).

Ниже мы используем этот спектр для вычисления объемной доли  $V_{\rm kp,Si}$  кремния, содержащегося в кристаллических нанокластерах.



Рис. 6. Спектр КРС в случае пленки нк - Si/SiO<sub>y</sub> на сапфировой подложке (кривая 1). Спектр КРС, измеренный в случае подложки без пленки нк - Si/SiO<sub>y</sub> (кривая 2).



Рис. 7. Нормированный спектр КРС от пленки нк - Si/SiO<sub>y</sub>, сформированной при отжиге исходной пленки SiO<sub>x</sub> с x = 1 при  $T_{orx} = 1100$  °C (кривая 1). Вклады от кристаллических нк-Si, обусловленные фононами, принадлежащими центру и точке L зоны Бриллюэна кремния (кривые 2 и 3). Вклад от аморфных нк-Si (кривая 4). Теоретически рассчитанный суммарный вклад  $I_{SUM}(w) = I_{C1}(w) + I_{C2}(w) + I_A(w)$  (кривая 5).

Метод расчета объемной доли  $V_{\rm kp.Si}$  кристаллических нанокластеров Si в пленках нк - Si/SiO<sub>y</sub> По экспериментальным спектрам КРС можно определить отношение  $\eta_{\rm kp.Si}$ :

$$\eta_{\rm kp,Si} = V_{\rm kp,Si} / V_{\rm Si} , \qquad V_{\rm Si} = V_{\rm kp,Si} + V_{\rm A} , \qquad (3)$$

где  $V_{\text{кр.Si}}$ ,  $V_A$  объемные доли кристаллических и аморфных нанокластеров Si в пленке нк - Si/SiO<sub>y</sub> соответственно. Тогда с учетом экспериментально определенных методом ИК спектрометрии значений  $V_{\text{Si}}$  (см. раздел 2.1) можно вычислить и значение объемной доли  $V_{\text{кр.Si}}$ . Ниже излагается процедура извлечения  $\eta_{\text{кр.Si}}$  и  $V_{\text{кр.Si}}$  из экспериментальных данных.

Спектр КРС пленок нк - Si/SiO<sub>у</sub> определяется тремя вкладами [23, 29]:

$$I_{SUM}(\omega) = I_{C1}(\omega) + I_{C2}(\omega) + I_{A}(\omega).$$
(4)

Спектр  $I_A(W)$  описывает широкую низкочастотную компоненту с максимумом вблизи 480 см<sup>-1</sup>, которая связана с рассеянием света на фононах аморфных нанокластеров кремния. При этом [23, 30]

$$I_{A}(\omega) = B_{A} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_{A})^{2}}{2d_{C1}^{2}}\right], \qquad d_{C1} = \frac{\Gamma_{A}}{2\sqrt{2\ln 2}}, \qquad (5)$$

где в случае кремния  $\omega_A = 480 \text{ см}^{-1}$  и  $\Gamma_A = 70 \text{ см}^{-1}$  - положение максимума спектра и его ширина на полувысоте соответственно,  $B_A$  - константа.

 $I_{c1}(\omega)$ Более узкий спектр вблизи с пиком  $\omega \leq 520 - 521 \text{ cm}^{-1}$ обусловлен рассеянием света на принадлежащих центру зоны Бриллюэна фононах кристаллических нанокластеров Si (трехкратно вырожденное колебание F<sub>2g</sub>, включающее в себя два поперечных и продольный оптические фононы). Этот вклад принимает во внимание эффект сильной пространственной локализации (конфаймента) фононов из-за малого размера кристаллических нанокластеров. В предположении сферической формы кристаллических нанокластеров [23-25, 31] и в пренебрежении их дисперсией по размерам выражение для интенсивности I<sub>C1</sub>( $\omega$ ) имеет вид

$$\mathbf{I}_{C1}(\omega) = \mathbf{B}_{C1} \int_{0}^{1} \frac{\exp(-q^{2}L^{2}/4) \, 4\pi q^{2} d \, q}{\left[\omega - \omega(q)\right]^{2} + \left(\Gamma_{C1}/2\right)^{2}} \,, \tag{6}$$

где L =  $D_{si}/a_0$ ,  $D_{si}$  - диаметр кристаллических нк-Si,  $a_0 = 0,543$  нм - постоянная решетки кристаллического кремния,  $\Gamma_{C1} = 3 \text{ см}^{-1}$  - естественная ширина линии СКР в объемном кристалле кремния,  $\mathbf{q} = \mathbf{Q}/(2\pi/a_0)$  - волновой вектор фонона, выраженный в единицах  $(2\pi/a_0)$ ,  $\omega(\mathbf{q})$  - закон дисперсии оптических фононов, который аппроксимируется (см. [23]) в случае кремния зависимостью  $\omega(\mathbf{q}) = \omega_{C1}(1-0.18 \, \text{q}^2)$ ,  $\omega_{C1} = 520 - 521 \, \text{ см}^{-1}$  - частота оптических фононов объемного кристаллического кремния,  $\mathbf{B}_{C1}$  - константа.

Вклад  $I_{C2}(\omega)$  возникает благодаря рассеянию света на поперечных оптических фононах, принадлежащих точке симметрии L кристаллического кремния и описывается формулами [29]

$$I_{C2}(\omega) = B_{C2} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_{C2})^2}{2d_{C2}^2}\right], \qquad d_{C2} = \frac{\Gamma_{C2}}{2\sqrt{2\ln 2}}, \qquad (7)$$

где в случае кремния  $\omega_{\rm C2} = 493 - 495$  см<sup>-1</sup> и  $\Gamma_{\rm C2} = 23$  см<sup>-1</sup> - положение максимума спектра и его ширина на полувысоте соответственно,  $B_{\rm C2}$  - константа.

Введем определения для интегральных интенсивностей КРС, обусловленных наличием аморфных и кристаллических нанокластеров:

$$I_{A} \equiv \int I_{A}(\omega) d\omega , \qquad I_{C} \equiv \int [I_{C1}(\omega) + I_{C2}(\omega)] d\omega.$$
(8)

Тогда отношение  $\eta_{\text{кр.Si}}$  можно представить в форме [30, 32, 33]

$$h_{\rm kp.Si} = \frac{I_{\rm C}/I_{\rm A}}{S_0 + I_{\rm C}/I_{\rm A}}, \ S_0 = 0,1 + \exp(-D_{\rm Si}/D_0), \ D_0 = 25 \ \rm HM, \qquad (9)$$

где  $s_0 = s_C / s_A$  - отношение интегральных сечений комбинационного рассеяния в кристаллической  $\sigma_C$  и аморфной  $\sigma_A$  фазах. Соотношение (9) для  $s_0$  в случае кремния получено в [30] феноменологически.

Обычно в экспериментальных спектрах КРС от пленок нк - Si/SiO<sub>v</sub> на кварцевых подложках положение пика, соответствующего кристаллической фазе, находится при  $\omega < \omega_{C1} = 520 - 521 \text{ cm}^{-1}$ эффекта из-за проявления пространственного конфаймента. В измеренном нами спектре, показанном на рисунках 6, 7, пик интенсивности КРС реализуется на частоте  $\omega = 523$  см<sup>-1</sup>. С учетом той технологии, с помощью которой формировалась пленка нк - Si/SiO<sub>v</sub> на сапфировой подложке, мы полагаем, что для этой пленки значения частот  $\omega_{c1}$ ,  $\omega_{C2}$ ,  $\omega_{A}$  сдвинуты на 6 – 7 см<sup>-1</sup> в более высокочастотную область из-за остаточных упругих напряжений, возникающих вследствие различия коэффициентов линейного теплового расширения сапфировой подложки и пленки.

На рисунке 7 кривые 2, 3, 4 построены, соответственно, по формулам (6), (7), (5) при следующих параметрах

$$\omega_{C1} = 527 \text{ cm}^{-1}, \ \Gamma_{C1} = 3 \text{ cm}^{-1}, \ D_{Si} = 4,8 \text{ HM}, \ B_{C1} = 92,0;$$
  

$$\omega_{C2} = 501 \text{ cm}^{-1}, \ \Gamma_{C2} = 23 \text{ cm}^{-1}, \ B_{C2} = 0,10; \qquad (10)$$
  

$$\omega_{A} = 487 \text{ cm}^{-1}, \ \Gamma_{A} = 70 \text{ cm}^{-1}, \ B_{A} = 0,21.$$

Из рисунка (7) видно, что теоретически рассчитанный по формулам (5) – (8) суммарный спектр (кривая 5 рисунка 7, I<sub>sum</sub>(ω)) хорошо аппроксимирует экспериментальный спектр (кривая 1,  $I_{EXP}(\omega)$ ). Следовательно, с использованием соотношений (5) – (7) и параметров (10) мы можем вычислить по отдельности интегральные интенсивности (8), обусловленные аморфными и кристаллическими нанокластерами. После проведения данной процедуры мы нашли, что  $I_C / I_A = 1,059$ . При этом из соотношений (9) следует  $s_0 = 0,925$  и  $\eta_{\text{кр.Si}} = 0,533$ . Это означает, что в исследуемой нами пленке нк - Si/SiO<sub>v</sub>, сформированной при температуре термического отжига T<sub>отж</sub> = 1100 °C, более половины нанокластеров Si находятся в кристаллическом состоянии. Из выполненных нами методом ИК спектрометрии измерений (см. рисунок 4) следует, что при Т<sub>отж</sub> = 1100 °С объемная доля кремния, содержащегося в нанокластерах Si, достигает значения  $V_{si} = 0,314$ . Тогда с учетом первого выражения (3) получим значение объемной доли кристаллических нанокластеров Si в пленке нк - Si/SiO<sub>v</sub> :

$$V_{\rm kp,Si} = \eta_{\rm kp,Si} \times V_{\rm Si} = 0,167.$$
 (11)

Перколяционная картина структурных и фазовых трансформаций пленок нк - Si/SiO<sub>у</sub> при термическом ожиге. Второй перколяционный порог по кристаллическим нк-Si. На основе полученных экспериментальных результатов дадим картину индуцированных термическим отжигом структурных и

фазовых трансформаций в пленке с точки зрения теории перколяции.

В разделе 2.1 мы показали, что при термическом отжиге исходной пленки SiO<sub>x</sub> с x = 1 при Т<sub>отж</sub> ≈ 600 °C объемная доля нанокластеров кремния  $V_{\rm Si}$  = 0,16, т.е. достигается перколяционный порог. Из измерений спектров КРС мы определили, что процесс кристаллизации нанокластеров начинается при  $T_{orev} \approx 900 - 950$  °C. С учетом этого на основе теории перколяции можно сделать вывод, что при температурах  $T_{orrk} < 600$  °C, когда  $V_{Si} < 0,16$ , пленка нк - Si/SiO , представляет собой матрицу SiO<sub>v</sub> с внедренным в нее ансамблем изолированных аморфных нанокластеров Si, а при  $T_{orr} > 600 \degree C$  (  $V_{\rm Si}$  > 0,16) матрица SiO $_{
m v}$  содержит в себе ансамбль изолированных аморфных нанокластеров Si и ансамбль аморфных нанонитей Si. При увеличении температуры отжига объемная доля V<sub>si</sub> аморфных нк-Si и нанонитей Si возрастает (см. рисунок 4). При Т<sub>отж</sub> ≈ 900-950 °С часть нанокластеров из ансамблей изолированных аморфных нк-Si и нанонитей Si кристаллизуется. Таким образом, зарождается дополнительный вкрапленный ансамбль изолированных кристаллических нанокластеров Si. Из результата (11) следует, что в случае исходной пленки SiO<sub>x</sub> с x = 1 при температуре Т<sub>отж</sub> ≈ 1050-1100 °С достигается второй перколяционный порог по концентрации кремния в кристаллической фазе. С точки зрения теории перколяции это означает, что при  $T_{orrec} > 1050 - 1100$  °C, до тех пор пока не произойдет кристаллизация всех нанокластеров Si, пленка нк - Si/SiO<sub>v</sub> будет представлять собой матрицу SiO<sub>v</sub> с четырьмя внедренными в нее ансамблями: два ансамбля изолированных аморфных и кристаллических нанокластеров Si и два ансамбля аморфных и кристаллических нанонитей Si.

Таким образом, в этом разделе мы измерили температуру  $T_{orb} \approx 900 - 950 \ ^{\circ}C$ которой при начинается процесс нк-Si: кристаллизации доказали существование второго перколяционного порога по концентрации нанокремния в кристаллической фазе (при Т<sub>отж</sub> ≈ 1050-1100 °C); на основе теории перколяции построили картину структурных и фазовых трансформаций с ростом температуры термического отжига исходной пленки  $SiO_x$  c x = 1.

### 2.3. Исследование фотолюминесцентных свойств пленок нк - Si/SiO<sub>v</sub> при оптическом возбуждении

Для изучения эволюции фотолюминесцентных свойств пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub> в зависимости от режима термического отжига была задействована та же партия (12 образцов) пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub>





Рис. 8. Спектры ФЛ неотожженной (as deposited, 200 °C) пленки  $SiO_x$  с x = 1 (кривая 1) и пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub>, сформированных при различных температурах  $T_{orm}$  (кривые 2 – 12).

на подложке из кварцевого стекла марки КИ, которая исследовалась в разделе 2.2 методом КРС.

Регистрация фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялась с помощью спектрографа MS 3504 I (фирма "Solar TII") и СС камеры. В качестве источника возбуждения ФЛ был использован N<sub>2</sub> - лазер с длиной волны  $\lambda = 337$  нм, с длительностью импульса  $\tau = 10$  нс, с энергией E = 1 мкДж и частотой повторения v = 100 Гц. Лазерный пучок фокусировался на образце в пятно с диаметром 1 мм. Область спектральной чувствительности установки – 200 - 1150 нм. Спектры ФЛ были скорректированы с учетом аппаратной функции измерительной системы. На рисунке 8 приведены зависимости интенсивности ФЛ  $I_{\Phi\Pi}(\lambda, T_{\sigma_{T\pi}})$  от длины волны  $\lambda$  при различных фиксированных температурах термического отжига. Для каждого спектра, соответствующего заданной температуре отжига, определим длину волны  $\lambda_{max}(T_{\sigma_{T\pi}})$ , при которой интенсивность ФЛ достигает максимального значения  $I_{max}(T_{\sigma_{T\pi}}) \equiv I_{\Phi\Pi}(\lambda = \lambda_{max}(T_{\sigma_{T\pi}}), T_{\sigma_{T\pi}})$ . На рисунке 9 представлена зависимость  $\lambda_{max}(T_{\sigma_{T\pi}})$ , полученная из обработки данных рисунка 8.



Рис. 9. Зависимость  $\lambda_{max}(T_{orm})$  от температуры термического отжига  $T_{orm}$ .

Из рисунка 8 следует, что при  $T_{oTK} = 850 \text{ °C}$  пиковая интенсивность спектра является наименьшей и равна  $I_{max} (T_{oTK} = 850 \text{ °C}) = 440,6$  в относительных единицах. На рисунке 10 дана зависимость отношения  $I_{max} (T_{oTK}) / I_{max} (T_{oTK} = 850 \text{ °C})$  в полулогарифмическом масштабе.



Рис. 10. Зависимость пиковой интенсивности спектра  $\Phi \Pi$  от температуры термического отжига  $T_{orm}$ .

Проанализируем экспериментальные результаты с позиций квантово-размерного эффекта и теории перколяции. В случае исходных пленок SiO<sub>x</sub> с x = 1 объемная доля избыточного кремния равна 0,31 - 0,32. Это означает, что кремний распределен

в пленке в виде изолированных атомов Si и в виде нитей атомов Si. При термическом отжиге формируются изолированные аморфные нк-Si, которые характеризуются наличием ближнего порядка. С ростом температуры отжига протяженность ближнего порядка увеличивается. Это должно вести, в соответствие с квантоворазмерным эффектом, к уменьшению ширины «запрещенной зоны» аморфного кремния а, следовательно, и к сдвигу  $\lambda_{max}(T_{ork})$ в длинноволновую область (см. рисунок 9). При температурах термического отжига Т<sub>отж</sub> = 900 – 950 °C начинается процесс кристаллизации нк-Si с образованием вкрапленного ансамбля изолированных кристаллических нк-Si. В этих нанокластерах будет также проявляться квантово-размерный эффект, но ширина запрещенной зоны и положение  $\lambda_{max}(T_{orrew})$  будет определяться размерами кристаллических нк-Si. Согласно работе [28] при температурах отжига T<sub>отж</sub> = 900 – 950 °C кристаллизуются более крупные нанокластеры, а при повышении температуры отжига кристаллизуются более мелкие нк-Si, имеющие более широкую ширину запрещенной зоны. Этим можно объяснить спадающий участок зависимости  $\lambda_{\text{max}}(T_{\text{отж}})$  в области температур  $T_{orbk} = 1000 - 1100$  °C на рисунке 9. При температурах Т<sub>отк</sub> = 1050 − 1100 °С начинается перколяционный процесс формирования кристаллических нанонитей, сопровождающийся в том числе и перколяционной коалесценцией (слипанием) отдельных изолированных нк-Si. Последнее обстоятельство ведет к увеличению среднего размера нанокластеров, к резкому уменьшению ширины запрещенной зоны и резкому сдвигу в длинноволновую область положения  $\lambda_{max}(T_{orts})$  при повышении температуры термического отжига (см. рисунок 9).

Интенсивность ФЛ описывается выражением

$$I_{\Phi\Pi} \propto V_{Si} \frac{t_{Hepa\pi}}{t_{Hepa\pi} + t_{pa\pi}} g_0 \quad \left( \propto V_{Si} \frac{t_{Hepa\pi}}{t_{pa\pi}} g_0 \quad \text{при} \quad t_{Hepa\pi} << t_{pa\pi} \right), \quad (12)$$

где  $g_0$  - скорость генерации электронно-дырочный пар в единице объема при заданной интенсивности возбуждающего излучения,  $\tau_{pad}$ ,  $\tau_{hepad}$  - времена межзонной излучательной и безизлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар,  $V_{si}$  - объемная доля нк-Si.

Будем далее предполагать, что вклад в спектры  $\Phi Л$  от нанонитей Si мал. Это предположение можно обосновать малым временем  $\tau_{\text{нерад}}$ , поскольку из-за большой пространственной протяженностей нитей велика вероятность существования в них нерадиационных центров рекомбинации. Поэтому при интерпретации экспериментальных данных рисунка (10) будем полагать в формуле (12), что  $V_{\text{Si}}$  - объемная доля изолированных нк-Si.

При этих предположениях немонотонная зависимость интенсивности ФЛ от температуры термического отжига, представленная на рисунке (10), хорошо согласуется с перколяционной картиной структурных превращений в пленке нк-Si/SiO<sub>y</sub>. В области температур  $T_{orrew} = 200 - 600$  °C рост интенсивности ФЛ обусловлен (см. формулу (12)) возрастанием объемной доли  $V_{Si}$  кремния, содержащегося в изолированных аморфных нк-Si. В области 600 °C <  $T_{orrew} < 900 - 950$  °C объемная доля  $V_{Si}$  кремния, содержащегося в изолированных аморфных нк-Si, падает благодаря слипанию нанокластеров в аморфные нанонити Si. В области 900 – 950 °C <  $T_{orrew} < 1050 - 1100$  °C возникает вкрапленный ансамбль изолированных кристаллических нанокластеров Si, и с ростом температуры растет их объемная доля, что ведет к увеличению интенсивности ФЛ. Увеличение

диапазоне  $T_{max} > 1050 - 1100$  °C температуры отжига В сопровождается достижением второго перколяционного порога, возрастанием объемной доли кристаллических нанонитей и уменьшением объемной доли V<sub>si</sub> изолированных кристаллических нк-Si и, как следствие, к уменьшению интенсивности ФЛ. фактором. Дополнительным ведущим К уменьшению интенсивности ФЛ в этой области температур, является увеличение размеров изолированных кристаллических нк-Si благодаря их перколяционной коалесценции и диффузионному росту, что ведет к ужесточению правил отбора на непрямые переходы в кремнии.

Таким образом, экспериментальные данные по фотолюминесценции пленок нк-Si/SiO<sub>у</sub> подтверждают, в целом, перколяционную картину фазово-структурных трансформаций при термическом отжиге.

#### Заключение

Разработан метод осаждения аморфных пленок SiO<sub>x</sub> с x = 1 - 1,2 при резистивном испарении и конденсации в вакууме (метод термического испарения) на кремниевые, кварцевые и сапфировые подложки.

Развит метод ИК спектрометрии, позволяющий определить состав у матрицы SiO<sub>y</sub> пленки нк - Si/SiO<sub>y</sub> и объемную долю  $V_{Si}$  кремния, содержащегося в нанокластерах Si. Исследовано влияние режима осаждения (температуры отжига  $T_{orrx}$ , длительности отжига  $t_{orrx}$ ) на процесс трансформации исходной пленки SiO<sub>x</sub> с x = 1 в пленку нк - Si/SiO<sub>y</sub> с 1 < y ≤ 2. Впервые выдвинута гипотеза о перколяционной природе структуры пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub>. Измерена температура термического отжига ( $T_{orrx} \approx 600$  °C), при которой достигается первый порог перколяции по изолированным

аморфным нк-Si ( $V_{\rm Si} = 0,16$ ), при превышении которого происходит зарождение ансамбля аморфных нанонитей Si.

На основе метода комбинационного рассеяния света (КРС) измерена температура термического отжига T<sub>оттк</sub> = 900 - 950 °C, при которой начинается процесс кристаллизации нк-Si и вкрапленного ансамбля изолированных зарождение нк-Si. Экспериментально кристаллических доказано существование второго перколяционного порога по объемной доле нанокластеров кремния в кристаллической фазе (V<sub>кр.Si</sub> = 0,16 при Т<sub>отт</sub> ≈ 1050 – 1100 °С), при превышении которого появляется ансамбль кристаллических нанонитей Si. Таким образом, на основе теории перколяции построена картина структурных и фазовых трансформаций с ростом температуры термического отжига пленки  $SiO_x$  c x = 1.

Измерены спектры ФЛ пленок нк - Si/SiO <sub>у</sub>. Получены экспериментальные зависимости пиковой интенсивности и положения центра тяжести спектров от температуры термического отжига. Показано, что эти зависимости имеют экстремальные особенности именно в измеренных нами точках перколяции. Дана исчерпывающая интерпретация этих зависимостей на основе построенной нами перколяционной картины структурных трансформаций в пленках нк - Si/SiO<sub>y</sub>.

Таким образом, благодаря экспериментальному измерению температур термического отжига, при которых достигаются первый и второй перколяционные пороги ( $V_{\rm Si}$ ,  $V_{\rm kp.Si}$ ) сформулирован новый фундаментальный подход, позволяющий впервые с единой точки зрения объяснить физическую природу структурно-фазовых трансформаций и связанных с ними фотолюминесцентных свойств пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub>. Во второй части работы мы покажем, что эта связь имеет место и в отношении электрических, электролюминесцентных и оптических

свойств пленок нк - Si/SiO<sub>y</sub>. Следует отметить, что данный подход может оказаться плодотворным и в отношении других композитных материалов.

### 4. Литература

1. J. Zhao, M.A. Green, A. Wang, «High-efficiency optical emission, detection, and coupling using silicon diodes», Journal of Applied Physics, v. 92, No. 6, pp. 2977-2979, 2002.

2. M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, T. Trupke, «High-efficiency silicon light emitting diodes», Physica E, v. 16, pp. 351-358, 2003.

3. S.K. Lazarouk, P.V. Jaguirno, A.A. Leshok, V.E. Borisenko, «Reverse biased porous silicon light-emitting diodes for optical intrachip interconnects», Physica E, v. 16, pp. 495-498, 2003.

4. B. Gellos, N. Koshida, Journal of Applied Physics, v. 88, p. 4319, 2000.

5. С.К. Лазарук, А.А. Лешок, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко, «Эффективность лавинных светодиодов на основе пористого кремния». Физика и техника полупроводников, т. 39, 1, с. 149-152, 2005.

6. G. Franzo, A Irrera, E.C. Moreira, M Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, F. Priolo, «Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures», Applied Physics A: Materials, Science and Processing, v. 74, pp. 1-5, 2002.

7. F. Iacona, D. Pacifici, A. Irrera, M. Miritello, G. Franzo, F. Priolo, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, «Electroluminescence at 1.54  $\mu$ m in Er-doped Si nanoclaster-based devices», Applied Physics Letters, v. 81, No. 17, pp. 3242-3244, 2002.

8. M.E. Castagna, S. Coffa, M. Monaco, L. Caristia, A. Messina, R. Mangano, C. Bongiorno, «Si-based materials and devices for light emission in silicon», Physica E, v. 16, pp. 547-553, 2003.

9. L. Dal Negro, M. Cazzanelli, N. Daldosso, Z. Caburro, L. Pavesi, F. Priolo, D. Pacifici, G. Franzo, F. Iacona, «Stimulated emission in

plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon nanocrystals», Physica E, v. 16, pp. 297-308, 2003.

10. L. Dal Negro, L. Pavesi, G. Pucker, G. Franzo, F. Priolo, «Optical gain in silicon nanocrystals», Optical Materials, v. 17, pp. 41-44, 2001.

11. K. Toshikiyo, M. Fujii, S. Hayashi, «Enhanced optical properties of Si nanocrystals in planar microcavity», Physica E, v. 17, pp. 451-452, 2003.

12. D. Pacifici, A. Irrera, G. Franzo, F. Iacona, F. Priolo, «Erbiumdoped Si nanocrystals: optical properties and electroluminescent devices», Physica E, v. 16, p. 331-340, 2003.

13. L. Paveci, «Routes toward silicon-based lasers», Materials Today, January, pp. 18-25, 2005.

14. Journal of Luminescence, v. 121, Issue 2, pp. 187-616, December 2006.

15. Physica E, v. 38, Issues 1-2, April 2007.

16. Materials of of International Workshop on Sensitized Er doped waveguide amplifier/laser 2008, 13 - 15 April 2008, Levico Terme (Italy), to be published in Physica E.

17. M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Y. Itoch, T. Nozaki, «Infrared absorption spectra and composition of evaporated silicon oxides  $(SiO_x)$ », Solid State Communications, v. 50, No. 12, pp. 1079 – 1081, 1984.

18. R.J. Bell, N.E. Bird, P. Dean, J. Phys. C1, p. 299, 1968.

19. T. Nozaki, M. Iwamoto, K. Usami, K. Mukai, A. Hiraiwa, J. Radioanal. Chem., v. 52, p. 449, 1979.

20. И.П. Лисовский, И.З. Индутный, Б.Н. Гненный, П.М. Литвин, Д.О. Мазунов, А.С. Оберемок, Н.В. Сопинский, П.Е. Шепелявый, «Фазово-структурные превращения в пленках SiOx в процессе вакуумных термообработок», Физика и техника полупроводников, т. 37, в. 1, с. 98 – 103, 2003.

21. H. Rinnet, M. Vergant, A. Burneau, «Evidence of light-emitting amorphous silicon clusters confined in a silicon oxide matrix», Journal of Applied Physics, v. 89, No. 1, p. 237–243, 2001.

22. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, «Электронные свойства легированных полупроводников». Москва, «Наука», глава 5, с. 126-183, 1979.

23. В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов, «Спектры рамановского рассеяния и электропроводность тонких пленок кремния со смешанным аморфно-кристаллическим составом: определение объемной доли нанокристалической фазы», Физика твердого тела, т. 39, №. 8, с. 1348-1353, 1997.

24. H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, «The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon», Solid State Communications, v. 39, No. 5, pp. 625-629, 1981.

25. L.H. Campbell, P.M. Fauchet, «The effects of microcrystal size and shape jn the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors», Solid State Communications, v. 58, No. 10, pp. 739-741, 1986.

26. L.A. Nesbit, «Annealing characterization of Si-rich SiO<sub>2</sub> films», Applied Physics Letters, v. 46, No. 1, p. 38-40, 1985.

27. F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli and F. Priolo, «Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiOx films», J. Appl. Phys., v. 95 (7), p. 3723, 2004.

28. В.И. Емельянов, В.Н. Семиногов, «Зависимость доли кристаллической фазы в системе нанокластеров Si в матрице SiO<sub>2</sub> от температуры отжига», т. 32, в. 24, с. 18-23, 2006.

29. С.В. Гайслер, О.И. Семенова, Р.Г. Шарафутдинов, Б.А. Колесов, «Анализ рамановских спектров аморфнонанокристаллических пленок кремния», ФТТ, т. 46 (8), с. 1484, 2004.

30. E. Bustarred, M.A. Hachicha, «Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy», Applied Physics Letters, v. 52, No. 20, pp. 1675-1677, 1988.

31. V. Paillard, P. Puech, M.A. Laguna, R. Carles, «Improved onephonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals», Journal of Applied Physics, v. 86, No. 4, pp. 1921-1924, 1999.

32. A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang, «Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition», Journal of Applied Physics, v. 78, No. 12, pp. 6999-7006, 1995.

33. R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee, K. Tanaka, «Critical volume fraction of crystallinity conductivity percolation in phosphorus-doped Si:F:H alloys», Applied Physics Letters, v. 40, No. 6, pp. 534-535, 1982.