

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

TOMAS GRIGAITIS

LEGIRAVIMO ĮTAKA CVD TECHNOLOGIJOS $\text{SiN}_x\text{:H}$ SLUOKSNIŲ
ELEKTRINĖMS IR OPTINĖMS SAVYBĖMS

Daktaro disertacija,

Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08 T)

Vilnius, 2017

Disertacija rengta 2010 - 2016 metais, Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

prof. dr. Kęstutis Arlauskas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai,
medžiagų inžinerija - 08T)

Konsultantas:

dr. Kristijonas Genevičius (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai,
medžiagų inžinerija – 08 T)

Padėka

Ši disertacija išvydo dienos šviesą daugybės žmonių pagalba, todėl norėčiau išreikšti dėkingumą eilei žmonių.

Visų pirma norėčiau padėkoti savo darbo vadovui prof. dr. (HP) Kęstučiui Arlauskui už pagalbą sprendžiant mokslines problemas, galimybę tobulėti kieto kūno elektronikos katedroje ir už suteiktas žinias.

Jaučiu didelį dėkingumą dr. Kristijonui Genevičiui už konstruktyvią kritiką ir visokeriopą pagalbą. Dėkoju Arūnui Baronui už pagalbą konstruojant cheminio garų nusodinimo kamerą ir konsultacijas priimant inžinerinius sprendimus ir moralinį palaikymą.

Dėkoju Mildai Pučetaitei bei visai Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedrai už pagalbą atliekant optinius matavimus ir konstruktyvų bendradarbiavimą. Esu dėkingas Arnui Naujokaičiui už praleistas ilgas valandas atliekant elektroninės mikroskopijos matavimus. Vytautui Saboniui už sluoksnių atkaitinimą lazerine spinduliuote ir mokslines diskusijas. Dėkoju Steponui Raišiui ir visai Pუსlaidininkų fizikos katedrai už galimybę kartu dirbti ir jų sugaištą brangų laiką.

Ačiū kolegoms Rokui, Juliui, Bronei ir Giedriui ir už įvairią pagalbą, padaršinius siekiant savo tikslų ir malonų bendravimą. Dėkoju Gilbertui Tamulevičiui už nuolatinę motyvaciją.

Esu dėkingas visai savo šeimai, o ypač savo žmonai Viktorijai už kantrybę, supratimą ir palaikymą. Sūnui Mangiui, kuris verčia judėti pirmyn.

Visi šie išvardinti žmonės padarė didesnę ar mažesnę įtaką mano vystymuisi, tobulėjimui už ką liksiu amžinai dėkingas.

Tomas

Vilnius, 2016

Tekste naudojamų trumpinių sąrašas:

E_g – draustinės juostos tarpas;

τ_{ns} – nespindulinės rekombinacijos gyvavimo trukmė;

τ_s – spindulinės rekombinacijos gyvavimo trukmė;

c-Si – kristalinis silicis;

AFM – atominės jėgos mikroskopas (angl. *Atomic Force Microscopy*);

PECVD – plazminis cheminis garų nusodinimas (angl. *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*);

EDX – Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras (angl. *Energy Dispersive X-ray Spectrometer*);

EL – elektroliuminescencija;

ITO – indžio alavo oksidas;

P-F – Pulo ir Frenkelio;

PL – fotoluminescencija;

p-Si – porėtasis silicis;

RŽM – retieji žemės metalai;

sccm – kubiniai centimetrai per minutę (angl. *standard cubic centimeters per minute*);

SE – spektrometrinė elipsometrija;

SiNW – silicio kvantinė gija (angl. *Silicon nano wire*);

Si-QD – silicio kvantinis taškas (angl. *Silicon – quantum dot*);

TEM – pralaidumo elektronų mikroskopija (angl. *Transmission Electron Microscopy*);

Vk – Vidutinis kvadratinis paviršiaus nelygumas (angl. *Root mean square roughness*);

Turinys

1. ĮVADAS	7
2. SILICIO-PAGRINDO MEDŽIAGŲ LIUMINESCENCIJA	13
2.1 Silicio liuminescencija	13
2.2 Silicio kvantiniai dariniai.....	14
2.3 Silicio kvantinių darinių technologija	19
2.4 SiN _x ir SiO ₂ pagrindo šviestukų elektrinės savybės.....	24
2.5 Retaisiais žemės metalais legiruotos silicio struktūros	26
3. SLUOKSNIŲ GAMYBA	31
3.1 Pagrindiniai CVD metodai	31
3.2 Amorfinio silicio auginimo principas	32
3.3 Silicio nitrido formavimo pagrindai	33
3.4 SiN _x sluoksnių auginimas trijų elektrodų PECVD kameroje.....	36
3.5 a-Si:H/SiN _x supergardelės formavimas	38
3.6 SiN _x :Ce ³⁺ sluoksnių gamyba.....	42
4. TYRIMO METODAI	44
4.1 FTIR spektroskopija	44
4.2 Elektroninė ir atominės jėgos mikroskopija	45
4.3 Optiniai matavimai	46
5. SILICIO NITRIDO CHARAKTERIZAVIMAS	49
5.1 SiN _x -III sluoksnių elipsometriniai ir FTIR matavimai	49
5.2 SiN _x -II ir SiN _x -III sluoksnių morfologijos palyginimas	56
5.3 SiN _x -II ir SiN _x -III sluoksnių optiniai matavimai	60
5.4 SiN _x sluoksnių elektrinių savybių palyginimas	61
6. SiN _x /A-Si:H SUPERGARDELĖS.....	64
6.1 Struktūrinės savybės	64
6.2 Krūvio pernaša SiN _x /a-Si:H supergardelėje	66
6.3 Sluoksnių storių įtaka elektroliuminescencijos spektrams.....	68
7. CERIŲ LEGIRUOTIS SiN _x ŠVIEČIANČIOS STRUKTŪROS.....	72
7.1 Ce:SiN _x šviečiančių darinių struktūra	72
7.2 Krūvio pernašos mechanizmas	75
7.3 Cerio įtaka elektroliuminescencijos spektrams	77
7.4 Struktūrų degradacijos dinamika.....	82
Išvados:	86
Literatūros sąrašas.....	87

1. ĮVADAS

Pirmieji silicio kristalai pramoniniu būdu buvo užauginti 1950 metais. Nuo to laiko prasidėjo spartus integrinės elektronikos technologijos vystymasis, ir šiuo metu didžioji dalis mikroelektronikos prietaisų yra gaminama ant kristalinio silicio (c-Si) lustų. Tačiau kristalinis silicis pasižymi prastomis liuminescencinėmis bei elektroluminescencinėmis savybėmis. Nepaisant to, galimybė suformuoti šviečiančias silicio struktūras ir jas integruoti į c-Si lustus yra aktuali [1]. Eksperimentiškai yra pademonstruota tiek kristalinio, tiek porėtojo silicio ar silicio kvantinių darinių elektroluminescencija (EL) [2, 3, 4], tačiau tokios sandaros dažniausiai yra pakankamai sudėtingos, rezultatai sunkiai interpretuojami, o pagaminti įtaisai netinkami komercinei gamybai. Įvertinta, kad optoelektronikos komponentų gamybai silicio pagrindu gaminamų šviestukų išorinis kvantinis našumas turėtų būti bent 10% [5].

Pirmosios „šviečiančio silicio“ paieškos prasidėjo 1990 metais, kuomet buvo pademonstruota porėtojo silicio (p-Si) fotoluminescencija (PL) [6]. Nors tokių struktūrų gamyba technologiniu požiūriu pasirodė pakankamai paprasta (chemiškai arba elektrochemiškai esdinant c-Si padėklą), tačiau išgauti elektroluminescenciją pasirodė sudėtinga [7]. Nors literatūroje yra paskelbta apie 23% išorinio kvantinio našumo PL sluoksnius, tačiau dažniausiai našumas neviršija 4% [5, 7, 8]. Technologijai būdingas prastas rezultatų atsikartojamumas, galimas suformuoto porėto paviršiaus suskilinėjimas džiovinimo metu ar degradacija dėl sąveikos su aplinka [9].

Lygiagrečiai p-Si tyrimams, mokslininkų dėmesys buvo skiriamas Si kvantinių taškų (Si-QD) formavimui silicio oksido (SiO_2) ar silicio nitrido (SiN_x , kur x – stichioetrijos indeksas) matricoje [4, 10]. Silicio kvantinių darinių formavimas vyksta atkaitinant siliciu perteklinę gardelę, kai Si atomai medžiagoje difunduoja ir susiburia į kristalinio ar amorfinio būvio klasterius. Priklausomai nuo pirminė gardelės, susiduriama su skirtingomis

technologinėmis kliūtimis. Formuojant Si-QD silicio oksido matricoje gaunama gera kvantinio taško paviršinė pasyvacija, tačiau krūvininkams susidaro didelis tuneliavimo barjeras, kuris trukdo realizuoti EL praktinių prietaisų gamybai [11]. Kita vertus, Si-QD formavimasis SiN_x matricoje yra daug sudėtingesnis nei SiO_2 terpėje. Klasteriai susidaro tiek amorfinės, tiek kristalinės būsenos, o susidariusios būsenos tikimybė priklauso nuo sluoksnių auginimo ir apdirbimo parametrų [12]. Verta paminėti, kad priklausomai nuo sluoksnio auginimo sąlygų yra galimas spontaniškas kvantinių taškų susidarymas [13].

Taip pat, yra formuojamos Si/ SiO_2 [14] ar Si/ SiN_x [15] supergardenės. Technologija susiduria su tomis pačiomis problemomis, kaip ir visi silicio pagrindu veikiantys šviestukai: mažas kvantinis našumas, spinduliuojamas artimo infraraudonųjų spindulių diapazonas.

Alternatyva šviečiančių kvantinių struktūrų formavimui yra matricos legiravimas retaisiais žemės metalais (RŽM). RŽM yra plačiai naudojami kineskopinių, šviestukų ar plazminių vaizduoklių gamyboje, todėl tikimasi realizuoti šios medžiagos taikymus silicio technologijoje [16-23]. Nors stochiometriniai RŽM junginiai gali savaime būti liuminescuojantys, tačiau technologiškai bandoma realizuoti įterptų RŽM jonų į pasirinktą gardenę liuminescenciją.

Šiame darbe pristatoma trijų elektrodų plazminio cheminio garų nusodinimo (PECVD, angl. *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) kamera, kuria skirtingais metodais suformuoti kintamos stochiometrijos silicio nitrido sluoksniai. Ištirtos ir palygintos nusodintų sluoksnių optinės bei elektrinės savybės Remiantis dviem skirtingomis koncepcijomis pagamintos šviečiančios silicio sandaros: a) formuojant a-Si/ SiN_x supergardenę; b) įterpiant cerį į SiN_x matricą. Atlikta krūvio pernašos bei elektroluminescencijos šiose sandarose analizė.

Darbo tikslas

Šio darbo tikslas yra, naudojant trijų elektrodų PECVD įrangą, suformuoti optimalias $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}$ nanometrinių storio sluoksnių elektroluinescuojančias (EL) sandaras bei pagerinti jų EL savybes legiruojant Ceriu.

Darbo uždaviniai

1. Sukonstruoti PECVD kamerą, kuri leistų nusodinti kintamo draustinės juostos tarpo SiN_x sluoksnius, valdyti sluoksnio augimo greitį, optimizuoti auginimo parametrus.
2. Suformuoti a-Si:H/SiN_x supergardeles.
3. Nustatyti sąryšį tarp nusodintos a-Si:H/SiN_x supergardelės parametrų ir tokios sandaros optinių bei elektrinių savybių.
4. Suformuoti ceriu legiruotą SiN_x sluoksnį ir išgauti šiai priemaišai charakteringą EL 480 nm – 540 nm bangos ilgių diapazone [24].
5. Nustatyti cerio koncentracijos ir suformuotos struktūros optinių ir elektrinių savybių sąryšį.

Darbo naujumas

Šiame darbe pristatoma silicio nitrido sluoksnių ir silicio pagrindu pagamintų šviestukų formavimo technologija bei aprašomos jų elektrinės ir optinės savybės. Pagrindiniai nauji rezultatai yra šie:

1. Pademonstruotas trijų elektrodų konfigūracijos cheminio garų nusodinimo kameros pranašumas prieš pramonėje naudojamą dviejų elektrodų technologiją: sukurta galimybė keisti draustinės juostos tarpą plačiame diapazone (1,85 eV – 5,15 eV), sluoksniai pasižymi puikiais elektrinėmis ($\rho = 5,47 \times 10^{14} \text{ } \Omega\text{cm}$) ir morfologinėmis savybėmis ($V_k = 3.9 \text{ nm}$).

2. Parodyta, kaip a-Si:H/SiN_x supergardelės elektroliuminescencijos spektras kinta priklausomai nuo a-Si:H ir SiN_x sluoksnių storių.
3. Pademonstruota cerio jonais legiruoto amorfinio SiN_x sluoksnio elektroliuminescencija.

Ginami disertacijos teiginiai

1. Diodinėje PECVD kameroje įmontuotas trečias elektrodas, susilpnindamas rusenančio išlydžio jonų sąveiką su formuojamu sluoksniu, lemia geresnės morfologijos SiN_x sluoksnių augimą, ir, tuo pačiu, geresnes tų sluoksnių elektrines ir optines charakteristikas.
2. SiN_x/a-Si:H šviečiančių darinių liuminescencijos spektro 560 nm bangos ilgio ruožo komponentė atsiranda dėl spindulinės rekombinacijos SiN_x ir a-Si:H sandūros lygmenyse, 700 nm – dėl krūvininkų rekombinacijos a-Si:H sluoksniuose.
3. Cerio³⁺ jonų 5*d*-4*f* optiniai šuoliai atsakingi už EL 460 nm bangos ilgio ruožo komponentę, kuomet išplitusi 650 nm spektrinė dedamoji atsiranda dėl rekombinacijos SiN_x defektiniuose lygmenyse.

Disertacijos planas

Pirmame skyriuje pateikiamas darbo įvadas, darbo tikslas, supažindinama su ginamaisiais teiginiais. Pateikiamas straipsnių ir konferencijų sąrašas disertacijos tema.

Antrame skyriuje supažindinama su literatūros apžvalga. Aprašoma silicio pagrindu gaminamų šviestukų technologija; jos raida bei pagrindiniai gamybos principai. Pateikiamas teorinis darbo pagrindimas.

Trečiame skyriuje aprašomi CVD technologijos pagrindai ir naudota SiN_x sluoksnių ir šviečiančių struktūrų auginimo technologija.

Ketvirtame skyriuje apžvelgiami tyrimo metodai.

Tyrimų rezultatai pristatomi *penktame*, *šeštame* ir *septintame* skyriuose. Šių skyrių rezultatai aprašyti atitinkamai [S1], [S2] ir [S3] dabuose. Dviejų ir trijų elektrodų CVD kameroje pagamintų sluoksnių tyrimas ir jų palyginimas pristatomas penktame skyriuje. Supergardelės bei ceriu legiruoto silicio nitrido šviečiančių darinių struktūrinės, elektrinės ir optinės savybės pristatomos atitinkamai šeštame ir septintame skyriuose.

Autoriaus indėlis

Disertacijos autorius sukonstravo trijų elektrodų cheminio garų nusodinimo kamerą, pagamino SiN_x sluoksnius ir suformavo silicio pagrindu šviečiančias a-Si/SiN_x ir Ce:SiN_x sandaras. Atliko elektroluminescencijos ir dalį optinių matavimų. Darbo autorius buvo vedantysis autorius visų straipsnių, kuriais remtasi šioje disertacijoje, vedantysis autorius, pristatė pranešimus konferencijose.

Elipsometrinius matavimus atliko dr. Saulius Tumėnas Fizinių iš technologijų mokslo centro Optoelektronikos skyriuje. Suformuotų sandarų atkaitinimas lazerine spinduliuote atliktas bendradarbiaujant su „Altechna R&D“ laboratorija. Elektroninės mikroskopijos matavimus atlikto Arnas Naujokaitis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, Medžiagų struktūrinės analizės skyrius), atominės jėgos mikroskopijos matavimus – Giedrius Juška (VU Kieto kūno elektronikos katedra).

Publikacijų sąrašas

Straipsniai:

- S1. T. Grigaitis, A. Naujokaitis, S. Tumėnas, G. Juška, and K. Arlauskas, *Characterization of silicon nitride layers deposited in three-electrode plasma-enhanced CVD chamber*, Lith. J. Phys. **55** (2015) 35–43.

S2. T. Grigaitis, A. Naujokaitis, G. Juška and K. Arlauskas, *Influence of sublayer thickness on electroluminescence from a-Si:H/SiNx superlattice structures*, Thin Solid Films 585 (2015) 20.

S3. T. Grigaitis, A. Naujokaitis, V. Sabonis, and K. Arlauskas, *Electroluminescence from SiNx layers doped with Ce³⁺ ions*, Thin Solid Films 622 (2017) 142.

Konferencijų pranešimai disertacijos tema (pabrauktas – pranešėjas):

K1. T. Grigaitis, K. Arlauskas, Optical, electrical and morphological properties of silicon nitride (SiN_x:H) grown on different surfaces, EMRS 2013 Spring meeting, Strasbourg, France.

K2. T. Grigaitis, K. Arlauskas, Optical and electrical properties of doped variable band gap SiN_x:H, 21st International Conference on Materials and Technology 2013, Portorož, Slovenia

K3. T. Grigaitis, A. Naujokaitis, G. Juška, K. Arlauskas, Electroluminescence from silicon nitride/silicon superlattice structures, EMRS 2014 Fall meeting, Warsaw, Poland.

2. SILICIO-PAGRINDO MEDŽIAGŲ LIUMINESCENCIJA

2.1 Silicio liuminescencija

Puslaidininkiuose liuminescencija vyksta elektronui rekombinuojant su skylė ir emituojant fotoną. Jeigu skylės ir elektrono būsenos yra toje pačioje Brijueno zonos vietoje, tuomet vyksta sparti krūvininkų rekombinacija, kurios spindulinė gyvavimo trukmė (τ_s) yra kelių nanosekundžių eilės [25].

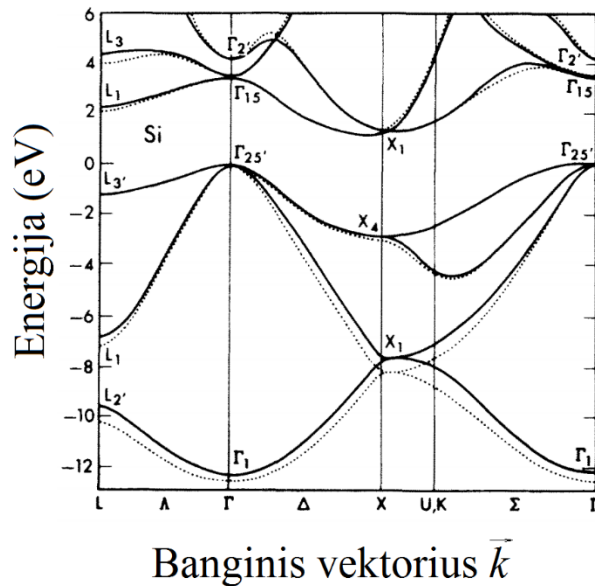
Prastos silicio liuminescencinės savybės yra nulemtos kreivatarpės energetinės juostų prigimties. Silicio laidumo juostos minimumas yra pasislinkęs valentinės juostos maksimumo atžvilgiu (2.1 paveikslas) [26]. Tokie puslaidininkiai yra vadinami kreivatarpiais, kadangi skiriasi krūvininko valentinės juostos maksimumo ir laidumo juostos minimumo būsenų banginiai vektoriai. Tam, kad būtų tenkinamas impulsų tvermės dėsnis ir vyktų spindulinė rekombinacija, krūvininkas turi sąveikauti su gardelės fononu (sugerti ar emituoti), kurio banginis vektorius būtų tokio pačio dydžio, bet priešingos krypties [27]. Kreivatarpio puslaidininkio atveju spindulinės rekombinacijos τ_s yra milisekundžių trukmės ir šis procesas konkuruoja su nespinduliniais rekombinacijos mechanizmais [28]. Jeigu nespindulinio proceso vidutinio gyvavimo trukmę pažymėsime τ_{ns} , tai puslaidininkio spindulinės rekombinacijos naudingumas gali būti apskaičiuotas pagal išraišką [29]:

$$\eta = \frac{\tau_{ns}}{\tau_{ns} + \tau_s}. \quad (2.1)$$

Nepaisant visos eilės galimų nespindulinės rekombinacijos mechanizmų, silicio ar silicio pagrindu suformuotų struktūrų vystymas liuminescencijos taikymams skirstomas į dvi kryptis: tyrimai nukreipti τ_s trukmės mažinimui; tyrimai nukreipti į τ_{ns} trukmės didinimą [28].

Nors galimybė mažinti nespindulinę rekombinaciją yra ribota, tačiau tinkamai realizavus paviršiaus pasyvaciją ir tekstūravimą, eksperimentiškai yra pademonstruota 6,1% išorinio ir 20% vidinio kvantinio našumo liuminescencija

[30]. Pasitelkus aukšto efektyvumo saulės elementų technologiją buvo pasiekta net 0,6% kvantinio našumo elektroluminescencija [31]. Yra nustatyta, kad c-Si šviestukuose dominuojantis spindulinės rekombinacijos mechanizmas plačiuose temperatūriniuose intervaluose yra laisvųjų eksitonų rekombinacija, o laisvųjų krūvininkų spindulinės rekombinacijos galima nepaisyti [32].



2.1 pav. Kreivatarpio silicio juostinė diagrama. Adaptuota iš [26].

2.2 Silicio kvantiniai dariniai

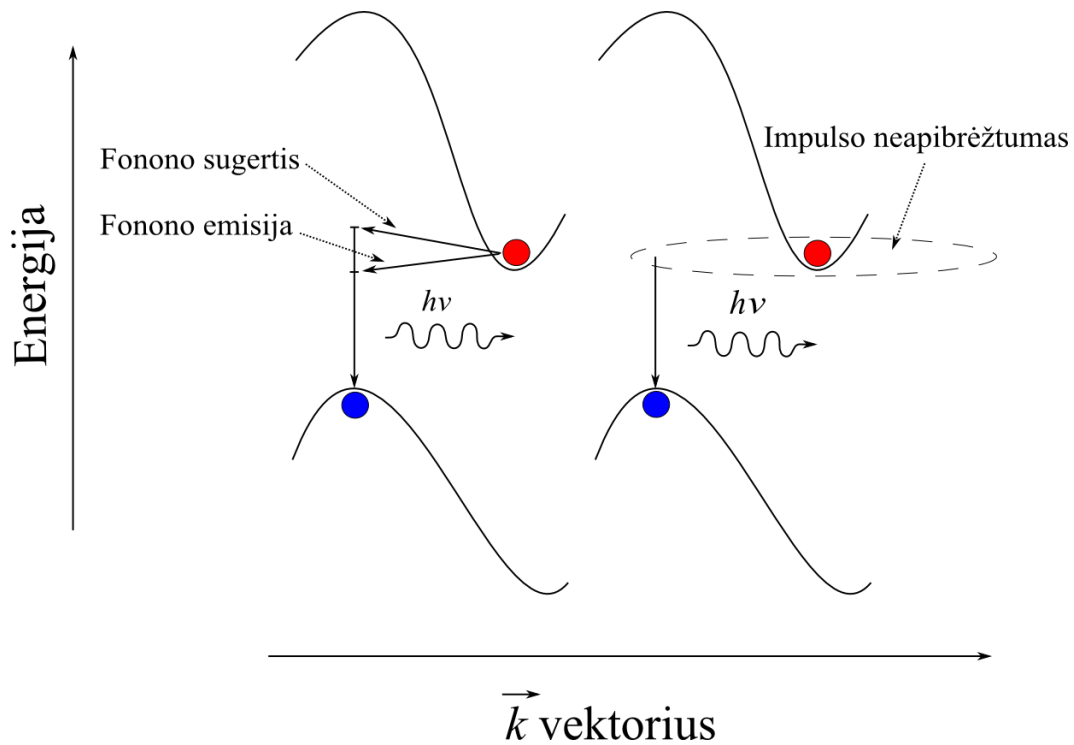
Suformavus c-Si įprastinę pn sandūrą galima realizuoti 1,1 μm bangos ilgio šviestuką, kurio našumas paprastai neviršija 10^{-4} % [2]. Nors, kaip aptarta, našumą galima gerinti mažinant nespindulinių procesų τ_{ns} trukmes (slopinant paviršinę rekombinaciją, naudojant mažos defektų koncentracijos c-Si padėklus), tačiau toks technologinis sprendimas nėra pakankamas praktinių c-Si šviestukų gamybai. Alternatyva šviestukų kvantinio našumo didinimui yra rekombinacinių procesų trukmės mažinimas.

Bet kokią sistemą sumažinus Boro orbitos spindulio matmenų pasireiškia kvantinio ribojimo efektai. Remiantis skaičiavimais manoma, kad silicyje esančių krūvininkų Boro orbitos spindulys artimas 4,5 nm [33] – 5,3 nm [34], todėl mažesnio dydžio silicio struktūrose yra stebima padidėjusi spindulinė rekombinacija ir energetinių lygmenų pakitimai dėl atsiradusio kvantinio ribojimo [35].

Remiantis Heisenbergo neapibrėžtumo principu, dalelės padėties ir impulso paklaidas sieja sąryšis:

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (2.2)$$

kur \hbar – redukuota Planko konstanta, o σ_x ir σ_p – atitinkamai standartiniai padėties ir impulso nuokrypiai. Sumažinus silicio kristalo matmenis iki nanometrinių dydžių mes galime pakankamai tiksliai nurodyti skylės ar elektrono padėtį erdvėje, todėl padidėja krūvininko impulso neapibrėžtumas. Pakankamai apribotoje struktūroje krūvininko impulso neapibrėžtumas tampa didesnis už impulsų skirtumą tarp spindulinio šuolio būsenų, todėl medžiagoje gali vykti kvazi-tiesioginiai spinduliniai šuoliai (2.2 paveikslas).



2.2 pav. Netiesioginių (sąveikaujant su fononais) ir kvazi-tiesioginių šuolių silicio struktūrose modelis. Raudoni taškai žymi elektronus, mėlyni – skyles.

Kvantinis taškas yra vadinama nanometriniu dydžio struktūra, kurioje krūvininko judėjimas yra apribotas visomis kryptimis (0D). Kvantinio ribojimo vizualinis atvaizdavimas pateiktas 2.7 paveiksle. Remiantis efektinės masės kitimu kristale ir tariant, kad kvantinis taškas yra apribotas begalinio potencinio barjero, draustinės juostos tarpo kitimas gali būti išreikštas [36]:

$$E(\text{eV}) = E_g + \frac{C}{d^2}, \quad (2.3)$$

kur E_g – puslaidininkio savasis draustinės juostos tarpas, C – kvantinio ribojimo parametras, d – kvantinio taško skersmuo (išreikštas nanometrais). Amorfinio hidrogenizuoto silicio draustinės juostos tarpas priklauso nuo netvarkos dydžio amorfinėje gardelėje ir gali siekti 1,8 eV [37], nors paprastai svyruoja nuo

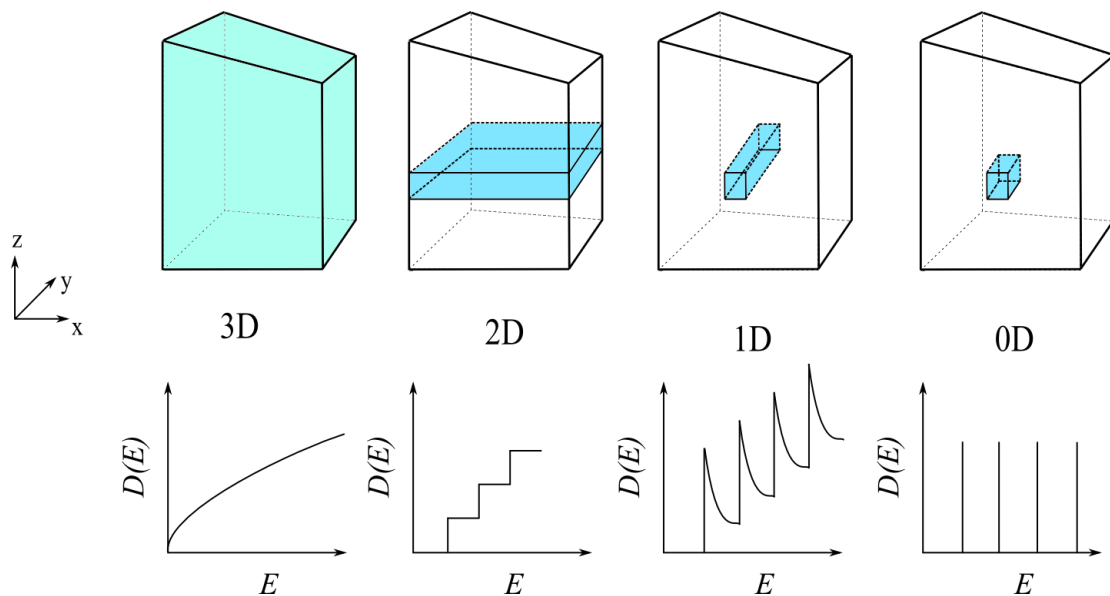
1,5 eV – 1,6 eV ribose [38]. Gardelės netvarka sukuria lokalius lygmenis, dalį kurių pasyvuoja prisijungęs vandenilis. Formuojamas kvantinis darinys gali būti tiek kristalinės, tiek ir amorfinės būsenos ir emituoti skirtingo bangos ilgio spinduliuotę. Priklausomai nuo Si-QD formavimo sąlygų yra galimas kristalinio ir amorfinio Si-QD susidarymas. Amorfiniam ir kristaliniam silicio kvantiniam taškui, suformuotam SiN_x matricioje, empiriškai nustatyta, kad (2.3) lygtis virsta atitinkamai [36, 38, 39]:

$$E_{a-si}(\text{eV}) = 1.56 + \frac{2.4}{d^2}, \quad (2.4)$$

$$E_{c-si}(\text{eV}) = 1.16 + \frac{11.8}{d^2}. \quad (2.5)$$

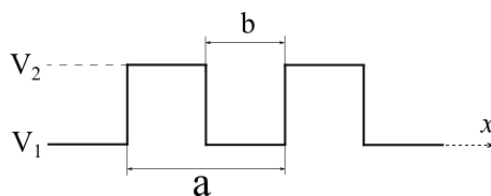
Apribojus krūvininko judėjimą dvejomis kryptimis struktūra vadinama kvantine gija (1D) (2.7 paveikslas). Nors silicio kvantinės gijos (SiNW - angl. *Silicon nano wire*) yra formuojamos trejomis skirtingomis metodikomis ir jos plačiai tyrinėjamos kvantinių prietaisų taikymams [40], tačiau liuminescencinės savybės mažai tyrinėtos. Formuojant SiNW silicis yra užteršiamas metalo priemaišomis, kurios draustiniame juostos tarpe sukuria giluminius lygmenis ir mažina krūvininkų spindulinės rekombinacijos tikimybę [41]. SiNW formavimas yra sunkiai suderinamas su c-Si technologija ir sudėtinga realizuoti EL [42], tačiau yra sėkmingai pademonstruota SiNW PL [43].

Krūvininkui esant apribotam vienu laisvės laipsniu, struktūra vadinama kvantine plokštuma arba kvantiniu šuliniu (2D) (2.3 paveikslas). Silicyje kvantinės plokštumos realizuojamos nusodinant nanometriniu storio silicio sluoksnius apribotus platesnio draustinės juostos tarpo puslaidininkiu arba izoliatoriumi [14, 15]. Tokios supergardelės pagaminti šviestukai patraukė didelį mokslininkų susidomėjimą dėl aukštesnio kvantinio našumo lyginant su įprastine, kvantinių taškų matricioje formavimo technologija [44].



2.3 pav. Kvantinio ribojimo puslaidininkyje vizualinis atvaizdavimas. Mėlyna sritis rodo krūvininko galimą būseną erdvėje. Pateikiamos kvantinių darinių būsenų tankio struktūrinės priklausomybė nuo energijos. Adaptuota iš [45].

Supergardelės atveju, priešingai nei Si-QD atveju, kvantinę plokštumą negalima vertinti, kaip sistemą begaliniame potencialiame barjere, kadangi paties izoliuojančio sluoksnio storis yra nanometrinių matmenų. Draustinės juostos tarpo išplitimą patogiau analizuoti taikant Kroningo ir Penio (angl. *Kronig-Penney*) modelį laisvam krūvininkui vienmačiame stačiakampės formos periodiniame lauke (2.4 paveikslas) [46].



2.4 pav. Vienmatis Kroningo ir Penio potencialo modelis.

Remiantis modeliu, elektronų galimos energetinės būsenos yra apspręstos Šrėdingerio (vok. *Schrödinger*) lygties:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi. \quad (2.6)$$

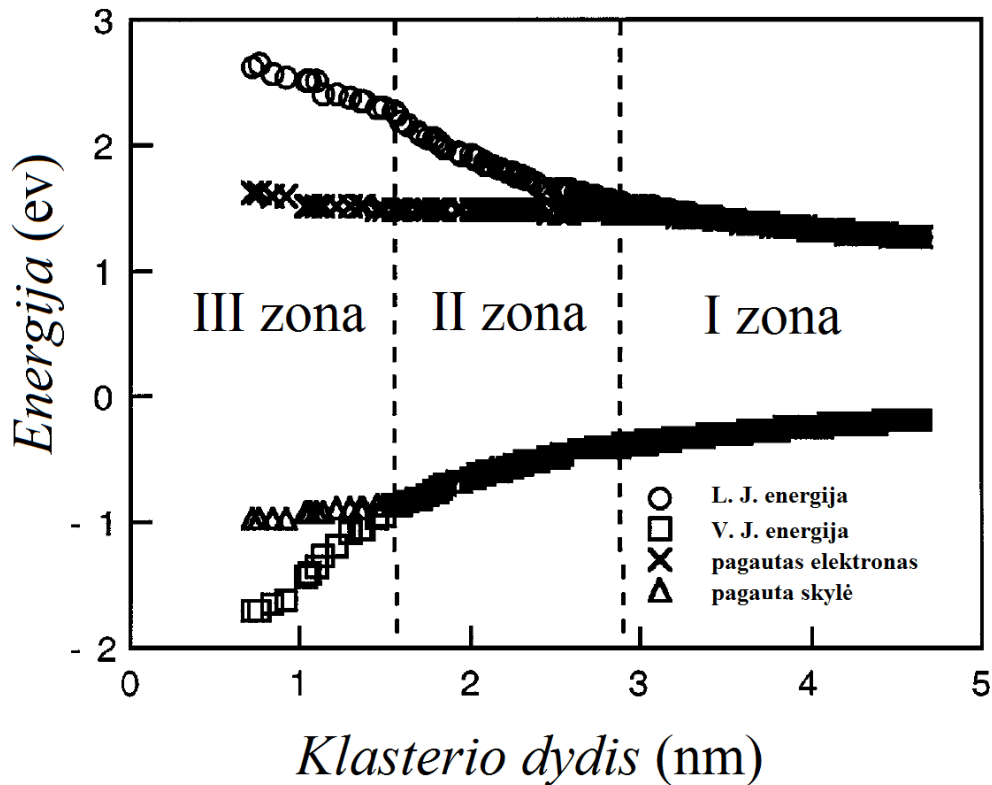
Žinant krūvininkų efektines mases, sluoksnių santūroje susidarančių barjerų aukščius ir barjero plotį galima apskaičiuoti krūvininkų energetines būsenas. Šiame darbe buvo atliktas skaitmeninis modeliavimas, kuris remiasi B. Kollmiterio (vok. *B. Kollmitzer*) atliktu Šrėdingerio lygties sprendimu Kroningo ir Penio periodinės potencinės duobės atveju [47].

2.3 Silicio kvantinių darinių technologija

Pirmosios šviečiančios porėto silicio (p-Si) struktūros buvo suformuotos elektrochemiškai išdinant c-Si padėklus HF rūgštyje [48]. Buvo pastebėta liuminescencijos priklausomybė nuo silicyje išėsdintų porų dydžio ir net sėkmingai realizuota p-Si elektroliuminescencija [3]. Liuminescencijos prigimtis dažniausiai kildinama iš krūvininkų kvantinio ribojimo reiškinio susidarančio nanometrinių dydžių silicio porose [49] arba iš medžiagoje susidarančių Si-H ir Si-H-O kompleksų [50]. Sudėtinga paviršiaus morfologija, netolygus porų pasiskirstymas ir silicio oksidacija apsunkina duomenų interpretavimą. Todėl tikroji liuminescencijos prigimtis išlieka diskutuotinu klausimu [51].

Remiantis D. Xie [52] supaprastinta nanokristalų paviršinių ir tūrinių atomų santykio skaičiavimo metodika nesunku įsitikinti, kad 2,5 nm skersmens sferiniame Si-QD kiek daugiau nei ketvirtadalis visų atomų yra paviršiniai ir gali sąveikauti su aplinka. Yra nustatyta, kad p-Si reaguodamas su atmosferiniu deguonimi suformuoja Si=O kovalentines jungtis, kurios, priklausomai nuo susidariusio silicio klasterio dydžio, daro skirtingą įtaką spindulinės rekombinacijos mechanizmams [53]. 2.5 paveiksle pateikiama deguonimi

pasyvuotų silicio darinių energetinių lygmenų diagramos priklausomybės nuo kvantinio darinio skersmens [53].

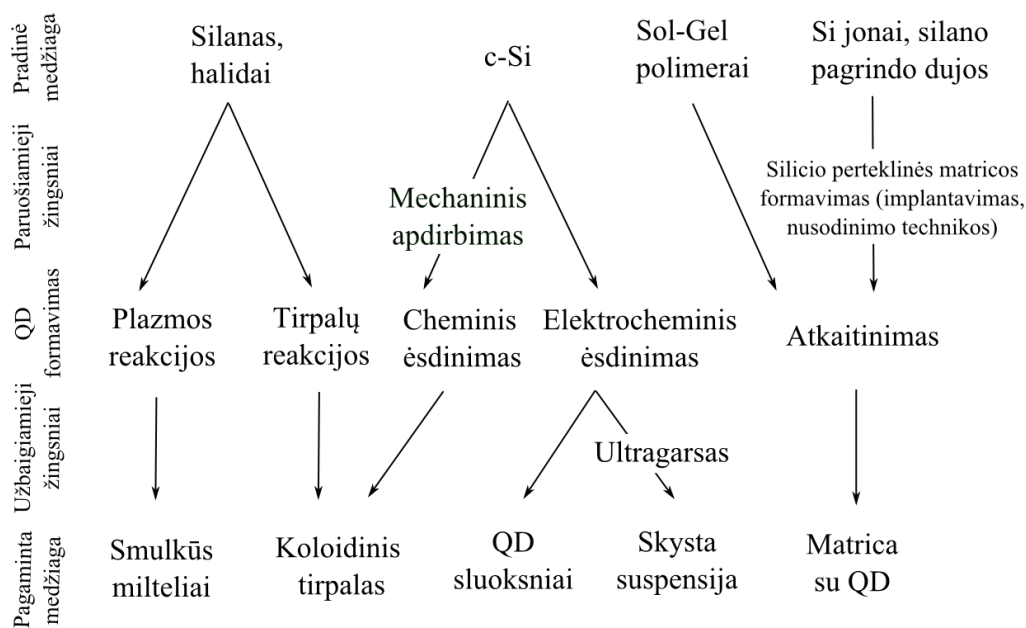


2.5 pav. Silicio nanodarinių elektroninių lygmenų priklausomybė nuo struktūros dydžio. Laisvieji krūvininkai pagunami klasterio paviršiuje: elektronai lokalizuojasi ties Si=O jungtis sudariusiais silicio atomais, skylės ties deguonimi. Adaptuota iš [53].

Pateiktame paveiksle matome, kad silicio kvantiniuose dariniuose vykstančius procesus, pagal klasterio dydį, galima suskirstyti į tris grupes. Pirmojoje zonoje (darinio dydis >3,1 nm) vyksta laisvųjų eksitonų rekombinacija. PL energija didėja mažinant kvantinio darinio dydį dėl kvantinio ribojimo reiškinio. Antrojoje zonoje rekombinacija vyksta tarp silicio sukurtose lygmenyse pagautų elektronų ir laisvųjų skylių. Nors mažinant kvantinio darinio dydį PL energija vis dar didėja, tačiau ne taip sparčiai, kaip turėtų remiantis teoriniais kvantinio ribojimo skaičiavimais, kadangi pagautų elektronų energetinė būseną

nepriklauso nuo kvantinio darinio dydžio. Trečiojoje zonoje PL vyksta lokalizuotuose eksitonuose ir PL energija nustoja priklausyti nuo darinio dydžio [53]. Šis reiškinys yra svarbus silicio pagrindu gaminamų šviestukų technologijai, nes apibrėžia maksimalią 2,1 eV Si-QD emituojamą emisinę PL juostą, esant kvantinių darinių oksidacijai. Dėl oksidacijos atsirandantis PL raudonasis poslinkis gali būti bent dalinai sumažintas paviršių pasyvuojant vandeniliu [54]. Atkaitinant Ar ir 5% H₂ dujų aplinkoje pastebėtas Si-QD PL intensyvumo padidėjimas [54].

Be p-Si yra visa eilė silicio kvantinių darinių formavimo technologijų, kurios apibendrintos 2.6 paveiksle. Šiame darbe plačiau apžvelgsime darinių formavimą siliciu perteklinėje matricioje bei Si supergadelės auginimą.

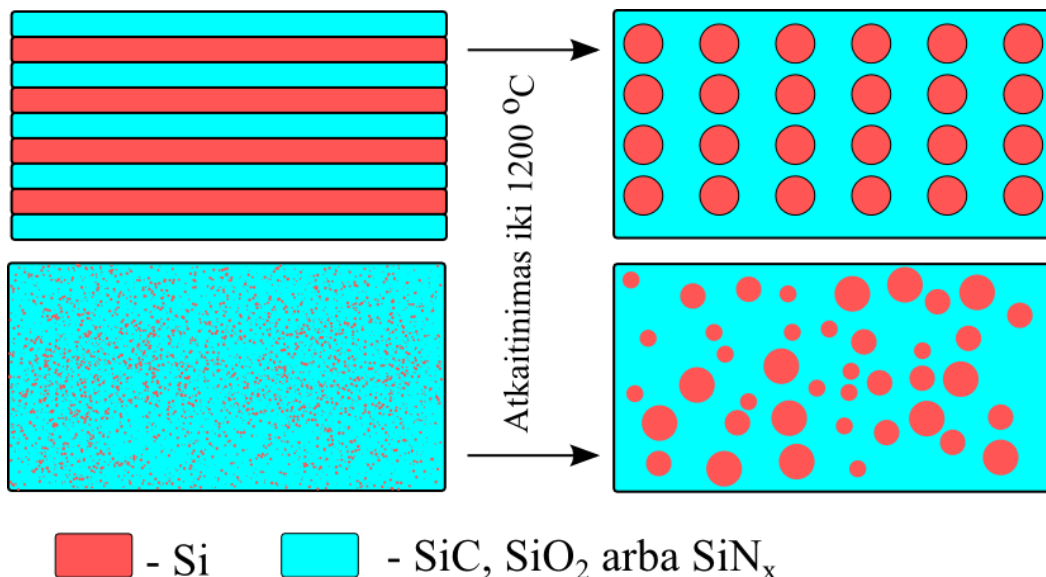


2.6 pav. Silicio kvantinių taškų formavimo būdai ir pagrindiniai technologiniai etapai. Adaptuota iš [55].

Siliciu perteklinės matricos (SiC, SiO₂, SiN_x), tinkančios kvantinių taškų formavimui, auginimas realizuojamas eile metodų. Paprasčiausias būdas yra sluoksnio formavimo metu įterpti papildomą kiekį silicio atomų ir suformuoti

norimos stechiometrijos junginį. Taip pat silicio perteklių galima pasiekti atlikus Si jonų implantaciją į stechiometriškai taisyklingą junginį [56] arba nusodinant papildomus silicio pasluoksnius ir tokiu būdu užauginant supergardelę [57]. Atkaitinant tokias struktūras silicis difunduoja medžiagoje ir pradeda jungtis į atskirus silicio klasterius. Klasterių dydis priklauso nuo medžiagos, perteklinio silicio koncentracijos ir atkaitinimo trukmės bei temperatūros. Praktiniam panaudojimui optoelektronikoje yra aktualūs 2 nm – 6 nm dydžio silicio kvantiniai dariniai, kurie emituoja šviesą 600 nm – 1200 nm bangų ilgių ruože [58].

Supergardelės auginimas technologiškai sudėtingesnis procesas, nei siliciu perteklinės matricos formavimas, tačiau atkaitinus supergardelę pavyksta suformuoti labiau homogeninį kvantinių taškų pasiskirstymą medžiagoje [57, 59]. Taip pat, nanometrinių matmenų silicio supergardelė jau savaime yra dvimatė kvantinė struktūra, kurioje yra apriboti laisvieji krūvininkai, todėl papildomas kaitinimas ne visuomet yra tikslingas. Silicio kvantinių taškų formavimo principas pavaizduotas 2.7 paveiksle.



2.7 pav. Silicio kvantinių taškų formavimas atkaitinant supergardelę ir siliciu perteklinę matricą.

Verta pabrėžti, kad atkaitinimas ne visuomet yra būtinas kvantinių taškų formavimui. Priklausomai nuo pirminės medžiagos auginimo sąlygų yra galimas savaiminis Si-QD formavimas [10, 60]. Si-QD dažniausiai struktūrinė netvarka atsiranda dėl koordinatinių defektų. Energetiškai stabilesnė ir tvarkingesnė c-Si gardelė susidaro atkaitinimo metu vandeniliui sąveikaujant su struktūros įtemptais ryšiais juos nutraukiant ir pertvarkant [61]. Pastebėta, kad formuojant Si-QD matricoje, turinčioje aukštesnę vandenilio koncentraciją, tikėtina tvarkingesnės gardelės c-Si darinių susidarymas, kas savo ruožtu stiprina kvantinio ribojimo efektą [60]. Siekiant taisyklingos Si-QD struktūros silicio nitrido matricoje tikslinga taikyti nusodinimo technologijas, kurios geba įterpti didesnę vandenilio koncentraciją į auginamą sluoksnį (taikyti LPCVD vietoj PECVD metodą [62, 63] arba naudoti NH₃ vietoj N₂ dujų [60]).

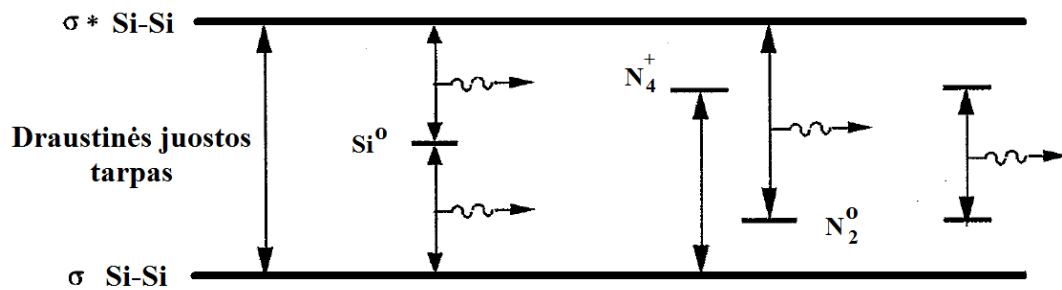
Krūvininko ribojimas silicio kvantiniame darinyje yra apspręstas ne tik nanometrines struktūros dydžio, bet ir supančios aplinkos, kadangi nuo susidariusio energetinio barjero aukščio priklauso krūvininko banginės funkcijos išplitimas. Didžiausias barjeras suformuojamas silicio dariniams SiO₂ matricoje, mažiausiais SiC (2.8 paveikslas).



2.8 pav. Kristalinio silicio ir SiC, Si₃N₄ bei SiO₂ sandūrų juostinės diagramos. Adaptuota iš [64].

Elektroliuminescencijos taikymams dažniausiai yra naudojamos SiO_2 ir SiN_x matricos. Šios medžiagos pasižymi plačiu draustinės juostos tarpu ir yra skaidrios regimojoje spektro dalyje. Šiai dienai yra pademonstruoti SiO_2 matricos su kvantiniais taškais šviestukai, kurių išorinis kvantinis našumas siekia 2,4 % [65].

Naudojant silicio nitridą, kaip formuojamų kvantinių darinių matricą, susiduriama su PL spektro interpretavimo sunkumais. Silicio nitride susidaro Si^0 , N_4^+ ar N_2^0 defektiniai lygmenys draustinės juostos tarpe (2.9 paveikslas) [66]. Galimi optiniai šuoliai, tarp šių lygmenų neleidžia vienareikšmiškai priskirti PL spektrinių linijų kvantinių darinių liuminescencijai.



2.9 pav. SiN_x :H fotoluminescencijos modelis. Adaptuota iš [66].

2.4 SiN_x ir SiO_2 pagrindo šviestukų elektrinės savybės

Silicio okside ir silicio nitride prijungus aukštą elektrinį lauką (>2 MV/cm), krūvininkų laidumas paprastai aprašomas Pulo ir Frenkelio (P-F, angl. *Pool-Frenkel*) termoelektronų emisija [67], kai krūvininkas sąveikaudamas su gardelės fononais gauna pakankamai energijos ir iš lokaliai būsenos peršoka į laidumo juostą. SiO_2 laidume dominuoja elektronai, kuomet SiN_x pagrindiniai krūvininkai – skylės [62]. Silicio okside susidaro mažesnė defektinių lygmenų koncentracija dėl labiau taisyklingos struktūros ir mažesnės priemaišų koncentracijos nei SiN_x , todėl elektroninio laidumo dominavimas apspręstas maža elektrono efektine mase medžiagoje. Remiantis J. Robertson [62] atliktais

skaičiavimais, silicio nitride 80% krūvininkų lokalizuota giluminiuose lygmenyse, kurie susidarė dėl nutrūkusių Si jungčių. Si-Si jungtys ir $=N^-$ ryšiai sudaro išplitusią 1,5 eV pločio lokalių būsenų juostą ties valentinės juostos kraštu, kuri yra atsakinga už SiN_x skylinį laidumą.

Esant aukštai silicio kvantinių darinių koncentracijai medžiagoje, ar esant suformuotai supergardelei, laidumas paprastai interpretuojamas Faulerio-Nordheim (angl. *Fowler-Nordheim*) tuneliavimu [68, 69]. Krūvininkai telkiasi kvantiniuose taškuose ar plokštumose ir tuneliuoja per trikampės formos potencinį barjerą į sekantį kvantinį tašką ar kvantinę plokštumą. Dėl SiN_x mažesnio draustinės juostos tarpo medžiagoje susidaro mažesni potenciniai barjerai tarp atskirų Si kvantinių struktūrų ir galima tikėtis didesnių elektros srovės verčių. Nepaisant geresnių SiN_x elektrinių savybių, formuojant Si darinius SiO_2 matricoje, susidaro didesnis potencinis barjerinis tarp Si-QD ir aplinkos, todėl manoma, kad tai daro teigiamą įtaką mažai struktūros degradacijai [70]. Kita vertus, maža struktūros degradacija gali būti realizuota mažinant atstumus tarp Si darinių. Tokiu atveju srovė yra sąlygota tiesioginio tuneliavimo, kuris priešingai nei F-N tuneliavimas, nesukuria karštųjų elektronų ar smūginės jonizacijos, galinčios pažeisti gardelę ar Si darinius [71].

Norint suformuoti efektyvią šviečiančią struktūrą būtina užtikrinti subalansuotą bipolinę krūvininkų injekciją į spindulinės rekombinacijos centrus. Krūvininkų injekcija į SiN_x arba SiO_2 matricą priklauso nuo susidariusio potencinio barjero tarp metalinio kontakto ir puslaidininkio. Verta pažymėti, kad formuojant SiO_2 ar SiN_x struktūras ant c-Si padėklo dažnai yra susiduriama su pertekline skylių injekcija dėl aukštesnio potencinio barjero elektronams, kuris susidaro tarp optiškai skaidraus elektrodo (pavyzdžiui indžiu legiruoto alavo oksido – ITO) ir nusodintos siliciu perteklinės matricos [72]. Formuojant a-Si/ SiN_x ar a-Si/ SiO_2 supergardeles energetinis barjeras tarp a-Si ir izoliatorių valentinių juostų maksimumų yra mažesnis nei tarp laidumo juostų minimumų, todėl perteklinių skylių problema tokioje struktūrose dar labiau juntama [72]. Priešingų krūvininkų tankių pusiausvyra gali būti užtikrinta nusodinant

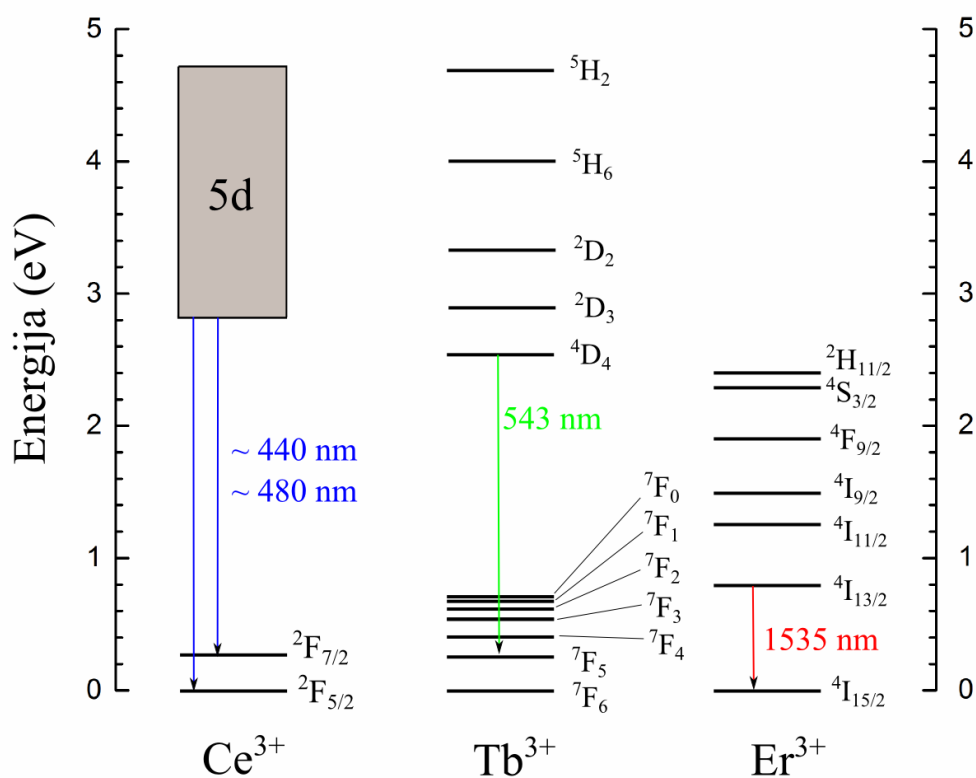
papildomą nanometrinių dydžio izoliatoriaus sluoksnį tarp katodo ir aktyviosios terpės [71].

Alternatyva kondensatoriaus ar *pn* sandūros pagrindu veikiančioms silicio šviečiančioms struktūroms yra taikoma elektrinio lauko elektroluminescencijos metodas (angl. *field-effect electroluminescence*) [73-74]. Veikimo principas remiasi parenkant elektrinį lauką pakaitine skylių ir elektronų injekcija į lauko tranzistoriaus užtūroje suformuotus silicio kvantinius taškus. Užtūroje nėra nuolatinės srovės, todėl išvengiama smūginės jonizacijos ir kvantinių taškų degradacijos. Parenkant impulsinio maitinimo dažnį ir trukmę nesunku realizuoti vienodą priešingų krūvininkų koncentraciją kvantiniuose taškuose.

2.5 Retaisiais žemės metalais legiruotos silicio struktūros

Retiesiems žemės metalams priskiriama 17 elementų esančių periodinėje elementų lentelėje: 15 lantanoidų (atomo numeris Z nuo 57 iki 71) bei skandis (Sn) ir itris (Y). Retieji žemės metalai įterpti į kristalinę ar amorfinę gardelę įgauna 2+, 3+ ar 4+ oksidacinę būseną. Šie elementai turi bendrų fizikinių savybių, kadangi elektronų $5s^2$ ir $5p^6$ orbitalės ekranuoja dalinai užpildytą $4f$ orbitalę nuo išorinio elektrinio lauko. Dėl ekranavimo, $4f$ orbitalės elektroniniai lygmenys yra sąlygoti sukinio-orbitos sąveikos, bet ne gardelės kuriamo lauko. $4f \rightarrow 4f$ elektroniniai perėjimai yra draudžiami, tačiau dėl sąveikos su gardele, kurios atomų ryšiai priemaišinių jonų atžvilgiu nėra centro-simetriški, spindulinė rekombinacija tampa dalinai leidžiama [75]. Luminescencijos gyvavimo trukmės gali siekti kelias milisekundes, o dėl $4f$ orbitalės ekranavimo stebimos intensyvios, siauros spektrinės juostos [76].

Šiuo metu didelis dėmesys teikiamas silicio legiravimui retaisiais žemės metalais. Silicio nanostruktūros su įterptu erbiu (Er:Si-ncs) užėmė svarbią nišą telekomunikacijų technologijoje dėl emituojamų charakteringų 1535 nm bangos ilgio spektrinių linijų. Er:Si-ncs struktūros sėkmingai formuojamos tiek SiO₂, tiek ir SiN_x matricose [18]. Taip pat, daug tyrimų yra atliekama su terbiu, kuris yra suderinamas su vakuumine technologija pagamintomis silicio oksido ir silicio nitrido nanostruktūromis ir emituoja pagrindinę charakteringą 543 nm bangos ilgio spinduliuotę [19, 21]. 2.10 paveiksle pavaizduotos Er³⁺, Tb³⁺ ir Ce³⁺ jonų lygmenų diagramos ir jų pagrindiniai šuoliai.



2.10 pav. Er³⁺, Tb³⁺ ir Ce³⁺ lygmenų diagrama. Rodyklėmis pažymėti pagrindiniai optiniai šuoliai [19, 75, 77, 78].

Siauros charakteringos įterptų retųjų žemės metalų spektrinės linijos yra nepageidaujamos baltų šviestukų gamyboje dėl būtinybės papildomai naudoti fluorescuojančias medžiagas. Kaip alternatyva šioms medžiagoms gali būti naudojami cerio jonai, kurie medžiagoje sudaro Ce^{3+} arba Ce^{4+} oksidacinę būseną ir yra plačiai naudojami, kaip aktyvacinės priemaišos šviestukų gamyboje [79, 80, 81]. Ce^{3+} jonas turi paprastą elektronų konfigūraciją: $4f^1$ pagrindinę būseną ir $5d^1$ sužadintą. Dėl sukinio-orbitos sąveikos $4f^1$ būseną skyla į dupletą: $^2F_{5/2}$ ir $^2F_{7/2}$, tarp kurių yra 0,25 eV energetinis skirtumas [82]. Ceryje, priešingai nei kituose retuosiuose žemės metaluose, spindulinė rekombinacija vyksta tarp $5d \rightarrow 4f$ lygmenų ir šis šuolis nėra draustinis, todėl rekombinacinės trukmės yra daug trumpesnės ($<10^{-7}s$) [76]. Be to, $5d^1$ lygmenys nėra ekranuoti išorinėmis orbitalėmis, todėl lygmenų struktūra ženkliai priklauso nuo pasirinktos medžiagos ir yra stebimas PL spektro priklausomybė nuo pasirinktos gardelės. Kristaluose, paprastai, stebimos dvi emisinės $5d^1 \rightarrow ^2F_{5/2}$ ir $5d^1 \rightarrow ^2F_{7/2}$ PL juostos, kurių padėčių energetinės vertės atitinkamai kinta (2,25 eV – 3,5 eV) ir (3,15 eV – 3,9 eV) ribose, priklausomai nuo gardelės parametrų [83].

Netvarkiose struktūrose praktinį RŽM taikymą liuminescencijai riboja mažas darinių vidinis kvantinis našumas. Pastebėta, kad liuminescencijos efektyvumas gali ženkliai sumažėti dėl defektų gardelėje [84], todėl amorfinių silicio junginių legiravimas tampa problematiškas. Retųjų žemės metalų tirpumas medžiagoje yra dar vienas parametras, kuris riboja struktūros liuminescenciją. Viršijant legiravimo koncentraciją, kuri priklauso nuo pasirinktos matricos, yra stebimas kvantinio našumo mažėjimas [17, 85]. Viena iš priežasčių koncentracija ribotos RŽM liuminescencijos yra energijos migracija, kuri pasireiškia, kuomet energija yra perduodama gretimiems priemaišiniams jonams sparčiau nei vyksta spindulinė rekombinacija ir tokiu būdu didėja nespindulinės rekombinacijos tikimybė [85]. Taip pat, viršijant maksimalią legiravimo koncentraciją, pradeda formuotis RŽM klasteriai. Atsiranda RŽM junginių arba lydinių (oksidai, silikatai) susidarymo tikimybė [17]. Be to, keturvalentė RŽM būseną dažniausiai yra optiškai neaktyvi [16],

todėl kuriant šviečiančias struktūras būtina parinkti tokias technologijas ar technologinius parametrus, kurie leistų suformuoti kuo didesnę koncentraciją optiškai aktyvių trivalenčių RŽM priemaišų.

Šiuo metu technologiškai yra realizuota Tb, Ce ar Eu liuminescencija silicio oksido/silicio nitrido matricose [85, 86, 87]. SiO₂ legiravimas RŽM plačiai paplito, kuomet buvo parodyta, kad jis puikiai suderinamas su Er³⁺ jonais legiravimu, spinduliuoja 1,54 μm spinduliuotę ir tinka silicio pagrindo šviesolaidžių gamybai [88]. SiO₂ gardelė pasižymi mažesne netvarka [106], nei cheminio garų nusodinimo būdu užaugintas SiN_x, todėl silicio okside paprastai išgaunama aukštesnio kvantinio našumo liuminescencija [86]. Nepaisant to, platus draustinės juostos tarpas (7.9 eV) apsunkina EL realizavimą. RŽM legiruotose SiO₂ struktūrose EL išgaunama karštaisiais elektronais sukelta smūgine jonizacija, kuri spartina tokios struktūros degradavimą. Technologija reikalauja aukštų įtampų ir nėra suderinama su didelio ploto integriniais grandynais [86]. Apibendrinant SiO₂ ir SiN_x gardelių tinkamumą tiek Si nanostruktūrų formavimui, tiek RŽM legiravimui išskirti bendri pastebėjimai:

- 1) SiO₂ pasižymi geresnėmis optinėmis savybėmis: tvarkinga, mažai defektų turinti plataus draustinio juostos tarpo gardelė, kurioje lengviau realizuojama Si-QD ar RŽM PL.
- 2) SiN_x pasižymi geresnėmis elektrinėmis savybėmis: didesnis medžiagos laidumas, dėl plataus defektinių lygmenų pasiskirstymo draustinės juostos tarpe lengviau realizuojama krūvininkų injekcija.

Jau yra sėkmingai pademonstruota katodo [20] ir fotoliuminescencijos [21] tiek iš plazmos technologija pagamintų Ce³⁺:SiN_x sluoksnių, tiek ir iš ceriu legiruotų α-Si₃N₄ keramikų [22, 23]. Stebima plati liuminescencijos juosta, kurios maksimumo padėtis paprastai registruojama 420 nm – 460 nm bangos ilgių ruože. Vienas iš šio darbo tikslų yra realizuoti cerio EL silicio nitrido matricoje.

Apibendrinant, šiuo metu vyksta intensyvūs tyrimai kuriant silicio pagrindu veikiančias šviečiančias struktūras. Nors daugiausia dėmesio susilaukia silicio kvantinių taškų formavimas siliciu perteklinėse SiO₂ ar SiN_x matricose, tačiau šia technologija ilgą laiką nepavyksta išgauti pakankamos liuminescencijos optoelektroninių prietaisų gamybai. Šiame darbe stengiamasi tyrinėti kiek alternatyvių silicio pagrindo struktūrų formavimo būdus, tiek SiN_x/a-Si:H supergardelės, tiek ceriu legiruotos silicio pagrindo struktūros yra apžvelgiamos pavieniauose mokslo darbuose, todėl tyrimai šioje srityje yra konceptualiai įdomūs.

3. SLUOKSNIŲ GAMYBA

3.1 Pagrindiniai CVD metodai

Cheminiis garų nusodinimas yra procesas, kurio metu iš dujinės fazės formuojamas kietasis kūnas. Puslaidininkinėje technologijoje CVD metodu auginami amorfiniai, polikristaliniai, monokristaliniai ar epitaksiniai sluoksniai. Kiekvienas CVD metodas susideda iš pagrindinių keturių etapų [89]:

1. Dujinės fazės reagentų transportavimas prie paviršiaus;
2. Reagentų adsorbcija ar chemisorbcija;
3. Paviršiaus sužadintos heterogeninės reakcijos;
4. Reakcijos metu susidariusių produktų desorbcija;
5. Reakcijos metu susidariusių produktų pašalinimas nuo paviršiaus;

CVD metodas dažniausiai skirstomas pagal dujinių reagentų ir paviršiaus reakcijos sužadinimo tipą arba išskirtines technologines sąlygas.

Pagal kameros darbinį slėgį dažniausiai CVD skirstoma į [90]:

Atmosferinio slėgio CVD (APCVD, anlg. *atmospheric pressure CVD*);

Žemo slėgio (20 – 40 Pa) CVD (LPCVD, angl. *low pressure CVD*);

Ultra žemo slėgio (10^{-6} Pa) CVD (UHVCVD, angl. *Ultrahigh vacuum CVD*);

Pagal reakcijos sužadinimo būdą tikslinga cheminio garų nusodinimo procesus skirstyti į:

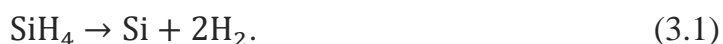
Terminės aktyvacijos metodą (pirolizė), kuomet reakcija vyksta dėl dujų terminio skilimo į reagentus. Tipinė temperatūra $> 900^{\circ}\text{C}$.

Rusenančio išlydžio metodą, kurio metu dujos suskaldomos kintamo arba pastovaus elektrinio lauko sukeltaje plazmoje.

Fotoaktyvacijos metodą, kuomet reakcijos katalizatorius yra trumpabangė ultravioletinė spinduliuotė.

3.2 Amorfinio silicio auginimo principas

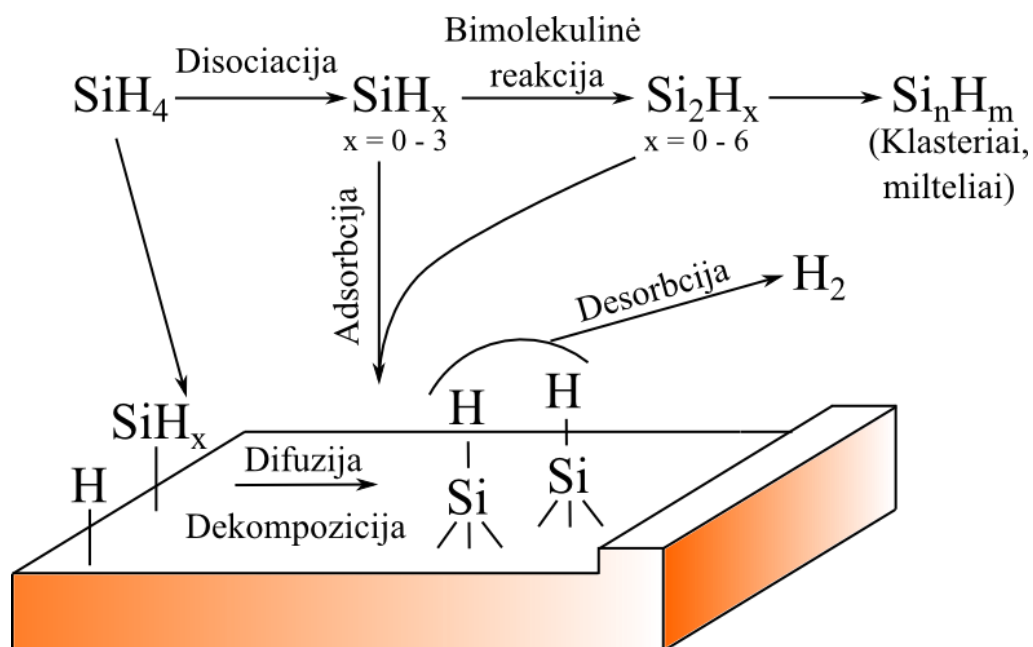
Amorfinis silicis bei silicio nitridas pramoniniu būdu auginamas rusenančio išlydžio metodu (PECVD) žemame slėgyje. Išlydis sukuriamas tarp dviejų lygiagrečių elektrodų prijungus 13,56 MHz dažnį. Silicio sluoksnis formuojamas $10^{-3} - 1$ Torr slėgyje pagal sekančią reakcijos lygtį:



Auginamas silicis gali įgauti monokristalinę (sluoksniu epitaksija), polikristalinę ar amorfinę būseną priklausomai nuo technologinių parametru. 200°C – 500°C temperatūroje susidaro a-Si:H sluoksnis, kur žemesnė padėklo temperatūra sąlygoja didesnę artimąją gardelės netvarką [91]. Polikristalinis silicis formuojamas 610°C – 630°C temperatūroje, kuri artima amorfinio-kristalinio būvio perėjimo temperatūrai [92]. Nors prie dar aukštesnių temperatūrų (>1000°C) galima suformuoti Si epitaksinį sluoksnį, tačiau tam tikslinga naudoti chlorinuos silano junginius (trichlorosilanas, dichlorosilanas). Reakcijos metu susidaro šalutinis produktas – HCl, kuris ėsdirina besiformuojančius gardelės defektus ir užtikrina epitaksinio sluoksniu auginimą [93]. Polikristalinio silicio formavimui ar a-Si:H defektų mažinimui į auginimo kamerą papildomai injektuojamas vandenilis, kuris reaguodamas su formojamu paviršiumi pertvarko netaisyklingą gardelės struktūrą [90, 94].

3.1 paveiksle schematiškai pateikiamos silicio paviršiaus formavimo reakcijos bendru CVD atveju iš silano dujų. Pagrindiniai procesai yra silano ir paviršiaus sąveika, silano disociacija į silicio hidrido radikalus, dujinės fazės dekompozicija (virsmas paviršiaus komponentu) bei šalutinių produktų, kurie susidaro reakcijos metu, desorbcija [95]. Nusodinimo metu silanas skyla į radikalus, kurie tiek dalyvauja paviršiaus formavime, tiek sąveikauja tarpusavyje sudarydami aukštesnės eilės silaną ar aukštesnės eilės radikalus. Susiformavus kritinio dydžio silano radikalų junginiui vyksta virsmas iš dujinės

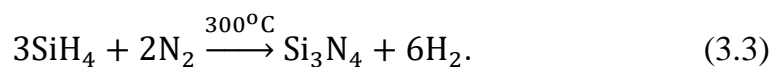
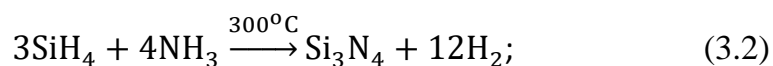
būsenos į kietąją. Tai pasireiškia susidariusių miltelių nusėdimu ant CVD kameros sienelių ir jos užteršimu. Paviršinė difuzija sluoksnio formavimui daro įtaką tik esant aukštomis padėklo temperatūroms [95].



3.1 pav. Schematinis atvaizdavimas silicio sluoksnio formavimo bendru CVD atveju. Išskirti pagrindiniai procesai. Adaptuota iš [95].

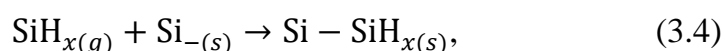
3.3 Silicio nitrido formavimo pagrindai

Silicio nitridas formuojamas iš silano bei amoniako ar azoto dujų mišinių vykstant šioms reakcijomis:

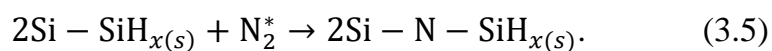


PECVD technologija pagamintas silicio nitridas visuomet yra amorfinis, stechiometriškai netaisyklingas ir su didele koncentracija įterpto vandenilio (a-SiN_x:H), tačiau bendru atveju žymimas SiN_x. Vandenilio koncentracija junginyje priklauso nuo injektuoto dujų mišinio auginimo metu ir gali sudaryti nuo 11% (naudojant N₂) iki 39% (naudojant NH₃) [96]. Priimta manyti, kad vandenilio koncentracija yra pagrindinis parametras apsprendžiantis skirtingų technologijų SiN_x sluoksnių savybių skirtumus: sluoksnio tankį, ėsdinimo greitį, sluoksnio įtempimus. Žema vandenilio koncentracija junginyje siejama tiek su padidėjusiu sluoksnio atsparumu ėsdinimui, tiek ir su mechaniniu tvirtumu [96].

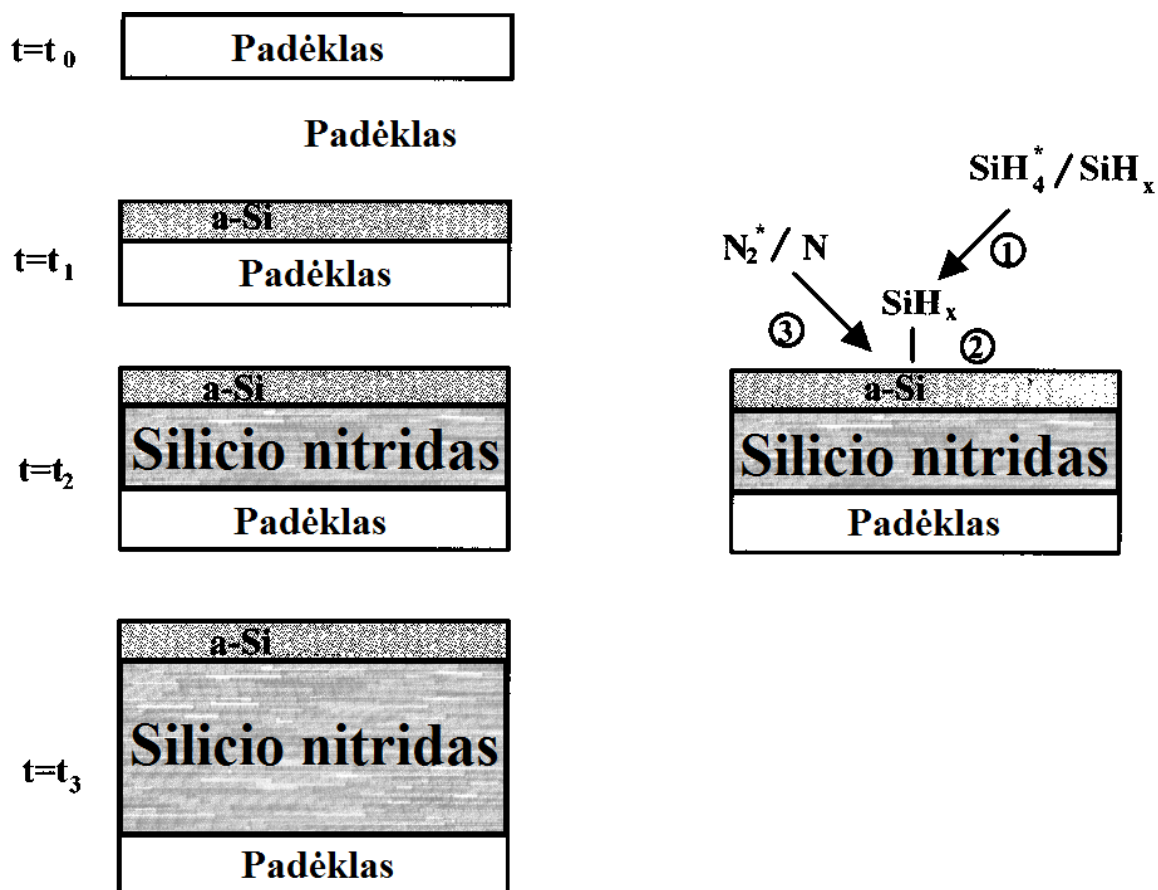
Auginant SiN_x sluoksnį iš SiH₄ ir N₂ dujų mišinio vyksta nuolatinis plono a-Si:H sluoksnio nusodinimas ant paviršiaus ir nusodinto a-Si:H sluoksnio nitridinimas (3.2 paveikslas) [97]. Adsorbuotas sužadintas silanas ar silano fragmentai (SiH_x) paviršiuje suformuoja adsorbuotą SiH_x sluoksnį:



kur indeksai (g) ir (s) atitinkamai pažymi dujinę ir kietą agregatines būsenas, Si₋ – silicį su nutrūkusiu ryšiu. SiN_x sluoksnis susidaro nitridinant Si – Si ryšį sužadintu (N₂^{*}) arba disociavusiu azotu:



(3.4) ir (3.5) reakcijos atspindi tik bendrą jungčių formavimo principą ir nėra fundamentalios pažingsninės reakcijos.

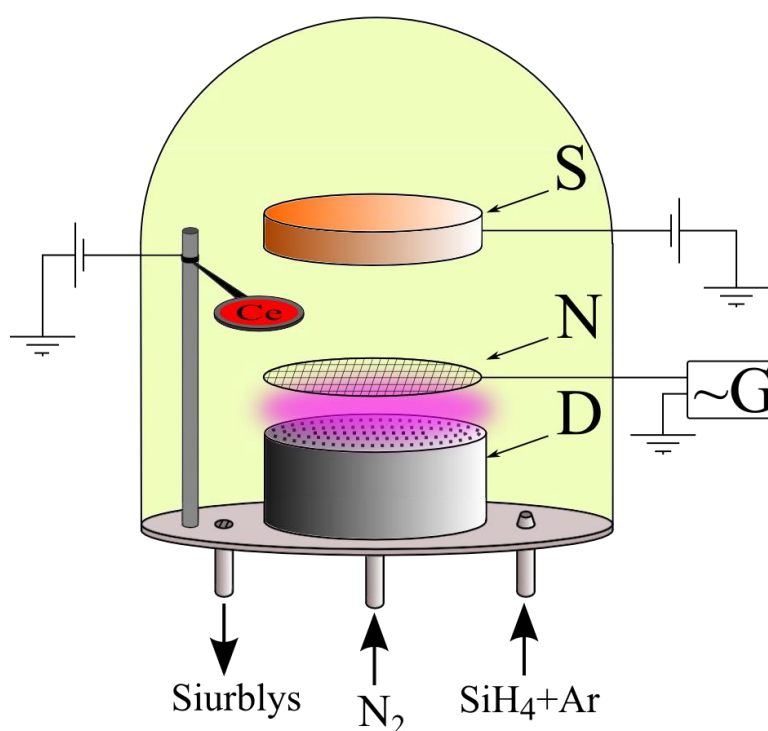


3.2 pav. Schematinis SiN_x sluoksnio auginimo iš SiH_4 ir N_2 dujų mišinio atvaizdavimas nitridinant a-Si paviršių. Adaptuota iš [97].

SiN_x sluoksnio formavimo greičio ribojantis faktorius yra paviršių pasiekiančio N_2^* srauto tankis, todėl darbinis slėgis ir žadinančio generatoriaus galia, priešingai nei a-Si:H atveju, turi didesnę įtaką sluoksnio formavimui, nei padėklo temperatūra. Pagal sluoksnio sąveiką su rusenančiu išlydžiu PECVD metodas skirstomas į tiesioginio ir nuotolinio rusenančio išlydžio metodikas. Pastebėta, kad rusenančiam išlydžiui tiesiogiai sąveikaujant su formuojamu SiN_x paviršiumi sluoksnyje susidaro aukštesnė koncentracija tuščių ertmių (angl. *voids*), tačiau mažiau a-Si darinių nei taikant nuotolinio rusenančio išlydžio būdą [97].

3.4 SiN_x sluoksnių auginimas trijų elektrodų PECVD kameroje [S1]

Silicio nitrido sluoksniai buvo užauginti su dviejų ir trijų elektrodų cheminio garų nusodinimo kamera naudojant 5.0 švarumo azoto dujas ir silano bei argono dujų mišinį (5% SiH₄ ir 95% Ar). Sluoksniai buvo formuojami ant dviejų stiklinių padėklų; vienas padengtas ITO, kitas aliuminio sluoksniu. Sluoksniai formuoti 27 Pa darbiniam kameros slėgyje. Struktūrinė trijų elektrodų nusodinimo kameros schema pavaizduota 3.3 paveiksle.



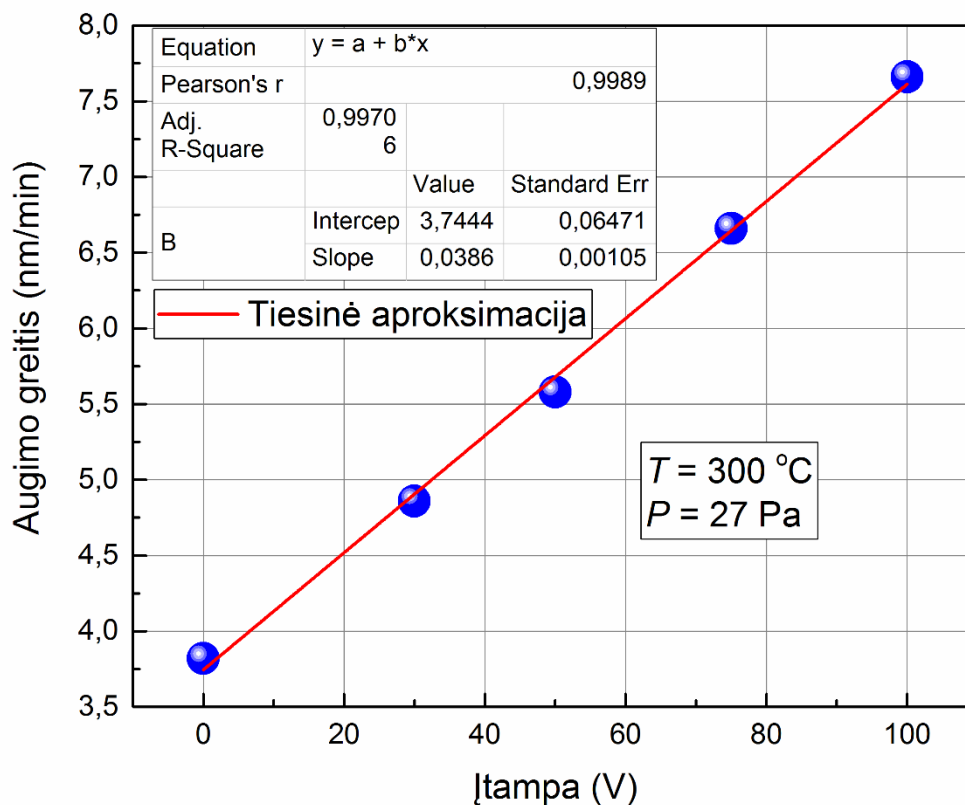
3.3 pav. Trijų elektrodų PECVD kameros struktūrinė schema.

Azoto dujos buvo injektuojamos pro dušo formos D elektrodą užtikrinant tolygų dujų srautą. Dėl didelio smūginės disociacijos energijos skirtumo tarp silano ir azoto dujų [98-99], silano ir argono dujų mišinys buvo injektuojamas pro angą kameros šone. Injektuojant azotą pro D elektrodą generatoriaus galios nepakanka azoto sužaditimui, todėl susiformuoja tik a-Si:H sluoksnis su nežymia azoto koncentracija. Dujų srautai buvo reguliuojami rotametrais, kurių

graduotas veikimo diapazonas 5 sccm – 63 sccm (sccm - kubiniai centimetrai per minutę. Angl. „*standard cubic centimeters per minute*“). Rusenantis išlydis buvo sukuriamas tarp D ir N elektrodų prijungus 23 MHz dažnio generatoriaus įtampą. Vidurinis N elektrodas buvo pagamintas iš supintos nerūdijančio plieno vielos. Atstumas tarp bandinių laikiklio (S) ir tinklelio (N) buvo dvigubai didesnis už atstumą tarp D ir N elektrodų (atitinkamai 7 cm ir 3,5 cm) užtikrinant formuojamo sluoksnio erdvinį atskyrimą nuo rusenančio išlydžio srities. Sluoksnių nusodinimo greitis buvo kontroliuojamas keičiant prijungtą nuolatinę neigiamą įtampą prie S elektrodo. Eksperimento būdu buvo nustatyta priklausomybė tarp neigiamos įtampos vertės ir sluoksnio augimo greičio (3.4 paveikslas). Didinant potencialo skirtumą tarp S ir D elektrodų tiesiškai didėja sluoksnio augimo sparta. Buvo pastebėta, kad optimali prijungta įtampa prie S elektrodo yra –30 V, nes esant aukštesnėms įtampoms sluoksnių auginimo metu atsiranda elektrinio pramušimo tikimybė kuri mechaniškai pažeidžia sluoksnį.

S elektrodas (bandinio laikiklis) buvo kaitinamas viduje laikiklio įmontuota 50W 12V halogenine lempute, o temperatūra registruojama K tipo termopora. Didžiausia galima padėklo temperatūra – 350 °C.

Visų SiN_x sluoksnių auginimo metu buvo papildomai nusodinamas silicio nitridas ant CaF₂ kristalų optinio pralaidumo matavimams.



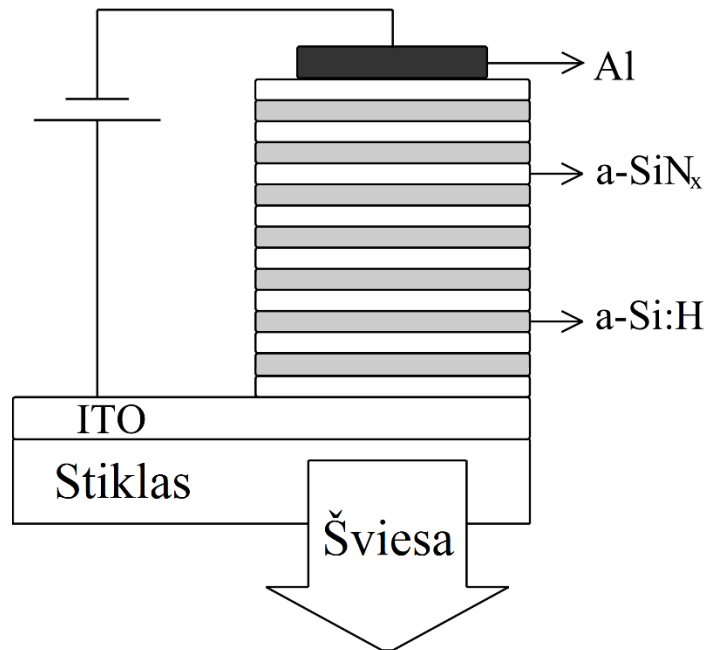
3.4 pav. Silicio nitrido augimo greičio priklausomybė nuo įtampos [S1].

Pirmoji SiN_x sluoksnių serija buvo užauginta trijų elektrodų cheminio garų nusodinimo kameroje (SiN_x -III) keičiant silano ir azoto dujų santykį. Buvo nusodinti įvairaus draustinio juostos tarpo SiN_x junginiai. Siekiant palyginti SiN_x -III sluoksnių savybes su sluoksniais, pagamintais dviejų elektrodų kameroje, kurios naudojamos pramonėje, iš triodinės kameros buvo išimtas vidurinis elektrodas (N), o atstumas tarp D ir S elektrodų sumažintas iki 3,5 cm. Tokiu būdu suformuoti SiN_x -II bandiniai, kurių nusodinimo metu formuojamas paviršius tiesiogiai sąveikojo su rusenančiu išlydžiu.

3.5 a-Si:H/ SiN_x supergardelės formavimas [S2]

Amorfinio hidrogenizuoto silicio ir silicio nitrido supergardelės buvo formuojamos periodiškai nusodinant plonus (1 nm – 5 nm) šių medžiagų sluoksnius ant ITO dengto stiklo. Visos tirtos gardelės buvo sudarytos iš 15

sluoksnių, kurių pirmasis ir paskutinis sluoksniai buvo SiN_x , o ant tokios struktūros viršaus vakuume užgarintas 2 mm skersmens aliumininis elektrodas. Struktūrinė gardelės schema pavaizduota 3.5 paveiksle. Elektroliuminescencija buvo stebima prie aliuminio elektrodo prijungus neigiamą įtampos potencialą.



3.5. pav. Si/SiN_x supergardelės struktūra.

Silicio nitrido sluoksniai buvo formuojami trijų elektrodų kameroje pagal 3.4 skyriuje aprašytą metodiką. Padėklas įkaitintas iki 300°C, sudaryti vienodi azoto ir SiH₄ bei Ar dujų mišinio srautai (po 6,3 sccm), rusenantis išlydis įžiebtas prijungus 13,5 MHz dažnio generatorių. Tinklelio įtampa -30V. Amorfinio silicio sluoksnis buvo auginamas tokiomis pačiomis sąlygomis, tačiau į kamerą neinjektuojant azoto dujų.

Sluoksnių formavimas nusodinant medžiagą iš dujinės fazės yra procesas, kuriame nuolat dalis dujų yra injektuojama, dalis ekstrahuojama ir priklausomai nuo kameros geometrijos gaunamas tam tikras dujų skilimo produktų

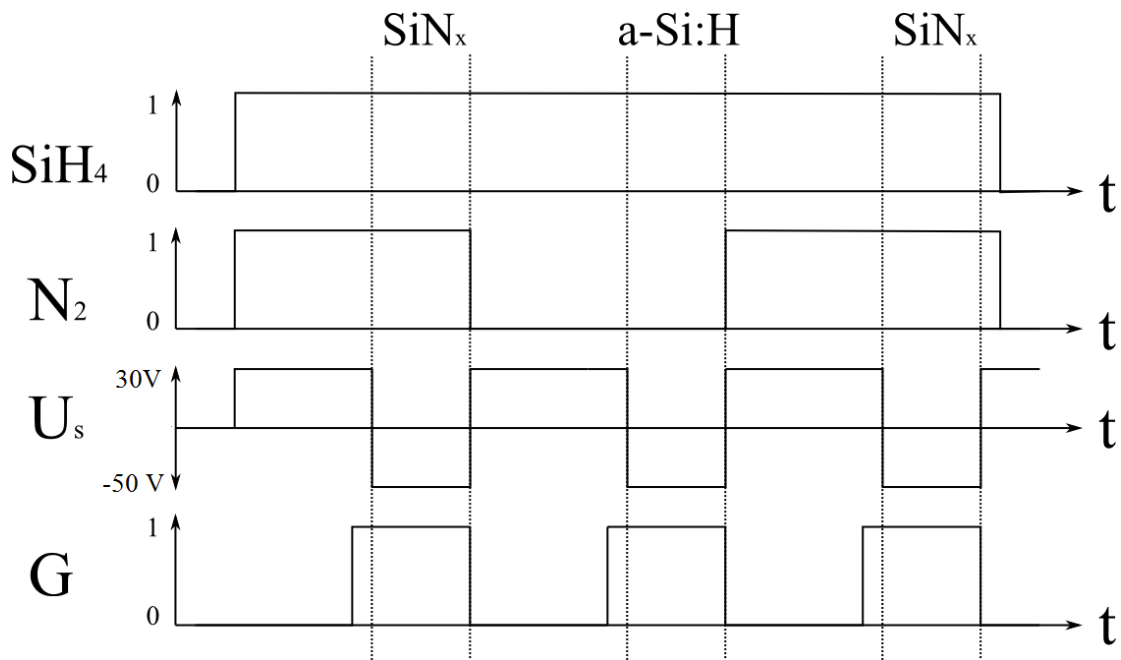
pasiskirstymas [100]. Auginant ypač plonus sluoksnius būtina atsižvelgti į procesus vykstančius rusenančio išlydžio įžiebimo stadijoje. Įžiebus rusenanti išlydį galima vizualiai stebėti išlydžio atspalvio ir ryškumo kitimą. Turint kelių rūšių dujas, pradžioje yra sužadinamos tos dujos, kurioms reikalinga mažesnė elektronų energija smūginei disociacijai sukelti. Kita vertus, suskilusios dujų molekulės ima reaguoti tarpusavyje ir tik po tam tikro laiko galima tikėtis kvazi-nusistovėjusios būsenos. Laiko tarpas tarp rusenančio išlydžio įžiebimo iki sluoksnio formavimo pradžios vadinamas plazmos inkubaciniu periodu. Tokio pereinamojo proceso trukmė priklauso nuo dujų srauto, kameros geometrijos, naudojamo dažnio generatoriaus ir kitų technologinių parametrų. Plazmos inkubacijos metu formuojamą paviršių pasiekia skirtingos kombinacijos sužadintų dujų su skirtingomis paviršinės difuzijos vertėmis, kas sąlygoja skirtingos morfologijos struktūros formavimąsi ir turi įtakos gaminamo prietaiso efektyvumui bei patikimumui. Pačio inkubacinio laikotarpio nustatymas yra sudėtingas procesas, nes jis apspręstas ne vien sužadintų dujinių reagentų srauto nepastovumo, tačiau ir sluoksnio užuomazgų formavimosi greičio [101]. Supergardelės auginimo atveju išvada apie plazmos inkubacinę trukmę padaryta iš vizualinių rusenančio išlydžio stebėjimų ir suformuotų sluoksnių mikroskopijos.

Mūsų atveju tokie pereinamieji procesai trunka iki 5 sekundžių. Plonų sluoksnių (1 nm – 3 nm) augimo trukmė yra tokios pat eilės, kaip plazmos inkubacijos trukmė, todėl sluoksnių augimas pradiniu momentu yra stabdomas prijungiant teigiamą 50 V nuolatinę įtampą prie formuojamo sluoksnio. Ekstrapoliuojant augimo greičio ir prijungtos įtampos tiesinę priklausomybę nustatyta, kad įtampos poliarumo sukeitimas sumažina sluoksnio augimo greitį nuo 4,8 nm/min iki 1,56 nm/min.

Prieš formuojant kiekvieną naują sluoksnį yra sudaromas pastovus dujų srautas ir laukiama kol nusistovės darbinis kameros slėgis bei bus pašalintos likutinės dujos nuo prieš tai formuoto sluoksnio. 3.6 paveiksle pavaizduota

laikinė diagrama, rodanti kaip kontroliuojamas dujų srautas, kintamos įtampos generatorius ir elektrinis laukas auginant $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}/\text{SiN}_x$ struktūrą.

Iš pradžių į kamerą injektuojamos silano mišinio (SiH_4+Ar) ir azoto dujos. Pasiekus pastovų slėgį įjungiamas kintamos įtampos generatorius, o sluoksnio augimas stabdomas prie formuojamo paviršiaus prijungus teigiamą potencialą. Nusistovėjus rusenančiam išlydžiui pakeičiamas nuolatinės įtampos poliarumas ir vyksta SiN_x sluoksnio augimas. Atjungus kintamos įtampos generatorių pakeičiamas nuolatinės įtampos poliarumas, nutraukiamas azoto dujų tiekimas ir laukiama, kol sumažės azoto parcialinis slėgis. Azotui pilnai pasišalinus iš sistemos yra vėl jungiamas kintamos įtampos generatorius, laukiama rusenančio išlydžio pastovumo ir sukeitus poliarumą auginamas a-Si:H sluoksnis. Ši procedūra kartojama reikiamą kiekį kartų. Plazmos inkubacinis laikotarpis yra trumpesnis auginant a-Si:H nei SiN_x sluoksnį. Šis pastebėjimas atitinka kitų mokslininkų tyrimus [101].

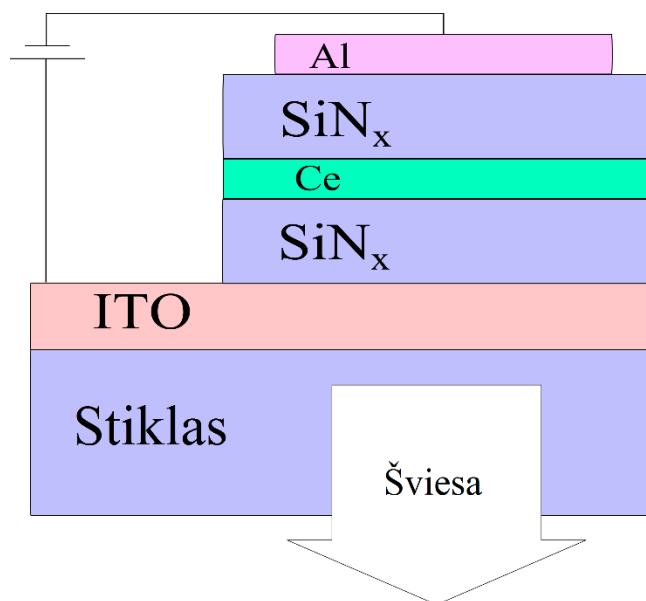


3.6. pav. Dujų srauto, įtampos ir generatoriaus valdymo laikinė diagrama.

Pažymėtos laiko atkarpos, kurių metu formuojami sluoksniai.

3.6 SiN_x:Ce³⁺ sluoksnių gamyba [S3]

Ceriu legiruotų silicio nitrido bandinių serija buvo formuojama sudarant SiN_x/Ce/SiN_x struktūrą ir ją atkaitinant lazerine spinduliuote. Lazerinis atkaitinimas pasirinktas norint sukurti lokalias aukštos temperatūros sritis, kurios leistų cerio jonams difunduoti į SiN_x matricą ir sudaryti trivalentes jungtis su SiN_x gardele. Atkaitinimas krosnyje yra negalimas dėl santykinai žemos stiklinio padėklo lydymosi temperatūros. Tikimasi, kad lazerine spinduliuote aktyvuoti cerio atomai spinduliuos charakteringą EL 480 nm – 540 nm bangos ilgių diapazone [24]. 2 mm² stačiakampės formos aliuminio elektrodai buvo užgarinti ant lazerine spinduliuote paveiktų ir nepaveiktų paviršiaus vietų. Šviečiančio darinio sandara pavaizduota 3.7 paveiksle.



3.7 pav. Ceriu legiruoto bandinio struktūrinė schema.

Struktūros formavimas pradamas trijų elektrodų cheminio garų nusodinimo kameroje buvo užauginus 27,5 nm storio SiN_x sluoksnį ant stiklinio padėklo padengto ITO sluoksniu pagal 3.4 skyriuje aptartą metodiką. Nusodinimo metu padėklas buvo įkaitintas iki 300°C, SiH₄ ir Ar dujų mišinio

srautas 6,3 sccm, azoto dujų srautas - 5 sccm. Rusenantis išlydis įžiebtas prijungus 13,5 MHz dažnio generatorių, tinklelio įtampa -30V.

Toje pačioje PECVD kameroje ant suformuoto SiN_x paviršiaus buvo dulkinamas cerio sluoksnis. Taikiny buvo pagamintas iš žėručio plokštelės, 99,9 % švarumo cerio ir tvirtinimo elementų, kurie leido taikiniui judėti horizontalia kryptimi taip, kad reikiamu metu tarp taikinio ir auginamo paviršiaus susidarytų 1 cm atstumas (3.3 paveikslas). Dulkinimas buvo realizuotas nuolatinės srovės dulkinimo metodu, kai prie taikinio buvo prijungta nuolatinė -4,6 kV, o prie formuojamo paviršiaus -200 V įtampa įžemintos vakuuminės aparatūros korpuso atžvilgiu. Formuojamo paviršiaus plotas buvo kelis kart mažesnis už elektriškai laidaus bandinių laikiklio plotą, todėl dulkinimo procesui mažas padėklo laidumas reikšmingos įtakos neturėjo. Cerio sluoksnio auginimas vyko 25 Pa slėgyje esant 6,3 sccm argono dujų srautui.

Ant suformuoto cerio sluoksnio, pagal šiame skyriuje aptartas technologines sąlygas, buvo pakartotinai nusodintas 27,5 nm storio SiN_x sluoksnis.

Taip pat, ant CaF₂ stikliukų buvo užauginti 100 nm storio kontroliniai SiN_x sluoksniai ir atlikti šių sluoksnių optinio pralaidumo matavimai. Pagal J. Tauco metodą [102] buvo įvertintas silicio nitrido draustinės juostos tarpas (E_g) ir apskaičiuotas 258 nm bangos ilgio spinduliuotės įsiskverbimo į medžiagą gylis ($\delta_p = 63$ nm). Remiantis sugerties matavimais, gardelės atkaitinimui buvo pasirinktas 1030 nm bangos ilgio Yb:KGW lazeris, kurio femtosekundinės trukmės ($\tau = 280$ fs) lazeriniai impulsai netiesinių kristalų pagalba buvo konvertuojami į ketvirtą harmoniką (258 nm). Atkaitinimas vyko nuosekliai skenuojant pasirinktą ploto vienetą 200 kHz dažnio ir 0,26 μ J energijos impulsais. Paviršiaus X ir Y ašių kryptimis kiekvienam sluoksnio milimetrui teko 2000 impulsų. Vidutinė impulsų energija ir koncentracija eksperimentiškai pasirinkta taip, kad atkaitinimo metu nevyktų paviršinė sluoksnio abliacija, tačiau būtų optiškai stebimi struktūriniai sluoksnių pakitimai. Apskritiminės poliarizacijos impulsai buvo fokusuojami $F = 150$ mm kvarciniu lęšiu.

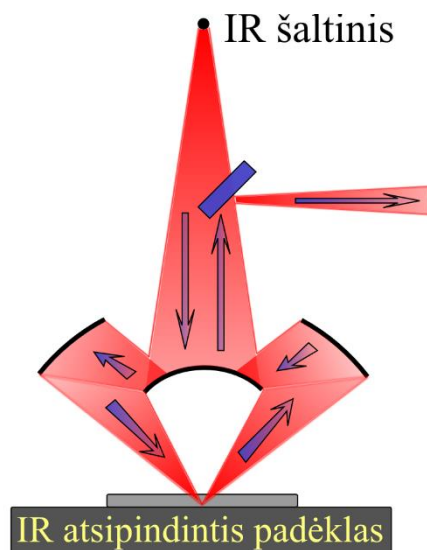
4. TYRIMO METODAI

4.1 FTIR spektroskopija

Silicio nitrido sluoksniai buvo tiriami Furje spektroskopijos (ang. FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy) metodika [103]. Naudotas „Bruker“ firmos mikroskopinis spektrometras *Hyperion 3000*, kuris leido registruoti sugerties spektrą lokaliuose paviršiaus vietose [4.1 (a) paveikslas]. Sugerties spektras matuotas 600 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} bangos skaičių diapazone.



(a)



(b)

4.1 pav. a) „Hyperion 3000“ spektrometro nuotrauka b) FTIR spektroskopijos atspindžio matavimo metodas.

Buvo tiriami silicio nitrido sluoksniai užauginti ant aliuminiu dengtų stiklo padėklų. Mikroskopo pagalba IR spindulių pluoštas buvo fokusuojamas ant tiriamo paviršiaus. Detektorius registravo atspindėjusį nuo aliumininio pagrindo signalą (4.1(b) pav.). Dėl atspindžio nuo padėklo, elektromagnetinė

spinduliuotė bandinyje sugerama du kartus. Dvigubai ilgesnis nueitas spinduliuotės kelias buvo įskaičiuotas įvertinant gardelės ryšių tankius.

Integruojant sugerties smailių plotus ir juos padauginus iš W. Lanfordo empiriškai apskaičiuotų konstantų [104] buvo nustatytas Si-H ir N-H ryšių tankis. Remiantis šių tankių santykiu galima įvertinti nusodinto SiN_x stechiometrijos koeficientą *x* [105]:

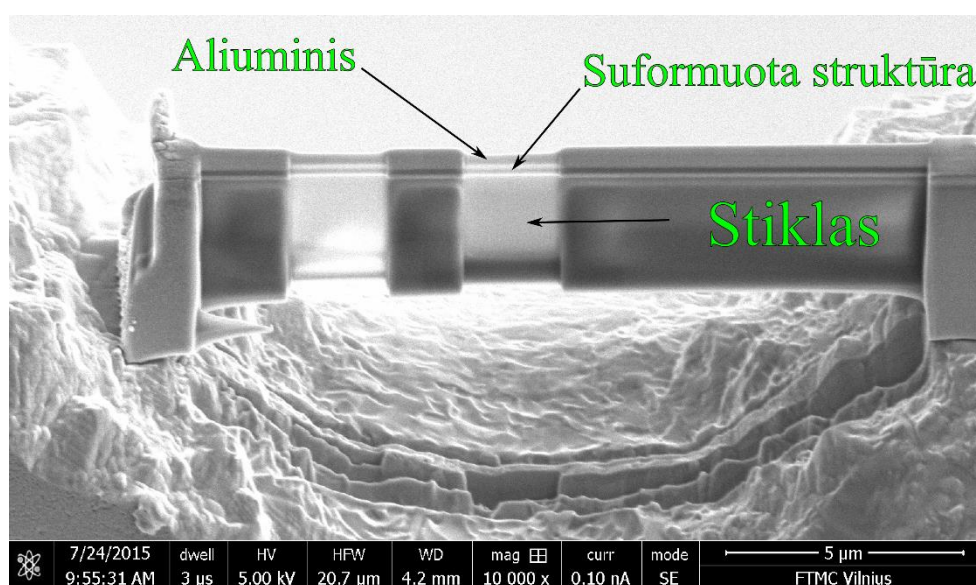
$$\frac{1}{x} = 0,084 \frac{[\text{Si-H}]}{[\text{N-H}]} + 0,7 \quad (4.1)$$

4.2 Elektroninė ir atominės jėgos mikroskopija

Užaugintų SiN_x sluoksnių paviršius buvo tiriamas skenuojančiu elektroniniu FEI HELLIOS firmos Nanolab 650 mikroskopu. Elementinė sluoksnių sudėtis buvo nustatoma Oxford Instrumetns Rentgeno spindulių dispersijos spektrometro priedėliu (EDX, angl. *energy dispersive X-ray spectrometer*). Prietaisas buvo kalibruotas tiriant etalonines Cu ir Si plokšteles atitinkamai 20 kV ir 5 kV įtampa įgreitintais elektronų pluoštais.

Plonų sluoksnių elementinės sudėties tyrimų EDX spektrometru taikymą riboja gilus elektronų pluoštelio prasiskverbimas į tiriamą paviršių, t.y., Rentgeno spinduliuotė yra sužadinama ne tik ploname tiriamajame sluoksnyje, bet ir padėkle. Elektronų pluoštelio prasiskverbimo gylis buvo modeliuojamas Monte Carlo metodu naudojant CASINO v2.42 programinę įrangą [106]. Atsižvelgiant į pluoštelio prasiskverbimo gylio modeliavimo rezultatus buvo pasirinkta 4 kV elektronų greitinimo įtampa. Ši įtampos vertė yra pakankama silicio detektavimui medžiagoje, kadangi elektrono pluošto energija turi būti bent du kartus didesnė už didžiausios sužadintos būsenos vertę. SiN_x atveju aukščiausios energijos Rentgeno spinduliuotė yra emituojama Si K_α fononu, kurio vertė 1,78 keV.

Jonų pluošteliu išpjautos lamelės (4.2 paveikslas) buvo tiriamos *FEI TECHNAI F20* firmos elektronų pralaidumo mikroskopu (TEM). Sluoksniai ėsdinti 30 kV įtampa įgreitintais fokusuoto spindulio Ga jonais. 200 kV įtampa įgreitintų elektronų pralaidumas registruotas *GATAN Orius* CCD matrica. Atlikta lamelių skerspjūvio elementinė analizė (EDX). SiN_x paviršiaus morfologija papildomai tyrinėta *Nanonics MultiView 1000* atominės jėgos mikroskopu (AFM).



4.2 pav. Ant stiklo dengto indžio alavo oksidu suformuotos struktūros lamelė (SEM vaizdas).

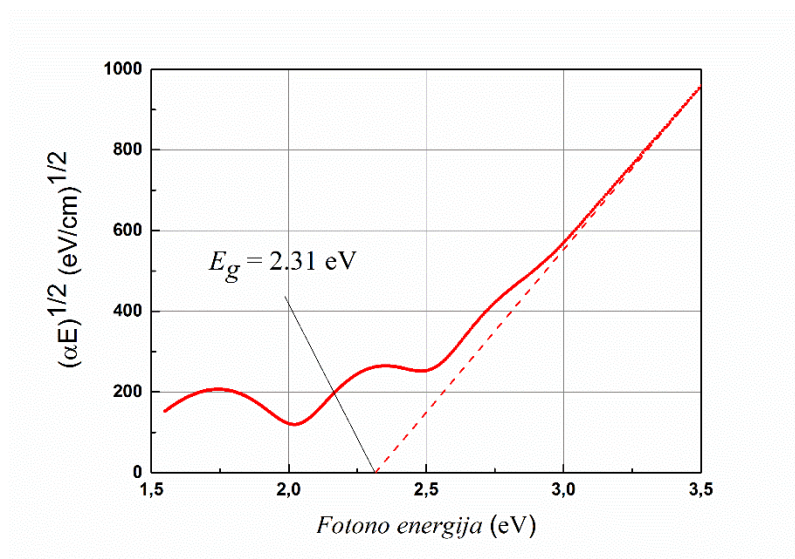
4.3 Optiniai matavimai

Šviečiančių darinių elektroluminescencija buvo matuojama *Hamamatsu 7473* spektrometru 350 nm – 952 nm bangos ilgių ruože. Spektras registruoti vidurkinant 5 sekundžių integruotus signalus. Voltamperinės charakteristikos matuotos dviejų kanalų *Keithley 2602A*.

Sluoksnių optinė sugertis matuota *Perkin-Elmer inc.* kompanijos *Lambda 1050* spektrofotometru 800 nm – 180 nm bangų ilgių ruože. Draustinės juostos tarpas apskaičiuotas pagal J. Tauco formulę [102]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (4.2)$$

kur α – sugerties koeficientas, B – konstanta, $h\nu$ – fotono energija, E_g – draustinės juostos tarpas. Atvaizdavirus $(\alpha h\nu)^{1/2}$ priklausomybę nuo $h\nu$ ekstrapoliuota tiesinė grafiko dalis kerta abscisių ašį ties draustinės juostos tarpo verte (4.3 paveikslas). Ilgų bangos ilgių ruože stebimos signalo osciliacijos kyla dėl interferencijos.



4.3 pav. Trijų elektrodų kameroje skirtingais dujų santykiais nusodintų silicio nitrido sluoksnių sugertis (J. Tauco atvaizdavimas).

Sluoksniai buvo tiriami elipsometrijos metodu naudojant dviejų besisukančių kompensatorių *Woolman RC2* elipsometrą spektrinėje srityje nuo 210 nm iki 1700 nm. Spektrai matuoti esant skirtingiems šviesos kritimo kampams: nuo 45° iki 75° kas 5 laipsnius. Eksperimentiniai duomenys analizuoti

pasitelkiant Tauc - Lorencio modelį (*Tauc-Lorentz*) [107]. Sluoksnių stochiometrija buvo įvertinta iš 632 nm bangos ilgio spinduliuotės optinio lūžio rodiklio verčių pagal empirinę formulę [108]:

$$n = \frac{n_{a-Si} + \frac{3}{4}x(2n_{Si_3N_4} + n_{a-Si})}{1 + \frac{3}{4}x} \quad (4.3)$$

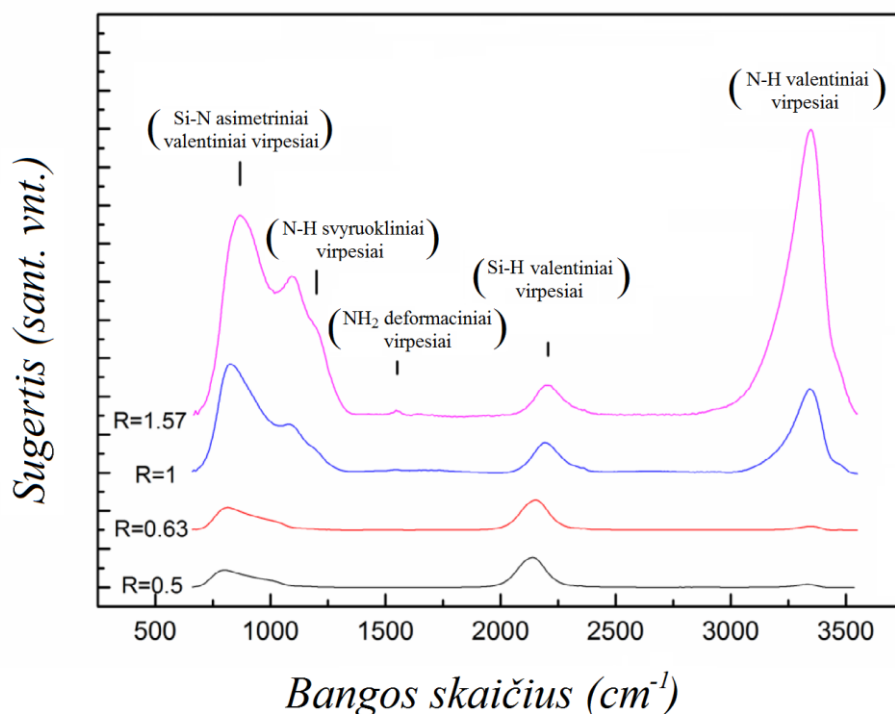
kur n_{a-Si} ir $n_{Si_3N_4}$ yra atitinkamai amorfinio silicio ir stochiometrinio silicio nitrido lūžio rodikliai.

5. SILICIO NITRIDO CHARAKTERIZAVIMAS [S1]

Šiame skyriuje pateikiami SiN_x sluoksnių optiniai, elektriniai, sudėties ir morfologiniai matavimai. Atliekamas skirtingomis CVD technologijomis užaugintų sluoksnių fizikinių savybių palyginimas, kuris reikalingas supergardelių formavimui tinkamumo nustatymui.

5.1 SiN_x-III sluoksnių elipsometriniai ir FTIR matavimai

Trijų elektrodų PECVD kameroje užaugintų silicio nitrido sluoksnių FTIR spektrai pateikti 5.1 paveiksle. Spektrai normuoti pagal 2185 cm⁻¹ bangos skaičiaus sugerties juostą, o interferenciniai spektro iškreipimai buvo pašalinti programinės įrangos pagalba.



5.1 pav. Skirtingomis technologinėmis sąlygomis nusodintų SiN_x-III sluoksnių FTIR spektrai.

Paveiksle stebimas SiN_x -III sluoksnių spektro kitimas priklausomai nuo azoto ir silano dujų santykio R . 860 cm^{-1} sugerties juosta priskirta Si-N asimetriniams valentiniams virpesiams (angl. *asymmetric stretching vibrations*) [109]. 1180 cm^{-1} sugerties juostos petys ir 3345 cm^{-1} sugerties smailė priskiriama atitinkamai N-H svyruokliniams (angl. *rocking*) ir valentiniams virpesiams (angl. *stretching*) [109, 110]. 2185 cm^{-1} sugerties smailė priskirta Si-H valentiniams virpesiams [109]. Pastarosios juostos santykinis intensyvumas mažėja mažinant injektuojamų dujų santykį R sluoksnių formavimo metu. Tai parodo, kad mažinant injektuojamų N_2 dujų kiekį nepakanka sužadinto azoto stochiometrinio junginio formavimui. Taip pat 2185 cm^{-1} sugerties juosta slenkasi į žemesnių dažnių sritį. Šį poslinkį T. Hien [111] aiškina H atomo kaimyninių atomų kitimu; mažėjant N koncentracijai SiN_x gardelėje, H atomui didėja tikimybė atsidurti Si atomo kaimynystėje. Tokiu atveju Si-H valentinių virpesių dažnis pradeda artėti prie amorfinio silicio Si-H sugerties juostos dažnio esančio ties $\sim 2012\text{ cm}^{-1}$ bangos ilgio [111]. 1545 cm^{-1} sugerties smailė priskirta NH_2 deformaciniams virpesiams (angl. *bending*) [112].

Si-H ir Si-N jungčių tankis gautas suintegravus atitinkamai 2165 cm^{-1} ir 3345 cm^{-1} sugerties smailių plotus ir padauginus juos iš W. Lanfordo konstantų [104]. Remiantis jungčių tankiais pagal (4.1) formulę apskaičiuota sluoksnių stochiometrija. Rezultatai pateikti 5.1 lentelėje. Matome, kad auginimo metu didinant injektuoto azoto srautą pavyksta įterpti didesnę N atomų koncentraciją į formuojamą SiN_x junginį.

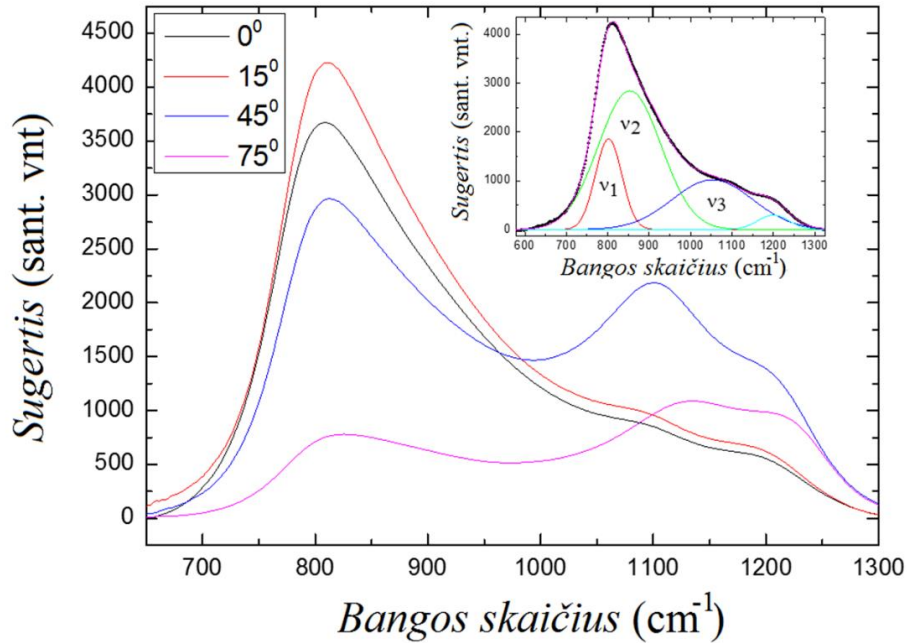
5.1 lentelė. Skirtingomis technologinėmis sąlygomis suformuotų SiN_x sluoksnių Si-H ir N-H jungčių tankiai, lūžio rodikliai ir stochiometrijos indeksai.

Dujų santykis (<i>R</i>)	Si-H (10 ²² /cm ³)	N-H (10 ²² /cm ³)	N/Si (FTIR)	<i>n</i> (632 nm)	N/Si (SE)
0,5	1,54	0.19	0.72	2.1	1.0
0,63	1,48	0.33	0.93	2.0	1.1
1	0,38	1.35	1.35	1.9	1.4
1,59	0,12	1.33	1.41	1.6	2.0

Didinant azoto koncentraciją SiN_x junginyje stebimas 860 cm⁻¹ sugerties juostos poslinkis į didesnio bangos skaičiaus sritį. Toks dėsningumas registruojamas daugelyje tyrimų [108, 110, 113]. Bendru atveju ši juosta gali būti išskaidyta į tris Gauso komponentes: ν_1 , ν_2 , ν_3 [108]. ν_1 komponentės padėtis paprastai registruojama ties 790 cm⁻¹ ir yra siejama su gardelėje izoliuotais Si-N jungties virpesiais, kuomet jungtį su azotu sudariusio Si atomo artimiausi kaimynai ir kaimynų kaimynai sudaro vien tik Si atomai [110, 114]. ν_1 sugerties juosta dominuoja SiN_x sluoksniuose su maža *x* verte. ν_2 , ν_3 komponentės stebimos atitinkamai ties 840 cm⁻¹ ir 960 cm⁻¹, tačiau jų priskyrimas gardelės virpesiams yra nevienareikšmis. *D. Dell Sala* [113] siūlė sugerties juostas priskirti N-Si(Si₃) ir Si-N(N₃) jungtims, kuomet *G. Lucovsky* [110] teigia, kad ν_2 komponentė (840 cm⁻¹) yra ν_1 komponentė (790 cm⁻¹) pasislinkusi į didesnio dažnio sritį dėl aukštos vandenilio koncentracijos gardelėje. Kita vertus, ν_1 poslinkį dėl sąveikos su vandeniliu galima atmesti, kadangi *G. Scardera* [115] yra atlikęs FTIR matavimus su 800°C temperatūroje atkaitintais SiN_x sluoksniais. Atkaitinimo metu iš gardelės buvo pašalintas vandenilis, todėl spektre nebuvo stebimos Si-H jungčių sąlygotos sugerties juostos, tačiau ν_2 komponentė neišnyko, o tik pasislinko į didesnių dažnių pusę.

SiN_x sluoksniu (*R*=1) FTIR spektras 600 cm⁻¹ – 1300 cm⁻¹ bangos skaičių ruože pateiktas 5.2 paveikslo įklijoje. SiN_x sluoksnių, pagamintų esant

skirtingiems dujų srautams, $\nu_1 - \nu_3$ komponentių suintegruoti sugerties plotai ir padėtys spektre pateikti 5.2 lentelėje.



5.2 pav. SiN_x-III bandinio ($R = 1$) FTIR spektro kitimas esant skirtingiems krintančios spinduliuotės kampams. Įklijoje pavaizduota 860 cm⁻¹ sugerties juostos išskyrimas į tris Gauso komponentes.

2 lentelė . Skirtingomis technologinėmis sąlygomis suformuotų SiN_x sluoksnių FTIR spektre išskirtų Gauso komponentių padėtys ir intensyvumai.

Dujų santykis (R)	ν_1 (cm ⁻¹)	I_{ν_1} (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	A_{ν_2} (cm ⁻¹)	ν_3 (cm ⁻¹)	A_{ν_3} (cm ⁻¹)	$A_{\nu_1} / \sum_{x=1}^3 A_{\nu_x}$
0.5	784	7.92	847	9.84	971	10.12	0.28
0.63	782	11.86	843	16.06	973	19.96	0.25
1	797	9.148	861	22.10	1048	11.39	0.21
1.59	801	3.25	863	8.12	1052	6.41	0.18

Iš 5.1 lentelėje pateiktų duomenų matome, kad didinant injektuojamų dujų santykį R , ν_3 komponentė slenkasi į aukštesnio dažnio sritį, o ν_1 sąlygotas sugerties įnašas į suminę komponentių sugertį mažėja. Pagal šį dėsnį, ν_1 komponentės priskyrimas Si-H izoliuotiems virpesiams yra tikėtinas, nors remiantis literatūros apžvalga, ν_1 intensyvumas, atsižvelgiant į EDX nustatytą stochiometriją, išlieka pakankamai aukštas. Toks netikslumas gali atsirasti dėl naudotos FTIR atspindžio metodikos, kuomet įprastai SiN_x FTIR spektras registruojamas pralaidumo režimu nusodinus SiN_x ant IR spinduliuotei pusiau skaidrių c-Si padėklų [103].

SiN_x ($R = 1$) sluoksnis buvo papildomai tirtas FTIR atspindžio metodika esant 0° , 15° , 45° ir 75° krintančios IR spinduliuotės kampams. Spektrų kitimas pateiktas 5.2 paveiksle. Didinant kritimo kampą išryškėja ν_3 komponentės intensyvumas ties 1136 cm^{-1} . Įvertinus spinduliuotės nueitą ilgesnį optinį kelią medžiagoje dėl krintančios spinduliuotės kampo pastebėta, kad bendras sugerties intensyvumas $700 \text{ cm}^{-1} - 1200 \text{ cm}^{-1}$ bangos skaičių ruože sumažėja keletą kartų. Sugerties intensyvumo slopimas gali būti paaiškintas nehomogenišku sluoksnio storiumi bei ribotu bandinio plotu.

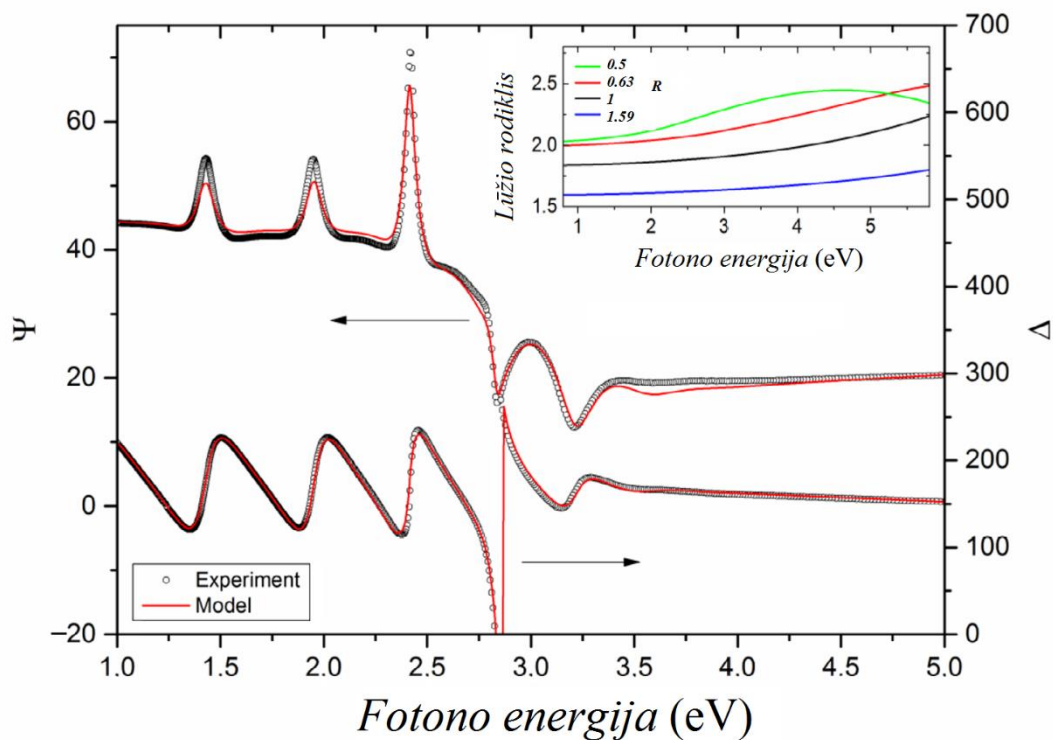
$\nu_1 - \nu_3$ komponentių padėtys bei intensyvumai esant skirtingiems krintančios IR spinduliuotės kampams pateikti 5.3 lentelėje. Toks dėsniumas gali būti paaiškintas gardelės skersiniais ir išilginiais optiniais virpesiais (Berremano efektas [116]). FTIR spektroskopijos pralaidumo matavimuose IR spinduliuotė nukreipta statmenai sluoksnio sąveikauja tik su skersiniais optiniais fononais (TO, angl. *transverse optical*), o išilginiai optiniai fononai (LO, angl. *longitudinal optical*) lieka nesužadinti. Atliekant atspindžio matavimus kampu paviršiaus atžvilgiu galima išskirti tiek lygiagrečias (E_{\parallel}), tiek ir statmenas (E_{\perp}) spinduliuotės elektrinio lauko komponentes, kurios sužadina atitinkamai TO ir LO vibracines modas. Remiantis komponentių priklausomybe nuo kampo, 1141 cm^{-1} (ν_3) ir 822 cm^{-1} ($\nu_1 + \nu_2$) sugerties smailes priskirtos atitinkamai išilginiais ir skersiniais Si-N asimetriniams vlenčiniams virpesiams [117]. Registruotas TO ir LO komponentių poslinkis į aukštesnių dažnių sritį didinant

krintančios spinduliuotės kampą. Registruotas nežymus 15 cm^{-1} TO komponentės poslinkis, bei 47 cm^{-1} LO, panašiai, kaip [118].

5.3 lentelė. SiN_x bandinio ($x = 1.33$) FTIR spektro $\nu_1 - \nu_3$ komponentių padėtys ir intensyvumai esant skirtingiems krintančios spinduliuotės kampams.

Angle (degrees)	ν_1 (cm^{-1})	A_{ν_1} ($10^5/\text{cm}^2$)	ν_2 (cm^{-1})	A_{ν_2} ($10^5/\text{cm}^2$)	ν_3 (cm^{-1})	A_{ν_3} ($10^5/\text{cm}^2$)
0	797	1.76	861	4.31	1047	2.24
15	802	1.45	852	5.49	1053	2.59
45	803	1.39	874	4.14	1104	4.11
75	813	0.55	915	1.16	1141	1.99

Silicio nitrido lūžio rodiklis yra svarbus parametras apsprendžiantis jo tinkamumą tiek fotovoltinių elementų gamyboje, tiek ir optoelektronikos komponentams. Lūžio rodiklio priklausomybė nuo bangos ilgio buvo tiriama spektroskopinės elipsometrijos (SE) būdu. Eksperimentiniai SE duomenys (Δ ir Ψ parametrai) pateikti 5.3 paveiksle. Parametrų osciliacijos išnyksta trumpų bangos ilgių diapazone, kuomet fotono energija ima viršyti draustinės juostos tarpo vertę. Lūžio rodiklio vertės (5.3 paveikslo įkliją) nustatytos iš eksperimentinių SE duomenų taikant trijų aplinkų modelį: aliuminiu dengtas stiklas, SiN_x sluoksnis su savuoju paviršiniu šiurkštumu ir aplinka. Geriausias eksperimentinių duomenų ir modeliavimo sutapimas gautas pritaikius Tauco - Lorencio modelį [107], kuriame naudojama Tauco išraiška (4.2)



5.3 pav. Tipiniai spektroskopinės elipsometrijos Δ ir Ψ parametru priklausomybė nuo fotono energijos SiN_x -III sluoksniams. Įklijoje pateiktos lūžio rodiklio priklausomybės nuo fotono energijos skirtinguose dujų srautuose užaugintiems bandiniams.

padauginta iš Lorencio osciliatoriaus kompleksinės dielektrinės funkcijos. 5.1 lentelėje pateiktos lūžio rodiklio vertės 632 nm bangos ilgio spinduliuotei. Šio dažnio spinduliuotės lūžio rodiklio vertės yra taikomos empiriškai vertinant SiN_x stochiometriją [108, 119]. Į (4.3) išraišką įstačius eksperimentiškai nustatytą a-Si:H lūžio rodiklio vertę ($n = 3,4$) ir naudojant literatūroje pateikiamą stochiometrinio SiN_x lūžio rodiklį [119], (4.3) išraiška gali būti supaprastinta:

$$x = \frac{N}{\text{Si}} = \frac{4}{3} \frac{3.4 - n}{3n - 0.4} \quad (5.1)$$

5.1 lentelėje pateiktos N/Si vertės nustatytos iš SE matavimų palyginimui. Nors sluoksnių stochiometrijos kitimas panašus FTIR metodika apskaičiuotoms vertėms, tačiau pastebimas ženklus skirtumas tarp absoliutinių verčių. Pasak G. M Samuelson [120], tik N-H/Si-H jungčių santykis SiN_x sluoksnyje turi tiesioginę įtaką lūžio rodiklio vertėm, o N/Si santykis neturi tokios paprastos priklausos.

Apibendrinant, trijų elektrodų kameroje sėkmingai nusodinti SiN_x sluoksniai esant skirtingiems dujų srautams, atlikti FTIR ir SE matavimai. Sekančiuose poskyriuose pateikiamas detalus dviejų ir trijų elektrodų PECVD kameroje nusodintų SiN_x sluoksnių morfologijos, elektrinių ir optinių savybių palyginimas.

5.2 SiN_x -II ir SiN_x -III sluoksnių morfologijos palyginimas

Nors pasaulyje silicio technologija yra gerai ištyrinėta, tačiau nuolatos vyksta jos tobulinimas. Ieškoma būdų auginti mažo paviršinio įtempimo ar plataus draustinės juostos pločio SiN_x sluoksnius [121, 122] bei atliekami tyrimai auginant sluoksnius žemose temperatūrose su perspektyva šią technologiją panaudoti lanksčių vaizduoklių gamyboje [123]. Toliau pateikiamas skirtingų technologijų SiN_x sluoksnių palyginimas.

Sluoksnių sudėtis buvo nustatyta skenuojančio elektronų mikroskopo EDX priedėliu. Elementinėje sluoksnių analizėje nebuvo registruojamas aliuminiui būdinga Rentgeno spinduliuotės smailė, kuri galėjo atsirasti žadinančiam elektronų pluoštui prasiskverbęs iki aliumininio padėklo. Daroma išvada, kad sluoksnių storiai buvo pakankamai stori EDX matavimams. Silicio nitrido sluoksniuose buvo registruojama 2 % – 4 % deguonies ir 1 % – 2 % anglies priemaišų. Pagrindiniai dviejų ir trijų elektrodų kameroje nusodintų SiN_x sluoksnių technologiniai parametrai ir stochiometrijos koeficientai nurodyti 5.4 lentelėje. Dviejų elektrodų konfigūracija leido auginti sluoksnius vidutiniu

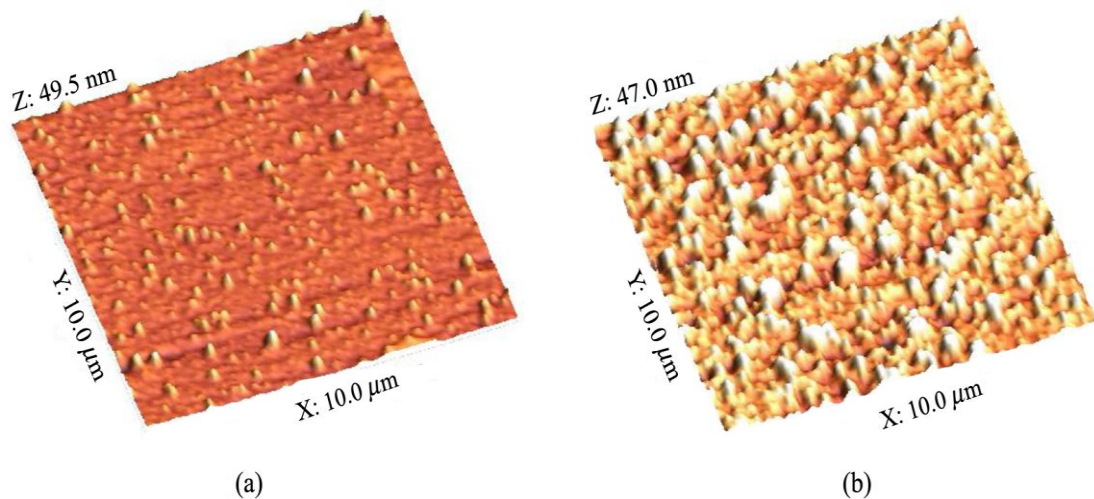
8,22 nm/min greičiu. Pakeitus kameros geometriją ir įvedus papildomą elektrodą (3.4 skyrius), sluoksnio nusodinimo vidutinė sparta sumažėjo beveik perpus iki 4,82 nm/min. Tai yra pakankamai nedidelės nusodinimo spartos lyginant su pramoniniu PECVD būdu pasiekiamais 10 nm/min – 100 nm/min auginimo greičiais [73]. Kita vertus, aukšta sluoksnio nusodinimo sparta gali sukelti nepageidaujamą sluoksnio įtempimą, porėtumą, padidėjusį defektų kiekį [125, 126].

5.4 lentelė. SiN_x sluoksnių nusodintų PECVD kameroje technologiniai parametrai.

Elektrodų skaičius	Augimo greitis (nm/min)	N₂ (sccm)	SiH₄+Ar (sccm)	R	E_g (eV)	Sluoksnių storis (nm)	x
III	10,1	0	6,3	0	1,85	606	0
III	4,63	6,3	12,6	0,5	2,32	556	0.69
III	4,86	6,3	10	0,63	3,8	585	0.98
III	4,95	6,3	6,3	1	4,4	594	1.35
III	4,85	10	6,3	1,59	5,15	582	1.44
II	8,14	6,3	6,3	1	2,35	570	0.62
II	8,35	12,6	6,3	2	2,85	585	0.76
II	8,12	31,5	6,3	5	3,5	569	1.01
II	8,28	63	6,3	10	3,9	580	1.21

Manoma, kad dviejų elektrodų kameroje nusodinimo metu elektriniame lauke įgreitintos elektringos dalelės bombarduoja auginamą sluoksnį kurdamos papildomus defektus. Trijų elektrodų PECVD konfigūracijoje auginamas SiN_x paviršius tiesiogiai nesąveikauja su rusenančiu išlydžiu, todėl tikimasi pagaminti sluoksnius su mažu paviršiaus nelygumu, kuris leistų formuoti plonasluoksnes supergardeles.

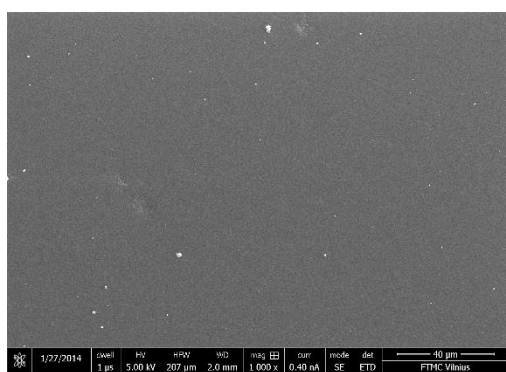
Dviejų ir trijų elektrodų PECVD kameroje užaugintų sluoksnių morfologija buvo tyrinėjama atominės jėgos mikroskopu. 5.4 paveiksle pateikiamas skirtingų technologijų SiN_x paviršiaus vaizdo palyginimas. AFM nuotraukoje aiškiai matyti trijų elektrodų konfigūracija pagaminto SiN_x lygesnis paviršius. Šio sluoksnio vidutinis kvadratinis paviršiaus nelygumas $V_k = 3.9 \text{ nm}$ (*angl.* Root mean square roughness) – 3,9 nm, kuomet užauginus SiN_x dviejų elektrodų kameroje $V_k = 9,4 \text{ nm}$. Toks skirtumas gali būti paaiškintas paviršiaus bombardavimu įelektrintomis dalelėmis sluoksnio formavimo metu. Kita vertus, morfologinis skirtumas galėjo atsirasti dėl skirtingų sluoksnio formavimo spartų [125].



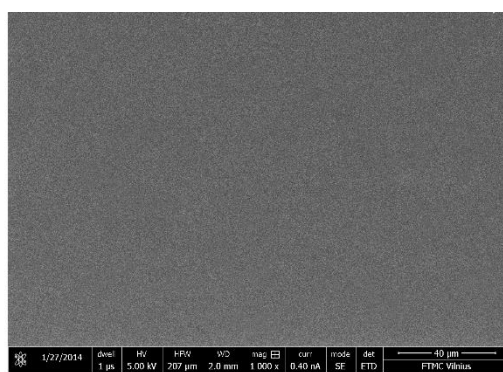
5.4 pav. Skirtingomis technologijomis nusodintų SiN_x sluoksnių paviršiaus morfologija (AFM vaizdas): a) $\text{SiN}_x\text{-III}$ ($x=1.35$) b) $\text{SiN}_x\text{-II}$ ($x=1.21$).

Formuojant supergardenę svarbus parametras yra ne tik nusodinamo sluoksnio žemas vidutinis kvadratinis paviršiaus nelygumas, kuris nustatomas mažame tiriamajame plote, tačiau ir pavieniai paviršiniai dariniai, kurie gali daryti įtaką formuojamos struktūros elektrinėms savybėms. SiN_x sluoksniai papildomai buvo tiriami skenuojančiu elektronų mikroskopu. 5.5 paveiksle pateikiamas $\text{SiN}_x\text{-II}$ ($x = 0,76$) ir $\text{SiN}_x\text{-III}$ ($x = 0,69$) paviršių SEM

nuotraukos. Matyti, kad dviejų elektrodų kameroje suformuoto sluoksnio paviršiuje aptinkama iškilimų, kurie nėra stebimi trijų elektrodų PECVD technologijos bandiniuose. Įvairios defektinės struktūros buvo aptinkamos SiN_x -II bandiniuose su žemu stochiometrijos indeksu ($x < 1$). EDX spektroskopine analize nustatyta, kad susiformavę dariniai yra silicio pagrindo. Tikėtina, jog esant kameroje silano dujų pertekliui ir formuojamam paviršiui sąveikaujant su rusenančiu išlydžiu lokaliai susikuria silicio užuomazgos, kurios auga sparčiau už likusį SiN_x sluoksnį formuodamos netvarkingos formos struktūras. 5.6 paveiksle pateikiamos padidintos defektinių užuomazgų nuotraukos.

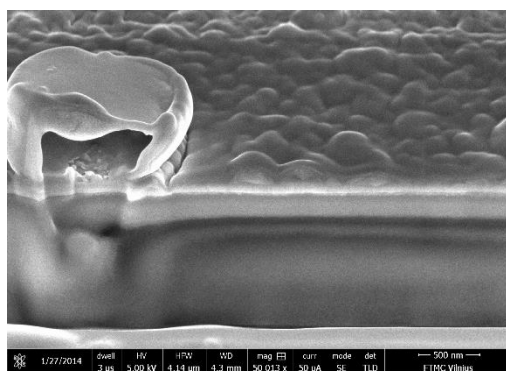


a)

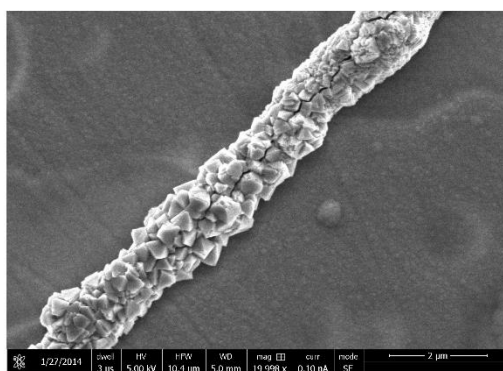


b)

5.5 pav. Silicio nitrido paviršių SEM nuotraukos. a) SiN_x -II ($x = 0.76$); b) SiN_x -III ($x = 0.69$).



a)

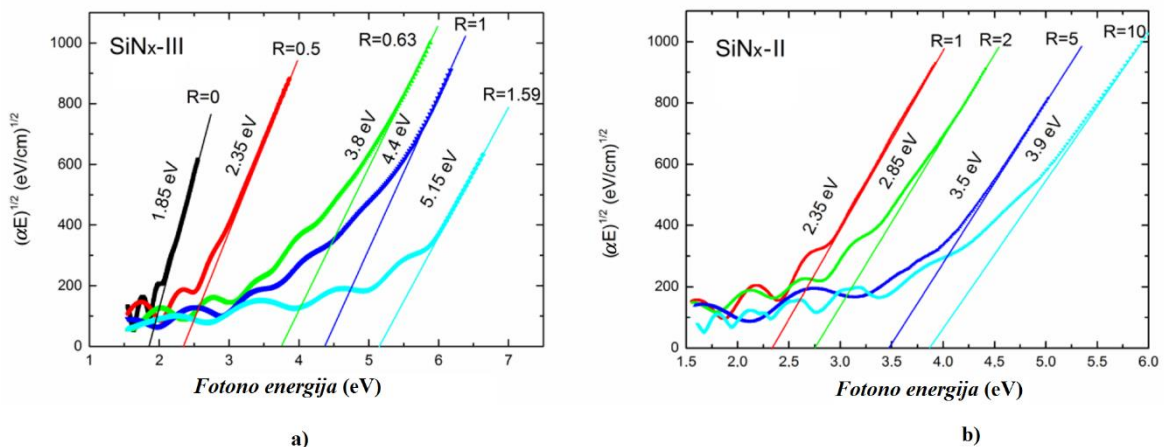


b)

5.6 pav. Dviejų elektrodų PECVD kameroje suformuotų SiN_x paviršiuje susidariusių silicio darinių SEM nuotraukos. a) jonų pluoštu perpjauta tuščiavidurė silicio struktūra [SiN_x-II ($x = 0,76$)]; b) Si polikristalų suformuota gija [SiN_x-II ($x = 0,62$)].

5.3 SiN_x-II ir SiN_x-III sluoksnių optiniai matavimai

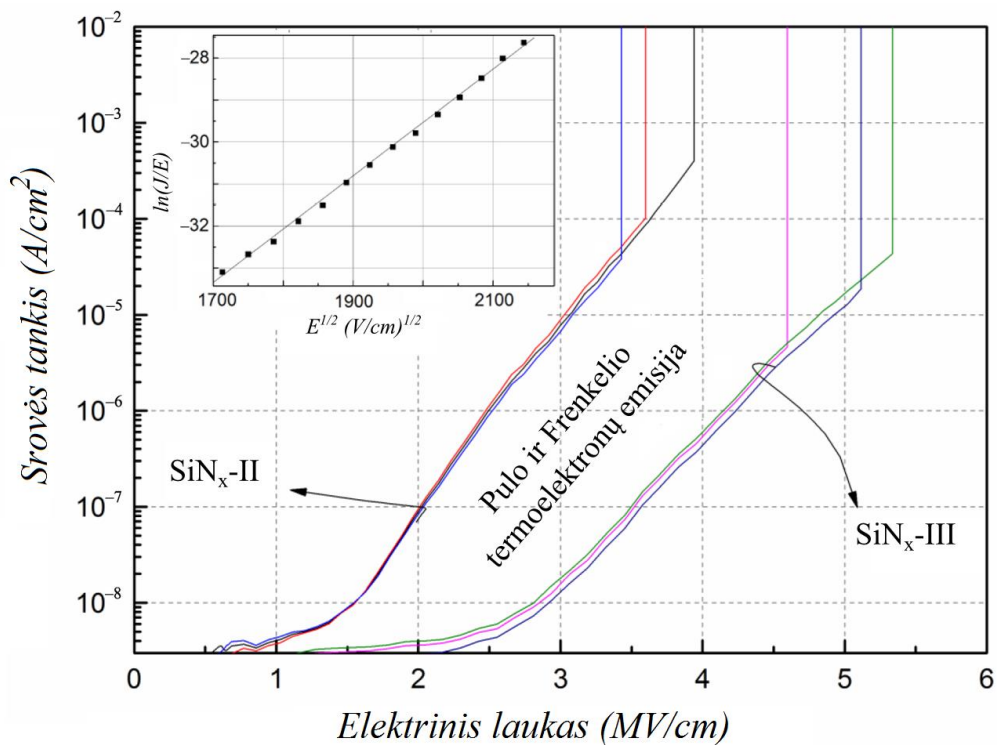
Skirtingomis technologijomis užaugintų SiN_x sluoksnių draustinės juostos tarpas buvo apskaičiuotas atlikus optinio pralaidumo matavimus. 5.7 paveiksle pateiktas ant CaF₂ kristalų nusodintų SiN_x sluoksnių optinio pralaidumo rezultatų Tauco atvaizdavimas. SiN_x sluoksnis su didžiausiu draustinės juostos tarpu pagamintas trijų elektrodų PECVD kameroje ($E_g = 5,15$ eV, kai $R = 1,59$). Pastebėta, kad trijų elektrodų konfigūracijos technologija daug jautresnė dujų srauto pokyčiams nei įprastinė, dviejų elektrodų konfigūracija; nedidelis dujų santykio pokytis sąlygoja ženklų E_g kitimą. Dviejų elektrodų PECVD kameroje pavyko nusodinti SiN_x su plačiausiu 3,9 eV draustinės juostos tarpu ($R = 10$). Draustinės juostos tarpas didėjo visiems bandiniams keliant N₂ ir SiH₄ dujų santykį.



5.7 pav. SiN_x sugerties priklausomybės (Tauc atvaizdavimas): a) trijų elektrodų; b) dviejų elektrodų PECVD technologijos bandiniams esant skirtingoms R vertėms.

5.4 SiN_x sluoksnių elektrinių savybių palyginimas

Pagrindinis parametras, apsprendžiantis silicio nitrido tinkamumą izoliacinio sluoksnio taikymams yra sluoksnio varža ir elektrinio pramušimo įtampa. Nors medžiagos atsparumas elektriniam pramušimui yra savitoji medžiagos fizikinė savybė, tačiau puslaidininkinių komponentų gamyboje pramušimo įtampa gali priklausyti nuo tiriamo sluoksnio morfologijos, storio ar naudojamo elektrodo ploto [126]. 5.8 paveiksle pateikiamos dviejų ir trijų elektrodų kamerosose nusodintų SiN_x sluoksnių voltamperinės charakteristikos. Verta paminėti, kad elektriniai matavimai atlikti esant abiem įtampos poliarumams, tačiau srovės charakteristikos nekito.



5.8 pav. Dviejų ir trijų elektrodų PECVD kamerosose nusodintų SiN_x sluoksnių voltamperinės charakteristikos. Įklijoje pavaizduota tipinė srovės charakteristika Pulo ir Frenkelio atvaizdavime esant dideliems elektriniams laukams (>2,5 MV/cm).

Elektros srovės priklausomybė nuo įtampos aukštuose elektriniuose laukuose izoliatoriuje yra aprašoma Pulo ir Frenkelio (P-F) termoelektronų emisija [67]. P-F emisija pasireiškia, kuomet elektrinis laukas sustiprina elektronų terminio perėjimo tikimybę iš pagavimo būsenos į laidumo juosta, o srovės tankis aprašomas bendra išraiška:

$$J = AE \exp \left[-\frac{q\phi_B - \beta\sqrt{E}}{\xi kT} \right], \quad (5.1)$$

kur $\beta = \sqrt{q^3/\pi\epsilon\epsilon_0}$, A – konstanta, ϕ_B – barjero aukštis, ϵ – santykinė dielektrinė skvarba, k – Bolcmano konstanta, ξ – korekcijos faktorius, kuris svyruoja nuo 1 iki 2 priklausomai nuo kompensuojančių akceptorų tankio. Atvaizdavirus $\ln(J/E)$ nuo \sqrt{E} gauname tiesinę priklausomybę:

$$\ln \left(\frac{J}{E} \right) = \frac{\beta\sqrt{E}}{\xi kT} + \left(\ln A - \frac{q\phi_B}{\xi kT} \right). \quad (5.2)$$

Toks atvaizdavimas vadinamas Pulo-Frenkelio atvaizdavimu, o tiesės polinkis proporcingas β ir gali būti išreikštas:

$$S = \frac{\beta}{\xi kT}. \quad (5.3)$$

Tipinė SiN_x voltamperinės charakteristikos tiesinė dalis P-F atvaizdavime parodyta 5.8 paveikslo įklijoje. Iš eksperimentinių duomenų nustatyti tiesių polinkiai SiN_x -II ir SiN_x -III bandiniams, kurie buvo lygūs atitinkamai 0,0129 ir 0,0121. Jeigu tarsime, kad $\xi = 1$, tai SiN_x -II ir SiN_x -III sluoksniams santykinės dielektrinės skvarbos atitinkamai lygios $\epsilon = 5,2$ ir $\epsilon = 5,9$. Stechiometriniam silicio nitridui ϵ lygus ~ 7 [127]. Toks netikslumas galėjo atsirasti, kadangi daugiklis ξ nėra griežtai lygus vienetui ir priklauso nuo sluoksnyje vyraujančių defektinių lygmenų ir jų tankio. Taip pat, skaičiuojant ϵ vertes daryta prielaida, elektrinis laukas yra pasiskirstęs homogeniškai visame SiN_x sluoksnyje. Yra žinoma, kad į silicio nitrido sluoksnį injektuoti krūvininkai prilimpa defektiniuose lygmenyse ir sukuria erdvinį krūvį. Santykinės dielektrinės skvarbos buvo papildomai įvertintos iš talpinių matavimų. Žinant užgarinto elektrodo plotą bei išmatavus talpą pasinaudojus plokščiojo kondensatoriaus

formule nustatytos $\varepsilon = 6,3$ ir $\varepsilon = 6,4$ vertės atitinkamai SiN_x -II ir SiN_x -III sluoksniams.

SiN_x -III bandiniai, esant tam pačiam elektriniam laukui, demonstravo mažesnius srovės tankius, nei SiN_x -II sluoksniams. Kadangi didžioji dalis lauko efektu veikiančių puslaidininkinių prietaisų vidutiniškai dirba 2 MV/cm elektriniame lauke, todėl yra prasminga lyginti srovės tankius esant būtent šiam elektriniam laukui [128].

2 MV/cm elektriniame lauke srovės tankiai buvo $3,6 \times 10^{-9}$ A/cm² ir $7,9 \times 10^{-8}$ A/cm² atitinkamai SiN_x -III ir SiN_x -II bandiniams. Trijų elektrodų kameroje užauginti bandiniai pasižymėjo aukštesniu elektrinio pramušimo lauku ir ši vertė skirtingiems elektrodams svyravo nuo 4,6 MV/cm iki 5,3 MV/cm, kuomet dviejų elektrodų technologija pagaminti sluoksniams demonstravo tik 3,4 MV/cm – 3,9 MV/cm elektrinio pramušimo laukus. Atsižvelgiant į AFM matavimus, tokie rezultatai gali būti paaiškinti sluoksnio morfologija; esant didesniai paviršiaus nelygumui elektrinis laukas koncentruojasi plonesnėse sluoksnio vietose ir gali sudaryti lokalius laidumo kanalus. Esant silpnam elektriniam laukui (0,5 MV/cm) srovės priklausomybė atitinka O_m dėsnį, o sluoksnių savitoji varža lygi $5,47 \times 10^{14}$ Ω cm ir $2,4 \times 10^{14}$ Ω cm atitinkamai SiN_x -III ir SiN_x -II bandiniams. Nepaisant to, kad skirtingomis technologijomis nusodintų SiN_x sluoksnių elektrinės savybės skiriasi, tačiau jie visi demonstruoja silicio nitridui būdingą ir pakankamą savitąją varžą $>10^{13}$ Ω cm [126, 129].

Apibendrinant nustatyta, kad trijų elektrodų kameroje nusodinti SiN_x sluoksniams pasižymi geresnėmis elektrinėmis ir morfologinėmis savybėmis bei platesniu draustinės juostos tarpu, nei dviejų elektrodų kameroje užauginti SiN_x bandiniai. Tai yra pagrindinės medžiagos savybės reikalingos kokybiškos supergardelės formavimui. Sekančiame skyriuje pateikiama užaugintų šviečiančių $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}$ struktūrų tyrimas.

6. SiN_x/A-Si:H SUPERGARDELĖS [S2]

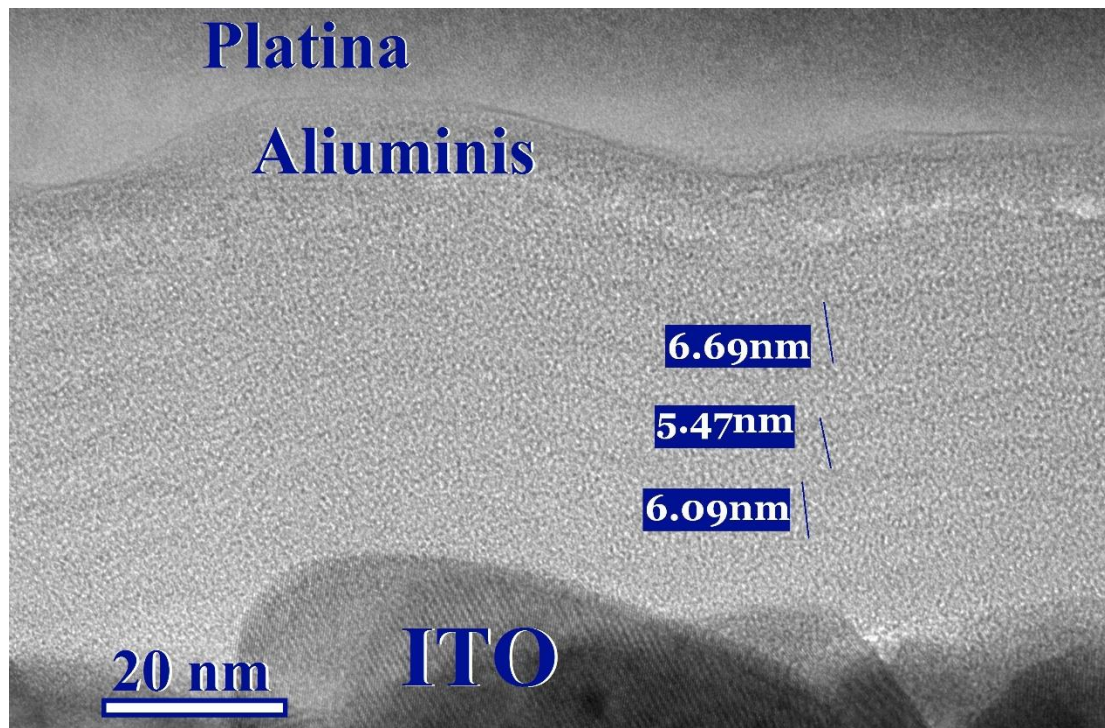
Šioje dalyje pateikiamas SiN_x/a-Si:H supergardelių tyrimas. Užaugintos dvi serijos bandinių. Pirmojoje bandinių serijoje buvo keičiamas SiN_x sluoksnių storis, antrąkart – a-Si:H. Pristatomos SiN_x/a-Si:H šviečiančių darinių struktūra, optinės ir elektrinės savybės, analizuojami elektroluminescencijos mechanizmai.

6.1 Struktūrinės savybės

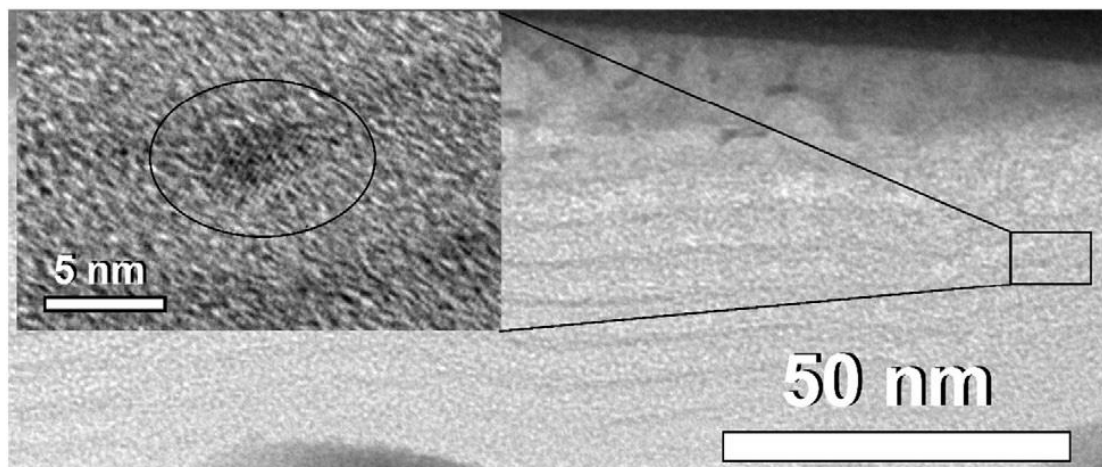
Pirmoje bandinių serijoje a-Si:H sluoksnių storiai buvo fiksuoti (3,5 nm), o SiN_x storiai kito 2 nm – 5 nm ribose. Antroje bandinių serijoje silicio nitrido sluoksnių storiai buvo fiksuoti (2 nm), tačiau buvo keičiamas a-Si:H sluoksnio storis nuo 1,5 nm iki 3,5 nm.

Pavyzdinė SiN_x/a-Si:H supergardelės TEM nuotrauka pateikta 6.1 paveiksle. Ant kristalinio indžio alavo oksido (ITO) periodiškai nusodinti SiN_x ir a-Si:H sluoksniai matomi, kaip atitinkamai šviesesnės ir tamsesnės juostos. Pateiktos gardelės periodas (atstumas tarp pasikartojančių sluoksnių) vidutiniškai lygus 6,1 nm. Kaip matyti iš paveikslo, nusodinta struktūra atkartoja padėklo (ITO) paviršiaus nelygumus, todėl pagrindinis parametras apsprendžiantis struktūros netvarką – padėklo morfologija. Ant šviečiančios struktūros viršaus užgarintas aluminis. Platina nusodinta lamelės pjovimo metu.

6.2 nuotraukoje išdidintas silicio nano-kristalo vaizdas, kuris susiformavo tarp dviejų silicio nitrido sluoksnių. Tokios struktūros susiformavimas yra savaiminis, t.y. neatliekant jokios gardelės atkaitinimo procedūros. Iš TEM nuotraukų nustatyta, kad kvantiniai taškai formuojasi tarp SiN_x sluoksnių, o vidutinis darinių skersmuo – 4 nm. Mažesnio skersmens darinių TEM nuotraukose nebuvo pastebėta nei a-Si:H, nei SiN_x sluoksniuose. Daroma prielaida, kad silicio kvantinis taškas ima formuotis ant SiN_x sluoksnio a-Si:H sluoksnio nusodinimo metu.



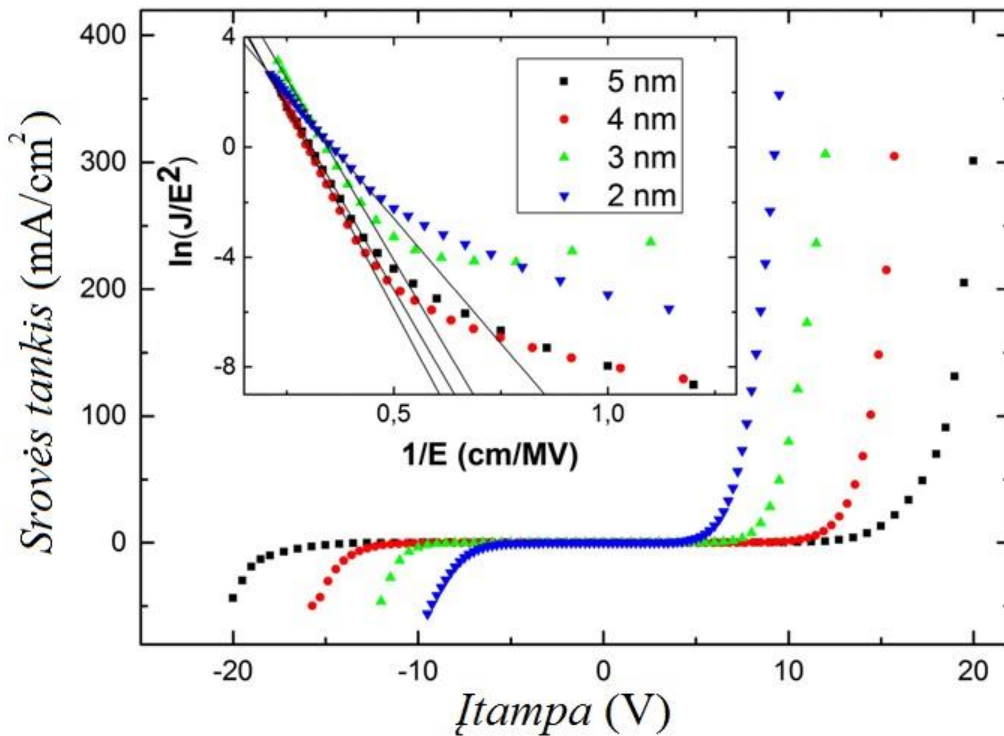
6.1 pav. Tipinis $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}$ šviečiančios struktūros TEM vaizdas.



6.2 pav. $\text{SiN}_x/\text{A-Si:H}$ supergadrelės TEM nuotrauka, kurioje išdidintas ~ 4 nm skersmens Si-QD.

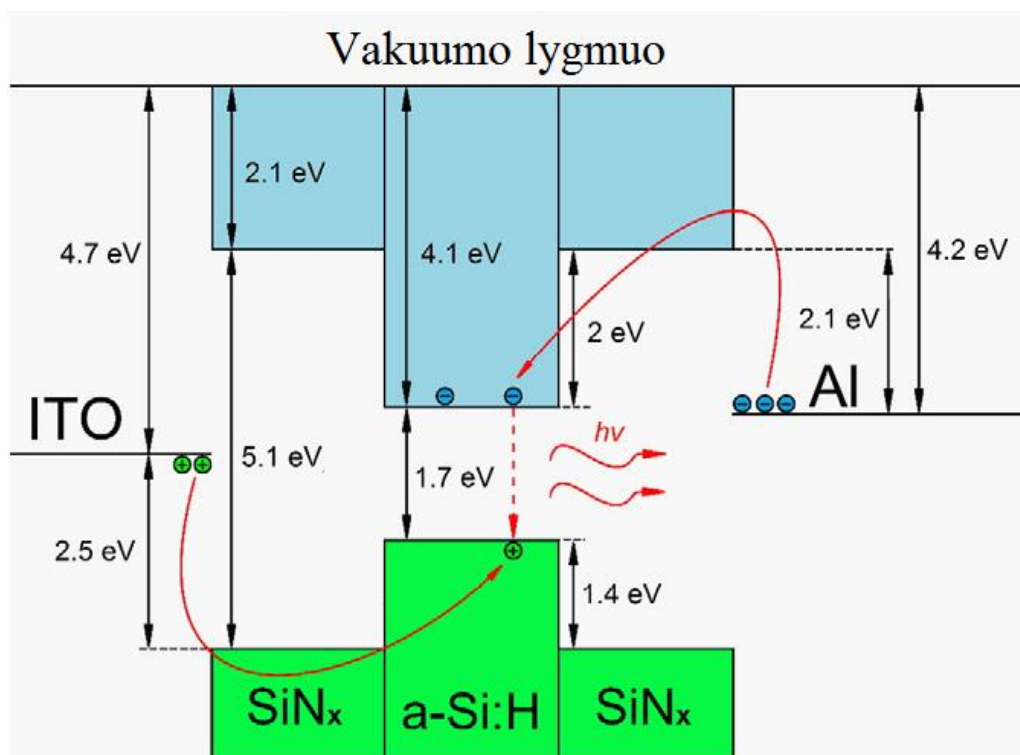
6.2 Krūvio pernaša SiN_x/a-Si:H supergardelėje

6.3 paveiksle pateikta SiN_x/a-Si:H supergardelės, su skirtingais SiN_x sluoksnių storiais, srovės tankio priklausomybės nuo įtampos (pirma bandinių serija). Pastebėta, kad storesnis izoliacinis SiN_x sluoksnis sąlygojo aukštesnę šviestuko įjungimo įtampą, nors pačio EL spektro forma nekito. Esant priešingam įtampos poliarumui srovės tankio vertės sumažėjo absoliutine verta, tačiau išlaikė tokią pat priklausomybės nuo įtampos formą. Verčių sumažėjimas siejamas su skirtingo dydžio potencialių barjerų susidarymu tarp SiN_x ir Al bei ITO elektrinių kontaktų [130, 131]. Esant aukštam elektriniam laukui (~2,5 MV/cm) eksperimentiniai duomenys atitiko Faulerio-Nordheimio tunelinės srovės dėsningumą [68]. 6.3 paveikslo įklijoje pateikti eksperimentiniai duomenys Faulerio-Nordheimio atvaizdavimu [$\ln(J/E^2)$ priklausomybė nuo $1/E$]. Atliekant teorinius skaičiavimus daroma prielaida, kad potencialo kritimas atsiranda tik ties SiN_x sluoksniais, kadangi SiN_x savitasis laidumas kelioms eilėms mažesnis už a-Si:H [129, 132].



6.3 pav. SiN_x/a-Si:H struktūrų su skirtingais SiN_x sluoksnių storiais J - V priklausomybės. Įklijoje pateiktos srovės priklausomybės Faulerio-Nordheimio atvaizdavime.

Remiantis literatūros šaltiniais ir eksperimentiniais duomenimis galima $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}$ šviečiančios struktūros energetinių lygmenų diagrama pateikta 6.4 paveiksle [130, 131, 133]. Yra gerai žinoma, kad $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}$ supergardelės elektronų judėjimas yra labiau apribotas nei skylių dėl elektronams susidarancio aukštesnio potencinio barjero $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}$ sluoksnių sandūrose. Tai pat, dažnai stebima skylių perteklinė injekcija į tokias periodines struktūras, kuomet jos formuojamos ant c-Si. Elektronų injekciją iš skaidraus ITO elektrodo yra ribojama susidariusio aukštesnio potencinio barjero tarp ITO ir gardelės, kai dreifuojančioms skylėms barjeras iš c-Si į struktūrą yra žemesnis [72, 134]. Mūsų suformuotos struktūros privalumas yra tas, kad nors aktyviojoje terpėje (gardelėje) elektronams susidarantis potencinis barjeras yra 0,6 eV aukštesnis nei skylėms, tačiau elektronų injekcija į šviečiančią struktūrą turėtų viršyti skylių injekciją dėl 0,4 eV mažesnio energetinių lygmenų skirtumo tarp elektrodo ir gardelės.



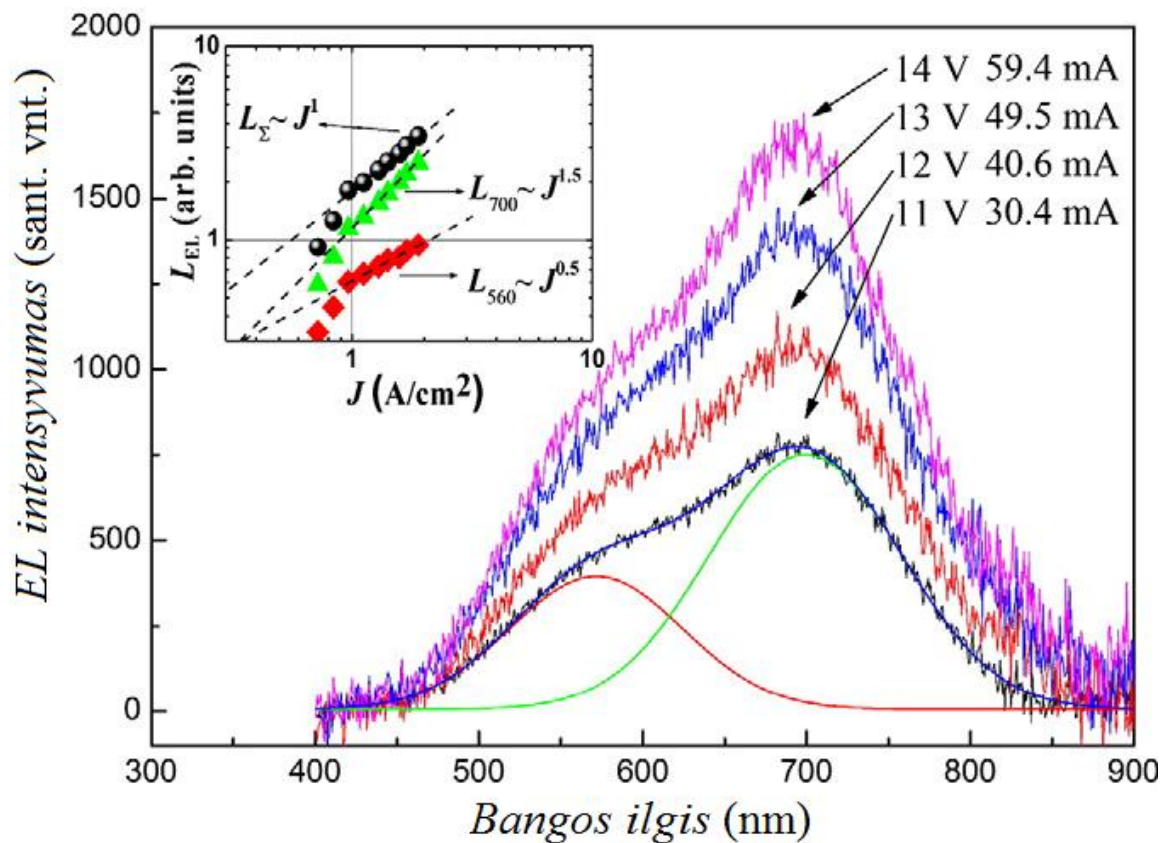
6.4 pav. $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}$ šviečiančios struktūros energetinių lygmenų diagrama [130, 131, 133].

6.3 Sluoksnių storių įtaka elektroluminescencijos spektrams

Pirmos serijos bandinio, kurio SiN_x sluoksnių storiai 2 nm ($\text{a-Si:H} - 3,5$ nm), EL spektrai pateikti 5.8 paveiksle. Spektrai registruoti prijungus 11 V, 12 V, 13 V ir 14 V įtampą pralaidžiaja kryptimi, kuomet vienam gardelės periodui tenka 1,37 V – 1,75 V (teigiamas potencialas prie ITO). EL spektre išskirtos dvi Gauso komponentės, kurių smailių padėtys yra ties 560 nm ir 700 nm bangos ilgiais. Abiejų EL komponentų padėtys nepriklausė nuo įtampos vertės. Spektro suminis intensyvumas (L_Σ) tiesiškai priklauso nuo srovės tankio (6.5 paveikslo įklia). Tiesinė intensyvumo ir srovės tankio priklausomybė būdinga bipolinei krūvininkų injekcijai į aktyviają terpę. Esant smūginei jonizacijai medžiagoje, injektuotų krūvininkų energija priklauso nuo prijungtos įtampos vertės, todėl tikėtina supertiesinė intensyvumo ir srovės tankio priklausomybės charakteristika [135]. Pastebėta, kad suintegruotas EL spektro 700 nm bangos ilgio komponentės intensyvumas (L_{700}) didėja sparčiau, nei 560 nm bangos ilgio komponentė (L_{560}) (6.5 paveikslo įklia).

EL spektras a-Si:H/SiN_x gardelėse kildinamas iš heterosandūros lokalių paviršinių lygmenų, lokalių būsenų silicio nitrido sluoksniuose ar dėl kvantinio ribojimo reiškinių [136]. Taip pat, dažnai registruojama artimųjų infraraudonųjų spindulių emisija iš susidariusių Si-QD SiN_x matricoje [58, 69].

Mes darėme prielaidą, kad Si-QD mūsų struktūroje ima formotis a-Si:H/SiN_x sandūroje ir užauga iki ~ 4 nm dydžio a-Si:H sluoksnio nusodinimo metu. Nors Si-QD, kurio skersmuo mažesnis už 1,5 nm susidarymo tikimybę atmesti negalima, tačiau TEM nuotraukose jie nebuvo stebimi. Pasak L. Brus [137], kvantinio ribojimo efektas silicio kristaluose, kurių skersmuo didesnis nei 1,5 nm, nėra pakankamas, kad dėl krūvininko impulso neapibrėžtumo vyktų kvazi-tiesioginiai spinduliniai šuoliai.

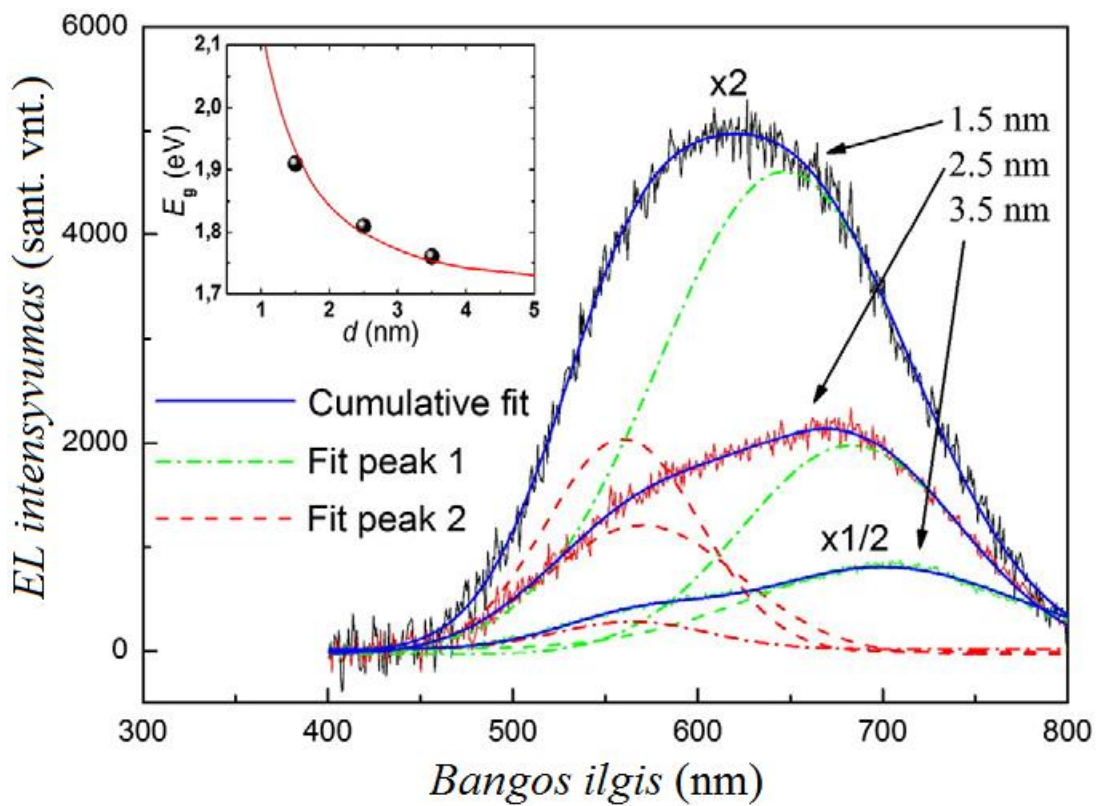


6.5 pav. a-Si:H/SiN_x šviečiančio darinio EL spektro priklausomybė nuo srovės tankio. SiN_x sluoksnių storiai – 2 nm. Spektre išskirtos 560 nm ir 700 nm komponentės. Įklijoje pavaizduota intensyvumo priklausomybės nuo srovės tankio.

700 nm bangos ilgio spektro komponentė gali būti kildinama iš krūvininkų rekombinacijos SiN_x sluoksnio lokaliuose būsenose [15, 66]. 6.6 paveiksle pavaizduoti a-Si:H/SiN_x struktūrų su skirtingais a-Si:H sluoksnių storiais EL spektrai (SiN_x – 2 nm). Iš paveikslo matome, kad 700 nm spektrinė komponentė slenkasi į trumpesnių bangos ilgių sritį mažinant a-Si:H sluoksnių storį. Toks poslinkis neturėtų būti stebimas, jeigu EL atsiranda dėl rekombinacijos defektinėse SiN_x sluoksnio būsenose. Taip pat, ši komponentė gali būti kildinama iš susidariusių kvantinių taškų SiN_x matricoje. Iš 6.2 paveikslo matyti, kad TEM nuotraukoje pavaizduotas silicio kvantinis taškas yra kristalinės struktūros. Tokio darinio spindulinės rekombinacijos energija empiriškai skaičiuojama pagal (2.5) formulę. Darant prielaidą, kad susidarančio kvantinio

taško skersmuo tiesiškai proporcingas nusodinimo trukmei, išskirtos spektrinės komponentės padėtis turėtų kisti daug platesniame intervale, nei 700 nm - 650 nm.

Iš 6.4 paveikslo diagramos matyti, kad 700 nm spektro komponentės energija apytiksliai atitinka a-Si:H draustinės juostos tarpą. Atsižvelgiant į tai, kad mažinant a-Si:H sluoksnių storį nuo 3,5 nm iki 1,5 nm spektro dedamoji pasislenka nuo 700 nm iki 650 nm (6.6 paveikslas), darytina išvada, kad EL atsiranda a-Si:H sluoksnyje dėl kvantinio ribojimo.



6.6 pav. a-Si:H/SiN_x struktūrų su skirtingais a-Si:H sluoksnių storiais EL spektras. Punktyrinės linijos rodo išskirtas Gauso komponentes, mėlyna ištisinė – modeliuota kreivė. Įklijoje pavaizduotas a-Si:H draustinės juostos tarpo priklausomybė nuo sluoksnio storio (ištisinė linija – teoriniai skaičiavimai).

A-Si:H sluoksnio draustinio juostos tarpo išplitimas dėl kvantinio ribojimo buvo įvertintas naudojant Kroningo ir Penio modelį laisviesiems krūvininkams vienmačiame stačiakampės formos periodiniame lauke [46, 47]. Teoriniams

skaičiavimams buvo pasirinkti šie parametrai: a-Si:H savitasis (angl. *bulk*) draustinės juostos tarpas – 1,7 eV, valentinės ir laidumo juostų energetiniai skirtumai a-Si:H/SiN_x sandūrose atitinkamai 2 eV ir 1,4 eV, SiN_x storis – 2 nm. 6.6 paveikslo įklijoje pavaizduotas eksperimentinių duomenų ir teorinės kreivės atitikimas, todėl daroma galutinė išvada, kad 700 nm spektrinė komponentė atsiranda ne dėl rekombinacijos SiN_x lokaliuose būsenose, ar Si-QD, bet kvantinėje a-Si:H plokštumoje.

Tuo tarpu EL peties (560 nm) padėtis nekinta priklausomai nuo a-Si:H sluoksnių storio. Taip pat, 560 nm spektro komponentės santykinis intensyvumas nepriklauso nuo SiN_x sluoksnių storio, todėl spindulinę rekombinaciją SiN_x lokaliuose lygmenyse galima atmesti. Iš turimų duomenų daroma išvada, kad 560 nm EL emisija atsiranda dėl krūvininkų rekombinacijos a-Si:H/SiN_x sluoksnių sandūroje susidariusiuose defektiniuose lygmenyse [138]. Tokią interpretaciją patvirtina suminės EL ir atskirų komponentių intensyvumo priklausomybės nuo srovės tankio (6.5 paveikslo įklija). $L_{700} \sim J^{1,5}$ ir $L_{560} \sim J^{0,5}$, kuomet suminis EL spektro intensyvumas priklauso tiesiškai nuo srovės tankio. 560 nm ir 700 nm komponentių skirtinga intensyvumų priklausomybė gali būti paaiškinta krūvininkų persiskirstymu tarp a-Si:H/SiN_x sandūros ir a-Si:H sluoksnių būsenų. Didėjantis elektrinis laukas mažina pagautų krūvininkų koncentraciją sandūrų paviršiniuose lygmenyse ir riboja L_{560} komponentės intensyvumą. Kita vertus, išlaisvinti krūvininkai injektuojami į a-Si:H sluoksnį ir padidėjusi krūvininkų koncentracija didina spindulinės rekombinacijos tikimybę šiame sluoksnyje.

Apibendrinant, ištyrus užaugintas SiN_x/a-Si:H šviečiančias struktūras nustatyta, kad krūvininkų pernaša gardelėje sąlygota Faulerio-Nordheimio tuneliavimo mechanizmo. Elektroliuminescencijos spektre išskirtos dvi komponentės: 700 nm ir 560 nm. Remiantis EL spektro priklausomybe nuo SiN_x ir a-Si:H sluoksnių storių daroma išvada, kad emisija ties 560 nm bangos ilgiu sąlygota SiN_x ir a-Si:H sandūrose susidariusių paviršinių būsenų, 700 nm – kvantinio ribojimo a-Si:H sluoksnyje.

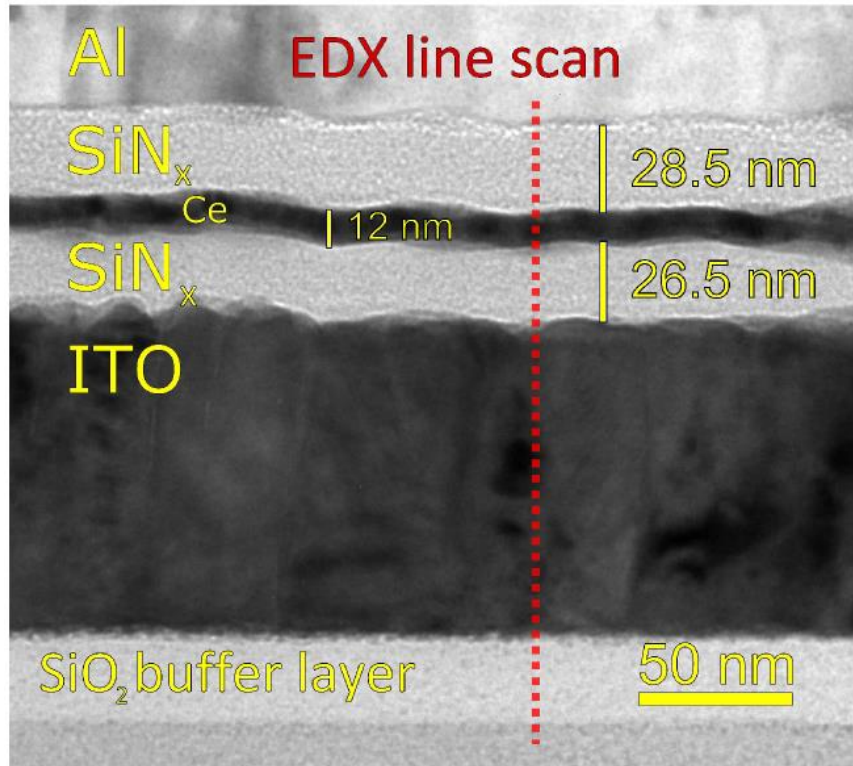
7. CERIU LEGIRUOTOS SiN_x ŠVIEČIANČIOS STRUKTŪROS [S3]

Šiame skyriuje pristatomi pagaminti alternatyviu būdu, legiruojant retaisiais žemės metalais, silicio nitrido pagrindo šviečiantys dariniai. Visi bandiniai suformuoti vienoje CVD kameroje sluoksniams nesąveikaujant su aplinka. Supažindinama su atlikta darinių struktūrinių, elektrinių ir optinių savybių analize.

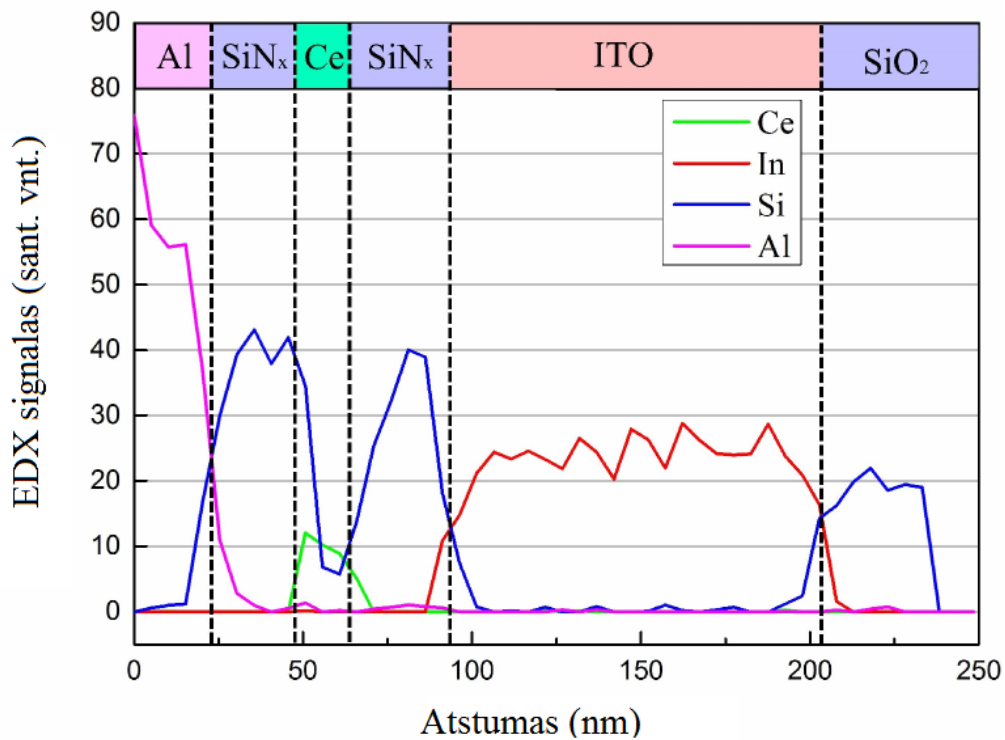
7.1 Ce:SiN_x šviečiančių darinių struktūra

Ceriu legiruotos struktūros buvo formuojamos paeiliui nusodinant SiN_x, uždulkinant cerio sluoksnį ir vėl nusodinant SiN_x bei tokią sluoksniuotą darinį atkaitinant lazerine spinduliuote. Tyrimui buvo pagaminti 7 bandiniai su skirtingomis cerio dulkinimo trukmėmis: 0 s, 25 s, 50 s, 75 s, 100 s, 200 s, 500 s. 7.1 paveiksle pateikta bandinio TEM nuotrauka su 500 s augintu cerio sluoksniu prieš atkaitinant lazerine spinduliuote. Iš paveikslo aiškiai matoma darinio struktūra: ITO/SiN_x/Ce/SiN_x/Al.

Struktūros elementinė sudėtis tirta EDX skersiniu skenavimu (7.2 paveikslas). EDX skenavimas patvirtino uždulkinimą cerį sluoksnyje, tačiau dėl žemos EDX skyros sluoksnio storis buvo nustatomas ne iš EDX, bet iš optinių TEM nuotraukų. Verta paminėti, kad tikslios elementinės sudėties šiuo metodu taip pat nepavyko nustatyti dėl išpjautos bandinio lamelės sąveikos su aplinka.



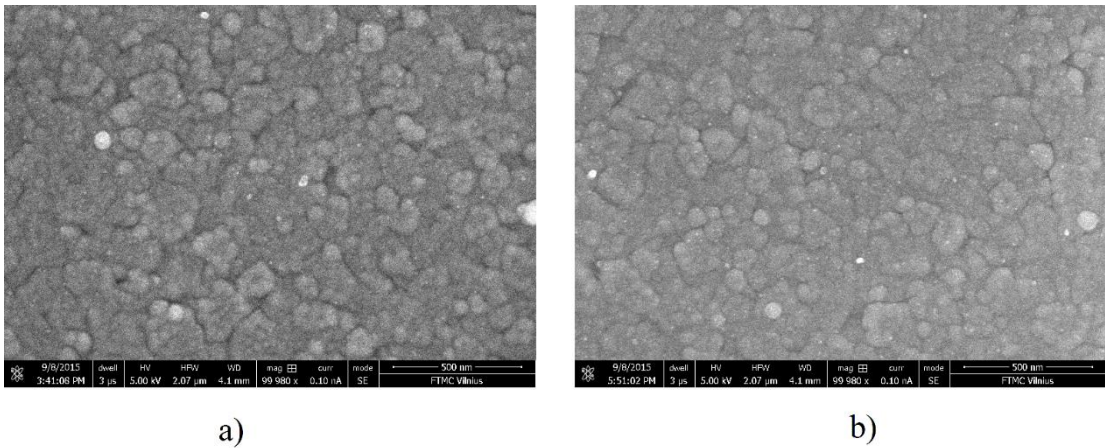
7.1 pav. Ceriu legiruotos struktūros (ITO/SiN_x/Ce/SiN_x/Al) TEM nuotrauka. Raudona linija žymi atlikto EDX skersinio skenavimo trajektoriją.



7.2 pav. Ceriu legiruotos struktūros N₁₂ (ITO/SiN_x/Ce/SiN_x/Al) elementinės sudėties profilis (EDX).

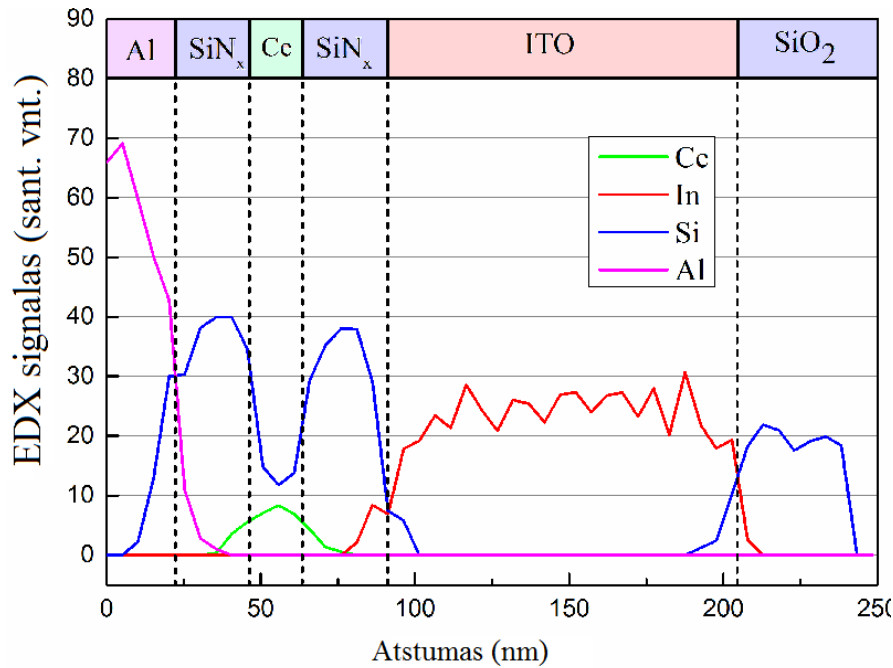
500 sekundžių cerio dulkinimo metu buvo nusodintas 12 nm cerio sluoksnis. Tai atitinka $\sim 0,24 \text{ \AA/s}$ dulkinimo spartą. Likusių struktūrų cerio sluoksnių storiai buvo skaičiuojami remiantis dulkinimo sparta. Bandiniai buvo sunumeruoti N_0 , $N_{0,6}$, $N_{1,2}$, $N_{1,8}$, $N_{2,4}$, $N_{4,8}$ ir N_{12} , kur indeksas nurodo cerio sluoksnio storį nanometrais.

Sluoksnių morfologija prieš ir po lazerinės spinduliuotės atkaitinimo buvo tiriama elektroniniu mikroskopu. SEM nuotraukos pateiktos 7.3 paveiksle. Paviršių graublėtumas nerodė skirtumo, todėl daroma išvada, kad spinduliuotė buvo sugerama sluoksnio tūryje, o ne paviršiuje.



7.3 pav. Ce:SiNx bandinio paviršiaus SEM nuotraukos (99 980 kartų didinimas) a) Prieš paveikiant lazerine spinduliuote; b) po lazerinio atkaitinimo.

Struktūros elementinės sudėties profilis po atkaitinimo lazerine spinduliuote pavaizduotas 7.4 paveiksle. Matome, kad cerio pasiskirstymas išplito į SiN_x sluoksnius. Pasiskirstymo plotis, kuris matuotas ties puse maksimalios vertės, po atkaitinimo išsiplėtė nuo 16,7 nm iki 24,4 nm. Tokį kitimą galima paaiškinti cerio atomų difuzija, tačiau pati pasiskirstymo forma yra sąlygota tiek difuzijos rieškinio, tiek ir sluoksnių sandūros morfologijos.

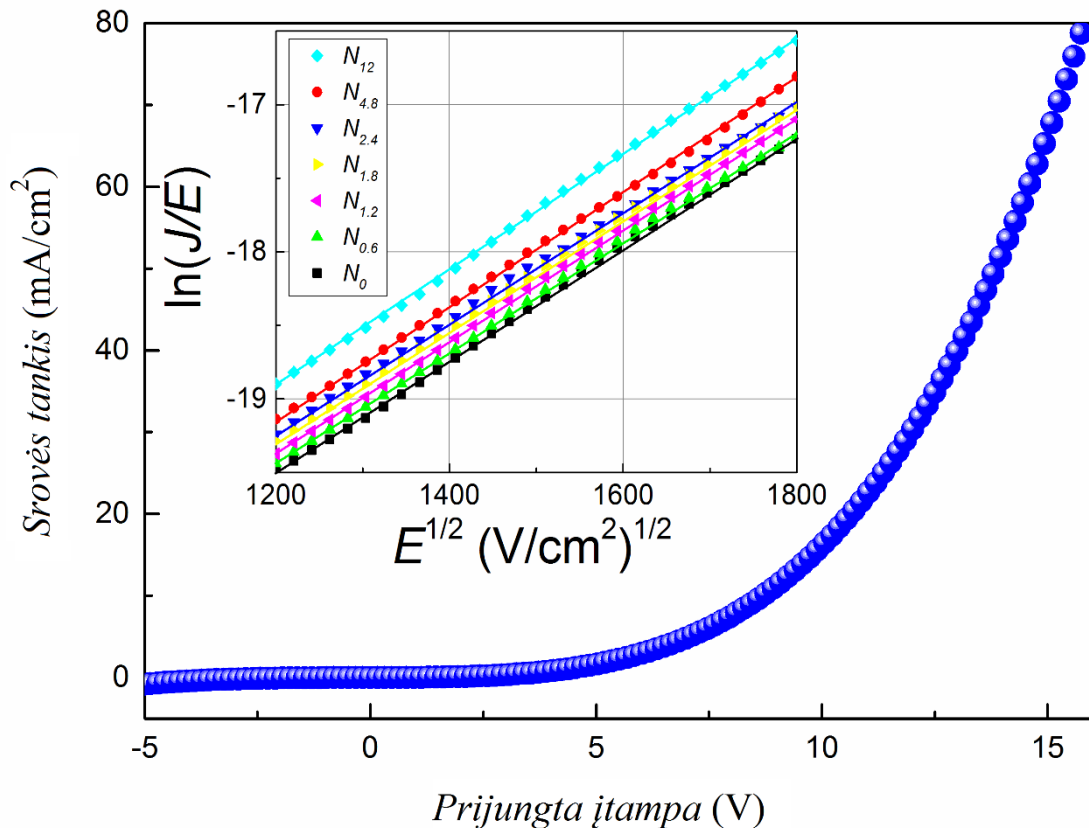


7.4 pav. Ceriu legiruotos struktūros N₁₂ (ITO/SiN_x/Ce/SiN_x/Al) elementinės sudėties profilis po atkaitinimo.

7.2 Krūvio pernašos mechanizmas

Po sluoksnių atkaitinimo lazerine spinduliuote išmatuotos srovės tankio priklausomybės nuo įtampos. Tipinė švietuko (N_{1,2}) *J-V* charakteristika pralaidžiąja kryptimi pavaizduota 7.5 paveiksle. Laidžioji kryptis realizuojama prijungiant teigiamą potencialą prie ITO sluoksnio. *J-V* charakteristikos buvo matuojamos esant abiem įtampos poliarumams. Užtvarine kryptimi išmatuotos srovės tankio charakteristikos demonstravo tokios pat formos, tačiau mažesnės absoliutinės vertės priklausomybes. Verčių sumažėjimas siejamas su skirtingo dydžio potencinių barjerų susidarymu tarp SiN_x ir Al bei ITO elektrinių kontaktų

[130, 131]. Užtvarine kryptimi buvo registruoti ypač silpni EL signalai, todėl šiame darbe jie nebus aptariami.



7.5 pav. Tipinė $N_{1.2}$ bandinio J - V charakteristika prijungus įtampą pralaidžiaja kryptimi. Įklijoje pateiktos visų bandinių srovės charakteristikos P-F atvaizdavime.

Krūvio pernašos mechanizmas Ce:SiN_x struktūrose interpretuotas Pulo ir Frenkelio termoelektronų efektu [67]. Esant P-F emisijai $\ln(J/E)$ priklausomybė nuo \sqrt{E} įgyja tiesinę išraišką. Bandinių su skirtingais cerio sluoksnio storiais srovės tankio priklausomybės nuo elektrinio lauko P-F atvaizdavime parodytos 7.5 paveikslo įklijoje. Atliekant skaičiavimus daryta prielaida, kad visas potencialo kritimas tenka izoliuojančiam SiN_x sluoksniui neatsižvelgiant į galimai susidarančius potencinius barjerus sluoksnių sandūrose. Pastebėta, kad bandiniai su storesniais cerio sluoksniais demonstravo didesnę elektrinę laidumą.

Tokia laidumo priklausomybė gali būti paaiškinta cerio difuzija į silicio nitrido sluoksnius cerio dulkinimo arba SiN_x nusodinimo metu. Kita vertus, tokia prielaida atmesta atlikus voltamperinius matavimus lazeriu nepaveiktose bandinio vietose. Neatkaitintos struktūros pasižymėjo mažesniu laidumu, kuris nepriklausė nuo cerio sluoksnio storio, todėl tokią neatkaitintą struktūrą ($\text{SiN}_x/\text{Ce}/\text{SiN}_x$) galima interpretuoti, kaip tris nuosekliai sujungtas varžas.

Laidumo padidėjimą po atkaitinimo lazeriu, galima aiškinti daline paviršiaus abliacija ir pilnutinio SiN_x sluoksnio storio sumažėjimu, tačiau iš paviršiaus TEM nuotraukų matyti (7.3 paveikslas), kad sluoksnius paveikus lazerine spinduliuote nenustatyta morfologinių pakitimų. Daroma prielaida, kad varžos sumažėjimas po atkaitinimo atsiranda dėl cerio difuzijos į SiN_x matricą. Struktūroje pasiskirstęs laidus ceris sukuria laidumo kanalus mažinančius suminę struktūros varžą.

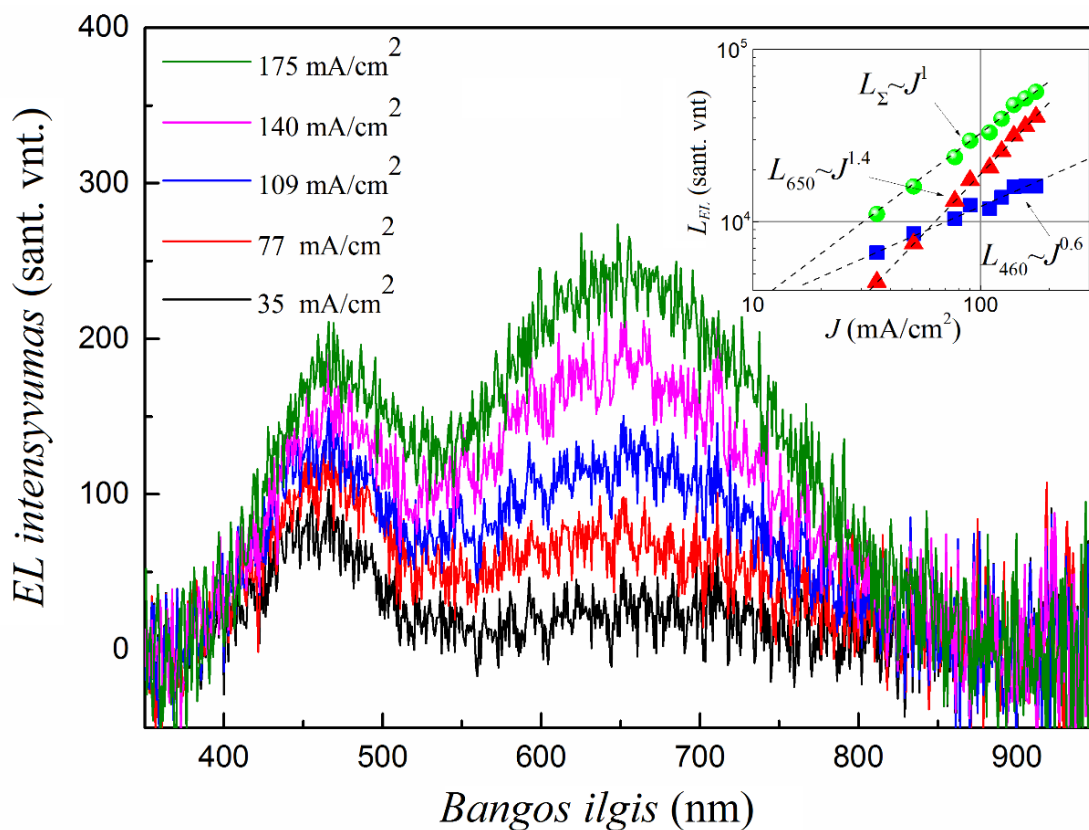
7.3 Cerio įtaka elektroluminescencijos spektrams

$N_{1.2}$ bandinio EL spektro priklausomybė nuo pralaidžiaja kryptimi tekančios srovės tankio pateikta 7.6 paveiksle. Spektre stebimos dvi emisinės juostos, kurių smailių padėtys yra ties 460 nm ir 650 nm bangos ilgiais.

$N_{1.2}$ bandinio EL spektro ir išskirtų 460 nm bei 650 nm spektro komponenčių (atitinkamai L_Σ , L_{460} ir L_{650}) intensyvumų priklausomybės nuo srovės tankio pateiktos 7.6 paveikslo įklijoje. Pastebima, kad suintegruotas L_{650} intensyvumas auga greičiau už L_{460} intensyvumą didinant srovės tankį nepaisant to, kad pradinis 460 nm smailės intensyvumas (esant mažoms srovės tankio vėrtėms) yra mažesnis. Skirtingas intensyvumo kitimas parodo, kad šios emisinės juostos yra sąlygotos skirtingų liuminescencijos mechanizmų

Išplitusi 650 nm bangos ilgio emisinė juosta buvo registruojama visuose bandiniuose nepriklausomai nuo sluoksnio legiravimo ceriu. Nors ši juosta silicio technologija pagamintuose šviečiančiuose dariniuose yra stebima daugelio mokslininkų, tačiau jos interpretavimas ir priskyrimas tam tikriems EL mechanizmas yra diskutuotinas. Vienų mokslininkų teigimu pastaroji juosta yra

sąlygota Si-QD susidarymo SiN_x matricioje [38, 39, 69, 139], kuomet kiti teigia, jog už EL šioje spektrinėje dalyje yra atsakinga krūvininkų rekombinacija defektiniuose SiN_x lygmenyse [140, 141, 142].



7.6 pav. N_{1,2} bandinio EL spektro priklausomybė nuo srovės tankio. Įklijoje pateikiamas išskirtų spektro komponentių intensyvumo priklausomybės nuo srovės tankio.

Yra atlikta eilė eksperimentų ir teorinių silicio nitrido defektinių lygmenų skaičiavimų, kurias įvertintos tokių lokalių lygmenų energetinės būsenos, kaip silicio ir azoto nutrūkę ryšiai (atitinkamai $\equiv\text{Si}^0$ ir $=\text{N}^-$) ar $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ kuriamos lokalias būsenos [62, 140, 143 – 145]. Pasak A. Pundur [146], silicio nitride Si-Si jungtys sukuria σ ir σ^* lokalius lygmenis ties valentinės ir laidumo juostos kraštais. Azoto ryšiai ($=\text{N}^-$ ir $=\text{N}^+$) taip pat suformuoja būsenas šalia valentinės juostos krašto, todėl susidaro iki 1,5 eV dydžio platus būsenų išplitimas ties valentine ir laidumo juostomis (2.9 paveikslas) [66, 145].

Silicio nutrūkę ryšiai savo ruožtu formuoja giluminius lygmenis draustinės juostos tarpo viduryje (K^0 centrus) [146]. K^0 centrai yra dominuojantys krūvininkų pagavimo lygmenys, kurie gali veikti, kaip spinduliniai ar nespinduliniai rekombinacijos centrai [147]. Spindulinės rekombinacijos energija turėtų būti artima pusei silicio nitrido draustinės juostos tarpo [143], todėl tikėtina, kad mūsų stebima 650 nm bangos ilgio ruože EL yra sąlygota K^0 centrų rekombinacijos. Atsižvelgiant į lokalių būsenų tankio pasiskirstymą ties valentinės ir laidumo juostos kraštais (angl. *band tails*) stebimas šios juostos išplitimas.

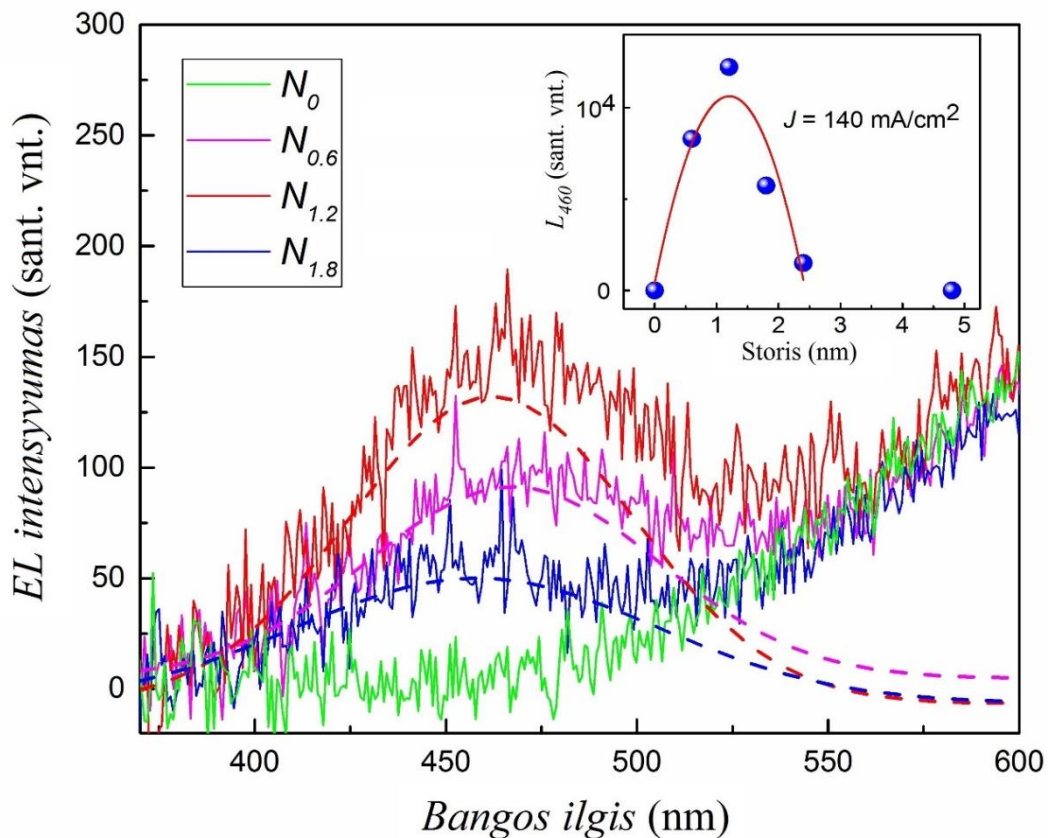
650 nm EL juostos padėtis nesikeičia priklausomai nuo srovės tankio verčių. Pasak S. A. Cabañas-Tay, L. Palacios-Huerta ir kt. [148] tai būdinga defektinių lygmenų elektroluminescencijai silicio nitrido dariniuose. Esant Si-QDs SiN_x matricoje, dalis injektuotų krūvininkų kvantiniame taške užima aukštesnės energijos būsenas [149]. Krūvininkai yra linkę relaksuoti į žemesnės energijos būsenas arba į kvantinio taško paviršinius lygmenis [150]. Didėjant srovės tankiui auga koncentracija aukštesnės energijos krūvininkų, kurie nespėję relaksuoti rekombinuoja ir sukuria trumpesnio bangos ilgio elektroluminescencijos komponentę, todėl turėtų būti stebimas EL padėties poslinkis į didesnių energijų sritį [150, 151].

Taip pat, TEM nuotraukose nebuvo pastebėta silicio kvantinių taškų. Dėl mažo silicio difuzijos koeficiento SiN_x matricoje, nanometrinių silicio darinių formavimui reikalingas didžiulis (virš 30 % gardelės atomų) silicio koncentracijos perteklius atkaitinimo metu, kuris nebuvo realizuotas mūsų atveju [152, 153]. Kita vertus, stipri PL silicio nitride yra stebima tik esant nedidelei perteklinio Si koncentracijai, kuomet gardelėje nepakanka silicio atomų pagrindinių nespindulinių rekombinacijos centrų susidarymui (N_3Si , N_2SiSi , NSi_2Si ar Si_3Si) [154].

Ceriu legiruoti bandiniai papildomai spinduliavo 460 nm bangos ilgio EL spektro komponentę (7.7 paveikslas). Šis bangos ilgis charakteringas $Ce^{3+} 5d-4f$ spinduliniams PL perėjimams SiN_x matricoje [21, 22]. Spektrai matuoti esant

pastoviam 140 mA/cm^2 srovės tankiui. 460 nm komponenčių padėtis nekito nuo srovės tankio verčių, tačiau intensyvumas demonstravo stiprią priklausomybę nuo cerio sluoksnio storio.

Didinant sluoksnyje nusodinto cerio sluoksnį pastebimas 460 nm komponentės intensyvumo kilimas, tačiau viršijant 1,2 nm cerio sluoksnį intensyvumas ima sparčiai slopti kol visiškai išnyksta. 460 nm smailės intensyvumo priklausomybė nuo cerio sluoksnio storio pateikta 7.7 paveikslo įklijoje. Verta pažymėti, kad 460 nm komponentės EL spektre nebuvo stebimos prieš sluoksnius atkaitinant lazerine spinduliuote. Įterpto į matricą cerio jono spinduliniai $5d-4f$ perėjimai yra galimi esant nelyginiam skaičiui kristalo elektrinio lauko komponenčių [155]. Daroma prielaida, kad po sluoksnio atkaitinimo ceris difunduoja sluoksnyje ar pertvarko ryšius gardelėje ir sudaro Ce^{3+} būseną, kuomet prieš atkaitinimą ceris yra optiškai neaktyvus. Kita vertus, esant aukštai Ce^{3+} jonų koncentracijai galimas optinių šuolių kvantinio našumo sumažėjimas sąlygotas priemaišinių jonų tarpusavio sąveikos [156].



7.7 pav. 460 nm EL spektrinės komponentės priklausomybė nuo cerio koncentracijos esant pastoviam (140 mA/cm^2) srovės tankiui. Punktyrinės linijos rodo išskirtas Gauso komponentes. Įklijoje pateikiamas suintegruotų komponentių priklausomybė nuo nusodinto cerio storio.

Dominuojantis krūvininkų rekombinacijos mechanizmas buvo tiriamas taikant Z-parametro analizę [157]. Jei nepaisysime nuotėkio srovės, nusistovėjus elektros srovei injektuotų krūvininkų kiekis prilgsta rekombinacijos spartai. Tokią kvasinuostavią būseną galima aprašyti sekančia išraiška:

$$I = qV_a R(n), \quad R(n) = An + Bn^2 + Cn^3 \quad (7.1)$$

kur I yra pilnutinė injektuota srovė, V_a – aktyvios terpės tūris, $R(n)$ – rekombinacijos sparta, A , B ir C koeficientai, kurie siejami atitinkamai su nespinduline (monomolekuline), spinduline (bimolekuline) ir Ožė rekombinacija. Registruojama spindulinės rekombinacijos galia (P) yra proporcinga spindulinės srovės komponentei (I_s), kurią galima apibrėžti, kaip:

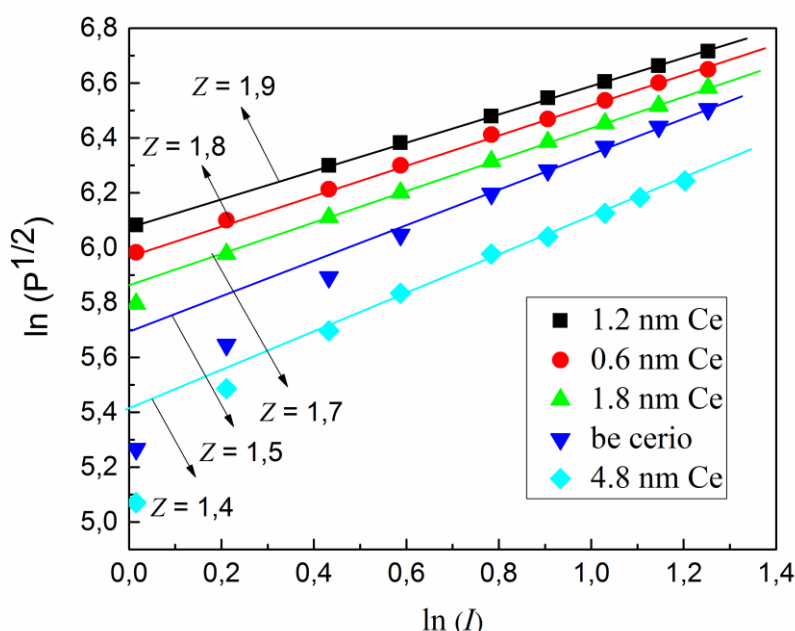
$$I_s = qV_a Bn^2; \quad P \propto I_s \propto n^2 \quad (7.3)$$

Jeigu dominuoja vienas rekombinacinis mechanizmas, tuomet (7.1) lygtį galima supaprastinti į:

$$I \propto n^Z, \quad (7.4)$$

kur parametras Z gali kisti nuo ribose nuo 1 iki 3 priklausomai nuo dominuojančio rekombinacijos mechanizmo. $Z \approx 1$ esant monomolekulinei, $Z \approx 2$ esant spindulinei, ir $Z \approx 3$ esant Ožė rekombinacijai. Grafiškai Z parametras nustatomas iš $\ln(P^{1/2})$ priklausomybės nuo $\ln(I)$ tiesinės dalies polinkio (7.8 paveikslas). Mūsų suformuotų struktūrų atveju Z vertė kinta nuo 1,4 iki 1,9. Mažiausia Z vertė (1,4) apskaičiuota bandiniui, kuris buvo nusodintas uždulkinant 4,8 nm storio cerio sluoksnį. Ši vertė parodo, kad tikėtina, jog krūvininkų rekombinacija yra salygota ne vieno dominuojančio rekombinacijos

mechanizmo, o kelių rekombinacijos mechanizmų sumos; monomolekulinės ir bimolekulinės rekombinacijos. Didžiausia Z vertė (1,9) nustatyta bandinyje su 1,2 nm cerio sluoksniu. Galima teigti, kad šiuo atveju bimolekulinė rekombinacija ima dominuoti. Bandinio be cerio pasluoksnio Z vertė lygi 1,5. Iš Z verčių priklausomybės nuo nusodinto cerio sluoksnio storio bandinyje daroma išvada, kad įterptas cerio pasluoksnis į silicio nitridą didina spindulinės rekombinacijos tikimybę, tačiau viršijant tam tikrą legiravimo koncentraciją ima slopinti.



7.8 pav. $\ln(P^{1/2})$ priklausomybės nuo $\ln(I)$ skirtingiems Ce:SiN_x bandiniams. Iš polinkio nustatyti Z parametrai.

7.4 Struktūrų degradacijos dinamika

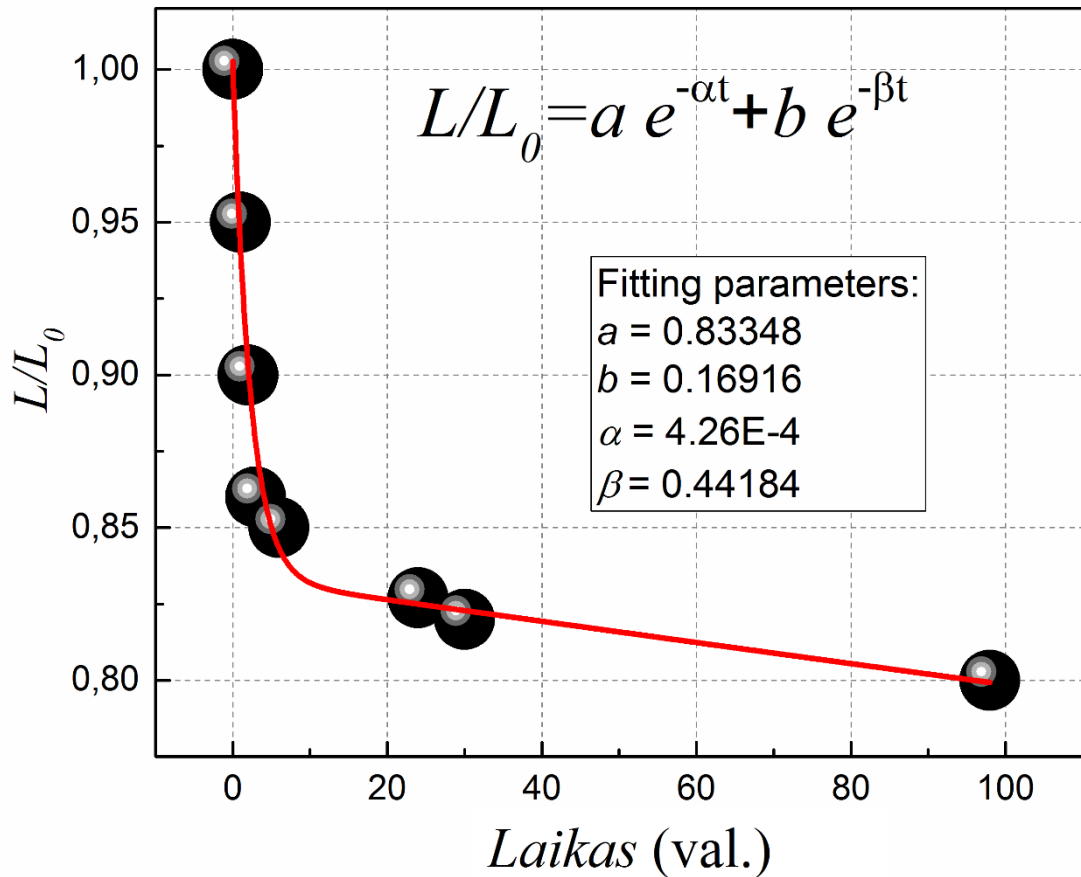
Šviestukų degradacija buvo tiriama matuojant intensyvumo priklausomybę nuo laiko esant pastoviai nuolatinei srovei. N_{1,2} bandinio $L-t$ kreivė pateikta 7.9 paveiksle. Pirmosiomis šviečiančios struktūros veikimo valandomis stebimas staigus intensyvumo sumažėjimas. Ilgainiui degradacijos sparta sumažėja ir

nusistovi. Tokia degradacijos dinamika gali būti aprašoma dviejų eksponentiškai slopstančių funkcijų suma [158]:

$$\frac{L(t)}{L_0} = ae^{-\alpha t} + be^{-\beta t}, \quad (7.5)$$

kur a , b , α , β – aproksimacijos parametrai, L_0 – EL intensyvumas eksperimento pradžioje. Tokia dinamika rodo, kad šviestuko degradacija yra sąlygota kelių nepriklausomų degradacijos mechanizmų [159]. Šviestuko gyvavimo trukmė (laiko tarpas, per kurį EL intensyvumas sumažėja dvigubai) buvo apskaičiuota ekstrapoliuojant teorinę kreivę ir buvo lygus 1200 valandų. Verta paminėti, kad tiek 460 nm juostos, tiek 650 nm juostos intensyvumai demonstravo tokią pačią slopimo dinamiką.

Tokia degradavimo kinetika gali būti priskirta struktūriniam gardelės pokyčiams atsiradusiems dėl bandiniu tekančio didelio srovės tankio (angl. *electroforming*). Silicio nitridu tekant elektros srovei išsiskiria Džaulio šiluma (J. P. Joule), kurios sukelti terminiai efektai gali sąlygoti eilę pokyčių: sluoksnio kristalizavimą ar kristalinių kanalų susidarymą [160, 161], elektroliuminescencijos spektro pokytį [136, 160], sluoksnio varžos sumažėjimą [162] ar metalo įterpimą į gardelę iš elektrodo [163]. Šie negrįžtami procesai gali trukti nuo kelių sekundžių iki kelių valandų priklausomai nuo srovės tankio vertės ir SiN_x stochiometrijos [136].



7.9 pav. N_{1.2} šviečiančio darinio L-t kreivė esant pastoviam 100 mA/cm² nuolatinės srovės tankiui. Juodi apskritimai rodo eksperimentinius duomenis, raudona linija – teorinius skaičiavimus pagal (7.5) lygtį.

Šviestuko degradacijos tyrimo metu buvo nustatytas pastovus 100 mA/cm² srovės tankis. Pirmosiomis spartaus degradavimo valandomis prie elektrodų prijungta įtampa sumažėjo nuo 16.9 V iki 15.3 V ir nesikeitė likusio eksperimento metu. Tikėtina, kad sluoksnyje susidarė didesnio laidumo sritys, dėl kurių sumažėjo krūvininkų koncentracija rekombinaciniuose centruose. Nanokristalų susiformavimo galimybė yra atmesta, kadangi tikros struktūros jau buvo atkaitintos lazerine spinduliuote. Taip pat, susidariusių kristalų nepavyko aptikti bandinio TEM nuotraukose po L-t matavimų.

Apibendrinant, PECVD ir dulkinimo metodu buvo pagaminta Ce:SiN_x šviestukų serija ir ištirtos su elektrinės ir optinės savybės. Ties 460 nm ir 650 nm

bangos ilgiais elektroluminescencijos spektre išskirtos dvi spektro komponentės. 650 nm išplitusi juosta priskirta spindulinei rekombinacijai SiN_x gardelės defektiniuose lygmenyse, 460 nm – $5d-4f$ optiniams šuoliams Ce^{3+} jonuose. Spektro padėtys nekito nuo prijungtos įtampos tarp elektrodų, nors pastebėta, kad 650 nm spektrinė komponentės intensyvumas L_{650} stiprėjo greičiau už L_{460} keliant prijungtą prie šviestuko įtampą. 460 nm komponentės intensyvumas rodė stiprią priklausomybę nuo cerio koncentracijos bandinyje. Elektrinis laidumas priskirtas Pulo ir Frenkelio efekto sąlygotai termoelektronų emisijai. Bandinių vidutinė gyvavimo trukmė 1200 valandų.

Išvados:

1. Papildomas elektrodas PECVD kameroje leidžia auginti didesnės savitosios varžos ir lygesnės morfologijos SiN_x sluoksnius. Elektrinis laukas leidžia atskirti rusenančio išlydžio sritį nuo formuojamo paviršiaus ir keisti sluoksnio nusodinimo spartą.
2. Esant aukštam elektriniam (> 2MV/cm) laukui SiN_x/a-Si:H supergardelėje dominuoja Faulerio-Nordheimo tuneliavimas.
3. SiN_x/a-Si:H šviečiančių darinių liuminescencijos spektre išskirtos emisinės juostos priskirtos rekombinacijai SiN_x ir a-Si:H sandūros paviršiniuose lygmenyse (560 nm) ir rekombinacijai kvantinėje SiN_x plokštumoje (700 nm).
4. Ce:SiN_x sluoksniuose dominuojantis laidumo mechanizmas sąlygotas Pulo-Frenkelio termoelektronų emisijos.
5. Ce:SiN_x elektroliuminescencijos spektro komponentės priskirtos skirtingiems rekombinaciniams mechanizmomams: spinduliuotė ties 460 nm priskirta 5*d*-4*f* optiniams šuoliams Ce³⁺ jonuose, 650 nm spinduliuotė sąlygota rekombinacijai SiN_x gardelės defektiniuose lygmenyse.

Literatūros sąrašas

- [1] R. J. Walters, G. I. Bourianoff and H. A. Atwater, *Field-effect electroluminescence in silicon nanocrystals*, Nat. Mater. **4** (2005) 143.
- [2] J. Kramer, P. Seitz, E. F. Steigmeier, H. Auderset and H. Baltes, *Light-emitting devices in industrial CMOS technology*, Sensor. Actuat. A-phys. **37-38** (1993) 527.
- [3] Z. Xie, D. J. Blackwood, *White electroluminescence from ITO/porous silicon junctions*, J. Lumin. **134** (2013) 67.
- [4] G. R. Lin, Y. H. Pai, C. T. Lin and C. C. Chen, *Comparison on the electroluminescence of Si-rich SiN_x and SiO_x based light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 263514.
- [5] S. K. Lazarouk, A. A. Leshok, V. A. Labunov and V. E. Borisenko, *Efficiency of available Light-Emitting diodes based on porous silicon*, Semiconductors+ **39** (2005) 136.
- [6] L. T. Canham, *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046.
- [7] A. G. Cullis, L. T. Canham and P. D. J. Calcott, *The structural and luminescence properties of porous silicon*, Appl. Phys. Lett. **82** (1997) 909.
- [8] B. Gelloz, A. Kojima and N. Koshida, *Highly efficient and stable luminescence of nanocrystalline porous silicon treated by high-pressure water vapor annealing*, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 031107.
- [9] A. Yu, V. A. Skryshevsky, G. V. Kuznetsov and V. P. Kladko, *Evolution of visible photoluminescence of Si quantum dots embedded in silicon oxide matrix*, J. Alloy. Compd. **577** (2013) 283.

- [10] W. Liao, X. Zeng, X. Wen, X. Chen and W. Wang, *Annealing and excitation dependent photoluminescence of silicon rich silicon nitride films with silicon quantum dots*, *Vacuum* **121** (2015) 147.
- [11] M.V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan and C. Delerue, *Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen*, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 197.
- [12] B. Rezgui, A. Sibai, T. Nychporuk, M. Lemiti and G. Bremond, *Effect of total pressure on the formation and size evolution of silicon quantum dots in silicon nitride films*, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 183105.
- [13] L. V. Marcaldo, P. D. Veneri, E. Esposito, E. Massera, I. Usatti and C. Privato, *PECVD in-situ growth of silicon quantum dots in silicon nitride from silane and nitrogen*, *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* **159** (2009) 77.
- [14] D. J. Lockwood, *Quantum confined luminescence in Si/SiO₂ superlattices*, *Phase Transit.* **68** (1999) 151.
- [15] J. Wanga, R. Li, S. N. Basu and L. Dal Negro, *electroluminescence from silicon-rich nitrides/silicon superlattices structures*, *App. Phys. Lett.* **93** (2008) 151116.
- [16] G. Q. Xu, Z. X. Zheng, W. M. Tang and Y. C. Wu, *Spectroscopic properties of Ce³⁺ doped silica annealed at different temperatures*, *J. Lumin.* **124** (2007) 151.
- [17] G. Dražic, S. Kobe, E. Sarantopoulou, Z. Kollia and A. C. Cefalas, *Observation of cluster formation of rare earth ions in the wide band gap fluorine dielectric crystals using transmission electron microscopy*, *Appl. Surf. Sci.* **226** (2004) 120.
- [18] L. Rebohle, Y. Berence, R. Wutzler, M. Braun, D. Hiller, J. M. Ramirez, B. Garrido, M. Helm and W. Skorupa, *The electroluminescence mechanism of Er³⁺ in different silicon oxide and silicon nitride environments*, *J. Appl. Phys.* **116** (2014) 123104.

- [19] Y. T. An, C. Labbe, M. Morales, R. Marie and F. Gourbilleau, *Fabrication and photoluminescence properties of Tb-doped nitroden-rich silicon nitride films*, Phys. Status Solidi C. **9** (2012) 2207.
- [20] A. Chiba, S. Tanaka, W. Inami, A. Sugita, K. Takada and Y. Kawata, *Amorphous silicon nitride thin films implanted with cerium ions for cathodoluminescent light source*, Opt. Mater. **35** (2013) 1887.
- [21] J. Li, O. H. Y. Zalloum, T. Roschuk, C. L. Heng, J. Wojcik and P. Mascher, *Light emission from rare-earth doped silicon nanostructures*, Adv. Opt. Technol. **2008** (2008) 295601.
- [22] Y. Q. Li, N. Hirosaki, R. J. Xie, T. Takeda and M. Mitomo, *Photoluminescence properties of rare earth doped α -Si₃N₄*, J. Lumin. **130** (2010) 1147.
- [23] Y. Y. Ma, F. Xiao, S. Ye and Q. Y. Zhang, *Luminescence properties of cerium doped silicon nitride with MgO additive*, Nanoelectronics Conference (INEC), 2013 IEEE 5th International, Singapore (2013) 459-462.
- [24] S. Tanaka, H. Kobayashi, M. Shiiki, T. Kunou, V. Shanker and H. Sasakura, *Electroluminescence duo to allowed 5d-4f transitio on Ce³⁺ in a ZnS thin films*, J. Lumin. **31** (1984) 945.
- [25] C. J. Hwang, *Quantum efficiency and radiative lifetime of the band-to-band recombination in heavily doped n-type GaAs*, Phys. Rev. B. **6** (1972) 1355.
- [26] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors*, Phys. Rev. B **14** (1976) 556.
- [27] G. Davies, *The optical properties of luminescencecentres of silicon*, Phys. Rep. **176** (1989) 83.
- [28] P. M. Fauchet, *Light emission from Si quantum dots*, Mater. Today **8** (2005) 26.

- [29] S. Ossicini, L. Pavesi and F. Priolo, *Light emitting silicon for microphotonics*, **194** Springer Tracks in Modern Physics, Berlin, Germany: Springer Berlin Heidelberg (2003) 1-35pp.
- [30] T. Trupke, J. Zhao, A. Wang, R. Corkish M. A. Green, *Very efficient light emission from bulk crystalline silicon*, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 2996.
- [31] M. A. Green, J. Zhao, A. Wang, P. J. Reece and M. Gal, *Efficient silicon light-emitting diodes*, Nature **412** (2001) 805.
- [32] A. M. Emel'yanov, *Impact ionization of excitons in single-crystal silicon and its effect on the excitation concentration and luminescence near the fundamental absorption edge*, Semiconductors **48** (2014) 178.
- [33] E. G. Barbagiovanni, D. J. Lockwood, P. J. Simpson and L. V. Goncharova, *Quantum confinement in Si and Ge nanostructures*, J. Appl. Phys. **111** (2012) 034307.
- [34] P. F. Trwoga, A. J. Kenyon and C. W. Pitt, *Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters*, Appl. Phys. Lett. **83** (1998) 3789.
- [35] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli and T. F. Krauss, *Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics*, Nat. Nanotechnol. **9** (2014) 19.
- [36] K. S. Kwack, Y. Sun and Y. H. Cho, *Anomalous temperature dependence of optical emission in visible-light-emitting amorphous silicon quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 2901.
- [37] Y. Abdulraheem, I. Gordon, T. Bearda, H. Meddeb and J. Poortmans, *Optical bandgap of ultra-thin amorphous silicon films deposited on crystalline silicon by PECVD*, Aip. Adv. **4** (2014) 057122.
- [38] N. M. Park, T. S. Kim and S. J. Park, *Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2575.

- [39] N. M. Park, C. J. Choi, T. Y. Seong and S. J. Park, *Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1355.
- [40] He Y, Su YY. Silicon Nano-biotechnology. Springer, Berlin, Germany (2014).
- [41] J. Hannon, S. Kodambaka, F. Ross and R. Tromp, *The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires*, Nature **440** (2006) 69.
- [42] D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, X. S. Sun, Y. H. Tang, G. W. Zhou, Z. G. Bai, Z. Zang and S. Q. Feng, *Synthesis of nano-scale silicon wired by eximer laser ablation at high temperature*, Solid State Commun. **105** (1998) 403.
- [43] D. P. Yu, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, J. S. Fu, H. Z. Zhang, Y. Ding, G. C. Xiong, L. P. You, J. Xu and S. Q. Feng, *Direct evidence of quantum confinement from the size dependence of the photoluminescence of silicon quantum wires*, Phys. Rev. B. **59** (1999) R2498.
- [44] S. W. Fu, H. J. Chen, H. T. Wu, S. P. Chen and C. F. Shih, *Enhancing the electroluminescence efficiency of Si Nc/SiO₂ superlattice-based light-emitting diodes through hydrogen ion beam treatment*, Nanoscale **8** (2016) 7155.
- [45] T. W. Cornelius and M. E. T. Morales (2010), *Finite- and quantum-side effects of bismuth nanowires*, Paola Prete (Ed.), ISBN: 978-953-7619-4, InTech.
- [46] R. de L. Kronig and W. G. Penney, *Quantum mechanics of electrons in crystal lattices*, Proc. R. Soc. Lond. A. **130** (1931) 499.
- [47] B. Kollimitzer and P. Hadley, *Thermodynamic [54] square-wave potentials*, Physica B. **406** (2011) 4373.
<http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/KronigPenney/KronigPenney.php>
- [48] A. Uhler, *Electrolytic shaping of germanium and silicon*, Bell Syst. Tech. J. **35** (1956) 333.

- [49] X. L. Zheng, W. Wang and H. C. Chen, *Anomalous temperature dependencies of photoluminescence for visible-light-emitting porous Si*, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 986.
- [50] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber and M. Cordona, *The origin of visible luminescence from „porous silicon“: A new interpretation*, Solid State Commun. **81** (1992) 307.
- [51] S. Banerjee, K. L. Narasimhan, P. Ayyub, A. K. Srivastava and A. Sardesai, *Origin of luminescence in porous silicon*, Solid State Commun. **84** (1992) 691.
- [52] D. Xie, M. P. Wang and W. H. Qi, *A simplified model to calculate the surfaceto- volume atomic ratio dependent cohesive energy of nanocrystals*, J. Phys-Condens. Mat. **16** (2004) L401.
- [53] M. V. Wolkin, J. Jorne and P. M. Fauchet, *Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 197.
- [54] D. Comedi, O. H. Y. Zalloum, J. Wojcik and P. Mascher, *Light emission from hydrogenated and unhydrogenated Si-nanocrystal/Si dioxide composites based on PECVD-grown Si-rich Si oxide films*, IEEE J. Sel. Top. Quant. **12** (2006) 1561.
- [55] K. Dohnalova, T. Gregorkiewicz and K. Kusova, *Silicon quantum dots: surface matters*, J. Phys-Condens. Mat. **26** (2014) 173201.
- [56] Z. H. Cen, T. P. Chen, Z. Liu, Y. Liu, L. Ding, M. Yang, J. I. Wong, S. F. Yu and W. P. Goh, *Electrically tunable white-color electroluminescence from Si-implanted silicon nitride thin films*, Opt. Express **18** (2010) 20439.
- [57] C. W. Jiang and M. A. Green, *Silicon quantum dot superlattices: Modeling of energy bands, densities of states, and mobilities for silicon tandem solar cell applications*, J. Appl. Phys. **99** (2006) 114902.
- [58] W. D. A. M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalova, I. N. Yassievich, H. Zhang, W. J. Buma and T. Gregorkiewicz, *Red spectral shift and enhanced*

quantum efficiency in photon-free photoluminescence from silicon nanocrystals, Nat. Nanotechnol. **5** (2010) 878.

[59] S. Jazn, P. Loper and M. Schnabel, *Silicon nanocrystals produced by solid phase crystallisation of superlattices for photovoltaics application*, Mater. Sci. Eng. B-Adv. **178** (2013) 542.

[60] T. W. Kim, C. H. Cho, B. H. Kim and S. J. Park, *Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH₄ and NH₃*, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 123102.

[61] S. Sriraman, S. Agarwal, E. S. Aydil and D. Maroudas, *Mechanism of hydrogen-induced crystallization of amorphous silicon*, Nature **418** (2002) 62.

[62] J. Robertson and M. J. Powell, *Gap states in silicon nitride*, Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 415.

[63] I. J. Auer, R. Meisels and F. Kuchar, *Determination of the hydrogen concentration of silicon nitride layers by Fourier transform infrared spectroscopy*, Infrared Phys. Techn. **38** (1997) 223.

[64] G. Conibber, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E. C. Cho, C. W. Jiang, T. Fangsuwannark, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Tropke, B. Richards, A. Shalav and K. L. Lin, *Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells*, Thin Solid Films **511** (2006) 654.

[65] C. H. Cheng, Y. C. Lien, C. L. Wu and G. R. Lin, *Multicolor electroluminescent Si quantum dots embedded in SiO_x thin films MOSLED with 2.4% external quantum efficiency*, Opt. Express **21** (2013) 391.

[66] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown and S. C. Rand, *Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **77** (1995) 6534.

- [67] J. Frenkel, On *Pre-Breakdown Phenomena in insulators and electronic semiconductors*, Phys. Rev. **54** (1938) 647.
- [68] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Electron emission in intense electric fields*, P. Roy. Soc. A-Math Phy. **119** (1928) 173.
- [69] Z. H. Cen, T. P. Chen, L. Ding, Z. Liu, J. I. Wong, M. Yang, W. P. Goh and S. Fung, *Influence of implantation dose on electroluminescence from Si-implanted silicon nitride thin films*, App. Phys. A. **104** (2011) 239.
- [71] A. Marconi, A. Anopchenko, M. Wang, G. Pucker, P. Bellutti and L. Pavesi, *High power efficiency in Si-nc/SiO₂ multilayer light emitting devices by bipolar direct tunneling*, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 221110.
- [72] R. Huang, Z. Lin, Z. Lin, C. Song, X. Wang, Y. Guo and J. Song, *Suppression of hole overflow and enhancement of light emission efficiency in Si quantum dots based silicon nitride light emitting diodes*, IEEE J. Sel. Top. Quan. **20** (2014) 8200306.
- [73] R. J. Walters, J. Carreras, T. Feng, L. D. Bell and H. A. Atwaters, *Silicon nanocrystal field-effect light-emitting devices*, IEEE J. Sel. Top. Quant. **12** (2006) 1647.
- [74] R. J. Walters, G. I. Bourianoff and H. A. Atwater, *Field-effect electroluminescence in silicon nanocrystals*, Nat. Matter. **4** (2005) 143.
- [75] A. J. Kenyon, *Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics*, Prog. Quant. Electron. **26** (2002) 225.
- [76] M. F. J. Digonnet, *Rare-earth doper fiber lasers and aplifiers*, 2nd ed. (Marcel Dekker, New York, 2001).
- [77] J. Zhong, H. Liang, H. Lin, B. Han, Q. Su and G. Zhang, *Effect of crystal structure on the luminescence properties and energy transfer between Gd³⁺ and Ce³⁺ ions in MGd(PO₃)₄:Ce³⁺ (M = Li, Na, K, Cs)*, J. Mater. Chem. **17** (2007) 4679.

- [78] Y. Jia, R. Pang, H. Li, W. Sun, J. Fu, L. Jiang, S. Zhang, Q. Su, C. Li and R. S. Liu, *Single-phase white-light-emitting $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ phosphors based on energy transfer*, Dalton T. **44** (2015) 11399.
- [79] W. B. Im, N. N. Fellows, S. P. DenBaars, R. Seshadri and Y. Kim, *$\text{LaSr}_2\text{AlO}_5$, a versatile host compound for Ce^{3+} -based yellow phosphors: structural tuning of optical properties and use in solid-state white lighting*, Chem. Mater. **21** (2009) 2957.
- [80] G. Blasse and G. J. Dirksen, *The luminescence of broad-band emitters in $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$* , Phys. Status. Solidi. B. **110** (1982) 487.
- [81] J. Li, O. Zalloum, T. Ruschuk, C. Heng, J. Wojcik and P. Mascher, *The formation of light emitting cerium silicates in cerium-doped silicon oxides*, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 011112.
- [82] G. Blasse, W. Schipper and J. J. Hamelink, *On the quenching of the luminescence of the trivalent cerium ion*, Inorg. Chim. Acta. **189** (1991) 77.
- [83] G. Blasse and A. Brill, *Investigation of some Ce^{3+} -activated phosphors*, J. Chem. Phys. **47** (1967) 5139.
- [84] T. Aitasalo, P. Denen, J. Holsa, H. Jungen, J. C. Krua, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Nittykoski and W. Streck, *Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions*, J. Solid State Chem. **171** (2003) 114.
- [85] F. Benz and H. P. Strunk, *Rare earth luminescence: A way to overcome concentration quenching*, AIP Adv. **2** (2012) 042115.
- [86] D. Li, X. Zhang, L. Jin and D. Yang, *Structure and luminescence evolution of annealed europium-doped silicon oxides films*, Opt. Express **20** (2010) 27161.
- [86] Z. Yuan, D. Li, M. Wang, P. Chen, D. Gong, L. Wang and D. Yang, *Photoluminescence of Tb^{3+} doped SiN_x films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 083106.

- [87] T. Roschuk, P. R. J. Wilson, J. Li, K. A. Dunn, J. Wojcik, I. F. Crowe, R. M. Gwilliam, M. P. Halsall, A. P. Knights and P. Mascher, *Structure and luminescence of rare earth-doped silicon oxides studied through XANES and XEOL*, ECS Trans. **25** (2009) 213.
- [88] A. Polman, *Erbium implanted thin film photonic materials*, J. Appl. Phys. **82** (1997) 1.
- [89] A. Stoffel, A. Kovacs, W. Kronast and B. Muller, *LPCVD against PECVD for micromechanical applications*, J. Micromech. Microeng. **6** (1996) 1.
- [90] H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition, 2nd edition: Principles, technology and applications* (Norwich, NY : Knovel [Online-Anbieter], 1999).
- [91] J. Mullerova, M. Fischer, M. Netrvalova, M. Zeman and P. Šutta, *Influence of deposition temperature on amorphous structure of PECVD deposited a-Si:H thin films*, Cent. Eur. J. Phys. **9** (2011) 1301.
- [92] H. S. Yoon, C. S. Park and S. C. Park, *Structure and electrical resistivity of low pressure chemical vapor deposition silicon*, J. Vac. Sci. Technol. A. **4** (1986) 3095.
- [93] J. H. Comfort and R. Reif, *Chemical vapour deposition of epitaxial silicon from silane at low temperatures*, J. Electrochem. Soc. **136** (1989) 2386.
- [94] A. M. Ali and S. Hasegawa, *Effect of hydrogen dilution on the growth of nanocrystalline silicon films at high temperature by using plasma-enhanced chemical vapour deposition*, Thin Solid Films **437** (2003) 68.
- [95] J. M. Jasinski and S. M. Gates, *Silicon chemical vapor deposition one step at a time: fundamental studies of silicon hydride chemistry*, Acc. Chem. Res. **24** (1991) 9.
- [96] C.H. Ling, C. Y. Kwon and K. Prasad, *Relative hydrogen content in plasma-enhanced CVD silicon nitride films: substrate temperature dependence and effect of thermal annealing*, Phys. Stat. Sol. **89** (1985) K39.

- [97] B. F. Hanyaloglu and E. S. Aydil, *Low temperature plasma deposition of silicon nitride from silane and nitrogen plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998) 2794.
- [98] R. K. Janev and D. Reiter, *Collision Processes of Hydride Species in Hydrogen Plasmas: III. The Silane Family*, Contrib. Plasma Phys. **43** (2003) 401 DOI: 10.1002/ctpp.200310055.
- [99] K. C. Smyth, J. A. Schiavone and R. S. Freund, *Dissociative excitation of N₂ by electron impact: Translational spectroscopy of long-lived high- Rydberg fragment atoms*, J. Chem. Phys. **59** (1973) 5225.
- [100] S. K. Park and D. J. Economo, *Analysis of a Pulsed-Plasma Chemical Vapor Deposition Reactor with Recycle*, J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 2103.
- [101] J. B. Rem, J. Holleman and J. F. Verweij, *Incubation time measurements in thin-film deposition*, J. Electrochem. Soc. **144** (1997) 2101.
- [102] J. C. Tauc, *Optical Properties of Solids* (North-Holland, Amsterdam, 1972).
- [103] P. Griffiths and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd edition (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007).
- [104] W. A. Lanford and M. J. Rand, *The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride*, J. Appl. Phys. **49**(4) (1978) 2473.
- [105] W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, F. H. P. M. Habraken, and Y. Tamminga, *Characterization of plasma silicon nitride layers*, J. Electrochem. Soc. **130** (1983) 2419.
- [106] D. Drouin, A. Counture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez and R. Gauvin, *CASINO V2.42: a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users*, Scanning **29** (2007) 92.

<http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/download2.html>

- [107] G. E. Jellison, V. I. Merkulov, A. A. Poretzky, D. B. Geohegan, G. Eres, D. H. Lowndes and J. B. Caughman, *Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry*, Thin Solid Films **377** (2000) 68.
- [108] E. Bustarrt, M. Bensouda, M. C. Habrard and J. C. Bruyere, *Configurational statistics in $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ alloys: A quantitative bonding analysis*, Phys. Rev. B. **38** (1988) 8171.
- [109] M. H. Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo, *Infrared and Raman spectra of silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering*, Phys. Rev. B. **16** (1977) 3556.
- [110] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler and W. Czubatyj, *Nitrogen-bonded environments in glow-discharge-deposited $a\text{-Si:H}$ films*, Phys. Rev. B. **28** (1983) 3234.
- [111] T. T. T. Hien, C. Ishizaki and K. Ishizaki, *SiH_x absorbance bands in Si_3N_4 powder surfaces analyzed by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*, J. Ceram. Soc. J. **112** (2004) 1.
- [112] D. V. Tsu, G. Lucovsky and M. J. Mantini, *Local structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition*, Phys. Rev. B. **33** (1986) 7069.
- [113] D. Dell Sala, C. Coluzza, G. Fortunato and F. Evangelist, *Infrared and optical study of $a\text{-SiN}$ alloys*, J. Non-Cryst. Solids **77/78** (1985) 933.
- [114] H. J. Stein, *Infrared absorption band for substitutional nitrogen in silicon*, Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 1339.
- [115] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer and M. A. Green, *Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films*, J. Appl. Phys. **104** (2008) 104310.
- [116] D. W. Berreman, *Infrared absorption at longitudinal optic frequency in cubic crystal films*, Phys. Rev. **130** (1963) 2193.

- [117] A. Batan, A. Franquet, J. Vereecken and F. Reniers, *Characterization of the silicon nitride thin films deposited by plasma magnetron*, Surf. Interface Anal. **40** (2008)754.
- [118] G. Dupont, H. Caquineau, B. Despax, R. Berjoan and A. Dollet, *Structural properties of N-rich a-Si-N:H films with low electron-trapping rate*, J. Phys. D: Appl. Phys. **30** (1997) 1064.
- [119] J. J. Mei, H. Chen and W. Z. Shen, *Optical properties and local bonding configuration of hydrogenated amorphous silicon nitride thin films*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 073516.
- [120] G. M. Samuelson and K. M. Mar, *The correlations between physical and electrical properties of PECVD SiN with their composition ratios*, J. Electrochem. Soc. **129** (1982) 1773.
- [121] W. T. Ho, H. J. Lee, Q. X. Zhang, A. Tan, Y. W. Lim and R. Nagarajan, *Development of low temperature PECVD nitride with low stree and low etch in BOW solutions for MEMS applications*, Defense Science Research Conference and Expo (DSR) (2011) 1-5.
- [122] Q. Cheng, S. Xu and K. K. Ostrikov, *Controlled-bandgap silicon nitride nanomaterials: deterministic nitrogenation in high-density plasmas*, J. Mater. Chem. **20** (2010) 5853.
- [123] S. Kang, H. W. Lee, M. P. Hong and K. H. Kwon, *Characteristics of room temperature silicon nitride deposited by internal inductively coupled plasma chemical vapor deposition*, J. Nanosci. Nanotechnol. **14** (2014) 6189.
- [125] W. S. Tan, P. A. Houston, G. Hill, R. J. Airey and P. J. Parbook, *Influence of dual-frequency plasma-enhanced chemical-vapor deposition Si₃N₄ passivation on the electrical characteristics of AlGaIn/GaN heterostructure field-effect transistors*, J. Electron. Mater. **33** (2004) 400.
- [126] K. D. Mackenzie, R. Khanna and J. Jacob, *High throughput stress-controlled silicon nitride deposition for compound semiconductor device*

manufacturing, CS MANTECH Conference, April 23rd – 26th, 2012, Boston, Massachusetts, USA.

[127] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed., Ch. 7 (John Wiley & Sons. Inc., New York, 2005).

[128] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductors) Physics and technology* (Wiley, New York, 2002).

[129] A. Piccirillo and A. L. Gobbi, *Physical-electrical properties of silicon nitride deposited by PECVD on III-V semiconductors*, J. Electrochem. **137** (1990) 3910.

[130] J. Robertson, *Band offset of wide-band-gap oxides and implication for future electronic devices*, J. Vac. Sci. Technol. B **18** (2000) 1785.

[131] R. Schlaf, H. Marata and Z. H. Kafafi, *Work function measurements on indium tin oxide films*, J. Electron. Spectrosc. **120** (2001) 149.

[132] M. H. Brodsky, R. S. Title, K. Weiser and G. D. Pettit, *Structural, optical, and electrical properties of amorphous silicon films*, Phys. Rev. B. **1** (1970) 2632.

[134] X. Wang, R. Huang, C. Song, Y. Guo and J. Song, *Effect of barrier layers on electroluminescence from Si/SiO_xN_y multilayer structures*, Appl. Phys. Lett. **102** (2013) 081114.

[135] K.S. Cho, N. M. Park, T. Y. Kim, K. H. Kim, G. Y. Sung and H. H. Shin, *High efficiency visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride using a transparent doping layer*, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 071909.

[136] M. Anutgan, T. Anutgan, I. Atilgan and B. Katircioglu, *Transport and luminescence phenomena in electroformed silicon nitride-based light emitting diode*, Philos. Mag. **93** (2013) 3332.

- [137] L. Brus, *Luminescence of silicon materials: chains, sheets, nanocrystals, nanowires, microcrystals, and porous silicon*, J. Phys. Chem. **98** (1994) 3575.
- [138] W. Xiang, H. Rui, S. Chao, S. Jie and G. YanQing, *Interface effects on the electroluminescence spectra in amorphous-Si/silicon oxynitride multilayer structures*, Sci. China Phys. Mech. **55** (2012) 1194.
- [140] M. Wang, J. Huang, Z. Yuan, A. Anopchenko, D. Li, D. Yang and L. Pavesi, *Light emission properties and mechanism of low-temperature prepared amorphous SiN_x films. II. Defect states electroluminescence*, J. Appl. Phys. **104** (2008) 083505.
- [141] F. Giorgis, C. Vinegoni and L. Pavesi, *Optical absorption and photoluminescence properties of a-Si_{1-x}:H films deposited by plasma-enhanced CVD*, Phys. Rev. B **61** (2000) 4693.
- [142] L. A. Vlasukova, F. F. Komarov, I. N. Parkhomenko, O. V. Milchanin, M. A. Makahavikou, A. V. Mudryi, J. Zuk, P. Kopychinski and A. K. Togambayeva, *Visible photoluminescence of non-stoichiometric silicon nitride films: the effect of annealing temperature and atmosphere*, J. Appl. Spectrosc+ **82** (2015) 386.
- [143] H. L. Hao, L. K. Wu and W. Z. Shen, *Origin of visible luminescence in hydrogenated amorphous silicon nitride*, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 201922.
- [144] Z. Pei, Y. R. Chang and H. L. Hwang, *White electroluminescence from hydrogenated amorphous- SiN_x thin films*, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 2839.
- [145] C. Mo, L. Zhang, C. Xie and T. Wang, *Luminescence of nanometersized amorphous silicon nitride solids*, J. Appl. Phys. **73** (1993) 5185.
- [146] P. A. Pundur, J. G. Shavalgin and V. A. Gristenko, *On the nature of deep centres responsible for the memory effect and luminescence of a-SiN_x with $x \leq 4/3$* , Phys. Status Solidi A, **94** (1986) K107.
- [147] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Hoboken, NJ John Wiley & Sons, Inc., 1991.

- [148] S. A. Cabañas-Tay, L. Palacios-Huerta , J. A. Luna-López, M. Aceves-Mijares, S. Alcántara-Iniesta¹ , S. A. Pérez-García and A. Morales-Sánchez, *Analysis of the luminescent centers in silicon rich silicon nitride light-emitting capacitors*, *Semicond. Sci. Technol.* **30** (2015) 065009.
- [149] D. C. Wang, J. R. Chen, J. Zhu, C. T. Lu and M. Lu, *On the spectral difference between electroluminescence and photoluminescence of Si nanocrystals: a mechanism study of electroluminescence*, *J. Nanopart. Res.* **15** (2013) 2063.
- [150] K. Židek, F. Trojanek, P. Maly, L. Ondic, I. Pelant, K. Dohnalova, L. Šiller, R. Little and B. R. Horrocks, *Femtosecond luminescence spectroscopy of core states in silicon nanocrystals*, *Opt. Express* **18** (2010) 25241.
- [151] G. R. Lin, C. J. Lin, C. K. Lin, L. J. Chou and Y. L. Chueh, *Oxygen defect and Si nanocrystal dependent white-light and near-infrared electroluminescence of Si-implanted and plasma-enhanced chemical-vapor deposition-grown Si-rich SiO₂*, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 094306.
- [152] B. S. Sahu, F. Delachat, A. Slaoui, M. Carrada, G. Ferblantier and D. Muller, *Effect of annealing treatment on photoluminescence and charge storage mechanism in silicon-rich SiN_x:H films*, *Nanoscale. Res. Lett.* **6** (2011) 178.
- [153] L. D. Negro, R. Li, J. Warga and S. N. Basu, *Sensitized erbium emission from silicon-rich nitride/silicon superlattice structures*, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 181105.
- [154] V. A. Gritsenko, K. S. Zhuravlev, A. D. Milov, H. Wong, R. W. M. Kwok and J. B. Xu, *Silicon dots/clusters in silicon nitride: photoluminescence and electron spin resonance*, *Thin Solid Films* **353** (1999) 20.
- [155] S. K. Gayen and D. S. Hamilton, *Two-photon excitation of the lowest 4f-5d near-ultraviolet transition in Ce³⁺:CaF₂*, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 3706.

- [156] V. Pankratov, L. Grigorjeva, D. Millers, T. Chudoba, R. Fedyk and W. Lojkowski, *Time-resolved luminescence characteristics of cerium doped YAG nanocrystals*, Solid State Phenom. **128** (2007) 173.
- [157] L. L. Goddard, S. R. Bank, M. A. Wistey, H. B. Yuen, Z. Rao and J. S. Harris, Jr., Recombination, gain, band structure, efficiency, and reliability of 1.5- μm GaInNAsSb/GaAs lasers, J. Appl. Phys. **97** (2005) 083101.
- [158] C. Féry, B. Racine, D. Vaufrey, H Doyeux and S. Cinà, *Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 213502.
- [159] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem and K. Leo, *Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices*, Chem. Rev. **115** (2015) 8449.
- [160] M. Anutgan, T. Anutgan, I. Atilgan, and B. Katircioglu, *Electroforming of Amorphous Silicon Nitride Heterojunction pin Visible Light Emitter*, Trans. Electron. Devices, **58** (2011) 2537.
- [161] M. Anutgan, T. Anutgan, I. Atigan and B. Katircioglu, *Electroforming of thin film silicon based homojunction pin diode*, Appl. Phys. A. **109** (2012) 197.
- [162] S. A. Awan and R. D. Gould, *Electrical properties of nitrogen RF-sputtered silicon nitride thin films: effects of gold electrodes*, Acta Phys. Slovaca, **53** (2003) 347.
- [163] I. Stenger, A. Abramov, C. Barthou, T. Nguyen-Tran, A. Frigout and P. Roca i Cabarrocas, *Strong orange/red electroluminescence from hydrogenated polymorphous silicon carbon light-emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 241114.