

Дискретное туннелирование в электронных транспортных свойствах наногранулированного пористого кремния и подобных гетерофазных систем

© Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, К.А. Марков, В.В. Сдобняков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: demidov@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 23 декабря 2008 г.)

На основе теории дискретного туннелирования анализируются экспериментальные данные по исследованию поперечного транспорта тока в ряде наноразмерных гранулированных или подобных им сред: слоях ПК, анодных слоях оксида и слоях нитрида кремния, полученных ионной имплантацией азота в кремний. Показано, как измерение вольт-амперной характеристики диодной структуры с прослойкой диэлектрика с вкрапленными гранулами позволяет получить полезную информацию о характере и размерах гранул или квантовых точек в наноразмерной гранулированной среде. Аморфные диэлектрики могут рассматриваться как гранулированная среда с наноразмерными флуктуациями состава. Вольт-амперные характеристики реальных структур определяются как токовой нелинейностью, связанной с инжекцией носителей тока, так и полевой нелинейностью, обусловленной кулоновской блокадой туннелирования.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 08-02-97044ра, 08-02-01222а, программы Рособразования (проекты РНП 2.1.1/933, 2.1.1/2833).

PACS: 72.10.-d, 42.20.-i, 72.80.Tm, 77.55.+f

Интерес к особенностям электронного транспорта тока в системах с наноразмерными металлическими или полупроводниковыми гранулами или квантовыми точками в диэлектрической среде обусловлен перспективами развития одноэлектроники [1]. В таких системах проявляется кулоновская блокада туннелирования, имеет место так называемое дискретное туннелирование (ДТ). Вместе с тем представляется важным учитывать особенности такого транспорта при разработке интенсивно исследуемых в настоящее время электролюминесцентных структур на квантовых точках. Согласно аргументации [2], пористый кремний (ПК) представляет собой систему наноразмерных гранул кремния, вкрапленных в диэлектрический оксид кремния; возможно, что дискретное туннелирование электронов в этой системе происходит между близко расположенными гранулами. К подобным наногранулированным средам относятся стеклообразные аморфные полупроводники [2], а также, согласно [3], диэлектрики, содержащие близко расположенные атомы переходных металлов. Подтверждением дискретного туннелирования в пористых слоях кремния является наблюдение пиков избыточных шумов в диодных структурах с прослойкой ПК [4]. В [2] наблюдались вольт-амперные характеристики (ВАХ) с характерными и для кулоновской блокады туннелирования ступеньками тока. Однако для проявления таких особенностей на ВАХ необходима специфичная асимметрия в расположении или размерах гранул. Возможная причина такой асимметрии в пленочном образце с множеством гранул предложена в [5] при объяснении ступенек тока в гранулированных пленках $\text{Co}-\text{Al}-\text{O}$. Более вероятным в системе множества представляется вариант отсутствия или ничтожного вклада такой асимметрии в вид ВАХ.

В работе [6] показано, что в области не слишком сильных электрических полей зависимость тока I от падения напряжения V гранулированной среды, обусловленная ДТ, описывается тем же соотношением, что и для цепочки N одинаковых гранул,

$$I_{\text{ch}} = (e/RC) \exp(-U_b/kT) \text{sh}(eV/NkT), \quad (1)$$

где R — туннельное сопротивление между гранулами, C — емкость гранулы, $U_b \approx e^2/C$ — энергия кулоновской блокады. При малых напряжениях, когда $V/N \ll kT/e$, ВАХ, как и в случае [7] с одной гранулой между двумя металлическими берегами, является линейной

$$I_{\text{ch}} = e(1/RC + V/NkT) \exp(-U_b/kT), \quad (2)$$

при средних напряжениях ($U_{b1} \gg V/N \gg kT/e$) ток экспоненциально растет с ростом напряжения

$$I_{\text{ch}} = (e/RC) \exp(-U_b/kT) \exp(eV/NkT). \quad (3)$$

Характерным признаком такого транспорта тока являются большие возможные значения $N \gg 1$. Экспоненциальное представление согласно (3) нелинейного участка в полулогарифмическом масштабе дает величину

$$N = \frac{e \lg e}{kT} \left(\frac{d \lg I}{dV} \right)^{-1} \approx 17.215 \left(\frac{293 \text{ K}}{T} \right) \left(\frac{d \lg I}{dV} \right)^{-1} B^{-1}, \quad (4)$$

где e под знаком десятичного логарифма означает натуральное число 2.71828...

В настоящей работе на основе теории [6] анализируются на предмет ДТ экспериментальные данные исследования поперечного транспорта тока в ряде наноразмерных гранулированных или подобных им сред: слоях ПК, слоях оксида и нитрида кремния с избытком кремния, полученных ионной имплантацией азота в кремний. Известное проявление квантового размерного эффекта в физико-химических процессах формирования наноразмерной структуры ПК [8] позволяет по-новому представить процесс анодного окисления кремния также с образованием гетерофазной системы с наноразмерными гранулами Si в оксиде кремния. Поэтому объектом исследования были также слои оксида кремния, полученные анодным окислением монокристаллов кремния.

ВАХ измерялись в широком диапазоне токов в пределах 10–12 порядков величины на установке с чувствительностью $2 \cdot 10^{-16}$ А с использованием прибора ВК2-16 или прецизионного мультиметра 2002 фирмы Китли и на анализаторе полупроводниковых приборов Agilent Technologies B1500A. ВАХ регистрировались до предварительно экспериментально определенных величин токов, при которых происходил необратимый пробой диодных структур. Слои ПК, нитрида или оксида кремния формировались на сильно легированных мелкими примесями до уровня $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ монокристаллах кремния *n*-типа КЭС-0.01 и *p*-типа КДБ-0.001. Высокий уровень легирования кремниевой подложки практически устранял вклад ее области пространственного заряда в ВАХ диодных структур. Для формирования ПК использовалось стандартное анодное травление в растворе HF: C₂H₅OH. Оксид кремния получался анодным окислением кремния в растворе HNO₃: H₂O. ПК подвергался окислительному отжигу на воздухе при 700–900°C в течение 10 min. Слои нитрида кремния синтезировались имплантацией ионов азота с энергией 40 keV и дозой 10^{18} см^{-2} в подогретые до 500°C монокристаллические пластины кремния. Поперечный транспорт тока изучался по виду ВАХ диодных структур с прослойкой исследуемой гранулированной среды и с обкладками — монокристаллическая кремниевая подложка с одной стороны и металлический индиевый контакт площадью около 0.25 mm² с другой. Вследствие разной природы материала контактов во всех случаях ВАХ были несимметричными при смене направления тока. Далее приведены результаты рассмотрения ВАХ в „прямом“ направлении тока, когда инжекция носителей тока из контактов в гранулированный слой была наиболее благоприятной, а вклад контактного сопротивления в общее сопротивление структуры был минимальным.

При анализе экспериментальных ВАХ кроме аналитической зависимости (1) также использованы результаты приведенного на рис. 1, *a–c* численного моделирования ДТ в цепочке по схеме чередующихся крупных и мелких гранул. Приведенные численные кривые для цепочки, содержащей от одной до пяти мелких гранул, иллюстрируют качественный вид ВАХ в различных масштабах.

На рис. 1, *d–f* показаны экспериментальные ВАХ двух диодных структур площадью 0.25 mm² с прослойкой ПК

на КЭС-0.01 с толщиной 1.5 и 3 μm при комнатной температуре. Компьютерное моделирование позволяет видеть, что участки ВАХ после выхода из режима кулоновской блокады V_{por} линейно смещаются вдоль оси напряжений с ростом числа гранул в цепочке. Такое же явление имеет место и для ПК на ВАХ в линейном масштабе на рис. 1, *d*. Тот факт, что начало резкого роста тока линейно зависит от толщины слоя ПК, означает, что сильная нелинейность ВАХ определяется объемом ПК, а не барьерами на границах этого слоя. Широкий диапазон токов позволил для ПК наблюдать начальный, близкий к линейному участок в соответствии и с (1). Это видно из рис. 1, *f*, где ВАХ представлена в двойном логарифмическом масштабе. Линейный участок дает величину удельного сопротивления ПК $\rho \approx 5 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. В этом же масштабе видно, что при большем напряжении ВАХ можно представить степенным законом $I \sim V^n$ с очень большой величиной $n \approx 8$. В соответствии с теорией инжекционных токов в диэлектриках [9] это возможно при монополярной инжекции в диэлектрике с энергетическими уровнями ловушек, распределенных по экспоненциальному закону в запрещенной зоне диэлектрика. Однако в экспериментальной зависимости на рис. 1, *f* напряжение начала нелинейного участка линейно зависит от L — толщины слоя ПК, а не квадратично ($\sim L^2$), как должно быть в соответствии с инжекционной теорией.

Расчет числа гранул по наклону экспоненциального участка ВАХ в полулогарифмическом масштабе вдоль линий тока согласно (4) дает значения $N = 6.5 \approx 7$ для $L = 1500 \text{ nm}$ и $N = 13.2 \approx 13$ для $L = 3000 \text{ nm}$. Как и должно быть, число гранул вдоль линий тока удваивается с удвоением L , т.е. пропорционально толщине слоя ПК. С учетом значений $V_{\text{por}} \approx 2 \text{ V}$ или $\approx 4 \text{ V}$ для этих двух толщин слоя ПК на рис. 1 получаем, полагая $V_{\text{por}} = NU_b/e = Ne/C$, величину емкости гранул $\approx 4 \cdot 10^{-19} \text{ F}$ и их диаметр $\approx 2 \text{ nm}$, который много меньше L/N . Это означает, что большая часть кремниевых гранул в ПК имеет много большие размеры, и ВАХ определяется малым числом мелких гранул на пути линий тока.

При дополнительном окислительном отжиге можно было бы ожидать перераспределения в размерах гранул кремния в оксиде кремния, исчезновения мелких гранул и уменьшения размеров крупных гранул. На рис. 2 показаны ВАХ диодных структур с прослойкой ПК, подвергнутого дополнительному окислительному отжигу на воздухе при 900°C в течение 10 min. Как и ожидалось, сопротивление слоя ПК существенно возросло. Напряжение выхода из режима кулоновской блокады туннелирования возросло больше чем на порядок. Наклон близкого к линейному закону участка ВАХ в полулогарифмическом масштабе на рис. 2, *b* в соответствии с (4) дал число гранул в цепочке вдоль линий тока $N = 300$, что в 25 раз превышает эту величину для структуры на рис. 1. Это означает, что в результате окислительного отжига крупные фрагменты кремния в

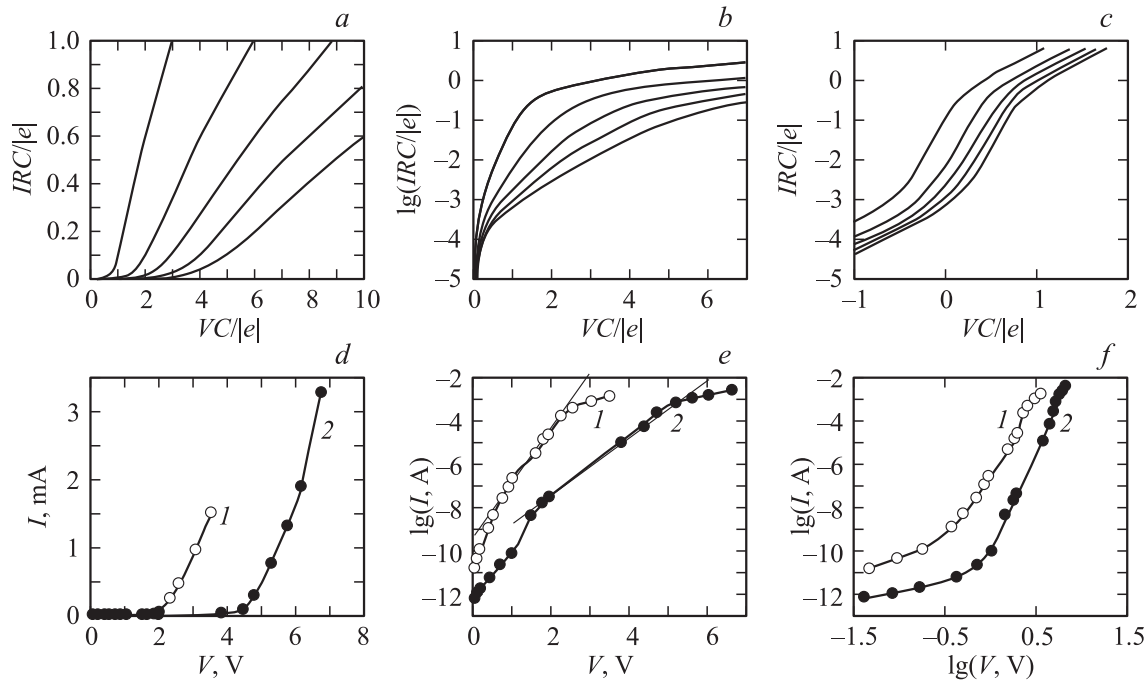


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики. *a-c* — результат компьютерного моделирования дискретного туннелирования в цепочке, содержащей от одной до пяти гранул с емкостью $C = 4 \cdot 10^{-19}$ Ф, туннельным сопротивлением $R = 10^{10}$ Ω при $T = 298$ К, каждая следующая кривая слева направо соответствует увеличению числа гранул на единицу, по горизонтали и вертикали отложены напряжение V и ток I в безразмерном виде $VC/|e|$ и $IRC/|e|$ (e — заряд электрона); *d-f* — экспериментальные вольт-амперные характеристики двух диодных структур площадью 0.25 nm^2 с прослойкой ПК на КЭС-0.01 толщиной $L = 1500$ (1) и 3000 нм (2) при комнатной температуре. ПК был подвергнут окислительному отжигу при 700°C на воздухе в течение 10 min. Тонкими линиями на части *e* показаны линейные аппроксимации экспоненциальных участков согласно формулам (3), (4) с величинами $N = 6.5 \approx 7$ для $L = 1500$ нм и $N = 13.2 \approx 13$ для $L = 3000$ нм.

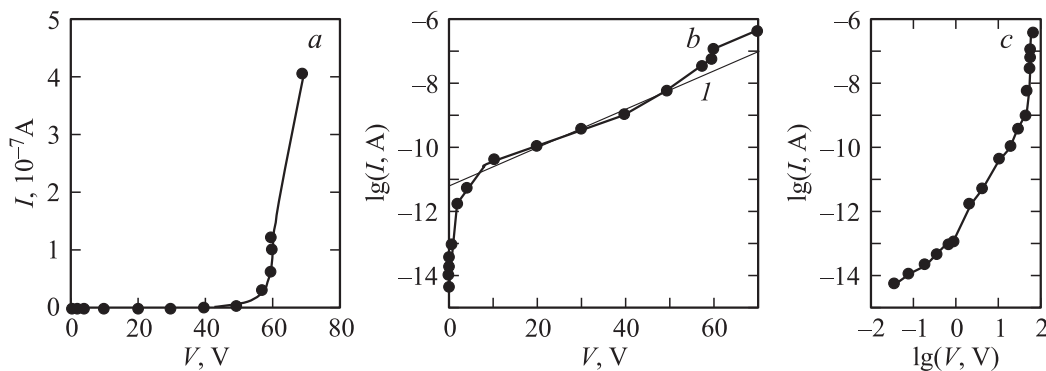


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика диодной структуры площадью 0.25 nm^2 с прослойкой ПК на КЭС-0.01 толщиной 3000 нм при комнатной температуре в различных масштабах (*a-c*). ПК был подвергнут окислительному отжигу на воздухе при 700°C в течение 10 min, а затем при 900°C в течение 10 min. На части *b* кривой 1 показана линейная аппроксимация экспоненциального участка согласно формулам (3), (4) с величиной $N = 287 \approx 300$.

ПК распались на мелкие наночастицы. Если учесть толщину слоя ПК $L = 3000$ нм, то получается, что средний период расположения наночастиц равен 10 нм. Считая, что расстояние между гранулами равно их диаметру, получаем, что средний диаметр гранул составляет 5 нм. Полагая относительную диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 4$, как у оксида кремния, получаем емкость гранул $C \approx 1.2 \cdot 10^{-18}$ Ф. Это дает значение

$e/C \approx 0.15$ В и оценку напряжения выхода из режима кулоновской блокады туннелирования $Ne/C \approx 60$ В, что согласуется с напряжением в 60 В резкого возрастания тока на ВАХ в линейном масштабе на рис. 2, *a*.

Аналогичные закономерности в транспорте тока наблюдались в диодных структурах с прослойкой ПК на p^+ -кремнии КДБ-0.001 с толщиной 0.5 и 1 μm при комнатной температуре. ПК был подвергнут окислитель-

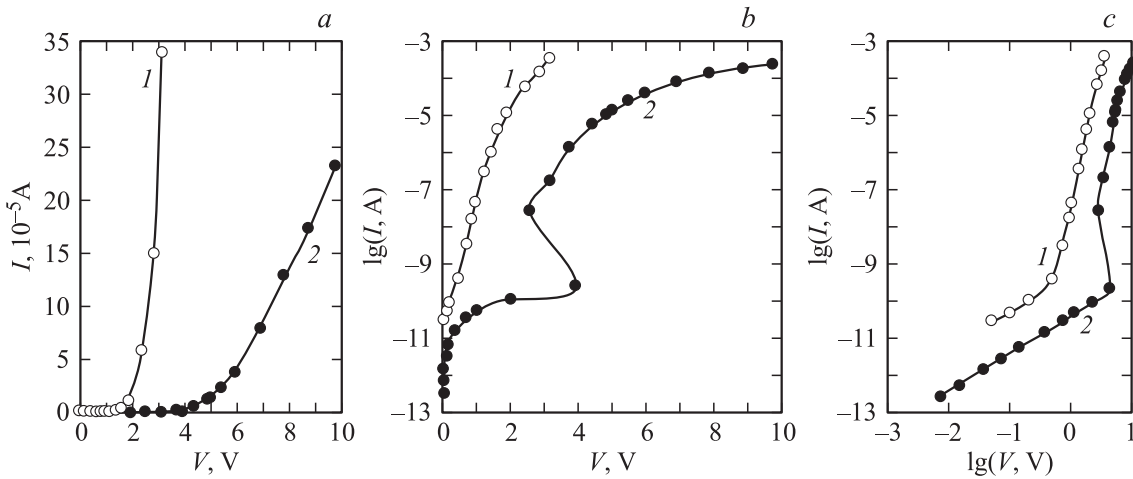


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики двух диодных структур площадью 0.25 mm^2 с прослойкой ПК на КДБ-0.001 толщиной 500 (1) и 1000 нм (2) при комнатной температуре в различных масштабах (а–с). ПК был подвергнут окислительному отжигу при 700°C на воздухе в течение 10 min.

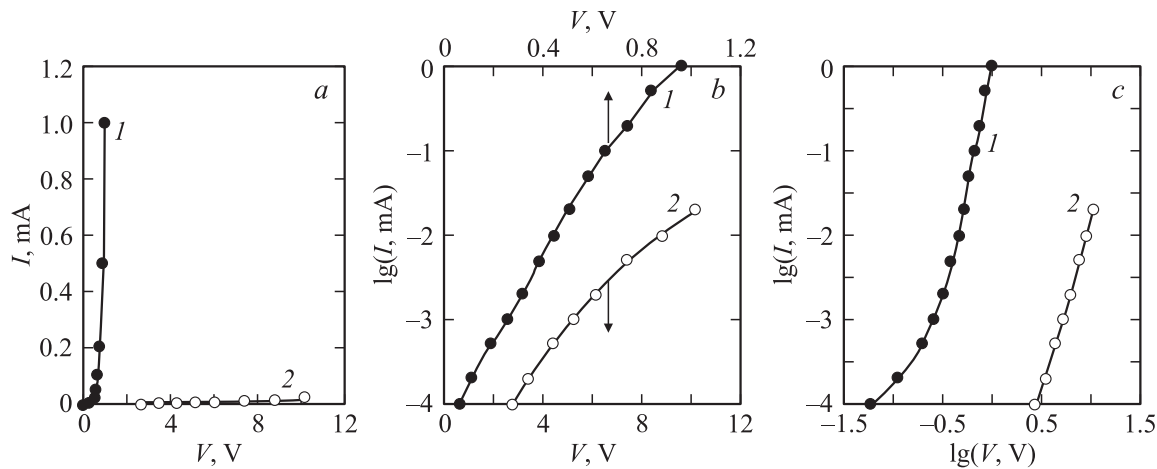


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика диодной структуры с прослойкой ПК на КДБ-0.001 с ориентацией (110) при 293 (1) и 77 К (2) в различных масштабах (а–с).

ному отжигу при 700°C на воздухе в течение 10 min. ВАХ таких структур приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3, с, в двойном логарифмическом масштабе в диапазоне токов 10^{-7} – 10^{-4} А ВАХ соответствует очень крутому степенному росту тока с напряжением ($I \sim V^8$), который трудно объяснить обычной теорией инжекционных токов. В линейном масштабе резкое возрастание тока для слоя ПК толщиной $0.5 \mu\text{m}$ имеет место при 2 В, а для слоя толщиной $1 \mu\text{m}$ — при 4 В (рис. 3, а). Таким образом, как и в случае ПК на n^+ -кремнии КЭС-0.01, здесь имеет место линейная связь между пороговым напряжением и толщиной пленки. Это означает, что и в случае ПК на p^+ -кремнии ВАХ определяется процессами внутри слоя ПК, а не на границе между ПК и кремниевой подложкой или между ПК и металлическим контактом. Однако в отличие от ПК на n^+ -кремнии нелинейный участок ВАХ не описывается простой экспонентой, и с ростом толщины

слоя ПК даже появляется участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением (рис. 3, б), характерный для токов двойной инжекции [9]. По-видимому, здесь проявляются два механизма нелинейности ВАХ — полевой, связанный с кулоновской блокадой туннелирования, и токовый, обусловленный двойной инжекцией. На возможность совместного проявления токовой и полевой нелинейностей было указано авторами книги [9], но там они рассматривали полевую нелинейность вида $I \sim V^{-1/2}$, обусловленную эффектом Пула–Френкеля.

Выше была оценена величина емкости гранул $\sim 10^{-18}$ F исходя из порогового напряжения начала резкого возрастания тока на ВАХ в линейном масштабе. Согласно формуле (3), емкость гранул можно определить из измерений ВАХ при различных температурах. На рис. 4 представлены ВАХ диодной структуры с прослойкой ПК толщиной 1000 нм на КДБ-0.001 с ориентацией (110) при 293 и 77 К. ПК не отжигался, был

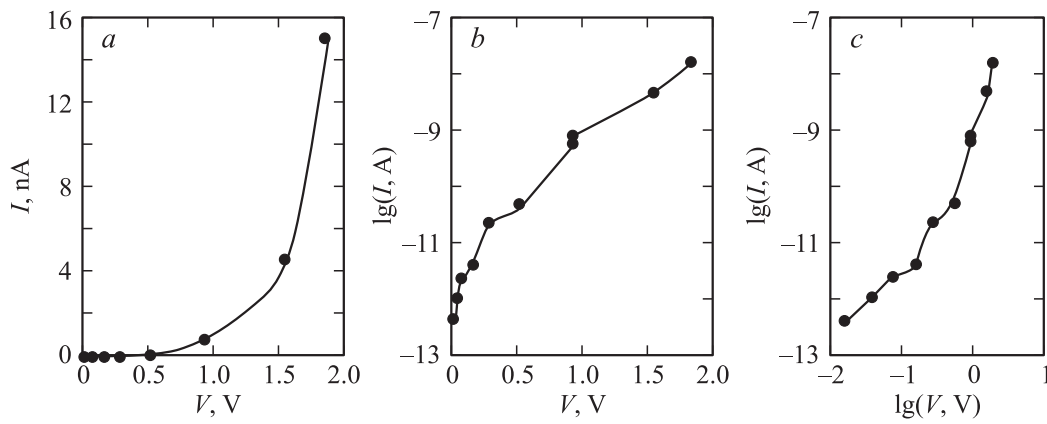


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика диодной структуры площадью 0.25 mm^2 с прослойкой анодного оксида кремния на КЭС-0.01 толщиной 20 nm при комнатной температуре в различных масштабах. $N \approx 6$.

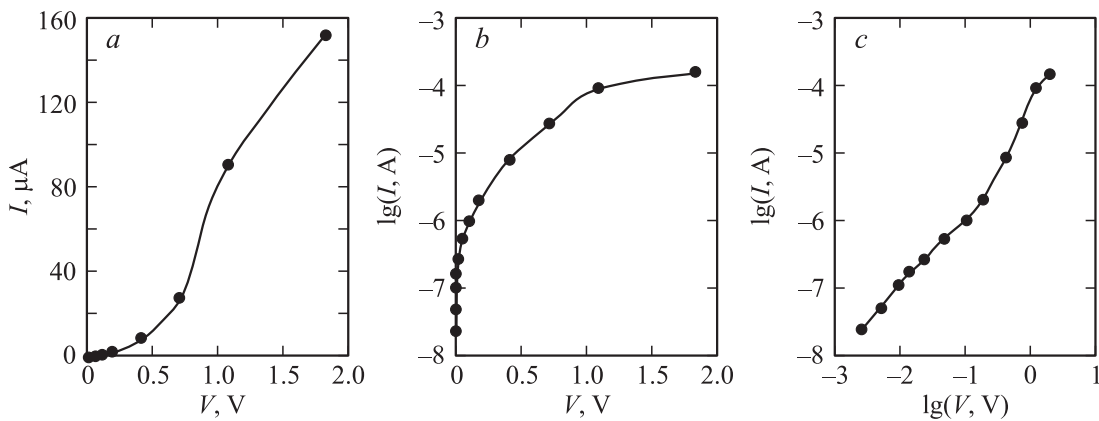


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика диодной структуры площадью 0.25 mm^2 с прослойкой анодного оксида кремния на КДБ-0.001 толщиной 20 nm при комнатной температуре в различных масштабах. $N \approx 7$.

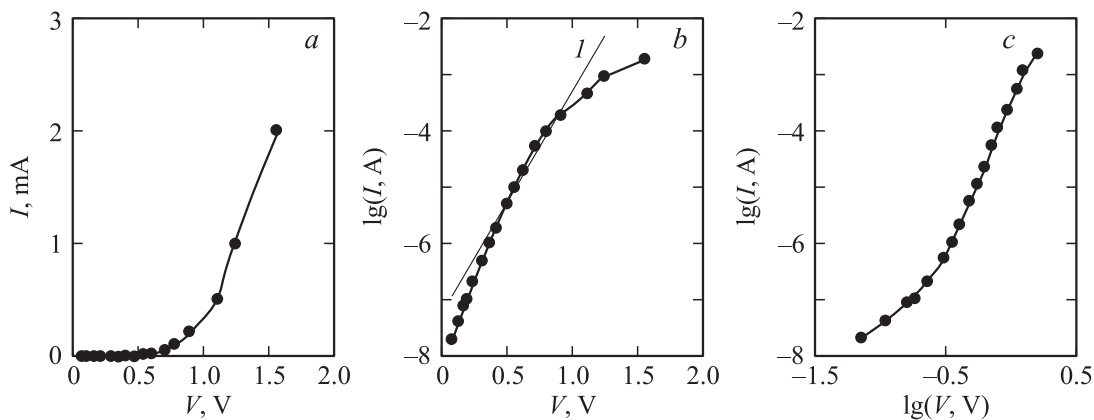


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика диодной структуры площадью 1 mm^2 с прослойкой нитрида кремния при комнатной температуре в различных масштабах (a-c). Кривая l на части b, согласно формуле (4), соответствует $N = 4.25$.

окислен в результате длительного, в течение нескольких месяцев, хранения на воздухе при комнатной температуре. Согласно ВАХ, в двойном логарифмическом масштабе при напряжении 1 В ток при комнатной температуре ($T = 293$ К) в 10^5 раз превышает ток на 77 К (рис. 4, *c*). В соответствии с этим и (3) средняя емкость гранулы равна

$$C = \frac{1}{\ln(I_{T_2}/I_{T_1})} \frac{e^2}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 1.5 \cdot 10^{-18} \text{ Ф}, \quad (5)$$

где $T_1 = 77$ К, $T_2 = 293$ К, отношение токов при этих температурах $I_{T_1}/I_{T_2} = 10^5$. Отсюда видно, что температурная зависимость тока дает тот же порядок величины средней емкости гранул $\sim 10^{-18}$ Ф, которые определяют ВАХ ПК при поперечном транспорте тока.

Как и в случае ПК, аналогичные закономерности в транспорте тока наблюдались в диодных структурах с прослойкой анодного оксида кремния на рис. 5 на подложках КЭС-0.01 и на рис. 6 на подложках КДБ-0.001. Толщина слоя оксида 9 нм оценена по скорости электрохимического оксидирования кремния в 10 vol.% водном растворе азотной кислоты. Оценка числа гранул вдоль линий тока дает величину $N \approx (6-7)$. С учетом $L = 20$ нм в предположении, что расстояние между гранулами равно их диаметру, это означает: диаметр гранул в анодном оксиде кремния составляет величину порядка 1 нм.

Те же закономерности в поперечном транспорте тока имеют место и в слоях нитрида кремния, синтезированного ионной имплантацией азота в кремний. Этого следует ожидать, поскольку в областях с недостатком азота для образования стехиометрического нитрида кремния Si_3N_4 при последующих термических отжигах вероятно образование нанокристаллов кремния, вкрапленных в диэлектрическую матрицу нитрида кремния. Структуры металл-азотированный кремний-кремний-металл формировались на пластинах монокристаллического низкоомного электронного кремния КЭМ-0.005 толщиной 300 мкм. После ионного облучения молекулярным азотом с энергией 80 keV и дозой $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при температуре мишени 400°C изучались структуры без последующего отжига либо после отжига в течение 30 min при температурах до 1000°C. На азотированный слой и кремниевую подложку наносились индиевые контакты с площадью около 1 мм². ВАХ регистрировались при комнатной температуре при плотностях токов от 10^{-6} до 10^{-1} А/см².

Наблюдались существенно нелинейные ВАХ (рис. 7) с более быстрым, чем квадратичный закон, ростом тока при увеличении напряжения, как и в случае диодных структур с прослойкой пористого кремния. Отличие состояло в том, что характеристики были более стабильными. В ряде случаев необратимые изменения не происходили до сравнительно большой напряженности поля (около 50 кВ/см). При обеих полярностях напряжения нелинейности ВАХ были похожи с более высокой проводимостью при отрицательном потенциале на подложке.

Таким образом, преимущественно имела место инжекция электронов в азотированный слой. До 20 кВ/см ВАХ близка или к степенному закону $I \sim V^n$ с $n \approx 4$, или к экспоненциальному $I \sim \exp(V/NkT)$ с $N \approx 4-6$. Первый вариант свидетельствует о том, что ток растет с напряжением существенно быстрее, чем следует из теории инжекционных токов. Второй вариант показывает неприменимость теории барьерного ограничения тока с максимальным $n = 2$ при ловушечной рекомбинации носителей тока. Поэтому мы полагаем, что в ВАХ проявляется дискретное туннелирование электронов сквозь наноразмерные включения кремния в широкозонном нитриде кремния. Сравнительно небольшие значения N показывают, что ВАХ определяется тонким слоем с 4-6 гранулами вдоль линий тока, вероятно, в максимуме профиля распределения (близкого к функции распределения по глубине Гаусса) имплантированных атомов азота в кремний.

Таким образом, показано, что в ряде наноразмерных гранулированных или подобных им средах — слоях ПК, слоях оксида кремния, полученных анодным окислением кремния, и слоях нитрида кремния, полученных ионной имплантацией азота в кремний, экспериментальные данные исследования поперечного транспорта тока могут быть интерпретированы на основе теории дискретного туннелирования электронов. Продемонстрировано, как измерение вольт-амперной характеристики диодной структуры с прослойкой диэлектрика с вкрапленными гранулами позволяет получить полезную информацию о характере и размерах гранул или квантовых точек в наноразмерной гетерофазной системе. Аморфные диэлектрики могут рассматриваться как гранулированная среда с наноразмерными флуктуациями состава. Вольт-амперные характеристики реальных структур определяются как токовой нелинейностью, связанной с инжекцией носителей тока, так и с полевой нелинейностью, обусловленной кулоновской блокадой туннелирования.

Список литературы

- [1] К.К. Лихарев. Микроэлектроника **16**, 195 (1987).
- [2] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, В.Г. Шенгуров. Письма в ЖЭТФ **67**, 794 (1998).
- [3] Е.С. Демидов. Письма в ЖЭТФ **71**, 513 (2000).
- [4] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, В.Н. Шабанов. Письма в ЖЭТФ **75**, 11, 673 (2002).
- [5] H. Imamura, J. Chiba, S. Mitani, K. Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa, H. Fujimori. Phys. Rev. B **61**, 1, 46 (2000).
- [6] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова. Материалы симп. „Нанофизика и нанозлектроника“. ИФМ РАН, Н. Новгород (2005). Т. 1. С. 194; Вестн. ННГУ. Сер. физика твердого тела (Н. Новгород) **4**, 39 (2005).
- [7] И.О. Кулик, Р.И. Шехтер. ЖЭТФ **68**, 623 (1975).
- [8] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep. **38**, 1/3, 1 (2000).
- [9] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в диэлектриках. Мир, М. (1973). 416 с.