

Сопоставление электрических свойств и фотолюминесценции в зависимости от состава слоев SiO_x , содержащих нанокристаллы кремния

© И.В. Антонова[¶], М.Б. Гуляев, З.Ш. Яновицкая, В.А. Володин, Д.В. Марин,
М.Д. Ефремов, Y. Goldstein*, J. Jędrzejewski*

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

* Racah Institute of Physics, Hebrew University, Satra, Givant Ram,
91904 Jerusalem, Israel

(Получена 13 февраля 2006 г. Принята к печати 27 февраля 2006 г.)

Проведено сравнение фотолюминесценции и электрических свойств слоя окисла кремния, содержащего нанокристаллы кремния. Окисел, содержащий нанокристаллы кремния, был создан сораспылением диоксида кремния и кремния с последующим отжигом для формирования нанокристаллов. Концентрация избыточного кремния в слое варьировалась вдоль образца в пределах от 6 до 74% по объему. Обнаружено, что величина заряда, определенная по напряжению плоских зон, имеет резко выраженный максимум при содержании избыточного кремния $\sim 26\%$, при этом максимальный заряд коррелирует с максимальной интенсивностью фотолюминесценции. Дальнейшее повышение содержания избыточного кремния в окисле приводит к уменьшению заряда в окисле, уменьшению интенсивности фотолюминесценции и возникновению перколяционной проводимости.

PACS: 81.15.Cd, 78.67.Bf, 61.46.Bc, 73.63.Bd

1. Введение

Создание диэлектрических слоев, содержащих ансамбль полупроводниковых нанокристаллов (Si, Ge и др.), является одним из перспективных направлений разработки оптоэлектронных приборов на основе кремния [1,2]. В настоящее время уже появились первые светодиоды, созданные на основе кремния [1]. Такие слои интересны также возможностью создания приборов, работающих на основе квантово-размерных эффектов при относительно высокой температуре [3]. Кроме того, использование фотонов для передачи информации в схемах вместо электронов предлагается как одно из перспективных решений проблем наноразмерной электроники [4].

Наиболее известными и активно развиваемыми методами получения нанокристаллов в слое SiO_2 являются методы ионной имплантации кремния или германия [5], плазменного осаждения [6] или сораспыления диоксида кремния и кремния [7]. Проведение высокотемпературной термообработки слоев, созданных всеми этими методами, приводит к формированию нанокристаллов кремния (nc-Si) в матрице SiO_2 и появлению фотолюминесценции.

В данной работе представлены результаты исследования электронного транспорта и заряда в слое SiO_2 с нанокристаллами в сравнении с фотолюминесценцией данных слоев и в зависимости от исходной (до отжига) концентрации избыточного кремния в окисле. Получено, что максимальная фотолюминесценция слоя SiO_2 -nc-Si наблюдается при том же составе, что и максимум заряда в слое, определенный из

вольт-фарядных характеристик. Максимальная фотолюминесценция и максимум заряда в слое предшествуют при увеличении концентрации кремния возникновению перколяционной проводимости через слой диэлектрика.

2. Детали эксперимента

В качестве исходной подложки была использована пластина кремния ориентации (100) n -типа проводимости с исходной концентрацией электронов $2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Длина образца составляла 14 см. На поверхности совместным распылением в аргоновой плазме двух источников SiO_2 и Si, находящихся на расстоянии 100 мм друг от друга, создавался слой окисла SiO_2 в котором содержание избыточного кремния менялось вдоль образца. Схема сораспыления приведена на рис. 1. Подложка при напылении специально не нагревалась. После осаждения слоя образцы отжигались при темпе-

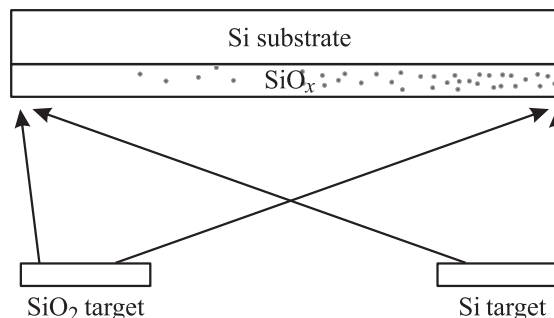


Рис. 1. Схема напыления на кремниевую подложку слоя окисла с переменным содержанием избыточного кремния.

[¶] E-mail: antonova@isp.nsc.ru

ратуре 1150°C в течение 40 мин в атмосфере азота. Был выбран в соответствии с [7] режим отжига, при котором в окисле наблюдалось формирование нанокристаллов кремния.

Для оценки содержания избыточного кремния в полученном слое SiO_x (SiO_2 -nc-Si) было проведено раздельное напыление SiO_2 и Si на кварцевые подложки и сораспыление при тех же напряжениях на источниках. Затем с помощью эллипсометрии были измерены толщины этих слоев вдоль образца и рассчитано объемное содержание избыточного кремния [Si]. В результате оказалось, что содержание избыточного кремния по отношению к SiO_2 варьировалось примерно от 6 до 74%. Нужно отметить, что суммарная толщина порознь осажденных слоев кремния и окисла была меньше толщины слоя SiO_x при одновременном распылении источников. Это связано с взаимным влиянием источников и увеличивает погрешность определения x до $\pm 5\%$.

Для возбуждения фотолюминесценции использовалось излучение импульсного азотного лазера с длиной волны $\lambda = 337$ нм, частотой 100 Гц и средней мощностью 3 мВт. Для измерения фотолюминесценции использовался двойной спектрометр СДЛ-1. Спектральное разрешение в условиях эксперимента составляло 10 \AA , шаг сканирования был 20 \AA . Время накопления сигнала составляло 4 с. Все спектры были нормированы на спектральную чувствительность прибора.

Для тестирования структур использовались вольт-амперные (I - V) характеристики, высокочастотные вольт-фарадные (C - V) характеристики и их температурные зависимости. C - V -характеристики измерялись с использованием ртутного зонда площадью $3.2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$. Для измерений вольт-амперных характеристик на поверхность SiO_x напылялись Al-контакты площадью $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$. Знак напряжения, указанный на рисунках, соответствует напряжению на Al-контактах.

Структура образцов анализировалась по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры регистрировались при комнатной температуре на автоматизированной установке на базе спектрометра ДФС-52 (ЛОМО, Санкт-Петербург) при возбуждении КРС Ar^+ -лазером ($\lambda = 514.5$ нм). Использовалась геометрия квазиобратного рассеяния, вектор поляризации падающего излучения был направлен вдоль кристаллографического направления кремниевой подложки (001), рассеянный свет регистрировался в том же направлении. Выбор такой геометрии обусловлен тем, что она является запрещенной для рассеяния на LO (продольных оптических) фонах от подложки кремния.

3. Результаты

На рис. 2 представлены C - V -характеристики, полученные при комнатной температуре для разных точек вдоль образца. Расстояние d отсчитывалось от края образца с низким содержанием кремния. C - V -характеристика для $d = 2$ мм является типичной для обычных

структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП). По мере смещения в сторону большего содержания кремния в окисном слое на C - V -характеристиках (рис. 2, *b*) появляются сначала такие особенности, как небольшие ступеньки или пики. Затем при $d > 100$ мм (рис. 2, *c*) наблюдается уже одна ступенька, причем интервал напряжений, в котором емкость остается постоянной, увеличивается при увеличении d .

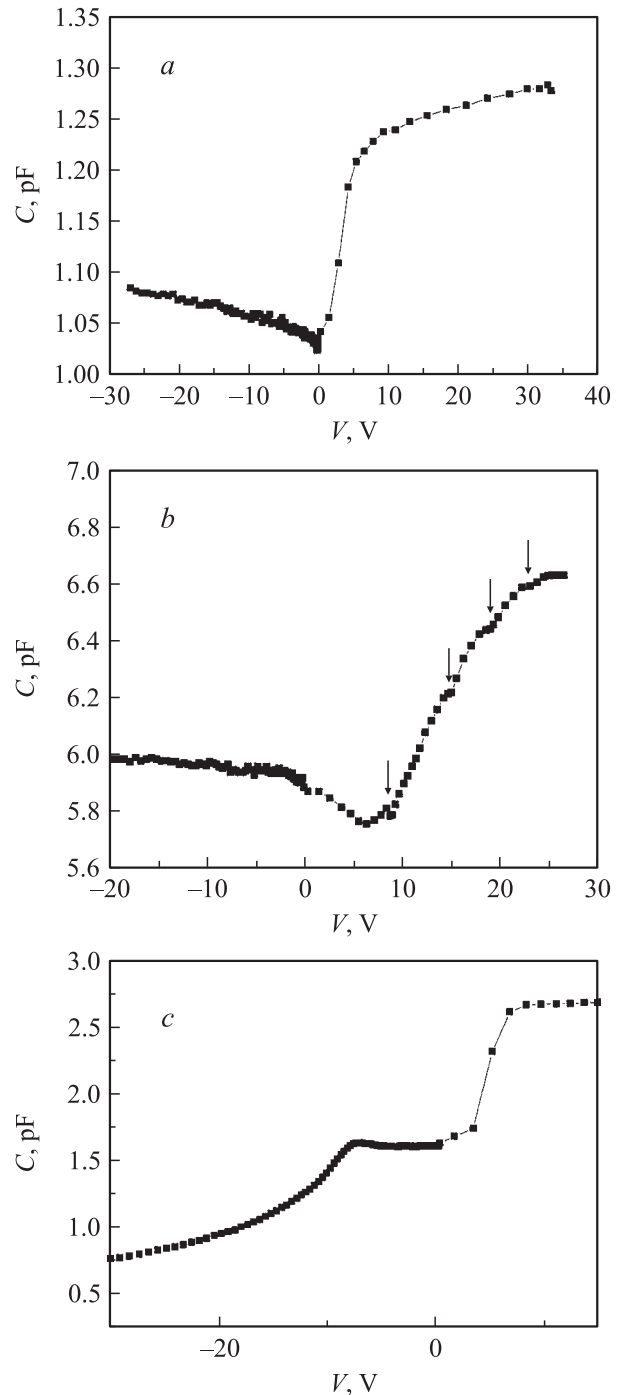


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики для разных точек вдоль образца. Расстояние от края образца с низким содержанием кремния d , мм: *a* — 2, *b* — 40, *c* — 107.

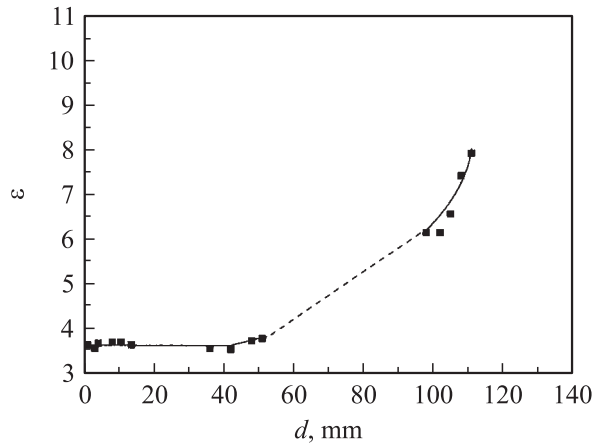


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ в слое SiO_x от расстояния d от края образца с низким содержанием кремния.

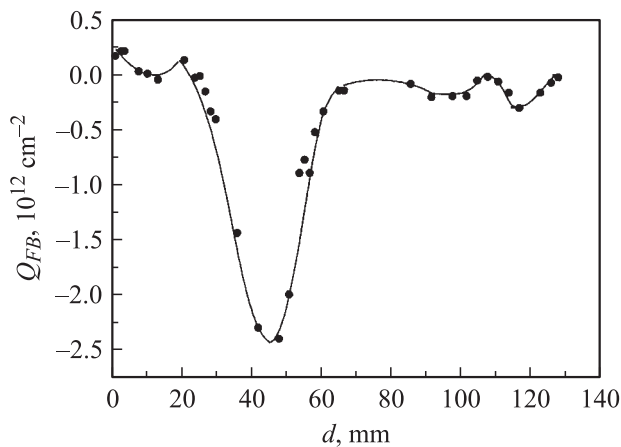


Рис. 4. Заряд, определенный по напряжению плоских зон из вольт-фарадных характеристик, в зависимости от расстояния d от края образца с низким содержанием кремния.

Максимальное значение емкости, как известно, определяется емкостью диэлектрика. Согласно данным эллипсометрии, толщина слоя окисла составляла 750 нм и слабо менялась вдоль образца. С использованием этого значения толщины слоя окисла была оценена диэлектрическая проницаемость ϵ слоя SiO_2 , содержащего нанокристаллы кремния (nc-Si) (рис. 3). Видно, что при низком содержании кремния в слое SiO_x значение ϵ немного ниже диэлектрической проницаемости термически выращенного окисла кремния ($\epsilon_{\text{ок}} = 3.85$), а начиная с $d \approx 40$ мм начинает расти (рис. 3).

Применив стандартные подходы для анализа свойств диэлектрика, из $C-V$ -характеристик мы определили напряжение плоских зон, с использованием которого был определен заряд в диэлектрическом слое Q_{FB} . Зависимость Q_{FB} от расстояния d , отсчитанного от края с низким содержанием кремния, представлена на рис. 4. Как следует из рисунка, типичные величины Q_{FB} составляют $-(2-3) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а при $20 < d < 60$ мм

наблюдается максимум, в котором величина заряда увеличивается более чем на порядок. Q_{FB} включает в себя фиксированный заряд в окисле Q_f и заряд на поверхностных состояниях Q_{ss} на границе слоя с подложкой. В кремнии n -типа проводимости заряд Q_{ss} обычно отрицательный. Разделить вклады этих двух составляющих можно, используя, например, напряжение, соответствующее положению уровня Ферми приблизительно в середине запрещенной зоны V_{mg} . Заряд Q_{mg} , определенный по V_{mg} , включает в себя в основном фиксированный заряд в окисле Q_f . Наличие особенностей на $C-V$ -характеристиках мешает однозначно разделить вклады этих составляющих. Однако можно утверждать, что в пик Q_{FB} дает вклад в первую очередь Q_f .

Спектры фотолюминесценции для разных точек данного образца представлены на рис. 5. В спектрах наблюдается пик с максимумом в области длин волн $\sim (800-830)$ нм. Зависимость интенсивности этого пика от расстояния d вдоль образца приведена на рис. 6. Относительно сильная фотолюминесценция наблюдается в узком интервале концентраций избыточного кремния в окисле ($10 < d < 60$ мм, $10 < [\text{Si}] < 35\%$) и положение максимума фотолюминесценции совпадает с положением максимума заряда Q_{FB} , что соответствует $[\text{Si}] \approx 26\%$ (рис. 4).

На рис. 7, а представлены вольт-амперные характеристики для разных точек вдоль образца, измеренные с использованием Al-контактов. Удельное сопротивление слоя окисла, полученное в приближении, что основная часть напряжения падает на диэлектрике, в зависимости от содержания кремния в окисле приведено на рис. 7, б. Как видно из рис. 7, при $d \approx 65$ мм ($[\text{Si}] = 34\%$) име-

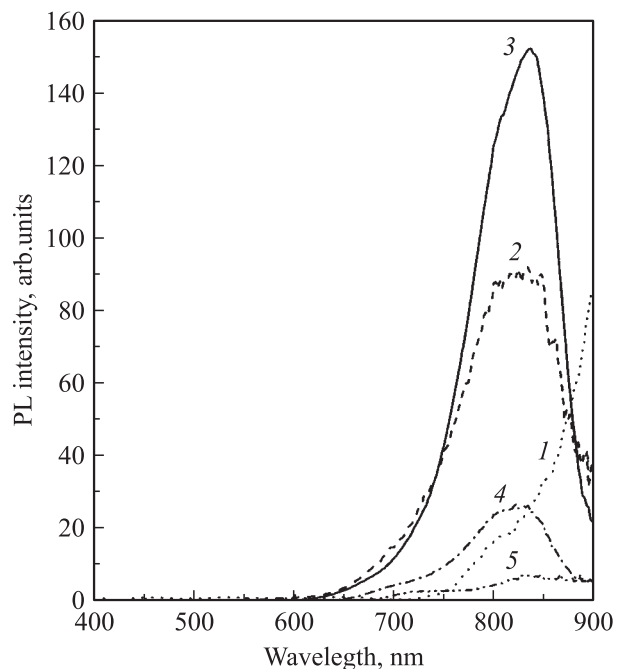


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции (PL) для разных точек вдоль образца. Расстояние от края образца с низким содержанием кремния d , мм: 1 — 10, 2 — 25, 3 — 43, 4 — 55, 5 — 75.

ет место резкое уменьшение удельного сопротивления окисла. Кроме того, на вольт-амперных характеристиках наблюдается резкое возрастание тока от величины

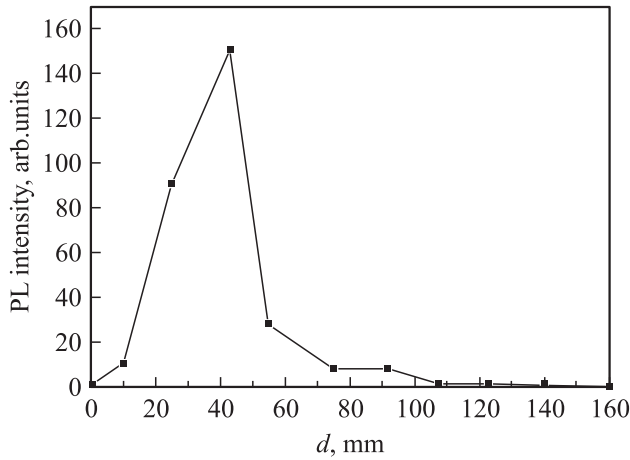


Рис. 6. Зависимость интенсивности пика фотолуминесценции (PL) слоя SiO_x в зависимости от расстояния *d* от края образца с низким содержанием кремния.

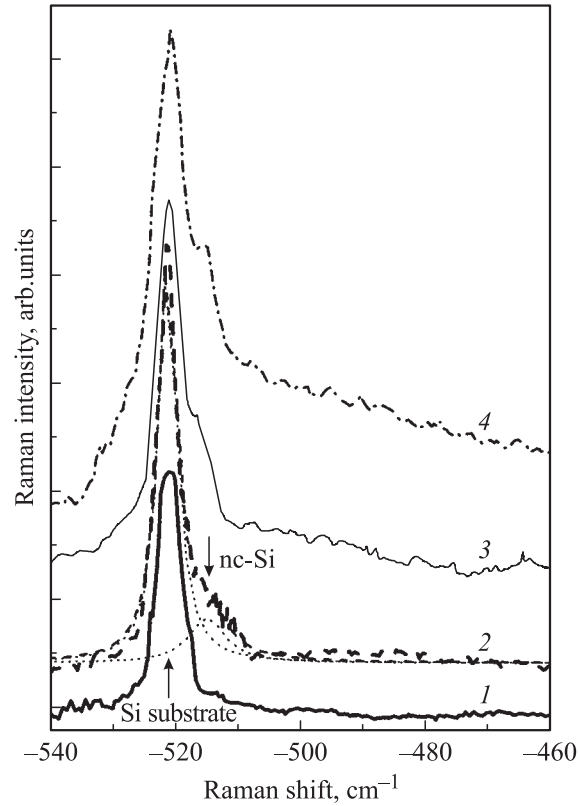


Рис. 8. Спектры КРС для SiO_x с различным содержанием избыточного кремния. Расстояние от края образца с низким содержанием кремния *d*, мм: 1 — 40, 2 — 55, 3 — 75, 4 — 110. Пунктирные кривые — разложение спектра 2 на пик, связанный с нанокристаллами, при 515 см⁻¹ и пик от подложки при 520 см⁻¹.

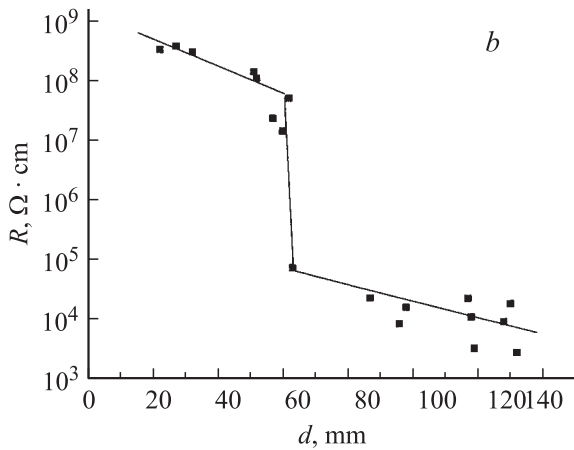
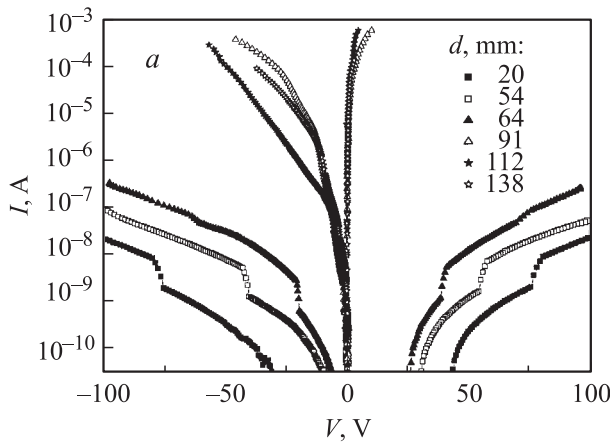


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики для разных точек вдоль образца (а) и удельное сопротивление слоя SiO_x, рассчитанное по ВАХ при *V* = -30 В, в зависимости от расстояния *d* от края образца с низким содержанием кремния (б).

~ 10⁻⁹ до 10⁻⁸ А, напряжение этого скачка уменьшается по мере увеличения содержания кремния в окисле.

На рис. 8 представлены спектры КРС образцов SiO₂-nc-Si с различным содержанием избыточного кремния. В спектре 1 виден пик при 520 см⁻¹, связанный с КРС от подложки кремния, который проявляется и в запрещенной геометрии вследствие не идеально обратной геометрии рассеяния. Следует отметить, что в разрешенной геометрии данный пик примерно на 2 порядка больше по интенсивности. Сигнал от нанокристаллов не заметен в спектре 1. В спектре 2 на фоне пика от подложки наблюдается пик при ~ 515 см⁻¹, который обусловлен КРС от нанокристаллов кремния. На рис. 8 приведено также разложение спектра 2 на пик, связанный с нанокристаллами (515 см⁻¹), и пик от подложки (520 см⁻¹). Вследствие отсутствия трансляционной симметрии оптические переходы в нанокристаллическом кремнии не ограничены законом сохранения квазиимпульса, поэтому для нанокристаллов спектр КРС в оптической области характеризуется эффективной плотностью колебательных состояний и представляет собой пик, положение которого зависит от размеров nc-Si [8,9]. Для оценки размеров nc-Si по модели эффективной свертки колебательных состояний [10,11] была постро-

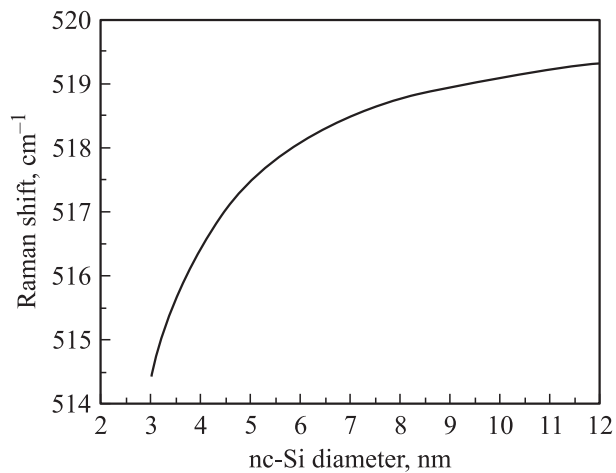


Рис. 9. Зависимость спектрального положения максимума сигнала КРС на оптических фонах от среднего размера нанокристаллов кремния.

ена зависимость положения максимума сигнала КРС от среднего размера нанокристаллов кремния (рис. 9). По нашим оценкам размеры nc-Si, от которых виден сигнал ФЛ, составляют 3–4 нм. Ширина пика определяется дисперсией nc-Si по размерам, а также временем жизни фононов. Возвращаясь к рис. 8, отметим, что с ростом содержания избыточного кремния в спектрах КРС растет пик от нанокристаллов (спектр 3), а также появляется заметное низкочастотное плечо. Положение пика КРС от включений аморфного кремния составляет 480 см⁻¹ [9]. По-видимому, в областях, где много избыточного кремния, он содержится в виде как нанокристаллических, так и аморфных включений. Отметим также, что при размерах нанокристаллов 10 нм и выше пик от них в спектрах КРС практически совпадает с пиком от подложки (разница составляет менее 1 см⁻¹, см. рис. 9), и, следовательно, эти пики неразрешимы. Видно, что интенсивность сигнала КРС в районе 520 см⁻¹ в спектре 4 более чем в 2 раза больше по сравнению со спектром 1 (рис. 8). Так как при увеличении содержания избыточного кремния пленки SiO_x становятся менее прозрачными и сигнал от подложки должен только уменьшаться, единственным объяснением наблюдаемого роста интенсивности в спектре 4 может быть то, что в данном случае в пленках присутствуют включения кристаллического кремния с размерами 10 нм и больше.

4. Обсуждение

Более низкие значения ϵ для напыленного образца SiO_x вблизи края с низким содержанием nc-Si по сравнению с $\epsilon_{\text{ок}}$ (для термически выращенного SiO₂) связаны, скорее всего, с относительно рыхлой структурой диэлектрического слоя. Известно, что пористый материал имеет более низкое значение диэлектрической проницаемости [12]. Последующий рост ϵ обусловлен вкладом nc-Si по мере увеличения доли занимаемого ими

объема. Нужно отметить, что увеличение ϵ начинается только при $d = 40$ нм, что соответствует содержанию избыточного Si в SiO₂ $\sim 24\%$. В то же время содержание избыточного кремния меняется вдоль образца почти линейно. Поэтому неизменное значение ϵ для слоя SiO_x до относительно высокого содержания кремния представляется интересной особенностью данных слоев и в настоящее время непонятно.

Появление особенностей на C–V-характеристиках при $d \approx 18$ нм ($\sim 13\%$ [Si] в SiO₂) может быть связано с началом формирования nc-Si. Поскольку Si присутствует во всем объеме слоя, можно предположить, что при отжиге должно формироваться большое количество nc-Si. Захват/выброс носителей на nc-Si будет приводить к изменению емкости структуры. Появление на C–V-характеристике ступеньки означает, что nc-Si имеют достаточно близкие свойства (например, близкие размеры), в результате чего захват/выброс заряда происходит приблизительно при одном и том же напряжении на структуре. Наличие нескольких ступенек может быть связано с захватом/выбросом нескольких электронов на nc-Si либо с наличием нескольких типов nc-Si [13,14]. Плато на C–V-характеристике обычно наблюдается при захвате/выбросе относительно большого количества заряда из δ -легированного слоя или квантовой ямы [15]. Возможно, что в нашем случае по мере роста содержания кремния (начиная с $d = 110$ нм, [Si] $\approx 46\%$) имеет место формирование крупных включений кристаллического Si, которые способны захватить относительно большое количество носителей, но не обеспечивают сквозную проводимость окисла. Формирование относительно крупных включений кремния следует также из роста при приближении к концу образца с высоким содержанием кремния амплитуды пика в спектрах КРС при 520 см⁻¹, связанного с кремнием. Если воспользоваться выражением из работы [15] $N_e = C\Delta V/qS$, где ΔU — интервал напряжений, в котором емкость сохраняет постоянное значение, q — заряд электрона, S — площадь контакта, можно оценить число захваченных или выброшенных носителей N_e . Для $d = 100$ –120 нм (46–60% избыточного кремния в SiO₂) получаем значение $N_e \approx (2-3) \cdot 10^{11}$ см⁻², а для $d \approx 140$ нм ($\sim 70\%$ [Si]) N_e возрастает до $1.3 \cdot 10^{12}$ см⁻². В рамках высказанного выше предположения можно считать, что заряд захватывается на относительно крупные включения кристаллического кремния, формируемые при высоких концентрациях избыточного кремния в окисле. Нужно также отметить, что, согласно данным КРС для $d > 100$ нм, крупные включения кристаллического кремния сосуществуют с более мелкими нанокристаллами и включениями аморфного кремния.

Резкое уменьшение удельного сопротивления слоя SiO₂–nc-Si для $d \approx 70$ нм (рис. 7) обусловлено, скорее всего, перколяционным переходом, т. е. возникновением путей протекания в слое SiO_x. Значение $d \approx 65$ нм соответствует $\sim 34\%$ избыточного Si в SiO₂, что совпадает с представлениями теории протекания для трехмерного

случая (33%) [16]. Температурные зависимости тока также резко меняются для $d > 65$ нм.

Видно, что положение пика заряда в слое SiO_x (рис. 4) коррелирует с положением максимума фотолюминесценции (рис. 6). Если сравнить рис. 4 и 7, *b*, становится понятным наличие максимума на зависимости заряда на нанокристаллах в окисле от состава. Рост концентрации Si в SiO_x сопровождается ростом концентрации nc-Si, формируемых при отжиге. Соответственно возрастает и величина заряда, захватываемого на нанокристаллы. Начиная с некоторого состава возникают пути сквозного протекания тока между нанокристаллами (возможно, с участием дефектов), приводящие к уходу заряда с nc-Si. Уменьшение удельного сопротивления слоя SiO_x соответствует уже выходу на минимальные значения заряда благодаря возникновению сквозных путей его стекания. Таким образом, максимальный заряд на нанокристаллах и максимальная фотолюминесценция наблюдаются до возникновения перколяционной проводимости в окисле с nc-Si. Спектры КРС показывают наличие большого количества нанокристаллов кремния (наряду с включением аморфного кремния) и при $d > 65$ нм, когда фотолюминесценция отсутствует. Неясным остается факт постоянства размеров нанокристаллов кремния, которое следует из положения пиков, связанных с нанокристаллами, в спектрах КРС и отсутствия существенного изменения энергии максимума фотолюминесценции для разных d . Можно предположить, что протекание тока между nc-Si может быть причиной исчезновения (или подавления) фотолюминесценции.

Относительное резкое возрастание тока в интервале $10^{-9} - 10^{-8}$ А, наблюдаемое на вольт-амперных характеристиках при напряжениях, уменьшающихся с ростом содержания избыточного кремния, может быть вызвано активацией ловушек (дефектов), присутствующих в большой концентрации в окисле, созданном распылением. Эти ловушки, по-видимому, не определяют ни заряд в окисле, ни фотолюминесценцию, так как резкое возрастание тока имеет место и для относительно больших значений d , когда фотолюминесценция уже не наблюдается и заряд имеет небольшие значения.

5. Заключение

Исследован заряд в окисле и электронный транспорт через слой окисла, содержащий нанокристаллы кремния и созданный совместным распылением SiO_2 и Si из двух источников, находящихся на расстоянии, с последующим высокотемпературным отжигом.

Сравнение фотолюминесценции, связанной с нанокристаллами кремния в слое окисла, с электрофизическими свойствами данных слоев в зависимости от содержания избыточного кремния показало, что заряд, определенный по напряжению плоских зон вольт-фарадных характеристик в зависимости от количества избыточного кремния в окисле, имеет максимум при том же составе SiO_x , что и максимум фотолюминесценции, и соответствует

примерно содержанию избыточного кремния в $\text{SiO}_2 \sim 26\%$; уменьшение заряда на нанокристаллах кремния при дальнейшем повышении содержания избыточного кремния в окисле связано с возникновением перколяционной проводимости.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 05-02-16455.

Список литературы

- [1] L. Pavesi. J. Phys.: Condens. Matter, **15**, R1169 (2003).
- [2] A.T. Fiory, N.M. Ravindra. J. Electron. Mater., **32**, 1043 (2003).
- [3] T.N. Theis. IBM J. Res. Dev., **44**, 379 (2000).
- [4] S.K. Moore. Spectrum IEEE, **39**, 25 (2002).
- [5] T.S. Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh. Appl. Phys. Lett., **65**, 1814 (1994).
- [6] T. Roschac, J. Wojdcik, D. Comedi, M.J. Flynn, E.A. Irving, O.H.Y. Zalloum, P. Mascher. *PV 2005 Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films and Other Emerging Dielectrics VIII*, ed. by R.E. Sah, M.J. Deen, J. Zhang, J. Yota and Y. Kamakura (2005) p. 136.
- [7] L. Khomenkova, N. Korsunskaya, V. Yukhimchuk, B. Jumayev, T. Torchynska, A.V. Hernandez, A. Many, Y. Goldstein, E. Savir, J. Jedzejewski. J. Luminesc., **102–103**, 705 (2003).
- [8] М.Д. Ефремов, В.В. Болотов, В.А. Володин, С.А. Кочубей, А.В. Кретинин. ФТП, **36**, 109 (2002).
- [9] Х. Фришце. *Аморфный кремний и родственные материалы* (М., Мир, 1991).
- [10] V. Pailard, P. Puech. J. Appl. Phys., **86**, 1921 (1999).
- [11] M.D. Efremov, V.A. Volodin, V.V. Bolotov. Sol. St. Phenomena, **82**, 681 (2002).
- [12] H. Assaf, E. Ntsoenzok, M.O. Ruault, O. Kaitasov. Sol. St. Phenomena, **108–109**, 291 (2005).
- [13] L. Wu, M. Dai, X. Huang, W. Li, K. Chen. J. Vac. Sci. Technol. B, **22**, 678 (2004).
- [14] A.L. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov. Thin Sol. Films, **336**, 332 (1998).
- [15] K. Kreher. Phys. Status Solidi A, **135**, 597 (1993).
- [16] В.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).

Редактор Л.В. Шаронова

Comparison of electrical properties and photoluminescence from oxide layer with Si nanocrystals as a function of Si content

*I.V. Antonova, M.B. Gulyaev, Z.S. Yanovitskaya,
V.A. Volodin, D.V. Marin, M.D. Efremov,
Y. Goldstein*, J. Jedrzejewski**

Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
630090 Novosibirsk, Russia

* Racah Institute of Physics,
Hebrew University, Satra, Givant Ram,
91904 Jerusalem, Israel

Abstract Electrical properties of an oxide with silicon nanocrystals, SiO₂-nc-Si, were studied as a function of silicon content in the oxide, and then compared with the layer photoluminescence. Structures were fabricated by the deposition of oxide and silicon on the silicon substrate from two sources placed at different positions with subsequent annealing for silicon nanocrystal formation. The Si content in SiO₂ layer varied from 6 to 74%. It was found that for Si content about 26% the charge in oxide extracted from capacitance-voltage characteristics has the maximum. The maximum of the charge is found to be correlated with maximal photoluminescence. Further decrease in the charge and photoluminescence with increase of Si content in SiO₂ layer correlates with the appearance of the percolation conductivity at the Si content about 34%.