

PACS numbers: 68.37.Hk, 73.21.La, 73.63.Kv, 78.20.Ci, 78.67.-n, 81.07.Ta, 81.40.Rs

Перенесення і релаксація заряду в Si–SiO₂-наносистемах

І. Б. Оленич

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50,
79005 Львів, Україна*

У роботі методами седиментації та термічного окиснення дрібнодисперсних кремнійових частинок одержано нанокристали кремнію в SiO₂-оболонці. Досліджено вплив термічного окиснення системи кремнійових нанокристалів на спектри оптичного пропускання у спектральному діапазоні 12000–48000 см⁻¹. На основі комплексних досліджень методами імпедансної спектроскопії та термостимульованої деполяризації вивчено процеси перенесення та релаксації нерівноважних носіїв заряду. Виявлено локалізовані електронні стани, які впливають на електротранспортні властивості Si–SiO₂-наносистем. Розрахований енергетичний розподіл густини заповнення станів має максимум у діапазонах енергій 0,2–0,3, 0,35–0,45 та 0,55–0,65 еВ.

In this work, silicon nanocrystals within the SiO₂ shell are obtained by means of the sedimentation and thermal oxidation of fine-dispersed silicon particles. Effect of the thermal oxidation of silicon-nanocrystals' system on the optical transmission spectra in the 12000–48000 cm⁻¹ range is investigated. An increase in the optical transmittance coefficient in the 12000–15000 cm⁻¹ range is registered and related to the short-wave displacement of fundamental absorption edge due to decrease in the silicon-nanocrystals' sizes. Based on complex investigations by means of impedance spectroscopy and thermally stimulated depolarization method, processes of transfer and relaxation of nonequilibrium charge carriers are studied. Impedance model of Si–SiO₂ nanosystem is constructed, and its electrical parameters are determined. Localized electron states are revealed and have influence on the electron transport properties of Si–SiO₂ nanosystem. The calculated energy distribution of filling density of states has maxima in the energy ranges of 0.2–0.3, 0.35–0.45 and 0.55–0.65 eV.

В работе методами седиментации и термического окисления мелкодисперсных кремниевых частиц получены нанокристаллы кремния в SiO₂-оболочке. Исследовано влияние термического окисления системы кремниевых нанокристаллов на спектры оптического пропускания в спек-

тральному діапазоні 12000–48000 см^{-1} . На основі комплексних досліджень методами імпедансної спектроскопії та термостимульованої деполяризації вивчені процеси переносу та релаксації нерівновесних носіїв заряду. Виявлені локалізовані електронні стани, які впливають на електричні властивості Si–SiO₂-наносистем. Розраховане енергетичне розподілення густоти заповнення станів має максимум у діапазоні енергій 0,2–0,3, 0,35–0,45 та 0,55–0,65 еВ.

Ключові слова: нанокристали кремнію, термічне окиснення, електропровідність, імпеданс, термостимульована деполяризація, рівні захоплення.

Key words: silicon nanocrystals, thermal oxidation, electrical conductivity, impedance, thermally stimulated depolarization, charge traps.

Ключевые слова: нанокристаллы кремния, термическое окисление, электропроводность, импеданс, термостимулированная деполяризация, уровни захвата.

(Отримано 12 січня 2018 р.)

1. ВСТУП

Наносистеми на основі кремнію привертають увагу дослідників завдяки широкому спектру можливих застосувань. Крім перспективи застосування таких наносистем в оптоелектроніці для розробки світловипромінювальних пристроїв [1, 2], фотоприймачів [3, 4], лазерів на квантових точках і активних хвилеводів [5, 6], розглядається можливість використання кремнієвих наноструктур для створення одноелектронних транзисторів [7] та елементів пам'яті [8], які ґрунтуються на процесах перенесення, захоплення і зберігання носіїв заряду в квантових точках.

Для поліпшення стабільності кремнієвих нанокристалів зазвичай використовують технології їх інкорпорації в діелектричне оточення, зокрема оксидну матрицю. Сумісність Si–SiO₂-наносистем з матеріалами та методами мікроелектронної технології робить їх привабливими для потенційного використання в інтегрованих оптоелектронних пристроях. На функціональні параметри таких пристроїв значною мірою впливають електронні стани, локалізовані як на поверхні кремнієвого нанокристалу [9], так і на інтерфейсі нанокристалу з його оточенням [10, 11]. Зокрема, в наноструктурах поруватого кремнію та термічно окисненого поруватого кремнію встановлено домінування при низьких температурах стрибкоподібного механізму електропровідності по локалізованих станах та виявлено складні релаксаційні процеси, які впливають на електротранспортні властивості окси-

докремнієвих наноконкомпозитів [12–14].

Дослідження процесів перенесення та релаксації зарядів у кремнієвих наносистемах є ключовим у створенні нового покоління пристроїв наноелектроніки та водночас уможлиблює зробити технологію виготовлення їх надійною і керованою. Вивчення нерівноважних електронних явищ, що відбуваються в напівпровідникових системах надмалих розмірів, важливе ще й у більш загальному науковому плані, оскільки розуміння їх природи дає перспективу нових нанотехнологічних застосувань. Тому мета цього дослідження полягала у створенні Si-SiO₂-наносистем шляхом термічного окиснення дрібнодисперсного порошку кремнію та дослідженні їх електричних властивостей. Особлива увага приділялась вивченню релаксаційних процесів у таких наносистемах.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Для експериментальних досліджень використовувався порошок кремнію, одержаний шляхом помелу кремнієвих монокристалів діркового типу провідності з питомим опором у 10 Ом·см. Дослідження за допомогою сканівного електронного мікроскопа (СЕМ) Selmi PEMMA-102 виявили, що максимальний розмір кремнієвих кристалів становив декілька десятків мікронів (рис. 1, *а*).

Виділення фракції, що містить найбільш дрібні частинки кремнію, здійснювалось методом седиментації, який ґрунтується на осіданні частинок кремнію в рідкому дисперсійному середовищі [15]. Нанодисперсна фракція кремнієвих частинок була одержана шляхом випаровування колоїдного водного розчину після осідання

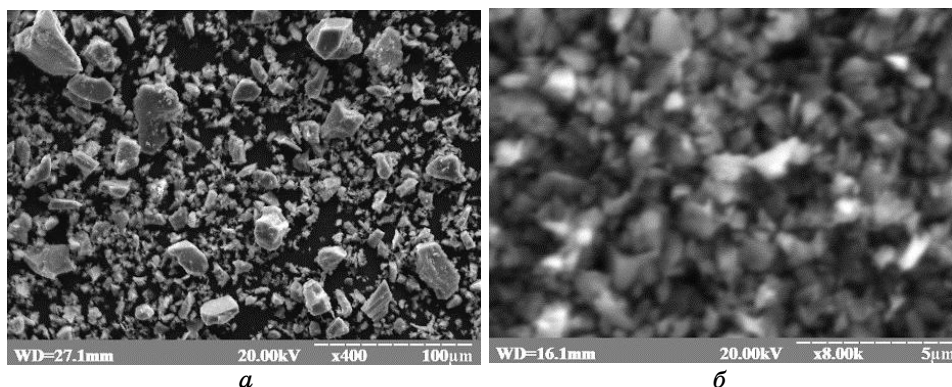


Рис. 1. СЕМ-зображення вихідного кремнієвого порошку (*а*) та виділеної за допомогою седиментації нанодисперсної фракції кремнію (*б*).¹

частинок у гравітаційному полі упродовж 36 годин. Розміри кремнієвих частинок становили від декількох десятків до сотень нанометрів (див. рис. 1, б). Для подальшого зменшення розмірів кремнієвих нанокристалів та одержання Si-SiO₂-наносистем виділений з колоїдного розчину дрібнодисперсний порошок кремнію був термічно окиснений у потоці водяної пари при температурі у 950°C упродовж 45–60 хв.

Після термічного окиснення нанодисперсні частинки оксидокремнієвого композиту були спресовані під тиском у 200 атм. в експериментальні зразки діаметром у 10 мм і товщиною у 1 мм. Після цього зразки піддавались термічному відпалу в атмосфері повітря упродовж 15 хв. при температурі у 950°C. На протилежних сторонах зразків формувались електричні контакти діаметром к 6 мм шляхом термовакуумного нанесення тонкої плівки срібла.

Спектральні характеристики оксидокремнієвих наноконкомпозитів на кварцовій підкладинці досліджувалися за допомогою спектрофотометра SPECORD M-40 в діапазоні хвильових чисел 12000–48000 см⁻¹ за кімнатної температури. Імпеданс-спектроскопія експериментальних зразків проводилася за допомогою R-, L-, C-вимірювача E7-20 («Калібр», Білорусь) за кімнатної температури в частотному діапазоні 25 Гц–1 МГц.

У ході дослідження термостимульованої деполяризації (ТСД) експериментальні зразки Si-SiO₂-наносистем розміщувались у кріостаті, де підтримувався вакуум у 10⁻³ мм. рт. ст. Температура в кріостаті вимірювалася з точністю ±1 К і могла змінюватися від 80 К до 350 К. Зразки були попередньо поляризовані (напруга поляризації складала $U = 5$ В) за кімнатної температури і охолоджені до температури рідкого азоту. Дослідження температурної залежності струму деполяризації проводилися за відсутності зовнішнього електричного поля при лінійному нагріві зразків до 350 К з швидкістю 0,1 К/с.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Контроль процесу термічного окиснення системи кремнієвих нанокристалів здійснювався методом оптичного пропускання. Оптичні властивості системи визначаються внесками поглинання окремих кремнієвих нанокристалів різного розміру і їх оксидної оболонки. Спектер пропускання вихідного нанодисперсного кремнієвого порошку характеризувався збільшенням поглинання в ультрафіолетовій області спектру (рис. 2). Внаслідок термічного окиснення спостерігалось збільшення оптичного пропускання Si-SiO₂-наносистем у діапазоні хвильових чисел 12000–15000 см⁻¹, причому збільшення тривалості процесу термічного окиснення

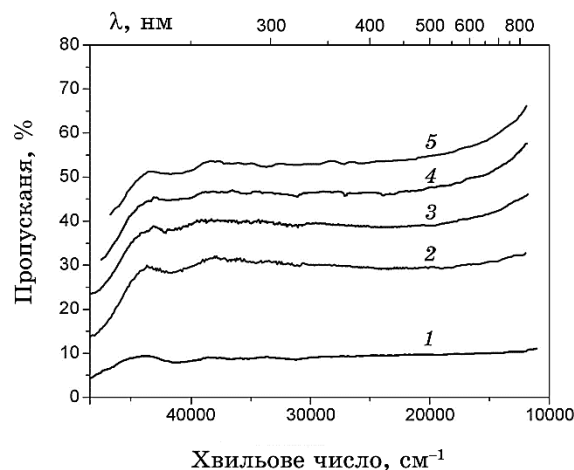


Рис. 2. Спектри оптичного пропускання системи кремнієвих нанокристалів на кварцовій підкладинці до термічного окиснення (1) та після термічного окиснення упродовж 15 (2), 30 (3), 45 (4) і 60 хвилин (5).²

зумовлювало збільшення коефіцієнта оптичного пропускання в цій області спектру. Спостережувана трансформація оптичних спектрів оксидокремнієвих нанокомпозитів може бути пов'язана зі зміною спектрального положення межі оптичного поглинання, яка визначається шириною забороненої зони нанорозмірних кристалів кремнію. Зменшення внаслідок термічного окиснення розмірів кремнієвих нанокристалів зумовлює зміщення краю фундаментального поглинання світла в область більших енергій [16, 17].

Вивчення частотних залежностей електричного опору Si-SiO₂ наносистем виявило зменшення опору на три порядки зі збільшенням частоти тестувального сигналу від 50 Гц до 1 МГц (рис. 3). Крім того, спостерігалися немонотонні частотні залежності електричної ємності експериментальних зразків, що може бути зумовлено стрибкоподібним механізмом перенесення зарядів через локалізовані стани чи перезарядкою рівнів захоплення [12]. Одержані експериментальні залежності свідчать про різну дисперсію ємності Si-SiO₂-наносистем у різних частотних діапазонах. Низькочастотна дисперсія може бути пов'язана з транспортом носіїв заряду через діелектричні межі кремнієвих нанокристалів, а високочастотна — з процесами зарядоперенесення в їх об'ємі [18].

На рисунку 4 представлено Найквістову діаграму в комплексній площині $Z_{\text{Re}}-Z_{\text{Im}}$, яку можна апроксимувати двома дугами півкіл, що перекриваються.

При побудові імпедансного моделю наносистеми доцільно ви-

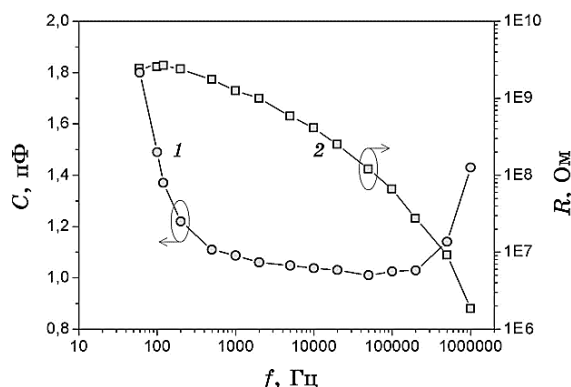


Рис. 3. Частотні залежності електричної ємності (1) та опору (2) Si-SiO₂-наносистеми.³

користати підхід, який себе добре зарекомендував у випадку полікристалічних і композитних матеріалів [18, 19]. Для інтерпретації імпедансу було побудовано еквівалентну схему, згідно з якою повний імпеданс наносистеми включає послідовно з'єднані низькочастотну $R_B C_B$ і високочастотну $R_V C_V$ ділянки кола, які відповідають процесам перенесення носіїв заряду через діелектричні межі кремнієвих нанокристалів і в об'ємі нанокристалу відповідно. Крім того, для врахування впливу електричного опору струмопідвідних контактів послідовно з цими групами під'єднаний резистор з опором R_0 (див. рис. 4):

$$Z(\omega) = R_0 + \frac{R_B}{1 + j\omega R_B C_B} + \frac{R_V}{1 + j\omega R_V C_V}.$$

Аналіза Найквістової діаграми (точка перетину апроксимаційної кривої з віссю Z_{Re} при $\omega = \infty$ прямує до нуля) дає підстави знехтувати внеском активного опору контактів R_0 , оскільки він значно менший за опір кремнієвих нанокристалів R_V і, тим більше, за опір їхньої оксидної оболонки R_B .

На основі апроксимації спектрів імпедансу Si-SiO₂-наносистеми було визначено значення опору резисторів R_B та R_V , які становили 1,3 ГОм і 780 МОм відповідно. Ємність конденсаторів — $C_B = 2,4$ пФ і $C_V = 1,7$ пФ.

Немонотонний характер одержаних частотних залежностей свідчить також про складні релаксаційні процеси в досліджуваних наносистемах, які вивчалися за допомогою термоактиваційної спектроскопії. Зокрема, вимірювалася температурна залежність струму деполяризації. Спектрам ТСД експериментальних зразків була властива емісія зарядів у разі термостимулювання від азотних температур з піком в околі 100 К, простежувалося

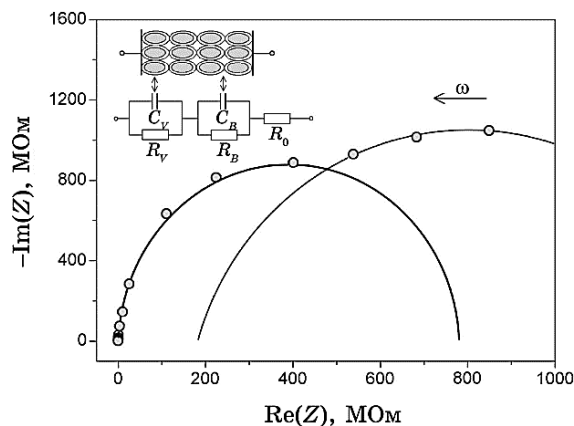


Рис. 4. Найквістова діаграма Si-SiO₂-наносистеми. На вставці: модель та еквівалентна схема наносистеми.⁴

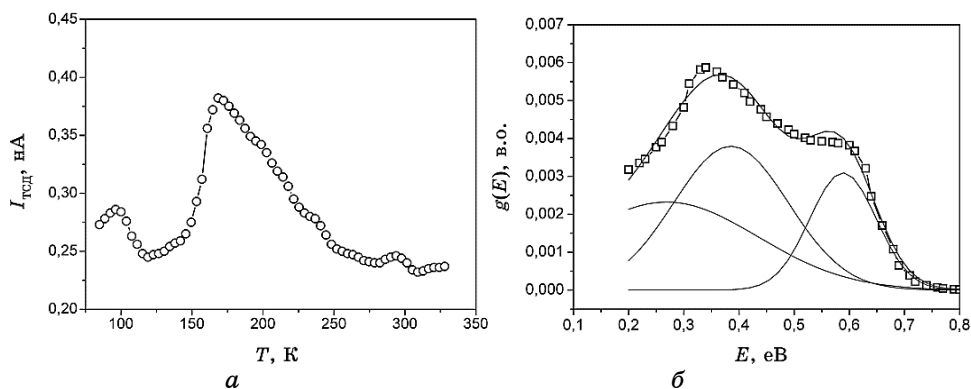


Рис. 5. Температурна залежність струму ТСД (а) та енергетичний розподіл густини заповнення станів (б) в Si-SiO₂-наносистемах.⁵

збільшення деполаризаційного струму з максимумом при 175 К і незначна смуга наростання струму при наближенні до кімнатних температур (рис. 5, а). Спостережуваний характер температурної залежності струму ТСД вказує на присутність в оксидокремнійо-вих нанокompозитах рівнів захоплення нерівноважних носіїв заряду, різних за природою й енергією активації. У випадку неупорядкованих матеріалів, до яких належить система кремнійо-вих нанокристалів в SiO₂-оболонці, рівні захоплення носіїв розподіляються за енергією активації квазинеперервно (згідно з Гаусовим розподілом).

Одержані спектри були проаналізовані в рамках феноменологічної теорії струмів ТСД для неупорядкованих діелектриків [20].

На рисунку 5, б наведено результати розрахунку енергетичного розподілу густини заповнення станів $g(E)$, який здійснювався числовою методою на основі регуляризаційного алгоритма Тихонова.

Апроксимація енергетичного розподілу гаусіями дає змогу зробити висновок, що у забороненій зоні оксидокремнієвих наноконструкцій присутні групи рівнів захоплення з енергіями активації в діапазонах 0,2–0,3, 0,35–0,45 і 0,55–0,65 еВ. Проводячи аналогію з наноструктурами термічно окисненого поруватого кремнію, можна припустити, що смуга 0,2–0,3 еВ відповідає енергіям активації йонів водню H^+ , а смуги 0,35–0,45 і 0,55–0,65 еВ пов'язані з електрично активними дефектами на інтерфейсі Si–SiO₂ [12].

4. ВИСНОВКИ

Оксидокремнієві наносистеми у вигляді нанокристалів кремнію в матриці SiO₂ були одержані шляхом термічного окиснення дрібнодисперсних кремнієвих частинок, виділених методом седиментації. У результаті термічного окиснення системи кремнієвих нанокристалів зареєстровано збільшення коефіцієнта оптичного пропускання в діапазоні 12000–15000 см⁻¹, яке зумовлене короткохвильовим зміщенням краю фундаментального поглинання внаслідок зменшення розмірів нанокристалів кремнію.

На основі виміряних частотних залежностей імпедансу у діапазоні 50 Гц–1 МГц було побудовано імпедансний модель Si–SiO₂-наносистеми і визначено її електричні параметри. Немонотонний характер дисперсії електричної ємності свідчить про складні релаксаційні процеси в оксидокремнієвих наноконструкціях. Аналіза температурної залежності струму деполяризації дала змогу виявити рівні захоплення нерівноважних носіїв заряду та визначити енергетичний розподіл густини заповнення станів. Встановлено, що у Si–SiO₂-наноконструкціях рівні захоплення розподілені квазінеперервно з максимумами в енергетичних діапазонах 0,2–0,3, 0,35–0,45 і 0,55–0,65 еВ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee, and S. Das, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**: 153001 (2013).
2. M. Wang, A. Anopchenko, A. Marconi, E. Moser, S. Prezioso, L. Pavese, G. Pucker, P. Bellutti, and L. Vanzetti, *Physica E*, **41**: 912 (2009).
3. K. Q. Peng and S. T. Lee, *Advanced Materials*, **23**: 198 (2001).
4. L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, I. B. Olenych, and B. S. Sokolovskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **589**: 124 (2014).

5. L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franz, and F. Priolo, *Nature*, **408**: 440 (2000).
6. N. Daldosso and L. Pavesi, *Laser Photonics Rev.*, **3**: 508 (2009).
7. A. Dutta, S. Oda, Y. Fu, and M. Willander, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**: 4647 (2000).
8. K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai, and K. Seki, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **41**: 1628 (1994).
9. T. Shimizu-Iwayama, D. E. Hole, and I. W. Boyd, *J. Phys.: Condens. Mater.*, **11**: L601 (1999).
10. X. Wu, A. M. Bittner, K. Kern, Ch. Eggs, and S. Veprek, *Appl. Phys. Lett.*, **77**: 645 (2000).
11. B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.*, **91**: 798 (2002).
12. I. Olenych, B. Tsizh, L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva, and B. Sokolovskii, *Solid State Phenom.*, **230**: 127 (2015).
13. Л. М. Сорокин, Л. В. Григорьев, А. Е. Калмыков, В. И. Соколов, *Физика твердого тела*, **47**: 1316 (2005).
14. І. Б. Оленич, *Журнал нано- та електронної фізики*, **5**: 04072 (2013).
15. T.-H. Tsai, *Separation and Purification Technology*, **78**: 16 (2011).
16. V. Lehman and V. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**: 856 (1990).
17. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.*, **38**: 1 (2000).
18. А. Ю. Карлаш, Г. В. Кузнецов, С. В. Литвиненко, Ю. С. Милованов, В. А. Скрышевский, *Физика и техника полупроводников*, **44**: 1387 (2010).
19. I. Karbovnyk, I. Borshchshyn, Y. Vakhula, I. Lutsyshyn, H. Klym, and I. Bolesta, *Ceramics International*, **42**: 8501 (2016).
20. Ю. А. Гороховатский, Г. А. Бордовский, *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков* (Москва: Наука: 1991).

REFERENCES

1. S. K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee, and S. Das, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**: 153001 (2013).
2. M. Wang, A. Anopchenko, A. Marconi, E. Moser, S. Prezioso, L. Pavesi, G. Pucker, P. Bellutti, and L. Vanzetti, *Physica E*, **41**: 912 (2009).
3. K. Q. Peng and S. T. Lee, *Advanced Materials*, **23**: 198 (2001).
4. L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, I. B. Olenych, and B. S. Sokolovskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **589**: 124 (2014).
5. L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franz, and F. Priolo, *Nature*, **408**: 440 (2000).
6. N. Daldosso and L. Pavesi, *Laser Photonics Rev.*, **3**: 508 (2009).
7. A. Dutta, S. Oda, Y. Fu, and M. Willander, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**: 4647 (2000).
8. K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai, and K. Seki, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **41**: 1628 (1994).
9. T. Shimizu-Iwayama, D. E. Hole, and I. W. Boyd, *J. Phys.: Condens. Mater.*

- 11: L601 (1999).
10. X. Wu, A.M. Bittner, K. Kern, Ch. Eggs, and S. Veprek, *Appl. Phys. Lett.*, **77**: 645 (2000).
 11. B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.*, **91**: 798 (2002).
 12. I. Olenych, B. Tsizh, L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva, and B. Sokolovskii, *Solid State Phenom.*, **230**: 127 (2015).
 13. L. M. Sorokin, L. V. Grigor'ev, A. E. Kalmykov, and V. I. Sokolov, *Phys. Solid State*, **47**: 1365 (2005).
 14. I. B. Olenych, *J. Nano- Electron. Phys.*, **5**: 04072 (2013) (in Ukrainian).
 15. T.-H. Tsai, *Separation and Purification Technology*, **78**: 16 (2011).
 16. V. Lehman and V. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**: 856 (1990).
 17. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.*, **38**: 1 (2000).
 18. A. Yu. Karlach, G. V. Kuznetsov, S. V. Litvinenko, Yu. S. Milovanov, and V. A. Skryshevsky, *Semiconductors*, **44**: 1342 (2010).
 19. I. Karbovnyk, I. Borshchshyn, Y. Vakhula, I. Lutsyshyn, H. Klym, and I. Bolesta, *Ceramics International*, **42**: 8501 (2016).
 20. Y. Gorokhovatsky and H. Bordovsky, *Thermally Activated Current Spectroscopy of High-Resistance Semiconductors and Dielectrics* (Moscow: Nauka: 1991) (in Russian).

*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Dragomanov Str.,
79005 Lviv, Ukraine*

¹ Fig. 1. SEM images of the initial silicon powder (a) and the nanodispersed silicon fraction separated by sedimentation (b).

² Fig. 2. Optical transmission spectra of the silicon nanocrystal system on the quartz substrate before thermal oxidation (1) and after thermal oxidation for 15 (2), 30 (3), 45 (4) and 60 minutes (5).

³ Fig. 3. Frequency dependences of electrical capacitance (1) and resistance (2) for the Si-SiO₂ nanosystem.

⁴ Fig. 4. Nyquist plot of the Si-SiO₂ nanosystem. Inset: the model and equivalent circuit diagram of the nanosystem.

⁵ Fig. 5. Temperature dependence of depolarization current (a) and energy distribution of filling density of states (b) in the Si-SiO₂ nanosystems.