

Зарядовая спектроскопия слоев SiO_2 с нанокристаллами кремния, модифицированных ионами высоких энергий

© И.В. Антонова[¶], С.А. Смагулова*, Е.П. Неустроев*, В.А. Скуратов[†],
J. Jędrzejewski*, E. Savir*, I. Balberg*

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

* Северо-Восточный государственный университет,
677000 Якутск, Россия

[†] Объединенный институт ядерных исследований,
141980 Дубна, Россия

• The Racah Institute of Physics, The Hebrew University,
Jerusalem, Israel

(Получена 1 ноября 2010 г. Принята к печати 12 ноября 2010 г.)

Использован метод зарядовой спектроскопии (Q-DLTS) для исследования и сравнения процесса выброса носителей с нанокристаллов кремния, упорядоченно или случайным образом расположенных в матрице SiO_2 , и показано, что во всех случаях он является термически активируемым процессом. В работе определены величины энергетических барьеров, характеризующих процессы выброса носителей с уровней нанокристаллов в слоях $\text{NCs}:\text{SiO}_2$, до (случайное распределение) и после их модификации облучением ионами высоких энергий (упорядоченное распределение нанокристаллов). Получено, что энергии активации выброса носителей с нанокристаллов и размер нанокристаллов, оцененный из разницы между энергиями двух уровней, наблюдаемых методом Q-DLTS, уменьшается с увеличением флюенса ионов. Плотность нанокристаллов, наблюдаемых методом Q-DLTS, примерно на порядок уменьшается при облучении флюенсом $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$ по сравнению с исходными необлученными структурами за счет формирования в треках проводящих цепочек из нанокристаллов.

1. Введение

Среди различных направлений создания наноразмерных структур (наноитографии, молекулярная наноэлектроника, органические наноструктуры и др.) идея использования не перекрывающихся треков тяжелых ионов высоких энергий ($E \geq 1 \text{ МэВ/а.е.м.}$) в настоящее время становится все более и более привлекательной [1,2]. Пучки быстрых тяжелых ионов могут эффективно использоваться не только для создания, но и для модификации наноразмерных структур, в частности металлических нанокластеров [3,4]. Стали появляться работы, в которых исследуется влияние облучения ионами высоких энергий на образование кремниевых наночастиц в диэлектрической матрице [5–7]. Было показано, что вследствие высокой плотности энергии, теряемой ионами на ионизацию материала, могут формироваться нановыделения кремния в слоях SiO_x без проведения какой-либо дополнительной термической обработки. Исследования воздействия ионов на слои с нанокристаллами или избыточной концентрацией кремния в матрице SiO_2 позволили предложить новый подход, использующий облучение ионами высокой энергии и позволяющий создавать вертикально упорядоченные массивы нанокристаллов [8–11]. Было также показано, что исследование нанокристаллов методом зарядовой спектроскопии глубоких уровней (Q-DLTS) [12] позволяет наблюдать захват и выброс носителей на уровни размерного квантования в нанокристаллах, расположенных вблизи границы

SiO_2/Si . Цель данной работы заключалась в исследовании методом зарядовой спектроскопии изменений в энергетических барьерах, характеризующих процессы выброса носителей с уровней нанокристаллов в слоях $\text{NCs}:\text{SiO}_2$, модифицированных облучением ионами высоких энергий. Получено, что энергии активации выброса носителей с нанокристаллов и размер нанокристаллов, оцененный из разницы между энергиями его двух уровней, наблюдаемых методом Q-DLTS, уменьшается с увеличением флюенса ионов. Плотность нанокристаллов, наблюдаемых Q-DLTS, примерно на порядок уменьшается по сравнению с исходными необлученными структурами.

2. Детали эксперимента

Одним из известных и активно развиваемых методов получения нанокристаллов в слое SiO_2 является сораспыление SiO_2 и кремния (слои $\text{NCs}:\text{SiO}_2$). Проведение высокотемпературной термообработки напыленных слоев приводит к формированию нанокристаллов кремния в слое [13]. Если геометрически разнести источники напыления на некоторое расстояние, то мы получаем возможность создавать слои с варьируемой концентрацией кремния в окисле, а после отжига — с варьируемой концентрацией и размером нанокристаллов. Это дает уникальную возможность исследовать зависимость свойств материала от концентрации нанокристаллов. В работе рассматриваются слои оксида с латеральным градиентом избыточного кремния в интервале от 4

[¶] E-mail: Antonova@isp.nsc.ru

до 94 об%, созданные совместным распылением в аргонной плазме двух источников SiO_2 и Si, находящихся на расстоянии ~ 100 мм друг от друга. В качестве подложки были использованы пластины кремния с ориентацией (100) n -типа проводимости с исходной концентрацией электронов $2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Высокотемпературный отжиг в атмосфере азота (1150°C , 40 мин) приводил к формированию нанокристаллов кремния с размерами 3–10 нм, концентрация которых возрастала вдоль образца в широких пределах (4–5 порядков величины). Толщины исследуемых слоев составляли 400 нм.

Модификация слоев NC-Si– SiO_2 была осуществлена ионами Bi с энергией 670 МэВ и флюенсом в интервале 10^{12} – 10^{13} см^{-2} . Пробег ионов был существенно больше толщины слоя NC-Si– SiO_2 (43 мкм). Радиационные дефекты вводились главным образом в подложке и удалялись последующим отжигом при 800°C [14]. Основное воздействие ионов на слои NCs: SiO_2 сводилось к потерям энергии ионов на ионизацию. Удельные ионизационные потери ионов 670 МэВ Bi в слое SiO_2 составляют 24 кэВ/нм, что намного превышает пороговую плотность ионизации, необходимую для образования латентных треков в SiO_2 , равную ~ 2 кэВ/нм [15]. Для удобства в работе используются следующие обозначения образцов: NC-A1 и NC-A2 — образцы, облученные флюенсом ионов Bi $1 \cdot 10^{12}$ и $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ соответственно, а NC-A0 — исходный необлученный образец.

3. Экспериментальные результаты

Спектры Q-DLTS для одного из облученных образцов представлены на рис. 1. На спектрах наблюдается, как правило, один пик. В температурном интервале 80–300 К этот пик дает два наклона на зависимости

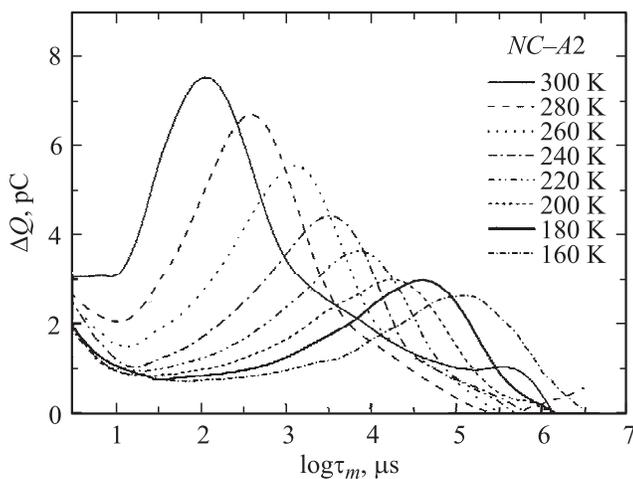


Рис. 1. Спектры Q-DLTS для образца NC-A2, измеренные при разных температурах. Амплитуда заполняющего импульса составляла 6 В, в качестве постоянного смещения использовалось нулевое смещение.

Значения энергий активации уровня E_a , полученные для образца NC-A0 и образцов NC-A1 и NC-A2, облученных ионами Bi, 670 МэВ, флюенсами $(1-8) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, в точках с разным составом слоя, разница между энергиями ΔE в случаях, когда наблюдалось несколько энергий активации, и размер нанокристаллов W , оцененный из величины ΔE

| Образцы | Si content, об% | E_a , эВ | ΔE_i , эВ | W , нм |
|---|-----------------|------------|-------------------|-----------|
| NC-A0 | 16 | 0.30 | 0.14 | 3.6 (5.6) |
| | | 0.16 | | |
| | 19 | 0.43 | 0.19 | 3.1 (4.8) |
| | | 0.24 | | |
| 38 | 0.43 | 0.20 | 3.0 (4.7) | |
| | 0.23 | | | |
| 81 | 81 | 0.43 | 0.16 | 3.3 (5.1) |
| | | 0.27 | | |
| | | 0 | | |
| NC-A1 Bi, 670 МэВ $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ | 89 | 0.35 | 0.22 | 2.7 (4.4) |
| | | 0.13 | | |
| NC-A2 Bi, 670 МэВ $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ | 82 | 0.44 | 0.32 | 2.3 (3.6) |
| | | 0.12 | | |
| | 87 | 0.37 | 0.34 | 2.0 (3.3) |
| | | 0.03 | | |
| | 89 | 0.33 | 0.23 | 2.6 (4.3) |
| 92 | 92 | 0.43 | 0.33 | 2.2 (3.6) |
| | | 0.10 | | |

Аррениуса (рис. 2, а). Значения энергий активации, определенные из измерений в точках с разным составом слоев NCs: SiO_2 , представлены в таблице. Для сравнения в таблице приведены данные, полученные для исходного необлученного образца NC-A0. Зависимость плотности ловушек, наблюдаемых методом Q-DLTS, от состава слоя NCs: SiO_2 приведена на рис. 2, б. Видно, что после облучения плотность ловушек, наблюдаемых методом Q-DLTS, уменьшилась примерно на порядок, в результате чего в облученных образцах ловушки наблюдались только при высокой концентрации кремния.

В работе [12] было показано, что в исходных необлученных образцах уровни, наблюдаемые методом Q-DLTS, связаны с уровнями размерного квантования нанокристаллов кремния. В этом случае расстояние между уровнями должно зависеть от их размера. Q-DLTS-измерения дают практически одинаковый набор уровней для разных точек образцов. Для оценки размеров можно воспользоваться стандартным выражением для расчета уровней в нанокристалле $E_n(\text{eV}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{W}\right)^2 \cdot n^2$, где m — эффективная масса электрона в кремнии, W — размер нанокристалла, $n = 1, 2$ — номер уровня. Значения размеров нанокристаллов, полученные в этом приближении, приведены в таблице и составляют для необлученных слоев 3.1–4.0 нм. С другой стороны, в работе [16]

рассчитана зависимость положения основного и первого возбужденного уровня в нанокристалле кремния в матрице SiO₂ от размеров NCs. Используя эти расчеты и разницу между уровнями, полученными экспериментально, также был оценен размер нанокристаллов W . Результаты приведены в таблице в скобках. Значения W для исходных структур составили 4.8–6.0 нм. Нужно отметить, что при таких оценках использовались прежде всего не абсолютные значения энергий, определенные из Q-DLTS-измерений, а разница между этими энергиями. Если аналогично определить размер нанокристаллов из системы наблюдаемых энергий активации (см. таблицу) для облученных образцов, то будет видно, что облучение привело к уменьшению размера. При облучении более высоким флюенсом имеет место дальнейшее уменьшение размера.

Положение максимума пика Q-DLTS дает величину характерного времени эмиссии носителей с уровней

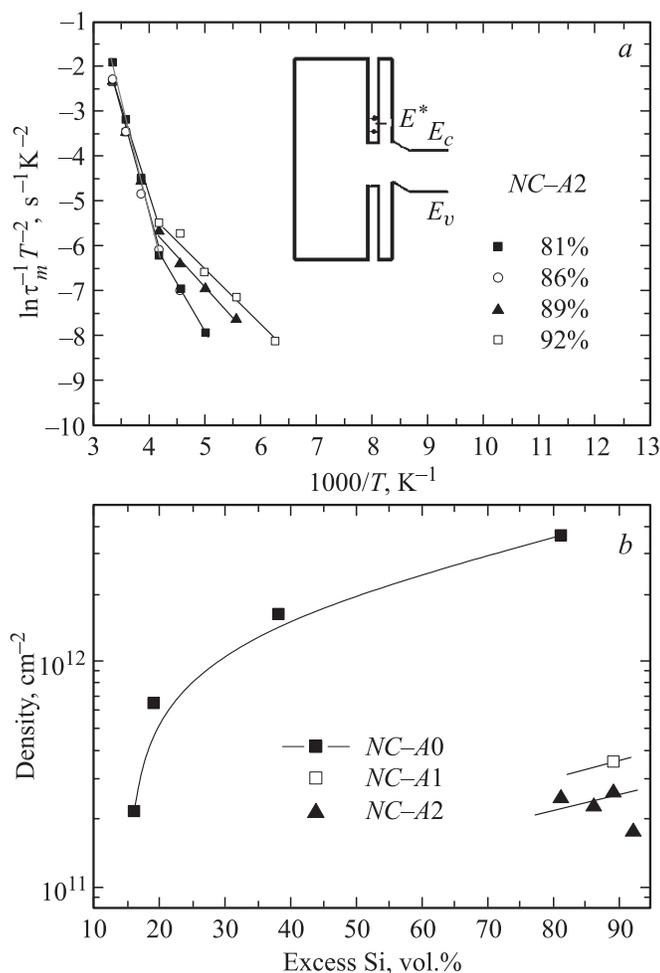


Рис. 2. *a* — зависимости Аррениуса для точек с разным составом облученного образца NC-A2. На вставке — энергетическая диаграмма нанокристалла в матрице SiO₂, расположенного вблизи кремниевой подложки. *b* — зависимость плотности перезаряжающихся центров от состава слоя для образцов NC-A0, NC-A1 и NC-A2.

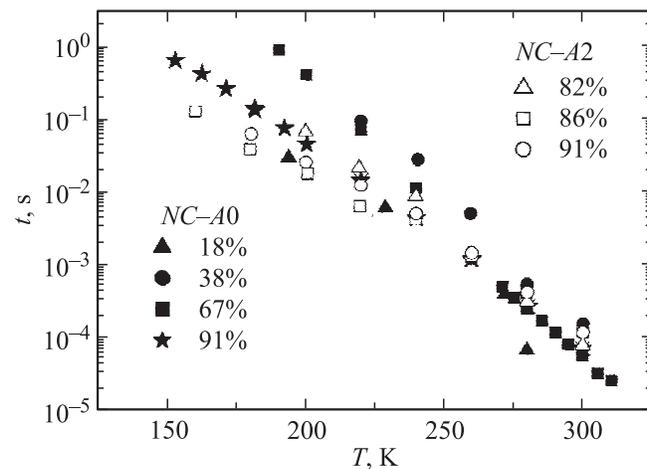


Рис. 3. Температурные зависимости времени выброса носителей с уровней нанокристаллов в подложку для образцов NC-A0 и NC-A2.

при температуре измерения. На рис. 3 представлены температурные зависимости времени выброса носителей с уровней нанокристаллов в подложку для образцов NC-A0 и NC-A2. Сравнивая данные рис. 3 для исходных и облученных структур, можно сделать вывод, что, несмотря на значительные перестройки в системе нанокристаллов, произошедшие в результате облучения, характерные времена перезарядки отдельных изолированных нанокристаллов практически не изменились при температуре 220–300 К и составляют 10^{-2} – 10^{-4} с. Для более низких температур времена выброса носителей в облученных образцах в среднем ниже, чем в исходной структуре.

4. Обсуждение

На вставке рис. 2, *a* приведена условная энергетическая диаграмма нанокристалла в матрице SiO₂, расположенного вблизи кремниевой подложки. Более высокое энергетическое положение уровней размерного квантования в нанокристалле по сравнению с краем зоны проводимости в подложке и дополнительный рост энергий уровней при заполнении их электронами на величину зарядовой энергии дают основание ожидать прямое туннелирование носителей при их выбросе из NCs. Наблюдение уровней нанокристаллов методом Q-DLTS и определение энергий активаций, связанных с выбросом носителей из нанокристаллов, показывают, что процесс эмиссии происходит путем сочетания термической активации и туннелирования. Это возможно, если эмиссия носителей происходит через уровень E^* на границе NCs/SiO₂. Тогда величины энергий, определенные экспериментально, представляют собой разницу энергии ($E^* - E$) нанокристалла и зависят от значения E^* . Наличие такого уровня часто используется при объяснении фотолюминесценции NCs [17].

Для исходного образца с составом 81% при низких температурах наблюдалась эмиссия с нулевой энергией активации (см. таблицу), т.е. прямое туннелирование носителей с уровня нанокристалла в подложку. Это был единственный случай наблюдения эмиссии носителей без термической активации. Можно предположить, что параллельно с термически активируемой эмиссией имеет место и обычное туннелирование носителей между нанокристаллами и подложкой, которое не наблюдается выбранным методом исследований. Но, судя по достаточно высокой концентрации центров (до $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ в необлученной структуре), наблюдаемых методом Q-DLTS, такое туннелирование не является доминирующим процессом.

В образцах с высоким содержанием кремния происходит постепенное изменение матрицы, в которой находятся нанокристаллы, от SiO_2 на аморфный кремний с небольшим добавлением окисла. Факт, что энергии активации эмиссии носителей при этом практически не изменяются (кроме наблюдения эффекта прямого туннелирования при низких температурах для одного из составов в слое, см. также [11]), означает, что роль матрицы не важна. Это является дополнительным аргументом, что уровень E^* , через который идет туннелирование, находится именно на интерфейсе нанокристалла, а не на границе с подложкой. И скорее всего, нанокристалл имеет „рубашку“ из SiO_2 .

Уменьшение плотности нанокристаллов, наблюдаемых методом Q-DLTS в облученных образцах по сравнению с исходным, коррелирует с формированием проводящих цепочек NCs в треках ионов. Только изолированные нанокристаллы, локализованные вне проводящих цепочек и способные удерживать заряд, будут давать вклад в Q-DLTS-сигнал.

Как следует из данных таблицы, облучение приводит к заметному уменьшению нанокристаллов при облучении. Возникновение более мелких нанокристаллов кремния может происходить двумя путями — формирование новых мелких нанокристаллов в процессе облучения и уменьшение размеров уже существующих NCs, например, за счет их окисления. Растворение металлических нановключений (в частности, Au) при облучении ионами высоких энергий было показано в работах [18,19]. Кроме того, в случае изменения формы NCs от сферических к вытянутым вдоль треков ионов, энергии будут определяться именно наименьшим размером нанокристалла. В этом случае уменьшение размеров свидетельствует о вытягивании нанокристаллов и уменьшении их диаметра. Фотолюминесценция, измеренная на этих же структурах, дает сдвиг положения пиков в „синюю“ область спектра, что также соответствует уменьшению размеров NCs [8].

Средние значения энергий активации носителей при эмиссии с нанокристаллов в необлученном образце составили $E^* = 0.24$ и $E^* = 0.43$ эВ. При облучении флюенсом ионов 10^{12} см^{-12} они уменьшились до $E^* = 0.13$ и $E^* = 0.35$ эВ, а при увеличении флюенса ионов —

до $E^* = 0.11$ и $E^* = 0.34$ эВ. Из сравнения этих значений видно, что при облучении имеет место уменьшение энергий активации. Это отражается и в уменьшении времени эмиссии носителей при относительно низкой температуре. Уменьшение энергий активации связано с уменьшением размера NCs (т.е. с увеличением энергий уровней размерного квантования при уменьшении размеров NCs) и, возможно, с уменьшением величины E^* .

5. Заключение

Методом зарядовой спектроскопии обнаружено, что выброс носителей с нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 является термически активируемым процессом. В работе определены величины энергетических барьеров, характеризующих процессы выброса носителей с уровней нанокристаллов в слоях NCs: SiO_2 , до и после их модификации облучением ионами высоких энергий. Получено, что энергии активации выброса носителей с нанокристаллов и размер нанокристаллов, оцененный из разницы между энергиями его двух уровней, наблюдаемых методом Q-DLTS, уменьшаются с увеличением флюенса ионов. Плотность нанокристаллов, наблюдаемых методом Q-DLTS, примерно на порядок уменьшается при облучении флюенсами $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$ по сравнению с исходными необлученными структурами за счет формирования в треках проводящих цепочек из нанокристаллов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 08-02-00351 и 08-02-00221.

Список литературы

- [1] D. Fink, L.T. Chadderton, K. Hoppe, W.R. Fahrner, A. Chandra, A. Kiv. Nucl. Instrum. Meth. B, **261**, 727 (2007).
- [2] G. Rizza, E.A. Dawi, A.M. Vredenberg, I. Monnet. Appl. Phys. Lett., **95**, 043 105 (2009).
- [3] C. D'Orleans, J.P. Stoquert, C. Estournes, C. Cerruti, J.J. Grob, J.L. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet. Phys. Rev. B, **67**, 20 101 (2003).
- [4] S. Klaumunzer. Nucl. Instrum. Meth. B, **244**, 1 (2006).
- [5] P.S. Chughari, T.M. Bhave, R. Pasricha, F. Singh, D. Kanjilal, S.V. Bhoraskar. Nucl. Instrum. Meth. B, **239**, 185 (2005).
- [6] W.M. Arnoldbic, N. Tomozeiu, E.D. van Hattum, R.W. Lof, A.M. Vredenberg, F.H.P.M. Habraken. Phys. Rev. B, **71**, 125 329 (2005).
- [7] P.S. Chughari, T.M. Bhave, D. Kanjilal, S.V. Bhoraskar. J. Appl. Phys., **93**, 3486 (2003).
- [8] И.В. Антонова, В.А. Скуратов, J. Jedrzejewski, I. Balberg. ФТП, **44** (4), 501 (2010).
- [9] I.V. Antonova, M.B. Gulyaev, V.A. Volodin, A.G. Cherkov, D.V. Marin, V.A. Skuratov, J. Jedrzejewski, I. Balberg. Nanotechnology, **20**, 095 205 (2009).
- [10] I.V. Antonova, A.G. Cherkov, V.A. Skuratov, M.S. Kagan, J. Jedrzejewski, I. Balberg. Nanotechnology, **20**, 185 401 (2009).

- [11] I.V. Antonova, D.V. Marin, V.A. Volodin, V.A. Skuratov, J. Jedrzejewski, I. Balberg. *Sol. St. Phenomena*, **156–158**, 523 (2009).
- [12] I.V. Antonova, E.P. Neustroev, S.A. Smagulova, J. Jedrzejewski, I. Balberg. *J. Appl. Phys.*, **106**, 064306 (2009).
- [13] A. Sa'ar, Y. Reichman, M. Dovrat, D. Krapf, J. Jedrzejewski, I. Balberg. *Nano Lett.*, **5**, 2443 (2005).
- [14] И.В. Антонова, С.С. Шаймеев, С.А. Смагулова. *ФТП*, **40**, 557 (2006).
- [15] A. Meftah. *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 920 (1993).
- [16] A.S. Moskalenko, J. Beracdar, A.A. Procofiev, I.N. Yassievich. *Phys. Rev. B*, **76**, 085427 (2007).
- [17] S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, V.V. Moshchalkov. *Nature Nanotechnology*, **3**, 174 (2008).
- [18] G. Rizza, Y. Ramjauni, T. Gacoin, L. Vieille, S. Henry. *Phys. Rev. B*, **76**, 245414 (2007).
- [19] G. Rizza, H. Chevery, T. Gacoin, A. Lamasson, S. Henry. *J. Appl. Phys.*, **101**, 014321 (2007).

Редактор Л.В. Беляков

Charge Spectroscopy of Si Nanocrystals Embedded into SiO₂ Matrix and Modified by High Energy Ions

I.V. Antonova, S.A. Smagulova*, E.P. Neustroev*, V.A. Skuratov†, J. Jedrzejewski•, E. Savir•, I. Balberg•

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

* North-Eastern Federal University,
677000 Yakutsk, Russia

† Joint Institute for Nuclear Research,
141980 Dubna, Russia

• The Racah Institute of Physics,
The Hebrew University,
Jerusalem, Israel

Abstract We report the studies of recharging of the Si nanocrystals (NCs) embedded in a SiO₂ matrix analyzed by means of charge deep level transient spectroscopy. In the Q-DLTS spectra two peaks were found which exhibited two activation energies in different temperature ranges. We suggest that these energies are associated with the carrier emission from quantum confined levels in the NCs. The size of the NCs and the typical carrier emission times of the individual relatively isolated NCs were extracted from these results. We also found that after high energy ion irradiation of the NCs–SiO₂ layers, the average NCs size and the density of NCs observed with Q-DLTS are decreased. These irradiation-induced effects are attributed to elongation of NCs, alignment and formation of NCs chains.