

12,03

Квантование электронного спектра и локализация электронов и дырок в кремниевых квантовых точках

© В.А. Гриценко¹, К.С. Журавлев¹, В.А. Надолинный²¹ Институт физики полупроводников СО РАН,
Новосибирск, Россия² Институт неорганической химии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: grits@isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 13 июля 2010 г.)

В экспериментах по фотолюминесценции наблюдалось квантование электронного спектра в кремниевых квантовых точках, полученных имплантацией кремния в оксид кремния SiO₂. Оценен диаметр кремниевых квантовых точек — 1.8 nm. Инжекция электронов и дырок сопровождается возникновением сигнала парамагнитного резонанса с *g*-фактором 2.006. Этот результат однозначно указывает на то, что кремниевые кластеры являются ловушками для электронов и дырок в SiO₂.

Работа поддержана РФФИ № 10-07-00531-а и интеграционным проектом № 70 СО РАН.

Оксид кремния SiO₂ является ключевым диэлектриком в структурах металл–диэлектрик–полупроводник на основе кремния. Обогащение SiO₂ избыточным, сверхстехиометрическим кремнием сопровождается захватом (локализацией) электронов и дырок. Этот эффект используется при разработке приборов флэш-памяти [1]. Несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, природа (атомная и электронная структура) глубоких центров, ответственных за локализацию электронов дырок, остается неизвестной. С другой стороны, квантование электронного спектра в кремниевых квантовых точках, помещенных в диэлектрическую среду (например, в оксид кремния), используется для разработки люминесцентных приборов на основе кремния [2]. Авторами [3] наблюдалось усиление оптического излучения в кремниевых кластерах. Обогащение SiO₂ избыточным кремнием осуществляется, как правило, с помощью имплантации кремния [2]. Естественно предположить, что за локализацию электронов и дырок в оксиде кремния, обогащенном избыточным кремнием SiO_x, ответственны кремниевые кластеры, возникающие при имплантации. Информативными методами изучения атомной и электронной структуры дефектов в твердом теле являются фотолюминесценция и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Целью настоящей работы является проверка гипотезы о том, что в оксиде кремния, обогащенном кремнием, захват электронов и дырок (локализация) осуществляется на кремниевые кластеры. Проверка этой гипотезы производится с помощью экспериментов по ЭПР.

Для имплантации кремния были использованы структуры Si/SiO₂, полученные термическим окислением кремния во влажном кислороде. Толщина оксида кремния по данным эллипсометрических измерений составляла 335 nm. Кремниевые пластины ориентации <111> имели сопротивление ≈ 500 Ω · см. Доза кремния 10¹⁶ cm⁻² имплантировалась в образцы при энергии

50 keV. Для устранения радиационных дефектов после имплантации образцы были отожжены в течение 30 min в сухом азоте при 800 °C. По данным расчетов с использованием программы TRIM максимум распределения кремния в SiO₂ расположен на расстоянии ≈ 60 nm от внешней поверхности SiO₂, ширина распределения на полувысоте составляет 50 nm. В максимуме распределения кремния концентрация атомов Si и SiO₂ составляет 2 · 10²¹ cm⁻³, т.е. около 3 at.%. Химическая формула оксида в максимуме распределения кремния имеет вид SiO_{1.91}.

Для экспериментов по ЭПР и фотолюминесценции вырезались кремниевые пластины размером 4 × 12 mm. Измерения осуществлялись при комнатной температуре на спектрометре Varian E-109 в X-диапазоне. Для калибровки *g*-фактора использовался дефинил-пикрил-гидрозил. Для увеличения отношения сигнал/шум производилось накопление сигнала за 400 проходов. Для детектирования трехкоординированных атомов кремния с неспаренным электроном ≡ Si₃Si• измерения осуществлялись при относительно большой мощности 2 mW. Символ (–) означает нормальную химическую связь, образованную двумя электронами, символ (•) — неспаренный электрон. Инжекция электронов и дырок в оксид кремния, обогащенный кремнием, осуществлялась из плазмы коронного разряда, как это описано в [4].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) возбуждались на длине волны λ = 325 nm гелий-кадмиевым лазером мощностью 5 mW. Измерения кинетики затухания осуществлялись азотным лазером при длительности импульса 7 ns и мощности 10 mW. Сигнал ФЛ детектировался двойным дифракционным монохроматором, сопряженным с фотоумножителем С-20, работающим в режиме счета фотонов. Измерения ФЛ осуществлялись при комнатной температуре.

Кремний, имплантированный в оксид кремния, образует кремниевые нанокластеры. Такие нанокластеры

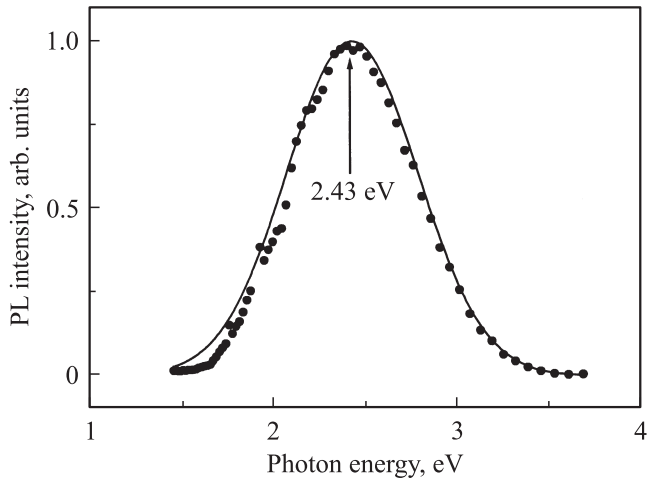


Рис. 1. Спектр люминесценции оксида кремния, обогащенного кремнием.

зарегистрированы в экспериментах по просвечивающей электронной микроскопии [5,6], рамановской спектроскопии [7,8], рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [9,10], фотолюминесценции [6–8,11–13]. Диаметр кремниевых нанокластеров по данным разных измерений лежит в диапазоне 1.5–6.0 nm [6,8,14,15].

На рис. 1 представлен экспериментальный спектр ФЛ оксида кремния, обогащенного кремнием, измеренный на образце, отожженном в азоте при 800°C. Спектр ФЛ аппроксимирован гауссовым распределением. Максимум спектра ФЛ расположен при энергии 2.43 eV (зеленый цвет), ширина на полувысоте составляет 0.84 eV. Затухание ФЛ в оксиде с избытком кремния не описывается строго экспоненциальным законом, однако характерное время затухания оказывается порядка микросекунд. В SiO₂ имеются два хорошо изученных собственных дефекта, имеющих энергии пиков ФЛ, близкие к наблюдаемому. Немостиковый кислород с неспаренным электроном ≡ SiO• имеет максимум люминесценции при 1.9 eV (красный цвет), ширина на полувысоте составляет 0.18 eV, время затухания люминесценции 12 μs [16]. Дважды координированный атом кремния с двумя электронами = Si: (силиленовый центр) имеет максимум люминесценции при 2.7 eV (голубой цвет), ширина на полувысоте составляет 0.5 eV, время затухания люминесценции 10 μs [16]. Ни наблюдаемая в эксперименте энергия ФЛ, ни полуширина пика ФЛ, ни время затухания не соответствуют параметрам люминесценции известных собственных дефектов в SiO₂.

Естественно объяснить наблюдаемую ФЛ квантовым размерным эффектом в аморфных кремниевых кластерах, возникающих при имплантации кремния в SiO₂ [2,14]. В [17,18] экспериментально измерена энергия максимума ФЛ в зависимости от диаметра аморфных кремниевых кластеров в матрице аморфного нитрида кремния Si₃N₄. Экспериментально наблюдаемой энергии ФЛ соответствует диаметр кремниевого кластера 1.7 nm. Таким образом, в оксиде кремния имплантированный

кремний образует квантовые кремниевые кластеры, которые ответственны за квантование электронного спектра и фотолюминесценцию.

Кроме тетраэдров SiO₄ и SiSi₄, соответствующих аморфным SiO₂ и Si в оксиде с имплантированными ионами, естественно предположить существование тетраэдров SiO₃Si, SiO₂Si₂, SiO₂Si₃. Из таких тетраэдров состоит нестехиометрический оксид кремния SiO_x, обогащенный избыточным кремнием [13]. Ширина запрещенной зоны аморфного SiO₂ составляет 8.0 eV [13]. По данным оптических измерений ширина запрещенной зоны аморфного Si равна 1.6 eV [18]. Величина барьера для дырок на границе Si/SiO₂ составляет 3.8 eV; следовательно, высота барьера для электронов на границе Si/SiO₂ равна 2.6 eV. Ширина запрещенной зоны аморфного SiO_x лежит в диапазоне 1.6–8.0 eV. Таким образом, оксид кремния с избыточным кремнием представляет модельную систему с крупномасштабными флуктуациями потенциала, обусловленными локальными пространственными флуктуациями ширины запрещенной зоны (рис. 2, а). Флуктуации ширины запрещенной зоны в такой модели обусловлены локальными флуктуациями химического состава. Максимальный масштаб флуктуаций потенциала для электронов и дырок задается высотой потенциального барьера на границе Si/SiO₂ для электронов и дырок соответственно. Ранее подобная модель крупномасштабных флуктуаций потенциала, обусловленных локальными флуктуациями химическо-

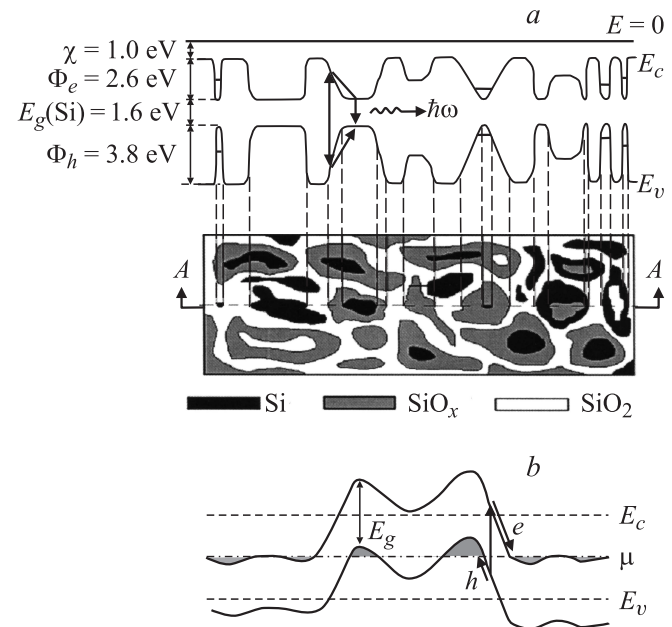


Рис. 2. а) Модель крупномасштабных флуктуаций потенциала в SiO_x. Внизу приведено двумерное изображение SiO_x: черным закрашены кремниевые кластеры, серым — субоксиды кремния, белым — оксид кремния. Вверху представлена энергетическая диаграмма SiO_x с крупномасштабными флуктуациями потенциала. б) Флуктуации потенциала в сильно легированном компенсированном полупроводнике, модель Шкловского–Эфроса.

го состава, была обоснована для аморфного нитрида кремния, обогащенного кремнием, SiN_x ($x < 4/3$) [10]. Предложенная модель радикально отличается от модели крупномасштабных флуктуаций потенциала сильнолегированного компенсированного полупроводника, предложенной Шкловским и Эфросом (рис. 2, *b*) [19]. В модели Шкловского–Эфроса ширина запрещенной зоны не зависит от пространственной координаты. Крупномасштабные флуктуации потенциала в модели Шкловского–Эфроса имеют электростатическую природу и обусловлены неоднородным пространственным распределением заряженных ионизованных доноров и акцепторов. Максимальный энергетический потенциал флуктуаций имеет масштаб ширины запрещенной зоны.

В оксиде кремния после имплантации кремния наблюдается сигнал ЭПР с g -фактором 2.0062 ± 0.0002 и шириной на полувысоте 0.65 ± 0.02 мТ (рис. 3, *a*). Этот сигнал обусловлен радиационными дефектами, так как он исчезает при отжиге (рис. 3, *b*). Наблюдаемые величины g -фактора и ширины сигнала ЭПР соответствуют трехкоординированному атомами кремния атому кремния с неспаренным электроном $\text{Si}_3\text{Si}\bullet$. Это так называемый D -центр, который идентифицирован в аморфном кремнии a -Si [20] и аморфном гидрогенизированном кремнии a -Si:H [21]. D -центр имеет g -фактор 2.0055 и ширину 0.47 мТ. С помощью ЭПР-экспе-

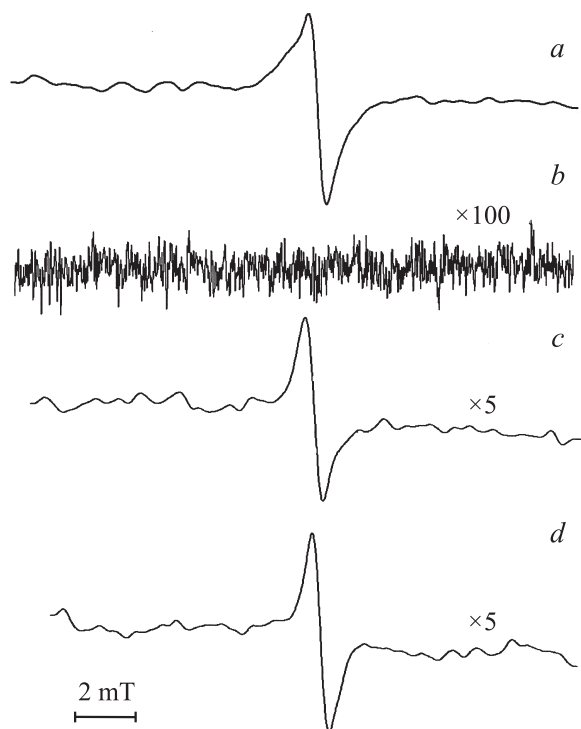


Рис. 3. Спектры электронного парамагнитного резонанса оксида кремния, обогащенного кремнием. *a* — исходный образец после имплантации кремния; *b* — после последующего отжига в азоте, 800°C, 30 min; *c* — отожженный образец после инъекции электронов; *d* — отожженный образец после инъекции дырок.

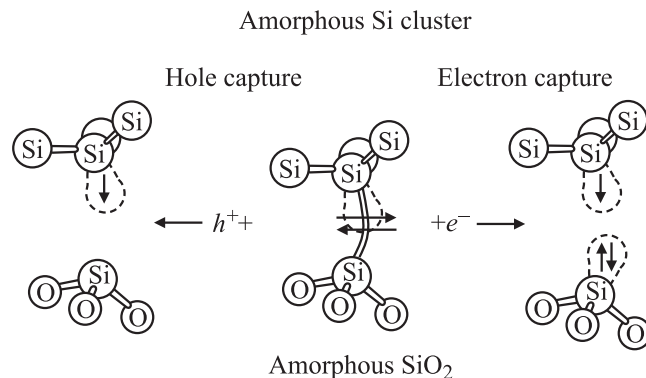
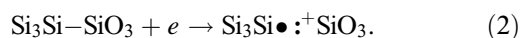
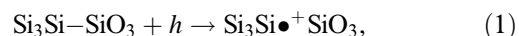


Рис. 4. Модель строения границы раздела Si/SiO₂. В центре — нейтральная структура Si₃Si–SiO₃, слева — образование дефекта Si₃Si• после захвата дырки, справа — образование дефекта Si₃Si•⁺ после захвата электрона.

риментов парамагнитный дефект $\text{Si}_3\text{Si}\bullet$ наблюдался в оксиде кремния с имплантированным в него кремнием [22], оксиде кремния, обогащенном избыточным кремнием SiO_x [23–25], нитриде кремния, обогащенном избыточным кремнием SiN_x [26–28], оксинитриде кремния SiO_xN_y [29–30] на границе раздела $\langle 111 \rangle \text{Si}/\text{SiO}_2$ (так называемый P_B -центр) [31], на границе раздела Si/Si₃N₄ (так называемый P_N -центр) [32]. Неспаренный электрон на дефекте $\text{Si}_3\text{Si}\bullet$ имеет гибридизацию 10% s -типа и 90% p -типа. Исчезновение сигнала ЭПР после отжига означает, что электронные и дырочные ловушки в оксиде кремния с избыточным кремнием являются диамагнитными.

Инжекция электронов в оксид кремния, обогащенный кремнием, сопровождается появлением сигнала ЭПР с g -фактором 2.0055 и шириной 0.47 мТ (рис. 3, *c*). Аналогично инжекция дырок в оксид кремния, обогащенный кремнием, сопровождается появлением сигнала ЭПР с g -фактором 2.0055 и шириной 0.47 мТ (рис. 3, *d*). Поверхностная концентрация парамагнитных дефектов, оцененная с помощью двойного интегрирования, составляет величину $(5 \pm 2) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Возникновение парамагнитных D -центров после инъекции электронов и дырок однозначно указывает на то, что кремниевые кластеры являются электронными и дырочными ловушками в оксиде кремния, обогащенном кремнием. Будем предполагать, что локализация осуществляется на границе Si/SiO₂. Рассмотрим кремниевый кластер, состоящий из структурных единиц $\text{Si}_3\text{Si}\text{--}\text{SiO}_3$. Захват дырок и электронов на такую единицу описывается реакциями (рис. 4)



Захват дырки на структурную единицу $\text{Si}_3\text{Si}\text{--}\text{SiO}_3$ сопровождается образованием нейтрального парамагнитного дефекта $\text{Si}_3\text{Si}\bullet$ и положительно заряженного диамагнитного дефекта $\text{Si}_3\text{Si}\bullet^+ \text{SiO}_3$. Захват электрона на структурную

единицу $\text{Si}_3\text{Si}-\text{SiO}_3$ сопровождается образованием нейтрального парамагнитного дефекта $\text{Si}_3\text{Si}\bullet$ и отрицательно заряженного диамагнитного дефекта $:\text{SiO}_3$. В обоих случаях (как при захвате дырки, так и при захвате электрона) образуется нейтральный парамагнитный дефект $\text{Si}_3\text{Si}\bullet$ (D -центр), ответственный за возникновение сигнала ЭПР с g -фактором ≈ 2.006 . По существу парамагнитный дефект, образующийся при локализации дырки и электрона, подобен хорошо изученному P_B -центру на границе Si/SiO_2 [31].

В заключение отметим, что при имплантации кремния в оксид кремния в последнем образуются кремниевые квантовые точки, в которых наблюдается квантование электронного спектра. Инжекция электронов и дырок в оксид кремния, обогащенный кремнием, приводит к образованию парамагнитных дефектов. Значение g -факторов парамагнитного сигнала, возникающего при локализации электронов и дырок (2.006), однозначно свидетельствует о том, что электроны и дырки локализируются на границе Si/SiO_2 .

Список литературы

- [1] Т.В. Перевалов, В.А. Гриценко. УФН **180**, 6, 583 (2010).
- [2] И.Е. Тыщенко. В кн.: Диэлектрики в наноэлектронике / Под ред. А.Л. Асеева. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2010). С. 258.
- [3] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzei, G. Franzo, F. Priolo. Nature **408**, 440 (2000).
- [4] W.L. Warren, J. Kanicki, J.R. Robertson, E.H. Poindexter, P.J. McWhorter. J. Appl. Phys. **74**, 4034 (1993).
- [5] F. Iacona, G. Franzo, C. Spinella. J. Appl. Phys. **87**, 1295 (2000).
- [6] P. Mutti, G. Ghisloti, S. Bertoni, L. Bonoldi, G.F. Cerefolini, L. Meda, E. Grill, M. Gussi. Appl. Phys. Lett. **66**, 851 (1995).
- [7] G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, K.S. Zhuravlev, N.A. Pazdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovskiy, A.F. Leier, W. Skorupa, R.A. Yankov. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **122**, 571 (1997).
- [8] M.Ya. Valakh, V.A. Yukhimchuk, V.Ya. Bratis, A.A. Konchits, P.L.F. Hemment, T. Komoda. J. Appl. Phys. **85**, 168 (1999).
- [9] H.Z. Song, X.M. Bao. Phys. Rev. B **55**, 6988 (1997).
- [10] В.А. Гриценко, Д.В. Гриценко, Ю.Н. Новиков, R.W.M. Kwok, I. Bello. ЖЭТФ **125**, 868 (2004).
- [11] T. Fujita, M. Fukui, S. Okada, T. Shimizu, N. Itoh. Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L 1254 (1989).
- [12] M. Lopez, B. Garrido, C. Garcia, P. Pellegrino, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. Appl. Phys. Lett. **80**, 1637 (2002).
- [13] В.А. Гриценко. УФН **178**, 727 (2008).
- [14] I. Vasilev, S. Ogut, J. Chelikowsky. Phys. Rev. Lett. **86**, 1813 (2001).
- [15] U. Hermann, H.H. Dunken, E. Wendler, W. Wesch. J. Non-Cryst. Solids **204**, 273 (1996).
- [16] В.А. Гриценко. Строение и электронная структура диэлектриков в кремниевых МДП-структурах. Наука, Новосибирск (1993). С. 280.
- [17] N.-M. Park, T.-S. Kim, S.-J. Park. Appl. Phys. Lett. **78**, 2575 (2001).
- [18] N.M. Park, C.J. Choi, T.-Y. Seong, S.-J. Park. Phys. Rev. Lett. **86**, 1355 (2001).
- [19] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.
- [20] M. Stutzman, D.K. Biegelsen. Phys. Rev. B **40**, 834 (1989).
- [21] T. Umeda, S. Yamasaki, J. Isoya, K. Tanaka. Phys. Rev. B **62**, 15 702 (2000).
- [22] H. Hosono, H. Kawazoe, K. Oyoshi, S. Tanaka. J. Non-Cryst. Solids **179**, 39 (1994).
- [23] E. Holzenkämpfer, F.W. Richter, J. Stuke, U. Voigt-Grote. J. Non-Cryst. Solids **32**, 327 (1979).
- [24] Y. Kamigaki, K. Yokogawa, T. Hashimoto, T. Uemura. J. Appl. Phys. **80**, 3430 (1996).
- [25] E. San Andres, A. del Prado, I. Martil, G. Gonzales-Diaz, D. Bravo, F.L. Lopez. J. Appl. Phys. **92**, 1906 (2002).
- [26] Y. Kamigaki, S. Minami, H. Kato. J. Appl. Phys. **68**, 2211 (1990).
- [27] S. Hasegawa. J. Appl. Phys. **83**, 2228 (1988).
- [28] V.A. Gritsenko, K.S. Zhuravlev, A.D. Milov, H. Wong, R.W.M. Kwok, J.B. Xu. Thin Solid Films **353**, 20 (1999).
- [29] L.-N. He, T. Inokuma, S. Hasegawa. Jpn. J. Appl. Phys. (Pt 1) **35**, 1503 (1996).
- [30] B. Pivac, B. Rakvin, A. Borghesi, A. Sassella, M. Bacchetta, L. Zanotti. J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 44 (1999).
- [31] J.F. Conley, P.M. Lenahan. In: Physics of SiO_2 and the Si/SiO_2 interface / Eds H.Z. Massoud, E.H. Pondexter, C.R. Helms. New Jersey (1996). P. 214.
- [32] A. Stesmans, G. Van Gorp. Phys. Rev. B **39**, 2864 (1989).