Karolina CZARNACKA[1], Aleksander FEDOTOV[2], Tomasz N. KOŁTUNOWICZ[1]

Politechnika Lubelska, Wydział Elektrotechniki i Informatyki, Katedra Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć (1), Białoruski Państwowy Uniwersytet, Wydział Fizyki, Katedra Energofizyki (2)

doi:10.15199/48.2018.08.16

Zmiennoprądowe właściwości dielektryczne materiałów nanowarstwowych a-SiOx/SiO2

Streszczenie. *Nanokompozyt warstwowy a-SiOx/SiO2 został osadzony na podłożu krzemowym o orientacji (100) przez naprzemienne próżniowe naparowywanie. W ten sposób otrzymano 50 warstw naprzemiennie ułożonych SiOx oraz SiO2. Grubości poszczególnych warstw wynosiły ok. 3nm dla SiO2 oraz ok. 8 nm dla SiOx. Całkowita grubość uzyskanego nanokompozytu bez podłoża wynosiła 280 ± 15 nm. Następnie otrzymany materiał został poddany dwu godzinnemu wygrzewaniu w temperaturze 1110ºC w atmosferze azotu. Zmiennoprądowe pomiary wielkości elektrycznych wykonano w zakresie częstotliwości z przedziału od 100 Hz do 1 MHz w temperaturach od 20 K do 375 K. Przedstawiono częstotliwościowe i temperaturowe zależności pojemności, konduktywności, kąta przesunięcia fazowego, przenikalności dielektrycznej oraz tangensa kąta strat. Na tej podstawie ustalono, mechanizm przenoszenia ładunku w materiale oraz jego właściwości dielektryczne.*

Abstract. *The layered a-SiOx/SiO2 nanocomposite was deposited by alternating vacuum evaporation on a p-Si:B (100) substrate. In this way, 50 layers of alternating placed SiOx and SiO2 were obtained. The thicknesses of individual layers were approx. 3 nm for SiO2 and approx. 8 nm for SiOx.The total thickness of the obtained nanocomposite without substrate was 280 ± 15 nm. Then the material was subjected to a two hour annealing at 1100 °C under a nitrogen atmosphere to obtain silicon nanoparticles in the oxide matrix. AC measurements of electrical properties were made in the frequency range from 100 Hz to 1 MHz at temperatures from 20 K to 375 K. Frequency and temperature dependences of capacitance, conductivity, phase shift angle, dielectric permittivity and tangent of the loss angle were presented. On this basis, the mechanism of charge transfer in the material and its dielectric properties were determined. It was found that in the nanocomposite hopping conductivity and additional polarity to the matrix occur. The temperature dependence of the dielectric relaxation time was determined, on the basis of which the activation energies were calculated. Two ranges of changes in activation energy can be observed: low temperature region corresponds to a low activation energy value □E1□0,0002 eV, while in the high temperature range, the activation energy rises many times up to □E2□0.08 eV. (**AC dielectric properties of a-SiOx/SiO2 layered nanomaterials**).*

Słowa kluczowe: nanokryształy Si, nanowarstwy, właściwości elektryczne, transport ładunku.
Keywords: Si nanocrystals, nanolayers, electrical properties, charge transport.

Wprowadzenie

Odkrycie w temperaturze pokojowej silnej luminescencji pochodzącej od nanokryształów krzemu [1] oraz osadzonych w osnowie dielektryków o szerokiej przerwie energetycznej [2, 3, 4] spowodowało w ostatnich latach intensyfikację badań związanych z potencjalnym zastosowaniem tych materiałów do budowy urządzeń optoelektronicznych. Dobrymi kandydatami w tej dziedzinie są materiały o osnowie tlenku krzemu SiO_2 lub osnowach tlenkowych niestechiometrycznych bogatych w krzem [2, 3]. Stosowanych jest wiele różnych metod wytwarzania takich struktur np. implantacja jonów Si do SiO_2 [5, 6], reaktywne naparowywanie SiO [7] czy chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane plazmowo [8]. Procesy osadzania są ważnym krokiem w celu uzyskania dobrze uporządkowanych nanokryształów krzemu w osnowie tlenkowej, co w znaczący sposób wpływa na właściwości elektryczne i optyczne. Na przykład, rozmiar cząstek bezpośrednio określa pasmo wzbronione takich układów [9]. Skład osnowy oraz granicy faz na powierzchni nanocząstek wpływa nieznacznie na emisję światła oraz magazynowanie ładunków elektrycznych [9, 10].

Jednym ze sprawdzonych sposobów kontroli wielkości nanocząstek krzemu jest osadzenie cienkiej warstwy tlenku krzemu wzbogaconego w krzem, między warstwami SiO_2, tworząc układ wielowarstwowy. Podczas wygrzewania warstwa krzemionki działa jako bariera dyfuzyjna, ograniczając tym samym wzrost kryształów [11, 12]. Większość istniejącej literatury w tej dziedzinie opisuje strukturalne i optyczne właściwości. Podjęto kilka prób zbadania właściwości elektrycznych nanokryształów krzemu opracowanych z zastosowaniem podejścia wielowarstwowego SiO_x/SiO_2. Określono, że w tego typu strukturach może zachodzić zjawisko tunelowania Fowlera–Nordheima [13]. W zależności od grubości oraz ilości warstw mogą zachodzić również mechanizmy bezpośredniego tunelowania [14], transport równoległy [15] czy mechanizm Poole'a–Frenkla [16].

Celem poniższej pracy było zbadanie zmiennoprądowych wielkości elektrycznych nanomateriałów wielowarstwowych *a*-SiO_x/SiO_2, które poddano wygrzewaniu w celu uzyskania nanokryształów krzemu w osnowie tlenkowej. Na tej podstawie określono właściwości dielektryczne oraz zaproponowano zmiennoprądowy mechanizm przenoszenia ładunku w tego typu układach.

Materiały i metody badawcze

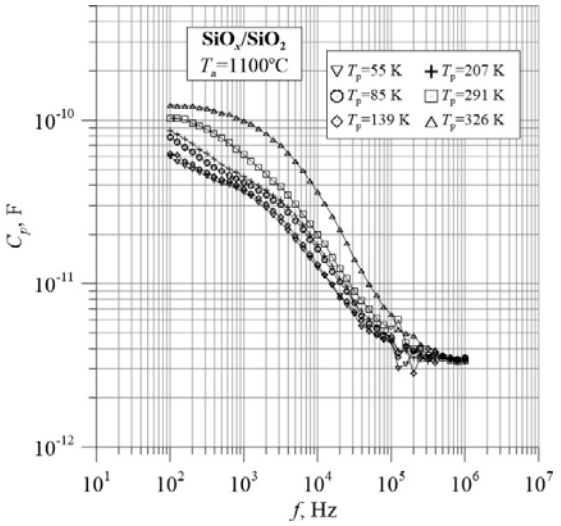
Nanokompozyt warstwowy *a*-SiO_x/SiO_2 został osadzony na podłożu krzemowym o orientacji (100) przez naprzemienne próżniowe naparowywanie odpowiednich materiałów z dwóch oddzielnych źródeł, wg metody opisanej w pracy [12]. Przed osadzeniem, resztkowe ciśnienie atmosferyczne wynosiło $1{,}9\times10^{-4}$ Pa. Podczas procesu temperaturę podłoża utrzymywano na poziomie 200 ± 10°C, a ciśnienia par SiO i SiO_2 wynosiły odpowiednio $9{,}3\times10^{-4}$ i $2{,}7\times10^{-2}$ Pa. W ten sposób naparowano 50 warstw naprzemiennie ułożonych SiO_x oraz SiO_2. Grubości poszczególnych warstw monitorowano za pomocą mikroskopii interferencyjnej i uzyskano ok. 3nm dla SiO_2 oraz ok. 8 nm dla SiO_x. Całkowita grubość uzyskanego nanokompozytu bez podłoża wynosiła 280 ± 15 nm. Następnie otrzymany materiał został poddany dwu godzinnemu wygrzewaniu w temperaturze 1110ºC w atmosferze azotu. W rezultacie otrzymano struktury z nanocząsteczkami krzemu o średnich wymiarach 2,5, 3,5 i 4,5 nm. Pomiar wielkości nanoziaren został przeprowadzony za pomocą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej, jak opisano w pracy [12]. Na powierzchnię próbek naniesiono srebrne styki w celu zminimalizowania wpływu styku punktowego w czasie pomiarów elektrycznych.

Badania zmiennoprądowych właściwości elektrycznych wytworzonych i wygrzanych warstw wykonano na stanowisku pomiarowym opisanym w pracy [17]. Pomiar przeprowadzono w zakresie temperatur pomiarowych T_p od 20 K do 375 K. Mierzonymi parametrami były rezystancja

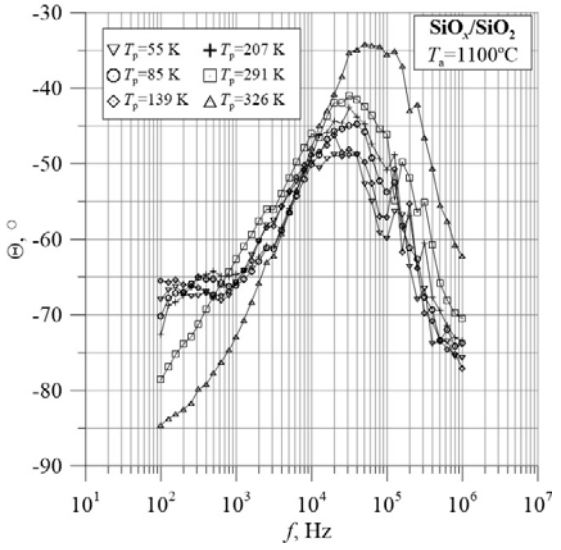
R_p, pojemność C_p, kąt przesunięcia fazowego θ oraz tangens kąta strat dielektrycznych tgδ przy użyciu prądu zmiennego w zakresie częstotliwości 100 Hz-1MHz. Na tej podstawie wyznaczono zależność częstotliwościową konduktywności σ oraz stratność materiału.

Wyniki pomiarów

Na rysunku 1a przedstawiono częstotliwościowo-temperaturową zależność pojemności C_p materiału *a*-SiO_x/SiO_2 dla kilku wybranych temperatur pomiarowych. Można zauważyć, że pojemność wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej nieznacznie rośnie, zaś maleje znacząco wraz ze wzrostem częstotliwości – o ponad rząd wielkości. Rysunek 1b przedstawia częstotliwościowo-temperaturową zależność kąta przesunięcia fazowego. W całym zakresie temperatur pomiarowych oraz częstotliwości kąt jest ujemny i nie przekracza -90º. Świadczy to o pojemnościowym charakterze badanej struktury.



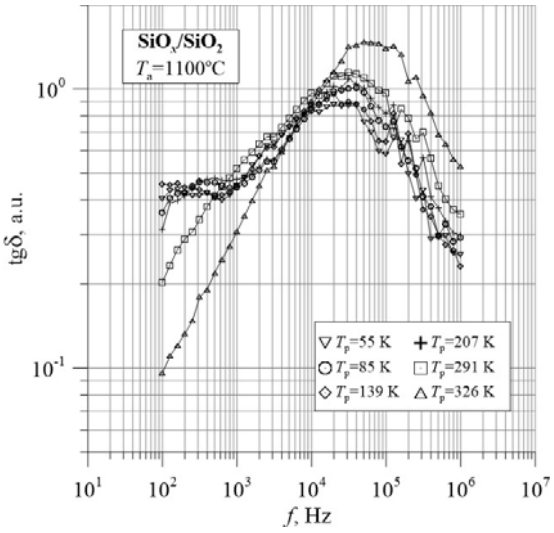
a)



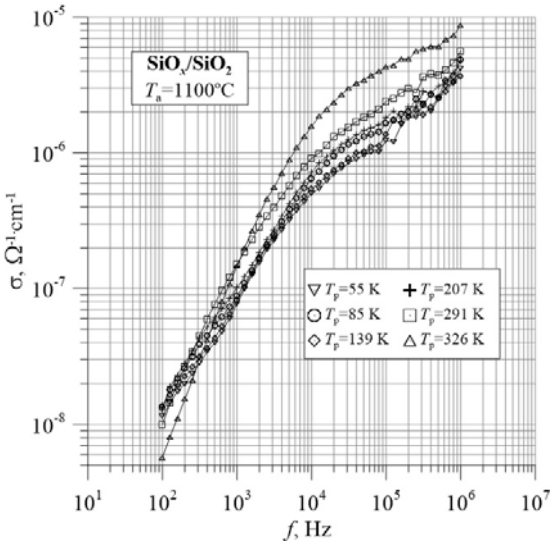
b)

Rys.1. Częstotliwościowo-temperaturowe zależności pojemności C_p a) oraz kąta przesunięcia fazowego θ b) nanokompozytu *a*-SiO_x/SiO_2

Rysunek 2a przedstawia częstotliwościowo-temperaturową zależność tangensa kąta strat dielektrycznych tgδ, zaś rysunek 2b częstotliwościowo-temperaturową zależność konduktywności σ materiału *a*-SiO_x/SiO_2 dla kilku wybranych temperatur pomiarowych. Analiza wykresów sugeruje, że w materiale zachodzi przewodnictwo typu dielektrycznego. Przede wszystkim konduktywność rośnie wraz z temperaturą pomiarową T_p. Co więcej konduktywność materiału rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości pomiarowej w pełnym zakresie temperatur. Zgodnie z Mottem [18] można określić, że w badanym materiale zachodzi tunelowanie elektronów między nanocząsteczkami krzemu przez barierę z SiO_2 oraz można zastosować model zmiennoprądowej przewodności skokowej zaproponowany w pracach [19, 20].



a)



b)

Rys.2. Częstotliwościowo-temperaturowa zależność tangensa strat dielektrycznych tgδ a) oraz konduktywności σ b) nanokompozytu *a*-SiO_x/SiO_2

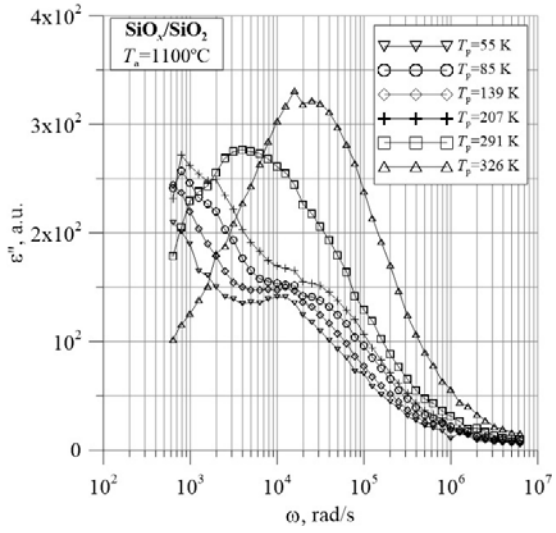
Model przewiduje, że pomiędzy nanocząsteczkami fazy metalicznej, umieszczonymi w matrycy dielektrycznej, zachodzi skokowa wymiana ładunków poprzez tunelowanie. Przeskok z jednej neutralnej cząsteczki do drugiej powoduje powstawanie dipolu (zachodzi dodatkowa polaryzacja materiału). Po czasie istnienia dipolu τ dochodzi do dalszego przeskoku elektronu w kierunku przeciwnym do pola elektrycznego (prąd stały). Prawdopodobieństwo takich przeskoków jest nieduże i wynosi *p*. Pozostała część elektronów (1-*p*) po czasie τ wraca pod wpływem lokalnego pola elektrycznego dipolu do cząsteczek, z których

rozpoczęły swój skok. Powoduje to przepływ prądu wysokoczęstotliwościowego oraz zanik dipoli. Z modelu wynika, że w obszarze niskich częstotliwości występuje dodatkowa termicznie aktywowana polaryzacja – wzrost pojemności wraz ze wzrostem temperatury. W celu określenia wartości czasu relaksacji dielektrycznej wyznaczono stratność ε'' opisaną wzorem (1):

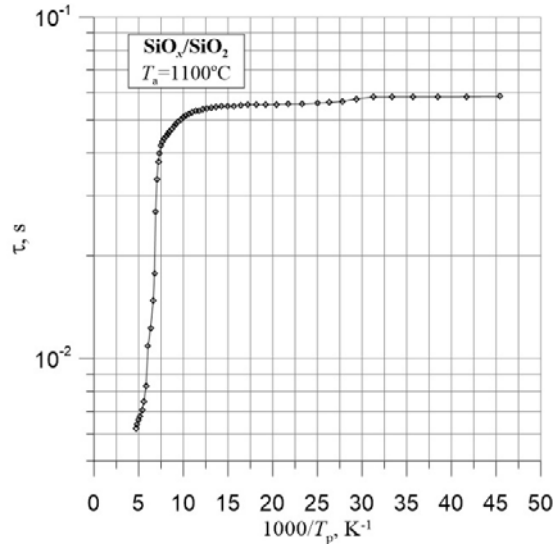
$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \tag{1}$$

gdzie: ε'' – stratność; σ – konduktywność; ε_0 – przenikalność próżni; ω – częstotliwość kołowa.

Określając położenie maksimum na zależności ε''(ω) ze wzoru (1) można wyznaczyć wartość czasu istnienia dipoli τ (czasu relaksacji dielektrycznej). Na rysunku 3a przedstawiono przebiegi stratności w zależności od częstotliwości kołowej dla wybranych temperatur pomiarowych. Na podstawie przedstawionych na tym rysunku przebiegów wyznaczono położenia maksimów dla poszczególnych temperatur pomiarowych, a na ich podstawie obliczono wartości τ.



a)



b)

Rys.3. Zależność stratności ε'' od częstotliwości kołowej ω a) oraz zależność Arrheniusa czasu istnienia dipolu τ nanokompozytu *a*-SiO$_x$/SiO$_2$

Czas relaksacji dielektrycznej τ opisywany jest wzorem [21]:

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot exp\left(\frac{\Delta E_\tau}{k \cdot T}\right) \tag{2}$$

gdzie: ΔE_τ – energia aktywacji relaksacji, *k* – stała Boltzmanna, *T* – temperatura.

Na tej podstawie przygotowano wykres Arrheniusa dla czasu istnienia dipoli τ przedstawiony na rysunku 3b. Jak widać z tego wykresu, w obszarze niskich temperatur występuje słaba zależność czasu τ od temperatury, czemu odpowiada niska wartość energii aktywacji $\Delta E_1 \approx 0{,}0002$ eV. W obszarze wysokich temperatur energia aktywacji wzrasta wielokrotnie do wartości $\Delta E_2 \approx 0{,}08$ eV. Czas relaksacji nie jest wartością stałą, ponieważ jest rówież funkcją odległości, którą powinien pokonać przeskakujący elektron. Dlatego możemy powiedzieć, że mamy doczynienia z przynajmniej dwoma rodzajami nanocząsteczek.

Podsumowanie

Zmierzono częstotliwościowo-temperaturowe zależności pojemności C_p, kąta przesunięcia fazowego θ, tangensa kąta strat dielektrycznych tgδ oraz konduktywności σ nanomateriałów wielowarstwowych *a*-SiO$_x$/SiO$_2$, które wygrzano w celu uzyskania nanocząsteczek krzemu w osnowie tlenkowej. Ustalono, że w nanokompozycie występują przewodność skokowa oraz dodatkowa polaryzacja względem matrycy. Wyznaczono temperaturową zależność czasu relaksacji dielektrycznej, na podstawie której określono energie aktywacji. Wyróżnić można dwa przedziały zmian energii aktywacji: w obszarze niskich temperatur odpowiada niska wartość energii aktywacji $\Delta E_1 \approx 0{,}0002$ eV, zaś w zakresie wysokich temperatur energia aktywacji wzrasta wielokrotnie do wartości $\Delta E_2 \approx 0{,}08$ eV.

***Autorzy**: mgr inż. Karolina Czarnacka, Politechnika Lubelska, Wydział Elektrotechniki i Informatyki, Katedra Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć, ul. Nadbystrzycka 38 D, 20-618 Lublin, Polska; prof. Aleksander Fedotov, Białoruski Państwowy Uniwersytet, Wydział Fizyki, Katedra Energofizyki, ul. Nezalezhnastsi 4, 220030, Mińsk, Białoruś; dr hab. inż. Tomasz N. Kołtunowicz, prof. PL, Politechnika Lubelska, Wydział Elektrotechniki i Informatyki, Katedra Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć, ul. Nadbystrzycka 38 D, 20-618 Lublin, Polska.*

LITERATURA

[1] Parkhomenko I., Vlasukova L., Komarov F., Milchanin O., Makhavikou M., Mudryi A., Zhivulko V., Żuk J., Kopyciński P., Murzalinov D., Origin of visible photoluminescence from Si-rich and N-rich silicon nitride films, *Thin Solid Films*, vol. 626 (2017), 70–75

[2] Jin L., Li D., Yang D., Que D., Enhancement of room temperature dislocation-related photoluminescence of electron irradiated silicon, *Journal of Applied Physics*, vol.113, 033518, (2013)

[3] Wang W., Huang J., Xu W., Electrical properties of boron-and phosphorous-doped microcrystalline silicon thin films prepared by magnetron sputtering of heavily doped silicon targets, *J. Mater. Sci. Materlials Electron.*, vol. 24 (2013), 2122–2127

[4] Pavesi L., Turan R., Silicon Nanocrystals: Fundamentals, *Synthesis and Applications*, Wiley-VCH Verlag, (2010)

[5] Canham L.T., Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Applied Physics Letters*, Vol. 57, Issue 10, (1990), 1046

[6] Choi S.H., Elliman R.G., Cheylan S., Martin J.P.D., Intrinsic defect-related blue-violet and ultraviolet photoluminescence from Si+-implanted fused silica, *Applied Physics Letters*, Vol. 76, Issue 15, (2000), 2062

[7] Ershov A.V. et al., Annealing-induced evolution of optical properties of the multilayered nanoperiodic SiOx/ZrO2 system

containing Si nanoclusters, *Semiconductors*, vol. 45, (2011), no. 6
[8] Wang X. et al., Fabrication and carrier transport properties of Si quantum dots/SiO2 multilayer films on Si substrate, *Vacuum*, vol. 101, (2014), 301–305
[9] Creazzo T., Redding B., Marchena E., Murakowski J., Prather D.W., Tunable photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystals in nanocrystalline-Si/SiO2 superlattices, *Journal of Luminescence*, vol. 130, (2010), no. 4, 631–636
[10] Jambois O., Rinnert H., Devaux X., Vergnat M., Photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystallites embedded in SiO2 thin films, *Journal of Applied Physics*, vol. 98, 046105, (2005)
[11] Gourbilleau F., Ternon C., Maestre D., Palais O., Dufour C., Silicon-rich SiO2/SiO2 multilayers: A promising material for the third generation of solar cell, *Journal of Applied Physics*, vol. 106, 013501, (2009)
[12] Ershov A.V., Chugrov I.A., Tetelbaum D.I., Mashin A.I., Pavlov D.A., Nezhdanov A.V., Bobrov A.I., Grachev D.A., Thermal Evolution of the Morphology, Structure, and Optical Properties of Multilayer Nanoperiodic Systems Produced by the Vacuum Evaporation of SiO and SiO2, *Semiconductors*, , Vol. 47 (2013), No. 4, 481–486
[13] Gutsch S., Laube J., Hartel A.M., Hiller D., Zakharov N., Werner P., Zacharias M., Charge transport in Si nanocrystal/SiO2 superlattices, *J. Appl. Phys.*, vol. 113, 133703, (2013)
[14] Rolver R., Berghoff B., Batzner D., Spangenberg B., Kurz H., Schmidt M., Stegemann B., Si/SiO2multiple quantumwells for all silicon tandemcells: conductivity and photocurrent measurements, *Thin Solid Films*, vol. 516, (2008), 6763–6766
[15] Manousiadis P., Gardelis S., Nassiopoulou A.G., Electrical transport and photocurrent mechanisms in silicon nanocrystal multilayers, *J. Appl. Phys.*, Vol. 113, 043703, (2013)
[16] Lopez-Vidrier J., Berencen Y., Hernandez S., Blazquez O., Gutsch S., Laube J., Hiller D., Loper P., Schnabel M., Janz S., Zacharias M., Garrido B., Charge transport and electroluminescence of silicon nanocrystals/SiO2 superlattices, *J. Appl. Phys.*, vol. 114, 163701, (2013)
[17] Koltunowicz T.N., Measurement station for Frequency Dielectric Spectroscopy of nanocomposites and semiconductors, *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 82, (2015), no. 4, 653-658
[18] Mott N., F., Davis E.A., Electronic Processes in Non-crystalline Materials, *2nd edn, Oxford Univ. Press*, Oxford, (1979)
[19] Koltunowicz T.N., Zukowski P., Boiko O., Saad A., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Larkin A., Kasiuk J., AC hopping conductance in nanocomposite films with ferromagnetic alloy nanoparticles in a PbZrTiO3 matrix, *Journal of Electronic Materials*, vol. 44, (2015), no. 7, 2260-2268
[20] Koltunowicz T.N., Zukowski P., Bondariev V., Czarnacka K., Boiko O., Fedotova J.A., Kasiuk J.V., Study of dielectric function of (FeCoZr)x(CaF2)(100-x) nanocomposites produced with a beam of argon ions, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 650, (2015), 262-267
[21] Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M., Dielectric dispersion and ac conductivity in—Iron particles loaded—polymer composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* Vol.34, (2003), 1187-1198