

УДК 621.315.592

П.И. ГАЙДУК, А.Н. ЛАРСЕН (ДАНИЯ), П. НОРМАНД (ГРЕЦИЯ), А. КЛАВАРИ (ФРАНЦИЯ)

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ Ge В СЛОЯХ SiO₂ ПРИ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СЛОЕВ Si/Ge

We report on formation of self-organized Ge nanocrystals incorporated in thin SiO₂ layers of a MOS structure. A new approach for Ge nanocrystal formation is proposed including MBE growth of Si/Ge layers followed by rapid thermal processing in oxygen and nitrogen ambient. Size and density distribution of Ge nanocrystals is investigated as a function of processing conditions. MOS structures with incorporated Ge nanocrystals are manufactured and high frequency C- ν measurements are performed to verify the quality of Ge ncs embedded metal-oxide-semiconductor structure.

Слои SiO₂ со встроенными самоорганизованными нанокристаллами (СНК) Ge являются перспективными для создания приборов, в частности при разработке новых изделий опто- и наноэлектроники [1–4]. В связи с этим большой интерес вызывают двумерные (2D) массивы СНК Ge, локализованные на расстоянии туннелирования от области канала МОП-структур, которые могут быть использованы для конструирования перспективных приборов энергонезависимой памяти [5, 6] или одноэлектронных транзисторов [2, 7]. К настоящему времени известны исследования, в основу которых положены имплантационные [8, 9] или ростовые [5, 6, 10, 11] подходы к формированию массивов СНК. Нами разработан и апробирован оригинальный подход к созданию плоских массивов СНК, расположенных на малых, хорошо контролируемых расстояниях от области канала [12–14]. Процесс формирования включает четыре ключевые стадии: а) термическое окисление пластины для получения слоя туннельного окисла (3 ± 8 нм), разделяющего слой СНК и канал МОП-транзистора; б) последовательное осаждение методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) тонких слоев Ge ($0,5 \pm 0,9$ нм) и Si (5 ± 30 нм); в) термическое оксидирование верхнего слоя Si до его соприкосновения с туннельным оксидом; г) быстрый термический отжиг структуры в инертной среде для формирования слоя нанокристаллов Ge. В целом процедура формирования структур содержит обычные, хорошо отработанные технологические методы оксидирования [15], осаждения и отжига, позволяющие использовать традиционное технологическое оборудование для производства приборов наноэлектроники нового поколения. В на-

стоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и $C - V$ -измерений исследованы структура, плотность и размеры СНК Ge в слоях SiO₂ в зависимости от условий их формирования, а также проведены измерения соответствующих электрофизических характеристик МОП-конденсаторов.

Материал и методика

В качестве исходных использованы подложки кремния (001)-ориентации и p -типа проводимости с термически выращенным слоем туннельного оксида толщиной 4 нм. Слои Ge ($0,5 \pm 0,9$ нм), а затем и Si (4 нм) выращивали последовательно в камере молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при температуре 300 °С. Основная мотивация осаждения германия на подложку с предварительно выращенным слоем SiO₂ состояла в: 1) предотвращении сегрегационного оттеснения Ge растущим слоем SiO₂ в подложку Si при последующем оксидировании, 2) строгой фиксации толщины и качества слоя туннельного оксида между кремниевой подложкой и полосой нанокристаллов Ge, 3) самоорганизации нанокристаллов Ge в плоскости, параллельной Si-подложке на расстоянии туннелирования. Выращенные пластины разделяли на образцы размером 2x2 см, после чего проводили их оксидирование в атмосфере сухого кислорода при 800 °С в течение 14 мин, а также быстрый термический отжиг (БТО) в инертной среде (сухой N₂) при 950 °С длительностью от 10 до 60 с. В соответствии с результатами наших электронно-микроскопических исследований [12–14] на этапе оксидирования происходит смыкание верхнего слоя SiO₂ с нижним (туннельным) оксидом с одновременной трансформацией слоя Ge в островковый GeO₂. Для трансформации частиц GeO₂ в СНК германия использован процесс редукции: при термическом отжиге в атмосфере чистого N₂ происходит восстановление Ge из GeO₂ за счет притока мономеров Si от границы раздела SiO₂/Si и их взаимодействия с GeO₂ в соответствии с реакцией $Si + GeO_2 \rightarrow Ge + SiO_2$ [16]. Указанная реакция происходит спонтанно и с большой скоростью (при БТО с диапазоном длительностей десятки секунд); движущей силой реакции является большое различие в величине энергий Гиббса для формирования чистых SiO₂ и GeO₂ [16].

Структурно-фазовое состояние полученных слоев исследовалось с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в планарном и поперечном сечениях с помощью микроскопа Philips CM20 при действующем напряжении 200 кВ. Для проведения $C - V$ -измерений были изготовлены мезаструктуры МОП-конденсаторов с размером алюминиевых площадок 100x100 мкм и расстоянием между ними около 20 мкм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные светлопольные ПЭМ-микрофотографии поперечного сечения образцов структур после оксидирования верхних (приповерхностных) слоев Si и Ge при 800 °С (рис. 1 а) и последующей редукции (раскисления GeO₂) в атмосфере N₂ при 950 °С в течение 30 с (рис. 1 б). Микрофотографии получены в режиме перефокусировки, при этом образец ориентировался таким образом, чтобы электронный пучок располагался параллельно направлению зоны (100); в этих условиях нанокристаллы Ge приобретают черный цвет и хорошо контрастируют с серым фоном. Как следует из ПЭМ-изображения на рис. 1 а, присутствие некоторого количества нанокристаллов Ge установлено уже в оксидированных образцах. Процесс трансформации остальной части GeO₂ в Ge завершается при последующем БТО в тех же условиях, при этом

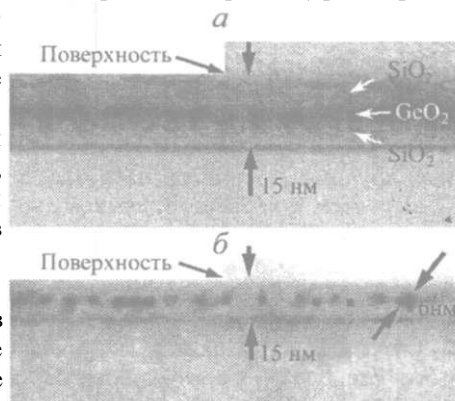


Рис. 1. Светлопольные X-ПЭМ-изображения структуры Si/SiO₂/Ge/Si после термического оксидирования верхнего слоя Si при 800 °С в течение 14 мин (а) и последующего БТО при 950 °С в течение 30 с в атмосфере N₂ (б)

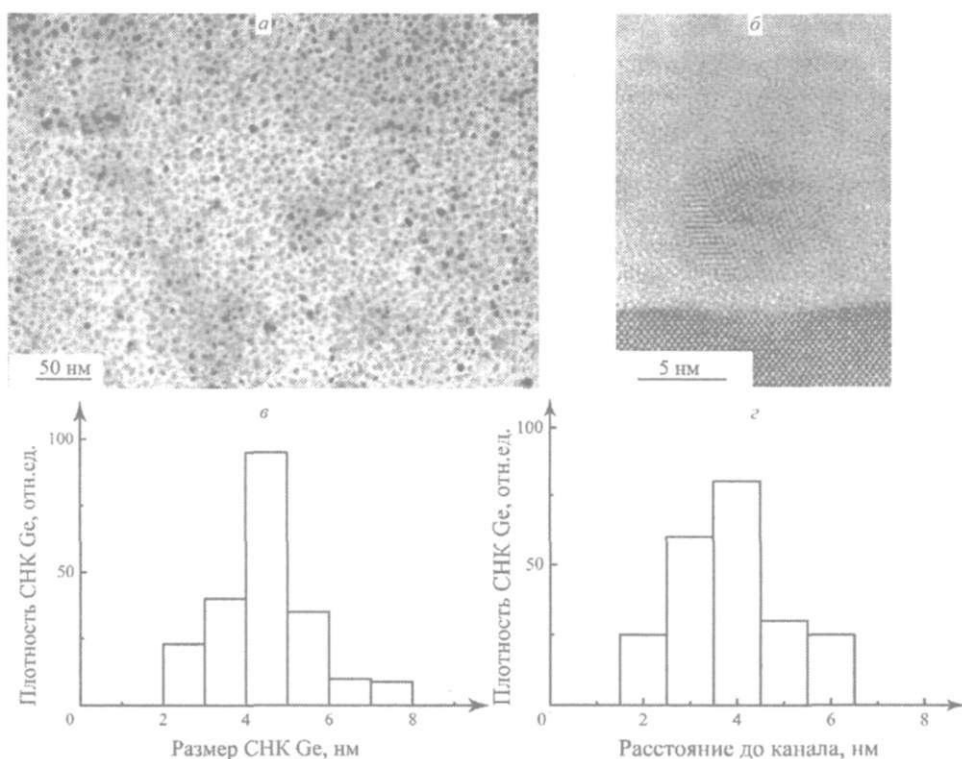


Рис. 2. Светлопольная планарная ПЭМ-микрофотография образца с исходной толщиной Ge-слоя 0,7 нм, оксидированного при 800 °С в течение 14 мин и редуцированного при 950 °С в течение 30 с в атмосфере N_2 (а); Х-ПЭМ-изображение высокого разрешения одного из крупных (~7 нм) нанокристаллов Ge (б); распределение нанокристаллов Ge по их размеру (в); статистический разброс расстояния от нанокристаллов Ge до Si-подложки (г)

формируются сферические нанокристаллы Ge, встроенные в слой SiO_2 (см. рис. 1 б). Среднее расстояние СНК германия от кремниевой подложки, как это определено из данных ПЭМ, составляет $3,9 \pm 1,4$ нм (рис. 2 г) при исходной толщине туннельного оксида ~ 4 нм.

Для определения среднего размера и плотности СНК германия использованы данные ПЭМ-исследований в планарном сечении образцов, что позволило улучшить статистическую достоверность результатов. Пример такого ПЭМ-исследования приведен на микрофотографии слоя SiO_2 , содержащего СНК германия, приготовленного в указанных условиях оксидирования и БТО (рис. 2 а). Установлено, что средний размер зерен нанокристаллов Ge составляет $4,5 \pm 1,8$ нм (см. рис. 2 в), плотность нанокристаллов в плоскости слоя — $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Обнаружено, что наночастицы (точки) Ge имеют кристаллическую структуру. Этот вывод следует из анализа ПЭМ-изображений, полученных в режиме высокого (атомного) разрешения (рис. 2 б). Некоторые из наиболее крупных кристаллов Ge (~7 нм) имеют ярко выраженное внутреннее двойникование по {111}-плоскостям. Такие крупные кристаллы были отделены от Si-подложки (МОП-канала) тонким (~ 2 нм) слоем туннельного SiO_2 (см. рис. 2 б).

Толщина исходного слоя Ge в структуре $Si/SiO_2/Ge/Si$ является критичным параметром в зарождении и эволюции нанокристаллов германия. Наиболее близкой к оптимальной в смысле гомогенности по размерам и поверхностной плотности этих нанокристаллов является толщина исходного слоя Ge - около 0,7 нм. Как следует из статистического анализа ПЭМ-изображений (рис. 3), слои Ge толще 0,7 нм трансформируются в протяженные островки, характеризующиеся высокой плотностью, большим значением среднего размера и разбросом его крайних показателей. Кроме того, в результате действия механизма вызревания Оствальда большое количество кристаллов германия увеличивается в размере, пронизывает слой туннельного оксида и смыкается с подложкой. Как следует из анализа их структуры и

морфологии, большое количество зерен взаимодействует между собой, перекрывается и образует крупные и сложные ансамбли, что приводит к указанным эффектам. Напротив, тонкие слои Ge ($<0,7$ нм) эволюционируют в массивы нанокристаллов с низкой поверхностной плотностью (менее $(4-5)10^{11}$ см $^{-2}$), что может приводить к существенному снижению величины накопленного заряда в финальных МОП-структурах [12-14].

Структуры Si/SiO $_2$ с нанокристаллами германия являются перспективными для конструирования приборов энергонезависимой памяти, например МОП-транзисторов с плавающим затвором, выполненным в виде массивов квантовых точек Ge [5, 6], а также для разработки одноэлектронных транзисторов [2, 7]. Возможность использования слоев SiO $_2$ со встроенными нанокристаллами Ge в приборах памяти исследована с помощью высокочастотных (1 МГц) измерений $C - V$ -характеристик МОП-структур с алюминиевым затвором. Гистерезис зависимости высокочастотных $C - V$ -характеристик на рис. 4 доказывает существование эффекта памяти в структурах Si/SiO $_2$ с нанокристаллами Ge/Al, полученных с использованием рассмотренного подхода. Приложенный положительный или отрицательный потенциал ($\pm V_g$) на затвор МОП-конденсатора приводит к смещению $C - V$ -характеристики в направлении, соответствующем туннелированию и аккумуляции отрицательного и положительного зарядов в слое нанокристаллов Ge. При амплитуде V_g на затворе менее ± 2 В гистерезис не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии туннелирования электронов и (или) дырок через слой оксида при малых смещениях. С ростом амплитуды V_g до ± 7 В происходит постепенное увеличение смещения параллельных ветвей $C - V$ -характеристики (ΔV_T), и при $V_g = \pm 7$ В величина ΔV_T достигает значения $\sim 1,1$ В (см. рис. 4). В то же время не отмечается об-

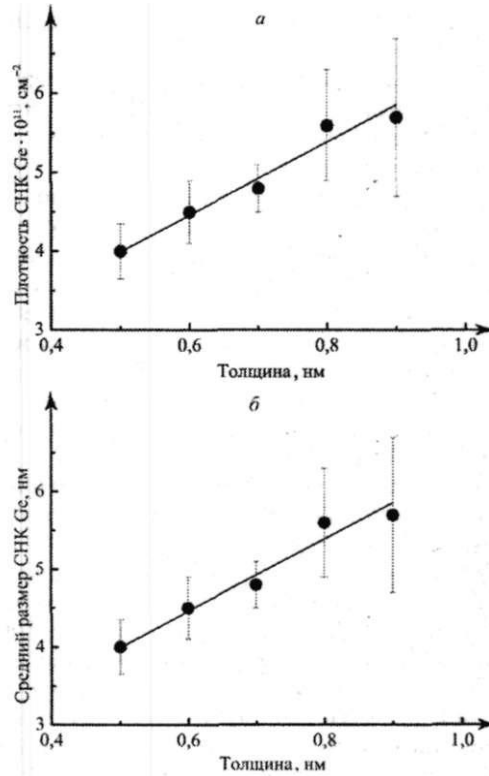


Рис. 3. Изменение плотности (а) и среднего размера (б) нанокристаллов Ge, встроенных в слой SiO $_2$ МОП-структуры, в зависимости от толщины исходного слоя Ge

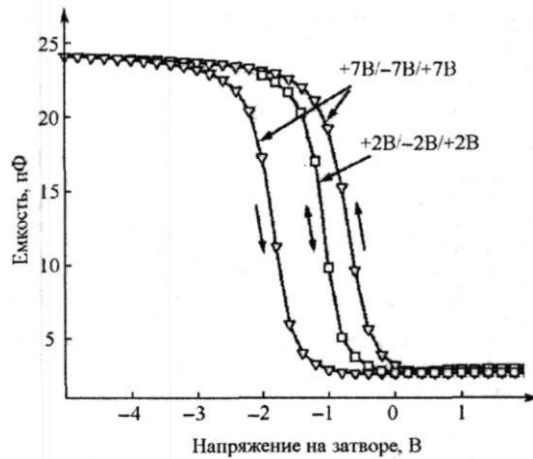


Рис. 4. Высокочастотные $C - V$ -характеристики МОП-конденсатора с нанокристаллами Ge, встроенными в слой подзатворного SiO $_2$

разования гистерезиса $C - V$ -характеристик вплоть до $V_g = \pm 29$ В в структурах Si/SiO $_2$ /Al, полученных в идентичных условиях осаждения и отжига, но не содержащих нанокристаллы Ge. Данный факт указывает на то, что эффект памяти обусловлен существованием нанокристаллов Ge, встроенных в SiO $_2$, но не связан с загрязнениями или дефектами структуры, встроенными в SiO $_2$ при осаждении и (или)

отжиге. С использованием данных измерений величины ΔV_T и поверхностной плотности нанокристаллов в слое Ge было определено, что при $V_g = \pm 7$ В происходит захват в среднем ~ 2 электронов в пересчете на один нанокристалл Ge. Накопление заряда в слое нанокристаллов Ge ограничено одноэлектронными эффектами, которые обычно проявляются при очень малых размерах нанокристаллов [2]. Таким образом, разрабатываемый подход можно считать переходным от традиционной технологии СБИС к будущей технологии нанoeлектронных схем. При этом появляется возможность изготовления не только одноэлектронных ячеек памяти, но и одноэлектронных транзисторов, выполняющих логические функции. Предполагается, что наноструктуры позволят преодолеть фундаментальные ограничения технологии микроэлектроники (ограничения в размерах, связанных с фотолитографией, проблемы формирования мелких переходов и т. д.), а также создать совершенно новые полупроводниковые приборы, открыть ранее неизвестные возможности в формировании трехмерных интегральных схем. На основе предложенных МОП-структур с нанокристаллами германия могут быть разработаны схемы памяти и одноэлектронные транзисторы с улучшенными характеристиками, такими как скорость записи и считывания информации, длительность энергонезависимого хранения информации, большая плотность элементов памяти на схеме, высокая радиационная устойчивость.

Таким образом, в данной работе исследованы закономерности формирования МОП-структур, содержащих плотные массивы самоорганизованных нанокристаллов Ge, локализованных внутри слоя SiO₂ на расстоянии $\sim 3,9 \pm 1,4$ нм от Si-подложки и имеющих высокую однородность по размерам ($4,5 \pm 1,8$ нм). Эта процедура включает последовательное создание туннельного оксида, МЛЭ-выращивание слоев Ge ($0,7 \pm 0,9$ нм) и Si (10 ± 20 нм), оксидирование верхнего слоя Si и отжиг в инертной среде для получения самоорганизованных нанокристаллов Ge. Показано существование гистерезиса $C - V$ -характеристик МОП-структур с нанокристаллами германия.

Работа выполнена при финансовом содействии БРФФИ (проект T05-020), а также в рамках NATO Collaborative Linkage Grant СВР.ЕАР.СLГ 982384. Авторы выражают благодарность Дж. Хансену за выращивание слоев Si и Ge методом МЛЭ.

1. Rebohle L., von Borany J., Frob H., Skorupa W. / 7 Appl. Phys. 2000. Vol. B71. P. 131.
2. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчнк В.А. Основы нанoeлектроники. Новосибирск, 2000.
3. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса; Пер. с англ. М., 2002.
4. Silicon-based optoelectronics / Eds. S. Coffa, L. Tsybeskov / MRS bulletin. 1998. Vol. 23. № 4. P. 16.
5. Tiwari S., Rana F., Hanafi H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 1377.
6. Choi W.K., Chim W.K., Heng C.L. et al. // Ibid. 2002. Vol. 80. P. 2014.
7. Guo L., Leobandung E., Stephen Y. // Science. 1997. Vol. 275. P. 649.
8. Kapetanakis E., Normand P., Tsoukalas D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. P. 3450.
9. Normand P., Tsoukalas D., Kapetanakis J.A. et al. // Electrochem. Solid State Lett. 1998. Vol. 1. P. 88.
10. Tilke A., Pescini L., Blick R., Kotthaus J.P. // Appl. Phys. A. 2000. Vol. 71. P. 357.
11. Tiwari S., Wahl J.A., Silva H. et al. // Ibid. P. 403.
12. Kanjilal A., Hansen J.L., Gaiduk P.I. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. P. 1212.
13. Larsen A.N., Kanjilal A., Hansen J.L. et al. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and short notes to NANOMEETING-2003, Minsk, May 20-23. Singapore, 2003. P. 439.
14. Kanjilal A., Hansen J.L., Gaiduk P.I. et al. // Appl. Phys. 2005. Vol. A81. P. 363.
15. Green M.L., Gusev E.P., Degraeve R. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 2057.
16. Muller T., Heinig K.H., Moller W. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 3049.

Поступила в редакцию 22.02.07.

Петр Иванович Гайдук - доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники.

Арне Н. Ларсен - доктор наук, профессор Института физики и астрономии Орхусского университета (Дания).

Паскаль Норманд - доктор философии, научный сотрудник Института микроэлектроники Национального исследовательского центра «Демокритос» (Афины, Греция).

Алан Клавери - доктор наук, руководитель лаборатории полупроводников исследовательского центра CEMES/CNRS (Тулуза, Франция).