

Исследование нанокompозитных структур $\text{SiO}_2:\text{Me}$, сформированных путем сегрегации металла фронтом окисления кремния в слоях $\text{Si}:\text{Me}$

**К. Ю. Максимова, Ю. А. Матвеев, А. В. Зенкевич, В. Н. Неволин,
А. Г. Новиков, П. И. Гайдук, А. С. Орехов**

Реализован новый способ формирования наноразмерных структур $\text{SiO}_2:\text{Me}$ на подложках предварительно окисленного Si, сформированных путем совместного осаждения Si и Me (Me = Au, Pt) методом импульсного лазерного осаждения с последующим термическим окислением смеси. Методами резерфордовского обратного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии показано, что металл сегрегирует на фронте окисления кремния с образованием двумерной системы нанокластеров на границе раздела с нижним слоем SiO_2 . Вольт-фарадные характеристики, полученные на образцах структур $\text{SiO}_2:\text{Me}$, содержат гистерезис, что свидетельствует о перспективности разработки на их основе энергонезависимых устройств памяти.

Ключевые слова: нанокластеры, нанокompозитные слои, сегрегация металла, импульсное лазерное осаждение, энергонезависимая память.

The new method to synthesize structures containing 2D arrays of metal nanoclusters embedded in SiO_2 thin layer is proposed: co-deposition of Si and Me (Me = Au, Pt) by pulsed laser deposition technique on the pre-oxidized Si substrate is followed by thermal oxidation of the mixture. The metal segregation by the silicon oxidation front ultimately results in the formation of 2D array of metal nanoclusters at the lower interface with SiO_2 layer as evidenced from Rutherford backscattering spectrometry and transmission electron microscopy data. The hysteresis on C – V curves measured on the synthesized $\text{SiO}_2:\text{nc-Me}$ samples indicate the presence of the memory effect and the potential applicability of the new method to fabricate functional structures for non-volatile memory cells.

Keywords: nanoclusters, nanocomposite layers, metal segregation, pulsed laser deposition, non-volatile memory.

Введение

В настоящее время нанокompозитные структуры, состоящие из системы металлических и полупроводниковых кластеров нанометрового размера (нанокластеров), диспергированных в тонкопленочных диэлектриках, представляют особый интерес. Такие структуры могут быть использованы в качестве среды, способной хранить заряд, локализованный на нанокристаллах, в так называемых “плавающих затворах” полевых транзисторов, являющихся ячейками энергонезависимой памяти. Другой подход к разработке технологии энергонезависимой памяти следующего поколения заключается в использовании

эффекта обратимого изменения сопротивления тонкопленочных слоев некоторых диэлектриков при приложении напряжения противоположного знака (resistive switching random access memory, ReRAM), где металлические нанокластеры в объеме диэлектрических слоев могут улучшать электрофизические характеристики. Таким образом, системы самоорганизованных нанокристаллов (СНК) на поверхности или в объеме диэлектрических слоёв являются исключительно интересными объектами для исследования ввиду перспектив их использования в качестве функциональной среды в логических и запоминающих устройствах полупроводниковой нанoeлектроники.

Формирование тонкопленочных структур с инкорпорированными массивами СНК проводят в настоящее время с использованием трех основных подходов: ионной имплантации, осаждения сверхстехиометрических слоев оксида и осаждения многослойных структур с последующим оксидированием.

Метод ионной имплантации впервые применен для введения избыточных (сверх-стехиометрических) концентраций атомов Si (или Ge) в предварительно выращенный слой термического оксида [1]. При последующей термообработке имплантированные атомы образуют выделения в виде изолированных нанокристаллов. Очевидными недостатками имплантационного подхода являются, во-первых, достаточно большая толщина слоя, в котором формируются выделения, так что слой СНК является не плоским (2D), а скорее объемным (3D). Во-вторых, вследствие определяющего действия механизма Оствальда при вызревании преципитатов происходит формирование нанокристаллов с достаточно большим разбросом по их размеру, плотности и положению в диэлектрике. Так, наиболее крупные кристаллы с меньшей объемной плотностью зарегистрированы в области среднего проецированного пробега имплантированных атомов, тогда как СНК малых размеров с высокой плотностью формируются в хвостовых областях профиля имплантированных атомов. Введение радиационных дефектов — также недостаток этого метода формирования слоев СНК. Недавно сделаны попытки совершенствования имплантационного метода в основном путем уменьшения энергии ионов до значений менее чем 1 кэВ [2]. Эта разновидность технологии, однако, связана с необходимостью существенного совершенствования имплантационной техники. В частности, для получения стехиометрических концентраций примеси необходимо существенное увеличение плотности ионного тока при малых энергиях имплантации.

Слои SiO₂, содержащие сверхстехиометрические концентрации примеси (Si или Ge), можно получать непосредственно при осаждении оксида, например, методами магнетронного распыления с последующим отжигом [3]. Технологическая схема получения слоев СНК в этом случае заметно упрощается и становится дешевле, однако недостатки, связанные с разбросом кристаллов по их размеру (вызревание по механизму Оствальда) и положению в слое диэлектрика (3D-распределение кристаллов), сохраняются или даже усиливаются. Так, оказалось практически невозможным сформировать тонкие слои СНК одинакового размера, что связано как с трудностью

получения исходных “дельта-распределений” атомов примеси, так и процессами их последующего диффузионного перераспределения.

Недавно нами предложен новый метод формирования тонких слоев СНК, расположенных на малых, хорошо контролируемых расстояниях от области канала [4]. Процесс формирования включает четыре критические стадии: (1) термическое окисление пластины для получения слоя туннельного оксида (3 – 8 нм), разделяющего слой СНК и канал МОП-транзистора; (2) последовательное осаждение методом молекулярно-лучевой эпитаксии тонких слоев Ge (0,5 – 0,7 нм) и Si (5 – 10 нм); (3) термическое окисление верхнего слоя Si до его соприкосновения со слоем туннельного оксида; и, наконец, (4) быстрый термический отжиг структуры в инертной среде для формирования слоя нанокристаллов Ge. Процедура формирования слоя содержит обычные технологические режимы окисления и отжига, которые обеспечивают хорошие структурные и электрофизические параметры структуры. Недостаток метода — необходимость осаждения сверхтонкого слоя Ge, толщина которого является достаточно критичной для плотности и размера нанокристаллов Ge. Для контролируемого осаждения тонких слоев Ge и Si необходимо использовать метод молекулярно-лучевой эпитаксии, который существенно удорожает и усложняет технологию изготовления структур.

В настоящей работе ранее предложенный метод формирования двумерных систем СНК в диэлектрическом слое, основанный на эффекте сегрегации заранее введенных в слой кремния примесей фронтом его окисления [4], используется для формирования тонкопленочных нанокондитивных слоев SiO₂:нк-Me. Цель работы — исследование влияния параметров роста слоев на их структурные и электрофизические свойства и их оптимизация для формирования слоев СНК-металлов, расположенных на малых, хорошо контролируемых расстояниях от подложки кремния. Формируемые структуры потенциально могут быть использованы в качестве функциональной основы в устройствах энергонезависимой памяти нано-флэш.

Экспериментальная часть

Формирование тонкопленочных структур SiO₂:Me (Me: Au, Pt) осуществляли методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) в сочетании с термическим окислением. Последовательность приготовления образцов схематично показана на рис. 1. Процесс формирования структур проводили в три стадии: (1) термическое окисление пластин монокристал-

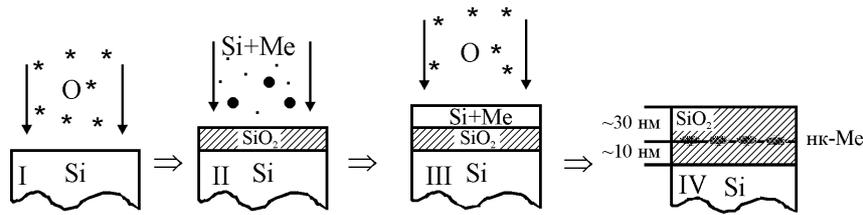


Рис. 1. Последовательность приготовления образцов $\text{SiO}_2:\text{нк-Me}$.

лического кремния для получения слоя туннельного оксида толщиной 6 – 8 нм (на этапе (3) слой туннельного оксида выполнял также функцию “стоп”-слоя); (2) совместное осаждение кремния и благородного металла (Au, Pt) в пропорции $\sim (20 - 30):1$ в тонком (5 – 20 нм) слое; (3) термическое окисление слоя Si:Me. Предполагалось, что в результате указанных процедур произойдет отеснение примеси металла к границе раздела кремний/“стоп”-оксид, вследствие преимущественного окисления кремния, а также низкой растворимости атомов благородных металлов в SiO_2 . При этом, соотношение концентраций Si:Me и толщину осаждаемого слоя рассчитывали исходя из получения номинальной толщины слоя сегрегированного металла $\sim 0,5 - 0,7$ нм.

В качестве подложек использовали пластины полупроводникового монокристаллического кремния Si(100)-КЭФ4,5. Термическое окисление кремния и нанесенного слоя Si – Me проводили с использованием промышленной печи СДО-125/4А. Формировали аморфные слои Si:Me с заданным соотношением атомных концентраций Si/Me путем последовательного осаждения субмонослойных покрытий из элементных мишеней Si и Me (Me = Au, Pt) методом ИЛО в автоматизированной установке в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре. Для ИЛО использовали сфокусированное излучение импульсного лазера YAG:Nd, работающего в режиме модулированной добротности (длина волны излучения $\lambda = 1064$ нм, энергия в импульсе $E = 0,05 - 0,2$ Дж, длительность импульса $\tau = 15$ нс, частота следования импульсов $\nu = 10 - 50$ Гц). Распределение элементов в формируемых слоях до и после окисления контролировали методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) лёгких ионов на ускорителе Ван-де-Граафа (He^+ , $E_0 = 2$ МэВ). Анализ спектров РОР осуществляли с использованием пакета программ RUMP. После предварительной калибровки скоростей осаждения Me и Si (которая составляла $\sim n \cdot 10^{13}$ ат./см², что составляет $\sim 0,1$ монослоя за импульс) стехиометрический состав формируемого слоя Me – Si в каждом образце задавали количеством лазерных импульсов по каждой элементной мишени в программе осаждения.

Структурные данные сформированных нанокompозитных систем $\text{SiO}_2:\text{Me}$ были получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования проводили на микроскопе Tecnai G2 30 (FEI) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Образцы для ПЭМ-исследований готовили с помощью полирующего химического травления в растворе $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:5) по методу “вращающегося стакана”.

Измерения вольт-фарядных характеристик проводили на автоматизированной установке на основе анализатора Keithley 590. Для проведения измерений на лицевую сторону образцов (также методом ИЛО) наносили контакты Al через теньевую маску с площадью окон в пределах $5 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-4}$ см². Обратные контакты изготавливали с использованием In – Ga-пасты.

Список образцов, использованных в данной работе, приведен в таблице.

Таблица

Описание образцов, использованных при проведении исследований

№ обр.	Me	Толщина, Å	Si : Me	Температура/время окисления, °C/мин
1	Au	4,4	100 : 2,1	650/60
2	Au	5,6	100 : 2,5	725/60
3	Au	5,6	100 : 2,5	640/300
4	Au	5,6	100 : 2,5	640/540
5	Pt	3,3	100 : 1,9	640/60

Результаты и их обсуждение

После формирования структур Si:Me/SiO₂/Si(100) методом ИЛО до проведения окисления слоя Si:Me их морфология была исследована методом АСМ. В результате исследований установлено, что поверхность образцов — гладкая на атомном уровне (средняя шероховатость $\sim 0,3$ нм). Вместе с тем обнаружено, что элементный состав слоев Si:Me и их объемная микроструктура, зависят от условий формирования, в частности, от температуры осаждения и режимов окисления. Так, на рис. 2а представлены спектры РОР, снятые на образце 2 до и после окисления смеси Si:Pt. Из сравнения спектров видно,

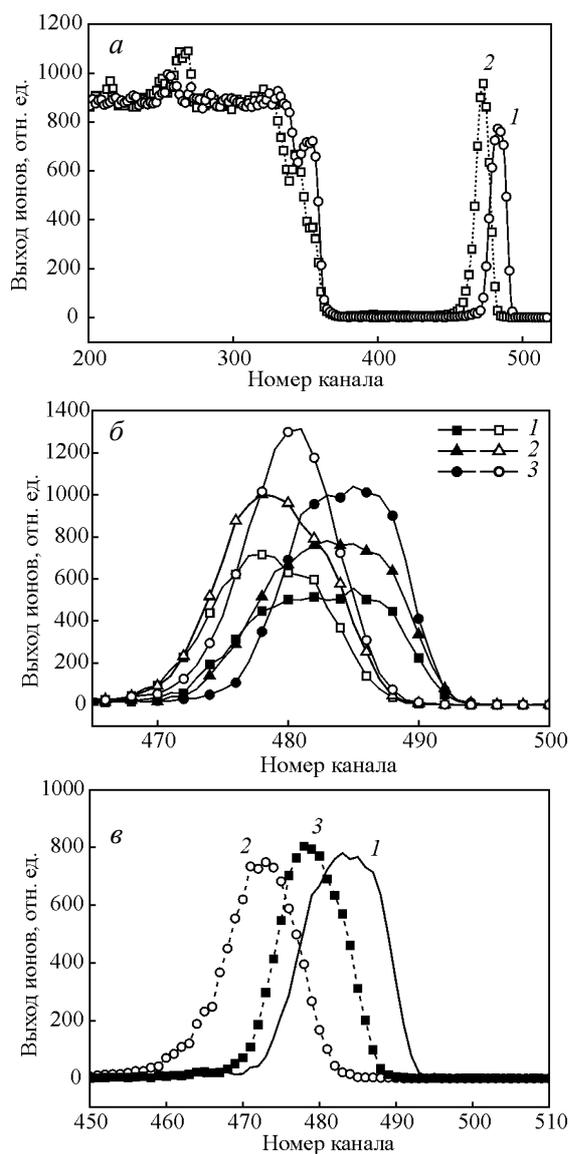


Рис. 2. Спектры РОР, полученные от образцов Si:Me после осаждения и различных режимов обработки: *a* – сравнение спектров РОР от образца Si:Pt; 1 – после осаждения, 2 – после окисления при $T = 725$ °С, 60 мин (образец 2); *б* – сравнение спектров РОР от образца Si:Au до и после окисления: 1 – 3 – участки образцов с различной концентрацией атомов Au в слое Si:Au; *в* – сравнение спектров РОР от образцов Si:Au, окисленных в различных режимах; 1 – после осаждения, 2 – окисление при $T = 725$ °С, 60 мин (образец 2), 3 – окисление при $T = 650$ °С, 60 мин (образец 1).

что в результате процесса окисления нанесенного слоя кремния происходит оттеснение атомов Pt фронтом окисления в направлении “стоп”-оксида. Данные по эволюции пика Au на спектрах РОР в результате окисления слоя Si:Au в зависимости от

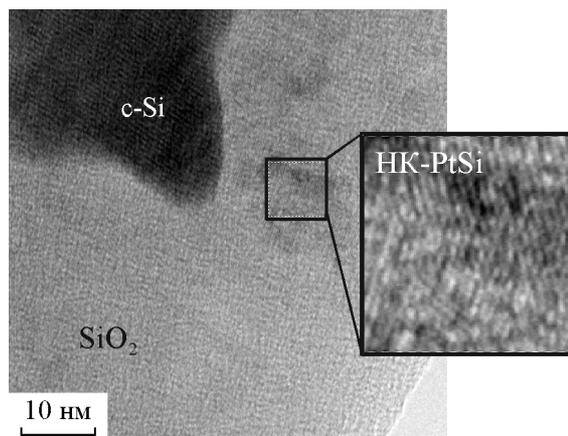


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения, полученные на образце 4.

параметров окисления и относительной концентрации Au представлены на рис. 2*б* и 2*в*, соответственно (образцы 1 – 3). Анализ данных РОР позволяет заключить, что во всех случаях наблюдается сегрегация золота. Результаты, аналогичные приведенным на рис. 2*б* и 2*в*, были получены и для образцов Si:Pt.

Анализ микроструктуры сформированных наноконструктивных структур проводили методом ПЭМ в планарном сечении образцов. На рис. 3 представлены микрофотографии, снятые на образцах 2, 4. Анализ изображений и картин дифракции (не показаны) позволяет сделать вывод о том, что, помимо слоя SiO₂, имеются включения кристаллического (неокисленного) кремния с размером кристаллитов ~50 нм, которые, по-видимому, формируются на границе раздела слоя Si:Me и “стоп”-оксида. Наличие этих включений указывает на неполное окисление Si и его кристаллизацию при термическом окислении. Кроме того, из анализа ПЭМ изображений на рис. 3 и картин дифракции обнаружено, что в результате термического окисления смеси Si:Pt формируются нанокластеры дисилицида платины Pt₂Si, латеральный размер которых составляет 5 – 10 нм.

На рис. 4*а* представлены вольт-фарадные характеристики, снятые на образцах 3 и 4 (Si:Au). Видно, что в зависимости от времени окисления слоя Si:Au ($T = 640$ °С) меняется характер кривой: при окислении в течение 5 ч (образец 3, кривая 2) при прямом и обратном смещении МДП-структур на основе SiO₂:нк-Au на вольт-фарадных характеристиках гистерезис не наблюдается, но возникает в образце 4 (кривая 1) после окисления в течение 9 ч. Последняя особенность в кривых $C - V$ указывает на существование эффекта памяти в сформированных нано-

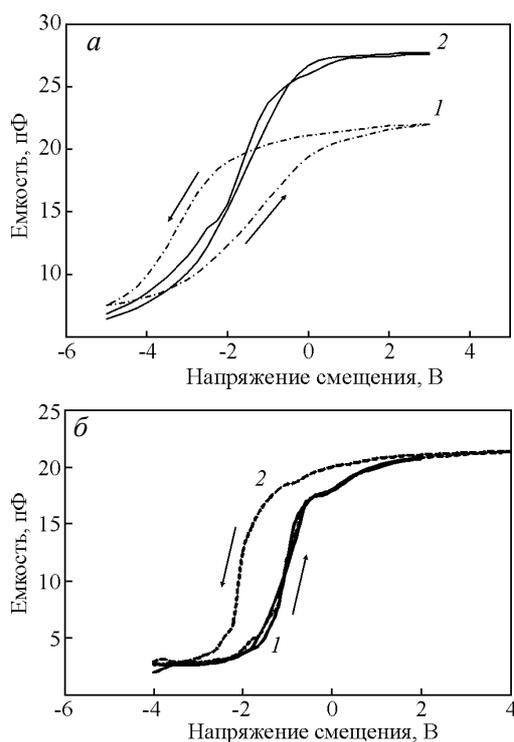


Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики образцов: *a* – измеренные на образце Si:Au для различных режимов обработки: 1 – окисление при $T = 640^\circ\text{C}$, 540 мин (образец 4), 2 – окисление при $T = 640^\circ\text{C}$, 300 мин (образец 3); *б* – измеренные на образце 5 для различного диапазона напряжений смещения.

композитных структурах. По нашему мнению, такой эффект вызван накоплением заряда в слое нанокластеров Au, сформированном между слоями туннельного и поверхностного оксидов. Можно также отметить, что наблюдаемое уменьшение общей ёмкости в результате более длительного окисления вызвано, по-видимому, увеличением толщины слоя оксида. Дополнительно было исследовано влияние величины напряжения смещения на появление гистерезиса в сформированных структурах (образец 5). Как видно из рис. 4б, при прямом смещении $V \leq 2$ В гистерезис не наблюдается, однако, он отчетливо проявляется при увеличении смещения до $V = 4$ В. Зависимость величины гистерезиса $C - V$ -характеристик от величины приложенного напряжения объясняется пороговой зависимостью туннелирования электронов через слой “стоп”-оксида (туннельного оксида) в область локализации металлических нанокластеров. Необходимо отметить, что носители заряда наряду с туннелированием на металлические нанокластеры, по-видимому, могут туннелировать и на зёрна кристаллического (не-

окисленного) кремния; последние, как следует из результатов ПЭМ (рис. 3), формируются при определенных режимах окисления.

Роль включений кристаллического кремния в наблюдаемом эффекте памяти, а также оптимизация методики изготовления нанокompозитных структур $\text{SiO}_2/\text{нк-Me}$, исследуются в настоящее время. Тем не менее, исходя из уже полученных результатов структурных и электрофизических исследований можно заключить, что, несмотря на несовершенство сформированных нами образцов, предложенный способ позволяет получить структуры, которые могут быть использованы в качестве функциональной среды для изготовления устройств энерго-независимой памяти.

Заключение

Исследованы структурные и электрофизические свойства слоев $\text{SiO}_2/\text{Si:Me}$ (Au, Pt) после осаждения исходных слоев и последующего термического окисления. Методами ПЭМ и POP обнаружено, что в результате окисления происходит сегрегационное отщеснение металлов фронтом растущего SiO_2 . Основные закономерности сегрегации благородных металлов определяются исходной концентрацией металла в слое Si:Me и режимами термического окисления. Кроме того, методом ПЭМ и микродифракции установлено, что после окисления образцы содержат наноразмерные кластеры Pt_2Si , латеральный размер которых составляет 5 – 10 нм.

Таким образом, предложен метод формирования двумерного слоя однородных по размеру нанокластеров металла на заданной глубине тонкопленочного диэлектрика. Показано, что варьирование температуры отжига и соотношения концентрации осажденных атомов материала кластеров и матрицы позволяет управлять процессом формирования нанокластеров и получать структуры с заданными структурными характеристиками. Наличие гистерезиса на вольт-фарадных кривых, снятых на сформированных нанокompозитных структурах $\text{SiO}_2/\text{нк-Me}/\text{Si}(100)$ (Me=Au, Pt_2Si), свидетельствует о наличии эффекта памяти. Данный эффект может быть использован для разработки прототипа устройства энерго-независимой памяти на основе тонких слоев SiO_2 с нанокластерами металлов.

Литература

1. Hanafi H.I., Tiwari S., Khan I. Fast and long retention-time nano-crystal memory Electron Devices, IEEE Transactions on, 1996, v. 43, Issue 9, p. 1553 – 1558.

2. Normand P., Tsoukalas D., Kapetanakis E., Van Den BeJ. A. rg, Armour D. G., Stoemenos J., Vieud C. Formation of 2-D Arrays of Silicon Nanocrystals in Thin SiO₂ Films by Very-Low Energy Si⁺ Ion Implantation. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1998, v. 1, issue 2, p. 88 – 90.
3. Tiwari S. et al. Small silicon memories: confinement, single-electron, and interface state considerations *Appl. Phys. A*, 2000, v. 71, p. 403 – 414.
4. Kanjilal A., Lundsgaard Hansen J., Gaiduk P., Nylandsted Larsen A., Cherkashin N., Claverie A., Normand P., Kapelanakis E., Skarlatos D., Tsoukalas D. Structural and electrical properties of silicon dioxide layers with embedded, germanium nanocrystals grown by molecular beam epitaxy. *Appl.Phys.Lett.*, 2003, v. 82, p. 1212 – 1214.

Максимова Ксения Юрьевна — *Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”, студент. Специализируется в области физики тонких пленок и наноструктур. E-mail: ks_maks@mephist.ru.*

Матвеев Юрий Александрович — *Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”, аспирант. Специализируется в области электрофизики МДП-наноструктур. E-mail: yamatveyev@mephi.ru.*

Зенкевич Андрей Владимирович — *Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики тонких пленок и наноструктур. E-mail: avzenkevich@mephi.ru.*

Неволин Владимир Николаевич — *Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”, Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской Академии Наук, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора ФИРАН. Специалист в области физики тонкопленочных структур. E-mail: nevolin@sci.lebedev.ru.*

Новиков Андрей Геннадьевич — *Белорусский Государственный Университет (г. Минск), младший научный сотрудник. Специалист в области физики тонких пленок и наноструктур. E-mail: andrei.novikau.by@gmail.com.*

Гайдук Петр Иванович — *Белорусский Государственный Университет (г. Минск), доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики конденсированного состояния. E-mail: gaiduk@bsu.by.*

Орехов Андрей Сергеевич — *Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, аспирант. Специалист в области многослойных структур и тонких пленок, электронной микроскопии и дифракции, обработки и моделирования изображений. E-mail: asorekhov@ns.crys.ras.ru.*