

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

---

*На правах рукописи*

ДУНАЕВСКИЙ Михаил Сергеевич



АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ  
ЗАРАЩЕННЫХ Si,Ge НАНОРАЗМЕРНЫХ ОСТРОВКОВ:  
ДИАГНОСТИКА И ЗАРЯДОВАЯ НАНОЛИТОГРАФИЯ

Специальность:

01.04.10 - физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2007

Работа выполнена в Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
А.Н.Титков

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор  
А.А. Лебедев

кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
А.Л. Толстихина

Ведущая организация: Институт физики микроструктур РАН

Защита состоится “22” октября 2007 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета  
К.002.205.02 Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе РАН, 194021, Санкт-  
Петербург, Политехническая 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по  
вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан “21” сентября 2007г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат физико-математических наук



Г.С. Куликов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее десятилетие уделяется много внимания исследованию свойств низкоразмерных твердотельных структур с линейными размерами порядка десятков нанометров и менее. Структуры столь малых размеров обычно называются наноструктурами и могут проявлять удивительные свойства отличные от свойств объемных материалов. Исследования по получению наноструктур, их диагностике и практическому применению получили название работ в области нанотехнологии.

Важнейшую роль играют методы диагностики наноструктур. Одним из интенсивно развиваемых направлений диагностики наноструктур на сегодняшний день является атомно-силовая микроскопия (АСМ). АСМ - это семейство экспериментальных методов изучения локальных свойств поверхности, основанных на регистрации взаимодействия твердотельного острого зонда с изучаемой поверхностью. Атомно-силовая микроскопия также предоставляет возможность для нанолитографии – локальной модификации поверхности под зондом. Таким образом, АСМ может рассматриваться и в качестве технологического направления по модификации и фабрикации наноразмерных структур.

На данный момент АСМ в основном применяется для диагностики незарощенных наноструктур на различных подложках. Однако, в приборных реализациях наноструктуры, как правило, зарощены покровными слоями. Таким образом, разработка и адаптация методов АСМ применительно к визуализации зарощенных наноструктур является актуальной задачей. Этому и была посвящена выполнявшаяся работа.

В области полупроводниковой электроники наиболее широко применяемыми материалами на сегодняшний день являются кремний и его термический окисел. Поэтому получение и исследование наноструктур в Si и термическом окисле SiO<sub>2</sub> представляется весьма важным. Примерами таких структур являются, например, эпитаксиальные nanoостровки GeSi, встроенные в Si матрицу, представляющие интерес как возможная среда для получения светоизлучающих структур и фотоприемников на ближний инфракрасный диапазон [1]. Другая актуальная система – Si (или Ge) нанокристаллы (Si-НК либо Ge-НК), встроенные в диэлектрическую матрицу SiO<sub>2</sub>. Тонкие слои SiO<sub>2</sub> с Si либо Ge -НК представляют интерес в качестве среды, способной хранить заряд, локализованный на нанокристаллах. Такие среды можно использовать в качестве плавающих затворов в полевых транзисторах, являющихся ячейками энергонезависимой памяти [2].

Целью работы является развитие методов атомно-силовой микроскопии для визуализации и исследования полупроводниковых nanoостроек, зарощенных в кристаллических и аморфных матрицах. В качестве объектов исследования были выбраны наноразмерные островки GeSi, заключенные внутри слоев кристаллического Si, а также Ge и

Si нанокристаллы в слоях термического окисла SiO<sub>2</sub>. Важной частью работы является реализация и изучение эффекта нанолокальной зарядки Si (и Ge) – НК в слоях окисла SiO<sub>2</sub>, осуществляемой под зондом АСМ. В работе были поставлены следующие задачи:

1. Для структур с GeSi наноразмерными островками, зарощенными в Si, выполнить АСМ эксперименты на поверхностях сколов. Определить возможность визуализации nanoостровков на сколе.
2. Для слоев SiO<sub>2</sub> содержащих внутри Si-НК выполнить травление покровного слоя SiO<sub>2</sub>, открывающее доступ к Si-НК для последующей АСМ-визуализации НК в рельефе травления.
3. Для тонких слоев SiO<sub>2</sub> содержащих внутри Si (либо Ge) -НК выполнить эксперимент по локальной АСМ зарядке нанокристаллов с последующей визуализацией распределения внесенного заряда по слою НК.
4. Установить взаимосвязь между геометрическими параметрами слоя НК (диаметр НК, расстояние между соседними НК, расстояние от слоя НК до Si-подложки) и характеристиками по удержанию заряда (размер области локализации заряда и время удержания заряда). Определить физические условия, приводящие к получению зарядовых областей наименьшего размера и с наибольшим временем жизни.
5. Исследовать возможности выполнения зарядовой нанолитографии на слоях SiO<sub>2</sub> с нанокристаллами внутри.

#### Научная новизна работы

- Показано, что зарощенные в кристаллических структурах полупроводниковые nanoостровки можно выявлять на сколах структур в атмосферных условиях при исследовании топографий сколов методами АСМ.
- Показано, что прохождение скола в структуре через содержащиеся в ней полупроводниковые nanoостровки не является планарным, что обусловлено изменением состава и внутренних напряжений в nanoостровках от центра к периферии. В результате, nanoостровки могут проявляться на поверхности скола в двух формах: в виде бугорков или в виде ямок.
- Показано, что фазовое выделение Si, имплантированного в окисел SiO<sub>2</sub>, может происходить как в форме Si-НК, так и протяженных кластеров плоской формы, ориентированных параллельно поверхности окисла. Возникновение кластеров связано с распадом твердого раствора Si в SiO<sub>2</sub> в местах, где концентрация избыточного кремния превышает критическое значение.
- В работе были выполнены исследования по локальной зарядке Si и Ge - НК в тонких слоях SiO<sub>2</sub> под зондом АСМ при приложении напряжения между АСМ-зондом и Si-подложкой. Были достигнуты рекордные параметры удержания внесенного заряда: диаметр

заряженной области менее 30 нм и время удержания заряда  $\tau > 10$  часов. Эти высокие параметры были достигнуты благодаря применению особых процедур приготовления слоев окисла с Si (и Ge) -НК, оптимизации условий проведения эксперимента по локальной зарядке под зондом АСМ и применению методики микроскопии градиента электростатической силы для наблюдения эффекта зарядки.

- Показана возможность осуществления зарядовой нанолитографии на поверхности слоев SiO<sub>2</sub> с Si-НК, состоящей в формировании литографического изображения зарядами, инжектируемыми в слой SiO<sub>2</sub> из зонда АСМ. Продемонстрирована возможность выполнения зарядовой нанолитографии по векторному алгоритму с шагом 50 нм.

#### Практическая значимость работы.

В работе были предложены и развиты две АСМ-методики исследования полупроводниковых наноразмерных островков, зарощенных в приборных структурах. На примере наноструктур GeSi в Si и InSb в GaSb показано, что в случае кристаллических структур наноструктуры уверенно выявляются в атмосферных условиях в топографии сколов структур. Для наноструктур Si в аморфной матрице SiO<sub>2</sub> разработан метод выявления наноструктур путем топографических исследований поверхности окисла, селективно протравленной в растворе фторида аммония. Применение разработанных методик выявления зарощенных наноструктур позволяет получать изображения одиночных островков с высоким пространственным разрешением и получать информацию об их размере и форме, характере деформации, поверхностной плотности в ростовых слоях, корреляции в пространственном расположении.

Показано, что в тонких слоях термического окисла SiO<sub>2</sub> на кремнии может быть достигнуто подавление латеральной миграции инжектированных в слой электронов за счет их локализации на нанокристаллах Si или Ge, встроенных в середине слоя окисла методом ионной имплантации.

Предложен новый метод локального контроля электрических параметров тонких слоев приборных окислов. Идея метода состоит в локальной зарядке такого участка окисла под зондом АСМ и дальнейшем наблюдении во времени за величиной инжектированного заряда и его латеральным разбеганием в плоскости окисла методом микроскопии градиента электростатической силы. Разработанный метод предоставляет возможности контроля областей утечек заряда в слоях SiO<sub>2</sub>, используемых в качестве подзатворного окисла в транзисторах.

Показана возможность осуществления зарядовой нанолитографии на слоях SiO<sub>2</sub> с нанокристаллами.

### Основные положения выносимые на защиту:

1. Атомно-силовая микроскопия топографии сколов полупроводниковых структур позволяет в атмосферных условиях выявлять зарощенные в структурах наноструктуры в виде топографических особенностей на поверхности скола. Данные топографических наблюдений позволяют судить о линейных размерах наноструктур, их плотности на ростовой поверхности, наличии и характере пространственного упорядочения, а также оценивать упругие напряжения в наноструктурах.
2. Прохождение скола в полупроводниковой структуре через зарощенные наноструктуры не является планарным, что обусловлено неоднородностью состава и упругих напряжений в объеме наноструктур. Как результат, наноструктуры могут проявляться на поверхности скола в двух формах: в виде бугорков или в виде ямок.
3. Si-нанокристаллы в объеме слоев окисла  $\text{SiO}_2$  могут быть визуализированы посредством медленного селективного травления слоя окисла в травителе на базе фторида аммония с последующим наблюдением протравленной поверхности в атмосферных условиях АСМ методами в модах регистрации топографии и локальной жесткости. Фазовое выделение избыточного Si имплантированного в окисел  $\text{SiO}_2$  может происходить как в форме Si-нанокристаллов, так и протяженных кремниевых кластеров плоской формы.
4. В тонких слоях термического окисла  $\text{SiO}_2$  на кремнии может быть достигнуто подавление латеральной миграции инжектированных в слой электронов за счет их локализации на нанокристаллах Si или Ge, встроенных в середине слоя окисла. Пространственная эволюция внесенного заряда во времени определяется туннелированием зарядов из нанокристаллов в подложку (утечка заряда) и на соседние нанокристаллы (латеральное уширение области зарядки). Эти процессы могут контролироваться и подавляться за счет снижения дефектности слоя окисла, а также увеличения толщин барьеров, отделяющих НК от подложки и друг от друга.
5. На тонких слоях термического окисла  $\text{SiO}_2$  со встроенными Si-НК, возможно выполнение зарядовой нанолитографии, когда литографический рисунок формируется зарядами, инжектированными в слой из зонда АСМ. Латеральное разрешение предлагаемого метода определяется площадью контакта зонда с поверхностью и, как показано в работе, может составлять менее 30 нм. Время жизни зарядового литографического рисунка в сухой атмосфере составляет десятки часов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на семинарах и конкурсах ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН, на международных конференциях: “Nanostructures: Physics and Technology” (Санкт-Петербург, 2003, 2004, 2007), “International Workshop - Scanning Probe Microscopy” (Нижний Новгород, 2002, 2003 ), VI и VII Российских конференциях по физике

полупроводников (Санкт-Петербург, 2003 и Звенигород, 2005), X симпозиум “Нанofизика и Нанoeлектроника” (Нижний Новгород, 2006), 7-й Российско-украинский семинар (Санкт-Петербург, 2006), 11<sup>th</sup> International Ceramic Congress (Acireale, Italy, 2006)

По результатам исследований, составляющих содержание диссертации, опубликовано 10 научных работ, список которых приведен в конце автореферата.

Структура диссертации. Диссертация состоит из Введения, 4 глав, Заключения и списка литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во Введении обоснована актуальность темы исследований, сформулирована общая цель и основные задачи работы, ее новизна, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также кратко представлена структура диссертации.

Глава 1 содержит обзор основных методик атомно-силовой микроскопии, используемых в работе. Изложены принципы работы атомно-силового микроскопа. Рассмотрены различные типы силовых взаимодействий между АСМ-зондом и поверхностью. Дано описание АСМ-мод: контактная, полуконтактная, бесконтактная, двухпроходных режимов. Отдельно рассмотрены режимы, используемые для измерений поверхностного потенциала – электро-силовая микроскопия, кельвин-зонд микроскопия, микроскопия градиента электростатической силы. Дано описание методов математической обработки получаемых АСМ-изображений (фильтрация, деконволюция, анализ частиц на поверхности). Рассмотрены различные варианты литографических методик АСМ – литография давлением (гравировка) и импульсом напряжения (локальная зарядка). Рассмотрены преимущества и недостатки алгоритмов векторной и растровой АСМ-литографии.

Рассмотрены работы по визуализации незаряженных массивов квантовых точек. Обсуждаются проблемы и трудности, возникающие при попытках исследований заряженных квантовых точек. Предложены три варианта визуализации заряженных квантовых точек: а) АСМ исследование квантовых точек на сколах структур, б) Стравливание покровных слоев с последующей АСМ визуализацией КТ в рельефе травления, в) АСМ детектирование дальнедействующего электростатического потенциала от заряженных КТ.

В главе 2 представлен предложенный в работе новый удобный метод визуализации в атмосферных условиях полупроводниковых nanoостровков, заряженных в кристаллических структурах. Идея метода состоит в комнатных АСМ исследованиях топографии сколов структур, содержащих полупроводниковые nanoостровки. Реализация метода опробована на примере изучения двух систем: GeSi nanoостровков в матрице Si и квантовых точек InSb в матрице GaSb.

В первом параграфе кратко рассматриваются достоинства и недостатки применявшихся до сих пор в этих целях методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии. Заметными недостатками данных методов являются их сложность и необходимость работать в высоком вакууме. Предлагаемый метод АСМ-визуализации отличается относительной простотой и возможностью проводить исследования в атмосферных условиях. Проявление наноструктур на поверхности скола в АСМ топографических изображениях ожидалось в связи с возможностью их упругой релаксации на свободной поверхности при прохождении скола через наноструктуры. Зарощенные наноструктуры, как правило, испытывают деформацию сжатия. Поэтому на свободной поверхности скола можно было ожидать проявления наноструктур в виде небольших возвышений.

Во втором параграфе описываются исследовавшиеся образцы с наноразмерными островками GeSi в Si и InSb островками в GaSb. Образцы с Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> островками были трех типов: с незарощенными наноструктурами на поверхности Si, с одним слоем зарощенных наноструктур и с пятью слоями зарощенных наноструктур. Образцы с InSb наноструктурами содержали 10 слоев зарощенных наноструктур в матрице GaSb.

В третьем параграфе приведены результаты топографических АСМ исследований образца с одним слоем незарощенных GeSi наноструктур. АСМ эксперимент позволил определить: 1) латеральный размер незарощенных наноструктур, 2) их высоту, 3) среднее расстояние между наноструктурами и 4) их тип огранки. Показано, что наноструктуры достаточно однородны по размерам, разброс составляет всего 10%.

В четвертом параграфе приводятся результаты топографических АСМ исследований поверхности скола образца с одним слоем зарощенных GeSi наноструктур. В топографии скола вдоль линии, соответствующей выходу на скол слоя с наноструктурами, был обнаружен ряд выстроившихся бугорков (см. Рис.1), которые по своим размерам похожи на рассеченные наноструктуры. Неожиданным оказалось наблюдение наряду с бугорками также и ямок.

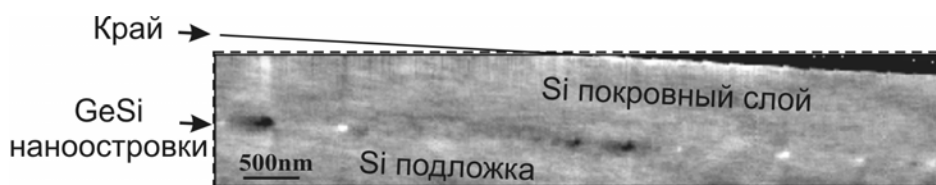


Рис. 1. АСМ изображение скола структуры с одним слоем GeSi наноструктур зарощенных 700 нм покровным слоем Si

При этом количество наблюдаемых бугорков и ямок примерно одинаковое. Появление бугорков можно объяснить релаксацией напряжений в упруго сжатых GeSi наноструктурах на свободной поверхности скола. Для объяснения природы происхождения



ямок был проделан АСМ эксперимент на противоположащих (см. рис.2) поверхностях одного и того же скола. Были найдены в точности соответствующие друг-другу участки разных сторон скола. Оказалось, что в тех местах, где на одной стороне скола находится бугорок на другой стороне стоит ямка и наоборот.

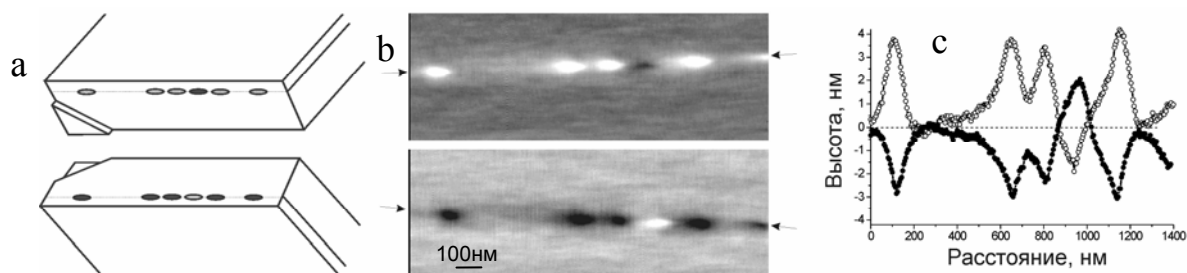


Рис. 2. (а) - схематическое изображение двух противоположащих сторон скола, (b) – АСМ изображения двух противоположащих сторон скола, (с) – профили сечений, взятых вдоль направлений указанных стрелками.

Это означает, что при прохождении устья трещины скола через упруго сжатый наноостровок происходит искривление плоскости скола. Была предложена качественная модель, объясняющая этот эффект неоднородностью состава наноостровка, что может приводить к искривлению плоскости скола при рассечении наноостровка. Действительно, если считать, что энергия разрыва связи увеличивается от центра островка к периферии, то прохождение скола через такую структуру будет непланарным. При прохождении скола через островок может возникнуть ситуация, когда устью трещины энергетически более выгодно рвать связи ближе к центру вкрапления и тогда скол будет несколько углубляться в наноостровок. Точный профиль поверхности скола будет определяться балансом энергетического выигрыша от того, что связи рвутся ближе к центру и проигрышем от того, что увеличилась поверхность скола.

Детальный анализ рельефа на сколе на Рис.2с показывает, что высоты бугорков оказываются больше глубины соответствующих им ямок: они не могут быть совмещены. Это означает, что помимо вклада от выкола есть также и вклад от релаксации упругих напряжений. Показано, что характерная величина упругих деформаций в GeSi наностровках составляет  $\epsilon=1\%$ , которая оказывается достаточно близкой к величине измеряемой по данным спектров комбинационного рассеяния [3].

В пятом параграфе приводятся результаты АСМ эксперимента на сколах образцов с 5-ю слоями зарощенных GeSi наноостроек с различным расстоянием между слоями. Для сравнения также изучались сколы образца с пятью квантовыми ямами GeSi. На Рис.3 видно, что и в многослойных структурах рассеченные КТ проявляются на сколе также в виде ямок и

бугорков. В многослойных структурах GeSi наноструктуры выстраиваются друг над другом в ряд вдоль направления роста.

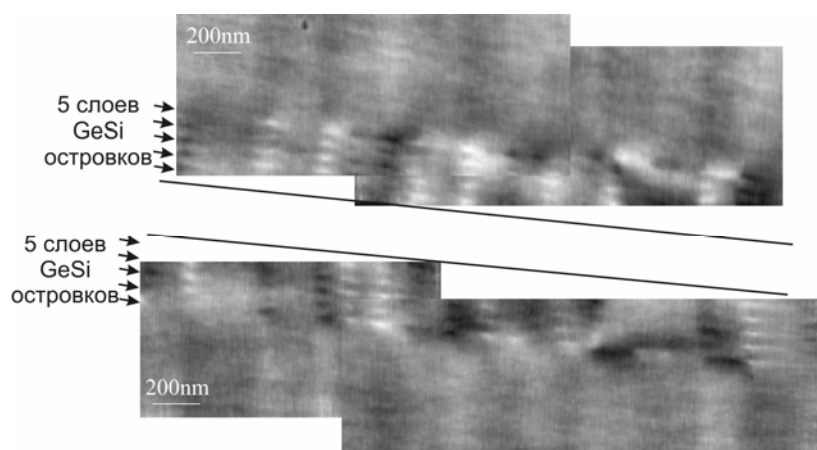


Рис.3. Пара противоположащих (зеркальных) сколов структуры с 5-ю слоями GeSi наноструктур в Si

Стоит отметить, что характер проявления наноструктур в виде бугорков или ямок сохраняется одинаковым для всех наноструктур каждого ряда. Это наблюдение согласуется с вышеупомянутой моделью формирования бугорков и ямок, так как для всех наноструктур в ряду расположение плоскости скола относительно их центра сохраняется одинаковым. В образце с пятью квантовыми ямами на сколе наблюдалось только возвышение квантовых ям над плоскостью скола, связанное с релаксацией упругих напряжений. Латеральная однородность состава квантовых ям не предполагает искривление поверхности скола в области ям.

Из полученных на образцах с 5-ю слоями GeSi наноструктур АСМ-изображений были определены: 1) латеральный радиус наноструктур  $R=40\text{нм}$ , 2) среднее расстояние между ними на сколе  $L_{\text{cleavage}}=200\text{нм}$ . Это позволило оценить поверхностную плотность GeSi наноструктур  $n=0.6 \cdot 10^{10}\text{см}^{-2}$ . Величина характерных упругих деформаций в GeSi наноструктур составляет  $\varepsilon=0.7\%$ , что согласуется с данными для многослойных структур в работе [4].

В шестом параграфе была продемонстрирована общность метода АСМ- визуализации на примере квантовых точек InSb, помещенных в волновод гетроструктуры на базе GaSb. Выполненные на сколе АСМ измерения позволили обнаружить 10-ть слоев InSb-КТ в середине волновода гетроструктуры. Измеряемый латеральный радиус InSb-КТ составляет величину  $R=20\text{нм}$ , среднее расстояние между КТ на сколе  $200\text{нм}$ . Поверхностная плотность InSb-КТ составляет величину  $n=1.2 \cdot 10^{10}\text{см}^{-2}$ .

Таким образом, на примере структур с самоорганизующимися островками GeSi/Si и InSb/GaSb показана новая возможность выявления и изучения зарождающихся наноструктур в кристаллических полупроводниковых структурах при исследовании топографии сколов

методом атомно-силовой микроскопии. В общем случае выявление nanoостровков в топографии возможно благодаря двум эффектам: 1) дугообразное рассеяние индивидуальных nanoостровков 2) релаксацией упругих деформаций nanoостровков на свободной поверхности скола.

Глава 3 посвящена АСМ-визуализации Si нанокристаллов, зарощенных в толстых слоях окисла SiO<sub>2</sub>. В случае аморфного материала окисла АСМ топографические исследования высокого разрешения на сколах невозможны из-за непланарного характера сколов. Возможным методом выявления нанокристаллов в этом случае является исследование поверхностей окисла, протравленных в селективном травителе, удаляющем только материал окисла [5]. Нам не были известны успешные работы по выявлению травлением маленьких нанокристаллов Si (3-5 нм) в окисле SiO<sub>2</sub> и представлялось важным проверить эту возможность. Опасения были связаны со значительной исходной шероховатостью слоев окисла.

Приготовление исследованного образца и подбор травителя представлены в первом параграфе. Последовательной имплантацией в 300нм слой SiO<sub>2</sub> ионов Si<sup>+</sup> с пятью разными энергиями (30, 50, 75, 105 и 150 КэВ), было получено первоначально равномерное распределение кремния в слое окисла. Интегральная доза имплантации составила 6\*10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Si-НК получались отжигом образцов при 1100°C в атмосфере азота в течение 1 часа. Был выбран селективный травитель на базе буферного раствора 6NH<sub>4</sub>F:1HF:9H<sub>2</sub>O, обеспечивающий достаточно медленную скорость селективного травления окисла SiO<sub>2</sub>, около 1 нм/сек и не приводящий к развитию шероховатости протравливаемой поверхности SiO<sub>2</sub>.

Результаты АСМ исследований протравленной поверхности приведены во втором параграфе. Примененная процедура позволила выявить Si-НК на протравленной поверхности. Si-НК проявились после стравливания окисла на глубину примерно 50 нм и исчезли, когда глубина травления превысила 220 нм. Размеры НК согласуются с данными ПЭМ наблюдений и составляют 3-5 нм при поверхностной плотности n=3\*10<sup>10</sup>см<sup>-2</sup>. В средней части слоя окисла было обнаружено, что наряду с нанокристаллами фазовое выделение Si может иметь и совсем иную форму – тонких (толщиной 3-5 нм) планарных

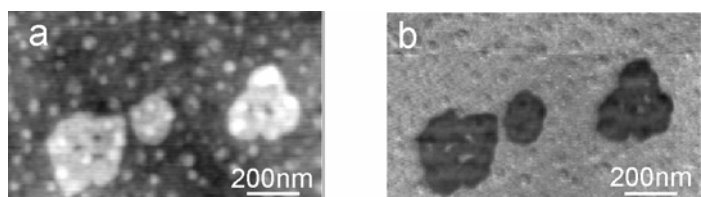


Рис.4. (а)-АСМ топография и (b)-карта локальной твердости поверхности с Si-нк и кластерами.

кластеров протяженностью 200-300 нанометров (рис.4а).

В третьем параграфе обсуждаются причины возникновения планарных кремниевых кластеров. В работе [6] была теоретически предсказана

возможность распада твердого раствора Si в SiO<sub>2</sub> при содержании избыточного Si 10%. При этом предсказывалось выпадение избыточного Si в виде планарных структур. Максимальное содержание Si при термическом отжиге естественно ожидать в центральной части слоя окисла. Поэтому обнаруженные здесь протяженные кластеры кремния мы связываем именно с наблюдением распада твердого раствора. Наблюдавшиеся кластеры могут быть независимо выделены также в АСМ моде изучения локальной твердости поверхности, так как они обладают меньшей твердостью (рис.4b). Кластеры Si после появления на протравленной поверхности термического окисла SiO<sub>2</sub> переходят под воздействием атмосферы в состояние естественного окисла Si, более мягкого по сравнению с термическим.

В главе 4 представлены результаты исследований по локальной зарядке под зондом АСМ кремниевых и германиевых нанокристаллов внутри тонких слоев SiO<sub>2</sub>.

Выяснение возможностей локальной зарядки тонких слоев SiO<sub>2</sub> вызывает большой интерес исследователей уже несколько лет. Краткий обзор этих работ приводится в первом параграфе. Конечной задачей выполняемых работ является получение в слоях SiO<sub>2</sub> областей зарядки нанометровых размеров, способных долгое время удерживающих внесенный заряд. Слои SiO<sub>2</sub> с такими свойствами могут применяться в качестве плавающих затворов в полевых транзисторах, представляющих собой ячейки энергонезависимой памяти [2]. В последние годы сформировалось мнение, что для уменьшения токов утечек с плавающего затвора было бы полезно внедрить в слой окисла нанокристаллы Si или Ge, которые бы захватывали инжектируемые в слой электроны и обеспечивали бы их пространственную локализацию. Исследования в этом направлении привели к некоторому улучшению параметров локальной зарядки слоя окисла до 200 нм по степени локальности и десятков минут по длительности сохранения заряда, что оставалось явно недостаточным для практических применений.

В выполненной работе удалось продвинуться существенно дальше и достичь локальности зарядки на уровне 30 нм при длительности сохранения заряда более десяти часов. Эти результаты уже имеют практическое значение, открывая возможность применения этих слоев в качестве плавающих затворов в транзисторах с эффектом памяти и для разработки методов зарядовой нанолитографии.

В работе были решены три ключевых вопроса: 1) существенно улучшено качество исследовавшихся слоев окисла, 2) оптимизированы условия выполнения локальной зарядки и 3) применен метод регистрации эффекта зарядки, обладающий повышенным латеральным разрешением.

Приготовление слоев SiO<sub>2</sub> на кремнии с внедренными Si-НК рассматривается в втором параграфе. Слои окисла имели толщину 12–15 нм. Нанокристаллы формировались в середине слоя SiO<sub>2</sub> методом ионной имплантации с последующим термическим отжигом.

Для подавления каналов утечки вносимых зарядов было необходимо оптимизировать и точно выдерживать по всему слою окисла 1) толщину диэлектрического зазора между слоем НК и Si-подложкой, 2) среднее латеральное расстояние между НК в слое, а также максимально залечить постимплантационные дефекты в слое окисла. Были получены образцы с расстоянием от слоя НК до Si-подложки 5-6 нм и средним расстоянием между НК в слое 5-10 нм, значения которые должны были быть достаточны для подавления вертикальной и латеральной утечки внесенных зарядов. Получению таких образцов предшествовала большая работа по изучению влияния на получаемые ансамбли НК условий имплантации: энергии и дозы пучка ионов, начальной толщины слоя окисла. Важным шагом для залечивания постимплантационных дефектов в окисле стало проведение отжига в атмосфере  $N_2+1.5\%O_2$ .

В третьем параграфе выполнены эксперименты по локальной зарядке Si-НК. Зарядовые эксперименты проводились в вакуумных условиях для того, чтобы минимизировать негативное влияние тонкого слоя водного адсорбата на поверхности. Определены пороговые значения величины и длительности импульса напряжения (2В, 10мсек) для зарядки Si-НК в слое  $SiO_2$ . Величина порогового напряжения определяется необходимостью туннелирования зарядов через диэлектрический зазор между АСМ-зондом и слоем Si-НК. С ростом толщины слоя  $SiO_2$  пороговое напряжение локальной зарядки растет.

В экспериментах по локальной зарядке Si-НК было показано, что применение режима микроскопии градиента электростатической силы (МГЭС) в отличие от обычно используемого режима Кельвин-микроскопии позволяет достигать лучшего латерального разрешения при визуализации локализованных зарядов на Si-НК. Это связано с тем, что при детектировании в МГЭС моде градиента электростатической силы удается подавить дальнедействующие вклады электростатического взаимодействия с конусом зонда и микроконсолью кантилевера. Также показано, что латеральное разрешение существенно улучшается с уменьшением расстояния зонд-поверхность. В вакуумных условиях минимально достижимые в МГЭС эксперименте расстояния зонд-поверхность составляют 3-5 нм.

В четвертом параграфе эксперимент по локальной зарядке проведен на образцах двух типов S1 и S2, в которых Si-НК находились точно в середине 12 нм слоя  $SiO_2$ , отличались образцы лишь величиной зазора между НК в слое. Для образцов S1 диэлектрический зазор между НК составлял величину около 2-3 нм, а в образцах S2 путем длительного отжига зазор между НК был увеличен до 5-10 нм.

Эксперимент по локальной зарядке показывает, что в образцах с массивом близкорасположенных Si-НК возникает широкое зарядовое пятно диаметром 400 нм, которое

в течении 10 минут латерально уширяется до 800нм, ослабевая по амплитуде. Такой результат объясняется наличием каналов латеральной утечки внесенного заряда по массиву близкорасположенных (либо соприкасающихся) Si-НК. Напротив, в образце с хорошо разделенными Si-НК локальная зарядка позволяет получить зарядовые области диаметром менее 100нм со временем жизни более 10 часов. Этот результат связан с подавлением каналов латеральной утечки за счет увеличения расстояния между Si-НК.

На образцах с разделенными Si-НК (см.Рис.5) был получен рекордно малый размер зарядовых пятен при использовании зондов с радиусом закругления 10 нм. Одно из МГЭС изображений приведено на Рис.5с. Наблюдаемый диаметр пятна при визуализации в МГЭС моде составляет  $L=35\text{нм}$ .

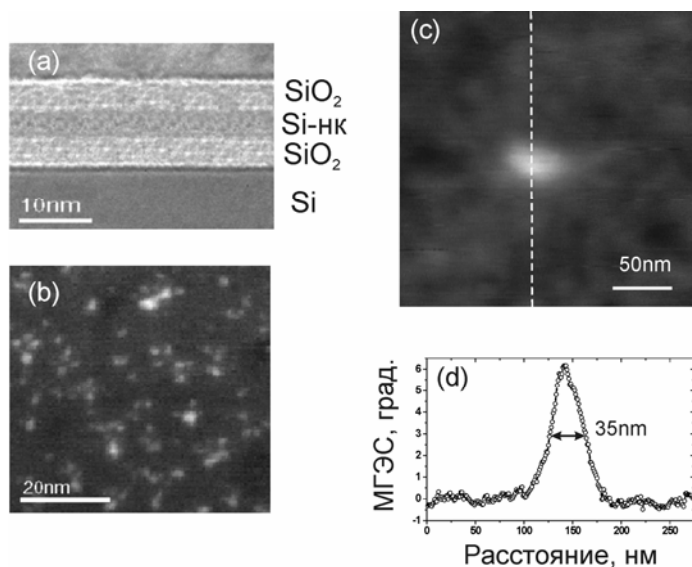


Рис. 5. Визуализация планарного слоя Si-НК внутри окисла SiO<sub>2</sub> методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на сколе (а) и поверхности (b) образца. (с) –МГЭС изображение зарядовой области, полученной после точечной зарядки в центре изображения ( $U=-4\text{В}$ ,  $t=100\text{мсек}$ ), (d) профиль изображения, проведенный через центр зарядового пятна.

В пятом параграфе приводятся результаты моделирования электростатического взаимодействия АСМ-зонда с заряженным нанокристаллом. При детектировании градиента электростатического взаимодействия основной вклад дает только сферический кончик АСМ-зонда. Это позволяет пренебречь вкладами от конуса зондирующей пирамиды и несущей ее микроконсоли и считать зонд просто металлической сферой радиуса  $R$ . Это приближение значительно упрощает задачу, так как взаимодействие между точечным зарядом и сферой поддается выражению в виде простых аналитических функций.

Получено выражение, описывающее зависимость изменения МГЭС сигнала при сканировании зондом поверхности от расстояния между зондом и одиночным заряженным нанокристаллом на ней. Полученное выражение обобщено на случай нескольких Si-НК

находящихся под зондом в области, меньше диаметра окончания зондирующей пирамиды. Получаемые в моделировании профили МГЭС согласуются с профилями, получаемыми экспериментально. Варьируемым параметром моделирования является плотность заряженных Si-НК в слое. Показано, что аппаратное уширение в МГЭС моде для применявшихся при сканировании зондов с радиусом пирамиды 10 нм и расстоянии от поверхности 5 нм составляет около 15 нм. Хорошее согласование экспериментального профиля с расчетным профилем было получено при предположении о взаимодействии кончика зонда примерно с десятью зарядами на поверхности. С учетом ПЭМ данных Рис.5b можно заключить, что на поверхности заряжены Si-НК в области с диаметром около 20 нм. Отличие между этой оценкой и размером экспериментально наблюдаемой области зарядки (рис.5с) лежит в пределах полученной выше оценки для эффекта приборного уширения в МГЭС измерении.

В шестом параграфе приводятся результаты по локальной зарядке серии образцов с Ge-НК в слое SiO<sub>2</sub> толщиной 30 нм. Исследована серия образцов с разной энергией имплантации Ge<sup>+</sup> ионов (13, 15 и 19 КэВ). Для образца с энергией имплантации 13 КэВ удалось получить стабильные во времени зарядовые области размером 50 нм. В слоях с большими энергиями имплантации области зарядки быстро уширялись и ослабевали по амплитуде. Полученные ПЭМ изображения показали, что только в первом образце имело место формирование хорошо изолированных в пространстве Ge-НК.

Приведенные выше результаты показывают, что при правильном приготовлении тонкие слои окисла SiO<sub>2</sub> с внедренными Si-НК или Ge-НК могут являться эффективной средой для реализации устройств с эффектом хранения зарядового состояния.

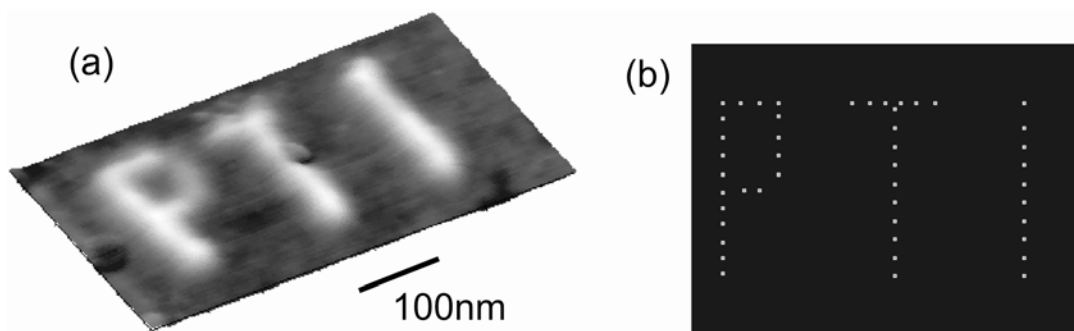


Рис. 6 (а) МГЭС изображение зарядового рисунка, полученного зарядовой литографией по шаблону “аббревиатура РТИ – Physico-Technical Institute” ( $U=-4В$ ,  $t=100мсек$ ) на слое SiO<sub>2</sub> с Si-НК и (b) шаблон для осуществления литографии, определяющий места выполнения точечной зарядки на поверхности окисла.

В седьмом параграфе приводятся примеры применения полученных слоев окисла с Si-НК для выполнения зарядовой нанолитографии. Под зарядовой нанолитографией подразумевается формирование АСМ-зондом рисунка, формируемого зарядами,

захваченными на Si-НК в слое SiO<sub>2</sub>. Зарядовая нанолитография является логичным продолжением эксперимента по локальной зарядке, при этом заряжается не один участок поверхности, а некоторое их множество, формирующее зарядовый рисунок. На рис.6 представлен зарядовый рисунок, выполненный методом векторной литографии с шагом литографии 50нм. В качестве шаблона использовалось точечное изображение букв аббревиатуры РТИ (Physico-Technical Institute). В получаемых МГЭС изображениях отдельные зарядовые пятна частично перекрываются, образуя непрерывные линии. Толщина линий букв в надписи РТИ составляет около 50нм. В тексте диссертации обсуждаются возможные практические применения зарядовой литографии.

В Заключении обобщены основные результаты работы:

1. На примере исследования структур с наноструктурами GeSi в Si, а также InSb КТ в GaSb предложен новый удобный способ выявления и изучения в атмосферных условиях зарощенных наноструктур в полупроводниковых структурах путем исследования топографии их сколов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Выявление наноструктур в топографии возможно благодаря двум эффектам: 1) дугообразному рассеянию сколом индивидуальных наноструктур и 2) релаксации упругих напряжений наноструктур на свободной поверхности скола.
2. Измерены линейные размеры зарощенных GeSi наноструктур и InSb-КТ. Предложен метод оценки поверхностной плотности зарощенных наноструктур исходя из значений среднего расстояния между наноструктурами на сколе и их диаметров. Анализ формы и размеров соответствующих топографических особенностей сколов может быть использован для характеристики напряжений в наноструктурах. Для GeSi наноструктур в Si получена оценка упругих деформаций, составляющая примерно 1%, что согласуется с данными других исследований.
3. В работе развит удобный метод выявления Si-НК и кластеров в толще окисла SiO<sub>2</sub> посредством селективного вытравливания материала окисла и регистрации топографии и локальной жесткости протравленных поверхностей методами АСМ. Подобран селективный травитель на базе фторида аммония обеспечивающий достаточно медленную скорость селективного травления окисла SiO<sub>2</sub>, менее 1 нм/сек. Показано, что Si-НК проявляются на протравленной поверхности в виде нанобугорков высотой до 2-3 нм.
4. Проведенные экспериментальные исследования слоев окисла SiO<sub>2</sub>, имплантированных ионами Si<sup>+</sup>, показали, что фазовое выделение Si в толще окисла SiO<sub>2</sub> может происходить как в форме Si-НК, так и протяженных кремниевых кластеров. Возникновение кластеров связывается с распадом твердого раствора Si в SiO<sub>2</sub> в местах превышения критической



концентрации Si. Приведенные наблюдения свидетельствуют о важности контроля характера фазовых выделений Si и их распределений по толщине имплантированного слоя окисла.

5. Показано, что на Si-подложке могут быть приготовлены слои SiO<sub>2</sub> нанометровой толщины с Si(Ge)-НК, отделенными друг от друга и от подложки туннельно-непрозрачным слоем диэлектрика. Массив Si<sub>2</sub>(Ge)-НК получается путем имплантации низкоэнергетических ионов Si<sup>+</sup> (Ge<sup>+</sup>) в слой окисла и последующего термического отжига в атмосфере N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>.

6. При локальной зарядке таких слоев окисла под зондом АСМ возможно получение устойчивых во времени областей заряженных Si-НК (Ge-НК) с латеральными размерами менее 30 нм. Это позволяет при использовании таких локальных областей зарядки в качестве битов информации получить энергонезависимую память с плотностью записи информации свыше 0.3 Тбит/дюйм<sup>2</sup>. Слои окисла SiO<sub>2</sub> с Si-НК могут быть использованы в качестве среды для осуществления зарядовой нанолитографии с латеральным разрешением лучше 50 нм. Выполнены зарядовые рисунки по алгоритму векторной литографии с шагом 100нм и 50нм.

7. Показан пороговый по напряжению характер эффекта зарядки НК в слое SiO<sub>2</sub>, а также наличие насыщения эффекта зарядки с ростом величины напряжения и длительности импульса зарядки. Предложена простая модель для описания электростатического взаимодействия между заряженными НК и АСМ зондом, дающая удовлетворительное описание экспериментальных наблюдений.

8. Выполненные исследования продемонстрировали уникальные возможности методов электростатической силовой микроскопии для контроля латерального транспорта и утечки зарядов в нанометровых слоях окисла SiO<sub>2</sub> на кремнии. Показано, что применение МГЭС моды позволяет изучать поведение зарядов в слоях окисла с латеральным разрешением на уровне 15нм.

#### ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

- 1А. В.А. Козлов, В.В. Козловский, А.Н. Титков, М.С. Дунаевский, А.К. Крыжановский, Скрытые наноразмерные дефектные слои, сформированные в кристаллах Si и SiC высокодозной имплантацией протонов, ФТП, том 36, вып.11, с.1310-1317, (2002);
- 2А. A.N.Titkov, J.J.Grob, M.S.Dunaevskii, A.V.Ankudinov, R.Laiho, Storage and real time evolution of charges in thin SiO<sub>2</sub> films with Si nanoclusters: electrostatic force microscopy studies, Proc. of Int. Workshop "Scanning Probe Microscopy-2002", Nizhny Novgorod, March 3-6, p.14-15, (2002 )
- 3А. М.С.Дунаевский, З.Ф.Красильник, Д.Н.Лобанов, А.В.Новиков, А.Н.Титков, R.Laiho, Визуализация зарпщенных наноостровков GeSi в кремниевых структурах методом атомно-силовой микроскопии на сколах, ФТП, том 37, вып.6, с.692-699, (2003).
- 4А. A.N. Titkov, M.S.Dunaevskii, A.V.Ankudinov, Z.F.Krasilnik, D.N.Lobanov, A.V.Novikov, R.Laiho, Ambient AFM observation of strained SiGe nanoislands embedded in Ge/Si structures

- on the structure cross-sections, Proc. of Int. Workshop "Scanning Probe Microscopy-2003", Nizhny Novgorod, March 2-5, p.16-18, (2003)
- 5A. M.S.Dunaevskii, A.V.Ankudinov, Z.F.krasilnik, D.N.Lobanov, A.V.Novikov, D.A.Yarekha, P.Girard, A.N.Titkov, Visualization of buried nanoislands in GeSi/Si and InSb/GaSb heterostructures by cross-sectional atomic force microscopy, Proc. of 11<sup>th</sup> Int. Symp."Nanostructures:Physics and Technology", St.Petersburg, Russia, June 23-28, p.103-104, (2003)
- 6A. М.С.Дунаевский, J.J.Grob, А.Г.Забродский, R.Laiho, А.К.Крыжановский, А.Н.Титков, АСМ визуализация нанокристаллов Si в термическом окисле SiO<sub>2</sub> с помощью селективного травления, ФТП, том 38, вып.11, с.1294-1300, (2004)
- 7A. A.V. Ankudinov, P.N.Brunkov, D.V.Denisov, M.S.Dunaevskii, A.V.Kamanin, V.N.Petrov, N.M.Shmidt, A.N.titkov, P.S.Kopiev, Strain relaxation in nanostructured materials, Proc. of 12<sup>th</sup> Int. Symp."Nanostructures:Physics and Technology", St.Petersburg, Russia, June 21-25, p.217-218, (2004)
- 8A. M.S.Dunaevskii, A.N.Titkov, Z.F.Krasilnik, D.N.Lobanov, A.V.Novikov, R.Laiho, Visualization of buried SiGe quantum dots at cleavages by cross-sectional atomic force microscopy, Appl.Phys.Lett., 85, p.1999-2001, (2004)
- 9A. N.V.Vostokov, Y.N.Drozдов, D.N.Lobanov, A.V.Novikov, M.V.Shaleev, A.N.Yablonskii, Z.F.Krasilnik, A.V.Ankudinov, M.S.Dunaevskii, A.N.Titkov, GeSi/Si(001) structures with self-assembled islands: growth and optical properties, ed. by Joyce "Quantum dots: Fundamentals, applications and frontiers", 333-351, Springer (2005)
- 10A. М.С.Дунаевский, А.Н.Титков, С.Ю.Ларкин, А.Б.Спешилова, С.Bonafos, А.Claverie, R.Laiho Нанолокальная зарядовая запись в тонких слоях SiO<sub>2</sub> с встроенными Si нанокристаллами под зондом атомно-силового микроскопа, ПЖТФ, том 33, вып.20, с.80-87, (2007)

#### Список литературы:

- 
- [1] А.И.Якимов, А.В.Двуреченский, В.В.Кириенко, А.И.Никифоров, Ge/Si фотодиоды и фототранзисторы со встроенными слоями квантовых точек Ge для волоконно-оптических линий связи, Физика твердого тела, 47, 37, (2005)
- [2] S.Tiwary, F.Rana, H.Hanafi, A.Hartstein, E.Crabbe, K.Chan, A silicon nanocrystals based memory, Appl.Phys.Lett., 68, 1377, (1996)
- [3] Н.В. Востоков, С.А. Гусев, И.В. Долгов, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, Л.Д. Молдавская, А.В. Новиков, В.В. Постников, Д.О. Филатов, Упругие напряжения и состав самоорганизующихся наностроек GeSi на Si (001), ФТП, 34, 8 (2000)
- [4] A.A.Darhuber, T.Grill, J.Stangl, G.Bauer, D.J.Lockwood, J.P.Noel, P.D.Wang, C.Torres, Elastic relaxation of dry-etched Si/SiGe quantum dots, Phys.Rev.B, 58, 4825, (1998)
- [5] А.А.Бухараев, Н.И.Нургаизов, А.В.Сугоняко, Микроэлектроника 31, 121-128 (2002)
- [6] T.Mueller, R.-H.Heinig, W.Moeller, Size and location control of Si nanocrystals at ion beam synthesis in thin SiO<sub>2</sub> films, Appl. Phys. Lett., 81, 3049 (2002)