
ТЕХНОЛОГИЯ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

УДК 621.315.592; 621.315.51.6; 621.3.049.77.14

А. М. СКВОРЦОВ, ФАМ КУАНГ ТУНГ

СТРУКТУРА НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ В СИСТЕМЕ КРЕМНИЙ — ДИОКСИД КРЕМНИЯ

Представлен обзор публикаций, посвященных исследованию различных структур нанокластеров кремния в слоях диоксида кремния. Показано, что при формировании нанокластеров кремния на монокристаллических кремниевых подложках методом нанолитографии поверхности с последующим термическим окислением или методом лазерного облучения окисленного кремния нанокластеры чаще всего имеют кристаллическую структуру; при использовании других методов требуется дополнительная обработка, в частности высокотемпературный отжиг. Указывается на возможность использования массива нанокристаллов кремния для создания цифровых устройств нанoeлектроники.

Ключевые слова: нанокластер, нанокомпозит, нанокристалл, структура нанокластера.

В настоящее время в связи с интенсивным развитием нанотехнологий повышенный научный и практический интерес в электронике вызывает получение на основе полупроводниковых материалов таких наноразмерных объектов, как квантовые ямы, квантовые точки, квантовые проволоки и, наконец, сверхрешетки, содержащие эти наноразмерные объекты. Так, например, гетероструктуры на основе полупроводниковых соединений A^3B^5 с квантовыми ямами, квантовыми точками и сверхрешетками применяются при создании полупроводниковых лазеров [1].

Важное место в работах по созданию нанокомпозитных материалов и их применению в нанoeлектронике отводится кремнию. Кремний — один из самых широко используемых материалов в современной полупроводниковой микроэлектронике и интегральной оптике. Поэтому исследования по формированию и модификации параметров кремниевых наноструктур являются очень актуальными. Нанокристаллы кремния (НКр Si) в более широкозонных материалах, таких как его оксиды и нитриды, проявляют квантовые свойства при температурах вплоть до комнатных, что имеет практический интерес при реализации приборов на основе этих диэлектриков.

В традиционной планарной кремниевой технологии нитриды и оксиды кремния используются в качестве изолирующих материалов. При разработке изделий полупроводниковой микроэлектроники на основе МОП-транзисторов необходимо изолировать рабочую область транзистора от управляющего затвора в целях уменьшения пороговых напряжений и токов утечки. Это достигается, в частности, использованием диэлектриков с контролируемыми токами утечки для создания элементов памяти с кластерами кремния, встроенными в диэлектрик, которые служат центрами хранения заряда в так называемой перепрограммируемой памяти (или флэш-памяти). В настоящее время для создания такой памяти в качестве кластеров

кремния используются НКр Si, встроенные в термический окисел кремния (наноккомпозит, представляющий собой НКр Si—SiO₂). Это позволяет существенно уменьшить размер элемента памяти и увеличить число элементов на одном чипе [2—6].

Более того, квантование электронов и дырок в пределах НКр Si обуславливает изменение свойств наноккомпозита, при этом за счет квантования электронов в нанокристалле расширяется спектр электронных переходов. В оптике это проявляется в том, что наблюдается излучение от нанокристаллов в видимом диапазоне спектра, а в электронике — в изменении проводимости традиционных диэлектриков [7].

Как уже упоминалось, именно квантование электронов в НКр Si, располагающихся в диоксиде кремния, и туннелирование через потенциальный барьер (гетерограницу между НКр Si и SiO₂) обеспечивает практическое использование таких материалов в нанoeлектронике. Нанокластер, в котором наблюдается квантование носителей заряда, и носители ограничены в трех направлениях, называют квантовой точкой (КТ). Таким образом, КТ кремния, имеющая алмазоподобную структуру, является нанокристаллом кремния.

Структура нанокластеров кремния (НКл Si), формируемых в пленках SiO₂ на кремниевых подложках, зависит от ряда факторов. К их числу, в первую очередь, относятся технологические особенности формирования нанокластеров. Например, на основе окисленного микропористого кремния стабильно получают кластеры кремния различных размеров (от единиц до сотен нанометров и более) с кристаллической структурой. Наноккомпозиты, изготовленные на основе пористого кремния с высокой концентрацией НКр Si, находят широкое применение в нанoeлектронике. Вопросам получения, анализа свойств и применения пористого кремния посвящено значительное количество публикаций (см., например, [8—11]).

Кристаллическая структура нанокластеров кремния обеспечивается также при микроструктурировании поверхности монокристаллических кремниевых пластин нанолитографическим и лазерным методами [12, 13]. Как следует из ряда работ, использование лазерного излучения позволяет получить НКр Si и в пленках аморфного кремния. Например, в работе [14] рассматриваются результаты применения эксимерного КгF-лазера: тонкая пленка аморфного кремния на стеклянной подложке была облучена при комнатной температуре импульсным эксимерным КгF-лазером с длиной волны 248 нм и плотностью энергии 180 мДж/см²; после охлаждения на облученных областях были обнаружены нанокластеры монокристаллического кремния сферической формы размером 3—4 нм.

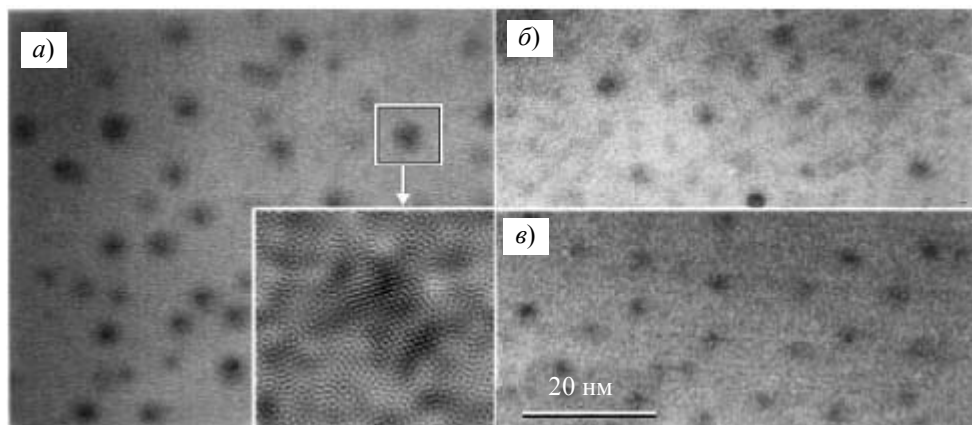
Как показано в работе [15], нанокластеры кремния могут быть получены в растущем слое SiO₂ при термическом окислении кремниевой подложки. На их зарождение и рост, кроме режимов окисления, существенно влияет структура окисляемой поверхности монокристалла. Формирующиеся в оксиде кремния НКл Si имеют аморфную структуру. При последующем отжиге в азоте или другом инертном газе происходит самоструктурирование нанокластеров в нанокристаллы кремния.

Структура и форма НКл Si, формируемых в пленке SiO₂, зависят также от числа атомов в нанокластере. Как следует из работы [16], кластеры кремния, содержащие до 20 атомов, имеют множество изомеров и могут отличаться большим разнообразием форм упаковок атомов. Сферическая форма НКл Si является равновесной, если эти кластеры содержат более 28 атомов [17]. Однако в другой работе [18] приведены результаты квантово-механических расчетов, которые показывают, что уже при числе атомов кремния в кластере более 19 НКл Si приобретает стабильную сферическую форму. О влиянии числа атомов кремния в НКл Si на его структуру свидетельствуют работы японских ученых [19]. Облучая пленку SiO₂ электронным пучком просвечивающего электронного микроскопа с дозой излучения 1×10^9 Кл/м², они формировали в пленке оксида нанокластеры кремния. При этом на начальном этапе образования НКл Si электронный микроскоп не фиксировал появления кристаллической структуры нанокластеров. С повышением дозы

электронов в два раза количество атомов кремния в кластере быстро увеличивается и образуется кристаллическая фаза кремния, т.е. происходит самоструктурирование нанокластеров в нанокристаллы; затем наблюдается увеличение размеров нанокристаллов. Таким образом, следует вывод о наличии некоторого критического процесса зародышеобразования кластеров кремния, их роста, самоструктурирования в кристаллическую фазу, а затем дальнейшего роста кристаллитов кремния.

Зависимость структуры НКл Si от количества атомов кремния, введенных в тонкую пленку SiO₂ при имплантации ионов Si с последующим отжигом, отмечена также в работах [20]. Ионы Si с энергией 150 кэВ, плотностью тока до 5 мкА/см² и дозой $Q=10^{17}$ см⁻² имплантировались в слой SiO₂ толщиной 80 нм, выращенные термически на кремниевых подложках Si (100). Авторами обнаружено, что при концентрации избыточного кремния в пределах 3—14 ат. % НКл Si образуются сразу после имплантации. Кластеры имеют рыхлую структуру. При последующих отжигах подложек происходит трансформация рыхлых образований атомов кремния в более компактные фазовые образования, имеющие выраженную поверхность раздела с SiO₂. Формирование нанокластеров кремния завершается после отжига при температуре 1000 °С, однако формирование наноразмерных кристаллитов кремния завершается лишь после отжига при температуре 1100 °С. Размеры НКр Si составляют 4—5 нм, а плотность — порядка $10^{11} \dots 10^{12}$ см⁻². При меньших дозах или в случае если указанная доза набиралась с промежуточными отжигами, на изображении скола в SiO₂ были видны нанопреципитаты в виде темных пятен (см. рисунок). Выявить в них признаки кристаллической структуры не удавалось. Ранее подобные пятна неоднократно наблюдались разными исследователями, когда условия синтеза оказывались недостаточными для формирования НКр Si. Данные исследований, проведенных авторами работ [20], свидетельствуют о наличии в НКр Si кристаллического ядра и поверхностного слоя толщиной около 1 нм. Высказывается предположение о том, что именно противодействие поверхностного слоя является причиной высокой температуры кристаллизации нановыделений кремния.

На рисунке представлено фотоизображение, полученное с помощью электронного микроскопа высокого разрешения на поперечных срезах образцов при различных режимах ионно-пучковой имплантации: *a* — $Q=10^{17}$ см⁻², с последующим однократным отжигом при 1100 °С в течение 2 ч; *б* — $Q=5 \cdot 10^{16}$ см⁻², с последующим отжигом при 1100 °С в течение 1 ч, затем процедура повторялась еще раз; *в* — $Q=3,3 \cdot 10^{16}$ см⁻², с последующим отжигом при 1100 °С в течение 40 мин, процедура повторялась 2 раза [20].



Итак, при разработке нанокompозитного материала на основе тонких слоев диоксида кремния с включениями нанокластеров кремния необходимо использовать такие методы формирования нанокластеров и, если потребуется, такие режимы последующих термообработок, которые позволят обеспечить кристаллическую структуру нанокластеров при высокой плотности нанокристаллов кремния на единицу площади нанокompозитного слоя. Кроме того,

для создания суперминиатюрных цифровых нанoeлектронных устройств, наряду с высокой плотностью нанокристаллов, требуется, чтобы нанокристаллы кремния составляли регулярную матрицу в слое нанокомпозита на подложке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферов Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // ФТП. 1998. Т. 32, № 1. С. 3—18.
2. Singl-electron memory for giga-to-tera bit storage / Y. Kazuo, I. Tomoyuki, S. Toshiaki et al. // Pros. IEEE. 1999. Vol. 87, N 4. P. 633—651.
3. Quantum computer using coupled-quantum-dot molecules / W. N. Jian, K. Masurao, N. Aniko, Y. Hitoshi // Jap. J. Appl. Phys. Pt.1. 2000. Vol. 39, N 7B. P. 4642—4646.
4. Memory devices obtained by Si⁺ irradiation through poly-Si/SiO₂ gate stack / P. Dimitrakis, P. Normand, E. Vontitseva et al. // J. of Physics: Conference Series 10. 2005. P. 7—10.
5. Silicon nanocrystal field-effect light-emitting devices / R. J. Walters, J. Carreras, Tao Feng et al. // IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics. 2006. Vol. 12, N 6. P. 1647—1657.
6. Silicon nanocrystal memories by LPCVD of amorphous silicon, followed by solid phase crystallization and thermal oxidation / E. Tsoi, P. Normand, A. G. Nassiopoulou, V. Ioannou-Sougleridis et al. // J. of Physics: Conference Series 10. 2005. P. 31—34.
7. Ynokuma T., Wakayama Y., Muramoto T. et al. Optical properties of Si cluster and Si nanocrystallites in high temperature in annealed SiO₂ films // J. App. Phys. 1998. Vol. 83, N 4. P. 2228—2234.
8. Лабунюв В. А., Бондаренко В. П. Пористый кремний в полупроводниковой электронике // Зарубежная электронная техника. 1978. № 15 (185). С. 4—36.
9. Gullis A. G., Canham L. T. The structural and luminescence properties of porous silicon // Appl. Phys. Rev. 1997. P. 909—965.
10. Smith R. L., Collins S. D. Porous silicon formation mechanisms // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71, N 8. P. 1—22.
11. Collins R. T., Fauchet P. M., Tischler M. A. Porous silicon: From luminescence to LEDs // Phys. Today. 1997. Vol. 50. P. 24—31.
12. Скворцов А. М., Жарова Ю. А., Ткалич В. Л. Микроструктурирование поверхности монокристаллов кремния в электронной технике // Изв. вузов. Приборостроение. 2006. Т. 49, № 1. С. 60—65.
13. Вейко В. П., Дышловченко С. С., Скворцов А. М. Лазерное микроструктурирование поверхности кремния // Диагностика и функциональный контроль качества оптических материалов: науч.-техн. сб. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2004. Ч. 2. С. 138—153.
14. Jiun-Lin Yeh, Hsuen-Li Chen, An Shih, Si-chen Lee. Formation of Si nanoclusters in amorphous silicon thin films by excimer laser annealing // Electronics Lett. 1999. Vol. 35, N 23. P. 2508—2509.
15. Скворцов А. М., Плотников В. В., Соколов В. И. Формирование нанокластеров кремния в структуре кремний/диоксид кремния // Изв. вузов. Приборостроение. 2005. Т. 48, № 3. С. 62—67.
16. Kawazoe Y., Kondow T., Ohno K. Clusters and Nanomaterials. Theory and Experiment. Berlin: Springer, 2002. 334 p.
17. Kaxiras E., Jackson K. Shape of small silicon clusters // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 71, N. 5. P. 727—730.
18. Ho Kai-Ming, Shvartsburg A. A., Phan Bicaï et al. Structures of medium-sized silicon clusters // Nature (Gr. Brit.). 1998. N 6676. P. 582—585.
19. Takiguchi M., Furaya K., Yooshihara K. Structure study of Si nanocrystals formed by electron-induced radiation of SiO₂ at high temperature // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1999. Vol. 38. N 12B. P. 7140—7143; Electron energy loss spectroscopy study of the formation desorbition-decomposition // Micron. 1999. Vol. 30, N 2. P. 147—150.
20. О формировании нанокристаллов кремния при отжиге слоев SiO₂, имплантированных ионами Si / Г. А. Качурин, С. Г. Яновская, В. А. Володин и др. // ФТП. 2002. Т. 36, вып. 6. С. 685—689; Формирование кремниевых нанокристаллов в слоях SiO₂ при имплантации ионов Si с промежуточными отжигами / Г. А. Качурин, В. А. Володин, Д. И. Тетельбаум и др. // Там же. 2005. Т. 39, вып. 5. С. 582—586.

Сведения об авторах

Альберт Матвеевич Скворцов

- д-р. техн. наук, профессор; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра проектирования компьютерных систем;
E-mail: a-skvortsov@yandex.ru

Фам Куанг Тунг

- аспирант; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра проектирования компьютерных систем; E-mail: quang_tung@yahoo.com

Рекомендована кафедрой
проектирования компьютерных
систем

Поступила в редакцию
25.01.08 г.