

06

Нанолокальная зарядовая запись в тонких слоях SiO₂ с встроенными Si нанокристаллами под зондом атомно-силового микроскопа

© М.С. Дунаевский, А.Н. Титков, С.Ю. Ларкин, А.Б. Спешилова,
С.Е. Александров, С. Bonafos, A. Claverie, R. Laiho

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
Россия

Научно-производственный концерн „Наука“ Киев, Украина

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Россия

nMAT Group, CEMES-CNRS, 31055, Toulouse, France

Wihuri Physical Laboratory, Turku University, FIN20014 Turku, Finland

E-mail: Mike.Dunaeffsky@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 марта 2007 г.

Показана возможность устойчивой во времени нанолокальной зарядки тонких слоев окисла SiO₂ с встроенными нанокристаллами Si. Локальная зарядка слоя SiO₂ и контроль ее результатов осуществлялись под зондом атомно-силового микроскопа методом электростатической силовой микроскопии (ЭСМ). Нанокристаллы Si в слое SiO₂ толщиной 12 nm получались имплантацией ионов Si⁺ с малыми энергиями 1 keV с последующим отжигом в атмосфере азота с присутствием 1.5% кислорода. Отмеченные особенности формирования нанокристаллов Si привели к важным улучшениям их структурных свойств и, как результат, позволили достичь рекордный уровень локальности и большую длительность эффекта зарядки. В полученных слоях SiO₂ с встроенными нанокристаллами Si диаметр областей зарядки не превышал 35 nm, а длительность сохранения заряда составляла десятки часов. Локальная ЭСМ-зарядка предлагается в качестве метода зарядовой нанолитографии на слоях окисла.

PACS: 61.82.Rx, 68.37.Ps, 68.47.Gh

Тонкие слои термического окисла SiO₂ с встроенными нанокристаллами Si (*nc-Si*), способными удерживать электрические заряды, представляют значительный интерес в качестве рабочего элемента

устройств энергонезависимой электрической памяти. Примером таких устройств являются полевые транзисторы с эффектом памяти, в которых плавающий затвор содержит нанотонкий слой SiO₂ с встроенными *nc*-Si [1]. Внедрение заряда в слой SiO₂ приводит к изменению электрического состояния транзистора, что и используется для реализации эффекта памяти.

Существенным для работы транзистора является подавление миграции зарядов вдоль слоя SiO₂, что может привести к их уходу из окисла на локальных дефектах или же интерфейсах. Одновременно требуется избежать туннельных переходов зарядов в подложку Si, для чего *nc*-Si должны располагаться на определенном расстоянии от границы с подложкой. При этом для резкого переключения транзистора желательно, чтобы это расстояние было примерно одинаковым для всех *nc*-Si. Ожидается, что эти условия могут быть реализованы в слоях SiO₂ с *nc*-Si, полученными за счет имплантации ионов Si⁺, глубина проникновения которых в слой окисла определяется их начальной энергией. Существует довольно много работ, посвященных изучению эффекта локальной зарядки слоев SiO₂ с встроенными *nc*-Si [2–5]. Такие исследования ведутся с использованием возможностей одного из направлений атомно-силовой микроскопии (АСМ) — электростатической силовой микроскопии (ЭСМ). Суть эксперимента состоит в том, что первоначально осуществляется локальная зарядка слоя окисла путем приведения окончания зонда АСМ в контакт с поверхностью с одновременным приложением электрического поля между ними. На втором этапе зонд отводится от поверхности на расстояние около 10 nm и производится новое сканирование поверхности в бесконтактном режиме, в ходе которого измеряется сила электростатического взаимодействия зонд–поверхность либо градиент этой силы [6]. Последние измерения позволяют определять место осуществления на поверхности локальной зарядки, латеральный размер области зарядки, количество внедренных в нее зарядов, а также изменение всех этих параметров во времени. Такие измерения должны выполняться в сухой газовой атмосфере, а лучше в вакууме, когда на поверхности не возникает жидкая пленка адсорбата, вызывающая латеральное разбегание внедренных в окисел зарядов. В известных ЭСМ-исследованиях эффекта локальной зарядки на сухих поверхностях слоев SiO₂ с *nc*-Si удавалось достигать степени локальности зарядки на уровне 100–200 nm [2–5]. Отметим, что такая степень локальности зарядки не является достаточной для

современных кремниевых приборов с линейными размерами менее 130 nm уже сейчас. К тому же в работе [7] отмечалось дополнительное латеральное уширение области зарядки со временем за счет туннелирования зарядов на соседние не заряженные *ns*-Si. Также недостаточной была и длительность сохранения внедренного заряда менее одного часа.

В последние годы был найден способ существенного улучшения структурного совершенства слоев SiO₂ с встроенными *nc*-Si [8,9]. Было показано, что для сохранения резкости интерфейса слоя окисла с подложкой и достижения планарности встроенного слоя *nc*-Si энергия ионов Si⁺ не должна превышать нескольких единиц keV. Отжиг имплантированных слоев должен завершаться в атмосфере аргона с малым, 1.5% содержанием кислорода. Присутствие кислорода обеспечивает лучшее залечивание треков ионов и вызывает окисление поверхности сформированных *nc*-Si. Нарастающий окисел замещает аморфное покрытие, обычно присутствующее на поверхности *nc*-Si [10], и одновременно позволяет контролируемо уменьшать размеры *nc*-Si. Эти меры увеличивают пространственное разделение *nc*-Si и подавляют латеральный транспорт зарядов за счет туннельных переходов между соседними *nc*-Si.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности улучшения параметров локальной зарядки на слоях SiO₂ с встроенными *nc*-Si улучшенной структуры. Образцы для исследования готовились следующим образом: 1) на подложке Si приготавливался термический окисел SiO₂ толщиной 12 nm; 2) осуществлялась имплантация в слой SiO₂ ионов Si⁺ с энергией 1 keV и дозой 10¹⁶ cm⁻²; 3) для формирования *nc*-Si из имплантированных ионов Si образец предварительно отжигался в течение 30 min при $T = 1050^\circ\text{C}$ в атмосфере N₂; 4) в завершение для постимплантационного залечивания слоя окисла и управления размерами *nc*-Si образец дополнительно отжигался при $T = 950^\circ\text{C}$ в атмосфере N₂ с добавлением 1.5% O₂.

Положение *nc*-Si внутри слоя SiO₂ определялось по снимкам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) сколов и поверхности каждого исследовавшегося образца. На рис. 1, а приведено характерное ПЭМ-изображение скола образца, где отчетливо видно, что *nc*-Si планарно распределены в средней части слоя окисла, а их распределение по его толщине не превышает 3 nm. При этом интерфейс слоя окисла с подложкой является резким. Средние размеры и расстояние между НК

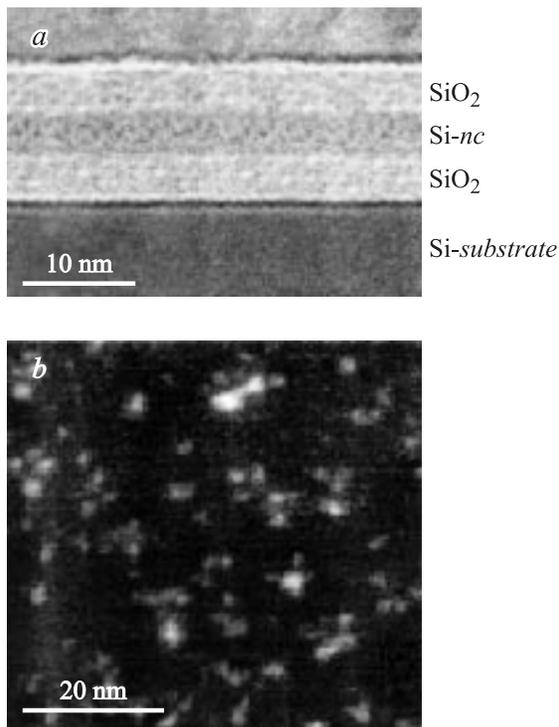


Рис. 1. Визуализация планарного слоя *nc*-Si внутри окисла SiO₂ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на сколе (*a*) и поверхности (*b*) образца.

хорошо видны в ПЭМ-снимках поверхности образцов. Такой снимок, парный к снимку на рис. 1, *a*, приведен на рис. 1, *b*. На нем можно видеть хорошо разделенные *nc*-Si с узким распределением по радиусам с максимумом вблизи 2 nm.

Эксперименты по локальной ЭСМ-зарядке выполнялись в условиях среднего вакуума $p = 10^{-5}$ Torr (см. схему на рис. 2, *a*). Зарядка осуществлялась приложением между зондом АСМ и образцом напряжения $U = 4$ V в течение $\tau = 100$ ms. Визуализацией областей зарядки выполнялась в ЭСМ моде регистрация градиента электро-

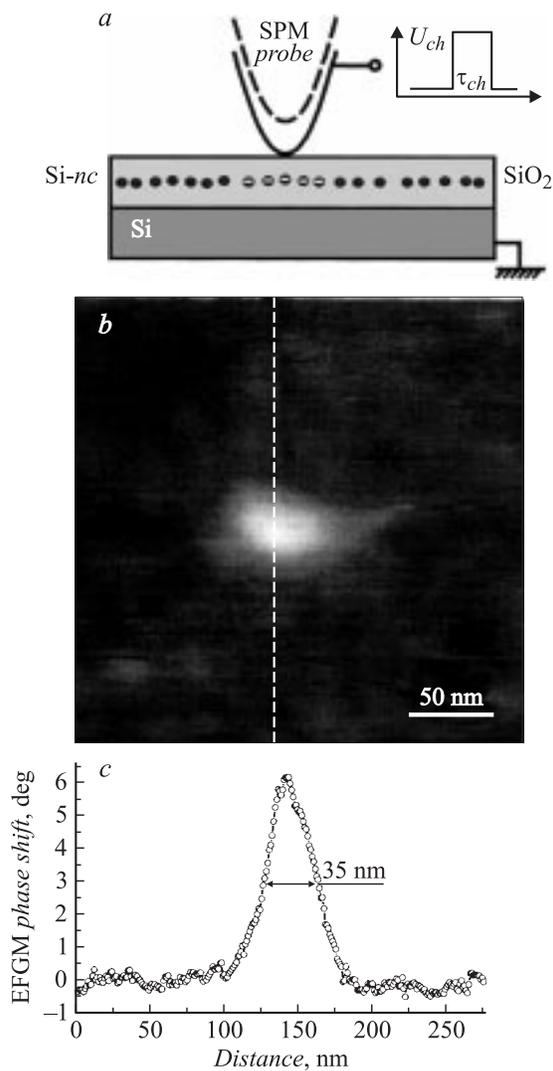


Рис. 2. *a* — схема СЗМ-зарядки слоя SiO₂ с *nc*-Si на подложке Si; *b* — ЭСМ-изображение в градиентной моде зарядовой области, полученной после точечной зарядки в центре изображения ($U = 4$ V, $t = 100$ ms); *c* — профиль изображения, проведенный через центр зарядового пятна.

статической силы, обеспечивающей более высокое пространственное разрешение ЭСМ-изображений областей зарядки [6,11]. Исследования выполнялись на приборах P47-Semi и Sover-HV производства компании „НТ-МДТ“ (Зеленоград, Москва). Использовались кремниевые зонды с радиусом закругления на уровне 10 nm.

В градиентной ЭСМ-моду зонд движется над поверхностью на малом расстоянии Z_{lift} (5–10 nm) и при этом измеряется сдвиг фазы колебаний зонда на частоте его механического резонанса. Сдвиг фазы $\Delta\psi = (Q/2k)dF/dz$, где Q — добротность зонда, k — коэффициент упругости, dF/dz — производная по z электростатической силы, действующей на ЭСМ-зонд со стороны заряженных *nc*-Si. Получаемая карта изменений $\Delta\psi[x, y]$ вдоль поверхности окисла и визуализирует распределение внедренных зарядов в слое SiO₂.

На рис. 2, *b* показано полученное вышеназванным способом характерное изображение пятна зарядки на поверхности одного из изучавшихся образцов. Латеральный диаметр ЭСМ-изображения заряженной области в центре рисунка составляет ~ 35 nm, что видно из приведенного на рис. 2, *c* профиля изображения. Полученное зарядовое пятно демонстрирует высокую стабильность. За десять часов наблюдения оно не уширилось в диаметре, а лишь несколько уменьшилось по амплитуде (менее чем в два раза). С учетом присутствующего приборного уширения ЭСМ-метода, оцениваемого для применявшейся градиентной моды на уровне 10–15 nm [12], можно считать, что реальный диаметр заряженной области на рис. 2, *b* не должен превышать 25 nm.

Полученные хорошие результаты по степени локальности зарядки и длительности ее сохранения приводят к возможности осуществления зарядовой нанолитографии на слоях окисла SiO₂ с встроенными *nc*-Si. Попытка осуществления такой нанолитографии показана на рис. 3, где выполнена зарядовая запись аббревиатуры РТИ—Physical Technical Institute. Полученное изображение показывает возможность практической реализации зарядовой нанолитографии на тонких слоях окислов с латеральным разрешением лучше 50 nm. Зарядовые изображения могут использоваться, например, для селективного осаждения из газовой фазы полярных молекул, чувствительных к локальному электрическому полю у поверхности подложки.

Таким образом, в работе выполнены ЭСМ-эксперименты в вакууме по локальной зарядке и визуализации внесенного заряда в тонких слоях SiO₂ с встроенными *nc*-Si. Улучшение структурных свойств

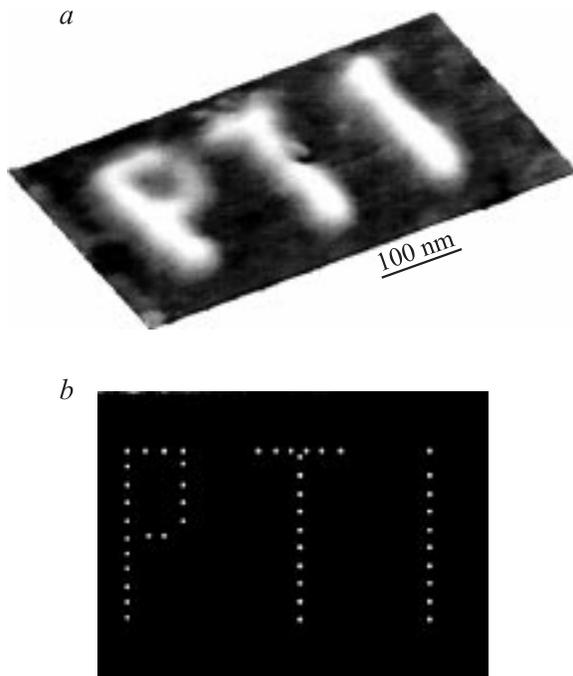


Рис. 3. *a* — ЭСМ-изображение зарядовой литографии аббревиатуры РТИ — „Physico-Technical Institute“ ($U = 4 \text{ V}$, $t = 100 \text{ ms}$) на поверхности окисла; *b* — шаблон для осуществления литографии, определяющий места выполнения точечной зарядки на поверхности окисла.

исследуемой системы в результате модификации метода создания *nc*-Si позволило получить рекордно малые области зарядки слоев окисла с наблюдаемыми радиусами на уровне 35 nm при реальных размерах еще меньше и временем сохранения внедренных зарядов в десятки часов. Столь малый размер зарядовых пятен допускает возможность использования их в качестве битов для записи информации с плотностью $\sim 1 \text{ Tbit/inch}$. Продемонстрирована возможность осуществления зарядовой нанолитографии на тонких слоях окисла SiO_2 с разрешением лучше 50 nm .

Авторы работы выражают благодарность за оказанную финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований, гранту президента РФ НШ-5920.2006.2, а также Wihuri Foundation в Финляндии.

Список литературы

- [1] *Hanafi H.I., Tiwary S., Kham I.* // IEEE Trans. Electron Devices. ED-43. 1993. P. 1553.
- [2] *Jones J.T., Bridger P.M., Marsh O.J., McGill T.C.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 1326.
- [3] *Boer E.A., Brongersma M.L., Atwater H.A., Flagan R., Bell L.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 791.
- [4] *Guillemot C., Budau P., Chevrier J., Marchi F., Comin F., Alandi C., Bertin F., Buffet N., Wyon Ch., Mur P.* // Europhys. Lett. 2002. V. 59. P. 566.
- [5] *Dianoux R., Smilde H.J.H., Marchi F., Buffet N., Mur P., Comin F., Chevrier J.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 1 25 303.
- [6] *Girard P., Titkov A.N.* Applied Scanning Probe Methods II, Scanning Probe Microscopy Techniques, 282–320 / Eds Bharat Bhushan and Harald Fuchs. Springer-Verlag, Berlin, 2006.
- [7] *Ng C.Y., Chen T.P., Lau H.W., Liu Y., Tse M.S., Tan O.K., Lim V.S.W.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 2941.
- [8] *Normand P., Kapetanakis E., Dimitrakis P., Tsoukalas D., Beltsios K., Cherkashin N., Bonafos C., Benassayag G., Coffin H., Claverie A., Soncini V., Agawal A., Ameen M.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 168.
- [9] *Bonafos C., Carrada M., Cherkashin N., Coffin H., Chassaing D., Assayag G., Ben Claverie A., Müller T., Heinig K.H., Perego M., Fanciulli M., Dimitrakis P., Normand P.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 5696.
- [10] *Качурин Г.А., Яновская С.Г., Володин В.А., Кеслер В.Г., Лейер А.Ф., Ruault M.O.* // ФТП. 2002. V. 36. P. 685.
- [11] *Lambert J., Guthmann C., Saint-Jean M.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 5369.
- [12] *Colchero J., Gil A., Baro A.M.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 245 403.