

06

## Создание устойчивых зарядовых областей в массиве Ge-нанокристаллитов внутри SiO<sub>2</sub> с помощью электростатической силовой микроскопии

© М.С. Дунаевский,<sup>1</sup> П.А. Алексеев,<sup>1</sup> П.А. Дементьев,<sup>1</sup> Е.В. Гущина,<sup>1</sup> В.Л. Берковиц,<sup>1</sup>  
Е. Lahderanta,<sup>2</sup> А.Н. Титков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta,  
FI-53851, Finland

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

(Поступило в Редакцию 10 июня 2014 г.)

Исследованы Ge-нанокристаллиты, получаемые внутри SiO<sub>2</sub> методом ионной имплантации с последующим высокотемпературным отжигом. С помощью сканирующей зондовой микроскопии выполнена локальная зарядка Ge-нанокристаллитов, находящихся внутри тонкого (30 nm) термического окисла SiO<sub>2</sub>, с последующей визуализацией и анализом получаемых зарядовых областей. Показана возможность создания под зондом атомно-силового микроскопа устойчивых во времени зарядовых областей диаметром до 30 nm, состоящих из нескольких заряженных Ge-нанокристаллитов. Кроме того, показано, что способность слоя Ge-нанокристаллитов удерживать внесенный заряд оказывается чрезвычайно чувствительной к расстоянию между соседними Ge-нанокристаллитами и наличию дефектных центров в SiO<sub>2</sub>. Последнее обстоятельство объясняется тем, что уход зарядов из Ge-нанокристаллитов происходит либо путем туннелирования между соседними нанокристаллитами, либо путем туннелирования через дефектные центры в SiO<sub>2</sub>.

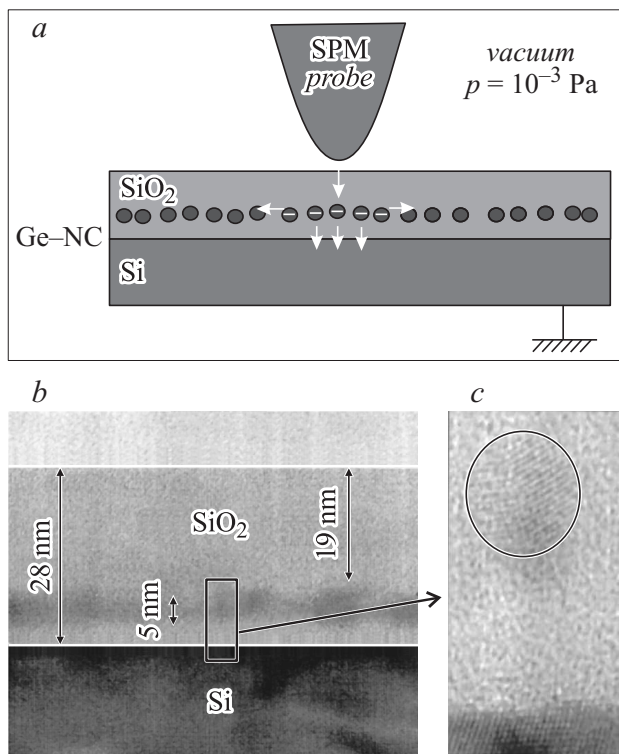
### Введение

Тонкие слои термического окисла SiO<sub>2</sub>, содержащие внутри себя слой Ge-нанокристаллитов (Ge-НК), представляют значительный интерес как среда, которую можно использовать в устройствах энергонезависимой электрической памяти. Одним из таких устройств может являться полевой транзистор с плавающим затвором, в качестве которого выступает слой Ge-НК внутри слоя SiO<sub>2</sub> [1]. При подаче импульса напряжения на затвор транзистора можно заряжать Ge-НК, что будет приводить к перекрыванию канала транзистора. Таким образом, транзистор может хранить бит информации и при этом для сохранения информации не требуется дополнительных затрат энергии. Можно сказать, что изучение свойств тонких слоев SiO<sub>2</sub> с Ge-НК (SiO<sub>2</sub>/Ge-НК/SiO<sub>2</sub>/Si) по удержанию внедренного в НК заряда являются очень важными для потенциальных применений в энергонезависимых электрических устройствах памяти.

До недавнего времени основным экспериментальным методом, используемым для исследования свойств по удержанию заряда, являлся метод измерения гистерезиса вольт-фарадных характеристик в структуре металл/диэлектрик с НК/полупроводник (МДП-структура) [2,3]. Этот метод позволяет получать интегральную характеристику всего прибора в целом, но не дает информации о локальных свойствах по удержанию заряда на шкалах, меньших, чем размер металлического затвора МДП-структуры. Для изучения локальных свойств по удержанию заряда в слоях SiO<sub>2</sub>/Ge-НК/SiO<sub>2</sub>/Si оказа-

лось возможным применять методы сканирующей зондовой микроскопии.

Электростатическая силовая микроскопия (ЭСМ) позволяет экспериментально осуществить локальную зарядку тонкого слоя окисла с Ge-НК и затем исследовать поведение внесенного заряда со временем [4–7]. На первом этапе эксперимента по локальной зарядке проводящий ЭСМ-зонд приводится в контакт с поверхностью слоя SiO<sub>2</sub>/Ge-НК/SiO<sub>2</sub>/Si и к зонду прикладывается импульс напряжения, который позволяет зарядам с иглы туннелировать в Ge-НК (рис. 1, а). Затем напряжение снимается, и игла отводится от поверхности. В результате некоторое множество нанокристаллитов оказывается заряженными. Заряд удерживается в нанокристаллитах, так как НК представляют собой потенциальную яму в объеме окисла SiO<sub>2</sub>. Количество внесенного заряда может варьировать в зависимости от условий зарядки (напряжение на игле  $U$ , длительность зарядки  $\tau$ ) и поверхностной плотности слоя Ge-НК. На втором этапе производится сканирование поверхности и детектируется электростатическое взаимодействие между заряженными Ge-НК и АСМ-зондом, что позволяет визуализировать распределение внедренного заряда. Такой эксперимент позволяет измерить размер локализации внедренного заряда, т. е. количество и пространственное расположение заряженных Ge-НК. Проводя серию таких экспериментов во времени, можно измерять эволюцию внедренного заряда, которая может быть обусловлена как туннелированием зарядов из Ge-НК в подложку, так и туннелированием зарядов на соседние Ge-НК.



**Рис. 1.** *a* — схема эксперимента по ЭСМ-зарядке слоя SiO<sub>2</sub> с Ge-НК, *b* — снимок ПЭМ-скола структуры Ge13 после имплантации, *c* — снимок ПЭМ-скола структуры Ge13 после имплантации и отжига.

Наиболее важными характеристиками локальной зарядки являются размер локализации зарядовой области и время жизни зарядовой области. Обе эти характеристики могут быть измерены в ходе вышеописанного ЭСМ-эксперимента.

Важной задачей является нахождение таких сред SiO<sub>2</sub>/Ge-НК/SiO<sub>2</sub>/Si, в которых бы размер зарядового пятна был малым, а время жизни большим. Для этого Ge-НК в SiO<sub>2</sub> должны быть отделены от Si-подложки и друг от друга туннельно-непрозрачными барьерами. Стоит отметить, что расстояние между Ge-НК в слое не должно быть и слишком большим, чтобы в области под затвором полевого транзистора (площадью 45 × 45 nm<sup>2</sup> или 65 × 65 nm<sup>2</sup>) могло уместиться несколько десятков нанокристаллов. То есть массив Ge-НК должен быть как можно более плотным, но без туннелирования между соседними НК.

Кроме того, важным требованием, налагаемым на слой Ge-НК, является его планарность, т.е. равноудаленность всех Ge-НК от границы Si-SiO<sub>2</sub>. Действительно, так как зарядка Ge-НК происходит путем туннелирования электронов, то невыполнение этого условия будет приводить к сильному разбросу пороговых напряжений зарядки.

## Приготовление образцов, описание экспериментального оборудования и используемых методик

Приготовление образцов с Ge-НК в SiO<sub>2</sub> [8–11] состояло из нескольких этапов: 1) рост термического SiO<sub>2</sub> толщиной около 30 nm, 2) имплантация ионов Ge<sup>+</sup> с определенной энергией и дозой в слой SiO<sub>2</sub>, 3) высокотемпературный отжиг (при  $T = 950^\circ\text{C}$ ) в течение 30 минут, необходимый для формирования Ge-НК из имплантированных ионов Ge<sup>+</sup>. Нами исследовались образцы с несколькими энергиями имплантации — образец Ge13 с энергией  $E = 13 \text{ keV}$ , образец Ge15 с энергией  $E = 15 \text{ keV}$  и образец Ge19 с энергией  $E = 19 \text{ keV}$ . Доза имплантации составляла для всех трех образцов  $J = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

Положение Ge-НК внутри слоя определялось по снимкам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на сколе структуры. На рис. 1, *b* приведен ПЭМ-снимок скола образца Ge13. Видно, что после имплантации и выполненного затем отжига происходит формирование Ge-НК. Стоит отметить, что слой с Ge-НК возникает на весьма малом расстоянии (4–5 nm) от границы Si–SiO<sub>2</sub>.

В работе проводилась зарядка Ge-НК под зондом силового микроскопа импульсом напряжения  $U = -10 \text{ V}$  и длительностью  $\tau = 100 \text{ ms}$  образцов Ge13, Ge15, Ge19 с последующей ЭСМ-визуализацией в режиме электросилового градиентной микроскопии (ЭСГМ) [7] в условиях среднего вакуума ( $p = 10^{-3} \text{ Pa}$ ). Работать в условиях вакуума необходимо по следующим причинам: 1) переход в вакуумные условия позволяет высушить поверхность и удалить тонкий слой водного адсорбата, создающий дополнительные каналы утечки внесенного заряда, 2) высушивание поверхности позволяет при ЭСМ-детектировании уменьшать расстояние зонд-поверхность до 3–5 nm без риска возникновения залипаний АСМ-зонда, 3) переход в вакуумные условия позволяет увеличить добротность кантилевера  $Q$ , что при ЭСМ-детектировании приводит к увеличению соотношения „измеряемый сигнал/шум“.

ЭСМ-измерения проводились на приборах P47-Semi и Sover-NV производства компании NT-MDT (Зеленоград, Москва). Использовались кремниевые зонды с радиусом закругления менее 10 nm.

В режиме ЭСГМ [7] зонд движется над поверхностью на расстоянии  $Z_{\text{lift}}$  (3–5 nm), при этом измеряются сдвиги фаз  $\Delta\varphi(x, y)$  на частоте механического резонанса кантилевера  $\omega_0$ :

$$\Delta\varphi = \frac{Q}{2k} \frac{dF_{el}}{dz}. \quad (1)$$

Здесь  $Q$  — добротность кантилевера ( $Q \approx 3000$ ),  $k$  — коэффициент упругости кантилевера ( $k \approx 5 \text{ N/m}$ ),

$dF_{el}/dz$  — производная по  $z$  электростатической силы, действующей на ЭСМ-зонд со стороны заряженных Ge-НК. Для  $dF_{el}/dz$  можно записать следующее выражение:

$$\frac{F_{el}}{dz}(x, y) = \frac{d^2 C_{t-s}}{dz^2} (U_t - U_s(x, y))^2. \quad (2)$$

Здесь  $C_{t-s}$  — емкость зонд-поверхность,  $U_t$  — потенциал, прикладываемый к зонду,  $U_s$  — потенциал поверхности под зондом. Потенциал поверхности  $U_s$  можно выразить следующим образом:

$$U_s(x, y) = U_{SiO_2} + U_{ch-GeNC}(x, y), \quad (3)$$

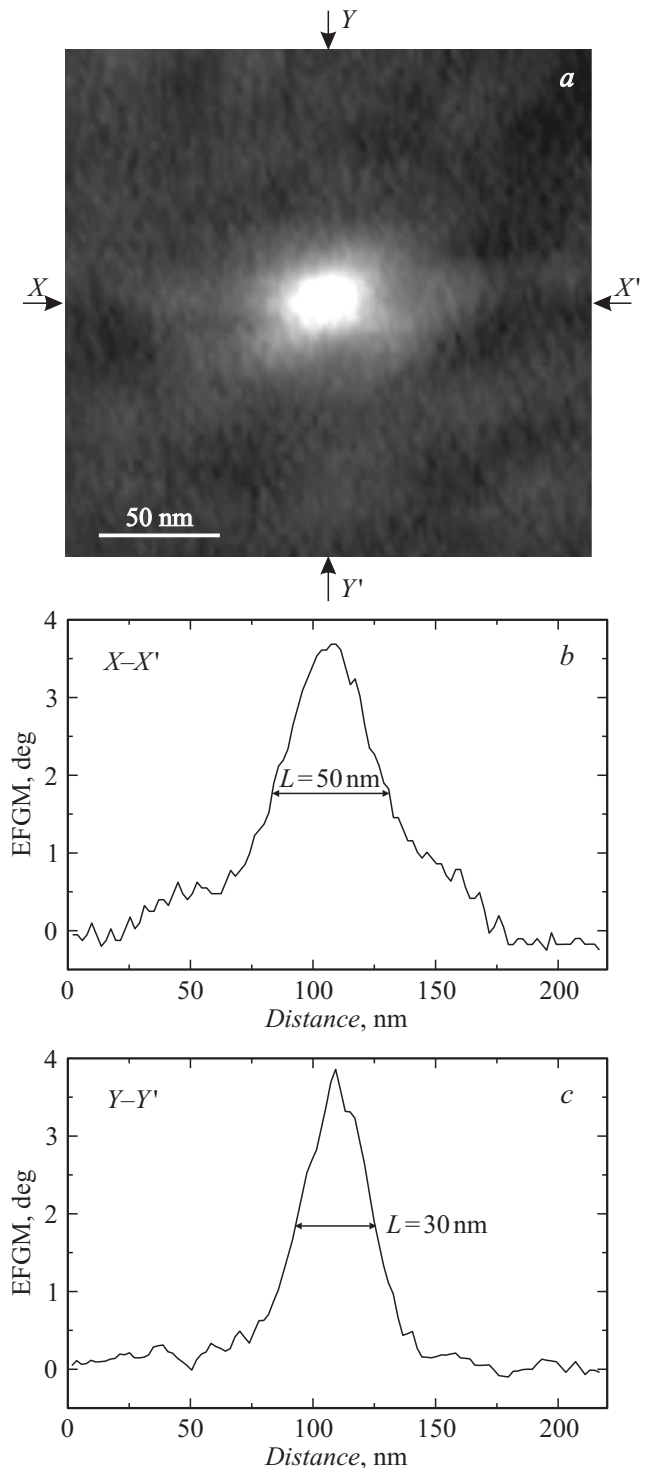
где  $U_{SiO_2}$  — общий потенциал слоя окисла  $SiO_2$ , а  $U_{ch-GeNC}$  — изменение потенциала, связанное с заряженными Ge-НК. Подставим выражение (3) в формулу (2) и учтем, что в нашем эксперименте напряжение, подаваемое на зонд  $U_t$ , подбирается таким образом, чтобы выполнялось условие  $U_t - U_{SiO_2} \gg U_{ch-GeNC}$ . Тогда для сдвигов фазы ЭСГМ-сигнала  $\Delta\varphi$  получим упрощенное выражение:

$$\Delta\varphi = \frac{Q}{2k} \frac{d^2 C_{t-s}}{dz^2} (U_t - U_{SiO_2})^2 - \frac{Q}{k} \frac{d^2 C_{t-s}}{dz^2} (U_t - U_{SiO_2}) \cdot U_{ch-GeNC}(x, y). \quad (4)$$

Первое слагаемое представляет собой постоянный при сканировании сдвиг фазы, а вот второе слагаемое оказывается пропорциональным потенциалу от заряженных Ge-НК. Таким образом, получаемая в ЭСГМ-режиме карта  $\Delta\varphi(x, y)$  отображает распределение величины потенциала, связанного с заряженными Ge-НК в слое  $SiO_2$ .

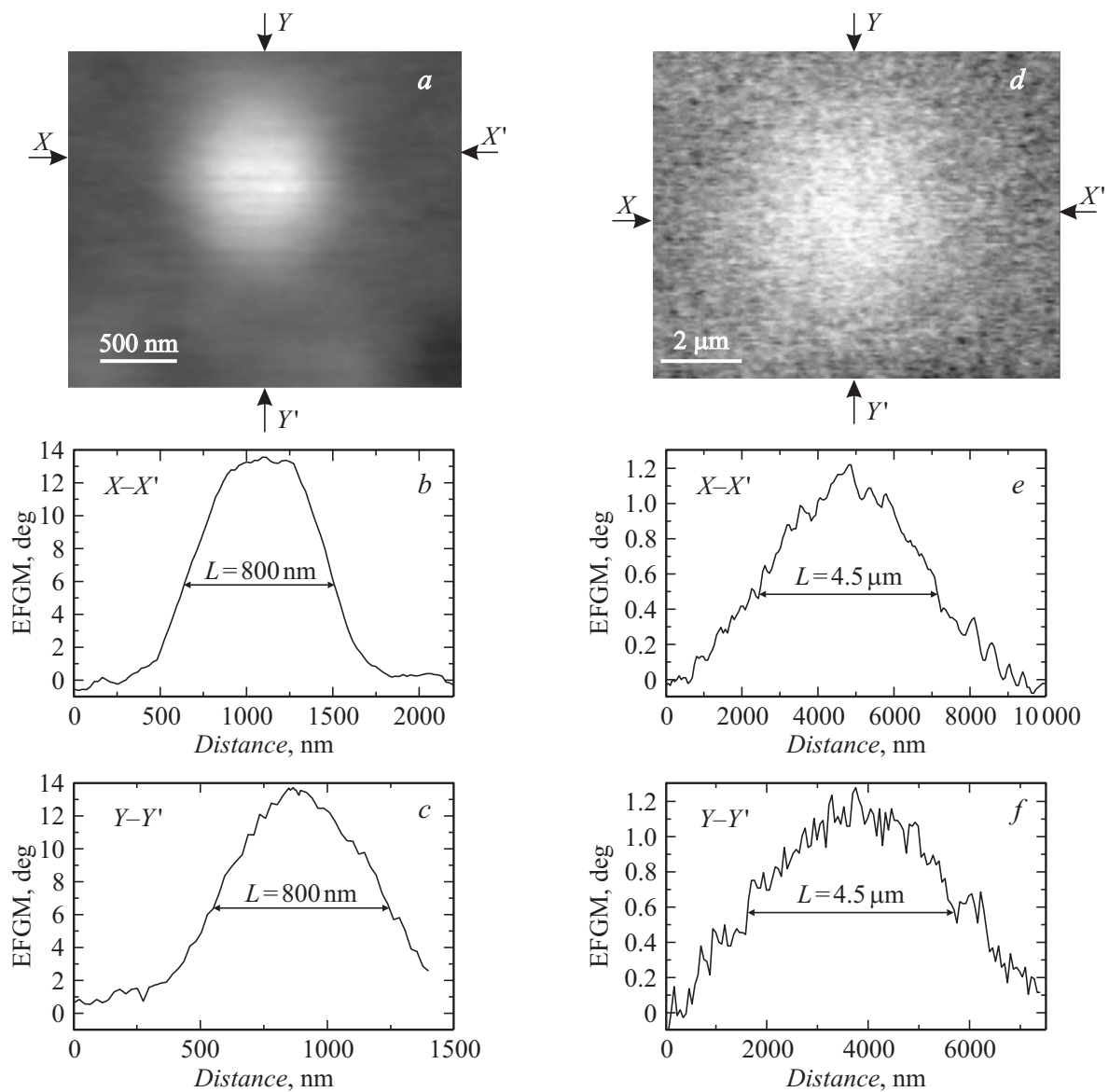
## Эксперимент

На рис. 2, *a* приведено ЭСГМ-изображение, полученное после ЭСМ-зарядки образца Ge13 в центральной точке кадра. Латеральный диаметр заряженной области составляет  $\sim 30$ – $50$  nm, что видно из приведенных на рис. 2, *b* и *c* ЭСГМ-профилей вдоль  $X$  и  $Y$ , проведенных через центр зарядового пятна. С учетом того, что аппаратное уширение ЭСГМ-метода в данных условиях составляет порядка  $10$ – $5$  nm [12,13], можно считать, что на рис. 2 заряжена область диаметром  $\sim 20$  nm. Из данных ПЭМ (рис. 1, *c*) можно оценить расстояние между соседними НК  $d \approx 5$ – $10$  nm, следовательно, малая область зарядки может содержать лишь около десяти заряженных Ge-НК. На рис. 3, *a* и *d* показаны пятна зарядки и их профили для образцов с большими энергиями имплантации Ge15 (рис. 3, *b* и *c*) и Ge19 (рис. 3, *e* и *f*). Зарядка также выполнялась в вакуумных условиях. Однако уже через 5 min пятна зарядки оказались существенно большими, чем наблюдавшиеся для образца Ge13. Можно предположить, что в случае образца Ge13 наблюдаемый размер области локализованного



**Рис. 2.** *a* — ЭСГМ-изображение зарядовой области в образце Ge13 через 10 min после локальной зарядки ( $U = -10$  V,  $t = 100$  ms) в точке в центре кадра, *b* — профиль ЭСГМ-сечения  $X-X'$ , *c* — профиль ЭСГМ-сечения  $Y-Y'$ .

заряда определялся в основном диаметром контактной области зонд-поверхность ( $\sim 10$  nm) и уширением ЭСГМ-метода, определяемым радиусом зондирующей иглы ( $\sim 20$  nm). Можно также сделать вывод, что за



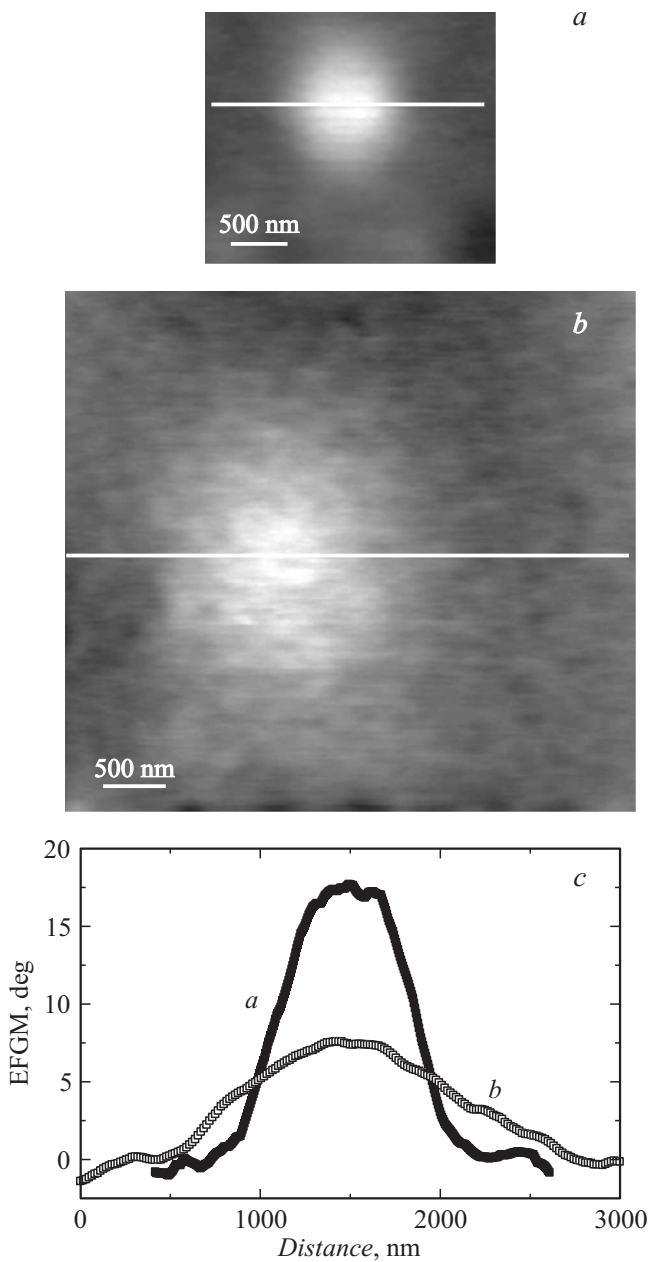
**Рис. 3.** *a* — ЭСГМ-изображение зарядовой области в образце Ge15 через 7 min после локальной зарядки ( $U = -10$  V,  $t = 100$  ms) в точке в центре кадра, *b* — профиль ЭСГМ-сечения  $X-X'$  из кадра *a*, *c* — профиль ЭСГМ-сечения  $Y-Y'$  из кадра *a*, *d* — ЭСГМ-изображение зарядовой области в образце Ge19 через 10 min после локальной зарядки ( $U = -10$  V,  $t = 100$  ms) в точке в центре кадра, *e* — профиль ЭСГМ-сечения  $X-X'$  из кадра *c*, *f* — профиль ЭСГМ-сечения  $Y-Y'$  из кадра *c*.

промежуток времени между моментом зарядки и моментом визуализации внесенного заряда (5 min) зарядовое пятно не уширилось. В случае же образцов Ge15 и Ge19 наблюдаемые большие размеры зарядовых пятен (800 и 4500 nm) определяются в основном скоростью процессов латеральной утечки заряда.

Зависимость латерального диаметра зарядовых пятен от времени была экспериментально измерена для всех трех образцов Ge13, Ge15 и Ge19. На рис. 4 приведен пример ЭСГМ-изображений зарядовых областей на образце Ge15, полученных через 10 min (рис. 4, *a*) и через 120 min (рис. 4, *b*) после зарядки. Из приведенных на рис. 4, *c* ЭСГМ-профилей можно видеть, что

через 10 min после зарядки пятно зарядки имеет поперечный размер уже около  $1 \mu\text{m}$ , а через 2 h зарядовое пятно уширяется до  $1.5 \mu\text{m}$ . Уширение пятна зарядки сопровождается уменьшением его амплитуды от  $17$  до  $7^\circ$  (в 2.4 раза). То есть произведение сдвига ЭСГМ-фазы в центре зарядового пятна на квадрат латерального размера зарядового пятна остается постоянным. Это обстоятельство можно интерпретировать как сохранение при латеральной диффузии общего количества заряда, внесенного в окисел при зарядке.

Действительно, в соответствии с формулой (4) значение ЭСГМ фазового сдвига в центре зарядового пятна пропорционально потенциалу, который создают заря-



**Рис. 4.** *a* — ЭСГМ-изображение зарядовой области в образце Ge15 через 10 min после локальной зарядки ( $U = -10$  V,  $t = 100$  ms) в точке в центре кадра, *b* — ЭСГМ-изображение через 120 min после локальной зарядки, *c* — профили ЭСГМ-сечений из кадров *a* и *b*.

женные Ge-НК. Одним из возможных подходов к оценке потенциала, создаваемого множеством заряженных Ge-НК, является рассмотрение в приближении однородно заряженного двумерного диска. Данный подход является достаточно грубым приближением, однако он позволяет качественно понять связь потенциала в центре заряженной области и величины заряда, локализованного в массиве Ge-НК.

Будем рассматривать множество заряженных Ge-НК в приближении однородно заряженного двумерного диска с плотностью заряда  $\sigma$ . Потенциал на высоте  $h$  вблизи центра заряженного диска радиуса  $R$  дается выражением

$$U_{\text{disc}} = \int \frac{\sigma dS}{r} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^R \frac{\sigma \rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 + h^2}} = 2\sigma\pi \left( \sqrt{R^2 + h^2} - h \right). \quad (5)$$

Следует также учесть потенциал экранирующего зеркального заряда, который будет наведен в подложке на расстоянии  $d$  от поверхности. Получим выражение для потенциала над зарядовой областью  $U_0$ :

$$U_0 = 2\sigma\pi \left( \sqrt{R^2 + h^2} - h \right) - 2\sigma\pi \left( \sqrt{R^2 + (h+d)^2} - h - d \right). \quad (6)$$

С учетом того, что радиус заряженной области оказывается много большим, чем  $h$  и  $h+d$  ( $R \gg h$ ,  $R \gg h+d$ ), можно упростить выражение (6), окончательно получим:

$$U_0 = 2\pi\sigma d. \quad (7)$$

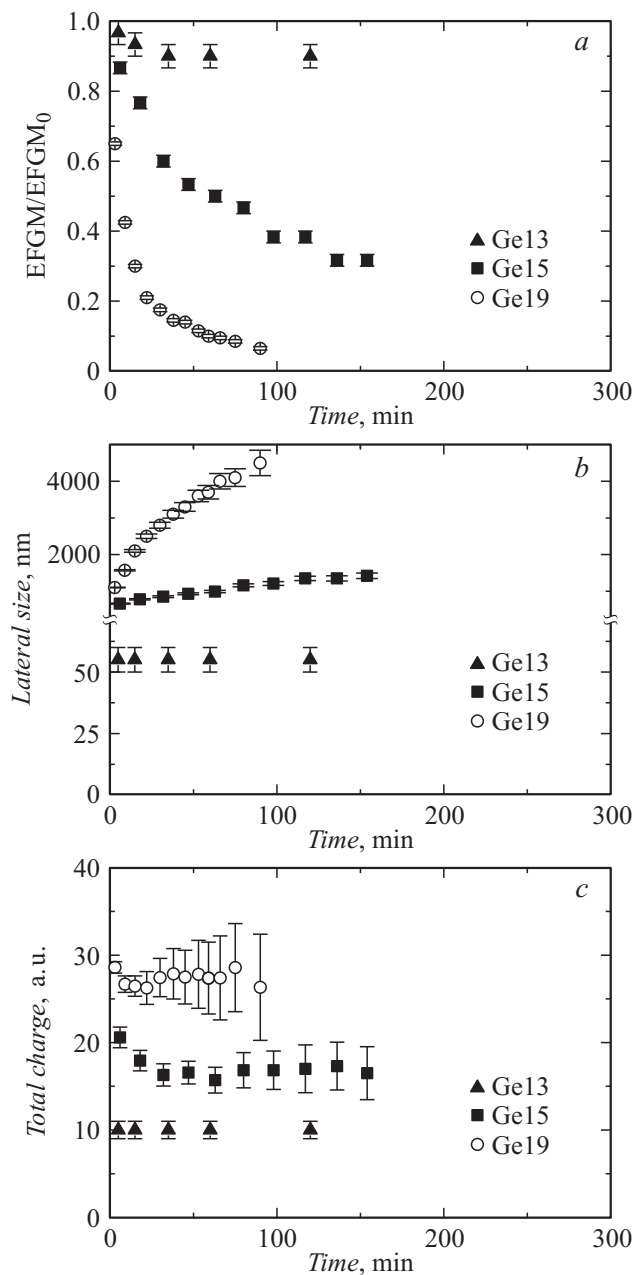
Так как потенциал в центре зарядового пятна  $U_0$  пропорционален плотности заряда  $\sigma$ , то произведение  $U_0$  на площадь (квадрат латерального размера) зарядового пятна оказывается пропорциональным общему количеству заряда в слое  $Q$ :

$$U_0 \cdot S \sim Q. \quad (8)$$

То же соотношение выполняется и для измеряемых в нашем эксперименте сдвигов фаз ЭСГМ  $\Delta\phi$ , пропорциональных потенциалу поверхности.

Таким образом, данные, приведенные на рис. 4, позволяют говорить о разбегании зарядов в слое окисла, но не об их уходе из окисла в подложку.

Общая картина эволюции зарядовых пятен во времени для образцов Ge13, Ge15, Ge19 представлена на рис. 5. Приведенные зависимости сдвига ЭСГМ-фазы в центре зарядового пятна (рис. 5, *a*), латерального размера (рис. 5, *b*) и общего количества заряда (рис. 5, *c*) показывают, что увеличение энергии имплантации резко влияет на степень локализации заряда, стимулируя диффузию носителей в плоскости слоя окисла. Одним из возможных объяснений этого эффекта может быть деградация интерфейса „SiO<sub>2</sub>/Si-подложка“ с увеличением энергии имплантации. В работе [9] было показано, что при увеличении энергии имплантации может происходить разрушение границы SiO<sub>2</sub>/Si, при этом область окисла вблизи интерфейса оказывается обогащена избыточными атомами кремния. Возможно, именно эти избыточные атомы кремния оказываются центрами, способствующими возникновению дополнительных каналов



**Рис. 5.** *a* — зависимость от времени ЭСГМ-сдвига фазы в центре зарядовой области для образцов с энергией имплантации 13, 15 и 19 keV, *b* — зависимость от времени латерального диаметра зарядовой области для образцов с энергией имплантации 13, 15 и 19 keV, *c* — зависимость от времени общего количества внесенного заряда в зарядовой области для образцов с энергией имплантации 13, 15 и 19 keV.

для туннелирования и латеральной утечки внесенного заряда.

Только при меньшей из примененных доз 13 keV удалось получить устойчивую зарядку с очень высокой степенью локальности. Это является важным результатом, показывающим пригодность системы SiO<sub>2</sub>/Ge-НК/SiO<sub>2</sub>/Si для реализации зарядовой нанолитографии,

т. е. создания на поверхности определенного зарядового рисунка. Заметно более плохие результаты для образцов с энергией имплантации 15 и 19 keV подтвердили большую чувствительность электронных свойств имплантированных и отожженных слоев окислов к относительно малым изменениям энергии имплантации. Отметим также и худшее качество ПЭМ-изображений для образцов Ge15 и Ge19, в которых обнаружение Ge-НК было затруднительно, что опять же можно связать с частичным разрушением интерфейса SiO<sub>2</sub>–Si. Схожий эффект наблюдался в работе [9], было показано, что для получения слоя нанокристаллов вблизи интерфейса Si–SiO<sub>2</sub> необходимо использовать узкий диапазон значений энергии имплантации. Отклонение от этих значений на несколько килоэлектронвольт приводит к тому, что слой нанокристаллов не возникает.

## Заключение

Таким образом, в работе выполнены эксперименты по локальной ЭСМ-зарядке и визуализации внесенного заряда в тонких пленках SiO<sub>2</sub> с Ge-нанокристаллитами в режиме ЭСГМ в вакуумных условиях. На образце с массивом несоприкасающихся Ge-нанокристаллитов получены малые зарядовые пятна с латеральным диаметром 30–50 nm (а реальный размер заряженных областей еще меньше ~ 20 nm). Показано, что основным каналом утечки внесенного заряда является латеральное туннелирование по плотному массиву Ge-НК. Для слоев SiO<sub>2</sub>/Ge-НК/SiO<sub>2</sub>/Si установлены оптимальные значения энергии имплантации ионов Ge ( $E \approx 13$  keV), при которых не возникают дополнительные каналы латеральной утечки внесенного заряда.

Авторы работы выражают благодарность S. Duguay, J.J. Grob (Institut d'Electronique du Solide et des Systemes, Strasbourg CEDEX2, France) за предоставленные образцы.

## Список литературы

- [1] Tiwary S., Rana F., Hanafi H., Hartstein A., Crabbe E., Chan K. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 68. P. 1377.
- [2] Das K., NandaGoswami M., Mapharatra R., Kar G.S., Dhar A., Acharya H.N., Maikap S., Lee Je-Hun, Ray S.K. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. P. 1386.
- [3] Степина Н.П., Кириенко В.В., Дзуреченский А.В., Амбрустер В.А. Материалы VIII Российской конференции „Полупроводники-2007“. Екатеринбург. 30 сентября–5 октября. 2007. 415 с.
- [4] Дунаевский М.С., Тутков А.Н., Ларкин С.Ю., Спешилова А.Б., Bonafos C., Claverie A., Laiho R. // *Письма в ЖТФ.* 2007. Т. 33. С. 80.
- [5] Boer E., Brongersma M., Atwater H., Flagan R., Bell L. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 79. P. 791.
- [6] Ng C.Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 152 110.
- [7] Dianoux R. et al. // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. P. 125 303.

- [8] *Stepina N.P., Dvurechenskii A.V., Armbrister V.A., Kesler V.G., Novikov P.L., Gutakovkii A.K., Kirienko V.V., SmaginaZh.V., Groetzschel R.* // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 133 120.
- [9] *Bonafos C., Carrada M., Cherkashin N., Coffin H., Chassaing D., Ben Assayag G., Claverie A.* // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P. 5696.
- [10] *Coffin H. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. P. 044 302.
- [11] *Ben Assayag G., Bonafos C., Carrada M., Claverie A., Normand P., Tsoukalas D.* // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. P. 200.
- [12] *Jacobs H.O. et al.* // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. P. 1168.
- [13] *Colchero J. et al.* // Phys. Rev. B. 2001 Vol. 64. P. 245 403.