

Ионный синтез кристаллической фазы Ge в пленках SiO_xN_y при отжиге под высоким давлением

© И.Е. Тыщенко¹, Г.К. Кривякин¹, В.А. Володин^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: tys@isp.nsc.ru

(Получена 20 марта 2017 г. Принята к печати 17 апреля 2017 г.)

Изучено зарождение фазы кристаллического германия в пленках SiO_xN_y , имплантированных ионами Ge^+ с энергией 55 кэВ дозами $2.1 \cdot 10^{15} - 1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, после отжига при температуре $T_a = 800 - 1300^\circ\text{C}$ при давлениях 1 бар и 1–12 кбар. Из анализа полосы комбинационного рассеяния света сделано заключение об увеличении размеров преципитатов аморфного германия под действием гидростатического сжатия при температуре 1000°C . Рассеяние на оптических фононах, локализованных в нанокристаллах германия, наблюдалось лишь после отжига образцов с максимальным содержанием имплантированных атомов при температуре 1300°C . В спектрах фотолюминесценции наблюдался пик при $\sim 730 \text{ нм}$, природа которого связывается с проявлением квантово-размерного эффекта в нанокристаллах размером $\sim 3 \text{ нм}$.

DOI: 10.21883/FTP.2018.02.45457.8595

1. Введение

Оксид кремния, нитрид кремния и оксинитрид кремния являются основными диэлектриками, используемыми в современных кремниевых интегральных схемах [1]. Ширина запрещенной зоны SiO_2 , самого распространенного диэлектрика кремниевой электроники, составляет 8 эВ, а диэлектрическая проницаемость равна 3.85. Нитрид кремния (Si_3N_4) имеет ширину запрещенной зоны $\sim 4.6 \text{ эВ}$ и диэлектрическую проницаемость ~ 6 . Это делает его более пригодным с точки зрения создания элементов памяти и инжекции носителей заряда. Однако нитрид кремния по сравнению с SiO_2 имеет высокую плотность состояний на границе раздела с кремнием. Химический состав оксинитрида кремния (SiO_xN_y) может быть плавно изменен от SiO_2 до Si_3N_4 . Как следствие, соответственно могут изменяться его физические характеристики и свойства [2]. Оксинитрид кремния имеет меньшую плотность состояний на границе с Si. В последние годы SiO_xN_y рассматривается как диэлектрик, альтернативный оксиду кремния, например, при переходе к субнанометровым толщинам подзатворного диэлектрика. Меньшая величина ширины запрещенной зоны и большее значение диэлектрической проницаемости, чем у оксида кремния, также делают этот материал привлекательным с точки зрения инжекции и хранения носителей зарядов.

Эффективными ловушками для электронов являются нанокристаллы германия [3]. Одним из универсальных методов создания нанокристаллов Ge в оксиде кремния, совместимым с имеющейся кремниевой технологией, является метод ионно-лучевого синтеза [4]. Ранее было показано, что рост нанокристаллов германия в SiO_2 подчиняется диффузионному механизму [5]. Однако в оксинитриде кремния коэффициенты диффузии многих

примесей, в том числе и германия, много меньше, чем в SiO_2 [6]. Это накладывает некоторые ограничения на процесс ионно-лучевого синтеза в SiO_xN_y . Гидростатическое сжатие, приложенное в процессе постимплантационного отжига, приводит к увеличению коэффициента диффузии Ge, имплантированного в SiO_2 , на 2–3 порядка величины [5]. Поэтому целью настоящей работы являлось установить закономерности роста кристаллической фазы германия в пленках SiO_xN_y в результате имплантации ионов Ge^+ и последующего отжига при высоких давлениях.

2. Методика экспериментов

Пленки SiO_xN_y ($x = 0.25$, $y = 1$) с коэффициентом преломления ~ 1.882 толщиной $\sim 75 \text{ нм}$ осаждались из смеси газов SiH_2Cl_2 ($50 \text{ с} \cdot \text{см}^3$), N_2O ($150 \text{ с} \cdot \text{см}^3$) и NH_3 ($150 \text{ с} \cdot \text{см}^3$) при температуре 780°C под давлением 200 мТорр на подложки кремния с удельным сопротивлением 3–10 Ом·см, ориентированные в направлении {100}. Предварительно на кремниевых пластинах был выращен буферный слой SiO_2 толщиной 2 нм. Имплантация пленок оксинитрида кремния проводилась ионами Ge^+ с энергией 55 кэВ дозами $2.1 \cdot 10^{15}$, $5.8 \cdot 10^{15}$ и $1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Используемые параметры ионов обеспечивали формирование профиля атомов германия в пленке в форме распределения Гаусса, максимум которого находился на глубине $\sim 60 \text{ нм}$, а концентрация атомов Ge в максимуме составляла 0.9, 2.5 и 7.5 ат% соответственно. На рис. 1 представлено пространственное распределение атомов германия для максимальной дозы ионов Ge^+ , рассчитанное методом Монте-Карло с использованием стандартной программы SRIM [7]. Плотность ионного тока составляла $\sim (0.5 - 1.0) \text{ мкА/см}^2$. Температура подложки

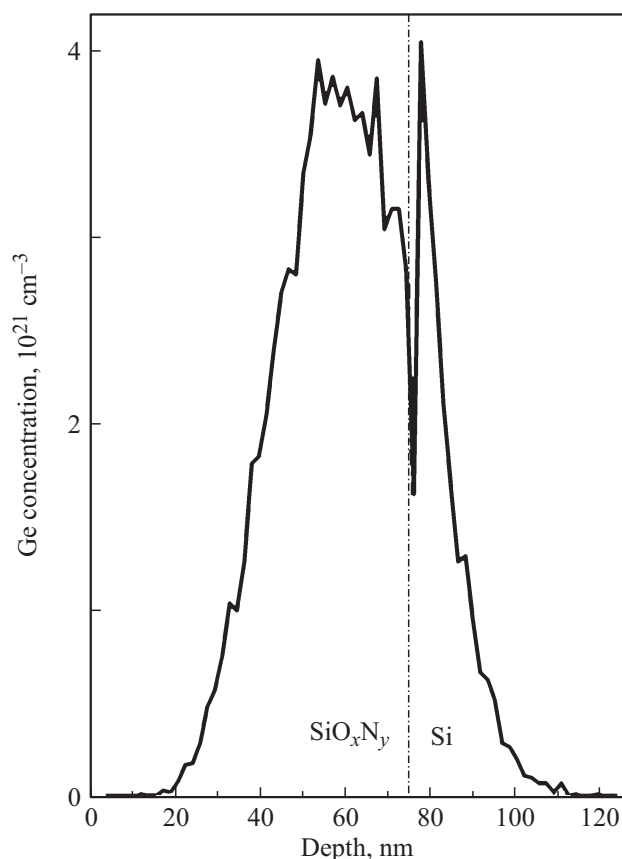


Рис. 1. Пространственное распределение атомов германия, имплантированных с энергией 55 кэВ дозой $1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в пленки SiO_xN_y толщиной 75 нм на подложке Si, рассчитанное с использованием стандартной программы SRIM.

во время облучения во всех случаях поддерживалась около $-(145-155)^\circ\text{C}$ за счет охлаждения в колонне жидкого азота. Последующий отжиг проводился при температуре $T_a = 800-1300^\circ\text{C}$ в течение 5 ч в атмосфере Ar как при атмосферном давлении, так и в условиях гидростатического сжатия при $P = 1-12$ кбар. Методы спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценция (ФЛ) использовались для анализа свойств формирующейся фазы Ge. Для возбуждения спектров КРС использовалось излучение Ar-лазера с длиной волны 514.5 нм. Все спектры регистрировались при комнатной температуре. Размер зондирующего луча составлял 8 мкм. Мощность лазерного луча на поверхности образца была около 1–2 мВт. Использовался спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства компании Horiba Jobin Yvon со спектральным разрешением не хуже 2 см^{-1} . Детектором служила кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния с вектором поляризации падающего излучения, направленным вдоль кристаллографического направления $\langle 011 \rangle$ кремния. Рассеянный свет регистрировался в поляризации $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$. Для возбуждения ФЛ

использовалось излучение HeCd-лазера (линия 442 нм), спектры регистрировались при комнатной температуре с использованием двойного спектрофотометра СДЛ-1, в качестве детектора использовался фотоумножитель ФЭУ-79 в режиме счета фотонов.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены спектры КРС пленок SiO_xN_y , имплантированных ионами Ge^+ дозой $1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, до и после отжига при температуре 1000°C , при атмосферном давлении и в условиях гидростатического сжатия под давлением 1, 6 и 12 кбар. В спектре КРС, зарегистрированном от неотожженного образца, на фоне монотонно спадающего хвоста низкочастотного рассеяния наблюдается слабо выраженное плечо вблизи частоты $\sim 250 \text{ см}^{-1}$. После отжига при атмосферном давлении формируется широкая полоса рассеяния с максимумом на частоте 255 см^{-1} и шириной на полувысоте $\sim 110 \text{ см}^{-1}$. Природа этой полосы может быть связана с рассеянием на частоте оптического фонона в наноклстерах германия с неупорядоченной структурой. Сдвиг частоты максимума полосы в сравнении с

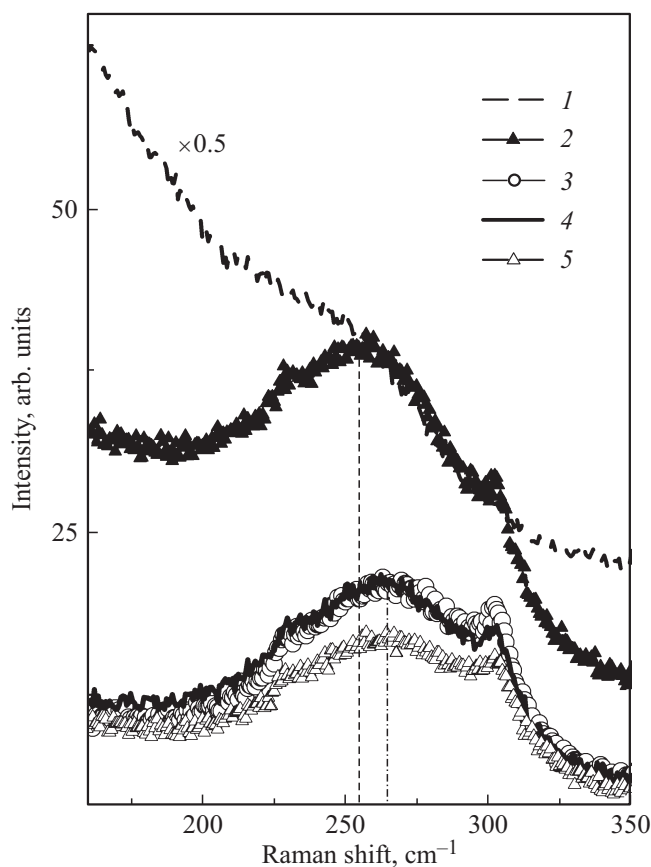


Рис. 2. Спектры КРС пленок SiO_xN_y , имплантированных ионами Ge^+ с энергией 55 кэВ дозой $1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, до (1) и после отжига при температуре 1000°C при атмосферном давлении (2) и давлениях 1 (3), 6 (4) и 12 кбар (5).

обычным аморфным германием (275 см^{-1}) может быть обусловлен как сильным отклонением углов связей Ge–Ge от идеальных тетраэдрических углов, так и очень маленькими размерами нанокластеров и влиянием связей германий–кислород в переходной области. С ростом величины гидростатического сжатия во время отжига при температуре 1000°C наблюдается высокочастотный сдвиг основной полосы рассеяния к 265 см^{-1} и гашение ее интенсивности. При этом ее ширина на полувысоте несколько уменьшается и становится $\sim 90 \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты свидетельствуют в пользу укрупнения нанокластеров германия и упорядочения связей Ge–Ge в условиях отжига под давлением. Одновременно становится заметным пик на частоте $\sim 300 \text{ см}^{-1}$, природа которого, с одной стороны, может быть связана с рассеянием на удвоенной частоте акустического фонона в кремниевой подложке [8], а с другой — с рассеянием на частоте оптического фонона, локализованного в матрице нанокристаллов германия. Следует отметить, что увеличение давления при отжиге от 1 до 12 кбар не приводит к резкому изменению в спектрах КРС, как это наблюдалось ранее в пленках SiO_2 [5].

На рис. 3 представлены спектры КРС, полученные от пленок SiO_xN_y , имплантированных разными дозами ионов Ge^+ , после отжига при температуре 1300°C под давлением 12 кбар. Видно, что после имплантации наименьшей из доз ($2.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) в спектре КРС доминирует полоса с максимумом при $\sim 267 \text{ см}^{-1}$, обусловленная рассеянием на оптических фононах в неупорядоченной матрице Ge, а также слабо заметный пик на частоте 302 см^{-1} . С ростом дозы ионов Ge^+ до $5.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ интенсивность рассеяния в области низких частот уменьшается, а на частоте 302 см^{-1} растет (рис. 3, кривая 2). Этот эффект усиливается при дальнейшем увеличении дозы ионов до $1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3, кривая 3), и в спектре КРС доминирует пик, обусловленный рассеянием на оптических фононах, локализованных в кристаллической матрице Ge.

На рис. 4 представлены спектры ФЛ пленок SiO_xN_y , имплантированных дозами $2.1 \cdot 10^{15}$ и $1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ионов Ge^+ , после отжига при температуре 1300°C под давлением 12 кбар. После имплантации наименьшей из доз в спектре ФЛ доминирует полоса с максимумом $\sim 565 \text{ нм}$ ($\sim 2.2 \text{ эВ}$). Эта полоса ФЛ, по-видимому, имеет ту же природу, что и полоса с максимумом 520 нм , наблюдавшаяся ранее в спектрах образцов, отожженных при температуре 1000°C [9], а также в спектрах ФЛ пленок Si_3N_4 , имплантированных ионами Ge^+ и отожженных при атмосферном давлении [10]. Различие в положении максимумов может быть обусловлено тем, что в работах [9,10] возбуждение ФЛ осуществлялось излучением N_2 -лазера с длиной волны 337 нм . Обычно ее природу связывают с рекомбинацией электронов и дырок через уровни дефектов, обусловленных дефицитом кислорода или азота в оксинитриде кремния. Все эти дефекты имеют схожие энергетические спектры, характеризующиеся

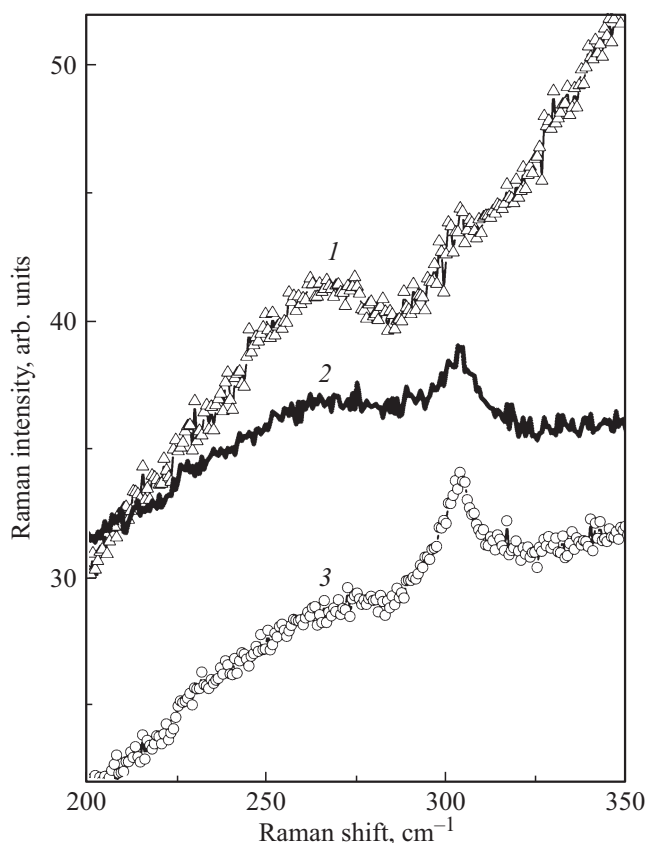


Рис. 3. Спектры КРС пленок SiO_xN_y , имплантированных ионами Ge^+ с энергией 55 кэВ дозами $2.1 \cdot 10^{15}$ (1), $5.8 \cdot 10^{15}$ (2) и $1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (3), после отжига при температуре 1300°C под давлением 12 кбар. Длина волны возбуждающего излучения 442 нм .

системой дискретных энергетических уровней. Возбуждение таких центров соответствует переходу из основного синглетного состояния в первое возбужденное синглетное состояние с последующей релаксацией к первому возбужденному триплетному состоянию и затем с излучательным переходом в основное состояние [11]. В наших экспериментах имплантация оксинитрида кремния ионами германия и замена одного из атомов кремния на атом германия в центре, связанном с дефицитом кислорода или азота, может привести к усилению спин-орбитального взаимодействия и расщеплению уровня основного состояния дефекта. Это может привести к частичному снятию запрета для прямых переходов из синглетного основного состояния в триплетное [11]. Использование гидростатического сжатия при высоких температурах может также привести к дополнительному сдвигу уровней состояний, присущих тому или иному дефекту. Как результат, в спектрах ФЛ может наблюдаться красный сдвиг соответствующих полос излучения. Другая причина сдвига полос ФЛ в длинноволновую область вследствие отжига при 1300°C под давлением может быть связана с формированием таких кластеров, как нестиковый кислород или нестиковый азот [12].

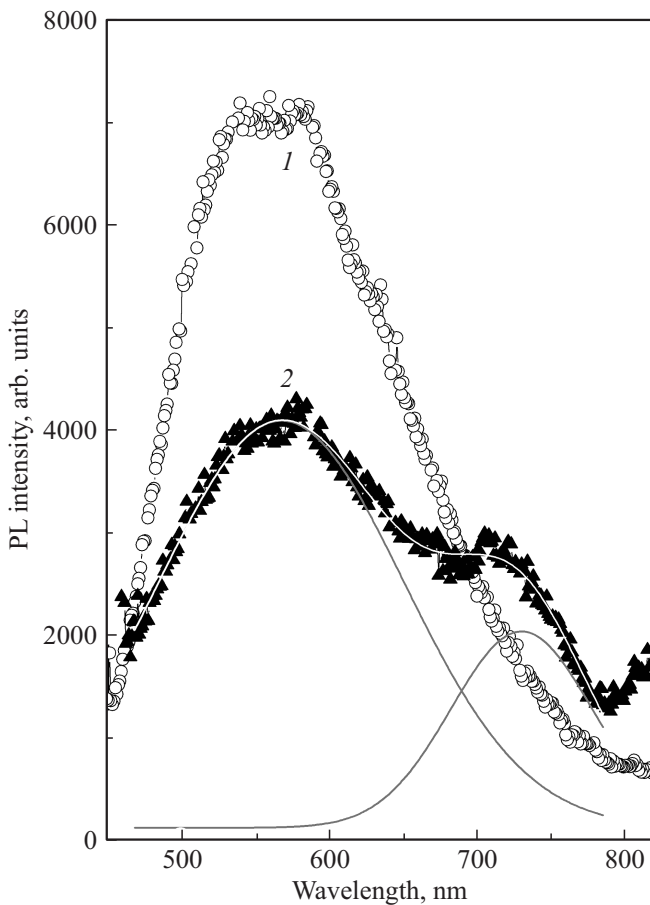


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (PL) пленок SiO_xN_y , имплантированных ионами Ge^+ с энергией 55 кэВ дозами $2.1 \cdot 10^{15}$ (1) и $1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2), после отжига при температуре 1300°C под давлением 12 кбар. Длина волны возбуждающего излучения 442 нм. Показано разложение спектра 2 на пики в форме распределения Гаусса.

Увеличение дозы ионов германия (рис. 4, кривая 2) сопровождается гашением зеленой полосы ФЛ и появлением четкого пика в красной области спектра. На рис. 4 показано разложение экспериментального спектра ФЛ на пики в форме распределения Гаусса с максимумами при 570 нм (2.17 эВ) и 730 нм (1.69 эВ). Полоса ФЛ с максимумом при ~ 730 нм часто наблюдается в пленках SiO_2 с избытком кремния и связывается с рекомбинацией электронов и дырок, локализованных в объеме нанокристаллов кремния. Красная ФЛ в диэлектриках, имплантированных ионами Ge^+ , наблюдалась лишь несколькими авторами [4]. В работе [4] исследовалась температурная зависимость спектров красной ФЛ и времени релаксации ФЛ. На основе полученных данных был сделан вывод о том, что эта полоса ФЛ обусловлена не квантово-размерным эффектом в нанокристаллах Ge, а скорее рекомбинацией через уровни дефектов на границе раздела между нанокристаллами и окружающей матрицей SiO_2 .

В наших экспериментах появление красной полосы ФЛ (730 нм) коррелирует с появлением пика КРС, обусловленного рассеянием на частоте оптического фонона в кристаллической матрице Ge. Кроме этого, граница раздела между нанокристаллом германия и окружающей матрицей в оксинитриде кремния должна быть более совершенной, чем в SiO_2 . Это связано с тем, что наличие атомов азота устраняет избыточные связи Si–Si и Si–Ge, которые являются центрами захвата для электронов и дырок из объема нанокристалла и последующей их рекомбинации. Эти два факта могут быть аргументами в пользу квантово-размерной природы красной полосы ФЛ. На основе полученных данных по положению максимума ФЛ можно оценить энергию квантования и, как следствие, размер нанокристаллов. Величина энергии квантования как функция размера нанокристалла может быть оценена в рамках простейшей модели, использующей стандартную зонную схему [13]:

$$E = E_0 + \hbar^2 \pi^2 / 2\mu_{\text{ex}} a^2, \quad (1)$$

где $E_0 = 0.67 \text{ эВ}$ — ширина запрещенной зоны объемного германия, $\mu_{\text{ex}} = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса, $m_e = 0.55 m_0$ — эффективная масса электрона в германии, $m_h = 0.37 m_0$ — эффективная масса дырки, $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ — масса электрона, \hbar — постоянная Планка, a — радиус нанокристалла. В этом случае величина энергии квантования составляет $\sim 1 \text{ эВ}$, что соответствует средним размерам нанокристаллов $\sim 3.3 \text{ нм}$. Следует отметить, что в нанокристаллах такого размера положение максимума пика КРС на оптических локализованных фононах должно сдвигаться на 5 см^{-1} в сторону меньших частот в сравнении с положением пика от монокристаллического германия [14]. В экспериментальных спектрах КРС низкочастотный сдвиг не наблюдается. Это может быть обусловлено присутствием в нанокристаллах деформации сжатия. В работе [6] нанокристаллы Ge с такими размерами наблюдались в ионно-имплантированном оксинитриде кремния уже после отжига при температуре $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. Однако уровни пересыщения пленки атомами германия в этом случае составляли 9–12 ат%. Кроме этого, по стехиометрическому составу пленки оксинитрида кремния в работе [6] были ближе к оксиду кремния, чем к нитриду кремния. Если принять во внимание диффузионно-контролируемый механизм зарождения и роста нанокристаллов [5], то при использованных нами уровнях пересыщения максимально возможные размеры нанокристаллов после отжига при температуре 1000°C должны составлять 2.0–2.5 нм.

4. Заключение

Изучено зарождение фазы кристаллического германия в пленках SiO_xN_y в условиях ионно-лучевого синтеза при высоких давлениях. Пленки SiO_xN_y ($x = 0.25$, $y = 1$) толщиной $\sim 75 \text{ нм}$ облучались ионами Ge^+

с энергией 55 кэВ дозами $2.1 \cdot 10^{15}$, $5.8 \cdot 10^{15}$ и $1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, обеспечивающими уровни пересыщения 0,9, 2,5 и 7,5 ат% соответственно. Последующий отжиг проводился при температуре $T_a = 800\text{--}1300^\circ\text{C}$ в течение 5 ч в атмосфере Ag при давлениях 1 бар и 1–12 кбар. Установлено, что в спектрах КРС имплантированных пленок после отжига при температуре 1000°C доминирует пик с частотой вблизи 265 см^{-1} , соответствующей рассеянию на частоте оптического фонона в наноклстерах германия с неупорядоченной структурой. С ростом давления во время отжига наблюдается сдвиг положения полосы КРС в высокочастотную область, что свидетельствует об укрупнении преципитатов аморфного Ge. Увеличение температуры отжига до 1300°C под давлением 12 кбар приводит к подавлению интенсивности пика, обусловленного рассеянием на колебаниях в аморфном германии, и росту интенсивности пика, связанного с частотой оптического фонона в кристаллическом германии ($\sim 300 \text{ см}^{-1}$). В спектрах ФЛ, регистрируемых от образцов, отожженных при температуре 1000°C , или с низким содержанием германия, доминирует широкая полоса с максимумом при $\sim 570 \text{ нм}$ (2.17 эВ), которая ассоциируется с дефектами в оксинитриде кремния. Отжиг при температуре 1300°C пленок с большим содержанием германия сопровождается гашением зеленой ФЛ и появлением пика с максимумом при 730 нм (1.67 эВ). Его природа обсуждается в рамках проявления квантово-размерного эффекта в формирующихся нанокристаллах германия. Наблюдаемая энергия квантования, равная 1 эВ, может быть обеспечена в нанокристаллах размером $\sim 3 \text{ нм}$.

Авторы выражают благодарность д-ру L. Reohle и д-ру W. Skorupa за помощь при проведении ионной имплантации, проф. A. Misiuk за помощь в проведении отжига образцов при высоких давлениях, К.К. Павловой за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] В.А. Грищенко. УФН, **179**, 921 (2009).
- [2] В.А. Грищенко. УФН, **178**, 727 (2008).
- [3] T. Gebel, L. Reohle, W. Skorupa, A.N. Nazarov, I.N. Osiyuk, V.S. Lysenko. Appl. Phys. Lett., **81**, 2575 (2002).
- [4] K.S. Min, K.V. Shcheglov, C.M. Yang, H.A. Atwater, M.L. Brongersma, A. Polman. Appl. Phys. Lett., **68**, 2511 (1996).
- [5] I.E. Tyschenko, V.A. Volodin, A.G. Cherkov. Solid State Commun., **247**, 53 (2016).
- [6] S. Mirzaei, F. Kremer, D.J. Sprouster, L.L. Araujo, R. Feng, C.J. Glover, M.C. Ridgway. J. Appl. Phys., **118**, 154309 (2015).
- [7] J.P. Biersack, L. Haggmark. Nucl. Instrum. Meth., **174**, 257 (1980); www.srim.org
- [8] P.A. Temple, C.E. Hathaway. Phys. Rev. B, **7**, 3685 (1973).
- [9] И.Е. Тыщенко, К.С. Журавлев, Е.Н. Вандышев, А. Мисюк, Р.А. Янков, Л. Реболе, В. Скорупа. ФТП, **35**, 129 (2001).

- [10] И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, Л. Реболе, М. Фельсков, В. Скорупа. ФТП, **33**, 559 (1999).
- [11] L. Reohle, J. von Borany, H. Fröb, W. Skorupa. Appl. Phys. B, **71**, 131 (2000).
- [12] И.Е. Тыщенко. ФТП, **49**, 1212 (2015).
- [13] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТП, **16**, 1209 (1982).
- [14] V.A. Volodin, D.V. Marin, V.A. Sachkov, E.B. Gorokhov, H. Rinnert, M. Vergnat. ЖЭТФ, **145**, 77 (2014).

Редактор Л.В. Шаронова

Ion-beam synthesis of Ge crystalline phase in SiO_xN_y films during high-pressure annealing

I.E. Tyschenko¹, G.K. Krivyakin¹, V.A. Volodin^{1,2}

¹ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The Ge crystalline phase nucleation in SiO_xN_y films implanted with Ge^+ ions at energy of 55 keV with doses $2.1 \cdot 10^{15}$ – $1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, after annealing at the temperature $T_a = 800\text{--}1300^\circ\text{C}$ under pressures 1 bar and 1–12 kbar was studied. An increase in the amorphous germanium precipitate size under high-pressure annealing at the temperature of 1000°C was obtained from the respective Raman shift. Raman scattering on optical phonons localized in nanocrystalline germanium was observed only from the samples containing the highest Ge atom concentration after annealing at the temperature of 1300°C . A photoluminescence peak centered at $\sim 730 \text{ нм}$ was observed. Its nature is ascribed to quantum-confinement effect in the nanocrystals of 3 nm in size.