04,13

Исследование процесса локального анодного окисления тонких пленок GeO и создание наноструктур на их основе

© К.Н. Астанкова[1], А.С. Кожухов[1,2], И.А. Азаров[1,2], Е.Б. Горохов[1], Д.В. Щеглов[1], А.В. Латышев[1,2]

[1] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия
[2] Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: as-tankoff@ya.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2017 г.)

Представлены результаты исследований процесса локального анодного окисления тонких пленок GeO с помощью атомно-силового микроскопа. Методом рентгеновского микроанализа установлено, что окисленные участки пленки GeO представляют собой диоксид германия. Исследовано влияние длительности импульсов напряжения, прикладываемого к системе зонд-подложка, и влажности воздуха на высоту оксидных структур. Кинетика процесса локального анодного окисления (ЛАО) GeO в полуконтактном режиме подчиняется модели Кабрера–Мотта для больших времен. Начальная скорость роста окисла (R_0) значительно увеличивается, а время начала окисления (t_0) уменьшается при повышении влажности воздуха на 20%, что связано с увеличением концентрации кислородсодержащих ионов на поверхности окисляемой пленки GeO. Показана возможность формирования наноструктур в тонких слоях GeO методом ЛАО.

Рентгеновский микроанализ пленки GeO до и после окисления выполнялся при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-07-00975). АСМ измерения проводились при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-22-00143). Работа частично выполнена с использованием оборудования ЦКП „Наноструктуры“ ИФП СО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45677.183

1. Введение

Процесс миниатюризации современных электронных устройств требует поиска новых материалов и технологий. Литография с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) является одним из перспективных и активно развиваемых методов получения наноструктур. В ее основе лежит модификация зондом СЗМ поверхности различных материалов: полупроводников, металлов, полимеров, керамики, биологических молекул [1]. Преимуществами сканирующей зондовой литографии являются:

– относительная простота (отсутствие масок, резистов);
– дешевизна оборудования;
– создание элементов с нанометровым пространственным разрешением и возможность их одновременной визуализации и контроля.

Разновидностью сканирующей зондовой литографии является метод локального анодного окисления (ЛАО) с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). В этом виде литографии изменяется не только рельеф образца, но и локальные электрофизические свойства его поверхности. На открытом воздухе зонд АСМ и поверхность образца обычно покрыты тонким слоем абсорбированной воды [2]. Когда зонд приближается достаточно близко к поверхности, эти абсорбированные слои соприкасаются, и вследствие капиллярного эффекта между острием и образцом возникает водяная перемычка. Если подать отрицательное напряжение на зонд, возникает электрохимическая реакция между зондом и поверхностью образца в водной среде, которая сопровождается процессами электро- и массопереноса ионизированных атомов образца и гидроксогрупп. В результате под острием зонда начинает расти оксидный слой. Метод ЛАО позволяет создавать различные элементы наноэлектроники: квантовые точки [3], проволоки [4], одноэлектронный транзистор [5], квантовый интерферометр [6], однофотонный детектор [7]. В работах [8,9] было показано, что не только проводящие материалы, но и тонкие диэлектрические пленки (Si_3N_4) на проводящих подложках можно локально окислять с помощью АСМ с образованием SiO_2. Сформированный оксид может служить маской для селективного травления поверхности с целью создания плотноупакованных Si-структур.

В настоящей работе исследуются процесс локального анодного окисления тонких диэлектрических пленок GeO и возможность создания наноструктур на их основе. Благодаря метастабильности слои GeO обладают низкими порогами процессов модификации и испарения при внешних активирующих локальных воздействиях (термическое, электрическое). В частности, монооксид германия не только начинает распадаться на Ge-нанокластеры в матрице GeO_2 при $T \sim 250^\circ$C, но и может испаряться в виде газа GeO при $T > 400^\circ$C [10].

2. Методика эксперимента

В экспериментах использовались тонкие пленки GeO ~ 10 nm, нанесенные методом термического переиспарения в вакууме гетерослоев $GeO_2\langle Ge{-}HK\rangle$ на Si-подложку комнатной температуры [10]. Измерения толщины пленок GeO проводились с помощью сканирующего эллипсометра высокого пространственного разрешения ЛЭФ-801 „Микроскан", источником излучения являлся He–Ne-лазер ($\lambda = 632.8$ nm). Локальное анодное окисление слоев GeO осуществлялось с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47H („НТ-МДТ") в полуконтактном режиме при различной влажности воздуха. Для создания условий с повышенной влажностью под колпак АСМ устанавливалась емкость с водой. Влажность среды контролировалась с помощью цифрового измерителя температуры и влажности CENTER 311. Для локального анодного окисления использовались износоустойчивые кремниевые зонды DCP 20 с алмазоподобным проводящим покрытием и радиусом закругления 35 nm. Исследования зависимости высоты оксида от длительности прикладываемого потенциала проводились при фиксированном напряжении -9 V. При этом ток цепи обратной связи системы АСМ (Set Point) составлял 0.1 nA, длительность приложения напряжения между зондом и образцом варьировалась в пределах от 1 до 1000 ms. Средняя шероховатость поверхности пленок GeO, по данным АСМ, не превышала 0.5 nm, что вполне приемлемо для проведения литографии. После ЛАО модифицированные участки пленки GeO *in situ* сканировались в полуконтактном режиме тем же зондом. Значения высоты оксидных структур определялись путем обработки полученных АСМ-изображений с помощью программы Nova 1.0.26.1382. Анализ состава окисленных областей пленки GeO выполнялся с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi SU 8220, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Bruker Quantax 800. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 2 kV. В качестве аналитических линий использовали GeL_α для определения Ge, SiK_α для Si, OK_α для O.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Рентгеноспектральный микроанализ. При подаче на зонд АСМ отрицательного смещения относительно подложки сильное электрическое поле вызывает диссоциацию молекул воды с образованием ионов OH^-, которые диффундируют из водного мениска и реагируют с ионизированными атомами пленки GeO. В результате под острием начинает протекать электрохимическая реакция с образованием оксида и водорода [1]:

$$GeO + H_2O \rightarrow GeO_2 + 2H^+ + 2e^-. \qquad (1)$$

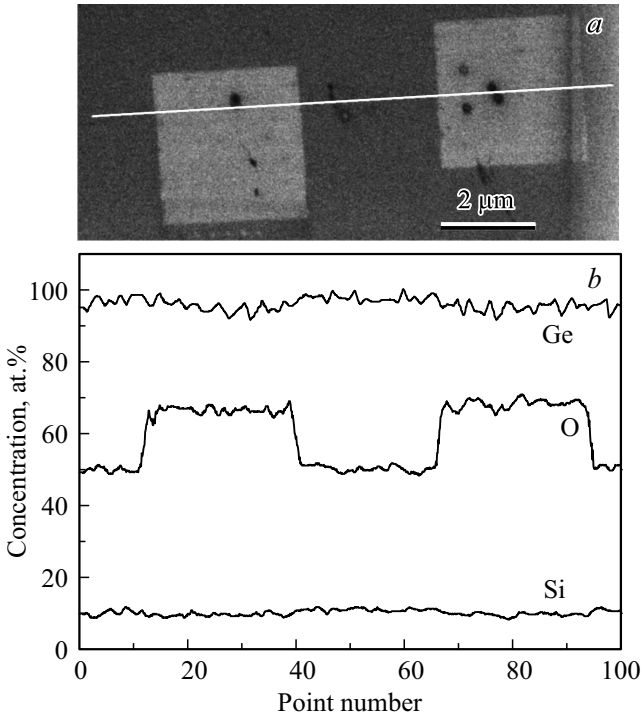

Рис. 1. *a* — СЭМ-изображение квадратов, сформированных при локальном анодном окислении пленки GeO с помощью АСМ; *b* — профиль распределения концентрации химических элементов в пленке GeO вдоль линии (рентгеновский микроанализ).

Для исследования химического состава формируемого оксида были окислены две области $3 \times 3\,\mu$m пленки GeO в полуконтактном режиме со скоростью сканирования $V = 5.9\,\mu$m/s и напряжением на зонде $U = -10$ V. На рис. 1, *a* представлено СЭМ-изображение полученных квадратов с указанием линии, вдоль которой выполняли рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Данные РСМА показали, что исследуемый участок пленки GeO содержит химические элементы: германий, кислород и кремний (Si-подложка). При этом в областях квадратов концентрация кислорода увеличивается по сравнению с неокисленными участками пленки GeO (рис. 1, *b*). Накопление кислорода свидетельствует в пользу предположения об образовании диоксида германия. Также окисленные квадраты легко травятся в деионизованной воде в течение нескольких минут. Как известно, монооксид германия плохо растворим в воде [11]. На основе этих данных можно заключить, что участки слоя GeO, модифицированные АСМ в режиме локального анодного окисления, состоят из GeO_x с параметром x, близким к 2.

3.2. Кинетика окисления пленок GeO. Для изучения кинетики локального анодного окисления пленки GeO с помощью АСМ в полуконтактном режиме был сформирован массив оксидных точек при различной длительности прикладываемого потенциала от 1 до 1000 ms, влажности воздуха 40% и фиксированном

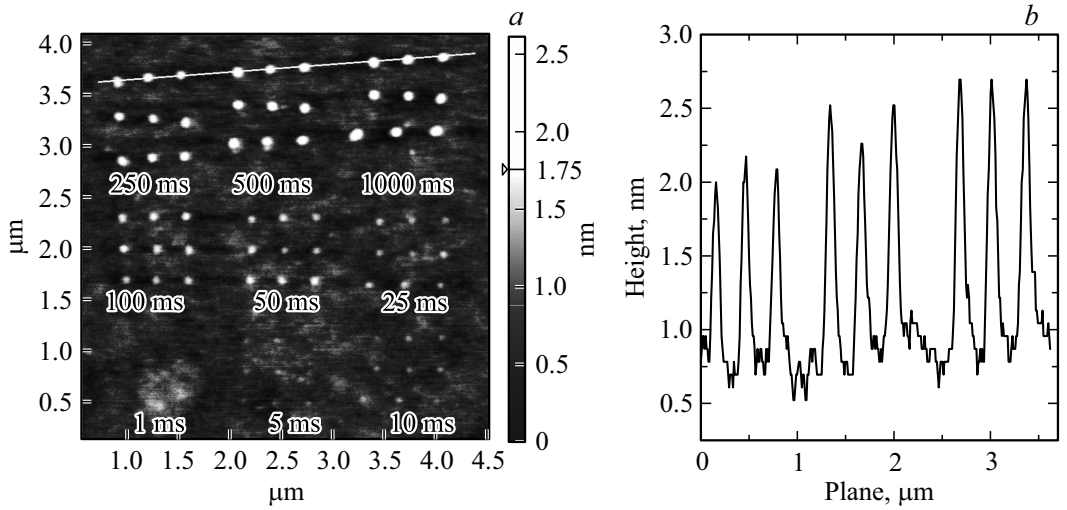

Рис. 2. *a* — АСМ-изображение массива оксидных точек, полученных после локального анодного окисления пленки GeO при различной длительности прикладываемого потенциала, фиксированном напряжении −9 V и влажности воздуха 40%; *b* — их профиль рельефа вдоль линии.

напряжении −9 V (рис. 2, *a*, *b*). Согласно полученным результатам, при увеличении длительности приложения импульсов напряжения высота оксидных структур возрастала по логарифмическому закону (рис. 3). Экспериментальные точки аппроксимируются зависимостью

$$h = L_c \times \ln(t/t_0), \tag{2}$$

где h — высота окисла, L_c — характеристическая толщина оксида, при которой ростом оксида начинает управлять электронный ток, t_0 — период времени, который необходим для начала роста оксида после приложения напряжения. Таким образом, кинетика процесса ЛАО пленки GeO согласуется с теоретической моделью окисления Кабрера–Мотта для больших времен [2,12], когда процессом оксидирования начинает управлять электронный ток. Это происходит, если толщина растущего оксида превысит некоторое критическое значение, и туннелирование электронов сквозь него к поверхности пленки GeO затрудняется. Электроны не успевают скомпенсировать заряд, переносимый ионами Ge, и ограничивают дальнейшую электромиграцию ионов. В результате электронный ток становится лимитирующим фактором процесса окисления.

Исследование влияния влажности окружающей среды проводилось при фиксированном напряжении −9 V. Как показали исследования, повышение влажности воздуха от 40 до 60% не вызывает интенсивного роста высоты оксидных точек (рис. 3). При увеличении влажности до 80% высота оксида возрастает в среднем в 2 раза, что можно объяснить значительным увеличением концентрации молекул воды в системе зонд–поверхность пленки GeO.

Из логарифмической зависимости (2) можно вывести уравнение затухания скорости роста оксида при увеличении его толщины (высоты):

$$dh/dt = R_0 \exp(-h/L_c), \tag{3}$$

где $R_0 = L_c/t_0$ — начальная скорость окисления. Если прямые линии, аппроксимирующие зависимости на рис. 3, продолжить до пресечения с осью длительности импульса напряжения, можно найти t_0. Тогда уравнение (2) позволяет вычислить характеристическую толщину оксида L_c и рассчитать R_0. В таблице приведены рассчитанные параметры кинетики локального анодного окисления пленки GeO при различной влажности воздуха. Начальная скорость роста окисла (R_0) значительно увеличивается, а время начала окисления (t_0) уменьшается при повышении влажности воздуха на 20%. Константа L_c, которая линейно зависит только от при-

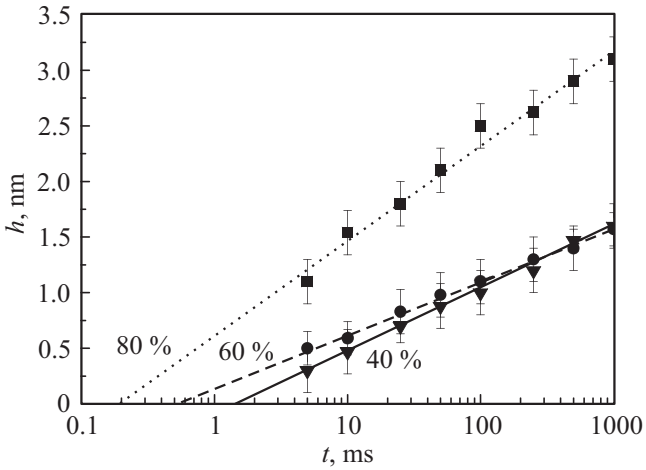

Рис. 3. Зависимость высоты оксидных точек GeO_2 от длительности импульса прикладываемого напряжения при различной влажности воздуха (логарифмический масштаб).

Параметры кинетики окисления пленки GeO с помощью АСМ в полуконтактном режиме

Напряжение, V	Влажность, %	L_c, nm	t_0, ms	R_0, nm/s
−9	40	0.24 ± 0.007	1.49 ± 0.02	160 ± 7
−9	60	0.2 ± 0.004	0.45 ± 0.01	444 ± 1
−9	80	0.368 ± 0.02	0.183 ± 0.015	2000 ± 80

кладываемого напряжения [8], составляла ~ 0.2 nm при относительной влажности воздуха 40 и 60% и фиксированном напряжении −9 V (см. таблицу). Однако при увеличении влажности до 80% L_c возрастала в 1.5 раза. Причины этого эффекта пока не ясны. В работе [13] при локальном анодном окислении пленки Si_3N_4 (прикладываемое напряжение −9 V, контактный режим сканирования) также наблюдалось изменение величины L_c при повышении влажности воздуха до 60%. Авторы связывают это с уменьшением эффективного электрического поля при данных условиях окисления из-за снижения количества электронов туннелирования сквозь растущий оксид и скопления кислородсодержащих ионов на его поверхности.

3.3. Создание наноструктур методом локального анодного окисления пленки GeO. Были проведены эксперименты по формированию наноструктур (точки, проволоки, квадраты) путем локального анодного окисления пленки GeO с помощью АСМ. Так, например, были созданы кольца из диоксида германия, применяя следующие параметры ЛАО: полуконтактный режим сканирования, прикладываемое на зонд напряжение −10 V, скорость сканирования 0.2 μm/s, влажность воздуха 80%, параметр SetPoint 0.05 nA. Зонд АСМ двигался по заданному шаблону, а импульсы напряжения прикладывались в каждой точке этого шаблона. В результате на поверхности пленки GeO были сформированы кольца из GeO_2 высотой 1−1.4 nm (рис. 4, *a*). Ширина на полувысоте линий кольца изменялась от 90 до 100 nm. В процессе ЛАО рост оксида GeO_2 происходил как наружу, так и вглубь пленки GeO. После вытравливания окисла GeO_2 в течение 4 min в деионизованной воде в слое монооксида германия образуются канавки глубиной 3.5−4.5 nm и шириной 60−70 nm (рис. 4, *b*). Путем вариации параметров локального анодного окисления (радиус кривизны зонда АСМ, прикладываемое напряжение, длительность импульсов напряжения, влажность, параметр SetPoint, контактный/полуконтактный режим сканирования АСМ, толщина пленки GeO) можно минимизировать разрешение получаемых оксидных структур и канавок [14]. Описанная выше технология указывает на возможность дальнейшего применения пленок GeO в качестве резиста для взрывной нанолитографии.

4. Заключение

В работе было проведено исследование процесса зондового окисления тонких пленок GeO. Установлено, что высота формируемого оксида зависит от времени приложения напряжения по логарифмическому закону и описывается моделью окисления Кабрера–Мотта для больших времен. Повышение относительной влажности воздуха приводит к увеличению высоты оксидных структур. Показана возможность формирования оксидных наноструктур и наноканавок в тонких в слоях GeO с помощью АСМ. Полученные результаты могут быть использованы в технологических процессах изготовления

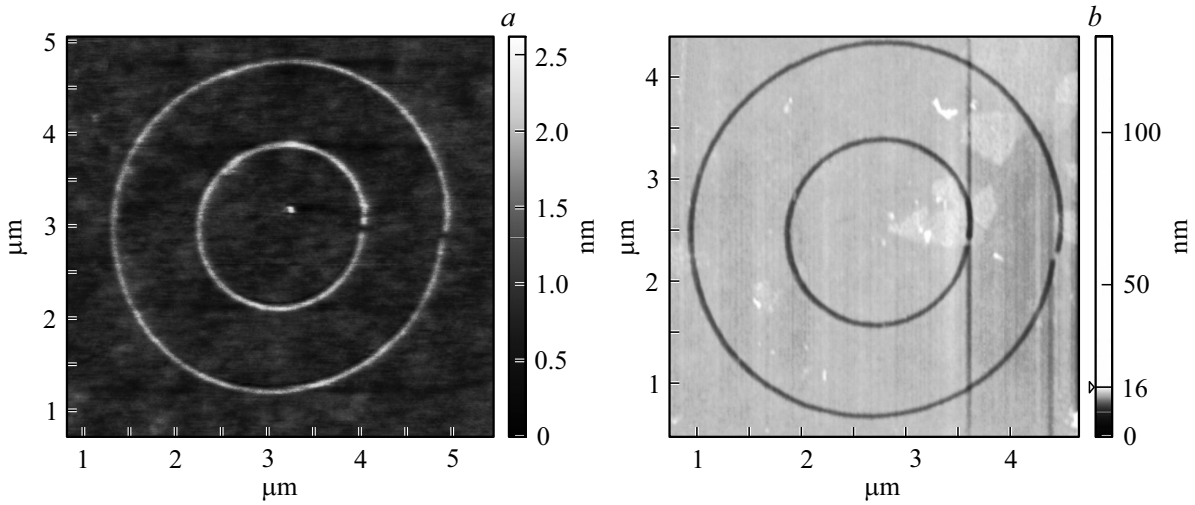

Рис. 4. АСМ-изображение: *a* — колец из диоксида германия, *b* — канавок в слое GeO после вытравливания окисленных участков.

элементной базы наноэлектроники. Стоит отметить, что наноструктуры из аморфного диоксида германия можно кристаллизовать путем отжига при $T = 650-700^\circ$C. При этом участки пленки GeO, которые не были модифицированы АСМ, полностью испарятся с подложки. Нанопроволоки и наностержни на основе гексагональной фазы α-GeO_2 демонстрируют люминесценцию в голубой области спектра и являются перспективными для оптоэлектроники (1D светоизлучающие устройства, волоконно-оптические линии связи) [15].

Авторы благодарны Ю.А. Живодкову за проведение исследований методом рентгеновского микроанализа с помощью СЭМ.

Список литературы

[1] R. Garcia, A.W. Knoll, E. Riedo. Nature Nanotechnology **9**, 577 (2014).
[2] А.В. Старцева, А.И. Максимов. Молодой ученый **9**, 12 (2012).
[3] R. Garcia, M. Calleja. Appl. Phys. Lett. **72**, 2295 (1998).
[4] P. Avouris, T. Hertel. Appl. Phys. Lett. **71**, 285 (1997).
[5] K. Matsumoto, Y. Gotoh, T. Maeda, J.A. Dagata, J.S. Harris. Appl. Phys. Lett. **76**, 239 (2000).
[6] D.V. Sheglov, A.V. Latyshev, A.L. Aseev. Appl. Surf. Sci. **243**, 138 (2005).
[7] C. Delacour, B. Pannetier, J.C. Villegier, V. Bouchiat. Nano Lett. **12**, 3501 (2012).
[8] F.S.-S. Chien, Y.C. Chou, T.T. Chen, W.-F. Hsieh, T.-S. Chao, S. Gwo. J. Appl. Phys. **89**, 2465 (2001).
[9] I. Fernandez-Cuesta, X. Borrisé, F. Pérez-Murano. Nanotechnology **16**, 2731 (2005).
[10] Laser Pulses — Theory, Technology, and Applications / Ed. I. Peshko, INTECH, Rijeka (2012). Chap. 13. P. 383.
[11] Y. Kamata. Materials Today **11**, 30 (2008).
[12] N. Cabrera, N.F. Mott. Rep. Prog. Phys., **12**, 163 (1949).
[13] H.-F. Hsu, C.-W. Lee. Ultramicroscopy **108**, 1076 (2008).
[14] О.А. Агеев, В.А. Смирнов, М.С. Солодовник, А.В. Рукомойкин, В.И. Авилов. Изв. вузов. Электроника **2**, 43 (2012).
[15] P. Hidalgo, B. Méndez, J. Piqueras. Nanotechnology **16**, 2521 (2005).