
НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

УДК 621.315.592

СЕГРЕГАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ Ge В ОКСИДЕ КРЕМНИЯ

**О. Ю. НАЛИВАЙКО¹⁾, А. С. ТУРЦЕВИЧ²⁾,
В. И. ПЛЕБАНОВИЧ³⁾, П. И. ГАЙДУК⁴⁾**

¹⁾«Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл»,
ул. Казинца, 121а, 220108, г. Минск, Беларусь

²⁾Министерство промышленности Республики Беларусь,
пр. Партизанский, 2, корп. 4, 220033, г. Минск, Беларусь

³⁾«Планар» – управляющая компания холдинга «Планар»,
пр. Партизанский, 2, корп. 2, 220033, г. Минск, Беларусь

⁴⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Проведено исследование начальных стадий роста слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и уточнен механизм формирования нанокристаллов Ge, инкорпорированных в оксид кремния. Обнаружено, что на начальных стадиях выращивания слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ происходит увеличение плотности островков-зародышей $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в 2,5–3,4 раза по

Образец цитирования:

Наливайко ОЮ, Турцевич АС, Плебанович ВИ, Гайдук ПИ. Сегрегационно-индуцированное формирование нанокристаллов Ge в оксиде кремния. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;2:70–78.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-70-78>

For citation:

Nalivaiko OYu, Turtsevich AS, Plebanovich VI, Gaiduk PI. Segregation-induced formation of Ge nanocrystals in silicon oxide. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;2: 70–78. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-70-78>

Авторы:

Олег Юрьевич Наливайко – заместитель главного технолога.

Аркадий Степанович Турцевич – доктор технических наук, доцент; начальник управления электроники и приборостроения, электротехнической и оптико-механической промышленности.

Владимир Иванович Плебанович – кандидат технических наук, доцент; заместитель генерального директора по маркетингу.

Петр Иванович Гайдук – доктор физико-математических наук; профессор кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиоп физики и компьютерных технологий.

Authors:

Oleg Yu. Nalivaiko, deputy chief technologist.
onalivaiko@integral.by

Arcady S. Turtsevich, doctor of science (engineering), docent; head of the department of electronics and instrument engineering, electrical and optical-mechanical industry.
minprom14@minprom.gov.by

Vladimir I. Plebanovich, PhD (engineering), docent; deputy general director for marketing.
vpleba@tut.by

Peter I. Gaiduk, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.
gaiduk@bsu.by

сравнению с плотностью островков поликристаллического кремния (от $1,07 \cdot 10^{11}$ до $1,90 \cdot 10^{11}$ см⁻² и от $3,1 \cdot 10^{10}$ до $4,3 \cdot 10^{10}$ см⁻² соответственно). Установлено уменьшение толщины слоя, соответствующего окончанию индукционного периода и образованию сплошного слоя Si_{1-x}Ge_x, до 8–10 нм (для поликристаллического кремния толщина аналогичного слоя составляет примерно 22 нм). Показано, что нанокристаллы Ge формируются за счет сегрегационного оттеснения атомов Ge фронтом окисления при термическом окислении слоя сплава Si_{1-x}Ge_x, полученного химическим осаждением из газовой фазы, причем окисление кремния происходит как по фронту окисления, так и по границам зерен. Получены МОП-структуры с нанокристаллами Ge, обладающие гистерезисом вольт-фарадных характеристик 1,7–1,8 В и плотностью токов утечки от $1,5 \cdot 10^{-16}$ до $2,2 \cdot 10^{-16}$ А/мкм².

Ключевые слова: химическое осаждение из газовой фазы; нанокристаллы Ge; термическое окисление бинарных сплавов.

SEGREGATION-INDUCED FORMATION OF Ge NANOCRYSTALS IN SILICON OXIDE

O. Yu. NALIVAICO^a, A. S. TURTSEVICH^b,
V. I. PLEBANOVICH^c, P. I. GAIDUK^d

^a«Integral» – Holding Management Company, 121a Kazinka Street, Minsk 220108, Belarus

^bMinistry of Industry of the Republic of Belarus, 2 Partyzanski Avenue, 4 building, Minsk 220033, Belarus

^c«Planar» – Holding Management Company, 2 Partyzanski Avenue, 2 building, Minsk 220033, Belarus

^dBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: O. Yu. Nalivaiko (onalivaiko@integral.by)

The investigation of initial stage of Si_{1-x}Ge_x alloy deposition and clarification of Ge nanocrystal formation mechanism has been carried out. It was found that at the initial stages of growing layers of Si_{1-x}Ge_x alloys, the density of island-nuclei Si_{1-x}Ge_x increases by a factor of 2.5–3.4 compared to the density of polycrystalline silicon islands (from $1.07 \cdot 10^{11}$ to $1.90 \cdot 10^{11}$ cm⁻² and from $3.1 \cdot 10^{10}$ to $4.3 \cdot 10^{10}$ cm⁻² respectively). A decrease in the thickness of the layer corresponding to the end of the induction period and the formation of a continuous Si_{1-x}Ge_x layer to 8–10 nm (for polycrystalline silicon, the thickness of a similar layer is approximately 22 nm) has been established. It is shown that the Ge nanocrystal formation is occurred by segregationist pushback of Ge atoms by the SiO₂/Si_{1-x}Ge_x oxidation front and oxidation through grain boundaries during oxidation of Si_{1-x}Ge_x thin layers, produced by chemical vapor deposition. The MOS structure with array of Ge nanocrystal, which has the hysteresis capacitance characteristics of 1.7–1.8 V and leakage current density from $1.5 \cdot 10^{-16}$ to $2.2 \cdot 10^{-16}$ A/μm² was obtained.

Keywords: chemical vapor deposition; Ge nanocrystals; thermal oxidation of binary alloys.

Введение

Энергонезависимая память – это вид памяти, которая сохраняет информацию при отсутствии электрического питания. Самыми распространенными типами энергонезависимой памяти являются электрически стираемое перепрограммируемое постоянное запоминающее устройство (ЭСППЗУ) и флеш-память [1–4]. Все наиболее динамично развивающиеся устройства, такие как мобильные телефоны, цифровые камеры, планшеты, MP3-плееры, используют для хранения информации флеш-память, которая объединяет преимущества различных типов энергонезависимой памяти, в частности высокую плотность, обновляемость, электрическую стираемость, относительную быстроту и надежность [3].

Хранение информации в энергонезависимой памяти основано на изменении порогового напряжения полевого транзистора соответствующими импульсами напряжения. Реальным механизмом является инжекция заряда путем туннелирования и его хранение на плавающем затворе или в ловушках, расположенных в нитридном слое вблизи границы раздела Si/Si₃N₄, в приборах металл – нитрид – оксид – полупроводник (MNOS) или кремний – оксид – нитрид – оксид – кремний (SONOS) [3].

Основная проблема приборов с плавающим затвором заключается в том, что весь хранимый заряд может быть потерян через дефекты или слабые места в туннельном оксиде кремния с уменьшенной толщиной. Другой проблемой плавающего затвора является эффект включения стока (недостаточное насыщение тока стока) из-за сильной емкостной связи между стоком и плавающим затвором и между истоком и плавающим затвором.

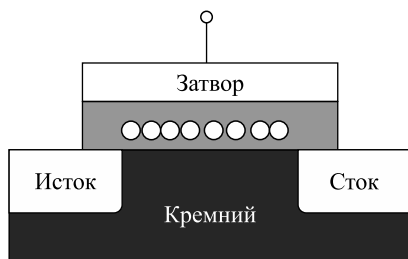


Рис. 1. Транзистор с нанокристаллами.
Источник: [3]

Fig. 1. Transistor with nanocrystals.
Source: [3]

Одно из возможных решений указанных проблем – замена плавающих затворов разделенными полупроводниковыми нанокристаллами, которые электрически изолированы (рис. 1) [2–5]. В этом случае потеря информации через локальные дефекты может быть исключена, а эффект включения стока сильно уменьшается.

Основными методами получения структур с внедренными полупроводниковыми нанокристаллами являются:

1) синтез ионным легированием, при котором кремний или германий имплантируются в оксид кремния с последующим отжигом или окислением при высокой температуре [6];

2) термообработка многослойных структур, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [7–9];

3) осаждение слоев SiO_2 , содержащих сверхстехиометрические концентрации примеси (Si или Ge), с последующим отжигом или окислением [10].

В работах [11–13] предлагается метод формирования нанокристаллов Ge сегрегационным отеснением Ge при термообработке в окисляющей среде тонких слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, полученных методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ). Однако особенности формирования МОП-структуры с нанокристаллами Ge изучены недостаточно полно.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей начальных стадий осаждения слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и уточнение механизма формирования нанокристаллов Ge, внедренных в оксид кремния, с использованием тонких слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, полученных методом ХОГФ.

Методика проведения исследований

Исследование начальных стадий роста слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ проводилось на подложках монокристаллического кремния диаметром 100 мм с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 12 Ом · см, легированных бором. Осаждение слоев осуществлялось в промышленном горизонтальном реакторе пониженного давления (РПД) с горячими стенками «Лада-34» при температуре 470–570 °С. Соотношение потоков моногермана и моносилана составляло 0,015, давление – 40 Па. Исследование поверхности осаждаемых слоев проводилось с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Hitachi S-4800 (Hitachi, Япония).

Для формирования МОП-структур с нанокристаллами Ge использовались пластины кремния марки КЭФ-4,5 (100) диаметром 100 мм, на которых выращивался туннельный оксид кремния толщиной 5 нм в сухом кислороде при температуре 850 °С. Осаждение тонких слоев сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ выполнялось при температуре 560 °С [14]. Толщина слоев сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ составляла ~20 нм. Для исключения влияния туннельного оксида кремния на рост слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ осаждение проводилось на слой нелегированного аморфного кремния толщиной ~5 нм, осажденный в едином вакуумном цикле при одной и той же температуре. Слои сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, используемые для формирования затворов, осаждались при температуре 500 °С и соотношении потоков моногермана и моносилана, равном 0,015, толщина слоев составляла 370 нм. Пленки Si_3N_4 толщиной 3 и 6 нм осаждались в горизонтальном РПД с горячими стенками «Лада-34» при температуре 690–700 °С с использованием дихлорсилана и аммиака [15].

Окисление слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ проводилось при температуре 850 и 900 °С в сухом кислороде в течение 60 и 40 мин соответственно с последующим отжигом в атмосфере сухого азота при той же температуре. Слои сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, используемые для формирования затворов, легировались фосфором (доза – $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) при энергии 30 и 60 кэВ (в две стадии) с последующим отжигом при температуре $(600 \pm 10)^\circ\text{C}$ в среде азота в течение 30 мин.

Структура образцов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с применением электронного микроскопа Philips CM-20 (Philips International B. V., Нидерланды) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Содержание Ge в слоях сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ определялось методом резерфордовского обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 1,0–1,5 МэВ в скользящей геометрии пучка на ускорительном комплексе AN-2500 (High Voltage Engineering Europa B. V., Нидерланды).

Измерение вольт-фарадных характеристик проводилось на конденсаторах с площадью обкладки $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ при частоте 1 МГц. Напряжение изменялось от –5 до +5 В с шагом 100 мВ и временем ожидания 100 мс. Величина гистерезиса определялась при емкости, составляющей 60 % максимального значения емкости структуры (это напряжение примерно соответствует напряжению плоских зон для обычного диэлектрика). Оценка токов утечки сформированных структур проводилась по результатам измерения вольт-амперных характеристик, при этом напряжение изменялось от 0 до –10 В с шагом 0,5 В и временем ожидания 5–9 с. Плотность токов утечки МОП-структуры определялась при напряжении 5 В.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 представлены зависимости плотности и размеров островков слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, осажденных на подложку монокристаллического кремния без оксида кремния, от температуры осаждения.

При температуре 570 °C после осаждения в течение 180 с наблюдается рост островкового слоя (рис. 4) со средним размером островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 22 нм и плотностью $1,07 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что в 2,5–3,4 раза выше, чем при осаждении поликристаллического кремния (от $3,1 \cdot 10^{10}$ до $4,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [16]). Островки имеют округлую форму. При увеличении длительности осаждения до 300 с средний размер островков возрастает до 33 нм, а плотность уменьшается до $7,22 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Дальнейшее увеличение длительности осаждения до 420 с приводит к возрастанию среднего размера островков до 40 нм и уменьшению их плотности до $5,64 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Затем происходят коалесценция островков и образование сплошного слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

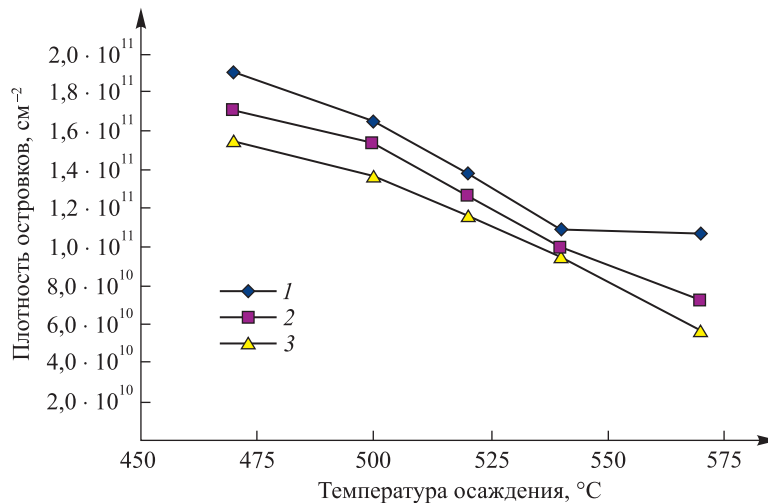


Рис. 2. Зависимость плотности островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от температуры осаждения при различной длительности осаждения: 1 – 180 с; 2 – 300 с; 3 – 420 с

Fig. 2. Dependence of the density of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ islands on the deposition temperature at different deposition times: 1 – 180 s; 2 – 300 s; 3 – 420 s

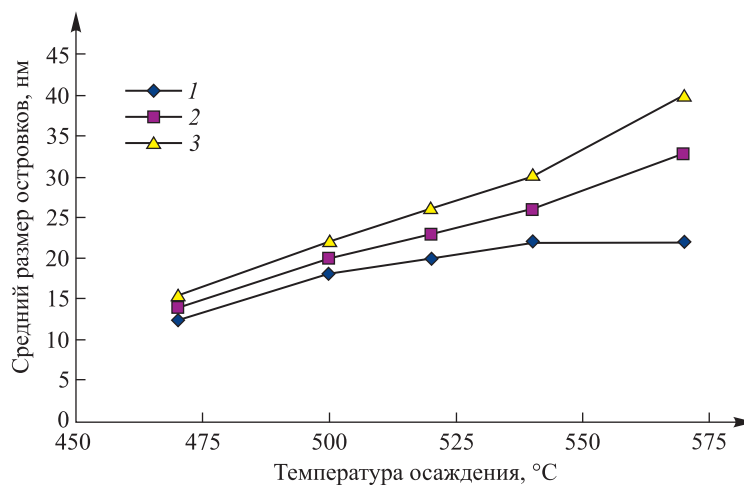


Рис. 3. Зависимость среднего размера островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от температуры осаждения при различной длительности осаждения: 1 – 180 с; 2 – 300 с; 3 – 420 с

Fig. 3. Dependence of the average size of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ islands on the deposition temperature at different deposition times: 1 – 180 s; 2 – 300 s; 3 – 420 s

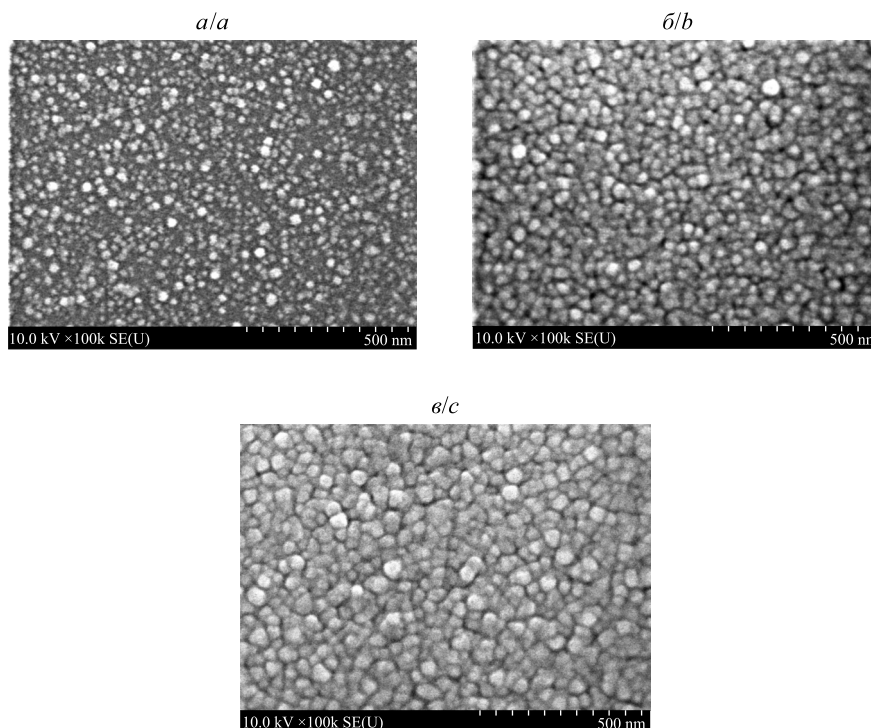


Рис. 4. РЭМ-изображения (увеличение $\times 100\,000$) микрорельефа поверхности зародышевого слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, осажденного на монокремний при температуре 570 °C. Длительность осаждения: а – 180 с; б – 300 с; в – 420 с

Fig. 4. SEM image (magnification $\times 100\,000$) of the surface microrelief of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ seed layer deposited on monosilicon at a temperature of 570 °C. Deposition times: а – 180 s; б – 300 s; в – 420 s

При температуре 540 °C после осаждения в течение 180 с наблюдается рост островкового слоя со средним размером островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 22 нм и плотностью $1,15 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При увеличении длительности осаждения до 300 с средний размер островков возрастает до 26 нм, плотность островков уменьшается до $1,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При длительности осаждения 420 с средний размер островков увеличивается до 30 нм, а их плотность уменьшается до $9,0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Толщина слоя, соответствующего окончанию индукционного периода и образованию сплошного слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, при температуре 540 и 570 °C составляет примерно 8–10 нм, что значительно ниже, чем для пленок поликристаллического кремния (около 22 нм [16]).

При температуре 500 °C после осаждения в течение 180 с наблюдается рост островкового слоя со средним размером островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 17 нм и плотностью $1,65 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При увеличении длительности осаждения до 300 с средний размер островков возрастает до 20 нм, а плотность уменьшается до $1,53 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Дальнейшее увеличение длительности осаждения до 420 с приводит к возрастанию среднего размера островков до 22 нм и уменьшению их плотности до $1,38 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, при этом слой $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ становится сплошным при толщине 12–15 нм, т. е. при большей толщине, чем при температуре осаждения 540 и 570 °C. Вероятно, это связано с уменьшением размера зародышей и снижением скорости роста островков как в вертикальном, так и горизонтальном направлении.

Таким образом, плотность островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на кремнии монотонно возрастает с уменьшением температуры осаждения и достигает $1,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при температуре 470 °C. В то же время размер островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с уменьшением температуры осаждения монотонно уменьшается. Установлены следующие закономерности начальных стадий роста слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на кремнии в горизонтальном РПД в диапазоне температур 470–570 °C:

- увеличение плотности островков-зародышей $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в 2,5–3,4 раза при добавлении моногермана к моносилану (для поликристаллического кремния плотность островков составляет от $3,1 \cdot 10^{10}$ до $4,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, для поликристаллического $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ – от $1,07 \cdot 10^{11}$ до $1,90 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$);
- снижение толщины слоя, соответствующего окончанию индукционного периода и образованию сплошного слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, до 8–10 нм (для пленок поликристаллического кремния толщина аналогичного слоя составляет примерно 22 нм [16]).

Для формирования нанокристаллов Ge использовались слои сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, полученные методом ХОГФ, толщиной 20–25 нм с содержанием Ge ~10 ат. %. Плотность нанокристаллов Ge, полученных окислением в сухом кислороде при температуре 850 °C, составляла от $0,9 \cdot 10^{11}$ до $2,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

В работе [13] показано, что окисление слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ целесообразно проводить в атмосфере сухого кислорода, при этом скорость окисления $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сравнима со скоростью окисления Si. На образцах, где $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ осаждался на туннельный оксид кремния с использованием в качестве управляющего электрода поликристаллического кремния, легированного диффузией фосфора, наблюдались плохая воспроизводимость гистерезиса вольт-фарадных характеристик и высокая плотность токов утечки, а в ряде случаев гистерезис отсутствовал. По-видимому, отсутствие гистерезиса обусловлено полным прокислением слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при термообработке, которое, вероятнее всего, происходит при проведении диффузии фосфора в поликристаллический кремний.

Для исключения полного прокисления Ge в данной работе предложено использовать дополнительный тонкий защитный слой нитрида кремния, капсулирующий матрицу нанокристаллов Ge (рис. 5, а). Кроме того, в целях снижения температурного воздействия на сформированные нанокристаллы Ge в качестве материала верхней обкладки использованы слои сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с содержанием Ge 25–30 ат. %.

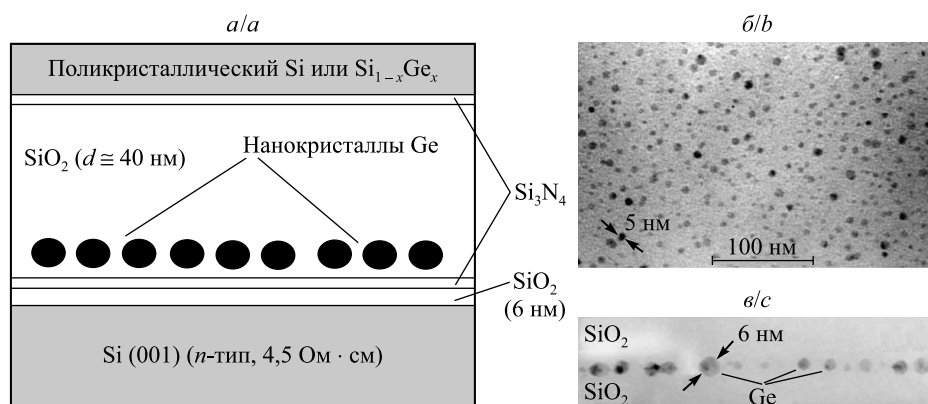


Рис. 5. Схема МОП-структуры с нанокристаллами Ge (а) и ПЭМ-фотографии структуры с нанокристаллами Ge в матрице оксида кремния в планарном сечении (б) и фрагмента нижней четверти поперечного сечения оксида кремния с нанокристаллами Ge (в)

Fig. 5. Scheme of the MOS structure with Ge nanocrystals (a) and TEM photos of the structures with Ge nanocrystals in a silicon oxide matrix in the planar section (b) and a fragment of the lower quarter of the silicon oxide cross section with Ge nanocrystals (c)

В соответствии с теорией окисления бинарных сплавов [17; 18] рост оксида зависит от состава сплава. В широком диапазоне температурно-временных условий окисление бинарных сплавов происходит селективным образом, т. е. с преимущественным окислением более активного компонента сплава, после истощения которого начинается окисление другого компонента. Это обусловлено различием энтальпий окисления разных атомов в сплаве и имеет место при сверхкритической концентрации более активного компонента. В случае сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ более активным компонентом является кремний [18], окисление которого превалирует, особенно при его высокой концентрации. Известно, что Si и Ge неограниченно растворимы друг в друге (образуют фазовую диаграмму с неограниченной растворимостью), тогда как в SiO_2 атомы Ge имеют низкую растворимость (менее 0,1 ат. %) [19]. Поэтому при окислении сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ происходит сегрегационное оттеснение Ge фронтом $\text{SiO}_2/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, что сопровождается образованием слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ более насыщенного германием [13; 19]. По мере продвижения фронта окисления толщина оксида увеличивается, кинетический контроль процесса окисления сменяется диффузионным, это сопровождается резким уменьшением концентрации атомов кислорода на фронте окисления и снижением скорости окисления кремния, что в конечном итоге тормозит или даже предотвращает процесс окисления атомов Ge.

В настоящей работе при интерпретации результатов исследований авторы обратили внимание на корреляцию плотности наночастиц Ge, формируемых в результате сегрегационного оттеснения фронтом окисления, с плотностью зерен в слоях поликристаллических сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ после их осаждения. Известна существенная роль границ зерен в процессе окисления: ускорение процесса окисления на границах зерен обусловлено локализацией высокой плотности оборванных связей, а также присутствием дефектов дислокационного типа и микродвойников, что стимулирует диффузию атомов кислорода и ускоряет процессы формирования связей Si—O. Поэтому логичным является предположение,

что ускоренное окисление межзеренных границ способствует преимущественному зарождению нанокристаллов Ge в точках соприкосновения межзеренных границ с фронтом окисления. Таким образом, оттеснение атомов Ge происходит как по фронту окисления $\text{SiO}_2/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, так и по границам зерен с последующим формированием нанокристаллов Ge.

Типичный вид вольт-фарадных характеристик МОП-структуры с нанокристаллами Ge представлен на рис. 6.

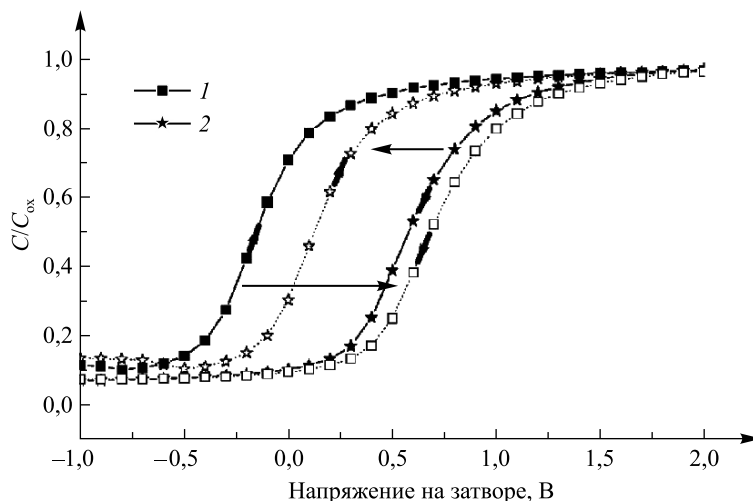


Рис. 6. Типичные вольт-фарадные характеристики МОП-структуры с матрицей нанокристаллов Ge в слое SiO_2 при изменении напряжения: 1 – от +5 до –5 В и от –5 до +5 В; 2 – от –5 до +5 В и от +5 до –5 В

Fig. 6. Typical capacitor-voltage characteristics of a MOS structure Ge nanocrystals matrix in the SiO_2 layer when voltage changes: from +5 to –5 V and from –5 to +5 V; 2 – from –5 to +5 V and from +5 to –5 V

На всех вариантах МОП-структур с $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -затворами получен гистерезис вольт-фарадных характеристик в диапазоне 1,45–1,80 В с плотностью токов утечки от $1,5 \cdot 10^{-16}$ до $2,2 \cdot 10^{-16}$ А/мкм². Как и в случае с поликремниевым затвором, наиболее высокие значения гистерезиса вольт-фарадных характеристик (1,7–1,8 В) достигаются в структурах, где слои $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ осаждаются на тонкий слой нитрида кремния. Следует отметить, что на МОП-структурах с $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -затворами величина гистерезиса имеет более высокую воспроизводимость по сравнению с МОП-структурами с поликремниевыми затворами (в первом случае разброс значений гистерезиса по пластине не превышает 0,1 В, во втором случае может достигать 0,25–0,30 В). Плотность токов утечки МОП-структур с $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -затворами на два порядка ниже, чем у МОП-структур с поликремниевыми затворами.

Таким образом, капсулирование слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ нитридом кремния обеспечило получение МОП-структур с нанокристаллами Ge, обладающих гистерезисом вольт-фарадных характеристик 1,7–1,8 В, а использование в качестве управляющего электрода слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с содержанием Ge 20–30 ат. % позволило снизить плотность токов утечки до значений от $1,5 \cdot 10^{-16}$ до $2,2 \cdot 10^{-16}$ А/мкм², что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к субмикронным МОП-структурам. Данный способ может применяться для разработки новых приборов энергонезависимой памяти, использующих в качестве элементов хранения заряда (информации) нанокристаллы Ge, встроенные в затвор МОП-транзисторов и расположенные на расстоянии тунелирования от области канала.

Заключение

В работе исследованы закономерности выращивания слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в горизонтальном реакторе пониженного давления в диапазоне температур 470–570 °С и уточнен механизм окисления слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и формирования нанокристаллов Ge. Обнаружено, что на начальных стадиях выращивания слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ происходит увеличение плотности островков-зародышей $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в 2,5–3,4 раза по сравнению с плотностью островков поликристаллического кремния (от $1,07 \cdot 10^{11}$ до $1,90 \cdot 10^{11}$ см^{–2} и от $3,1 \cdot 10^{10}$ до $4,3 \cdot 10^{10}$ см^{–2} соответственно). Установлено уменьшение толщины слоя, соответствующего окончанию индукционного периода и образованию сплошного слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, до 8–10 нм (для пленок поликристаллического кремния толщина аналогичного слоя составляет примерно 22 нм).

Показано, что при термообработке $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в окисляющей среде нанокристаллы формируются за счет сегрегационного оттеснения атомов Ge фронтом окисления $\text{SiO}_2/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, причем окисление кремния происходит как по фронту окисления, так и по границам зерен слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, что способствует разделению нанокристаллов Ge.

Получены МОП-структуры с нанокристаллами Ge, обладающие гистерезисом вольт-фарадных характеристик 1,7–1,8 В и плотностью токов утечки от $1,5 \cdot 10^{-16}$ до $2,2 \cdot 10^{-16}$ А/мкм², что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к субмикронным МОП-структурам.

Библиографические ссылки

1. Rajput R, Vaid R. Flash memory devices with metal floating gate/metal nanocrystals as the charge storage layer: a status review. *Facta Universitatis. Series: Electronics and Energetics*. 2020;33(2):155–167. DOI: 10.2298/FUEE2002155R.
2. Vasilache D, Cismaru A, Dragoman M, Stavarache I, Palade C, Lepadatu A-M, et al. Non-volatile memory devices based on Ge nanocrystals. *Physica Status Solidi A*. 2016;213(2):255–259. DOI: 10.1002/pssa.201532376.
3. Horváth ZsJ, Basa P. Nanocrystal non-volatile memory devices. *Materials Science Forum*. 2009;609:1–9. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.609.1.
4. Lehninger D, Beyer J, Heitmann J. A review on Ge nanocrystals embedded in SiO_2 and high- k dielectrics. *Physica Status Solidi A*. 2018;215(7):1701028. DOI: 10.1002/pssa.201701028.
5. Tiwari S, Wahl J, Silva H, Rana F, Welser J. Small silicon memories: confinement, single-electron, and interface state considerations. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2000;71(4):403–414. DOI: 10.1007/s003390000553.
6. Normand P, Tsoukalas D, Kapetanakis E, Van Den Berg JA, Armour DG, Stoemenos J, et al. Formation of 2-D arrays of silicon nanocrystals in SiO_2 films by very-low energy Si^+ ion implantation. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 1998;1(2):88–90. DOI: 10.1149/1.1390646.
7. Kanjilal A, Hansen JL, Gaiduk P, Larsen AN, Cherkashin N, Claverie A, et al. Structural and electrical properties of silicon dioxide layers with embedded germanium nanocrystals grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2003;82(8):1212–1214. DOI: 10.1063/1.1555709.
8. Larsen AN, Kanjilal A, Hansen JL, Gaiduk P, Cherkashin N, Claverie A, et al. Germanium quantum dots in SiO_2 : fabrication and characterization. In: Borisenko VE, Gaponenko SV, Gurin VS, editors. *Physics, chemistry and application of nanostructures. Reviews and short notes to Nanomeeting-2003; 2003 May 20–23; Minsk, Belarus*. Singapore: World Scientific; 2003. p. 439–446. DOI: 10.1142/9789812796738_0103.
9. Das S, Singha RK, Das K, Dhar A, Ray SK. Silicon dioxide embedded germanium nanocrystals grown using molecular beam epitaxy for floating gate memory devices. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009;9(9):5484–5488. DOI: 10.1166/jnn.2009.1186.
10. King Y-C, King T-J, Hu C. MOS memory using germanium nanocrystals formed by thermal oxidation of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. In: *International electron device meeting – 1998. Technical digest (cat. No. 98CH36217); 1998 December 6–9; San Francisco, USA*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1998. p. 115–118. DOI: 10.1109/IEDM.1998.746292.
11. Gaiduk PI, Novikov AG, Pshenichnij EN, Nalivaiko OYu, Malyshev VS, Plebanovich VI. Flash memory with Ge nanocrystals produced by CVD and thermal processing. In: Kołtunowicz T, editor. *New electrical and electronic technologies and their industrial implementation. 5th International conference; 2007 June 12–15; Zakopane, Poland*. Lublin: Publishing House of the Technical University of Lublin; 2007. p. 53.
12. Novikov AG, Gaiduk PI, Pshenichnij EN, Nalivaiko OYu, Malyshev VS, Plebanovich VI. Nanocrystal floating gate produced by CVD and thermal processing. In: *Micro- and nanoelectronics – 2007. The International conference; 2007 October 1–5; Moscow – Zvenigorod, Russia*. [S. l.]: [s. n.]; 2007. p. O3-02.
13. Новиков АГ, Наливайко ОЮ, Гайдук ПИ. Влияние режимов окисления на характеристики МОП-конденсаторов с нанокристаллами Ge. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук*. 2018;54(1):119–126. DOI: 10.29235/1561-2430-2018-54-1-119-126.
14. Наливайко ОЮ, Турцевич АС, Гайдук ПИ. Особенности осаждения тонких пленок SiGe в реакторе пониженного давления. В: *Вакуумная техника и технология – 2009. Сборник научных трудов научно-технического семинара; 9–11 июня 2009 г.; Санкт-Петербург, Россия*. Санкт-Петербург: [б. и.]; 2009. с. 59–60.
15. Наливайко ОЮ, Турцевич АС. Получение тонких пленок Si_3N_4 при пониженном давлении на пластинах диаметром до 200 мм. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2012;6:34–39.
16. Наливайко ОЮ, Турцевич АС, Лепешкевич ГВ, Жигулин ДВ, Наливайко ВО. Исследование начальных стадий роста пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в горизонтальном реакторе пониженного давления. В: Попечиц ВИ, главный редактор. *Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния. Материалы Четвертой Международной научно-практической конференции; 11–12 мая 2017 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ; 2017. с. 276–278.
17. Wagner C. Formation of composite scales consisting of oxides of different metals. *Journal of the Electrochemical Society*. 1956; 103(11):627–633. DOI: 10.1149/1.2430176.
18. Liou HK, Mei P, Gennser U, Yang ES. Effects of Ge concentration on SiGe oxidation behavior. *Applied Physics Letters*. 1991; 59(10):1200–1202. DOI: 10.1063/1.105502.
19. Novikov AG, Gaiduk PI. Germanium segregation in CVD grown SiGe layers. *Central European Journal of Physics*. 2010; 8(1):57–60. DOI: 10.2478/s11534-009-0082-0.

References

1. Rajput R, Vaid R. Flash memory devices with metal floating gate/metal nanocrystals as the charge storage layer: a status review. *Facta Universitatis. Series: Electronics and Energetics*. 2020;33(2):155–167. DOI: 10.2298/FUEE2002155R.
2. Vasilache D, Cismaru A, Dragoman M, Stavarache I, Palade C, Lepadatu A-M, et al. Non-volatile memory devices based on Ge nanocrystals. *Physica Status Solidi A*. 2016;213(2):255–259. DOI: 10.1002/pssa.201532376.

3. Horváth ZsJ, Basa P. Nanocrystal non-volatile memory devices. *Materials Science Forum*. 2009;609:1–9. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.609.1.
4. Lehniger D, Beyer J, Heitmann J. A review on Ge nanocrystals embedded in SiO₂ and high-*k* dielectrics. *Physica Status Solidi A*. 2018;215(7):1701028. DOI: 10.1002/pssa.201701028.
5. Tiwari S, Wahl J, Silva H, Rana F, Welser J. Small silicon memories: confinement, single-electron, and interface state considerations. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2000;71(4):403–414. DOI: 10.1007/s003390000553.
6. Normand P, Tsoukalas D, Kapetanakis E, Van Den Berg JA, Armour DG, Stoemenos J, et al. Formation of 2-D arrays of silicon nanocrystals in SiO₂ films by very-low energy Si⁺ ion implantation. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 1998;1(2):88–90. DOI: 10.1149/1.1390646.
7. Kanjilal A, Hansen JL, Gaiduk P, Larsen AN, Cherkashin N, Claverie A, et al. Structural and electrical properties of silicon dioxide layers with embedded germanium nanocrystals grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2003;82(8):1212–1214. DOI: 10.1063/1.1555709.
8. Larsen AN, Kanjilal A, Hansen JL, Gaiduk P, Cherkashin N, Claverie A, et al. Germanium quantum dots in SiO₂: fabrication and characterization. In: Borisenko VE, Gaponenko SV, Gurin VS, editors. *Physics, chemistry and application of nanostructures. Reviews and short notes to Nanomeeting-2003; 2003 May 20–23; Minsk, Belarus*. Singapore: World Scientific; 2003. p. 439–446. DOI: 10.1142/9789812796738_0103.
9. Das S, Singha RK, Das K, Dhar A, Ray SK. Silicon dioxide embedded germanium nanocrystals grown using molecular beam epitaxy for floating gate memory devices. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009;9(9):5484–5488. DOI: 10.1166/jnn.2009.1186.
10. King Y-C, King T-J, Hu C. MOS memory using germanium nanocrystals formed by thermal oxidation of Si_{1-x}Ge_x. In: *International electron device meeting – 1998. Technical digest (cat. No. 98CH36217); 1998 December 6–9; San Francisco, USA*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1998. p. 115–118. DOI: 10.1109/IEDM.1998.746292.
11. Gaiduk PI, Novikov AG, Pshenichnij EN, Nalivaiko OYu, Malyshev VS, Plebanovich VI. Flash memory with Ge nanocrystals produced by CVD and thermal processing. In: Kołtunowicz T, editor. *New electrical and electronic technologies and their industrial implementation. 5th International conference; 2007 June 12–15; Zakopane, Poland*. Lublin: Publishing House of the Technical University of Lublin; 2007. p. 53.
12. Novikov AG, Gaiduk PI, Pshenichnij EN, Nalivaiko OYu, Malyshev VS, Plebanovich VI. Nanocrystal floating gate produced by CVD and thermal processing. In: *Micro- and nanoelectronics – 2007. The International conference; 2007 October 1–5; Moscow – Zvenigorod, Russia*. [S. l.]: [s. n.]; 2007. p. O3-02.
13. Novikau AG, Nalivaiko OYu, Gaiduk PI. Thermal oxidation effect on electrical properties of mos capacitors with embedded Ge nanocrystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-Technical Series*. 2018;54(1):119–126. Russian. DOI: 10.29235/1561-2430-2018-54-1-119-126.
14. Nalivaiko OYu, Turtsevich AS, Gaiduk PI. [Peculiarities of SiGe thin film deposition in a reduced pressure reactor]. In: *Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya – 2009. Sbornik nauchnykh trudov nauchno-tehnicheskogo seminar; 9–11 iyunya 2009 g.; Sankt-Peterburg, Rossiya* [Vacuum technique and technology – 2009. Collection of scientific papers of the scientific and technical seminar; 2009 June 9–11; Saint Petersburg, Russia]. Saint Petersburg: [s. n.]; 2009. p. 59–60. Russian.
15. Nalivaiko OYu, Turtsevich AS. The deposition of silicon nitride films under low pressure on wafers up to 200 mm. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature*. 2012;6:34–39. Russian.
16. Nalivaiko OYu, Turtsevich AS, Lepeshkevich GV, Zhigulin DV, Nalivaiko VO. [Study of the initial stages of Si_{1-x}Ge_x film growth Si_{1-x}Ge_x in a horizontal reduced pressure reactor]. In: Popchits VI, chief editor. *Prikladnye problemy optiki, informatiki, radiofiziki i fiziki kondensirovannogo sostoyaniya. Materialy Chetvertoi Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii; 11–12 maya 2017 g.; Minsk, Belarus* [Applied problems of optics, informatics, radiophysics and condensed matter physics. Proceedings of the 4th International scientific and practical conference; 2017 May 11–12; Minsk, Belarus]. Minsk: A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University; 2017. p. 276–278. Russian.
17. Wagner C. Formation of composite scales consisting of oxides of different metals. *Journal of the Electrochemical Society*. 1956; 103(11):627–633. DOI: 10.1149/1.2430176.
18. Liou HK, Mei P, Gennser U, Yang ES. Effects of Ge concentration on SiGe oxidation behavior. *Applied Physics Letters*. 1991; 59(10):1200–1202. DOI: 10.1063/1.105502.
19. Novikov AG, Gaiduk PI. Germanium segregation in CVD grown SiGe layers. *Central European Journal of Physics*. 2010; 8(1):57–60. DOI: 10.2478/s11534-009-0082-0.

Получена 13.04.2022 / исправлена 04.05.2022 / принята 05.05.2022.
Received 13.04.2022 / revised 04.05.2022 / accepted 05.05.2022.