

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 621.315.593:539

Воронец
Яна Сергеевна

Формирование нанокластеров германия в процессе создания и термической
обработки германосиликатного стекла

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 01 Твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника,
приборы на квантовых эффектах

Научный руководитель
Строгова А.С.
канд.техн.наук, доцент

Минск 2019

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Строгова Александра Сергеевна

кандидат технических наук, доцент,
заведующий аспирантурой отдела
аспирантуры и докторантуры учреждения
образования «Белорусский государственный
университет информатики и
радиоэлектроники»

Рецензент:

Прищепя Сергей Леонидович

доктор физико-математических наук,
профессор кафедры защиты информации
учреждения образования «Белорусский
государственный университет информатики
и радиоэлектроники»

Защита диссертации состоится «24» июня 2019 г. года в 9:00 часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 1 уч. корп., ауд. 114, тел.: 293-20-87, e-mail: kafme@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

СОГЛАСОВАНО:

_____. _____. 2019 г.

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые гетероструктуры являются основой эффективных электронных устройств. Использование гетероструктур с квантово-размерными эффектами открывает новые перспективы развития нанoeлектроники.

Гетеросистема германий – кремний привлекает внимание исследователей и технологов ввиду значительных успехов в создании светоизлучающих и фотоприемных устройств на квантовых эффектах, конкурирующих с традиционными оптоэлектронными материалами A^3B^5 . Образование нанокластеров обусловлено тем, что в гетеросистемах с рассогласованием параметров кристаллических решеток $\varepsilon > 2\%$ происходит не эпитаксиальный рост пленок, а наблюдается самоорганизованный релаксационный переход упругонапряженных слоев в массив нанокластеров.

Классическими методами получения гетероструктур с квантовыми точками стали молекулярно-лучевая эпитаксия и газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений, а также происходит параллельное развитие альтернативных технологических методов, таких как электронно-лучевое и ионно-лучевое осаждение, магнетронное распыление.

В настоящее время встречается много работ, посвященных исследованию германосиликатных материалов (стекла и пленки). Германосиликатное стекло представляет собой кремнийоксидную матрицу с равномерно распределенными в ней нанокристаллами германия. Образование нанокристаллов германия, как одного из продуктов реакции взаимодействия молекулярного водорода с германосиликатным стеклом, представляет большой интерес в связи с открытием в нанокристаллах полупроводников оптической нелинейности третьего порядка и обнаружением характерной люминесценции, положение и интенсивность которой связана с размером и условиями локализации формируемых нанокристаллов Ge. Кроме интереса с чисто научной точки зрения, такие исследования важны и для целого ряда технических применений. Наноструктурные материалы на основе $GeO_2 - SiO_2$ позволяют получить новые современные устройства, работающие на квантовых эффектах, способные успешно конкурировать с традиционными материалами в оптоэлектронике. Создание низкоразмерных и наноструктурированных систем в виде функциональных композитов, специальных оксидных стёкол и плёнок на основе твердотельных матриц и равномерно распределенных в них высокоорганизованных полупроводников с размерами 5 – 100 нм, является одним из наиболее актуальных направлений исследований в области синтеза и изучения свойств неорганических материалов и дисперсных систем.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации

Исследование самоорганизации нанокластеров германия и кремния актуально из-за перспектив применения данных структур для создания изделий электронной техники, работающей на оптических переходах между уровнями квантования дырок. Это дает возможность управлять размерами и плотностью германия и твердого раствора кремний-германий.

Цели и задачи исследования

Целью диссертационной работы является изучение закономерностей самоорганизации нанокластеров германия в процессе окисления и термообработки пленок наноструктурированного поликристаллического кремния (НСПКК), легированного германием в результате трансформации структуры германосиликатного стекла.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установить закономерности начальных стадий формирования пленок германосиликатного стекла.
2. Исследовать закономерности оттеснения Ge из германосиликатного стекла (ГСС) к границе раздела ГСС-подложка.
3. Установить закономерности начальных стадий зарождения нанокластеров и роста НСПКК.

Область исследования

Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 01 Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности формирования пленок наноструктурированного поликристаллического кремния, легированного германием и формирования германосиликатного стекла.
2. Установлены и оценены системы высокоупорядоченных нанокластеров германия и твердого раствора кремний-германий в процессе осаждения, оттеснения пленок кремния, легированного германием, процессов установлении взаимосвязи изменения толщины слоя пленок НСПКК и ГСС от различных параметров.

3. Установлены особенности процессов самоорганизации, как самоорганизующихся наноразмерных кристаллитов германия и твердого раствора кремний-германий в объеме и на границе раздела образующихся структур.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Формирование германосиликатного стекла в результате окисления в среде сухого и влажного кислорода как нелегированных, так и легированных Ge пленок НСПКК толщиной порядка 10–20 нм при температуре подложки 1073 К и содержании Ge в пленке $5 \cdot 10^{19}$ ат·см⁻³.

2. Формирование нанокластеров сплава кремний-германий, образующихся в результате осаждения пленок наноструктурированного поликристаллического кремния, легированного германием, толщиной порядка 10 нм и 20 нм при давлении газовой смеси от 40 до 140 Па при температуре 560 °С в течение 30 и 60 с. Скорость потока моносилана $7,0 \pm 0,5$ дм³/час

Публикации

Изложенные в диссертации основные положения и выводы опубликованы в 10 (десяти) печатных работах. Семь тезисов доклада, три статьи в научных журналах.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений и сокращений, введения, общей характеристики работы, 4 глав основной части, заключения и библиографического списка.

В **первой главе** представлен обзор литературных данных. Рассмотрена характеристика основных тенденции в области создания и использования нанокластеров кремния и германия, а также представлены некоторые методы получения диэлектрических пленок, в том числе и с полупроводниковыми нанокластерами. Во **второй главе** описана методика эксперимента. В **третьей главе** описаны исследования закономерностей начальных стадий формирования пленок германосиликатного стекла в результате окисления пленок НСПКК, легированного германием. Приведены результаты, свидетельствующие о влиянии температуры процесса и наличия Ge на скорость окисления пленки НСПКК и на состав и свойства, образующегося ГСС, приведено сравнение ИК- Оже- и РФЭ- спектров поглощения SiO₂ и пленок ГСС. В **четвертой главе** описаны результаты по исследованию механизмов формирования кремниевых, германиевых и кремний-германиевых

нанокластеров на аморфных подложках и исследование закономерностей изменения скорости осаждения ультратонких слоев наноструктурированного поликристаллического кремния от величины общего давления в камере, объемного соотношения моногермана к моносилану.

Общий объем диссертационной работы составляет 94 страницы. Работа содержит 41 рисунок, 3 таблицы. Библиографический список включает в себя 91 наименование (в том числе 2 публикации автора).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, даны сведения об объекте исследования, представлены положения, выносимые на защиту.

Во **введении** определены основные направления исследований, обоснована актуальность темы диссертации.

В **первой главе** представлен обзор литературных источников. Дана оценка современным тенденциям и направлениям в области создания, свойств и использования нанокластеров кремния и германия, рассмотрены методы создания диэлектрических слоев, в частности, процессы окисления поликристаллического кремния, формирование нанокластеров в оксиде кремния, а также описаны некоторые методы формирования нанокластеров и процесс их самоорганизации.

Во **второй главе** описана методика эксперимента. Осаждение слоёв проводилось в изотермической зоне горизонтального реактора пониженного давления с горячими стенками «Изотрон 4 – 150» при температуре 520–630 °С. Приведены значения давления и температуры, при которых осаждались пленки НСПКК, легированные германием, а также состав газовой смеси, которая использовалась в экспериментах.

В **третьей главе** описаны параметры технологического процесса, обеспечивающие формирование наноструктурированного поликристаллического кремния на диэлектрических поверхностях оксидов редкоземельных элементов, представлены результаты исследования закономерностей начальных стадий формирования пленок германосиликатного стекла (ГСС) в результате окисления пленок НСПКК, легированного германием (Ge). Были исследованы закономерности изменения толщины слоя формируемого стекла от времени окисления в среде сухого и влажного кислорода как нелегированных, так и легированных германием пленок НСПКК при температуре подложки 1073 К и содержании Ge в пленке $5 \cdot 10^{19}$ ат·см⁻³. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие Ge в объеме пленки НСПКК увеличивает скорость его окисления по отношению к пленкам нелегированного НСПКК.

Установлено, что введение в объем пленки НСПКК германия в количестве $10^{17} \div 5 \cdot 10^{19}$ ат·см⁻³ усиливает скорость ее окисления и обуславливает самоорганизацию нанокластеров. Представлены закономерности изменения толщины слоя ГСС от концентрации окислителя и температуры процесса, роль германия в составе пленок ГСС. Уменьшение доли кислорода (менее 15 ат. %) при окислении способствует образованию твердого раствора SiGe и снижает

скорость образования оксидных фаз. Основная роль в процессе окисления пленок НСПКК, легированного германием, принадлежит температуре процесса, концентрации окислителя и содержанию германия в пленке, а также наличию сухого – влажного кислорода в процессе окисления. Увеличение содержания германия в объеме пленок НСПКК способствует снижению температуры фазового перехода в германосиликатном стекле. Дополнительная термообработка таких слоев в среде кислорода приводит к повышенной плотности Ge – O и Ge = O связей по сравнению с термообработкой в среде аргона или азота и снижению до минимума связей Si–Ge.

Рассмотрен процесс оттеснения германия из ГСС к границе раздела германосиликатное стекло – подложка. Главным и основным условием, при котором этот процесс возможен, является расслоение между GeO₂ и SiO₂ и образование ядер маленьких кристаллитов германия и их последующий рост. Оба процесса зависят от химического состава аморфных пленок ГСС. В этом аспекте важная роль принадлежит исследованиям ускоренной кристаллизации нанокластеров германия в аморфном смешанном оксиде GeO₂ – SiO₂ с учетом уменьшения толщин подслоев диоксида германия (GeO₂) и самого германия.

Эти исследования выполняются с помощью рентгеновских исследований и исследований обратного рамановского рассеивания (КРС), а также высокоразрешающей электронной микроскопии. Спектры рамановского рассеивания от ГСС показывают, насколько меняется структура ГСС в результате термообработки при температуре 500–900 °С пленки НСПКК, легированного германием сразу же после окисления.

В главе 4 получены результаты по исследованию механизмов формирования кремниевых, германиевых и кремний-германиевых нанокластеров на аморфных подложках, где показано влияние технологических параметров на размеры и поверхностную концентрацию нанокластеров. Изучение поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии показало, что осажденные кластеры представляют собой наноразмерные структуры с произвольным распределением на поверхности. Исследованы механизмы их самоорганизаций на диэлектрических поверхностях с различной энергией связи на межфазной границе.

Исследованы закономерности изменения скорости осаждения ультратонких пленок НСПКК от величины общего давления в камере. Снижение давления в реакторе благоприятно сказывается на уменьшении шероховатости микрорельефа поверхности пленок. К аналогичным результатам приводит дополнительное введение в газовую смесь моногермана в количестве 0,002 объемных частей по отношению к объему чистого моносилана. При этом скорость осаждения увеличивается в 1,5–2,0 раза по отношению к процессу

разложения только чистого моносилана, как видим на рисунке. Изменение парциального давления моносилана в реакторе от 10 до 40 Па приводит к увеличению скорости осаждения от 50 до 110 Å/мин при прочих равных условиях. Описано влияние неоднородности температурного поля на равномерность формирования ультратонких слоев наноструктурированного поликристаллического кремния, закономерности влияния содержания изовалентной примеси в газовом потоке на равномерность формирования ультратонких слоев наноструктурированного поликристаллического кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований закономерностей изменения скорости осаждения слоев от условий их формирования выяснено, какие факторы являются основополагающими в технологическом процессе осаждения слоев наноструктурированного кремния и больше всего влияют на скорость осаждения, состав, структуру и электрофизические параметры.

Полученные научные результаты и разработанные процессы могут использоваться при целенаправленном выращивании кластеров (островковых структур) с широкими функциональными возможностями.

Область применения – широкий спектр приложений в микро- и нанoeлектронике (энергонезависимые элементы памяти, СВЧ-транзисторы, биполярные интегральные схемы).

Среди электрических перепрограммируемых постоянных запоминающих устройств (ЭППЗУ) отдельно выделяют ЭППЗУ большой емкости – флеш память, где в качестве запоминающей среды выступают полупроводниковые (Si, Ge, Si_xGe_y) или металлические кластеры наноразмеров (1 – 10 нм). Принципиальным преимуществом ЭППЗУ на нанокластерах перед ЭППЗУ с плавающим затвором является то, что нанокластеры изолированы друг от друга в направлении, параллельном границе раздела кремний/диэлектрик.

В процессе выполнения работы проводились экспериментальные исследования самоорганизации нанокластеров германия в процессе формирования и термообработки пленок германосиликатного стекла. Выполнялись исследования особенностей роста и структурных свойств нанокластеров германия в зависимости от концентрации германия и температуры. Определены условия, при которых формируются нанокластеры германия, характеризующиеся малыми высотой и латеральными размерами.

Исследования в системах нанокластеры германия (твердого раствора Si – Ge) на различного рода подложках убедительно показывают, что в таких системах наряду с размерными эффектами существенную роль играет также характер физико-химического взаимодействия компонентов.

Основными технологическими факторами, влияющими на скорость окисления пленок поликристаллического кремния, легированного германием является содержание германия в пленке, наличие сухого – влажного кислорода в процессе окисления (температура подложки в процессе окисления и термообработки).

Определены параметры самоорганизации наноструктурированного кремния для оптимизации технологического процесса, которые позволили установить критические условия для формирования наноструктур и их

трансформации в сплошные наноструктурированные пленки кремния, легированные германием. Таким образом, установлено, что решающим для самоорганизации зарождения и роста нанокластера являются качество исходной поверхности, в первую очередь величины упругих напряжений в системе нанокластер–пленка–подложка по границам раздела, а затем лишь температура разложения моногидридов и их парциальные давления, и общее давление системы.

Установлены закономерности влияния содержания моногермана, как источника изовалентной примеси, в газовом потоке на равномерность формирования ультратонких слоев наноструктурированного кремния. Показано, что, величины скорости потока газов, их общего давления, парциального давления моносилана и величина объемного соотношения моногерман–моносилан в реакторе, как и температура в изотермической зоне, являются важнейшими технологическими параметрами процесса осаждения наноразмерных пленок наноструктурированного кремния, которые позволяют регулировать как скоростью их осаждения, так и структурно–морфологическими и электрофизическими свойствами.

Увеличение содержания германия от 10^{17} до $5 \cdot 10^{19}$ ат·см⁻³ способствует увеличению размера нанокластеров германия. Размер нанокластеров германия может независимо задаваться изменением содержания германия в ГСС и температуры (времени) термообработки, причем первый фактор в большей степени влияет на плотность нанокластеров.

Ведущим механизмом в процессе получения ультратонких пленочных структур на основе наноструктурированного кремния, легированного германием на всех видах исходных поверхностей подложек, является миграция атомов кремния и германия по поверхности пленочных структур. Именно поверхностный массоперенос определяет процесс перекристаллизации ультратонких пленочных структур на основе наноструктурированного кремния, легированного германием.

Представленные в данной работе результаты теоретических и экспериментальных исследований в отношении нанокластеров германия и твердого раствора кремний–германий могут быть использованы для разработки альтернативных высокоэффективных технологий получения и использования нанокластерных структур с целью получения технически важных материалов с заданными характеристиками и их использованием в различных сферах полупроводникового производства. Они ориентированы на использование выявленных закономерностей роста и самоорганизации нанокластеров для разработки технологии создания новых изделий электронной техники.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Строгова А.С., Ковалевский А.А., Воронец Я.С. Формирование кремниевых, германиевых и кремний-германиевых нанокластеров на аморфных подложках // Сборник материалов. Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов». РХТУ им. Д.И. Менделеева. 30 ноября – 1 декабря 2017, Москва. – С. 262-264.

2. Ковалевский А.А., Строгова А.С., Кузнецов Д.Ф., Воронец Я.С., Разложение моногидридов кремния и германия с использованием платинорениевой шпинели в качестве катализатора // Доклады БГУИР, 2018. – №2 (112). – С. 72–76.

3. Ковалевский, А. А.; Строгова, А. С.; Кузнецов, Д. Ф.; Воронец, Я. С. Создание и управление системой стабильных самоорганизующихся наноразмерных кластеров германия и твердого раствора Si-Ge // BIG DATA Advanced Analytics: collection of materials of the fourth international scientific and practical conference. (Minsk, Belarus, May 3 – 4, 2018) / editorial board: M. Batura [etc.]. – Minsk : BSUIR, 2018. – С. 187–192.

4. Строгова А.С., Ковалевский А.А., Гранько С.В., Воронец Я.С. Элементный состав на границе раздела нанопленки диспрозия-нанокластеры Si, Ge и SiGe // Мокеровские чтения. 9-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, 23 мая 2018 г.: сборник трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2018. – С. 90–91

5. Ковалевский А.А., Строгова А.С., Воронец Я.С., Кузнецов Д.Ф. Изучение закономерностей формирования и распределения нанокластеров германия в твердых растворах Si-Ge // Сборник трудов Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». 19-21 ноября 2018 года. Санкт-Петербург, 2018. – С. 69–70.

6. Ковалевский А.А., Строгова А.С., Воронец Я.С., Кузнецов Д.Ф. Исследование формирования нанокластеров на аморфных поверхностях с различной энергией связи на межфазной границе // Сборник трудов Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». 19-21 ноября 2018 года. Санкт-Петербург, 2018. – С. 71–72.

7. Ковалевский А.А., Строгова А.С., Кузнецов Д.Ф., Воронец Я.С. Разложение моносилана в газовой фазе с использованием катализатора $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{8}\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$ на полиимидном носителе // Нано- и микросистемная техника. – 2018. – № 12. – С. 756–764.

8. Строгова А.С., Ковалевский А.А., Гранько С.В., Воронеж Я.С. Влияние легирования редкоземельными элементами и германием на структуру и свойства наноструктурированных пленок кремния // Мокеровские чтения. 10-я Юбилейная Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, 15 – 16 мая 2019 г.: сборник трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2019. – С. 73–74.

9. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Кузнецов Д. Ф., Воронеж Я. С., Гранько С. В. Исследование влияния технеция в составе катализаторов из соединений РЗЭ на процесс разложения моногидридов кремния и германия // Микроэлектроника, 2019. – Т. 48. – № 5. – С. 1–12.

10. Воронеж Я.С., Строгова А.С. Моделирование осаждения поликристаллического кремния и самоорганизация нанокластеров в LPCVD-процессе с одновременным легированием // 55-я Юбилейная Научная Конференция Аспирантов, Магистрантов и Студентов БГУИР.