

# Диффузионно-контролируемый рост нанокристаллов Ge в пленках SiO<sub>2</sub> в условиях ионного синтеза под высоким давлением

© И.Е. Тыщенко<sup>1</sup>, А.Г. Черков<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: tys@isp.nsc.ru

(Получена 20 февраля 2017 г. Принята к печати 7 марта 2017 г.)

Изучен рост нанокристаллов германия в пленках SiO<sub>2</sub> в зависимости от дозы имплантированных ионов Ge<sup>+</sup> и температуры отжига под давлением 12 кбар. Установлено, что зависимость размеров нанокристаллов от концентрации атомов германия и от времени отжига описывается соответствующими корневыми функциями. Квадрат радиуса нанокристалла является экспоненциальной функцией обратной температуры. Полученные зависимости соответствуют модели диффузионно-контролируемого механизма роста нанокристаллов. По температурной зависимости размеров нанокристаллов определен коэффициент диффузии германия в SiO<sub>2</sub> под давлением 12 кбар:  $D = 1.1 \cdot 10^{-10} \exp(-1.43/kT)$ . Увеличение коэффициента диффузии Ge под давлением объяснено изменением активационного объема образования и миграции точечных дефектов. Получены данные в пользу межузельного механизма диффузии атомов германия к зародышам нанокристаллов в SiO<sub>2</sub>.

DOI: 10.21883/FTP.2017.10.45023.8564

## 1. Введение

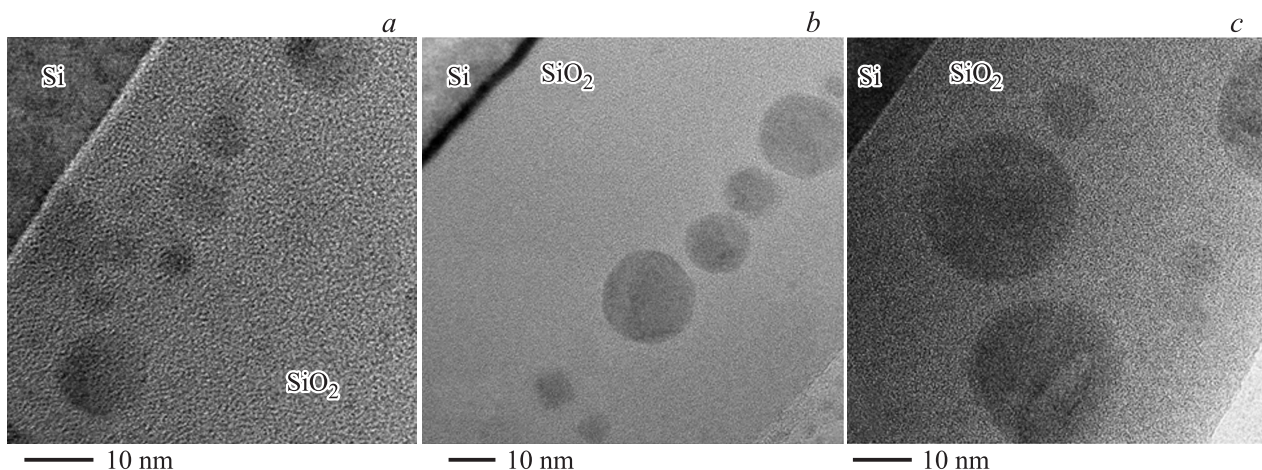
Нанокристаллы непрямозонных полупроводников, таких как кремний и германий, в пленках оксида кремния имеют целый ряд уникальных свойств, которые делают их привлекательными как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с целью практического использования. Уменьшение размеров нанокристаллов до значений, сопоставимых с величиной боровского радиуса экситона, сопровождается увеличением эффективности прямых излучательных переходов и сдвигом края эмиссии в видимый спектральный диапазон. Боровский радиус экситона в германии более чем в 4 раза превышает его значения в кремнии. Это делает нанокристаллы германия более привлекательными для изучения квантово-размерного эффекта в непрямозонных полупроводниках. С точки зрения практического использования важным свойством, которым обладают нанокристаллы кремния и германия в пленках SiO<sub>2</sub>, является способность захватывать и хранить носители зарядов [1–3]. При этом сечение захвата для электронов в них на несколько порядков величины больше, чем для дырок.

Свойства нанокристаллов в оксиде кремния зависят от их плотности и распределения по размерам. Поэтому изучение механизмов их зарождения и роста играет важную роль для прогнозирования свойств и возможного практического использования пленок SiO<sub>2</sub>, содержащих нанокристаллы Si и Ge. Анализ роста нанокластеров кремния и германия в зависимости от температуры и длительности отжига проводился в работах [4–6]. В работе [4] было показано, что рост нанокластеров Si в пленках SiO<sub>2</sub>, обогащенных кремнием, является диффузионно-контролируемым процессом. Согласно

этому механизму, скорость роста кластера при данной температуре зависит только от пересыщения пленки атомами кремния. В работе [4] энергия активации диффузионно-контролируемого роста составила 1.9 эВ. Анализ роста аморфных нанокластеров кремния в матрице SiO<sub>x</sub> с уровнем пересыщения 46 ат% в зависимости от температуры отжига в диапазоне 700–1100°C также показал, что полученная зависимость качественно совпадает с моделью, в основе которой лежит диффузионный механизм [5].

Более сложный подход, учитывающий эффект оствальдовского вызревания, был предложен в работах [6,7] для объяснения процесса формирования кластеров германия в имплантированных ионами Ge<sup>+</sup> пленках оксида кремния. Основанием для использования такого подхода послужили результаты, свидетельствующие об отсутствии зависимости размеров нанокластеров от времени отжига в диапазоне > 1 мин [7]. При этом полная концентрация атомов германия в нанокластерах оставалась неизменной. Отсутствие заметных потерь в концентрации атомов Ge во время роста позволило авторам сделать вывод о том, что в процессе роста происходил обмен атомами между нанокластерами. Иными словами, рост преципитатов подчиняется механизму оствальдовского вызревания в процессе отжига и является конкурирующим консервативным процессом.

Наблюдаемые различия в закономерностях роста нанокристаллов кремния и германия могут быть связаны со свойствами атомов германия в пленке диоксида кремния при высокотемпературном отжиге, а именно: германий при температурах отжига  $\geq 1100^\circ\text{C}$  способен диффундировать из имплантированного слоя SiO<sub>2</sub> к границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> [8,9]. Это означает, что зарож-



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения поперечного среза образцов, имплантированных ионами германия дозой  $3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (12 ат%), после отжига под давлением 12 кбар при температурах 800 (a), 1000 (b) и 1130°C (c).

дение и последующий рост нанокристаллов германия в имплантированном SiO<sub>2</sub> происходит в условиях потери германия. Как результат снижается уровень пересыщения SiO<sub>2</sub> атомами Ge и со временем скорость роста нанокристалла может уменьшаться. Иными словами, размеры нанокластера при больших временах отжига перестанут изменяться.

В предыдущих исследованиях было установлено, что использование гидростатического давления во время отжига предотвращает диффузию германия из SiO<sub>2</sub> к границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> [9,10]. Поэтому в данной работе мы исследовали механизм роста нанокристаллов германия в SiO<sub>2</sub> в условиях отжига при гидростатическом сжатии.

## 2. Методика экспериментов

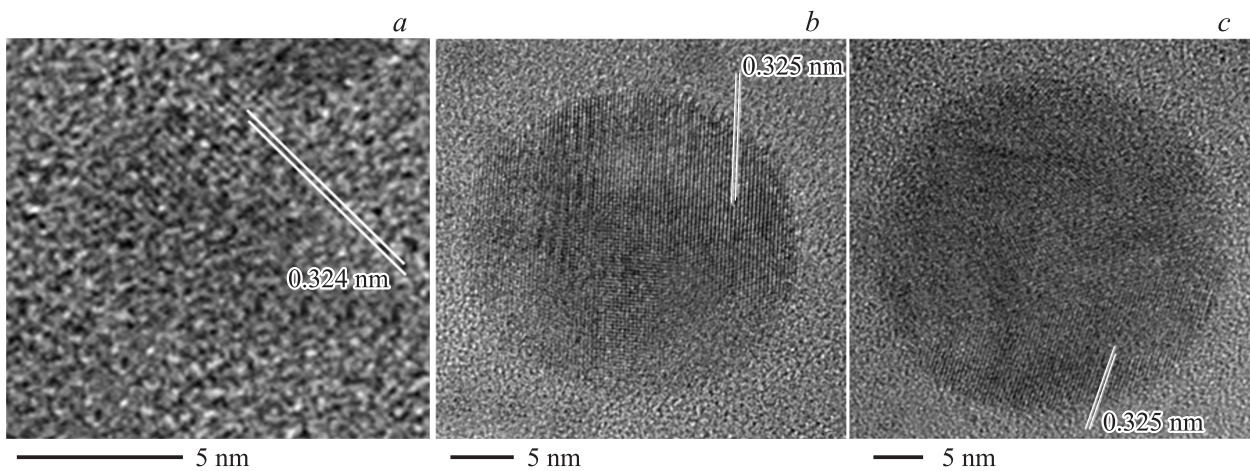
Ионы Ge<sup>+</sup> с энергией 75 кэВ, дозами  $2.3 \cdot 10^{15}$ ,  $7.7 \cdot 10^{15}$ ,  $1.6 \cdot 10^{16}$  и  $3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  были имплантированы в пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 100 нм, термически выращенные в атмосфере сухого кислорода при температуре 1000°C на подложках кремния *n*-типа проводимости с ориентацией (100). Имплантация ионов германия проводилась при температуре 120–130 К путем охлаждения мишени в колонне жидкого азота. Плотность тока ионов составляла 0.5–1 мкА/см<sup>2</sup>. Используемые параметры обеспечивали формирование профиля внедренных атомов в форме распределения Гаусса с максимумом на глубине средних пробегов ионов  $R_p = 60 \text{ нм}$  от поверхности SiO<sub>2</sub>. Концентрация германия в максимуме распределения при указанных дозах ионов составляла 1, 3, 6 и 12 ат% соответственно. Последующий отжиг проводился при температуре 600–1130°C в течение 1 ч в атмосфере Ar как при атмосферном давлении, так и в условиях гидростатического сжатия под давлением 12 кбар. Исследования выполнялись на просвечивающем аналитическом электронном микроскопе JEM-2200FS с

ускоряющим напряжением 200 кВ с разрешением по точкам 0.19 нм.

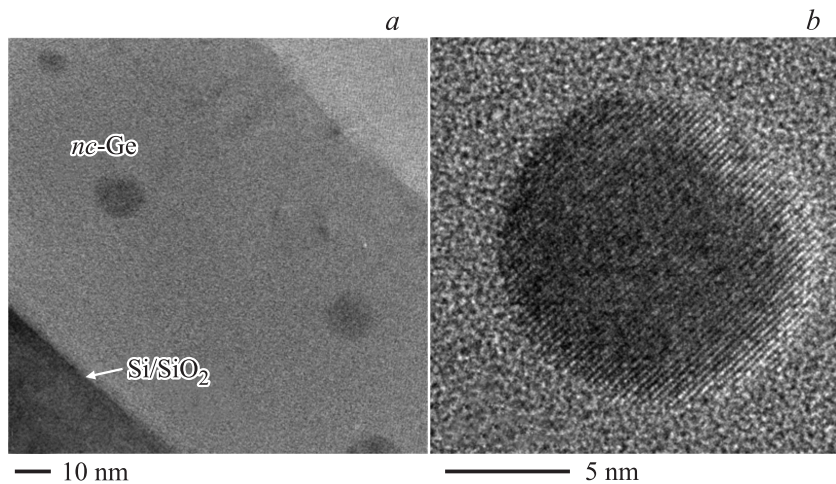
## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения поперечного среза образцов, имплантированных ионами германия дозой  $3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , после отжига под давлением 12 кбар при температурах 800, 1000 и 1130°C. Из рисунка видно, что уже после отжига при температуре 800°C в слое SiO<sub>2</sub> наблюдается формирование нанокластеров со средними размерами 6 нм, их плотность составляет  $\sim 2.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Анализ нанокластеров с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии выявил их кристаллическую структуру (рис. 2, a) с межплоскостным расстоянием  $\sim 0.324 \text{ нм}$ , которое соответствует расстоянию между плоскостями (111) германия. Увеличение температуры отжига до 1000°C сопровождается ростом размеров нанокристаллов до  $\sim 16 \text{ нм}$  (рис. 1, b). Нанокристаллы приобретают сферическую форму, а граница раздела с окружающей матрицей SiO<sub>2</sub> становится более резкой (рис. 2, b). Из рис. 1, b видно, что при температуре отжига 1000°C нанокристаллы расположены на глубине, соответствующей среднему пробегу ионов германия в пленке оксида кремния. Их плотность составляет  $\sim 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Дальнейшее увеличение температуры отжига до 1130°C приводит к соответствующему росту размеров нанокристаллов до 25 нм, и они распределены при этом практически по всей толщине слоя SiO<sub>2</sub> (рис. 1, c и 2, c). При этом их плотность падает до  $\sim 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Нанокристаллы имеют также сферическую форму и обладают четкой кристаллической структурой с межплоскостным расстоянием 0.325 нм, соответствующим расстоянию между плоскостями (111) в кристаллическом германии.

С уменьшением дозы ионов германия размеры формирующихся нанокристаллов падают. На рис. 3 представле-



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения в высоком разрешении индивидуальных нанокристаллов Ge в пленках SiO<sub>2</sub>, имплантированных ионами германия дозой  $3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (12 ат%) после отжига под давлением 12 кбар при температурах 800 (a), 1000 (b) и 1130°C (c).



**Рис. 3.** Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза пленки SiO<sub>2</sub>, имплантированной ионами Ge<sup>+</sup> дозой  $1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (6 ат%) (a), и индивидуального нанокристалла Ge (b) после отжига при температуре 1130°C под давлением 12 кбар.

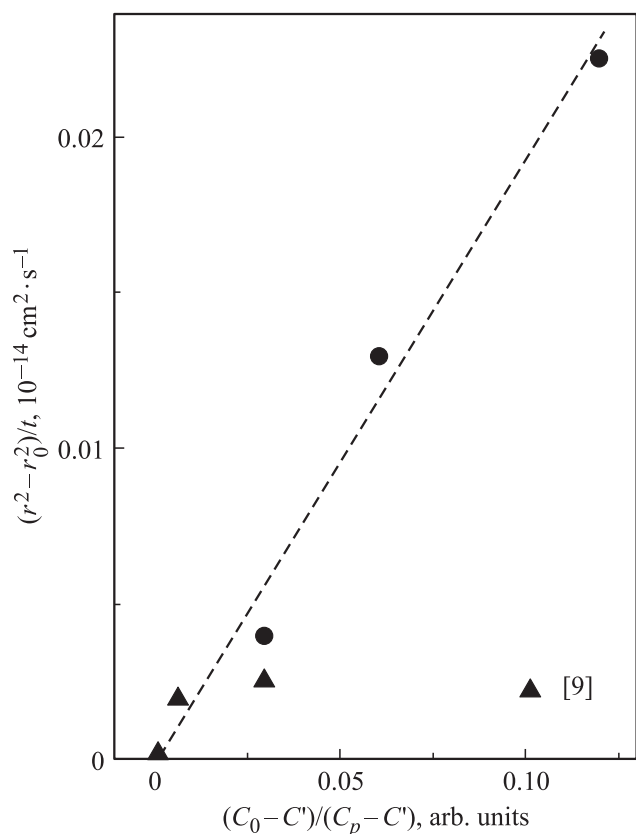
но электронно-микроскопическое изображение поперечного среза пленки SiO<sub>2</sub>, имплантированной ионами Ge<sup>+</sup> дозой  $1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (6 ат%), после отжига при температуре 1130°C под давлением 12 кбар. В этом случае средние размеры нанокристаллов составляют  $\sim (15-20)$  нм, т.е. они заметно меньше, чем в пленках с содержанием германия 12 ат% (рис. 2, c). Оцененная плотность нанокристаллов составляет  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Дальнейшее уменьшение дозы ионов германия до  $7.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  приводило к снижению средних размеров нанокристаллов германия до значений  $\sim 8$  нм.

Полученные результаты, а также данные, представленные в работе [9], показывают, что радиус нанокристаллов Ge зависит от концентрации внедренных атомов как функция квадратного корня. Это указывает на то, что рост размеров нанокристаллов происходит в соответствии с представлениями, базирующимися на модели диффузионно-контролируемого роста. В соответствии с

этой моделью, при постоянной температуре скорость роста нанокристалла зависит только от пересыщения матрицы SiO<sub>2</sub> атомами Ge и может быть описана следующим выражением [5]:

$$r^2 = r_0^2 + 2Dt[(C_0 - C')/(C_p - C')], \quad (1)$$

где  $r$  — радиус,  $r_0$  — критический радиус нанокристалла,  $D$  — коэффициент диффузии Ge в SiO<sub>2</sub>,  $C_p = 4.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  — плотность атомов германия в нанокристалле Ge,  $C' = 10^{18} \text{ см}^{-3}$  — концентрация атомов Ge на границе раздела между нанокристаллом германия и окружающей матрицей (равна пределу равновесной растворимости Ge в SiO<sub>2</sub>) [8],  $C_0$  — концентрация атомов германия в матрице SiO<sub>2</sub> (концентрация имплантированных атомов Ge),  $t$  — время. Для того чтобы оценить критический радиус нанокристалла Ge, мы использовали значения, соответствующие пересыщению пленки SiO<sub>2</sub> атомами германия 3 ат% после отжига при



**Рис. 4.** Изменение квадрата радиуса нанокристалла Ge, нормированное на время отжига при температуре 1130°C под давлением 12 кбар, в зависимости от уровня пересыщения матрицы SiO<sub>2</sub> атомами германия.

температуре 1130°C под давлением 12 кбар в течение 1 ч (результаты данной работы) и в течение 5 ч [9]. В первом случае средний радиус нанокристалла составлял ~ 4 нм, а во втором ~ 8 нм. Аппроксимация зависимости  $r^2(t)$  прямой линией позволяет при  $t = 0$  оценить значение критического радиуса, которое составило ~ 0.9 нм.

На рис. 4 представлена зависимость изменения радиуса нанокристалла Ge, нормированного на время отжига при температуре 1130°C под давлением 12 кбар, в зависимости от уровня пересыщения матрицы SiO<sub>2</sub> атомами германия в результате имплантации. Для сравнения на рисунке представлены соответствующие данные, полученные в работе [9]. Зависимость имеет линейный характер, а результаты, полученные в данной работе для пленок толщиной 100 нм, находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными для случая толстых (500 нм) пленок SiO<sub>2</sub>, однородно имплантированных ионами Ge<sup>+</sup> по всей толще [9]. Полученная зависимость  $(r^2 - r_0^2)$  от  $(C_0 - C')/(C_p - C')$  может быть аппроксимирована прямой линией с наклоном  $9 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с, который соответствует удвоенному значению коэффициента диффузии атомов германия в оксиде кремния в условиях наших экспериментов.

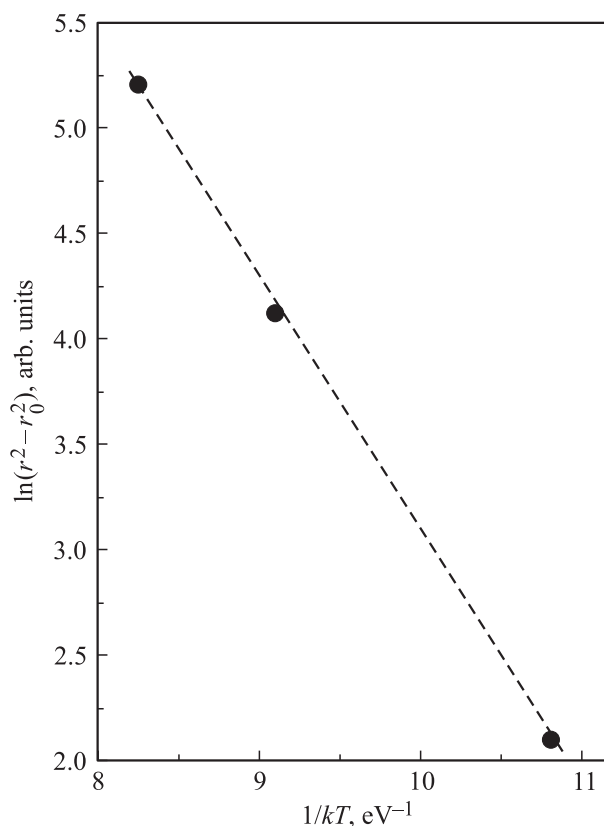
На рис. 5 представлена зависимость величины  $\ln(r^2 - r_0^2)$  от обратной температуры в единицах  $kT$ . Из рисунка видно, что эта зависимость имеет линейный характер. Полученные результаты свидетельствуют в пользу диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов германия в матрице SiO<sub>2</sub> в условиях ионно-лучевого синтеза при повышенных давлениях. С использованием экспериментально полученных результатов и с помощью выражения (1) можно рассчитать значения коэффициента диффузии германия в SiO<sub>2</sub> в зависимости от температуры отжига под давлением 12 кбар. На рис. 6 эти данные представлены в сравнении с результатами, полученными при атмосферном давлении, в которых коэффициент диффузии (в см<sup>2</sup>/с) Ge в SiO<sub>2</sub> описывается выражением [11]

$$D = 8.9 \cdot 10^{-3} \exp(-3.9/kT), \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $kT$  входит в эВ. Полученная нами температурная зависимость коэффициента диффузии под давлением 12 кбар имеет вид

$$D = 1.1 \cdot 10^{-10} \exp(-1.4/kT). \quad (3)$$

Из выражений (2) и (3) видно, что увеличение давления во время отжига сопровождается ростом коэффициента



**Рис. 5.** Зависимость величины  $\ln(r^2 - r_0^2)$  от обратной температуры отжига под давлением 12 кбар. Доза имплантации ионов Ge<sup>+</sup>  $3.1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> (12 ат%).

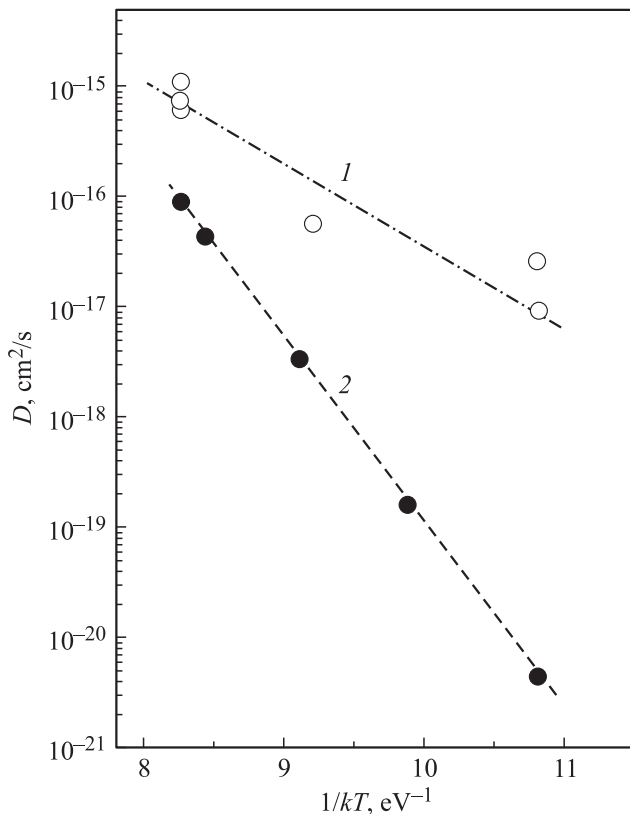


Рис. 6. Коэффициент диффузии германия в оксиде кремния в зависимости от обратной температуры отжига при давлении 12 кбар (1) и атмосферном давлении (2) [11].

диффузии атомов Ge в SiO<sub>2</sub>. При давлениях ~ 10<sup>4</sup> бар энергия активации диффузии уменьшается на 2.5 эВ по сравнению с ее значением при атмосферных условиях.

Наблюдаемый эффект ускорения диффузии германия из пленки SiO<sub>2</sub> может быть объяснен с точки зрения изменения стационарной концентрации точечных дефектов. Коэффициент диффузии в общем виде может быть представлен следующим выражением [12]:

$$D = N\nu\lambda^2, \quad (4)$$

где  $N$  — атомная доля точечных дефектов,  $\nu$  и  $\lambda$  — частота перескоков и длина прыжков атомов соответственно. Термически равновесная концентрация дефектов является функцией температуры и определяется выражением

$$N = A_1 \exp(-E_f/kT), \quad A_1 = \exp(-S_f/kT), \quad (5)$$

где  $E_f$  и  $S_f$  — энергия и энтропия образования точечного дефекта. Частота перескоков атома также является функцией температуры:

$$\nu = A_2 \exp(-E_m/kT), \quad A_2 = A\nu_0 \exp(-S_m/kT), \quad (6)$$

где  $E_m$  и  $S_m$  — энергия и энтропия миграции точечного дефекта,  $A$  — геометрический фактор ~ 1,  $\nu_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$  — частота колебаний атомов.

В наших экспериментах генерация избыточных дефектов в оксиде кремния может происходить, с одной стороны, за счет потерь энергии ионов германия на упругое взаимодействие, а с другой — за счет изменения активационного объема в условиях отжига при гидростатическом сжатии. С учетом выражений (5) и (6) влияние давления на коэффициент диффузии атомов Ge при постоянной температуре может быть выражено через изменение активационного объема точечного дефекта [13]:

$$V = kT [-(\partial \ln D / \partial p)_T + (\partial \ln \nu / \partial p)_T], \quad (7)$$

где  $V$  — активационный объем,  $p$  — давление. В выражении (7) первый член характеризует величину объема образования точечного дефекта и может быть определен путем измерения коэффициента диффузии в зависимости от давления при фиксированной температуре. Вторым членом характеризует объем миграции точечного дефекта и определяется как зависимость от давления подвижности точечных дефектов. Как правило, его значение вносит незначительный вклад в изменение активационного объема. Путем измерения активационного объема можно определить доминирующий механизм диффузии. В отличие от энергии активации диффузии, которая всегда положительна, активационный объем может быть как положительным (в случае образования вакансий), так и отрицательным (в случае образования межузельных атомов) [14].

Анализ результатов, представленных на рис. 6, показывает, что с ростом давления при фиксированной температуре коэффициент диффузии атомов германия растет. Согласно выражению (7), активационный объем в нашем случае является отрицательной величиной. Это указывает на то, что при температурах отжига ~ (800–1100)°C рост нанокристаллов Ge происходит за счет межузельной компоненты атомов германия в SiO<sub>2</sub>. Сравнение значений коэффициентов диффузии Ge при атмосферном давлении [11] и давлении 12 кбар показывает, что с ростом температуры наклон зависимости  $(\partial \ln D / \partial p)_T$  уменьшается (рис. 6). Это может быть обусловлено тем, что в случае ионно-имплантированных слоев коэффициент диффузии атомов определяется не только изменением активационного объема, но и наличием неравновесных дефектов, концентрация которых падает с ростом температуры отжига.

#### 4. Заключение

Изучена зависимость роста нанокристаллов германия в пленках SiO<sub>2</sub> от концентрации внедренных атомов и температуры постимплантационного отжига под давлением 12 кбар. Термически выращенные в атмосфере сухого кислорода пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 100 нм были имплантированы ионами Ge<sup>+</sup> с энергией 75 кэВ, дозами  $2.3 \cdot 10^{15}$ ,  $7.7 \cdot 10^{15}$ ,  $1.6 \cdot 10^{16}$  и  $3.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , обеспечивающими формирование профиля внедренных атомов в

форме распределения Гаусса с максимумом на глубине средних пробегов ионов  $R_p = 60$  нм от поверхности SiO<sub>2</sub> и концентрацией германия в максимуме распределения 1, 3, 6 и 12 ат% соответственно. Последующий отжиг проводился при температурах 600–1130°C в течение 1 ч в условиях гидростатического сжатия под давлением 12 кбар. Установлено, что размеры нанокристаллов изменяются как функция квадратного корня от уровня пересыщения матрицы SiO<sub>2</sub> атомами германия. Зависимость квадрата радиуса нанокристаллов от обратной температуры отжига описывается экспоненциальной функцией. На основе полученных зависимостей сделан вывод о диффузионно-контролируемом механизме роста нанокристаллов германия и рассчитан коэффициент диффузии (в см<sup>2</sup>/с) германия в SiO<sub>2</sub> как функция температуры при давлении 12 кбар:  $D = 1.1 \cdot 10^{-10} \exp(-1.4/kT)$ . Ускорение диффузии под действием гидростатического сжатия объяснено в рамках изменения активационного объема образования и миграции точечных дефектов в оксиде кремния. Получены данные в пользу межзельного механизма диффузии атомов германия к зародышам нанокристаллов в оксиде кремния.

Авторы выражают благодарность докт. L. Rebohle и докт. W. Skořupa за помощь при проведении ионной имплантации, проф. A. Misiuk за помощь в проведении отжига образцов при высоких давлениях.

## Список литературы

- [1] S.-H. Choi, R.G. Elliman. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 968 (1999).
- [2] B. Mrstik, H.L. Hughes, P.J. McMarr, R.K. Lawrence, D.I. Ma, I.P. Isaacson, R.A. Walker. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **47**, 2189 (2000).
- [3] T. Gebel, L. Rebohle, W. Skořupa, A.N. Nazarov, I.N. Osiyuk, V.S. Lysenko. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2575 (2002).
- [4] L.A. Nesbit. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 38 (1985).
- [5] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella. *J. Appl. Phys.*, **95**, 3723 (2004).
- [6] C. Bonafos, B. Carrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, Y. Kihn, G. Ben Assayag, A. Claverie. *Mater. Sci. Eng.*, **69–70**, 380 (2000).
- [7] C. Bonafos, B. Carrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, Y. Kihn, G. Ben Assayag, A. Claverie. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3962 (2000).
- [8] J. von Borany, R. Grötzschel, K.H. Heinig, A. Markwitz, W. Matz, B. Schmidt, W. Skořupa. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3215 (1997).
- [9] I.E. Tyschenko, A.B. Talochkin, A.G. Cherkov, K.S. Zhuravlev, A. Misiuk, M. Voelskow, W. Skořupa. *Semiconductors*, **37**, 479 (2004).
- [10] I.E. Tyschenko, V.A. Volodin, A.G. Cherkov. *Solid State Commun.*, **247**, 53 (2016).
- [11] M. Ogino, Y. Oana, M. Watanabe. *Phys. Status Solidi A*, **72**, 535 (1982).
- [12] G.J. Dienes, A.C. Damask. *J. Appl. Phys.*, **29**, 1713 (1958).
- [13] M. Werner, H. Mehrer, H.D. Hochheimer. *Phys. Rev. B*, **32**, 3930 (1985).
- [14] M.J. Aziz. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2810 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

## Diffusion-controlled growth of Ge nanocrystals in SiO<sub>2</sub> films under conditions of high-pressure ion-beam synthesis

I.E. Tyschenko<sup>1</sup>, A.G. Cherkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Science, 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup> Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** Ge nanocrystal growth in SiO<sub>2</sub> films was investigated as a function of Ge<sup>+</sup> ion dose and annealing temperature at the pressure of 12 kbar. The square root dependences of nanocrystal size both on the Ge atom concentration and annealing time were observed. The squared nanocrystal radius was the exponential function of the inverse annealing temperature. Obtained functions correspond to a diffusion-controlled nanocrystal growth mechanism. The high-pressure (12 kbar) diffusion coefficient of germanium in SiO<sub>2</sub> was expressed from the nanocrystal size dependences by  $D = 1.1 \cdot 10^{-10} \exp(-1.43 V/kT)$ . An increase in the nanocrystal size under the pressure was explained by the changing activation volume for the point defect formation and migration. The obtained results suggest interstitial-based diffusion mechanism of Ge to nanocrystal nuclear in SiO<sub>2</sub>.