

УДК 621.315.529:543.06

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕРМАНОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ГЕРМАНИЕМ

Н.С. СТРОГОВА, А.С. СТРОГОВА, А.А. КОВАЛЕВСКИЙ,
В.В. ЦЫБУЛЬСКИЙ, Л.А. ВЛАСУКОВА, В.М. БОРИСЕВИЧ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 9 июня 2011

Исследован процесс формирования и свойств пленок германосиликатного стекла в процессе окисления пленок наноструктурированного поликристаллического кремния, легированного германием. Приведен химический состав пленок ГСС и его фазовые превращения в результате термического воздействия.

Ключевые слова: германосиликатное стекло, кремний, германий, нанокластеры, термическая обработка.

Введение

Германосиликатное стекло (ГСС) привлекает внимание исследователей в связи с перспективностью его использования в качестве материала для коммуникационных световодов [1–3], для образования нанокристаллов германия [3, 4], что представляет большой интерес в связи с открытием в нанокристаллах полупроводников оптической нелинейности третьего порядка и обнаружением характерной люминесценции, длина волны которой зависит от их размеров [5]. Кроме интереса с чисто научной точки зрения, такие исследования важны и для целого ряда технических применений – возможности использования оптических свойств нанокристаллов в преобразователях излучения и создаваемых оптических компьютерах [6, 7]. Вот почему так важно исследование новых процессов формирования ГСС и их важнейших свойств.

Методика эксперимента

В качестве подложек использовались кремниевые пластины диаметром 150 мм с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 4,5 Ом·см, легированные фосфором. На них предварительно выращивался термический оксид кремния толщиной $45 \pm 5 \text{ \AA}$. Пленки наноструктурированного поликристаллического кремния (НСПКК) осаждали методом разложения моносилана в условиях пониженного давления $35 \pm 5 \text{ Па}$ при температуре $833 \pm 5 \text{ К}$ в горизонтальном реакторе установки «Изотрон 4–150» [8, 9]. Выращивались пленки НСПКК толщиной $(10\text{--}55) \pm 1 \text{ нм}$. За наноструктурированные пленки поликристаллического кремния, легированного германием, принимались пленки с размером зерен не выше 10 нм. Подготовленные таким образом пленки НСПКК окислялись в диффузионной печи типа «Дон», где температура контролировалась с точностью $\pm 0,1^\circ$. Фазовые изменения в ГСС при нагревании определялись термогравиметрическим методом на дериватографе Q-1550D фирмы MOM (Венгрия). Дериватограф представлял собой комплексное термоаналитическое устройство, посредством которого для каждой пробы ГСС измерялись температуры, изменение веса, скорость изменения веса и изменение энтальпии. В соответствии с этим на самописце фиксировались кривые T, TG, DTG,

DTA. Исследования проводились в динамическом режиме, т.е. в таком режиме, при котором нагрев образца происходил во времени равномерно с предварительно выбранной и установленной скоростью нагрева ($5^\circ/\text{мин}$).

Указанная методика позволяет определять температуры фазовых превращений с точностью $\pm 2^\circ$. Для записи термограмм ГСС растирали в порошок и загружали в кварцевые сосудики Степанова. Свободный объем в указанных сосудиках заполняли балластом из кварцевого порошка для предотвращения диссоциации исследуемого ГСС, после чего их вакуумировали до остаточного давления – 10^{-3} Па. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия, который, как и исследуемое ГСС, загружали в аналогичные сосудики Степанова. Идентичность температурных условий образца и эталона достигали помещением их в гнезда держателя, сделанного из жаропрочной стали. Равномерный нагрев держателя в печи со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ обеспечивали с помощью прецизионного регулятора температуры РИФ-101. Градуировку термодатчиков периодически проверяли с помощью реперных веществ, температуры фазовых превращений которых хорошо известны.

Химический состав пленок оценивали методами ИК-спектроскопии, Оже- и РФЭ-спектроскопии. ИК-спектры записывали в диапазоне $300\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с помощью спектрометров Перкин-Эльмер-983, ИКС-14 и ИКС-20. В качестве стандарта сравнения полос поглощения германия использовались: полоса поглощения при $445\text{--}450\text{ см}^{-1}$ и полоса поглощения В-О-Si, при 920 см^{-1} [10], в Оже-спектрах после ионно-лучевого травления пленок ГСС аргоном регистрировались пики Ge (76 эВ), (109,8 эВ), пики O (510 эВ), C (272 эВ), Si (92 и 1619 эВ) [11].

При РФЭ спектроскопии (ЭС-2401) все значения энергии связей $E_{\text{св}}$ приводили к значениям энергии связи $1S\ \frac{1}{2}$ – электронов углерода, равной 284,6 эВ. Результаты интерпретировали с учетом значений энергии связи остовых электронов Si2p, Ge2p, O1s, приведенных в [12, 13]. Толщину наноразмерных пленок определяли на косых шлифах и сколах, используя растровый электронный микроскоп S-4800 (Hitachi, Япония). Размер наночастиц (нанокластеров) определялся с помощью зондового микроскопа Ntegra Prima в режиме атомной силовой микроскопии.

Результаты и их обсуждение

Исследования закономерностей начальных стадий формирования пленок ГСС в результате окисления пленок НСПКК, легированного германием (Ge), кроме интереса с чисто научной точки зрения важны и для целого ряда технических применений – возможности использования нанокристаллов (нанокластеров) в объеме стекла в качестве элементов затвора в энерго-независимых постоянно-программируемых запоминающих устройствах (ЭППЗУ) [14, 15].

В результате проведенных исследований выяснилось, что введение в объем пленки НСПКК Ge в количестве $10^{17}\div 5\cdot 10^{19}\text{ ат}\cdot\text{см}^{-3}$ довольно заметно влияет на скорость ее окисления, состав и свойства, образующихся пленок ГСС.

На рис. 1 представлены результаты по исследованию зависимости толщины слоя формируемого стекла от времени окисления в среде сухого и влажного кислорода как нелегированных, так и легированных Ge пленок НСПКК при температуре подложки 1273 К и содержании Ge в пленке $5\cdot 10^{19}\text{ ат}\cdot\text{см}^{-3}$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие Ge в объеме пленки НСПКК увеличивает скорость его окисления по отношению к пленкам нелегированного НСПКК.

На рис. 1,б приведена зависимость отношения толщины пленок ГСС к толщине пленки окисляемого НСПКК, легированного Ge, от температуры процесса окисления при различном содержании германия в объеме пленки НСПКК. Для сравнения приведены данные и для нелегированных пленок НСПКК.

Очевидно, что при содержании Ge в объеме пленки поликристаллического кремния $5\cdot 10^{19}\text{ ат}\cdot\text{см}^{-3}$ при температуре окисления 1123 К объем (толщина) пленки не изменяется. ИК-спектры (рис. 2) свидетельствуют о том, что слой оксида представляет собой смесь $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2$, т.е. ГСС.

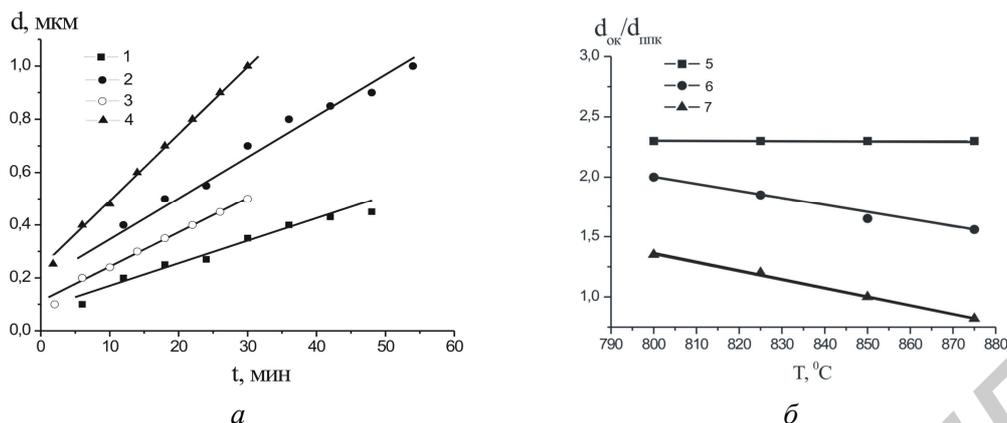


Рис. 1. Изменение толщины пленок со временем окисления нелегированных и легированных Ge до концентрации $5 \cdot 10^{19}$ ат·см $^{-3}$ пленок НСПКК в сухом (1, 2) и влажном (3, 4) кислороде при температуре 1073К (а) и изменение толщины оксида к толщине окисляемого слоя НСПКК от температуры окисления (б)

Изучение ИК-спектров пропускания показало изменения спектров с повышением температуры окисления от 1073 до 1173 К [14, 15] – это объясняется потерями Ge вследствие усиления его испарения (рис. 1,б).

Эксперимент с термообработкой в течение 1 ч при 1173 К в вакууме, в сухом и во влажном кислороде показал, что толщина выращенных при 1073 К пленок ГСС не уменьшается. При отжиге во влажном кислороде толщина пленок ГСС даже увеличивается. Это свидетельствует о том, что испарение Ge происходит только в процессе окисления.

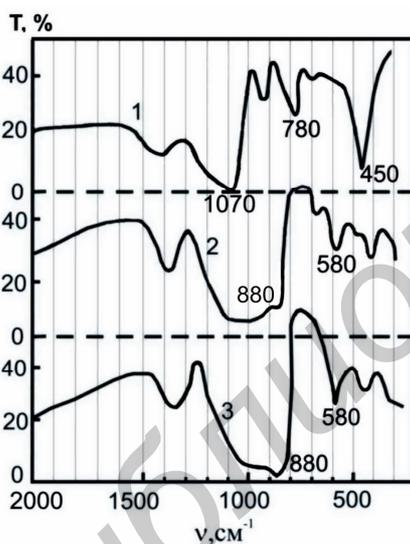


Рис. 2. ИК-спектры пропускания оксидов, сформированных в процессе окисления пленок НСПКК: нелегированного (1), легированного Ge до концентрации 10^{18} ат·см $^{-3}$ (2) и $5 \cdot 10^{19}$ ат·см $^{-3}$ (3), после окисления при температуре 1073К (4) и последующего отжига при температуре 1223К в течение 1 часа в сухом кислороде (5). Концентрация Ge в пленке НСПКК $5 \cdot 10^{19}$ ат·см $^{-3}$

На рис. 2 для сравнения приведены ИК-спектры термического SiO_2 (1) и пленок ГСС (2, 3). В ИК-спектрах колебания соответствующие связи Si-O лежат в области частот 1100–1070, 835–775, 450 cm^{-1} , связи Ge-O – 830 и 580 cm^{-1} . Сравнение ИК-спектров SiO_2 и пленок ГСС указывает на изменение формы и положения максимума пиков SiO при 1100 и 450 cm^{-1} . Во всех спектрах поглощения пленок ГСС наряду с полосами поглощения с максимумами на частотах 1070–1100 cm^{-1} , 820 cm^{-1} (валентные колебания) и 450 cm^{-1} (поперечные деформационные колебания связи Si-O) присутствуют полосы 880 и 580 cm^{-1} (валентные колебания связей Ge-O).

В результате исследований выяснено, что самое сильное поглощение колебания Si-O на длине волны 1100 cm^{-1} изменяет форму пика и положение максимума пика в зависимости от содержания германия. Даже пик при 450 cm^{-1} , соответствующий другому колебанию связи Si-O, расширяется с ростом содержания Ge. При увеличении концентрации Ge в составе пленок ГСС уменьшается интенсивность полосы поглощения связи Si-O как в области 450 cm^{-1} , так и в области 850 cm^{-1} (рис. 2). В целом интенсивность полос поглощения, обусловленных германием, пропорциональна концентрации этого элемента в составе пленок ГСС. Дополнительно состав пленок ГСС подтверждался методами Оже- и РФЭ-спектроскопии.

Основное отличие окисленной пленки, легированного германием поликристаллического кремния, заключается в увеличении общей концентрации дефектов, образование которых облегчается благодаря меньшей энергии связи атомов германия с кислородом (360 кДж/моль)

по сравнению со связью Si-O (432 кДж/моль). Это влияет и на термодинамическую нестабильность. Наличие оксида германия в объеме пленки смешанного оксида (ГСС) обеспечивает достаточно легкую фазовую трансформацию. Так по данным ДТА фазовые изменения при обработке в формирующем газе начинаются при температуре 997 К (см. рис. 3). Дополнительная термообработка таких пленок в среде кислорода приводит к повышенной плотности Ge-O и Ge=O связей по сравнению с термообработкой их в среде аргона или азота и снижению до минимума связей Si-Ge. Температура образования жидкой фазы (температура текучести) ГСС определяется содержанием германия в пленке НСПКК в процессе ее окисления и составом среды (рис. 3).

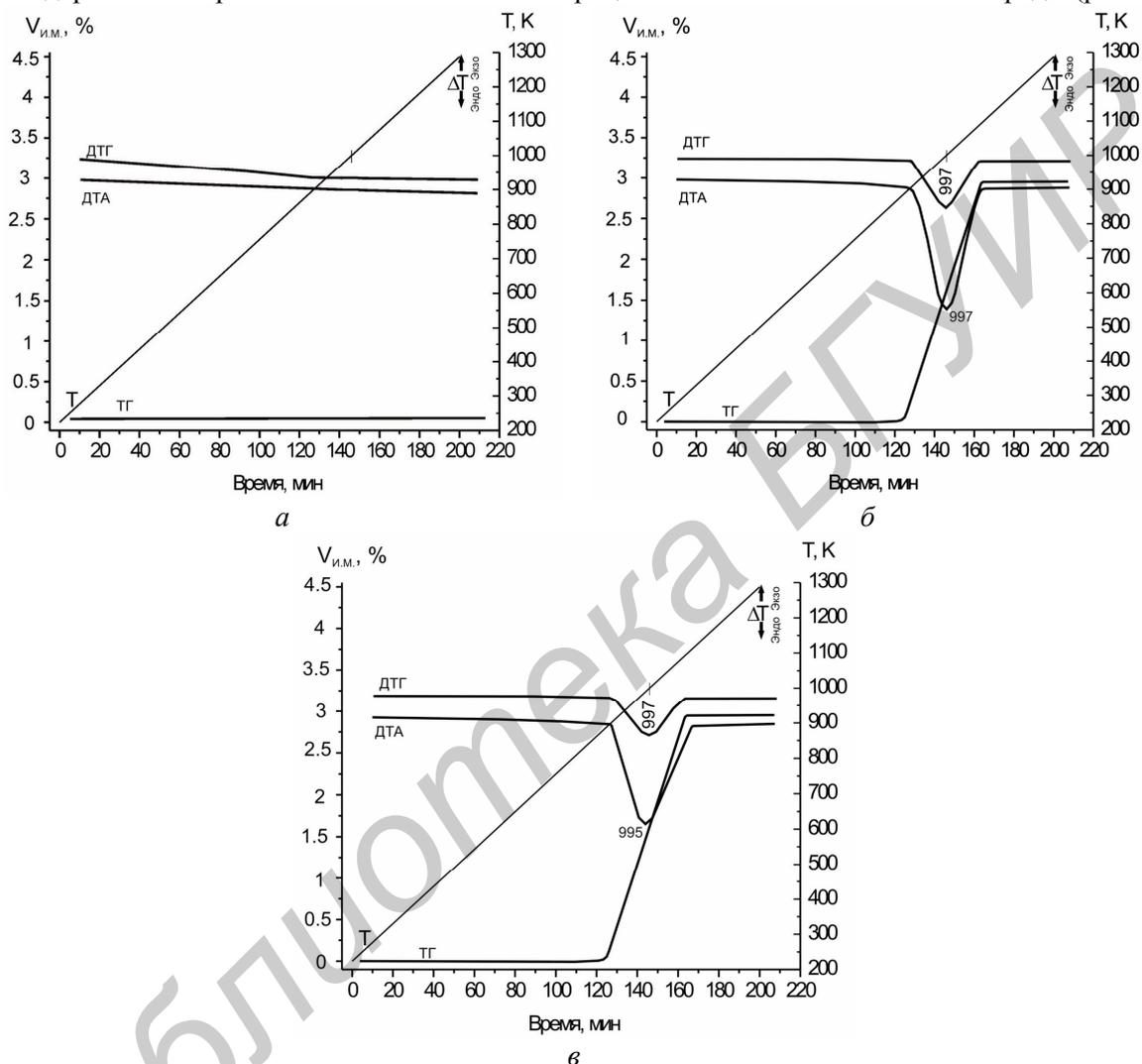


Рис. 3. ДТГ, ТГ и ДТА зависимости тепловых эффектов и изменения массы, при линейном нагреве измельченного ГСС. Скорость нагрева $10^\circ \text{ мин}^{-1}$. SiO_2 без Ge (1), SiO_2 с концентрацией Ge $2,5 \cdot 10^{18} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ (2) и $5 \cdot 10^{19} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ (3)

В процессе окисления пленок НСПКК, легированного германием, создается очень резкий переход между слоями поликристаллического кремния и ГСС, почти такой же, как между диоксидом кремния (SiO_2) и кремниевой подложкой (рис. 4). По крайней мере, до температуры 1223 К взаимодействия с другими диэлектрическими слоями, такими, например, как SiO_2 , Si_3N_4 , и диффузия Ge оказываются незначительными.

При температуре ниже 843 К при термообработке ГСС в среде влажного кислорода образуется аморфная пленка GeO_2 , при температуре выше 843 К в аморфную фазу уже дополнительно входит кристаллическая гексагональная фаза, а при температуре выше 1023 К кристаллическая гексагональная фаза становится основной. Окисление пленки НСПКК, легированного Ge, при 1073 К приводит к образованию аморфного по структуре ГСС. Если бы процесс окисления проходил избирательно, то фаза GeO_2 в смеси с SiO_2 - GeO_2 была бы кристаллической. Следовательно, GeO_2 SiO_2 смешиваются на микроскопическом уровне.

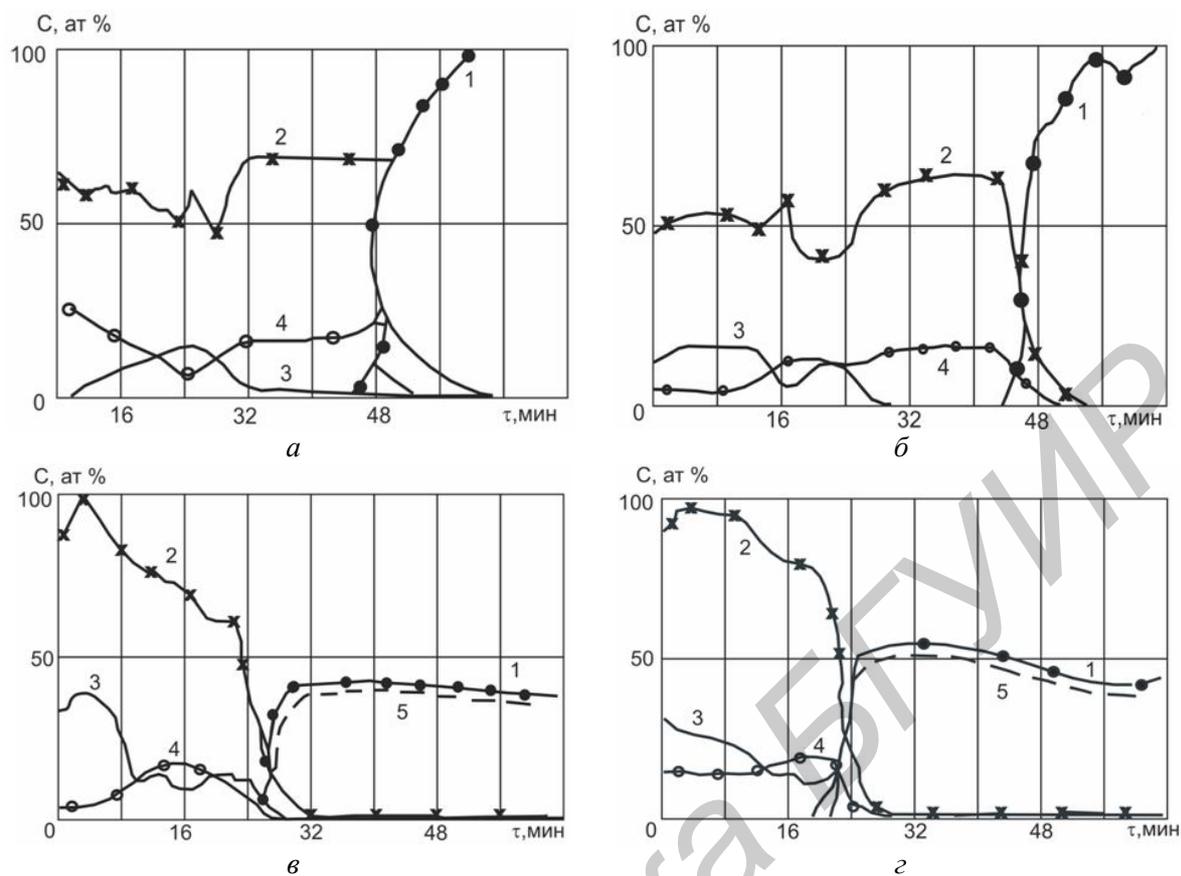


Рис. 4. Профили распределения элементов по толщине слоя (ГСС) после окисления при температуре 800°C пленки НСПКК, легированного германием до $5 \cdot 10^{19}$ ат·см⁻³ толщиной 50 нм, осажденной на диоксид кремния толщиной 4,2 нм (а, б) и на нитрид кремния толщиной 5,0 нм (в, г) и после его термообработки при температуре 950°C (б, г). 1-Si (подложка), 2-O, 3-Ge, 4-Si (оксид), 5-N

В объеме смешанного оксида различие содержания SiO₂ и GeO₂ значительно и представляется матрицей SiO₂, в которой рассредоточены включения GeO₂. Причем в поверхностном слое доля GeO₂ оказывается неожиданно большой, сравнительно с исходным соотношением атомов кремния и германия в исходной пленке НСПКК, легированного Ge. По-видимому, объемная часть слоя смешанного оксида прямо образуется как смесь SiO₂-GeO₂, скорость этого процесса определяется диффузией молекул окислителя, а образующаяся на границе раздела оксид – полупроводник закись GeO переносится к поверхности.

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что при окислении пленок НСПКК наличие в его составе германия способствует увеличению скорости окисления.

Во всех спектрах поглощения окисленных пленок НСПКК, легированных Ge, наряду с полосами поглощения с максимумами на частотах до 1070-1100 см⁻¹, 820 см⁻¹ (валентные колебания), 450 см⁻¹ (поперечные деформационные колебания связи Si-O) присутствуют полосы 880 и 580 см⁻¹ (валентные колебания связей Ge-O).

Испарение германия из пленок НСПКК происходит только в процессе окисления. Состав пленок ГСС и фазовые переходы в процессе термического воздействия определяются количественным содержанием германия в исходной пленке НСПКК.

REGULARITIES IN FORMATION OF GERMANOSILICATE GLASS DURING HEAT TREATMENT OF POLYCRYSTALLINE SILICON FILMS DOPED WITH GERMANIUM

A.S. STROGOVA, N.S. STROGOVA, A.A. KOVALEVSKII,
V.V. TSIBULSKY, L.A. VLASUKOVA, V.M. BORISERVICH

Abstract

The formation and properties of germanosilicate glass films in the oxidation of nanostructured films of polycrystalline silicon doped with germanium is investigated. The chemical composition of the germanosilicate glass films and its phase transformations due to thermal effects are presented.

Литература

1. Дианов Е.М., Соколов В.О., Сулимов В.Б. // Волоконно-оптические технологии, материалы и устройства. 1999. №2. С. 53–62.
2. Stone J. // J. Light Wave Tech. 1987. Vol. LT-5, №5. P. 712–732.
3. Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. Vol. 30, №4. P. 687–694.
4. Nogami Masaguri, Abe Yoshihiro. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997. Vol. 9. P. 139–143.
5. Andreas Othonos, Fiber Bragg gratings // Rev. Sci. Instrum. 1997. Vol. 65, №12. P. 4309–4341.
6. Duta A.K. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 8, №9. P. 1189–1191.
7. Samoylovich M.I. // Nanotechnology. 2002. Vol. 13. P. 763–764.
8. Ковалевский А.А., Борисевич В.М., Долбик А.В. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2007. Т. 12, №3. С. 65–72.
9. Ковалевский А.А., Долбик А.В. // Нано- и микросистемная техника. 2006. №4. С.29–33.
10. Ковалевский А.А. // Неорганические материалы. 1993. Т.29, №5. С. 692–696.
11. Davis L.E. et al. Handbook of Huger Electron Spectroscopy. Edina, 1976.
12. Нефедов В.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М., 1984.
13. Wagner C.D. et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 1979.
14. Ковалевский А.А., Долбик А.С., Строгова А.С. и др. // XII Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи». 25–27 сентября. Минск-Нарочь. 2007. С. 49.
15. Ковалевский А.А., Долбик А.В., Строгова А.С. и др. // XII Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи». 25–27 сентября. Минск-Нарочь. 2007. С. 49–50.