

# **Félvezető nanokristályok szigetelőkben memória célokra**

**Ph.D. téziszfüzet**

**BASA Péter**

**Témavezető: Dr. HORVÁTH Zsolt József**

Magyar Tudományos Akadémia  
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet, MTA MFA

**Egyetemi konzulens: Dr. KISS Gábor**

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,  
BME Atomfizika Tanszék

**MTA MFA – BME AFT**

**BUDAPEST**

**2008**



# A kutatások előzménye

A félvezető „nem felejtő” memóriák (melyeket pl. memóriakártyákban, illetve szilárdtest-alapú háttértárolókban alkalmaznak) mindennapi életünk nélkülözhetetlen részeivé váltak. Technológiai okokból fejlesztésük új szerkezeteket, új megoldásokat követel meg. Az egyik lehetséges megoldás a szigetelőrétegbe ágyazott félvezető (többnyire Si és Ge) nanokristályok töltéstároló közegként való alkalmazása, mely kis írófeszültségeket igénylő, megbízható eszközök tervezését teszi lehetővé. A közelmúltban elért, ígéretes eredmények ellenére sok a nyitott kérdés. Nem tisztázottak például a nanokristályok jelenlétében a töltéshordozók alagutazását és tárolását vezérlő fizikai folyamatok. A beágyazott nanokristályokat tartalmazó szigetelőréteg maga is a szerkezetvizsgálati módszerek új, érdekes témája, például új típusú spektroszkópiai ellipszometriai modellek alkotása szempontjából.

## Célkitűzések

Ph.D. munkám célja a Si, illetve Ge nanokristályokat tartalmazó fém–szigetelő–félvezető szerkezetek vizsgálatához történő hozzájárulás volt. Az MTA MFA-ban ilyen típusú szerkezetek alacsony nyomású kémiai gőzfázisú leválasztással, elektronsugaras párologtatással, illetve salétromsavas oxidálással készültek (ez utóbbi módszerrel elsőként oxidáltunk Si nanokristályokat). Célul tűztem ki a Si és Ge nanokristályok méretének, sűrűségének és rétegen belüli pozíciójának memóriatulajdonságokra (ezen belül a töltésinjekcióra, illetve a töltéstároló képességre) gyakorolt hatásának meghatározását. A nanokristályos szerkezetek méretfüggő szerkezeti tulajdonságait (elsősorban a nanokristályok méretét, sűrűségét, egymástól való távolságukat, illetve az őket körülvevő vékonyrétegek vastagságát és

összetételét) spektroszkópiai ellipszometriával, keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópiával (XTEM), atomerő-mikroszkópiával (AFM), pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM), röntgensugaras fotoelektron-spektroszkópiával (XPS), valamint négyzetes ellenállás mérések alapján határoztam meg.

Az utóbbi évek átfogó kutatásainak eredményeképpen a nanokristályos memóriaszerkezetek töltőfeszültségei a félvezetőipar által kívánt kis értékekre (10 V alá) csökkentek. Ugyanakkor az eszköz működésének számos fizikai aspektusa még mindig nem teljesen tisztázott: például az, hogy a töltéshordozók a nanokristályok által reprezentált potenciálgödör kvantumállapotaiban, vagy a nanokristály/szigetelő határfelület hibahelyeiben tárolódnak. Nincs teljesen leírva a nanokristályok jelenléte esetén a rétegen belüli töltéseloszlás sem. Munkámmal egyrészt az ilyen szerkezetek elektronikus memória tulajdonságai és szerkezeti tulajdonságai közötti kapcsolat megértéséhez járultam hozzá. Másrészt a nanokristályos szerkezetek anyagvizsgálatához, mely témakör önmagában is fontos kihívásokat hordoz. A nanokristályos referenciaanyagok (optikai modellezéshez szükséges) dielektromos függvényeinek dokumentálása például alapvető fontosságú lenne. E célból használtam a spektroszkópiai ellipszometriát a nanokristályos Si dielektromos függvényének parametrikus előállítására.

## **Kísérleti módszerek**

Az MTA MFA-ban Si hordozókon elhelyezkedő  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  és  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  vékonyrétegekbe ágyazott Si és Ge nanokristályos (2–20 nm, illetve 6–15 nm közötti nanokristálymérettel) szerkezetek készültek. A legtöbb anyagvizsgálati mérés (beleértve az XTEM, AFM, SEM, illetve spektroszkópiai ellipszometriai méréseket) szintén az MFA-ban történt. A memóriakarakterisztikák felvétele (ezen belül a memóriablak és a

retenció mérése) egy általam kifejlesztett módszer segítségével történt szobahőmérsékleten. A memóriamérések során  $\pm 2-20$  V amplitúdójú, illetve 1–1000 ms hosszúságú töltőimpulzusokat használtam.

## Új tudományos eredmények

1. A Si eloszlásnak a nagyhőmérsékletű hőkezelés idejétől való szisztematikus függését állapítottam meg spektroszkópai ellipszometriával, alacsony nyomású kémiai gőzfázisú leválasztással Si hordozón létrehozott  $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$  szerkezeteknél. A felső nitridréteg többlet Si tartalma csökkent, míg az alsó nitridréteg többlet Si tartalma nőtt a hőkezelés hatására [6,7]. Az alsó réteg Si tartalmának növekedését a röntgensugaras fotoelektron-spektroszkópai mérések megerősítették [10,11]. Az eredményeket a Si atomok diffúziójával magyaráztam a felső nitridrétegből, a középső nanokristályos réteg szemcsehatárain keresztül az alsó nitridrétegbe. A hőkezelés (és így a Si diffúzió) hatására a középső nanokristályos Si réteg kristályméretének növekedését tapasztaltam mind az ellipszometriás eredmények, mind pedig a keresztmetszeti elektronmikroszkópos felvételek alapján [6,7]. Hasonló, hőkezeléstől függő diffúziós jelenséget tapasztaltam más mintáknál, többlet Ge-t tartalmazó  $\text{SiO}_2$  rétegek esetén [4,5].
2. Si szubsztráton létrehozott  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{nc-Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$  szerkezeteket spektroszkópai ellipszometriával vizsgálva, az Adachi Modell Dielektromos Függvényében szereplő kiválasztott oszcillátorok egyes paraméterei (a 4.24 eV-nál lévő csillapított harmonikus oszcillátor erőssége és kiszélesedése, valamint a összes kiszélesedés a 3.31 eV-os kritikus pontnál) korreláltak a mintákban lévő nanokristályok jellemző méretével. A nanokristályos Si réteg dielektromos

függvénye hasonló jellegű változást mutatott a nanokristályméret csökkenésével, mint a kristályos, polikristályos és amorf referencia anyagokra számolt dielektromos függvény a kristályos fázistól az amorf fázis felé. [3]

3. Elektronsugaras párologtatással  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  hordozón létrehozott Ge nanokristályok esetén atomerő-mikroszkópos és pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján azonosítottam a Volmer-Wever növekedést, mint a nanokristályok növekedési mechanizmusát. Szisztematikus függést állapítottam meg a négyzetes ellenállás és a nanokristályméret között. [2]
4. Keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópos és energiaszűrt keresztmetszeti elektronmikroszkópos felvételek alapján megállapítottam, hogy a salétromsavas oxidáció [8] alkalmas módszer az alacsony nyomású kémiai gőzfázisú leválasztással  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{nc-Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  struktúrán létrehozott Si nanokristályok [1,3] laterális méretének befolyásolására. Megállapítottam, hogy az oxidáció szilícium-oxidot hoz létre a Si nanokristályok között, növelve a nanokristályok szeparációját. A  $\text{SiO}_x$  mind a nanokristályok között mind alattuk látható volt, de a nanokristályok felett nem volt detektálható oxigén atom. Ez a módszer lehetőséget biztosít a továbbiakban hasonló laterális, de különböző vertikális méretű nanokristályok létrehozására.
5. Új módszert fejlesztettem ki a flat-band feszültség meghatározásához [1,8,9,12] a memória ablak és a retenció mérések számára. Hasonló töltődési tulajdonságokat találtam olyan MNOS mintáknál, ahol a nanokristályok sűrűsége azonos volt, de a méretük változott. Ezen eredmény alapján jutottam arra a következtetésre,

hogy a nanokristályok sűrűsége ezeknél a mintáknál meghatározó a töltődés szempontjából.

A memória ablak nanokristálysűrűségtől való szisztematikus függését állapítottam meg mind az MNS, mind az MNOS szerkezetű [1,8] mintáknál, de ez a függés ellentétes volt. A jelenség magyarázata az, hogy a nanokristályok Si hordozótól való távolsága más a két szerkezetnél.

Definiáltam a relatív memóriaablakszélesség fogalmát, mint a nanokristályos minta ablakszélességének és a referencia minta ablakszélességének a hányadosát. A vizsgált minták többségénél a relatív memóriaablakszélesség növekedését tapasztaltam a töltőimpulzus szélességének csökkenésével. A relatív memóriaablakszélességnek a töltőimpulzus amplitúdójától való függését a rezonáns alagutazással magyaráztam.

## **Az eredmények hasznosítása**

A spektroszkópiai ellipszométeres mérések kiértékelése a dielektromos függvény méretfüggésének jobb megértéséhez járult hozzá. A kifejlesztett Si nanokristály oxidációs módszer a nanorészecskék méretmódosításának új lehetőségét tárta fel. A flat-band feszültség meghatározásához kifejlesztett módszer a fém–szigetelő–félvezető (MIS) szerkezetek memória ablak és retenciós méréseinél hasznosul. A javasolt relatív memóriaablak reprezentáció a kísérleti eredmények újfajta kiértékelését teszi lehetővé, például a rezonáns alagutazás jelenségének MIS szerkezeteken történő vizsgálatánál. A memóriatulajdonságok vizsgálata során elért eredmények a töltésinjekciós és töltéstárolási mechanizmusok alaposabb megértéséhez, valamint a lehetséges új fejlesztési irányok felismeréséhez vittek közelebb.

Publikációimra mostanáig két független hivatkozás érkezett.

# Publikációk

## *A doktori értekezés tézispontjaihoz kapcsolódó publikációk:*

- [1] P. Basa, Zs. J. Horváth, T. Jászi, A. E. Pap, L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, and P. Szöllősi, *Electrical and memory properties of silicon nitride structures with embedded Si nanocrystals*, Physica E **38**, 71–75 (2007) (Impakt faktor 2006-ban: 1,084)
  
- [2] P. Basa, G. Molnár, L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, A. L. Tóth, A. A. Koós, L. Dózsa, Á. Nemcsics, and Zs. J. Horváth, *Formation of Ge nanocrystals in SiO<sub>2</sub> by electron beam evaporation*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **8**, 818–822 (2008) (Impakt faktor 2006-ban: 2,194)
  
- [3] P. Basa, P. Petrik, M. Fried, L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, *Si nanocrystals in silicon nitride: an ellipsometric study using parametric semiconductor models*, Physica E **38**, 76–79 (2007) (Impakt faktor 2006-ban: 1,084)
  
- [4] P. Basa, A. S. Alagoz, T. Lohner, M. Kulakci, R. Turan, K. Nagy, Zs.J. Horváth, *Electrical and ellipsometry study of sputtered SiO<sub>2</sub> structures with embedded Ge nanocrystals*, Applied Surface Science **254**, 3626–3629 (2008) (Impakt faktor 2006-ban: 1,436)
  
- [5] P. Basa, P. Petrik, M. Fried, A. Dâna, A. Aydinli, S. Foss, T. G. Finstad, *Spectroscopic ellipsometric study of Ge nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> using parametric models*, Physica Status Solidi C **5**, 1332–1336 (2008)

- [6] P. Basa and P. Petrik, *SiN<sub>x</sub>/nc-Si/SiN<sub>x</sub> multilayers: a spectroscopic ellipsometric study*, Romanian Journal of Information Science and Technology **8**, 235–240 (2005)
- [7] Zs. J. Horváth, P. Basa, P. Petrik, Cs. Dücsó, T. Jászi, L. Dobos, L. Tóth, T. Lohner, B. Pécz, and M. Fried, *Si nanocrystals in sandwiched SiN<sub>x</sub> structures*, Proceedings of the First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO2005, Volume 2, 417–420 (2005)
- [8] Zs. J. Horváth, P. Basa, T. Jászi, A. E. Pap, L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, P. Szöllósi, and K. Nagy, *Electrical and memory properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> MIS structures with embedded Si nanocrystals*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **8**, 812–817 (2008)  
(Impakt faktor 2006-ban: 2,194)
- [9] P. Szöllósi, P. Basa, Cs. Dücsó, B. Máté, M. Ádám, T. Lohner, P. Petrik, B. Pécz, L. Tóth, L. Dobos, L. Dózsa, and Zs. J. Horváth, *Electrical and optical properties of Si-rich SiN<sub>x</sub> layers: Effect of annealing*, Current Applied Physics **6**, 179–181 (2006) (Impakt faktor 2006-ban: 1,184)
- [10] D. L. Wainstein, A. I. Kovalev, Cs. Dücsó, T. Jászi, P. Basa, Zs. J. Horváth, T. Lohner and P. Petrik, *X-ray photoelectron spectroscopy investigations of Si in non-stoichiometric SiN<sub>x</sub> LPCVD multilayered coatings*, Physica E **38**, 156–159 (2007)  
(Impakt faktor 2006-ban: 1,084)

- [11] A. I. Kovalev, D. L. Wainstein, D. I. Tetelbaum, A. N. Mikhailov, Y. Golan, Y. Lifshitz, A. Berman, P. Basa, Zs. J. Horvath, *Electron spectroscopy investigations of semiconductor nanocrystals formed by various technologies*, International Journal of Nanoparticles **1**, 14–31 (2008)
- [12] Basa P., Horváth Zs. J., Jászi T., Molnár G., Pap A. E., Dobos L., Tóth L., Pécz B.: *Nem-illékony nanokristályos félvezető memóriák*, Híradástechnika **62**, 43–46 (2007)

***Egyéb publikációk:***

- [13] P. Petrik, M. Fried, T. Lohner, N. Q. Khánh, P. Basa, O. Polgár, C. Major, J. Gyulai, F. Cayrel and D. Alquier, *Dielectric function of disorder in high-fluence helium-implanted silicon*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **253**, 192–195 (2006) (Impakt faktor 2005-ben: 1,181)
- [14] P. Petrik, M. Fried, É. Vázsonyi, T. Lohner, E. Horváth, O. Polgár, P. Basa, I. Bársony and J. Gyulai, *Ellipsometric characterization of nanocrystals in porous silicon*, Applied Surface Science **253**, 200–203 (2006) (Impakt faktor 2005-ben: 1,263)



