

Влияние монооксида кремния на процесс формирования кремниевых нанокластеров (моделирование методом Монте-Карло)

© Е.А. Михантьев, И.Г. Неизвестный, С.В. Усенков[†], Н.Л. Шварц

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 5 ноября 2013 г. Принята к печати 11 ноября 2013 г.)

Исследовалось формирование нанокластеров кремния (Si-НК) в процессе отжига слоев состава SiO_x ($1 \leq x < 2$) с использованием решеточной модели Монте-Карло. Моделирование проводилось с учетом дополнительного механизма переноса кремния за счет диффузии частиц монооксида кремния (SiO). Показано, что наличие SiO в системе приводит к увеличению размера критического зародыша Si-НК и может приводить к увеличению скорости роста нанокластеров. Формирование Si-НК при отжиге слоев SiO_x происходило только для состава с $x < 1.8$. При отжиге слоев SiO_x на кремниевой подложке наблюдалось появление области обеднения нанокластерами прилегающего к подложке слоя. Это дает возможность получения в матрице SiO_2 Si-НК, отстоящих на определенном расстоянии от границы раздела Si/SiO₂.

1. Введение

В кремниевых нанокластерах (Si-НК), встроенных в матрицу SiO_2 , наблюдается люминесценция в видимой и инфракрасной областях спектра, что делает эту систему перспективной для разработки оптоэлектронных устройств на базе кремния [1–3]. Было показано, что на основе таких структур могут быть созданы светоизлучающие приборы для кремниевой фотоники [4], а Si-НК, внедренные в SiO_2 , могут быть использованы для замены монокристаллических плавающих затворов во флэш-памяти [5]. Обсуждалась потенциальная возможность создания одноэлектронных и спинтронных приборов на основе кремниевых нанокластеров [6].

Практически во всех экспериментальных методах получения Si-НК (ионная имплантация кремния в слой диоксида кремния [7,8], лазерное распыление кремниевой мишени [9], молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), плазмохимическое осаждение из газовой фазы [10], совместное распыление кремния и диоксида кремния из разных источников [11]) присутствует этап высокотемпературного отжига. Во время отжига происходит разделение фаз в смеси SiO_x , в результате чего образуются Si-НК, встроенные в матрицу SiO_2 . Кроме того при отжиге устраняются структурные дефекты, являющиеся центрами безызлучательной рекомбинации. Отжиг слоев SiO_x считается наиболее эффективным способом формирования Si-НК. Структура кластеров и их размер зависят от температуры отжига. В [12] было показано, что в случае отжига пленки SiO при температурах $< 800^\circ\text{C}$ образующиеся нанокластеры имели аморфную структуру и размер ~ 2 нм, при этом образование нанокластеров наблюдалось уже при температуре 300°C . В диапазоне температур от 800 до 900°C происходила кристаллизация нанокластеров. В работе [13] с использованием метода рентгеновской дифракции исследовались нанокластеры кремния, образующиеся при отжиге слоев SiO_x толщиной 1 мкм, полученных путем низкотемпера-

турного плазмохимического осаждения ($x = 1.5–1.22$). Температура отжига лежала в диапазоне от 900 до 1100°C . После отжига и диоксид кремния, и кремний находились в кристаллической фазе, структура SiO_2 соответствовала β -кварцу. На границе раздела нанокластеров было зафиксировано наличие механических напряжений растяжения. В [14] представлены детальные исследования структурных и оптических свойств кремниевых нанокластеров, возникающих при высокотемпературном отжиге (при температурах $T = 1000–1300^\circ\text{C}$) тонких пленок оксида кремния нестехиометрического состава. В [14] было показано, что между распределением нанокристаллов по размерам и положением максимума пика фотолюминесценции, а также его интенсивностью существует надежная связь. Было установлено, что кластеры равномерно распределены по объему слоя SiO_x (за исключением полностью окисленной приповерхностной области толщиной < 20 нм). При этом распределение нанокристаллов по размерам имело форму, близкую к гауссовому. С увеличением доли кремния и температуры отжига одновременно с ростом среднего размера нанокристаллов наблюдалось увеличение ширины распределения. Для описания процесса образования нанокристаллов в работе [14] была использована модель, согласно которой скорость роста кремниевых кристаллов определялась диффузионным переносом только кремния [15]. Однако диффузионный коэффициент, определенный из сопоставления этой упрощенной модели с результатами эксперимента, получился равным $D \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ (для $T = 1250^\circ\text{C}$), что значительно больше, чем в [14]. Это может свидетельствовать о существовании дополнительных механизмов переноса кремния в рассматриваемой системе.

В работах [16–18], где исследовался механизм переноса кремния в системе SiO_x с небольшим избытком кремния, было высказано предположение, что важную роль при переносе кремния в кристаллическом SiO_2 играет монооксид кремния, образующийся при высоких температурах. В работе [19] предполагалось, что за счет

[†] E-mail: simsonic@isp.nsc.ru

диффузии SiO при отжиге слоев SiO_x идет собирание кремния в преципитаты. При высокотемпературном отжиге SiO_x наряду с процессом диффузии атомов кислорода и кремния происходит образование монооксида кремния (SiO). В пользу этого свидетельствует работа, показывающая, что при отжиге пленок SiO_2 , содержащих ионно-имплантированные слои с избыточным содержанием кремния, при превышении определенного температурного порога на месте слоя нестехиометрического состава вместо нанокластеров происходит образование полостей [7]. Этот эффект можно объяснить образованием и десорбцией SiO, а так как концентрация монооксида экспоненциально зависит от температуры отжига, то заметную роль в происходящих процессах он будет играть только начиная с определенного значения температуры.

Наряду с большим числом работ, посвященных экспериментальным исследованиям процессов формирования кремниевых нанокластеров, существует много теоретических и расчетных работ. Моделирование из первых принципов позволяет детально разобраться в процессах, приводящих к возникновению нанокластеров. Большинство работ, основанных на расчетах *ab initio* и методе молекулярной динамики, посвящены изучению структуры границы Si/SiO₂ [20–22] и диффузии избыточного кремния или кислорода сквозь матрицу диоксида кремния при окислении кремния кислородом [23]. Эти расчеты показали, что на границе раздела возникают механические напряжения, происходит образование дефектов и возникает переходная область нестехиометрического состава. В работе [24] с использованием метода функционала плотности анализировались энергетически выгодные конфигурации кластеров монооксида кремния (SiO)_n различных размеров. Было показано, что в кластере (SiO)₅ 1 атом кремния оказывается 4-координированным, а для кластеров больших размеров связи Si–Si образуются не на поверхности, а в центре кластера. Для $n \geq 18$ все атомы кремния в ядре становятся 4-координированными, что указывает на возникновение для атомов ядра sp^3 -гибридизации, которая является типичной для кремниевых кристаллов. Авторы [24] показали, что конфигурации с атомом кислорода внутри кремниевого ядра менее выгодны в сравнении со случаем, когда атомы кислорода находятся на границах кластеров. Атом кислорода может мигрировать из центра кластера монооксида кремния к поверхности за счет перезамыкания связей. Вокруг кремниевого ядра в кластерах (SiO)_n образуется окисная оболочка. Предполагается, что сильные напряжения, возникающие в кластере SiO, когда O находится не на границе кластера, могут вызывать миграцию атомов кислорода к поверхности. В работах, посвященных изучению границы раздела Si/SiO₂, возникающей при окислении кремния кислородом, показано, что напряжения уменьшаются благодаря эмиссии избыточных атомов кремния [20].

Однако методы *ab initio* непригодны при изучении реальных технологических процессов, так как они рас-

считывают относительно небольшое число частиц на коротких временах. Реальные нанокластеры могут иметь размеры в тысячи атомов, а продолжительность процесса разделения фаз при отжиге может измеряться часами. В отличие от расчетов *ab initio*, имитационное моделирование позволяет рассматривать размеры моделируемых объектов и времена процессов, сопоставимые с экспериментальными. Большим преимуществом обладают решеточные модели Монте-Карло (МК), обладающие высоким быстродействием. Моделирование методом Монте-Карло может оказать помощь в понимании атомарных процессов, приводящих к формированию нанокластеров, а также в выборе параметров технологических процессов, необходимых для получения кластеров заданных размеров.

К настоящему времени появилось несколько работ по МК-моделированию Si-НК в слоях SiO_x [25–27]. В этих работах показана возможность достичь разделения фаз при отжиге слоев SiO_x на Si и SiO_2 только за счет случайных блужданий атомов Si и O. В работе [25] исследовано формирование нанокластеров при отжиге пленок SiO_2 , имплантированных кремнием. В основе этой решеточной МК-модели (с ГЦК решеткой) лежал алгоритм Метрополиса (Metropolis). В зависимости от содержания избыточного кремния в моделируемой системе реализовывались различные режимы разделения фаз: классическая нуклеация с последующим ростом за счет коалесценции и остальдовского созревания и рост кластеров Si по механизму спинодального распада, при этом исчезал барьер относительно нуклеации, а кластеры принимали вытянутую форму. При дозах, превышающих перколяционный порог, отдельные нанокластеры не наблюдались, вместо этого почти сразу образовывались структуры с размерами в десятки нанометров. В работе [26] аморфная структура SiO_x упрощалась до алмазоподобной решетки, в узлах которой располагались атомы кремния, а атомы кислорода могли находиться по центру связи Si–Si. Атомы кислорода имели возможность диффундировать по свободным кислородным местам. Барьер для диффузии определялся степенями окисления соседних с ними атомов кремния. В дополнение существовала добавочная энергия, на 0.5 эВ увеличивающая барьер для диффузии кислорода внутрь области кремния с кристаллической структурой. При этом считалось, что нанокластеры переходят в кристаллическую фазу начиная с диаметра 2 нм. К преимуществам этой работы можно отнести то, что энергетические параметры кинетической МК-модели определялись на основании расчетов из первых принципов. Важным достоинством предложенной в [26] МК-модели являлась возможность анализа кинетики процесса. Однако в целом МК-модель являлась сильно упрощенной. В частности, рассматривались только процессы диффузии кислорода, атомы кремния в проведенных вычислительных экспериментах оставались неподвижными. Учитывая, что основной элемент любой формы диоксида кремния — тетраэдр SiO_4 — вписывается в алмазоподобную решетку, в [27]

было предложено использовать модель Монте-Карло на базе алмазоподобной решетки для изучения отжига тонких слоев диоксида кремния. В [27] формирование нанокластеров кремния при отжиге слоев SiO_x происходило только за счет диффузионного перемещения атомов кремния и кислорода. При этом не удалось получить компактные Si-кластеры, имеющие сплошную границу с матрицей SiO_2 . Все описанные выше модели не могли описать появление полостей после отжига в пленках диоксида кремния, имплантированных кремнием [7]. Недавно была предложена решеточная МК-модель для системы Si– SiO_2 , учитывающая возможность образования и распада SiO при высокотемпературных отжигах [28]. В этой работе было показано, что распад монооксида кремния около Si-НК способствует созданию окисной оболочки вокруг кластера. Было также показано, что при определенных условиях в результате отжига в слоях SiO_x могут возникать полости.

Настоящая работа посвящена исследованию методом Монте-Карло влияния монооксида кремния, существующего в слоях нестехиометрического состава при высоких температурах, на процесс формирования нанокластеров кремния.

2. Моделирование методом Монте-Карло

Моделирование осуществлялось с помощью вычислительного комплекса SilSim3D [29]. Использование частично заполненной алмазоподобной сетки для моделирования аморфного слоя SiO_2 позволило организовать правильный ближний порядок, соответствующий матрице SiO_2 [27]. В диоксиде кремния каждый атом кремния находится в центре тетраэдра SiO_4 , т.е. соседствует с 4 атомами кислорода. Соседние тетраэдры имеют общий угловой атом кислорода, ближайшими соседями которого являются два атома кремния, т.е. кремний является четырехвалентным, а кислород двухвалентным. Подобно [28] в модели введены реакция образования, $\text{Si} + \text{O} \rightarrow \text{SiO} + \text{vac}$, и реакция распада монооксида кремния, $\text{SiO} + \text{vac} \rightarrow \text{Si} + \text{O}$, где vac — пустое соседнее решеточное место (вакансия). При моделировании отжига слоев SiO_x рассматривалась трехкомпонентная система: Si, O, SiO.

С частицами модельной системы могли происходить следующие элементарные события: диффузионный скачок, десорбция и химические превращения. Вероятность любого элементарного события экспоненциально зависит от его энергии активации: $p_i = k \exp(-E_i/k_B T)$, где k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, E_i — энергия активации процесса, k — численный коэффициент (для диффузии брался равным частоте Дебая). Были заданы энергии связи между различными атомами, E_{ij} , энергии сублимации для каждого материала, $E_{\text{sub},i}$, и энергии активации химических реакций, $E_{r,i}$.

Энергетические параметры определяют физико-химическую природу моделируемой системы. В модельной системе, в соответствии с литературными данными [30,31], в ряду Si–O, Si–Si и O–O происходило убывание энергии связи E_{ij} . Были выбраны следующие значения энергии одиночных связей: $E_{\text{Si-O}} = 2.5$ эВ, $E_{\text{Si-Si}} = 1.1$ эВ, $E_{\text{O-O}} = 0.6$ эВ. Энергия связи SiO составляла 1.4 эВ при любом числе соседей, предполагалось, что частицы SiO не взаимодействуют друг с другом. Летучей частицей в системе была только молекула SiO с энергией десорбции 1.6 эВ. Для обеспечения формирования компактных кремниевых кластеров были введены энергетические добавки, увеличивающие энергетический барьер на диффузионный скачок атомов кремния, находящихся в нанокластерах и на их границе. Эти добавки имитируют повышение потенциального барьера на диффузию атомов кремния около нанокластера за счет возникновения механических напряжений на границе раздела Si/SiO₂. Минимальное значение добавки, при котором наблюдалось образование компактных кластеров, составило –0.4 эВ. Знак минус означает, что кремний дополнительно притягивается к Si-НК. При меньших абсолютных значениях добавки кремний и кислород формировали цепочки. Представленные в данной работе результаты моделирования соответствовали значениям энергий активации химических реакций: $E_{r,f} = 3.7$ –8.8 эВ (реакция образования SiO) и $E_{r,d} = 2.0$ –3.2 эВ (реакция распада SiO) в зависимости от окружения атомов, вступающих в реакцию. Более подробное описание энергетических параметров модели можно найти в [28].

С помощью данной модели проведены исследование процесса отжига слоев SiO_x в температурном диапазоне от 1173 до 1573 К для $1 \leq x < 2$, и анализ влияния монооксида кремния на процесс собирания кремниевых кластеров.

3. Результаты моделирования

Моделируемая система представляла собой смесь атомов кремния и кислорода в соотношении 1 : x ($1 \leq x < 2$), случайным образом расположенных в узлах алмазоподобной кристаллической решетки, при этом 40% атомных мест оставались свободными. В латеральных направлениях ставились циклические граничные условия, что делало систему бесконечной в горизонтальных направлениях. Анализировались два варианта отжига: отжиг в открытой и закрытой системах. В закрытой системе диффузионные перемещения атомов кремния, кислорода и молекул SiO были ограничены в вертикальном направлении отражающими стенками. Таким образом, молекулы монооксида кремния не могли удаляться из системы за счет десорбции. В открытой системе верхняя отражающая стенка отсутствовала и летучие частицы SiO имели возможность испариться с поверхности.

В смеси состава SiO_x при высокой температуре могут происходить обратимые химические реакции образования монооксида кремния SiO . Скорости прямой ($\text{Si} + \text{O} \rightarrow \text{SiO}$) и обратной ($\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{O}$) реакций можно записать следующим образом:

$$v_f = N_{\text{Si}}k_{r,f}e^{-E_{r,f}/k_B T}, \quad v_d = N_{\text{SiO}}k_{r,d}e^{-E_{r,d}/k_B T},$$

где $k_{r,f}$ и $k_{r,d}$ — константы скорости для прямой и обратной реакций, N_{Si} и N_{SiO} — концентрации атомов Si и молекул SiO . Отметим, что они могут на несколько порядков отличаться друг от друга. В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны. Отсюда следует, что при заданной температуре относительная концентрация SiO определяется только разницей между энергиями активации реакций и отношением предэкспоненциальных множителей для прямой и обратной реакций. Нами была рассчитана температурная зависимость равновесного давления SiO (P_{SiO}) при отжиге смеси SiO_x ($x = 1$). Число соударений молекул SiO с отражающей стенкой при заданной температуре определяло значение $P_{\text{SiO}}(T)$. Зависимость давления от температуры в аррениусовских координатах $\ln P_{\text{SiO}} = f(1/T)$ представляла собой прямую, наклон которой соответствует некоторой энергии активации E_{act} . Энергия активации определяется не только разностью энергий активации образования и распада SiO , а также энергией десорбции SiO , так как вклад в давление вносят только те частицы SiO , которые, преодолев барьер на десорбцию, смогли перейти из слоя SiO_x в газообразное состояние и достичь отражающих стенок. Таким образом,

$$E_{\text{act}} = E_{r,f}(\text{SiO}) - E_{r,d}(\text{SiO}) + E_{\text{des}}(\text{SiO}),$$

$$E_{\text{des}}(\text{SiO}) = E_{\text{diff}}(\text{SiO}) + E_{\text{sub}}(\text{SiO}),$$

где $E_{\text{des}}(\text{SiO})$ — барьер на десорбцию молекулы SiO , $E_{\text{diff}}(\text{SiO})$ — барьер на диффузию молекулы SiO , $E_{\text{sub}}(\text{SiO})$ — дополнительный барьер на отрыв SiO от поверхности. Наклон линейного участка зависимости $\ln P_{\text{SiO}}(1/T)$ при отжиге смеси состава SiO , определяющий энергию активации процесса, в модельном эксперименте оказался больше, чем значение, полученное при термодинамических расчетах (3.53 эВ [32]) и определенное в экспериментах по переходу твердой фазы SiO в газообразную (3.56 эВ [33]). Энергия активации, определенная в наших расчетах, оказалась равной 4.7 эВ. Полученное расхождение можно объяснить тем, что к моменту, когда устанавливается равновесное давление в модельной системе, происходит разделение фаз и слой состава SiO представляет собой не случайную смесь частиц SiO_2 и Si , а отдельные кластеры кремния в матрице SiO_2 . В этом случае наклон зависимости $\ln P_{\text{SiO}} = f(1/T)$ должен находиться между значениями наклона для отжига смеси составов SiO (3.53 эВ) и SiO_2 (5.93 эВ) [32].

Далее приведены результаты моделирования формирования нанокластеров при отжиге смеси SiO_x в закрытой системе. Проанализирована зависимость скорости

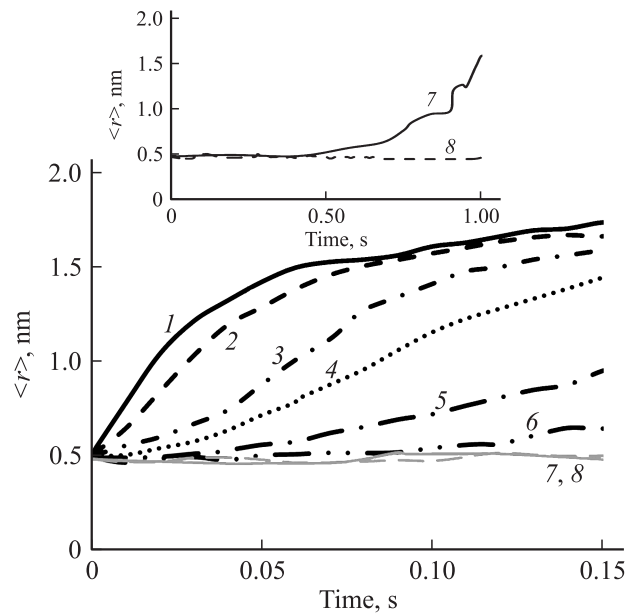


Рис. 1. Зависимости среднего размера нанокластеров $\langle r \rangle$ от времени отжига смеси SiO_x при $T = 1373 \text{ K}$. $x = 1.1$ (1), 1.2 (2), 1.3 (3), 1.4 (4), 1.5 (5), 1.6 (6), 1.7 (7), 1.8 (8). Учитывались только Si-НК с размером более 20 атомов. На вставке — кривые 7, 8 в другом временном масштабе.

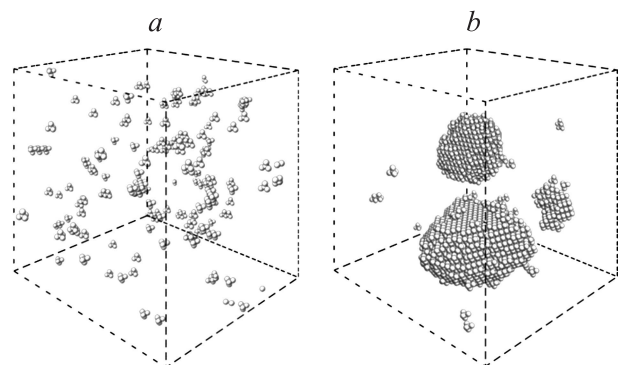


Рис. 2. Трехмерное изображение нанокластеров, возникающих в результате отжига смеси SiO_x при $T = 1373 \text{ K}$ в течение 1 с: $x = 1.7$ (a), 1.5 (b). Показаны только атомы кремния, находящиеся в нанокластерах.

роста нанокластеров от состава изначальной смеси. Из рис. 1 видно, что с увеличением доли кремния в смеси SiO_x (с уменьшением x) размер и скорость роста кластеров увеличиваются. Разница между размерами кластеров при отжиге смесей различных составов видна из рис. 2, содержащего изображение нанокластеров в системе после отжига при $T = 1373 \text{ K}$ в течение одного времени. Моделирование показало, что формирование Si-НК происходит только для смеси с $x < 1.8$.

Были получены зависимости максимального размера кластера, количества атомов кремния, находящихся в кластерах, и числа кластеров от времени отжига t . На за-

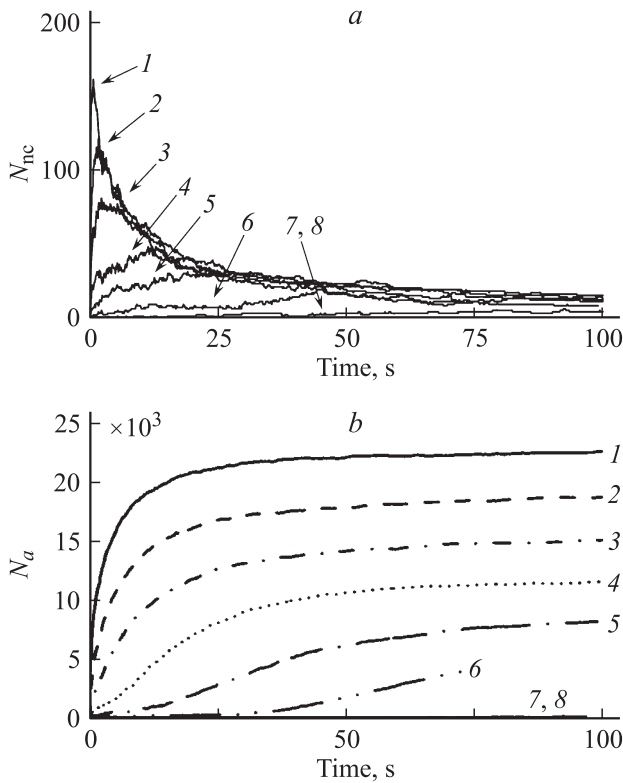


Рис. 3. Количество нанокластеров N_{nc} (a) и количество атомов Si, находящихся в нанокластерах, N_a (b) от времени отжига смеси SiO_x при $T = 1173$ К. $x = 1.1$ (1), 1.2 (2), 1.3 (3), 1.4 (4), 1.5 (5), 1.6 (6), 1.7 (7), 1.8 (8). Учитывались только нанокластеры с размером более 20 атомов.

висимостях количества нанокластеров (N_{nc}) от времени (рис. 3, a) для различных составов SiO_x наблюдается максимум, причем его положение (t_m) для разных x различно. Как видно, с уменьшением доли кремния в смеси (с увеличением x) t_m увеличивается. Интервал времени от начала отжига до t_m соответствует стадии зарождения кластеров. При временах, больших t_m , определяющую роль начинает играть процесс коалесценции рядом стоящих кластеров и далее медленное укрупнение кластеров. На рис. 3, b показано изменение со временем количества атомов кремния, находящихся в нанокластерах (N_a). Положение максимума на рис. 3, a соответствует смене знака второй производной кривых на рис. 3, b.

Следует отметить, что степень нестехиометричности слоев диоксида кремния и температуры отжигов во всех вычислительных экспериментах выбирались на основании существующих экспериментальных работ по отжигу слоев SiO_x , но модельные времена отжигов на несколько порядков меньше реальных. Такое масштабирование времени обусловлено тем, что для достижения равновесного состояния системы требуется очень длительное время вычислений. Для того чтобы за приемлемое время расчета достичь размеров кластеров, наблюдаемых в эксперименте, процесс разделения фаз был искусственно ускорен.

При высокотемпературном отжиге на границе нанокластеров и SiO_2 происходит образование монооксида кремния SiO , который может выступать в роли дополнительного переносчика кремния между кластерами. Влияние SiO на процесс собирания кластеров различно на разных стадиях их формирования. На начальных этапах отжига концентрация SiO значительно превышает равновесную, и соответственно вклад, вносимый SiO , больше. Само по себе введение SiO не влияет на скорость формирования кластеров, так как образующиеся на границе раздела кластеров частицы монооксида кремния диффундируют и распадаются в произвольных местах. Однако при увеличении диффузионного барьера для SiO вблизи кластеров вероятность того, что распад SiO произойдет около кластера, повышается, поскольку молекулы SiO будут проводить около кластеров большее время. Если предположить, что для молекулы SiO так же как и для атомов кремния, возникает повышение потенциального барьера для диффузии за счет возникновения механических напряжений на границе НК– SiO_2 , то присутствие подвижных частиц монооксида кремния может существенно ускорить процесс формирования кластеров. Изменение потенциальных барьеров в модели осуществляется введением добавок $\Delta E_{cov, SiO}$ для SiO и $\Delta E_{cov, Si}$ для Si. Было проанализировано, как влияет изменение величины этого барьера на кинетику формирования нанокластеров. На рис. 4 показаны зависимости среднего размера кластера от времени отжига для различных наборов энергетических добавок. Кривая 2 соответствует $\Delta E_{cov, Si} = \Delta E_{cov, SiO} = -0.2$ эВ. Добавка с отрицательным знаком приводит к увеличению барьера для диффузии, т.е. такие добавки увеличивают барьер для диффузии атомов кремния и молекул SiO , находящихся на границе кластера. При увеличении абсолютной величины добавки $\Delta E_{cov, Si}$ до 0.4 эВ (кривая 3) происходит уменьшение среднего размера нанокластеров. Это связано с тем, что

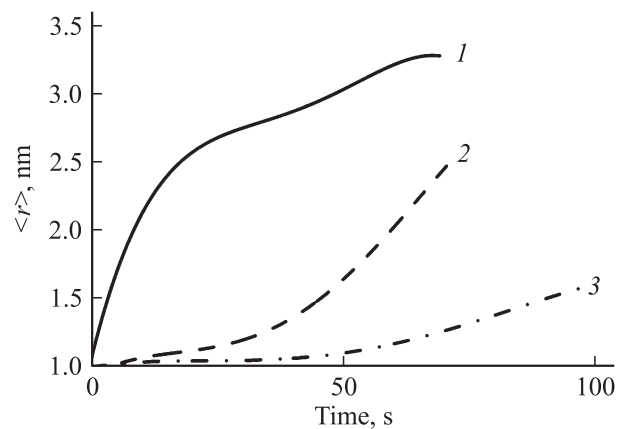


Рис. 4. Изменение среднего размера нанокластеров $\langle r \rangle$ со временем при отжиге слоев SiO_x ($x = 1.6$) при $T = 1373$ К в зависимости от величины энергетических добавок: 1 — $\Delta E_{cov, Si} = -0.2$ эВ, $\Delta E_{cov, SiO} = -0.4$ эВ; 2 — $\Delta E_{cov, Si} = -0.2$ эВ, $\Delta E_{cov, SiO} = -0.2$ эВ; 3 — $\Delta E_{cov, Si} = -0.4$ эВ, $\Delta E_{cov, SiO} = -0.2$ эВ.

увеличение энергии связи кремния в кластерах приводит к стабилизации мелких нанокластеров и, следовательно, замедляет их укрупнение. Образование SiO на границе кластеров, напротив, приводит к растворению мелких кластеров. Увеличение абсолютного значения добавки $\Delta E_{\text{cov, SiO}}$ (кривая 1) приводит к увеличению критического размера кластера и, как следствие, к уменьшению доли мелких кластеров, ускорению возникновения крупных кластеров и увеличению среднего размера кластера. Это показано на гистограммах распределения нанокластеров по размерам, приведенных на рис. 5. Видно, что в сравнении со случаем, когда учитывались только диффузионные перемещения атомов Si и O, в присутствии SiO мелких кластеров меньше, а максимальный размер кластера больше.

Монооксид кремния SiO играет роль не только на начальных этапах отжига, но и в дальнейшем, когда идет процесс медленного укрупнения Si-НК, в котором SiO, имеющий относительно небольшую энергию активации диффузии, выступает в роли дополнительного переносчика кремния между кластерами. На рис. 6 показано изменение со временем количества атомов кремния, находящихся в нанокластерах с размерами < 4 нм и > 4 нм. Видно, что процесс роста крупных кластеров происходит за счет поглощения мелких.

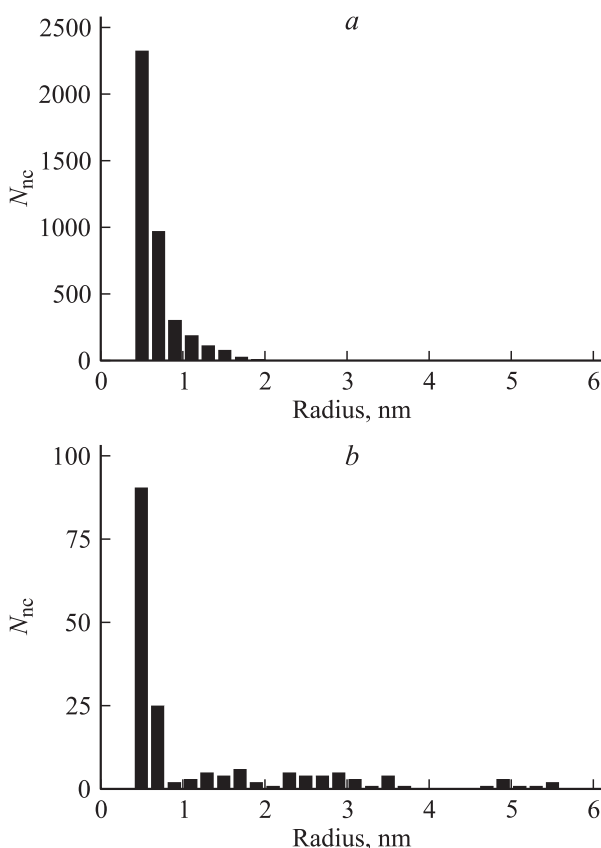


Рис. 5. Распределение нанокластеров по размерам после отжига смеси SiO_x ($x = 1.4$) при $T = 1373$ К в течение 1 с: *a* — без учета образования SiO, *b* — с учетом SiO. $\Delta E_{\text{cov, SiO}} = -0.2$ эВ.

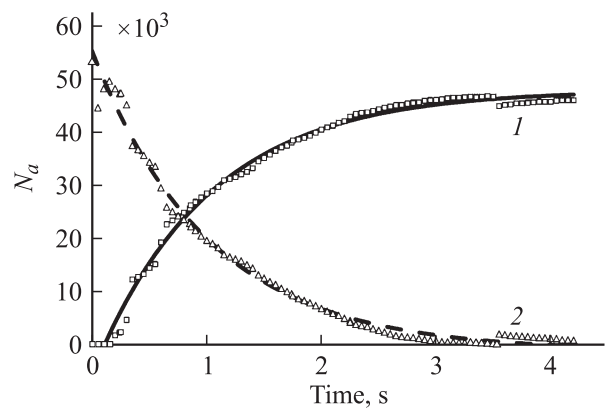


Рис. 6. Изменение количества атомов кремния, находящихся в нанокластерах, со временем отжига SiO_x ($x = 1.4$) при $T = 1373$ К. 1 — $r > 4$ нм, 2 — $r \leq 4$ нм.

Ранее нами было проведено моделирование, имитирующее отжиг пленки SiO_2 со слоем избыточного кремния, сформированным методом ионной имплантации [28]. Исходная модельная система представляла собой пленку SiO_2 на кремниевой подложке, в которую был введен промежуточный слой состава SiO_x ($x = 1.5$) толщиной 4.7 нм. В этом вычислительном эксперименте система не ограничивалась в вертикальном направлении отражающими стенками. В области слоя SiO_x после отжига при температуре $T = 1323$ К происходило образование нанокластеров кремния, а при температуре $T = 1423$ К возникали полости. Наблюдение за составом и морфологией слоя в процессе отжига показало, что в области, соответствующей слою SiO_x , происходило образование большого количества молекул SiO. Образовавшиеся молекулы монооксида кремния в дальнейшем могли либо распадаться, либо покинуть моделируемую систему за счет диффузии к границе с вакуумом и последующей десорбции. Правильное соотношение между энергиями активации элементарных процессов позволило получить согласие между результатами моделирования и экспериментальными данными по отжигу слоев SiO_2 после проведения в них ионной имплантации кремния [7]. Для сравнения мы исследовали отжиг диоксида кремния с таким же слоем нестехиометрического состава, но в закрытой системе. Постановка вычислительного эксперимента в точности повторяла описанное выше для открытой системы, за тем исключением, что над слоем SiO_2 была помещена отражающая стенка, ограничивающая десорбцию частиц из системы. Сравнение результатов моделирования открытой и закрытой системы дано на рис. 7, где показано изменение среднего размера нанокластеров со временем. Во всех случаях в начальные моменты времени наблюдался быстрый рост размеров кластеров. В открытой системе при $T = 1423$ К вскоре после начала отжига размеры кластеров начинали уменьшаться, и к моменту $t = 0.7$ с кластеры практически полностью исчезали. Это уменьшение

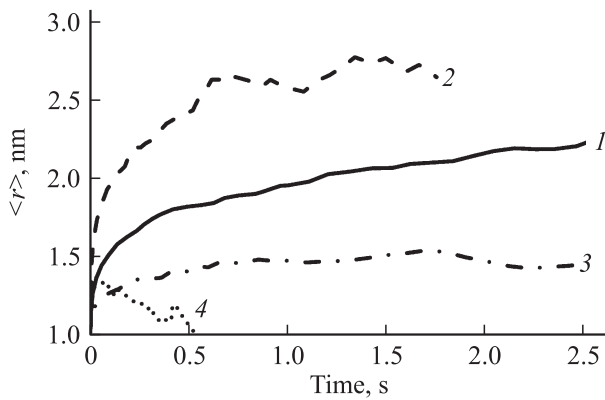


Рис. 7. Изменение среднего размера кластера в процессе отжига при температурах $T = 1323$ (1, 3) и 1423 К (2, 4). (1, 2) — закрытая система, (3, 4) — открытая система.

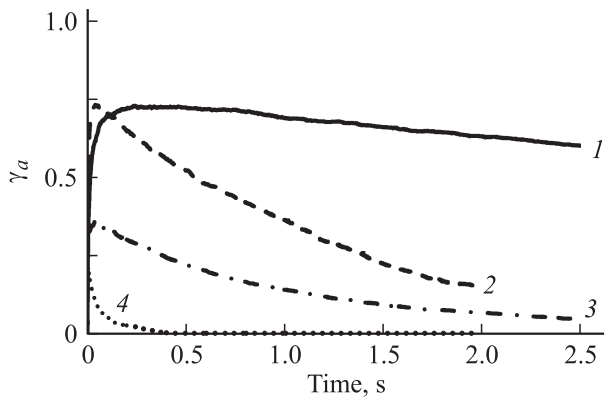


Рис. 8. Доля избыточных атомов Si, находящихся в Si-НК, в зависимости от времени отжига при $T = 1323$ (1, 3) и 1423 К (2, 4). (1, 2) — закрытая система, (3, 4) — открытая система.

связано с образованием и десорбцией SiO. Уменьшение размеров кластеров наблюдалось в открытой системе и при температуре $T = 1323$ К, однако в связи с тем, что концентрация монооксида кремния экспоненциально зависит от температуры, там этот процесс шел значительно медленнее. Размеры нанокластеров в закрытой системе при обеих температурах увеличивались со временем отжига и были выше тех, что наблюдались в открытой системе.

На рис. 8 показана доля атомов кремния, находящихся в Si-НК, от общего количества избыточных атомов кремния (γ_a). Как и ожидалось, доля избыточного кремния в нанокластерах в открытой системе сначала увеличивалась со временем, а затем уменьшалась. В закрытой системе на поздних стадиях отжига мы ожидали увидеть выход этой зависимости на постоянное значение, а не кривую с максимумом. Однако при увеличении времени отжига происходит уменьшение доли кремния в кластерах и в закрытой системе. Особенно ярко это видно для $T = 1423$ К (кривая 2). Наблюдаемый эффект связан с переносом кремния из слоя нестехиометриче-

ского состава на подложку. При этом, так как мелкие кластеры растворяются легче и вещество на подложку переносится в первую очередь из них, средний размер нанокластеров увеличивается.

Эффект, связанный с влиянием подложки на рост нанокластеров, иллюстрируется вычислительным экспериментом по отжигу в закрытой системе пленки SiO_x ($x = 1$) на Si-подложке. Обедненный нанокластерами слой хорошо виден на сечении, изображенном на рис. 9, b, при этом размер самой кремниевой подложки увеличивается. На рис. 10 показано распределение по толщине количества атомов кремния, находящихся в кластерах. На начальных этапах отжига зарождение кластеров происходило по всему объему слоя SiO_x . Позднее вблизи подложки происходило формирование области обеднения, связанное с переносом атомов избыточного кремния на подложку. При увеличении времени отжига область обеднения будет расширяться, а кластеры укрупняться. Изменяя время отжига, можно получить Si-НК в матрице SiO_2 , отстоящие на определенном расстоянии от границы раздела Si/SiO₂.

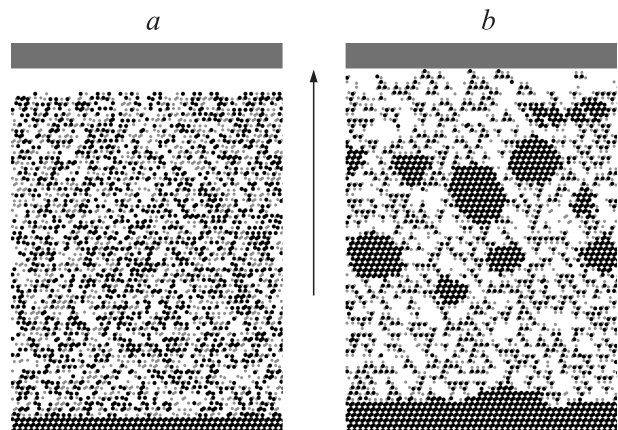


Рис. 9. Сечение модельной системы при отжиге слоя SiO на Si-подложке: a — начальное состояние, b — после отжига при $T = 1225$ К в течение 20 с. Черным показаны атомы Si, серым — атомы O; серый прямоугольник сверху — отражающая крышка.

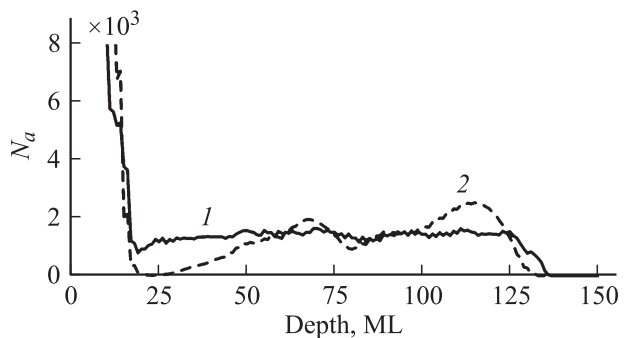


Рис. 10. Распределение атомов кремния, находящихся в нанокластерах, по глубине в разные моменты отжига пленок SiO на кремниевой подложке при $T = 1225$ К. 1 — $t = 0.1$ с, 2 — $t = 20$ с. ML — монослой.

4. Заключение

С помощью моделирования методом Монте-Карло исследовано влияние монооксида кремния на процесс формирования нанокластеров кремния при отжиге слоев нестехиометрического диоксида кремния. Показано, что наличие SiO в системе приводит к увеличению размера критического зародыша Si-НК и может приводить к ускорению роста НК. Проанализирована зависимость скорости агрегации кремния в кластеры от величины диффузионного барьера SiO на границе раздела Si-НК/SiO₂. Чем глубже потенциальный минимум для атомов кремния и молекул SiO, тем выше скорость агрегации. Исследовались атомарные процессы, происходящие во время высокотемпературных отжигов слоев SiO_x. Получена зависимость размеров нанокластеров от состава исходной смеси SiO_x. Установлено, что формирование Si-НК при отжиге слоев SiO_x происходит для состава с $x < 1.8$. Скорость роста кластеров увеличивалась с ростом содержания избыточного кремния. Обнаружены три стадии формирования Si-НК: формирование SiO₄-тетраэдров и мелких кластеров кремния; коалесценция рядом стоящих кластеров; медленное увеличение размеров отдельно стоящих кластеров. При отжиге пленок SiO_x на кремниевых подложках происходил перенос части избыточного кремния к подложке, так как граница раздела Si/SiO₂ являлась стоком для Si. При этом в слое, прилегающем к подложке, наблюдалось появление области обеднения нанокластерами. Проведено моделирование отжига пленок SiO₂, содержащих слой нестехиометрического состава, находящиеся на небольшой глубине от поверхности. Показано, что при отжиге таких пленок происходит либо собирание избыточного кремния в кластеры, либо образование полостей. Характер процесса определяется соотношением между скоростями распада и испарения SiO.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-02-00045), Междисциплинарного интеграционного проекта № 47 и программы фундаментальных исследований президиума РАН № 24.

Список литературы

- [1] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Priolo. *Nature*, **408**, 440 (2000).
- [2] *Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures*, ed. by N. Koshida (Springer, 2009).
- [3] *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications*, ed. by L. Pavesi, R. Turan (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010).
- [4] L. Khriachtchev, M. Rasanen, S. Novikov, J. Sinkkonen. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (9), 1249 (2001).
- [5] C.Y. Ng, T.P. Chen, M.S. Tse, V.S.W. Lim, S. Fung, A.A. Tseng. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 152 110 (2005).
- [6] S.D. Sarma, R. de Sousa, X. Hu, B. Koiller. *Sol. St. Commun.*, **133** (11), 737 (2005).
- [7] V. Beyer, J. von Borany, K.-H. Heinig. *J. Appl. Phys.*, **101**, 053 516 (2007).
- [8] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, М.-О. Ruault, А.К. Гутаковский, К.С. Журавлев, О. Kaitasov, Н. Bernas. *ФТП*, **34** (8), 1004 (2000).
- [9] S. Cheylan, R.G. Elliman, K. Gaff, A. Durandet. *Appl. Phys. Lett.*, **78** (12), 1670 (2001).
- [10] N. Daldosso, G. Das, S. Larcheri, G. Mariotto, G. Dalba, L. Pavesi, A. Irrera, F. Priolo, F. Iacona, F. Rocca. *J. Appl. Phys.*, **101**, 113 510 (2007).
- [11] А.Н. Карпов, Д.В. Марин, В.А. Володин, J. Jedrzejewski, Г.А. Качурин, Е. Savir, Н.Л. Шварц, З.Ш. Яновицкая, I. Balberg, Y. Goldstein. *ФТП*, **42** (6), 753 (2008).
- [12] J. Wang, X.F. Wang, Q. Li, A. Hryciw, A. Meldrum. *Phil. Mag.*, **87** (1), 11 (2007).
- [13] D. Comedi, O.H.Y. Zalloum, E.A. Irving, J. Wojcik, T. Roschuk, M.J. Flynn, P. Mascher. *J. Appl. Phys.*, **99**, 023 518 (2006).
- [14] F. Iacona, G. Franzo, C. Spinella. *J. Appl. Phys.*, **87**, 1295 (2000).
- [15] L.A. Nesbit. *Appl. Phys. Lett.*, **46** (1), 38 (1985).
- [16] D. Tsoukalas, C. Tsamis, P. Normand. *J. Appl. Phys.*, **89** (12), 7809 (2001).
- [17] S. Fukatsu, T. Takahashi, K.M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Shiraiishi, U. Gosele. *Appl. Phys. Lett.*, **83** (19), 3897 (2003).
- [18] T. Takahashi, S. Fukatsu, K.M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Shiraiishi. *J. Appl. Phys.*, **93** (6), 3674 (2003).
- [19] K. Furukawa Y. Liu, H. Nakashima, D. Gao, K. Uchino, K. Muraoka, H. Tsusuki. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (6), 725 (1998).
- [20] H. Kageshima, K. Shiraiishi. *Phys. Rev. Lett.*, **81** (26), 5936 (1998).
- [21] T.A. Kirichenko, D. Yu, S.K. Banerjee, G.S. Hwang. *Phys. Rev. B*, **72**, 035 345 (2005).
- [22] A. Korkin, J.C. Greer, G. Bersuker, V.V. Karasiev, R.J. Bartlett. *Phys. Rev. B*, **73**, 165 312 (2006).
- [23] A. Bongiorno, A. Pasquarello. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 125 901 (2002).
- [24] R.Q. Zhang, M.W. Zhao, S.T. Lee. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 095 503 (2004).
- [25] T. Muller, K.-H. Heinig, W. Moller. *Mater. Sci. Engin. B*, **101**, 49 (2003).
- [26] D. Yu, S. Lee, G.S. Hwang. *J. Appl. Phys.*, **102**, 084 309 (2007).
- [27] А.В. Зверев, И.Г. Неизвестный, Н.Л. Шварц, З.Ш. Яновицкая. *Российские нанотехнологии*, **3** (5–6), 175 (2008).
- [28] Е.А. Михантьев, И.Г. Неизвестный, С.В. Усенков, Н.Л. Шварц. *Автоматрия*, **47** (5), 88 (2011).
- [29] А.В. Зверев, К.Ю. Зинченко, Н.Л. Шварц, З.Ш. Яновицкая. *Российские нанотехнологии*, **4** (3–4), 85 (2009).
- [30] Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев, И.В. Матюшкин. *ФТП*, **37** (1), 44 (2003).
- [31] В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. *Кислород в монокристаллах кремния* (Киев, Интерпресс ЛТД, 1997).
- [32] D. Bahloul-Hourlier, P. Perrot. *J. Phase Equil. Diff.*, **28** (2), 150 (2007).
- [33] F.T. Ferguson, J.A. Nuth III. *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 2824 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Silicon monoxide influence on the process of silicon nanocluster formation (Monte Carlo simulation)

*E.A. Mikhantiev, I.G. Neizvestny, S.V. Usenkov,
N.L. Shwartz*

A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Silicon nanocluster (Si-nc) formation during SiO_x layer ($1 \leq x < 2$) annealing was studied using lattice Monte Carlo model. Simulation was carried out taking into account additional mechanism of silicon transport due to silicon monoxide diffusion. It was demonstrated that SiO presence at high temperatures in SiO_x system resulted in enlargement of Si-nc critical nuclear size and could increase nanocluster growth rate. It was shown that silicon aggregated into clusters only for $x < 1.8$. Appearance of zone denuded of Si-nc was demonstrated after annealing of SiO_x layers on silicon substrates. Denuded zone was created in the layer adjacent to the substrate. This allows production of Si nanoclusters embedded in silicon dioxide being at definite distance of Si/SiO₂ interface.