

Моделирование формирования нанопреципитатов в SiO₂, содержащем избыточный кремний

© А.Ф. Лейер, Л.Н. Сафронов, Г.А. Качурин

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 530090 Новосибирск, Россия

(Получена 23 марта 1998 г. Принята к печати 8 октября 1998 г.)

Для анализа процессов формирования центров люминесценции в SiO₂, имплантированном ионами Si, методом Монте-Карло в двумерном пространстве моделировался рост кремниевых нанопреципитатов в слоях, содержащих несколько ат% избыточного Si. Предполагалось, что вначале образуются перколяционные кластеры из близко расположенных атомов Si, а с увеличением температуры отжига кластеры растут и стягиваются в фазовые наноразмерные выделения. Показано, что дозовая зависимость обусловлена резким усилением вероятности образования прямых связей Si-Si, когда концентрация кремния превышает ~1 ат%. При этом еще до отжигов формируются перколяционные цепочки и кластеры. Влияние температуры последующих отжигов до 900°C учитывалось через известную температурную зависимость диффузии Si в SiO₂. Считалось, что при умеренных отжигах увеличение подвижности атомов Si облегчает перколяцию и развитие кластеров за счет роста радиуса взаимодействия. Собственно диффузионные процессы идут в области высоких температур и они приводят к трансформации ветвящихся кластеров в нанопреципитаты с выраженной фазовой границей. Полученные при моделировании дозовые и температурные интервалы формирования преципитатов согласуются с экспериментальными интервалами доз и температур, соответствующих появлению и изменениям люминесценции.

Введение

Обнаруженная недавно способность кремниевых наноструктур давать интенсивную видимую люминесценцию привлекла к ним очень большое внимание. Особый интерес вызывают механизмы формирования кремниевых нанообъектов и природа центров видимого излучения. Среди применяемых видов формирования наноструктур многообещающе выглядит имплантация ионов Si в слои SiO₂ вследствие ее хорошей контролируемости, управляемости и совместимости с современной полупроводниковой технологией [1–13]. Несмотря на достигнутые успехи в этой области, природа центров видимой люминесценции и механизм их формирования все еще остаются предметом дискуссий. Можно достаточно уверенно констатировать, что интенсивная полоса в диапазоне длин волн $\lambda \simeq 700 \div 850$ нм появляется только после отжигов при температурах $T_a > 1000^\circ\text{C}$ и связана с формированием в имплантированном SiO₂ кристаллитов Si размерами $3 \div 5$ нм [2–6,9]. Видимое излучение обусловлено расширением запрещенной зоны в нанокристаллах Si из-за квантово-размерного эффекта. Однако при $T_a < 900^\circ\text{C}$ нанокристаллы Si в имплантированных слоях SiO₂ не образуются, тем не менее даже после низкотемпературных обработок слои дают широкий спектр видимой люминесценции с пиками в голубой и оранжевой областях [1–12]. Свечение наблюдалось после внедрения достаточно больших ($\geq 10^{16}$ см⁻²) доз ионов Si, и при низкотемпературных отжигах люминесценция могла как усиливаться, так и ослабевать [1,4,8–12]. При приближении температуры отжигов к $T_a \simeq 900^\circ\text{C}$ наблюдалось гашение люминесценции [4,6,11,12]. Эффекты несомненно были связаны с определенными этапами распада пересыщенного

твердого раствора Si в имплантированных слоях SiO₂, однако для понимания их развития и влияния на свечение требовался дополнительный анализ.

В работах [5,6] была предложена следующая схема формирования светоизлучающих нанопреципитатов при отжиге слоев SiO₂, имплантированных ионами Si. При дозах $D > 10^{16}$ см⁻² резко возрастает вероятность прямого взаимодействия атомов Si между собой с образованием связей Si-Si. Связь Si-Si в SiO₂ эквивалентна нейтральной вакансии кислорода, поглощающей кванты с энергией 5 эВ и излучающей кванты 2.7 эВ. Синее свечение, таким образом, есть следствие формирования в SiO₂ комплексов и цепочек атомов Si [8,10,12,13]. Этот процесс идет при температурах, когда расчетная длина диффузии Si в SiO₂ много меньше межатоминого расстояния, и его следует скорее рассматривать не как диффузионно-контролируемый рост преципитатов, а как перколяцию по местам случайных сближений кремниевых атомов. По мере роста T_a сегрегация Si усиливается, что наряду с отжигом структурных нарушений способствует росту интенсивности люминесценции. Крупные перколяционные кластеры способны излучать свет в оранжевой части спектра [10]. Однако начиная с $T_a \simeq 700^\circ\text{C}$ сказывается влияние другого процесса — трансформации не имеющих фазовых границ цепочек и перколяционных кластеров в наноразмерные выделения аморфной фазы Si. Из-за наличия в них оборванных связей и иных центров безызлучательной рекомбинации их люминесценция подавляется, что и является причиной исчезновения эмиссии при приближении T_a к $800 \div 900^\circ\text{C}$. При $T_a > 1000^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии Si в SiO₂ уже достаточен для диффузионно-контролируемого роста преципитатов и достижения ими размеров, обеспечивающих устойчивость кристалличе-

ской решетки (> 2 нм). Именно на этой стадии появляется сильная красная и ближняя инфракрасная эмиссия, обусловленная квантово-размерными эффектами в кремневых нанокристаллах.

Предложенная схема качественно отвечает полученным в настоящее время данным по формированию светолучающих преципитатов кремния. В связи с этим было бы важно проанализировать количественно возможности протекания указанных выше процессов в зависимости от дозы ионов Si и температуры отжига. В данной работе это сделано с помощью компьютерного моделирования, причем в расчетах использовалось предельно ограниченное количество численных параметров. Основным интерес представляли температуры ниже 900°C , так как именно при таких T_a гомогенно формируются зародыши будущих нанокристаллов, дающих сильную красную–инфракрасную эмиссию, причем сами зародыши способны излучать в более коротковолновой области.

Расчетная модель

Оба процесса — формирование перколяционных кластеров и их стягивание в фазовые нановыделения — моделировались методом Монте-Карло в двумерном пространстве. В первом случае атомы Si, имевшие по 3 связи через 120° , попадали на площадку случайным образом, а при замыкании связей становились в узлы гексагональной решетки. Первоначальной дистанцией захвата считалась обычная длина связи между атомами кремния $L_0 = 0.234$ нм. Поскольку SiO_2 на треть тоже состоит из атомов Si, которые могут участвовать в кластеризации, моделировались два варианта — без учета и с учетом "стехиометрического" Si. В последнем случае изначально 33% узлов площадки были заняты эквидистантно неподвижными атомами Si. Таким образом, атомы матрицы не могли взаимодействовать друг с другом и рост кластеров обеспечивался поступающими атомами. Поступающие атомы, замыкая связи с атомами матрицы и между собой, становились в узлы гексагональной решетки. Принадлежность частицы к кластеру устанавливалась по геометрическому критерию.

Температурные зависимости роста перколяционных кластеров и их стягивание в фазу считались обусловленными ростом подвижности атомов кремния. Изменение подвижности с температурой учитывалось количественно через уравнение диффузии Si в SiO_2 из работы [14], хотя собственно диффузионным был только процесс стягивания, а перколяция при единичных атомных смещениях облегчалась благодаря увеличению дистанции захвата L ,

$$L = L_0 + 2\sqrt{Dt},$$

где D — коэффициент диффузии, t — время.

Стягивание кластеров происходило при случайном блуждании атомов Si вследствие межатомного взаимодействия. Оно описывалось введением упругих связей, действующих в направлении ближайших атомов. Углы

между ковалентными связями упруго фиксировались учетом взаимодействия с атомами второй координационной сферы. Константы упругости связей рассчитывались из величин модулей сжатия и сдвига кристаллов кремния. При моделировании диффузионного стягивания методом Монте-Карло каждый атом смещался за цикл случайным образом на величину, среднееквадратичное значение которой было пропорционально диффузионной длине при данной температуре в соответствии с уравнением диффузии из [14]. Стремление системы к минимуму энергии заставляло ветвящиеся (фрактального типа) кластеры трансформироваться в компактные плотные выделения с выраженными фазовыми границами.

Результаты моделирования

На рис. 1 показан результат моделирования кластерообразования после внедрения дозы Si, соответствующей 10 ат%, с учетом и без учета атомов Si, входящих в состав SiO_2 . Видно, что без учета Si в подложке возможно лишь образование весьма ограниченного количества простейших кластеров. Если же учесть Si в SiO_2 , то для каждого поступающего атома Si вероятность образования простейших кластеров велика изначально, а при дозе 10 ат% формируются цепочки, содержащие 10 и более атомов Si. Количественные зависимости вероятности

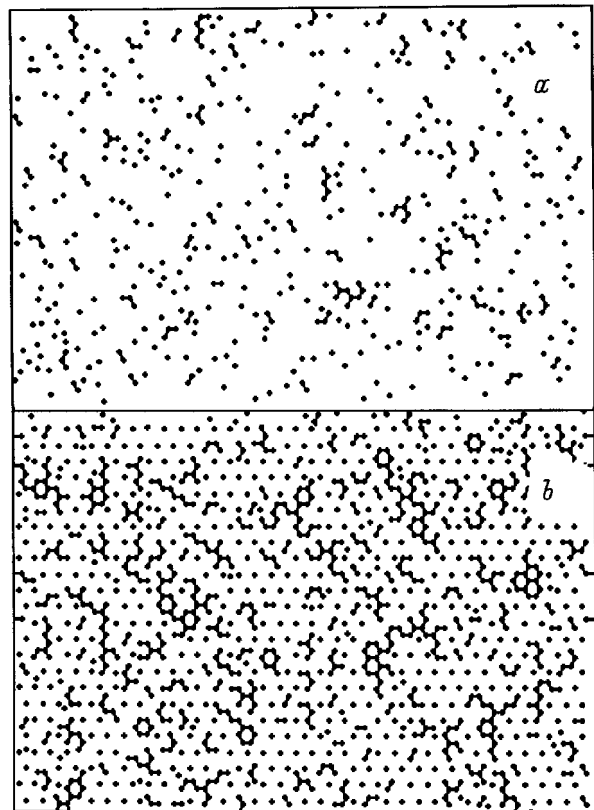


Рис. 1. Формирование кластеров кремния в SiO_2 без дополнительного нагрева при концентрации избыточного Si 10 ат%. a — без учета Si в составе SiO_2 , b — с учетом.

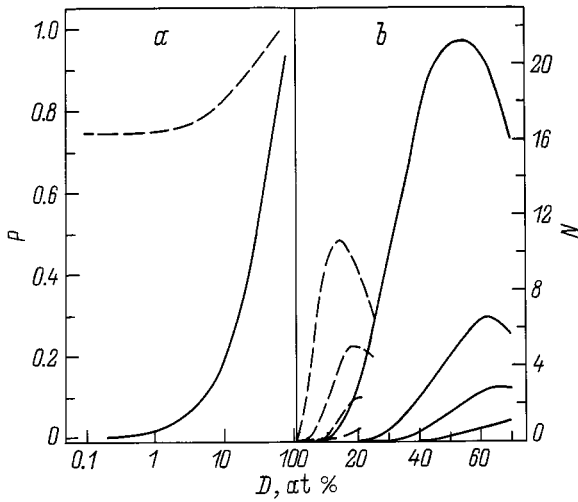


Рис. 2. Зависимость вероятности образования связей Si-Si (P) (a) и числа кластеров N (b) от дозы ионов Si. Сплошные линии — без учета Si в составе SiO₂, штриховые — с учетом. b — кривые сверху вниз соответствуют кластерам, содержащим 5, 10, 15 и 25 атомов Si.

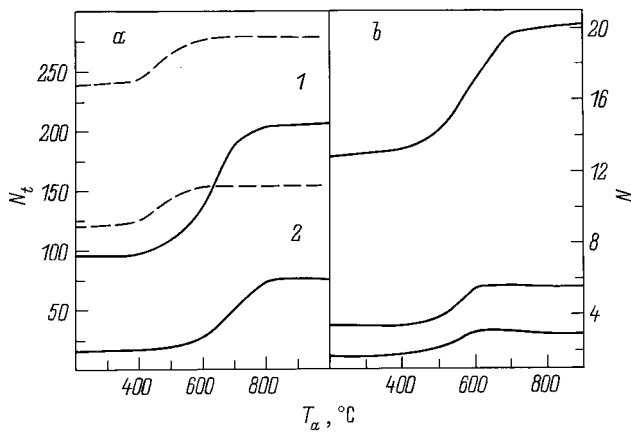


Рис. 3. Зависимость кластерообразования от температуры изохронного отжига T_a продолжительностью 30 мин. a — полное число кластеров N_t для доз 13 (1) и 5 (2) ат% Si без учета (сплошные линии) и с учетом (штриховые) Si в составе SiO₂. b — число кластеров (сверху вниз) из 5, 8 и 10 атомов Si для дозы 13 ат%.

образования связей Si-Si (P) и числа кластеров разного размера (N) от дозы внедренных ионов (D) приведены на рис. 2. Резкое увеличение скорости образования связей Si-Si без учета SiO₂ происходит после превышения дозы ~ 1 ат%. Если принимать во внимание Si в подложке, то и здесь для доз > 1 ат% наблюдается рост вероятности формирования связей Si-Si, хотя в данном случае она велика изначально. Это хорошо видно из рис. 2, a. Отметим также, что и при учете Si в матрице простейшие комплексы остаются в большинстве.

Наличие Si в SiO₂ приводит к весьма существенному сдвигу начала образования крупных кластеров в сторону меньших доз, но при этом их количество ограничивается поглощением Si простейшими комплексами. Кроме того, как следует из рис. 2, b, с ростом дозы количество кластеров определенного размера увеличивается, достигает максимума, а затем падает. Происходит это как за счет присоединения поступающих атомов к уже существующим кластерам, так и вследствие слияния мелких преципитатов в крупные. Моделирование показало, что при внедрении ~ 10 ат% Si в SiO₂ отдельные наиболее крупные кремниевые кластеры могут без дополнительной термообработки объединять порядка 100 атомов на двумерной сетке.

Влияние постимплантационных нагревов на кластерообразование показано на рис. 3. Рост радиуса захвата с температурой приводит к увеличению полного числа кластеров (N_t). Этот процесс наиболее заметен при температурах отжига T_a выше 400°C. К 800°C процесс заканчивается, поскольку все избыточные подвижные атомы Si оказываются присоединенными к кластерам. Наличие атомов Si в SiO₂ приводит не только к увеличению числа кластеров, но и к их формированию при более низких температурах (рис. 3, a). Полное число кластеров растет с температурой отжига главным образом за счет формирования новых и увеличения абсолютного количества наиболее мелких преципитатов, хотя относительный численный прирост у крупных кластеров выше (рис. 3, b). Следует также заметить, что с учетом кремния в подложке относительная доля простейших комплексов понижается из-за формирования более крупных кластеров.

Наряду с сегрегацией из SiO₂ кластеров кремния межатомное взаимодействие приводит к их стягиванию в компактные выделения. На рис. 4 показано во вре-

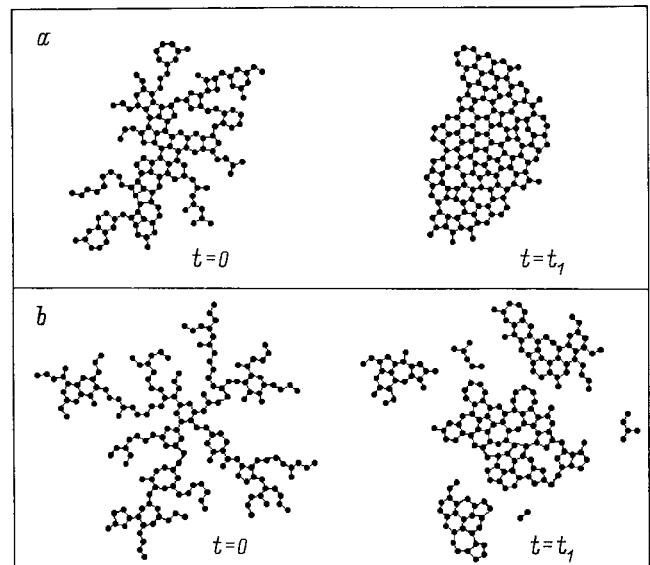


Рис. 4. Стягивание во времени t двух кластеров равной массы с большой (a) и малой (b) начальными плотностями.

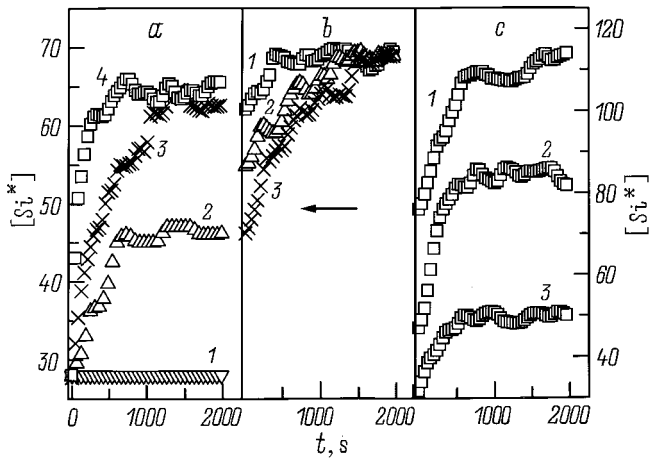


Рис. 5. Рост числа трехкоординированных атомов Si^* (стягивание кластеров) во времени. *a* — температура отжига $T_a = 600$ (1), 700 (2), 750 (3) и 850°C (4). *b* — кластеры большой (1), средней (2) и малой (3) плотности; $T_a = 800^\circ\text{C}$. *c* — кластеры большого (1), среднего (2) и малого (3) размера (радиуса гирации); $T_a = 800^\circ\text{C}$.

мени (в шагах Монте-Карло) стягивание к некоторому моменту $t = t_1$ двух кластеров, изначально ($t = 0$) различавшихся плотностью. Видно, что более плотный кластер превращается со временем в одно образование с выраженной фазовой границей. Когда кластер рыхлый, то при стягивании велика вероятность его разрыва на две или более частей. Путем моделирования нами были изучены зависимости стягивания кластеров от температуры, плотности и размеров (рис. 5). Количественным критерием стягивания считалось число атомов Si , присоединивших 3 ближайших соседа (Si^*). Из рис. 5, *a* видно, что за обычное для экспериментов время отжига (~ 30 мин) до 600°C трансформация кластеров фактически не происходит. Рост температуры отжига всего на 100°C существенно активизирует процесс, а при 850°C переход нефазового выделения в фазовое происходит примерно за 500 с. Зависимость трансформации кластеров при 800°C от начальной плотности представлена на рис. 5, *b*. Более высоким начальным плотностям соответствовало большее количество трехкоординированных атомов Si при $t = 0$. Чем менее рыхлым был изначально кластер, тем быстрее завершалась его трансформация в фазовое выделение. Скорость трансформации кластеров зависела также от их размеров. Критерием размера кластеров служили радиусы гирации, характеризующие средние удаленности каждого из атомов в кластере от остальных. Равенство плотностей обеспечивалось соответствующим подбором масс кластеров и радиусов гирации. Как следует из рис. 5, *c*, для стягивания преципитатов больших размеров (или масс, если плотности не меняются) требуется существенное большее время при фиксированной температуре.

Обсуждение результатов

Для ионов Si средних энергий характерны пробеги в SiO_2 в диапазоне $0.1 \div 0.3$ мкм и страгглинги около $0.03 \div 0.1$ мкм. Достижение доз $D \simeq 10^{16}$ см^{-2} означает, таким образом, уровни легирования порядка 10^{21} см^{-3} (~ 2 ат%) и средние расстояния между атомами избыточного Si примерно 1 нм. При указанных дозах наиболее близко расположенные атомы примеси получают возможность непосредственно взаимодействовать друг с другом, поскольку расстояние между ними становится сопоставимым с длиной связи Si-Si . Существенное усиление кластерообразования, видимое из моделирования, и отмечавшийся в реальных экспериментах рост новых центров люминесценции при дозах $> 10^{16}$ см^{-2} [7,8] указывает на то, что появление центров есть следствие прямого взаимодействия атомов кремния между собой. Как видно из полученных результатов, собственно диффузия здесь не требуется.

Наличие "стехиометрического" Si в SiO_2 оказалось существенным фактором, однако оно не изменило численного преобладания мелких кластеров над крупными. Это преобладание сохраняется и при отжигах, однако нет уверенности, что подобная ситуация имеет место в реальных экспериментах. В использованной модели распад простейших комплексов при нагревах не предусматривался, в то время как из опытов известно, что на определенных стадиях отжига коротковолновое излучение исчезает [10]. Важным является то, что моделирование температурных зависимостей на базе диффузионных констант дает быстрый рост кластерообразования от $T_a \simeq 400^\circ\text{C}$, когда расчетное диффузионное смещение много меньше межатомных расстояний. Это соответствует наблюдаемой экспериментально чувствительности коротковолновой люминесценции даже к слабым нагревам. Согласие объясняется тем, что и диффузия, и усиление перколяции обусловлены ростом подвижности атомов с повышением температуры.

Другой важной особенностью, выявленной моделированием и следующей из экспериментальных данных, является опережение перколяции относительно стягивания кластеров фрактального типа в наноразмерные выделения с выраженными фазовыми границами. Последний процесс — диффузионный по природе и идет при более высоких температурах ($> 700^\circ\text{C}$). Поскольку стягивание зависит от размеров и рыхлости перколяционного кластера, можно указать условия, когда перколяция будет доминировать — пониженные дозы, малые температуры и длительности отжигов. Последнее означает, в частности, что очень короткими импульсными отжигами можно сформировать перколяционные кластеры большого радиуса до того, как они стянутся в фазовые образования. Кроме того, варьируя дозу имплантации и применяя комбинации отжигов разной температуры и длительности, можно управлять формированием и конечными размерами наноструктур. Полученные нами в последнее время экспериментальные результаты по импульсному отжигу

и сочетанию импульсного отжига с отжигом в печи подтверждают сказанное. Вместе с тем данные моделирования коррелируют с такими известными фактами, как доминирование зародышеобразования над ростом при сильных переохлаждениях твердых растворов [15] или необходимость достижения определенных температур и уровней пересыщения примесью для формирования фазовых наноразмерных выделений [14,16]. Мы также полагаем, что результаты настоящей работы имеют самое непосредственное отношение к проблеме гомогенного зародышеобразования при распаде пересыщенных твердых растворов. Обычно считают, что гомогенные зародыши образуются флуктуационно как мельчайшие объемы фазы, которые далее растут присоединением избыточных атомов из окружающей среды [17–19]. Данные исследования показывают, что фазовым выделениям предшествуют нефазовые, зависящие от пересыщения и режима нагрева и в свою очередь сами определяющие характер и дальнейший рост фазовых преципитатов.

Заключение

Результаты моделирования показывают, что при достижении концентрации избыточного Si в SiO₂ порядка 10²¹ см⁻³ резко усиливается кластерообразование. Указанный уровень легирования соответствует дозам имплантации ионов Si, после которых в реальных опытах появляется интенсивная полоса синей люминесценции, обусловленной формированием в SiO₂ связей Si–Si (вакансий кислорода). Даже при учете атомов Si в составе SiO₂ количественно мелкие кластеры преобладают над крупными для уровней легирования, используемых при формировании светоизлучающих кремниевых наноструктур (< 20 ат%). Тем не менее учет атомов Si в матрице приводит к укрупнению преципитатов. Дальнейший рост размеров кластеров происходит при нагревах и может быть учтен в виде увеличения радиусов взаимодействия атомов Si пропорционально \sqrt{Dt} . Хотя влияние температуры учитывается через диффузионные константы, замыкание новых связей происходит скорее вследствие единичных атомных смещений, чем в результате случайных блужданий. Стремление к минимизации энергии заставляет стягиваться ветвящиеся кластеры в компактные преципитаты, имеющие выраженную фазовую границу. Температурная зависимость этого процесса, промоделированная с использованием тех же диффузионных характеристик Si в SiO₂, проявляется в интервале 600 ÷ 900 °C. В экспериментах этим температурам соответствует гашение люминесценции, интерпретируемое как трансформация нефазовых выделений Si в преципитаты аморфной фазы, содержащие центры безызлучательной рекомбинации, в частности в виде оборванных связей. Время стягивания кластеров увеличивается с ростом их размеров и уменьшением плотности, причем для больших и рыхлых кластеров повышается вероятность их разрыва на несколько частей. Поскольку рост кластеров возможен при меньших значениях \sqrt{Dt} , чем стягивание, использование

импульсных и комбинированных отжигов позволяет в принципе управлять преципитацией. Соответствие обеих расчетных температурных зависимостей экспериментам при использовании единого параметра \sqrt{Dt} говорит о том, что и рост кластеров, и их стягивание определяются (как и обычная диффузия) подвижностью атомов Si в SiO₂, т.е. вероятностью их смещения в соседнюю позицию за единицу времени. Собственно диффузионный характер имеет однако только стягивание, идущее при более высоких температурах.

Авторы признательны проф. Л.С. Смирнову за полезное обсуждение работы.

Список литературы

- [1] H.A. Atwater, K.V. Shcheglov, S.S. Wong, K.J. Vahala, R.S. Flagan, M.I. Brongersma, A. Polman. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **321**, 363 (1994).
- [2] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1814 (1994).
- [3] P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertoni, J. Bonoldi, G.F. Cerofolini, J. Meda, E. Grilli, M. Guzzi. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 851 (1995).
- [4] T. Shimizu-Iwayama, Y. Terao, A. Kamiya, M. Takeda, S. Nakao, K. Saitoh. *Nucl. Instrum. Meth.*, **B112**, 214 (1996).
- [5] G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, K.S. Zhuravlev, N.A. Pазdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovsky, A.F. Leier, W. Skorupa, R.A. Yankov. *Nucl. Instrum., Meth.*, **B112**, 571 (1997).
- [6] G.A. Kachurin, K.S. Zhuravlev, N.A. Pазdnikov, A.F. Leier, I.E. Tyschenko, V.A. Volodin, W. Skorupa, R.A. Yankov. *Nucl. Instrum., Meth.*, **B127/128**, 583 (1997).
- [7] W. Skorupa, R.A. Yankov, I.E. Tyschenko, H. Frob, T. Bohme, K. Leo. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2410 (1996).
- [8] W. Skorupa, R.A. Yankov, L. Rebohle, H. Frob, T. Bohme, K. Leo, I.E. Tyschenko, G.A. Kachurin. *Nucl. Instrum., Meth.*, **B119**, 106 (1996).
- [9] Г.А. Качурин, И.Е. Тыщенко, В. Скорупа, Р.А. Янков, К.С. Журавлев, Н.А. Паздников, В.А. Володин, А.К. Гутаковский, А.Ф. Лейер. *ФТП*, **31**, 730 (1997).
- [10] I.E. Tyschenko, G.A. Kachurin, K.S. Zhuravlev, N.A. Pазdnikov, V.A. Volodin, A.K. Gutakovsky, A.F. Leier, H. Frob, K. Leo, T. Bohme, L. Rebohle, R.A. Yankov, W. Skorupa. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **438**, 453 (1997).
- [11] G. Ghislotti, B. Nielsen, P. Asoka-Kumar, K.G. Lynn, A. Gumbhir, L.F. Di Mauro, C.E. Bottani. *J. Appl. Phys.*, **79**, 8660 (1996).
- [12] L.-S. Liao, X.-M. Bao, N.-S. Li, X.-Q. Zheng, N.-B. Min. *J. Luminesc.*, **68**, 199 (1996).
- [13] Г.А. Качурин, Л. Реболе, И. Скорупа, Р.А. Янков, И.Е. Тыщенко, Х. Фрѐб, Т. Бѐме, Л. Лео. *ФТП*, **32**, 439 (1998).
- [14] L.A. Nesbit. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 38 (1985).
- [15] J. Maeda. *Phys. Rev. B*, **51**, 1658 (1995).
- [16] A. Hartstein, J.C. Tsang, D.J. Di Maria, D.W. Dong. *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 836 (1980).
- [17] F.S. Ham. *J. Appl. Phys.*, **30**, 1518 (1959).
- [18] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ЖЭТФ*, **35**, 479 (1958).
- [19] A.B. Pevtsov, V.Ju. Davydov, N.A. Feoktistov, V.G. Karpov. *Phys. Rev. B*, **52**, 955 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Modelling of Si nanoprecipitates formation in SiO₂ layers with excess Si atoms

A.F. Leier, L.N. Safronov, G.A. Kachurin

Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract In order to make clear the formation mechanism of light-emitting quantum-size Si precipitates in Si-ion implanted SiO₂ layers, the 2D Monte Carlo simulations of the excess Si precipitation have been performed. The proposed model considered the Si dose dependent probability for the direct Si-Si clustering and the annealing temperature dependent growth of the non-phase percolation clusters and their transformation into phase nanoprecipitates. The annealing factor have been taken into account via known Si diffusivity in SiO₂. The dose and temperature dependences obtained by the simulations were found to correlate with the experimental observations, which points to the validity of the suggested model.

Fax: (383-2)332-771

E-mail: kachurin@isp.nsc.ru