

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ОПТИКЕ И ЭЛЕКТРОНИКЕ

УДК 538.975 : 519.245

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ
В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ Si—SiO₂— α -Si—SiO₂
ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЖИГАХ:
ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ*И. Г. Неизвестный^{1,2}, В. А. Володин^{1,3}, Г. Н. Камаев¹,
С. Г. Черкова¹, С. В. Усенков¹, Н. Л. Шварц^{1,2}¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13²Новосибирский государственный технический университет,
630073, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, 20³Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: simsonic@isp.nsc.ru

Проведены экспериментальные и модельные исследования процессов формирования кремниевых нанокристаллов (Si-НК) в многослойных структурах с чередующимися ультратонкими слоями SiO₂ и аморфного гидрогенизированного кремния (α -Si:H) в условиях высокотемпературных отжига. Влияние отжига на трансформацию структуры слоёв α -Si:H изучалось с привлечением методов электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения, спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции. Методом Монте-Карло проанализированы условия и кинетика формирования Si-НК. Обнаружена зависимость типа формируемых кристаллических кремниевых кластеров от толщины и пористости исходного аморфного кремниевого слоя, заключённого между слоями SiO₂. Показано, что увеличение толщины слоя α -Si при низкой пористости приводит к образованию перколяционного кремниевого кластера вместо изолированных Si-НК.

Ключевые слова: многослойные структуры, нанокристаллы, кремний, тонкие плёнки SiO₂, плазмохимическое осаждение, моделирование методом Монте-Карло.

DOI: 10.15372/AUT20160510

Введение. Кремниевые нанокристаллы (Si-НК) представляют интерес как новые элементы опто- и микроэлектроники [1, 2]. Вследствие квантово-размерного эффекта Si-НК способны излучать свет в области спектра 700–900 нм [3] и на их основе могут быть созданы светоизлучающие приборы кремниевой фотоники [4]. Кремниевые нанокластеры в матрице SiO₂ являются перспективными и для использования в элементах памяти на основе кремния [5, 6]. Среди многообразия вариантов исполнения такого нового вида энергонезависимой памяти, как резистивная память (ReRAM — Resistive Random Access Memory) [7], рассматривается категория мемристоров, построенных на базе окислов и основанных на электронной системе коммутации, когда переключение устройства осуществляется заполнением и освобождением электронных ловушек. Внедрение в диэлектрик включений различной природы позволяет ожидать увеличения устойчивости и долговременной работы

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-07-90403).

мемристоров, созданных на основе данных материалов [8, 9]. Введение в диэлектрик нанокластеров Si может способствовать понижению случайного характера возникновения проводящего канала [10].

Способность систем, содержащих такие нанокластеры, излучать свет или сохранять заряд зависит от характеристик кластеров: размера, состава, пространственного распределения, природы границы раздела [4, 11]. Наиболее распространённым способом создания Si-НК является отжиг нестехиометрического оксида кремния (обогащённого кремнием): при отжиге происходит формирование кремниевых кластеров в матрице диоксида кремния. Существует много методов создания слоёв SiO_x : ионная имплантация кремния в SiO_2 [12, 13], распыление кремниевой мишени лазером или электронным лучом в присутствии аргонокислородной плазмы [14], совместное плазменное распыление кремния и диоксида кремния из разных источников [15], стимулированное плазмой химическое осаждение из газовой фазы (PECVD — Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [16]. Структура кластеров и их размер зависят от температуры последующего отжига [17]. В этой работе с использованием метода рентгеновской дифракции на границе раздела нанокластеров зафиксировано наличие механических напряжений растяжения. При высокотемпературном отжиге исходной аморфной плёнки SiO_x происходит разделение фаз на кремниевые кластеры и матрицу SiO_2 . Эксперименты показали, что образуются нанокластеры только при определённой доле избыточного кремния в смеси SiO_x . Легче всего они формируются в смеси с $x = 1$ [18]. Однако, как и для всех самоорганизованных структур, такие кластеры имеют существенный разброс по размерам. Идея ограничения максимального размера кластера вначале опробовалась на слоистых структурах SiO_2 —Si— SiO_2 [19, 20]. Позднее было показано, что эффективным способом синтеза Si-НК контролируемого размера является отжиг многослойных наноструктур (МНС) с чередующимися слоями SiO_x ($x = 1$) и SiO_2 [18]. Методики формирования МНС Si-НК— SiO_2 включают в себя последовательное образование слоёв SiO_2 и слоёв, в которых непосредственно появляются Si-НК при высокотемпературном отжиге. В одном случае НК формируются при восстановлении и кристаллизации кремния в тонких слоях SiO_x [18], а в другом — при кристаллизации наноразмерных слоёв аморфного кремния (α -Si) [21, 22]. Необходимость высокотемпературных термообработок МНС стимулирует усиленные поиски путей снижения термического бюджета. Среди различных вариантов рассматриваются действие на МНС Si— SiO_2 быстрых тяжёлых ионов [23] и импульсные термообработки, в том числе импульсными нано- и фемтосекундным лазерными излучениями [24].

Кроме экспериментальных исследований процессов формирования кремниевых нанокластеров к настоящему времени опубликован ряд теоретических и расчётных работ [25–29]. Моделирование из первых принципов показало, что на границе раздела возникают механические напряжения, происходит образование дефектов и появляется переходная область нестехиометрического состава [25, 26]. Однако методы *ab initio* непригодны для изучения реальных технологических процессов, так как длительность рассматриваемых этими методами интервалов времени очень мала. Большое преимущество есть у решёточной модели Монте-Карло (МК), обладающей высоким быстродействием. На сегодняшний день известно несколько работ по МК-моделированию Si-НК в слоях SiO_x с использованием решёточных моделей [27, 28], в которых демонстрировалась возможность достичь разделения фаз при отжиге слоёв SiO_x на Si и SiO_2 только за счёт случайных блужданий атомов Si и O. Также появились экспериментальные работы [13, 30], свидетельствующие о важной роли монооксида кремния при переносе кремния в SiO_2 при высоких температурах. В [29] методом Монте-Карло изучалось влияние SiO на формирование Si-НК при высокотемпературном отжиге слоёв SiO_x .

Несмотря на обширную литературу, посвящённую экспериментальным исследованиям слоёв SiO_x , кинетика процессов, приводящих к возникновению Si-НК или их модификации,

до сих пор до конца не ясна. Не ослабевает интерес и к процессам, происходящим на границе раздела Si — SiO₂. Компьютерное моделирование помогает глубже разобраться в процессах на границе Si — SiO₂ [31] и особенностях диффузии сквозь диэлектрик [29, 32].

Цель данной работы — выявление влияния толщины слоёв аморфного кремния на размеры нанокристаллов, образующихся после кристаллизации данных слоёв, и эффективной (средней) толщины слоёв аморфного кремния, при которой нарушается сплошность формирующегося нанокристаллического слоя и образуются изолированные Si-НК в диоксиде кремния.

Методика эксперимента. Структуры, состоящие из чередующихся слоёв α -Si:H и SiO₂, были изготовлены на подложках кремния на установке ПСО-150 плазмохимического осаждения (PECVD) с широкоапертурным источником и индуктивным возбуждением [33]. На подложке кремния формировался слой окисла кремния толщиной 30–35 Å путём прямой обработки в плазме кислорода [34]. Затем проводилось стимулированное плазмой осаждение плёнки аморфного кремния необходимой толщины из моносилана. Далее плёнка α -Si:H окислялась на заданную глубину в плазме кислорода. Многослойная структура образована последовательными процессами плазмохимического осаждения плёнок α -Si:H и их окисления. В результате были получены МНС, содержащие до шести слоёв α -Si:H, заключённых между слоями SiO₂. Толщина слоёв аморфного кремния L варьировалась в диапазоне 4–15 нм. Содержание водорода в выращенных плёнках α -Si:H составляло не менее 40 %. Известно, что плотность слоёв α -Si:H во многом определяется условиями осаждения и содержанием водорода в них и может быть заметно меньше плотности кристаллического кремния [35–37].

Методика формирования структур подробно изложена в [38]. Высокотемпературные отжиги длительностью 30 мин проводились в атмосфере азота. Свойства полученных структур до и после отжигов контролировались методами высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) на поперечных срезах (микроскоп JEM-4000EX), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) в обратной геометрии рассеяния на длине волны 514,5 нм (спектрометр с тройным монохроматором T64000 фирмы "Horiba Jobin Yvon"), спектроскопии фотolumинесценции (ФЛ) (возбуждение Ar-лазером с $\lambda = 488$ нм или He—Cd-лазером с $\lambda = 325$ нм). Спектры ФЛ нормировались на спектральную зависимость чувствительности регистрирующей аппаратуры.

Моделирование процесса формирования кристаллических кластеров кремния при отжиге МНС Si—SiO₂— α -Si—SiO₂ осуществлялось с помощью вычислительного комплекса SilSim3D [39], использующего алгоритм планирования событий, позволяющий проводить вычисления в реальном масштабе времени в широком диапазоне температур. Детали реализации алгоритма описаны в [40].

Результаты эксперимента. Структура исходных и отожжённых кремниевых плёнок в МНС изучалась с применением спектроскопии КРС. На рис. 1 приведены спектры КРС для двух образцов, содержащих четыре слоя α -Si:H, заключённых между слоями SiO₂. Толщина плёнок α -Si:H $L \sim 4$ и $L \sim 8$ нм.

В спектрах исходных МНС (без отжига) и после отжига при температуре 500 °С на рис. 1, *a* присутствует широкий пик с максимумом в области 480 см⁻¹, который ярко выражен для структур с толстыми слоями α -Si:H. Этот пик соответствует хорошо известным в литературе особенностям плотности колебательных состояний аморфного кремния и относится к максимуму плотности поперечных оптических (ТО — Transverse Optical) колебательных состояний. Пик в области 150 см⁻¹ соответствует максимуму плотности поперечных акустических (ТА — Transverse Acoustic) колебательных состояний. Пик при 520 см⁻¹ связан с сигналом от кристаллической подложки.

Высокотемпературный отжиг МНС при температуре 1100 °С в течение 30 мин позволяет трансформировать слои аморфного кремния в кристаллическую фазу. На рис. 1, *b*

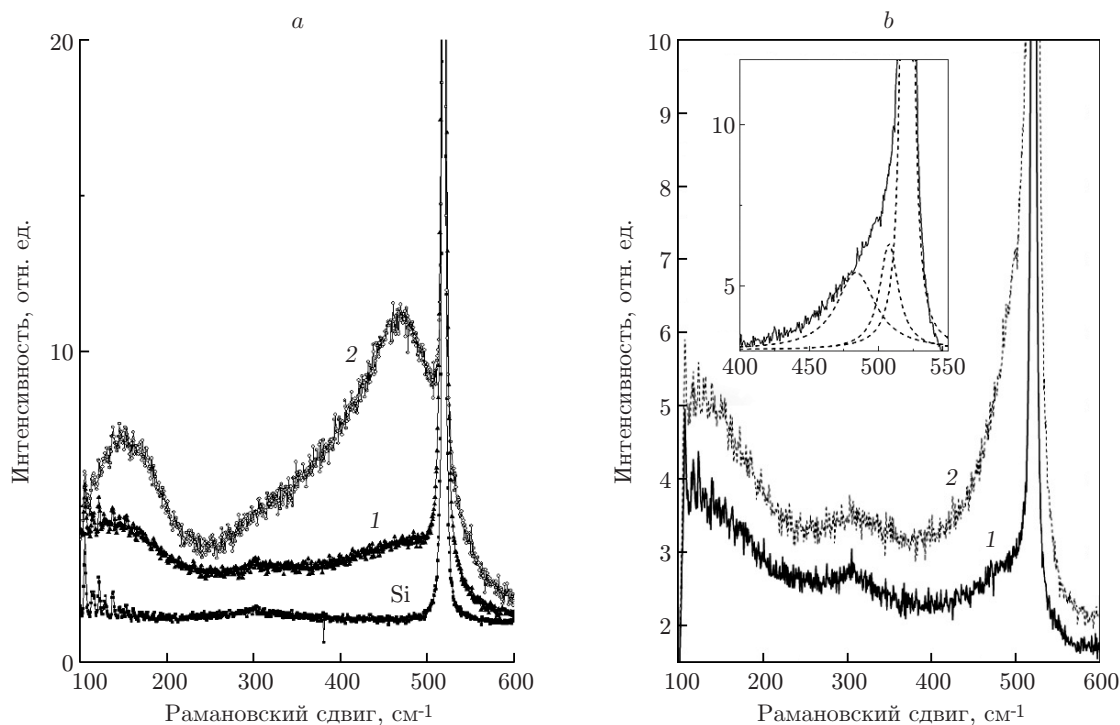


Рис. 1. Спектры КРС для МФС после отжига: при температурах 500 °С (а) и 1100 °С (б). Кривые 1 — $L = 4$ нм, 2 — $L = 8$ нм, Si — спектр КРС для монокристаллического кремния. На вставке представлен экспериментальный пик 520 см^{-1} (сплошная кривая) с аппроксимирующими кривыми Гаусса (пунктирные кривые), относящимися к подложке (520 см^{-1}), нанокристаллическому слою (507 см^{-1}), аморфной фазе кремния (480 см^{-1})

представлен спектр КРС после отжигов. Хорошо видно, что после термического отжига происходит модификация спектров: уменьшается интенсивность пиков на 480 см^{-1} и 150 см^{-1} , связанных с аморфной фазой кремния. Одновременно на кривой 2 на фоне интенсивного пика от кристаллической подложки кремния ($\sim 520 \text{ см}^{-1}$) проявляется плечо в области частот ниже 520 см^{-1} , свидетельствующее о возникновении нанокристаллической фазы. На вставке (см. рис. 1, б) дополнительно представлен изучаемый экспериментальный пик 520 см^{-1} и аппроксимирующие кривые Гаусса. Видно, что адекватная подгонка требует введения трёх пиков, связанных с подложкой ($\sim 520 \text{ см}^{-1}$), нанокристаллическим слоем ($\sim 507 \text{ см}^{-1}$) и аморфной фазой ($\sim 480 \text{ см}^{-1}$). То, что такого плеча не видно для образца $L \sim 4$ нм, вероятно, связано со слабостью сигнала на фоне подложки из-за малого количества материала. Наличие низкоэнергетического крыла в области 480 см^{-1} и пика в области 150 см^{-1} для $L \sim 8$ нм свидетельствует о частичном сохранении аморфной фазы. По-видимому, температура отжига недостаточна для полной кристаллизации и остаётся переходный слой аморфного кремния между диоксидом кремния и сформированным слоем Si-НК. Это совпадает с результатами других работ, в которых показано, что температура кристаллизации растёт с уменьшением толщины слоёв Si [41].

Спектры фотолюминесценции, проявляющиеся в сформированных слоистых структурах, представлены на рис. 2. На исходных МФС с «тонкими» слоями $\alpha\text{-Si:H}$ ($L \sim 4$ нм) наблюдается широкая полоса свечения в области $700\text{--}850$ нм (кривая 1). В структурах с «толстыми» слоями ($L \sim 8$ нм) этот сигнал в 5–6 раз слабее и лишь незначительно выше уровня фона (кривая 3). Рост температуры отжига по-разному сказался на изменениях в спектрах образцов с $L \sim 4$ нм и $L \sim 8$ нм. Высокотемпературный отжиг структур

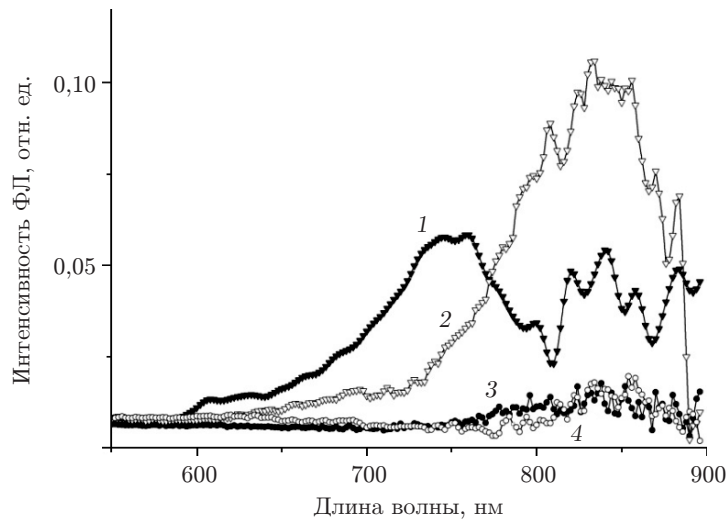


Рис. 2. Спектры ФЛ многослойных структур для образцов с $L \sim 4$ нм (кривые 1, 2) и $L \sim 8$ нм (кривые 3, 4): 1, 3 — исходные (до отжига), 2, 4 — после отжига при температуре 1100 °С

с $L \sim 4$ нм приводит к формированию выраженного пика ФЛ с максимумом ~ 840 нм (кривая 2). В то же время после отжига при температуре 1100 °С спектр ФЛ образцов с $L \sim 8$ нм практически не изменился (кривая 4). По литературным данным ([23, 42, 43] и ссылки в них) пик ФЛ в области длин волн ~ 800 нм характерен для Si-НК. Проанализировав данные КРС и ФЛ, можно констатировать, что при высокотемпературном отжиге структур с $L \sim 4$ нм формируются Si-НК, тогда как в структурах с $L \sim 8$ нм образуется сплошной слой кристаллического кремния.

Наблюдаемые методами КРС и ФЛ эффекты кристаллизации и возможность формирования Si-НК при высокотемпературных отжигах были проверены с применением прямой методики ВРЭМ. На рис. 3 показаны электронно-микроскопические снимки высокого разрешения структур до и после высокотемпературных отжигов при 1100 °С. Более тёмные полосы соответствуют слоям кремния, светлые — слоям SiO_2 . На вставках приведены также ВРЭМ-изображения (фурье-анализ) микродифракции электронов. Из сравнения рис. 3, *a* и *c* видно, что после термообработок в образце с более толстым слоем ($L \sim 8$ нм) сохраняется сплошность кремниевых слоёв и появляется кристаллическая фаза. Из рис. 3, *c* следует, что размер нанокристаллических включений, окружённых аморфной фазой, составляет $3\text{--}5$ нм, что хорошо согласуется с данными КРС (см. вставку на рис. 1, *b*). Сдвиг пика КРС ~ 10 см^{-1} от положения монокристаллического кремния как раз соответствует этим размерам [44]. В исходных образцах с тонкими слоями ($L \sim 4$ нм) сформировались кластеры аморфного кремния (рис. 3, *b*, тёмные пятна), которые после высокотемпературного отжига кристаллизуются. Если на вставке рис. 3, *b* наблюдается только широкое гало, характерное для аморфных материалов, то на вставке рис. 3, *d* на изображении микродифракции электронов от участков с нанокластерами кремния на фоне гало появляются дифракционные кольца, свидетельствующие о формировании Si-НК из аморфных нанокластеров.

Полученные экспериментальные результаты не противоречат результатам других работ. Так, в [22] приведены данные о кристаллизации МНС с разной толщиной осаждённого слоя кремния методом магнетронного распыления. Показано, что после кристаллизации сформировались Si-НК разной формы: при толщине 42 Å слой содержит преимущественно сферические и эллиптические нанокристаллы при значительных различиях в их форме, при 85 Å слой состоит в основном из нанокристаллов квадратной формы, при 200 Å слой

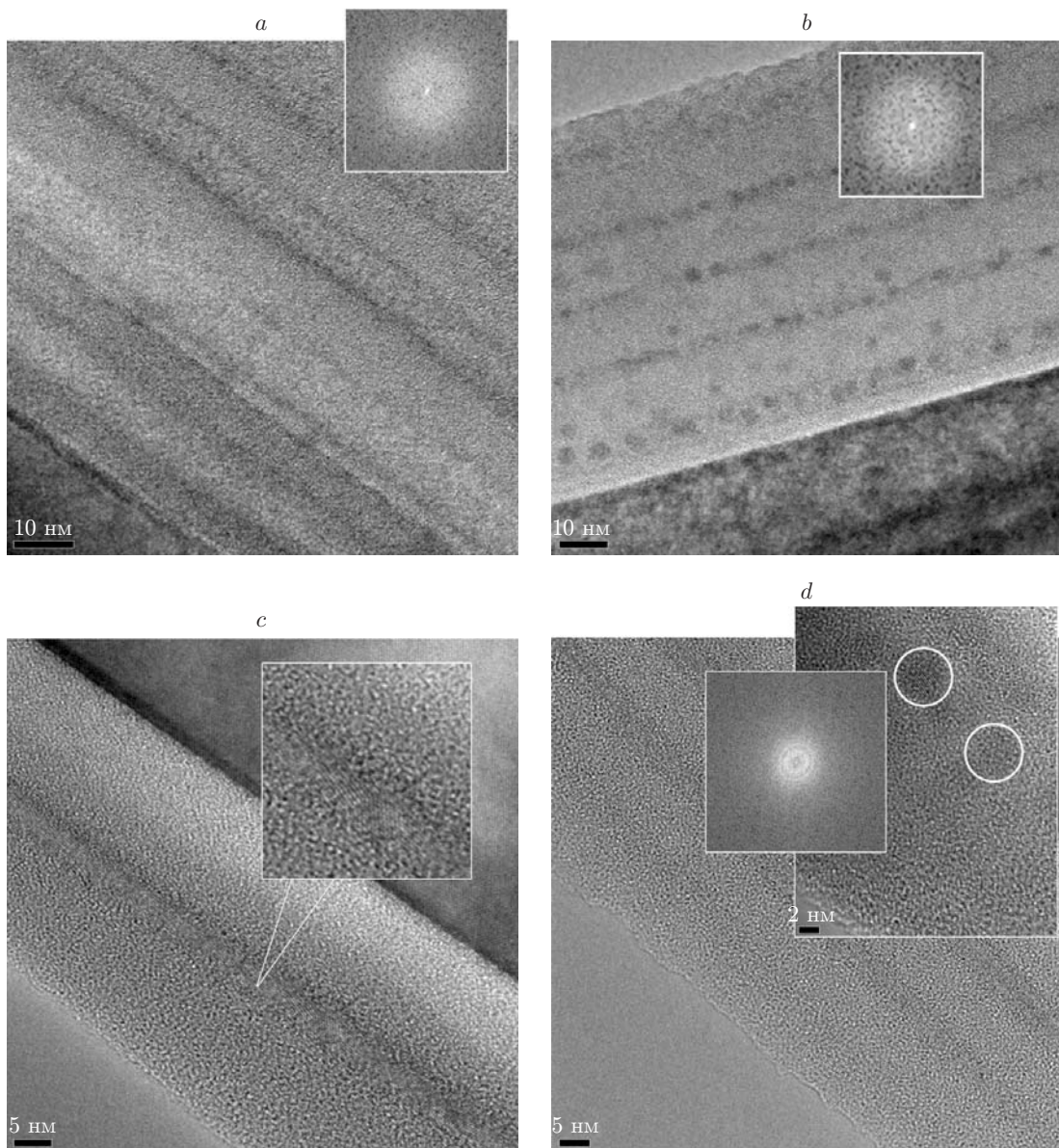


Рис. 3. Поперечные срезы многослойных структур на кремниевой подложке со слоями аморфного кремния, выполненные с помощью электронной микроскопии высокого разрешения: $L \sim 8$ нм (*a, c*) и $L \sim 4$ нм (*b, d*) до (*a, b*) и после (*c, d*) отжига при температуре 1100 °С. На вставках даны фрагменты увеличенных изображений и картины микродифракции электронов. Светлые полосы соответствуют слоям SiO_2 , тёмные — $\alpha\text{-Si}$

содержит прямоугольной формы нанокристаллы такой же высоты, но с размерами в 2,2–2,5 раза больше в латеральном направлении. В [45] МНС Si-SiO_2 получали последовательным осаждением методом PECVD слоёв $\alpha\text{-Si}$ (путём разложения SiH_4) и слоёв SiO_2 (с использованием смеси $\text{SiH}_4 + \text{NO}_2$) с толщиной SiO_2 8,5 нм и варьированием толщины $\alpha\text{-Si}$ от 0,9 до 2,6 нм. После отжига образовались Si-НК, упорядоченные в пределах кремниевого слоя. При этом Si-НК отделены друг от друга промежутками, заполненными SiO_2 , размер которых больше толщины исходного слоя $\alpha\text{-Si}$.

Таким образом, физические эксперименты и результаты других работ показывают, что в МНС $\text{Si-SiO}_2\text{-}\alpha\text{-Si-SiO}_2$, содержащих слои аморфного кремния ниже некоторой толщины, возможно формирование отдельных Si-НК. Задачей моделирования являлась

оценка толщины слоя α -Si, начиная с которой происходит формирование изолированных Si-НК.

Результаты моделирования. Проводилось моделирование высокотемпературных отжигов структур SiO_2 — α -Si— SiO_2 , аналогичных экспериментально исследуемым образцам. Моделируемая система представляла собой два слоя плотного кристаллического диоксида кремния, между которыми был заключён слой кремния толщиной L . В латеральных направлениях ставились циклические граничные условия, сверху структура ограничивалась отражающей стенкой, а снизу располагалась кремниевая подложка. Толщина слоёв диоксида кремния бралась равной 6,2 нм (нижний слой) и 4,2 нм (верхний слой), а толщина слоёв кремния варьировалась в пределах от 1 до 8 нм. Максимальные латеральные размеры исследуемых структур составляли 78×68 нм.

В физическом эксперименте рассматривались слои α -Si:H, полученные методом PECVD, с высоким содержанием водорода. Выше отмечалось, что плотность таких слоёв может быть заметно меньше плотности кристаллического кремния. В модельном эксперименте для учёта пониженной плотности аморфных слоёв кремния мы использовали слои, в которых часть решёточных мест была заполнена вакансиями. Вакансии располагались случайным образом внутри слоя Si. Введение вакансий эквивалентно моделированию пористых слоёв. Пористость P варьировалась от 30 до 60 %. При моделировании не учитывалось присутствие водорода в слоях аморфного кремния. Температура отжига всех структур составляла 1100°C в соответствии с экспериментом. Собираение кремния в кластеры и уплотнение диоксида кремния вокруг них осуществлялось за счёт диффузионных перемещений атомов кремния и кислорода по вакантным местам алмазоподобной кристаллической решётки. Были получены модельные зависимости распределения Si-НК по размерам от длительности отжига, толщины и пористости слоя кремния.

Рис. 4 демонстрирует эволюцию модельной системы, содержащей самые тонкие слои кремния ($L = 1$ нм) с пористостью 60 % при увеличении времени отжига. Исходно вакансии сосредоточены в слое кремния, а также присутствуют на границе раздела SiO_2 — кремниевая подложка. Во время отжига изменяется распределение вакансий в модельной системе. По мере образования кремниевых кластеров начинается движение вакансий и формирование вакансионных островков в слоях диоксида кремния. Большая часть вакансий при длительном отжиге выходит на поверхность (между диоксидом кремния и отражающей стенкой). При этом слой диоксида кремния уплотняется и кластеры кремния оказываются «замурованы» в матрице SiO_2 . Однако некоторое количество вакансий

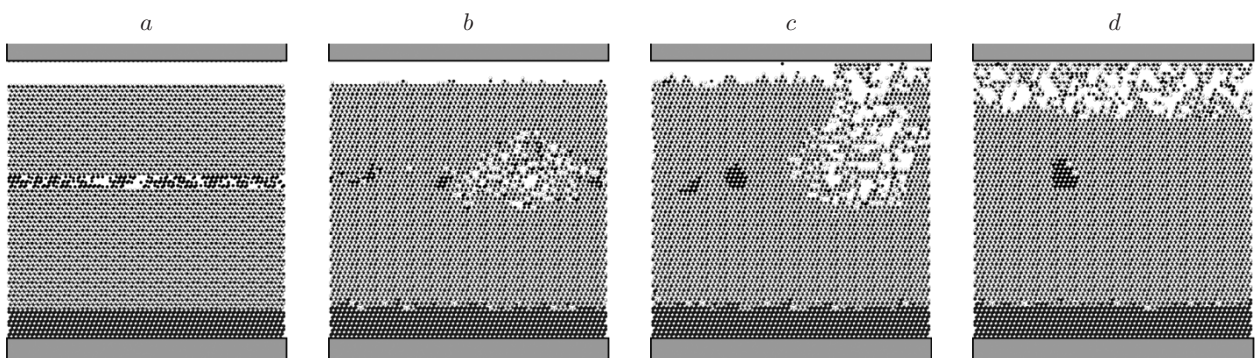


Рис. 4. Сечения модельной системы после отжига разной длительности при температуре 1100°C , $L = 1$ нм, $P = 60\%$: a — до отжига, b — $t = 10$ с, c — $t = 60$ с, d — $t = 600$ с. Чёрным цветом отмечены атомы Si, светло-серым — O, тёмно-серым прямоугольником — отражающая крышка

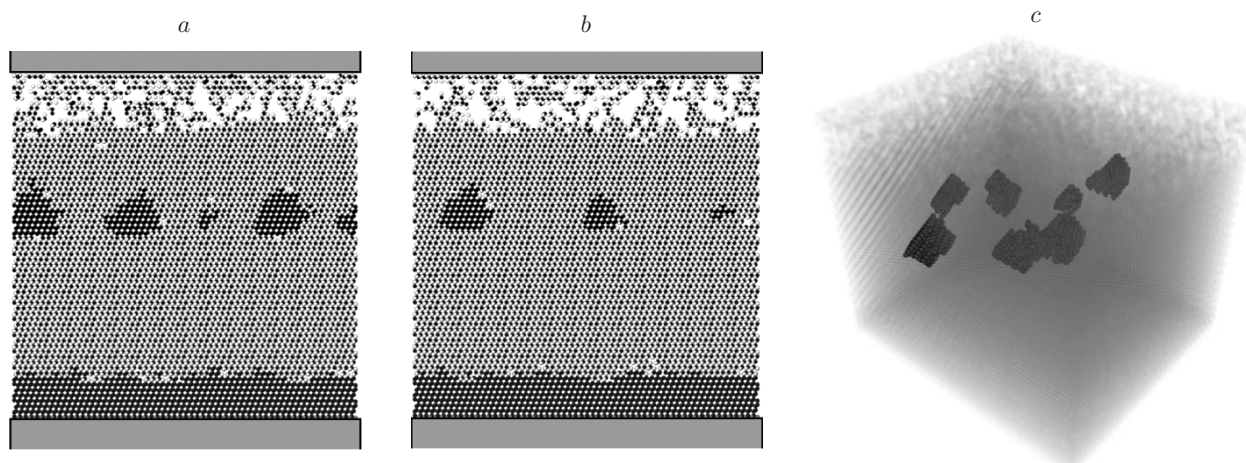


Рис. 5. Модельная система с $L = 1$ нм после 600 с отжига: сечения при $P = 30\%$ (a) и $P = 50\%$ (b), трёхмерный вид при $P = 50\%$ (c). Атомы подложки и матрицы SiO_2 отображены полупрозрачными, отражающая крышка не показана

всегда присутствует как на границе подложки Si — слой SiO_2 , так и на границе раздела Si-НК — SiO_2 . При высоких температурах ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) в слое диоксида кремния происходит непрерывное движение вакансий и вакансионных островков. В структурах, содержащих слой кремния с пористостью 60 %, концентрация вакансионных островков столь велика, что по этим вакансиям осуществляется перенос кремния из нанокристаллов на подложку. Так, в структурах с тонкими (1 нм) пористыми ($P = 60\%$) слоями кремния через 3000 с высокотемпературного отжига не остаётся ни одного Si-НК.

Концентрация Si-НК зависит от пористости исходного слоя Si и повышается с её уменьшением. При увеличении времени отжига количество кластеров снижается. Рис. 5, a, b иллюстрируют зависимость плотности Si-НК от пористости исходного слоя. Трёхмерное изображение модельной системы после десятиминутного отжига представлено на рис. 5, c. Кремниевые кластеры сосредоточены в плоскости исходной плёнки. В структурах с тонкими слоями кремния ($L = 1$ нм) на начальных стадиях отжига при любом уровне пористости происходило образование изолированных Si-НК.

С увеличением толщины слоя кремния с малой пористостью в системе в результате отжига формировался кристаллический перколяционный кластер. Так, в слоях толщиной 4 нм и с пористостью 30 % и ниже после отжига в течение 600 с наблюдался кристаллический кремниевый слой. На рис. 6, a—d показано изменение морфологии плёнки кремния со временем при разной пористости. При пористости кремния 30 % после 30 и 300 с отжига отмечается формирование сплошного кремниевого слоя. При пористости 40 % после отжига в течение 30 с образуется слой кремния с отверстиями, однако увеличение времени отжига в 10 раз приводит к формированию отдельных кластеров. Рис. 6, e демонстрирует зависимость максимального размера кремниевого кластера от времени отжига для двух значений пористости слоя. В слоях с низкой пористостью в течение всего времени отжига сохранялся перколяционный кремниевый кластер (кластер максимального размера), однако его размер и морфология менялись в процессе отжига. В начале отжига этот кластер представлял собой сплошной слой некоторой толщины, где со временем появлялись сквозные отверстия. Размер перколяционного кластера плавно уменьшался со временем отжига. При увеличении пористости аморфный кремний начинал собираться в изолированные кристаллические кластеры. В этом случае максимальный размер кластера тоже уменьшался со временем, но скачкообразно. При объединении соседних кластеров отмечалось резкое увеличение максимального размера, а при распаде — резкое уменьшение.

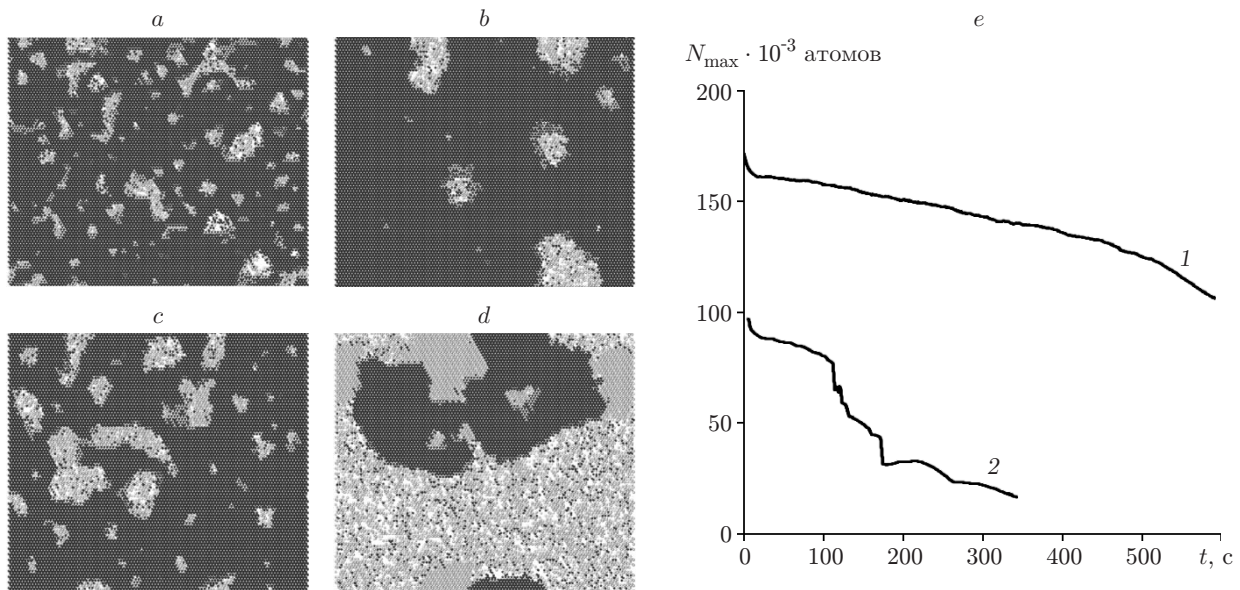


Рис. 6. Горизонтальные сечения модельной системы на уровне середины исходного пористого слоя Si толщиной 4 нм после отжига разной длительности при температуре 1100 °С: *a* — $P = 30\%$, $t = 30$ с; *b* — $P = 30\%$, $t = 300$ с; *c* — $P = 40\%$, $t = 30$ с; *d* — $P = 40\%$, $t = 300$ с (чёрным цветом отмечены атомы Si, светло-серым — O); *e* — зависимость максимального размера кремниевого нанокластера (в атомах) от времени отжига для различных значений пористости слоя Si (кривая 1 — $P = 30\%$, кривая 2 — $P = 50\%$)

При увеличении толщины L до 8 нм образование перколяционного кластера наблюдалось при 30 и 40 % пористости исходного кремниевого слоя. Увеличение пористости до 60 % даже при кратковременном отжиге (14 с) приводило к формированию не сплошного слоя, а отдельных Si-НК.

Проанализирована кинетика формирования Si-НК. Были получены зависимости средних размеров кластеров от времени отжига при разных толщинах и пористости слоя кремния. Исследована зависимость от времени отжига полного числа атомов, находящихся в нанокристаллах кремния. Рассмотрены только кластеры размером более 10 атомов. Эта зависимость убывающего характера имела некоторые особенности из-за пористости слоя кремния. Начальный участок соответствовал резкому уменьшению количества атомов в больших кластерах, так как на этом временном интервале происходило образование множества мелких нанокристаллов (размером менее 10 атомов). Уменьшение размера Si-НК на начальных этапах отжига обусловлено наличием большого числа вакансий в переходном слое диоксида кремния состава SiO_x , принимающего атомы кремния из исходного слоя $\alpha\text{-Si}$. При дальнейшем увеличении времени отжига происходит уплотнение диоксида кремния и процесс образования мелких кластеров приостанавливается. На этом этапе отжига наблюдалось увеличение среднего размера кластера со временем. На поздних этапах отжига после уплотнения диоксида кремния уменьшение размеров Si-НК обусловлено влиянием кремниевой подложки, которая является эффективным стоком для атомов кремния. Данные особенности наиболее ярко выражены в слоях с большой пористостью.

Результаты предлагаемой работы находятся в качественном согласии с уже опубликованными данными других авторов. Насколько нам известно, до сих пор не проводился систематический анализ влияния толщины и плотности кремниевых слоёв на переход от формирования изолированных кристаллических Si-НК к образованию кристаллической плёнки кремния. В [27] методом Монте-Карло исследовалось формирование нанокласте-

ров при отжиге плёнок SiO_2 , имплантированных кремнием. В зависимости от содержания избыточного кремния в моделируемой системе реализовывались различные режимы разделения фаз. При малых дозах кремния происходила классическая нуклеация с последующим ростом за счёт коалесценции и оствальдовского созревания. При больших дозах, превышающих перколяционный порог, вместо отдельных нанокластеров появлялись структуры размерами в десятки нанометров, соединённые в латеральных направлениях. Влияние кремниевой подложки на процесс формирования Si-НК при отжиге слоёв SiO_x отмечался в [27, 29]. В работе [29] анализировалась кинетика отжига слоя SiO_x ($x = 1$), лежащего на кремниевой подложке. На начальных этапах отжига зарождение кластеров происходило по всему объёму слоя SiO , позднее вблизи подложки возникала область обеднения, связанная с переносом атомов избыточного кремния на подложку. В отличие от [29], где перенос кремния осуществлялся в основном подвижными молекулами монооксида кремния, образующимися в слое SiO_x при высоких температурах, в данной работе моделировался отжиг кремниевых слоёв стехиометрического состава и перенос кремния к подложке происходил за счёт диффузионных скачков его атомов по вакантным узлам кристаллической решётки диоксида кремния.

Заключение. С применением низкотемпературных методов плазмохимического осаждения с последующим окислением в плазме кислорода получены многослойные наноструктуры на основе аморфного гидрогенизированного кремния (толщиной 4–8 нм) и диоксида кремния. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света и высоко-разрешающей электронной микроскопии кремний в исходных структурах присутствует в аморфной фазе. После высокотемпературного отжига при 1100 °С кремний переходит в кристаллическую фазу: сплошной нанокристаллический слой для $L \sim 8$ нм и отдельные нанокристаллы кремния для $L \sim 4$ нм. На спектрах ФЛ для МНС с плёнкой кремния толщиной ~ 4 нм наблюдается полоса свечения с максимумом при 825 нм, характерная для Si-НК.

Моделирование методом Монте-Карло продемонстрировало зависимость размеров и морфологии Si-НК, формируемых при отжиге слоистых структур $\text{Si—SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Si—SiO}_2$, от толщины и пористости исходного аморфного слоя кремния. При отжиге тонких слоёв аморфного кремния при температуре 1100 °С во всём исследуемом диапазоне пористости ($P = 30\text{--}60\%$) происходит формирование кристаллических кластеров кремния. Увеличение толщины слоя аморфного кремния при низкой пористости приводит к образованию перколяционного кремниевого кластера вместо формирования изолированных Si-НК. Повышение пористости не только увеличивает минимальную толщину $\alpha\text{-Si}$, требуемую для образования перколяционного кремниевого кластера, но и влечёт за собой рост концентрации вакансий в диоксиде кремния, движущихся по слоям SiO_2 и облегчающих перенос атомов кремния из Si-НК к подложке Si.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института физики полупроводников СО РАН А. Х. Антоненко за проведение процессов роста МНС и А. Г. Черкову за исследование структур с помощью ВРЭМ. Эксперименты по КРС и изображения ВРЭМ получены на оборудовании аналитико-технологического инновационного центра Новосибирского государственного университета «Высокие технологии и новые материалы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications** /Eds. L. Pavesi, R. Turan. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 648 p.
2. **Roussel M., Talbot E., Gourbilleau F., Pareige P.** Atomic characterization of Si nanoclusters embedded in SiO_2 by atom probe tomography // *Nanoscale Res. Lett.* 2011. **6**, N 1. P. 1–8.

3. **Torchynska T. V., Hernandez A. V., Matsumoto Y. et al.** Photoluminescence and structure investigations of Si nano-crystals in amorphous silicon matrix // *Journ. Non-Cryst. Solids*. 2006. **352**, Is. 9–20. P. 1188–1191.
4. **Pavesi L., Negro L. D., Mazzoleni C. et al.** Optical gain in silicon nanocrystals // *Nature*. 2000. **408**, Is. 6811. P. 440–444.
5. **Lu T. Z., Alexe M., Scholz R. et al.** Si nanocrystal based memories: Effect of the nanocrystal density // *Journ. Appl. Phys.* 2006. **100**, N 1. 014310.
6. **Ng C. Y., Chen T. P., Ding L. et al.** Static dielectric constant of isolated silicon nanocrystals embedded in a SiO₂ thin film // *Appl. Phys. Lett.* 2006. **88**, N 6. 063103.
7. **Lee J. S., Lee S., Noh T. W.** Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches // *Appl. Phys. Rev.* 2015. **2**, N 3. 031303.
8. **Гензе Ю. В., Щепина Л. И., Щепин И. Я. и др.** Электрические свойства тонких плёнок на основе LiF с нанокластерами золота и меди // *Изв. РАН. Сер. Физическая*. 2015. **79**, № 2. С. 217–220.
9. **Бердников А. Е., Гусев В. Н., Мироненко А. А. и др.** Эффект переключения проводимости в МДП структурах с диэлектриками на базе кремния, полученными методом низкочастотного плазмохимического осаждения // *Физ. и техн. полупроводников*. 2013. **47**, вып. 5. С. 626–632.
10. **Гисматулин А. А., Камаев Г. Н.** Электрофизические свойства наноструктур Si/SiO₂, полученных методом прямого сращивания // *Письма в ЖТФ*. 2016. **42**, вып. 11. С. 73–81.
11. **Oda S., Huang S. Y., Salem M. A. et al.** Charge storage and electron/light emission properties of silicon nanocrystals // *Physica E: Low-dim. Syst. and Nanostruct.* 2007. **38**, Is. 1–2. P. 59–63.
12. **Качурин Г. А., Яновская С. Г., Ruault M.-O. и др.** Действие облучения и последующего отжига на нанокристаллы Si, сформированные в слоях SiO₂ // *Физ. и техн. полупроводников*. 2000. **34**, вып. 8. С. 1004–1009.
13. **Beyer V., von Borany J., Heinig K. H.** Dissociation of Si⁺ ion implanted and as-grown thin SiO₂ layers during annealing in ultra-pure neutral ambient by emanation of SiO // *Journ. Appl. Phys.* 2007. **101**, N 5. 053516.
14. **Cheyilan S., Elliman R. G., Gaff K., Durandet A.** Luminescence from Si nanocrystals in silica deposited by helicon activated reactive evaporation // *Appl. Phys. Lett.* 2001. **78**, N 12. P. 1670–1672.
15. **Карпов А. Н., Марин Д. В., Володин В. А. и др.** Формирование SiO_x-слоев при плазменном распылении Si- и SiO₂-мишеней // *Физ. и техн. полупроводников*. 2008. **42**, вып. 6. С. 747–752.
16. **Daldosso N., Das G., Larcheri S. et al.** Silicon nanocrystal formation in annealed silicon-rich silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition // *Journ. Appl. Phys.* 2007. **101**, N 11. 113510.
17. **Comedi D., Zalloum O. H. Y., Irving E. A. et al.** X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides // *Journ. Appl. Phys.* 2006. **99**, N 2. 023518.
18. **Zacharias M., Heitmann J., Scholz R. et al.** Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach // *Appl. Phys. Lett.* 2002. **80**, N 4. P. 661–663.
19. **Tsybeskov L., Hirschman K. D., Duttagupta S. P. et al.** Nanocrystalline-silicon superlattice produced by controlled recrystallization // *Appl. Phys. Lett.* 1998. **72**, N 1. P. 43–45.
20. **Gourbilleau F., Portier X., Ternon C. et al.** Si-rich/SiO₂ nanostructured multilayers by reactive magnetron sputtering // *Appl. Phys. Lett.* 2001. **78**, N 20. P. 3058–3060.

21. Sullivan B. T., Lockwood D. J., Labbé H. J., Lu Z.-H. Photoluminescence in amorphous Si/SiO₂ superlattices fabricated by magnetron sputtering // Appl. Phys. Lett. 1996. **69**, N 21. P. 3149–3151.
22. Grom G. F., Lockwood D. J., McCaffrey J. P. et al. Ordering and self-organization in nanocrystalline silicon // Nature. 2000. **407**, Is. 6802. P. 358–361.
23. Качурин Г. А., Черкова С. Г., Марин Д. В. и др. Действие быстрых тяжёлых ионов на многослойные гетероструктуры Si/SiO₂ // Физ. и техн. полупроводников. 2013. **47**, вып. 3. С. 334–339.
24. Neizvestniy I. G., Volodin V. A., Gismatulin A. A. et al. Formation of Si nanocrystals in SiO_x, SiO_x:C:H films and Si/SiO₂ multilayer nano-heterostructures by pulse laser treatments // Proc. SPIE. 2014. **9440**. 94400F.
25. Kirichenko T. A., Yu D., Banerjee S. K., Hwang G. S. Silicon interstitials at Si/SiO₂ interfaces: Density functional calculations // Phys. Rev. B. 2005. **72**, N 3. 035345.
26. Korkin A., Greer J. C., Bersuker G. et al. Computational design of Si/SiO₂ interfaces: Stress and strain on the atomic scale // Phys. Rev. B. 2006. **73**, N 16. 165312.
27. Müller T., Heinig K.-H., Möller W. Nanocrystal formation in Si implanted thin SiO₂ layers under the influence of an absorbing interface // Mater. Sci. and Eng. B. 2003. **101**, Is. 1–3. P. 49–54.
28. Yu D., Lee S., Hwang G. S. On the origin of Si nanocrystal formation in a Si suboxide matrix // Journ. Appl. Phys. 2007. **102**, N 8. 084309.
29. Mikhantiev E. A., Neizvestny I. G., Usenkov S. V., Shwartz N. L. Silicon monoxide role in silicon nanocluster formation during Si-rich oxide layer annealing — Monte Carlo simulation // Comput. Mater. Sci. 2014. **90**. P. 99–105.
30. Tsoukalas D., Tsamis C., Normand P. Diffusivity measurements of silicon in silicon dioxide layers using isotopically pure material // Journ. Appl. Phys. 2001. **89**, N 12. P. 7809–7813.
31. Tu Y., Tersoff J. Structure and energetics of the Si-SiO₂ interface // Phys. Rev. Lett. 2000. **84**, N 19. P. 4393–4396.
32. Bongiorno A., Pasquarello A. Multiscale modeling of oxygen diffusion through the oxide during silicon oxidation // Phys. Rev. B. 2004. **70**, N 19. 195312.
33. Аверкин С. Н., Валиев К. А., Мьяконьких А. В. и др. Разработка низкотемпературных плазмохимических процессов и серии плазменных установок для микро- и нанотехнологий // Тр. ФТИАН. 2005. **18**. С. 121–137.
34. Антоненко А. Х., Володин В. А., Ефремов М. Д. и др. Особенности кинетики окисления поверхности кремния в плазме кислорода с добавками инертных газов // Автометрия. 2011. **47**, № 5. С. 52–58.
35. Brodsky M. H., Frisch M. A., Ziegler J. F., Lanford W. A. Quantitative analysis of hydrogen in glow discharge amorphous silicon // Appl. Phys. Lett. 1977. **30**, N 11. P. 561–563.
36. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 435 с.
37. Тонкие поликристаллические и аморфные пленки: Физика и применения: Пер. с англ. /Под ред. Л. Казмерски. М.: Мир, 1983. 304 с.
38. Камаев Г. Н., Ефремов М. Д., Антоненко А. Х. и др. Формирование и свойства нанопериодических многослойных структур Si/SiO₂, полученных в плазмохимическом реакторе индукционного типа // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2011. **6**, вып. 4. С. 104–115.
39. Зверев А. В., Зинченко К. Ю., Шварц Н. Л., Яновицкая З. Ш. Монте-Карло моделирование процессов роста наноструктур с алгоритмом планирования событий на шкале времени // Российские нанотехнологии. 2009. **4**, № 3–4. С. 103–111.

40. **Карпов А. Н., Зверев А. В., Настовьяк А. Г. и др.** Решёточная модель Монте-Карло для изучения процессов формирования наноструктур // Вычисл. методы и программир. 2014. **15**, вып. 3. С. 388–399.
41. **Zacharias M., Streitenberger P.** Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces // Phys. Rev. B. 2000. **62**, N 12. P. 8391–8396.
42. **Черкова С. Г., Качурин Г. А., Володин В. А. и др.** Фазовое расслоение как основа формирования светоизлучающих нанокластеров кремния в плёнках SiO_x при облучении быстрыми тяжёлыми ионами // Автометрия. 2014. **50**, № 3. С. 93–100.
43. **Ершов А. В., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И. и др.** Термическая эволюция морфологии, структуры и оптических свойств многослойных нанопериодических систем, полученных путём вакуумного испарения SiO и SiO_2 // Физ. и техн. полупроводников. 2013. **47**, вып. 4. С. 460–465.
44. **Володин В. А., Сачков В. А.** Улучшенная модель локализации оптических фононов в нанокристаллах кремния // ЖЭТФ. 2013. **143**, вып. 1. С. 100–108.
45. **Vinciguerra V., Franzo G., Priolo F. et al.** Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/ SiO_2 superlattices // Journ. Appl. Phys. 2000. **87**, N 11. P. 8165–8173.

Поступила в редакцию 30 марта 2016 г.
