

# ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ И КАРБОНИЗАЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Ю. С. Нагорнов \*

Тольяттинский государственный университет  
445667, Тольятти, Россия

Поступила в редакцию 2 мая 2015 г.

Выполнен анализ формирования нанокристаллов SiC кубической модификации в процессе высокотемпературной карбонизации пористого кремния. Предлагается термодинамическая модель для описания совокупности экспериментальных данных, полученных методами атомно-силовой микроскопии, комбинационного рассеяния, спектрального анализа, оже-спектроскопии и рентгенодифракционной спектроскопии. Показано, что поверхностная энергия наночастиц и квантовых нитей кремния в процессе отжига и карбонизации освобождается. Моделирование методом Монте-Карло показало, что освободившаяся энергия позволяет преодолеть барьер зародышеобразования и сформировать нанокристаллы SiC. Выполнен анализ процессов лазерного отжига и электронного облучения карбонизированного пористого кремния.

DOI: 10.7868/S0044451015120135

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение термодинамических характеристик фазового перехода в многокомпонентных средах или средах с развитой открытой поверхностью представляет собой важную фундаментальную задачу современной физики [1–3]. В недавних работах по гетерогенному плавлению [1, 3] была рассмотрена модель динамики плавления тонких металлических пленок на кремнии и оксиде кремния, которая рассматривает поверхность как тонкий слой переохлажденного расплава или адсорбционный слой, снижающий поверхностную энергию кристаллической фазы. В классической термодинамике температурой перехода  $T_0$  из твердого в жидкое состояние принимается температура, при которой наблюдается равенство потенциалов Гиббса для жидкой и твердой фаз. При этом на поверхности процесс плавления наблюдается при температурах существенно меньших, чем температура фазового перехода объемного материала, что обуславливает плавление нанокристаллов и квантовых нитей [1–4]. В результате на поверхности возникает термодинамически устойчивое состояние — жидкий переохлажденный слой, для кото-

рого из равенства потенциалов Гиббса для твердого и жидкого состояний с учетом поверхностной энергии и предположения, что энтропия фазового перехода для поверхности и объема равны, можно записать [3]:

$$\frac{1}{T} \left( \Delta H_{film} + \sigma_L \frac{A_L}{V_L} - \sigma_S \frac{A_S}{V_S} \right) = \Delta S_{film} \approx \Delta S_0 = \frac{\Delta H_0}{T_0}, \quad (1)$$

где индексы «S» и «L» соответствуют твердому и жидкому состояниям,  $T$  — температура ниже температуры плавления  $T_0$ , при которой сосуществуют два состояния — кристаллическое и расплавленный поверхностный слой тонкой пленки,  $\Delta H_{film} = H_{S_{film}} - H_{L_{film}}$  — изменение теплоты плавления тонкой пленки,  $\Delta H_0$  — то же для монокристалла,  $\Delta S_{film} = S_{S_{film}} - S_{L_{film}}$  — изменение энтропии при переходе из твердого в жидкое состояние для тонкой пленки,  $\Delta S_0$  — то же для монокристалла,  $\Delta H_{S,L_{film}}$  и  $S_{S,L_{film}}$  — энтальпии и энтропии пленок,  $\sigma_{S,L}$  — поверхностные удельные энергии,  $A_{S,L}$  и  $V_{S,L}$  — площади поверхностей и объемы.

При гетерогенном плавлении и сворачивании пленки происходит изменение ее площади и, соответственно, освобождение дополнительной энергии, которая может быть использована термодинамичес-

\*E-mail: Nagornov.Yuri@gmail.com

кой системой для дальнейшего плавления [1, 3]. В простейшем случае при неизменности формы пленки и сохранении площади поверхности из выражения (1) следует, что толщина  $h$  поверхностного расплавленного слоя при температуре  $T$  при термодинамическом равновесии пленки и кристалла будет равна [3]

$$h(T) = \frac{\sigma_S - \sigma_L}{\Delta H_{film} - \frac{T}{T_0} \Delta H_0}. \quad (2)$$

Поскольку в формуле (1) не была оговорена форма поверхности, можно учесть, что для пленки объем расплавленного слоя равен  $V = A_S h = A_L h$ , для квантовой нити это соотношение принимает вид  $V = A_S h/4$ , а для кубического нанокристалла  $V = A_S h/6$ . Таким образом, толщина слоя для квантовой нити и кубического нанокристалла соответственно в 4 и 6 раз больше, чем для пленки. Для нанокристаллов и тонких плоских пленок изменение энтальпии фазового перехода можно определить из уравнения Кирхгофа [3–6].

Рассмотрение термодинамики плавления поверхностных пленок позволило описать экспериментальные исследования по динамике сворачивания и плавления металлических пленок на инертных поверхностях, плавление металлических наночастиц в микроканальных структурах, уточнить механизм гетероэпитаксиального роста и роста углеродных нанотрубок [3, 7–9]. Применение этого термодинамического подхода к пористым средам с развитой поверхностью представляет фундаментальный и прикладной интерес. Одним из наиболее изученных пористых материалов является пористый кремний (por-Si), для которого накоплено достаточно много экспериментальных данных по фотолюминесценции, структурным исследованиям, хорошо изучен механизм электрохимического травления и формирования нанокристаллов кремния [10–13].

В работах [13, 14] указывалось на формирование гетероструктур нанокристалл SiC – нанокристалл Si при карбонизации por-Si, при этом механизм этого явления не был выяснен. Целью настоящей работы является применение предложенного термодинамического подхода к объяснению поведения наночастиц кремния в пористом кремнии в процессе отжига и высокотемпературной карбонизации.

## 2. ТЕРМОДИНАМИКА ОТЖИГА НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ

В работе [5] проведена оценка изменения теплоемкости и теплоты плавления для нанокристаллов

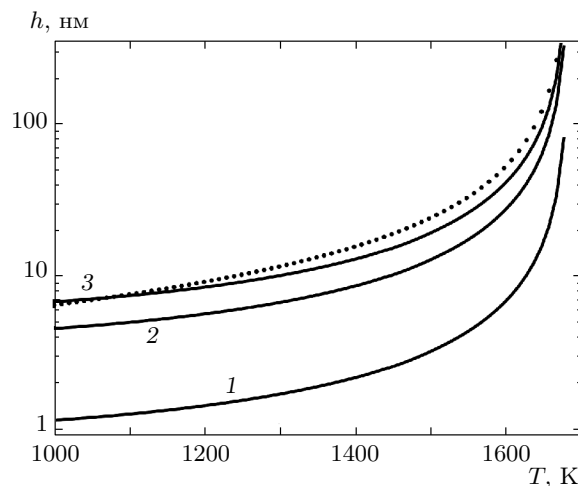
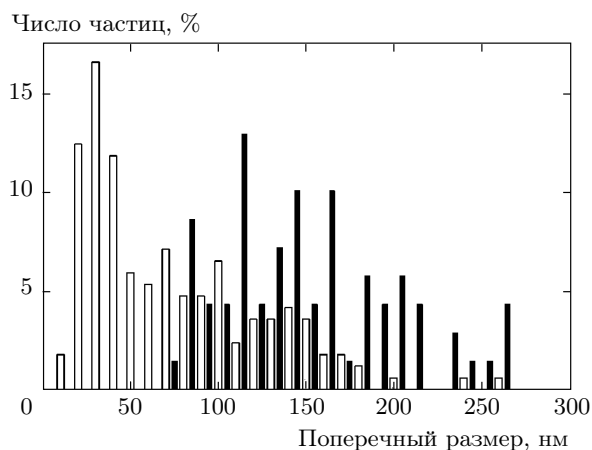


Рис. 1. Температурные зависимости толщины расплавленного слоя кремния для плоскости (1), квантовой нити (2) и нанокристалла (3), рассчитанные по формуле (2), а также данные работы [4] — точки

кремния и было показано, что при диаметре наночастицы 15 нм и более эффект увеличения теплоемкости за счет поверхностной энергии составил менее 1 %. Как показал расчет, в диапазоне температур 800–1687 К энтальпия плавления меняется от 1417 до 1787 Дж/г. Результаты расчетов зависимости толщины  $h$  расплавленного слоя от температуры  $T$  в соответствии с уравнением (2) представлены на рис. 1 для пленки, квантовой нити и нанокристалла. Полученные зависимости можно интерпретировать с нескольких позиций. С одной стороны,  $h(T)$  определяет толщину поверхностного расплавленного слоя, который находится при температуре  $T$  в термодинамическом равновесии с монокристаллом. Другими словами, график  $h(T)$  можно рассматривать как диаграмму состояний — сверху жидкое состояние, снизу — твердое, а сам график показывает толщину переохлажденной жидкости на поверхности кристалла. В результате полученную зависимость можно интерпретировать, как зависимость температуры плавления квантовой системы от ее размера.

Для сравнения на рис. 1 приведены данные работы [4], в которой были термодинамически рассчитаны колебательные спектры и температуры плавления нанокристаллов кремния. Видно, что оба термодинамических подхода дают похожие результаты с той лишь разницей, что в работе [4] зависимость логарифмическая, а по формуле (2) — обратная от  $T$ .

В работе [15] проведены экспериментальные исследования методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) поверхности por-Si до и после высокотем-



**Рис. 2.** Нормированное распределение поперечных размеров частиц для исходного пористого кремния (светлые столбики) и после его высокотемпературной обработки при  $T = 1573$  К (темные столбики)

пературной обработки. При этом для получения информации о структуре и размерах наночастиц на внутренней поверхности пор исходный образец пор-Si подвергался травлению ионами аргона с энергией 4 кэВ под углом  $30^\circ$  к плоскости поверхности так, что толщина слоя распыления составила порядка 300 нм. На исходном пор-Si были обнаружены отдельные наночастицы размерами 10–200 нм, а также нити длиной до 400 нм и поперечным размером 20–50 нм, состоящие из сегментов из нескольких частиц [15].

Экспериментальные АСМ-данные исходного пор-Si до и после высокотемпературной обработки при температуре 1573 К были обработаны по следующему алгоритму. С помощью программного обеспечения Nova АСМ микроскопа Solver P47-SPM компании NT-MDT на скане определялись линейные размеры (продольный и поперечный) каждой частицы, затем проводился подсчет числа частиц, результат которого представлен в виде гистограммы распределения частиц по размерам (рис. 2). На гистограмме представлены только поперечные размеры микро- и наночастиц, поскольку именно наименьший размер определяет температуру и динамику плавления. Видно, что до отжига 80 % частиц имеет размер менее 100 нм, а 50 % — менее 50 нм; при этом распределение достаточно близко к логарифмически-нормальному закону с максимумом около 30 нм.

В процессе отжига пор-Si при температуре 1300 °С в инертной среде в течение 2–5 мин происходит сплавление частиц размером менее 70 нм

**Таблица.** Поверхностная энергия  $\sigma$  для монокристаллического кремния

Ссылка	$\sigma_{100}$ , аДж/нм <sup>2</sup>	$\sigma_{110}$ , аДж/нм <sup>2</sup>	$\sigma_{111}$ , аДж/нм <sup>2</sup>
[17]	2.39	1.7	1.74
[18]	2.35	1.75	1.99
[19]	2.51	1.78	1.47
[20]	1.51	1.99	1.45
[21]	2.13	1.51	1.23

(рис. 2). При этом появляются частицы сравнительно крупных размеров — от 140 до 260 нм, число которых достаточно велико и составляет более 55 %, а число частиц размерами от 70 до 130 нм — более 40 %. Очевидно, что в процессе отжига происходит коалесценция частиц за счет плавления частиц размерами 10–90 нм. В результате частицы размерами менее 70 нм исчезают, а появляются частицы размерами более 150 нм.

В соответствии с предлагаемым подходом плавление сферических наночастиц при температуре 1573 К возможно для размеров частиц менее 47 нм, а для квантовых нитей — менее 31 нм. Объяснить плавление наночастиц больших размеров возможно только в рамках предлагаемого подхода освобождения поверхностной энергии и ее использования для фазового перехода. Для этого необходимо знать величины поверхностной энергии и энтальпии плавления.

Величина энтальпии плавления определена достаточно точно и составляет 4.16 аДж/нм<sup>3</sup> [16]<sup>1)</sup>. Определение поверхностной энергии, напротив, вызывает трудности как экспериментального, так и теоретического плана [17–21]. В таблице для монокристаллического кремния приведены значения поверхностной энергии для разных направлений, полученные как экспериментально [21], так и теоретически [17–20]. Видно, что при расчетах поверхностной энергии получаются существенно различные результаты по нескольким причинам. Во-первых, при расчетах *ab initio* результат зависит от выбранного приближения, а при расчетах методом молекулярной динамики — от выбора формы потенциала и значений его параметров. Во-вторых, результат расчета зависит от таких факторов, как состояние поверхно-

<sup>1)</sup> аДж =  $10^{-18}$  Дж.

сти (релаксированная/напряженная), от числа атомов на поверхности и т. д. В любом случае величина поверхностной энергии варьируется в диапазоне 1.23–2.51 аДж/нм<sup>2</sup>.

Наиболее простым является случай «сворачивания» квантовой нити, когда под действием отжига происходит плавление поверхности квантовой нити, уменьшение ее площади и, соответственно, освобождение поверхностной энергии, которая, вероятно, идет на плавление твердотельного остова квантовой нити. Для того чтобы процесс сворачивания квантовой нити имел место, необходимо, чтобы величина освобождающейся поверхностной энергии была больше энергии плавления остова. Для проведения оценки максимального диаметра квантовой нити, участвующей в процессе плавления, необходимо принять ее форму в виде трубы радиусом  $R$ , на поверхности которой при температуре  $T = 1573$  К находится расплавленный слой толщиной 31 нм (см. рис. 1). Принимая, что освобождающаяся поверхностная энергия  $\sigma \Delta S$  на бесконечно малом участке  $\Delta x$  равна энтальпии плавления  $H_0 \Delta V$ , и подставляя значения для элементов объема и площади, получаем, что  $R = 35$ – $38$  нм в зависимости от величины поверхностной энергии, так что диаметр наночастиц получается равным 70–76 нм. Видно (см. рис. 2), что именно эта величина на гистограмме является минимальным размером частиц после отжига при температуре 1573 К.

В соответствии с работой [5] результаты моделирования методом Монте-Карло процесса отжига нанопор в  $\text{por-Si}$  также согласуются с результатами предлагаемого термодинамического подхода. В работах [12, 22–24] моделирование показало, что при отжиге нанопор происходит формирование полостей внутри, причем их число зависит от начальной геометрии пор и температуры отжига. Расчет изменения поверхностной энергии нанопор [5] показал, что при данной температуре это изменение зависит от начальной глубины и ширины поры и лимитирует как форму возникающих полостей, так и их количество. При этом глубина нанопор варьировалась в широком диапазоне от 3 до 400 нм, а ширина — от 3 до 7 нм [5, 24].

### 3. ТЕРМОДИНАМИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

В процессе высокотемпературной карбонизации пористого кремния поверхностная энергия наночас-

тиц кремния может выступать в качестве источника энергии для преодоления барьера зародышеобразования при формировании нанокристаллов карбида кремния [6]. В соответствии с теорией зародышеобразования [25], которая рассматривает фазовый переход при условиях, близких к равновесным, изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  зародыша новой фазы при конечной температуре  $T$  составит

$$\Delta G = V(\Delta g + \varepsilon_V) + \sum \sigma S, \quad (3)$$

где  $V$  — объем зародыша,  $S$  — площадь поверхности соответствующей грани,  $\sigma$  — поверхностная энергия соответствующей грани,  $\Delta g$  — удельное изменение энергии Гиббса на единицу объема без учета поверхностной энергии, определяемое степенью переохлаждения системы,  $\varepsilon_V$  — удельная упругая энергия. Поверхностная энергия для зародыша сферической формы записывается в виде произведения  $\sigma S$ , где  $\sigma$  — средняя величина по различным направлениям. Известно [25], что функция  $\Delta G$  имеет максимум в точке  $r_c$ , соответствующей критическому радиусу зародыша.

Используя известные справочные данные [26] для энтальпий образования кристаллов кремния и карбида кремния кубической модификации, равные  $\Delta H(\text{c-Si}) = -45.5$  кДж/моль и  $\Delta H(3\text{C-SiC}) = -62.7$  кДж/моль, и учитывая, что переход осуществляется из кристаллического состояния кремния в кристаллическое состояние кубического карбида кремния при конечной температуре, можно найти величину  $\Delta g$ . При этом температура будет задавать темп реакции фазового перехода, а энергия перехода будет определяться только разницей энтальпий. В рассматриваемом случае карбонизация происходит при температурах, когда нити кремния в  $\text{por-Si}$  находятся в жидком состоянии [15]. Поэтому в модели можно не учитывать упругую энергию  $\varepsilon_V$  в выражении (3). Таким образом, для расчета критического радиуса необходимо знать среднюю величину поверхностной энергии кристалла 3C-SiC. Для определенности воспользуемся значением поверхностной энергии, полученной экспериментально [6, 27] и равной 2.18 аДж/нм<sup>2</sup>.

В работе [6] определены критический радиус и энергия зародышеобразования для различных параметров поверхностной энергии и температуры карбонизации. При этом с ростом температуры от 1073 до 1573 К критический радиус зародыша и свободная энергия барьера меняются соответственно от 3.1 до 4.1 нм и от 550 до 976 эВ. Понятно, что для создания зародыша карбида кремния кубической модификации системе необходимо преодолеть энергетический

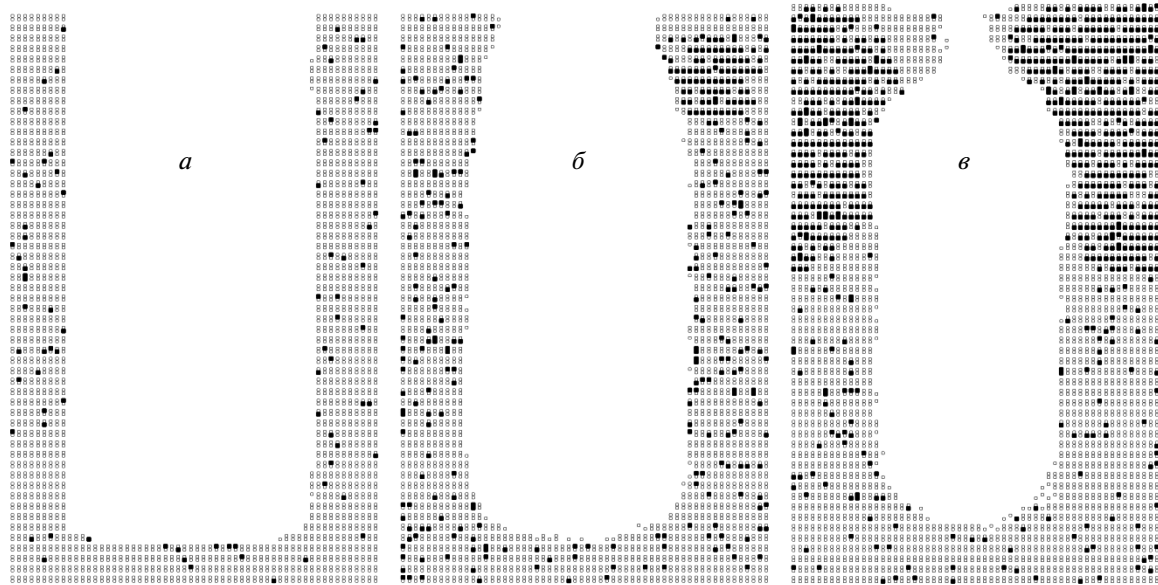


Рис. 3. Динамика карбонизации пористого кремния при температуре 1273 К. Время карбонизации  $t = 1$  с (а), 7 с (б), 14 с (в), глубина пористого слоя 15 нм, толщина 4.5 нм. Светлые точки — атомы кремния, темные — атомы углерода [6, 24]

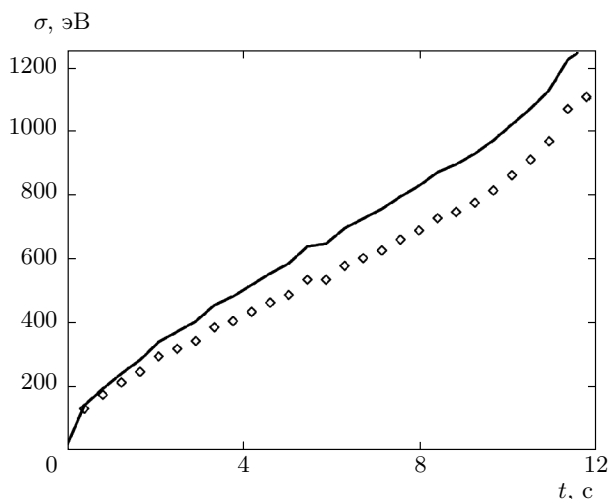
барьер  $\Delta G_c$ , а также создать приток атомов углерода к поверхности зародыша, чтобы осуществить его рост.

Результаты моделирования методом Монте-Карло по алгоритму, описанному в работах [28–30], динамики зародышеобразования карбида кремния в процессе карбонизации por-Si [6, 24] представлены на рис. 3 и 4. Численное моделирование показало несколько интересных особенностей формирования нанокристаллов карбида кремния. Во-первых, нанокристаллы формируются только в квантовых нитях кремния и не формируются в монокристаллической подложке, что также совпало с результатами экспериментальных данных [6, 15, 31]. Во-вторых, коэффициент стехиометричности  $k_{\text{SiC}}$  зависит от температуры карбонизации:  $k_{\text{SiC}} = 0.8$  при 1273 К и  $k_{\text{SiC}} = 0.6\text{--}0.7$  и при 1173 К [24, 31]. Более того, при значительном снижении температуры (до 1073 К и ниже) формирование нанокристаллов карбида кремния не происходит вовсе. В-третьих, формирование нанокристаллов карбида кремния происходит за времена, на порядки меньшие, чем процесс оплывания пор и квантовых нитей в процессе отжига [22]. Как показали расчеты, нанокристаллы формируются за времена 5–15 с.

В численном эксперименте скорость осаждения составляла 1–2 атомных слоя в секунду, что соответствует режиму эпитаксиального роста кристалла. В

случае неглубоких пор (до 45 нм) нанокристалл в квантовой нити формируется около вершин пор и квантовых нитей [6, 24] (рис. 3). При этом динамика формирования кластеров карбида кремния внутри квантовой нити состоит из нескольких шагов [31]: осаждение атомов углерода, поверхностная диффузия вдоль стенок пор и квантовых нитей, объемная диффузия внутрь квантовых нитей (рис. 3а), формирование кластера карбида кремния в центре квантовой нити (рис. 3б) и ее дальнейший рост, закрытие пор в процессе отжига и оплавление квантовых нитей (рис. 3в).

В процессе численного эксперимента для оценки роли поверхностной энергии был проведен расчет величины поверхностной энергии и разницы между ее начальной величиной и текущим значением, т. е. величины освобожденной поверхностной энергии (рис. 4). Как показали расчеты [6, 24], в начальный период времени (до 4 с) поверхностная диффузия примерно в 80–100 раз превосходит поток в объем пористого кремния. Затем (от 4 до 12 с) происходит несколько процессов одновременно: вершины пор перекрываются из-за оплывания квантовых нитей кремния, а общая площадь сокращается до 50 % от начальной [24] по двум причинам — во-первых, из-за уменьшения площади квантовых нитей кремния за счет их оплывания, во-вторых, за счет осаждения атомов углерода на вершины квантовых ни-



**Рис. 4.** Динамика изменения освобожденной поверхностной энергии одной поры шириной 4.5 нм и глубиной 15 нм в процессе карбонизации при температуре 1273 К. Точки — расчет без учета изменения структуры поверхности, кривая — расчет с учетом изменения структуры поверхности по плоскости {111}

тей, что приводит к увеличению объема квантовых нитей кремния, перекрыванию и заполнению пор. Именно в начальный период карбонизации происходят формирование нанокристаллов карбида кремния (см. рис. 3) и преодоление барьера зародышеобразования за счет изменения поверхностной энергии [6].

Для проведения численной оценки изменения поверхностной энергии квантовых нитей взято два крайних случая (рис. 4). В первом считалось, что структура поверхности не меняется, а меняется только ее абсолютная величина. Во втором случае полагалось, что структура поверхности меняется резко в сторону направления {111}, так что к моменту моделирования  $t = 12$  с ее доля составляет 50%; для определенности изменения принимались линейными. Соответственно значение поверхностной энергии в процессе карбонизации лежит между этими крайними случаями.

Как показали расчеты [6], при температуре 1273 К энергия барьера зародышеобразования  $\Delta G_c = 682$  эВ освобождается в течение 7–9 с (рис. 4). Из рис. 3 видно, что в тот же момент происходит формирование нанокристалла карбида кремния, что косвенно подтверждает расходование поверхностной энергии на преодоление барьера зародышеобразования [6, 22]. Учитывая диффузи-

онные процессы в системе монокремний — атомы углерода, можно объяснить, почему при низких температурах не формируются нанокристаллы карбида кремния. В процессе высокотемпературной карбонизации пористого кремния дополнительная энергия берется только за счет уменьшения поверхностной энергии пор. В результате термодинамическая система атомов углерода и кремния получает необходимую энергию для образования зародыша. Если освобождение поверхностной энергии при температуре 1273 К происходит за 7–8 с, то освобождение энергии такой же величины при более низких температурах будет происходить на порядки медленнее [22, 24]. Поскольку при температурах 1073 К и выше коэффициент диффузии углерода больше, чем у кремния [32], атомы углерода при таких температурах будут успевать проникнуть в объем квантовой нити кремния и использовать освобождающуюся поверхностную энергию для формирования зародыша. Наоборот, при температурах ниже 1073 К атомы углерода не успевают создать пересыщение внутри квантовой нити кремния и не используют поверхностную энергию пор. Именно поэтому при снижении температуры карбонизации наблюдается уменьшение коэффициента стехиометричности  $k_{SiC}$ , который зависит от температуры карбонизации [24, 31].

Другой причиной является тот факт, что с уменьшением температуры динамика преобразования поверхности пор уменьшается на порядки по экспоненциальному закону, как и скорость формирования зародышей, в то время как рассеяние энергии зависит только от градиента температур и меняться будет линейно. В результате часть освобождающейся энергии поверхности рассеивается в окружающую среду, и чем меньше температура карбонизации и отжига, тем большая часть энергии будет рассеиваться.

Предлагаемый подход позволяет объяснить экспериментальные данные по АСМ, оже-спектроскопии и изменению спектров комбинационного рассеяния карбонизированного пористого кремния, полученные в предыдущих работах [12–15, 22–24, 33].

#### 4. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались образцы, созданные на основе пластин монокремния  $n$ -типа с удельным сопротивлением 4.5 Ом·см и ориентацией (100). Пористый кремний формировался 30-минутным электрохимическим травлением в электролите, содержащем HF и  $C_2H_5OH$  в объемном соот-

ношении 1:1, при плотности тока  $20 \text{ мА/см}^2$ . После формирования пористого слоя образцы помещались в реактор, в котором проводилась карбонизация в диапазоне температур  $800\text{--}1350^\circ\text{C}$  в течение 2–60 мин в среде углеродосодержащего газа  $\text{CCl}_4$  и газа-носителя (водорода). В процессе карбонизации образцы легировались атомами Ga, P и B до концентраций  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Топология поверхности образцов определялась при помощи сканирующего туннельного микроскопа Solver P47-SPM-MDT корпорации NT-MDT. Химический анализ поверхности образцов проводился в аналитической камере оже-спектрометра 09ИОС-10-005, энергия первичных электронов составляла 3 кэВ. Плотность состояний в валентной зоне определялась по форме оже-пика  $L_{23}VV$  кремния, что предусматривало интегрирование оже-пика, коррекцию аппаратного уширения, удаление фона неупругих потерь и обращение самосвертки [13, 14].

Рентгеноструктурный анализ карбонизированного пористого кремния проводился при помощи дифрактометра ДРОН-3М. Щель дифрактометра для всех измерений была постоянной; при этом погрешность измерений составляла 1–2 %. Шаг, с которым проводились все измерения, составлял  $0.1^\circ$ , что исключало влияние методики измерений на форму спектров. При исследовании спектров комбинационного рассеяния света использовалась автоматизированная установка ДФС-52. Спектральная ширина щели спектрометра в проведенных экспериментах была равна  $1\text{--}4 \text{ см}^{-1}$ . В качестве источника монохроматического излучения для возбуждения спектров комбинационного рассеяния света был использован твердотельный непрерывный YAG:Nd-лазер ЛТН 402А, работающий на второй гармонике с длиной волны 532 нм. Плотность мощности возбуждающего лазерного излучения на образце во время регистрации составляла  $1\text{--}5 \text{ Вт/см}^2$ .

### 5. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

На рис. 5 и 6 представлены АСМ-данные карбонизированного пор-Si в течение 5 мин при температуре  $1300^\circ\text{C}$ . На скане видны (рис. 5) вкрапления фазы  $3\text{C-SiC}$ , имеющие форму характерного зернообразного нароста размерами  $70\text{--}110 \text{ нм}$  в продольном направлении и  $20\text{--}70 \text{ нм}$  в поперечном (рис. 6). При более детальном рассмотрении видно, что каждая частица состоит из 5–10 фрагментов размерами не более  $20\text{--}30 \text{ нм}$  каждый.

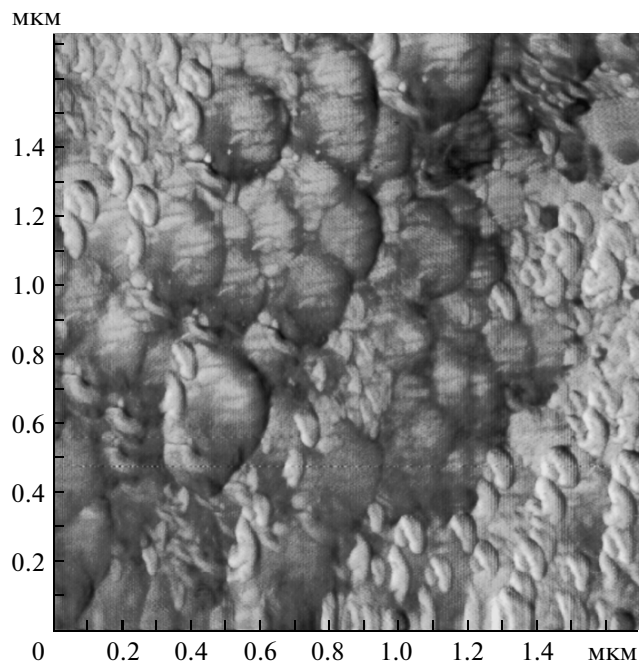


Рис. 5. Полученные при помощи АСМ фазовые профили поверхности пористого кремния, карбонизированного в течение 5 мин при температуре  $1573 \text{ К}$ . Более светлые участки — наночастицы карбида кремния, более темные участки — микрокристаллы кремния

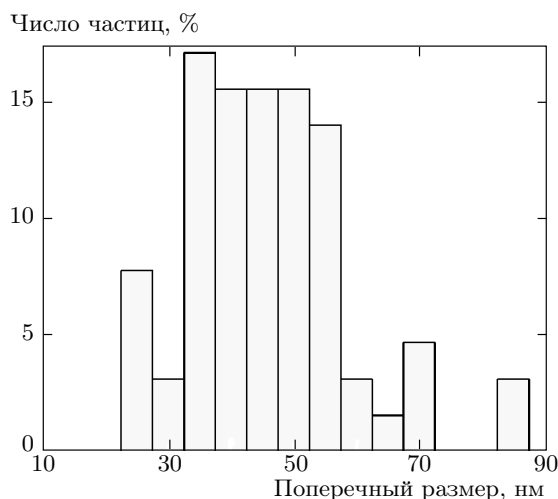


Рис. 6. Нормированное распределение наночастиц карбида кремния по поперечным размерам по АСМ-данным

На нормированном распределении наночастиц карбида кремния по поперечным размерам (рис. 6) видно, что характерный размер частиц заключен в узком диапазоне 35–55 нм. При этом из рис. 5 также видно, что форма частиц напоминает свернувшуюся в 2–3 раза нить исходного пористого кремния. Сравнение полученных экспериментальных АСМ-данных с результатами термодинамического расчета позволяет заключить, что в процессе высокотемпературной обработки происходит плавление частиц кремния с поперечными размерами до 70 нм (см. рис. 2). За счет уменьшения поверхностной энергии частицы переходят в жидкое состояние, сворачиваясь, принимают форму зернообразного нароста. В это же время происходит их карбонизация, насыщение углеродом, преодоление барьера зародышеобразования и формирование карбид-кремниевой фазы 3C-SiC. В соответствии с термодинамическими расчетами (см. рис. 1) квантовые нити с поперечными размерами менее 31 нм переходят в жидкое состояние. Именно поэтому на гистограмме (рис. 6) более 90 % наночастиц 3C-SiC имеют размеры более 30 нм.

С точки зрения технологии выращивания гетероэпитаксиальных слоев 3C-SiC на подложках монокремния, процесс карбонизации является предварительным для согласования постоянных решеток и уменьшения механического напряжения на границе двух фаз [15, 33]. При этом образцы *por-Si* служили только для предварительной карбонизации, а сам рост слоев 3C-SiC не осуществлялся. В этом случае применяется химический газотранспортный метод в открытой системе с использованием твердофазного кремния и углерода [33]. Наиболее интересным экспериментальным результатом является тот факт, что при карбонизации монокристаллического кремния формирование нанокристаллов не происходит [13, 15, 31], что полностью соответствует принятому походу, поскольку в монокремнии нет избыточной поверхностной энергии и невозможно преодолеть барьер зародышеобразования. В численном моделировании методом Монте-Карло был получен такой же результат — отсутствие нанокристаллов в монокристаллической подложке. По данным послынного оже-анализа после карбонизации монокремний пересыщен атомами углерода [15, 33].

В работе [15] были получены спектры рентгеновской дифракции карбонизированного *por-Si*, в котором присутствуют линии  $2\theta = 41.3^\circ$  и  $2\theta = 90.2^\circ$ , отвечающие направлениям (200) и (400) 3C-SiC [34]. При увеличении времени карбонизации в 15 раз (с 4 до 60 мин) значение интегральной полушири-

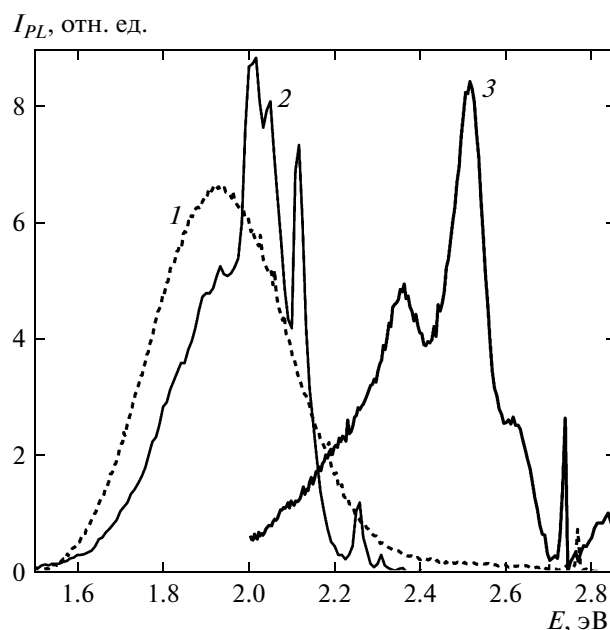


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции исходного нанопористого кремния (1), карбида кремния кубической модификации, легированного алюминием (2), и нанопористого кремния, карбонизированного при температуре 1270 К в течение 2 мин с одновременным легированием галлием до концентраций  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (3)

ны  $\beta$  дифракционных пиков 3C-SiC практически не меняется. Связывая значение  $\beta$  со средним размером нанокристаллов, можно предположить, что время высокотемпературной карбонизации практически не влияет на размер нанокристаллов 3C-SiC. В соответствии с данными численного моделирования методом Монте-Карло (см. рис. 3) нанокристаллы 3C-SiC формируются внутри квантовых нитей кремния, в результате образуется гетероструктура 3C-SiC-Si. В работе [14] изменение спектров фотолюминесценции после карбонизации *por-Si* объясняется также формированием гетероструктуры нанокристалл 3C-SiC – нанокристалл Si. На рис. 7 представлены спектры нанопористого кремния, карбонизированного при температуре 1270 К в течение 2 мин с одновременным легированием галлием до концентраций  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Видно, что максимум спектра фотолюминесценции после карбонизации *por-Si* изменяет свою форму (рис. 7) и сдвигается в область высоких энергий на 0.3–0.5 эВ по отношению к спектру монокристаллического 3C-SiC, легированного алюминием. В соответствии с оценками работ [13, 15, 34], сдвиг спектра объясняется квантоворазмерным эффектом в нанокристаллах 3C-SiC размерами 5–10 нм.



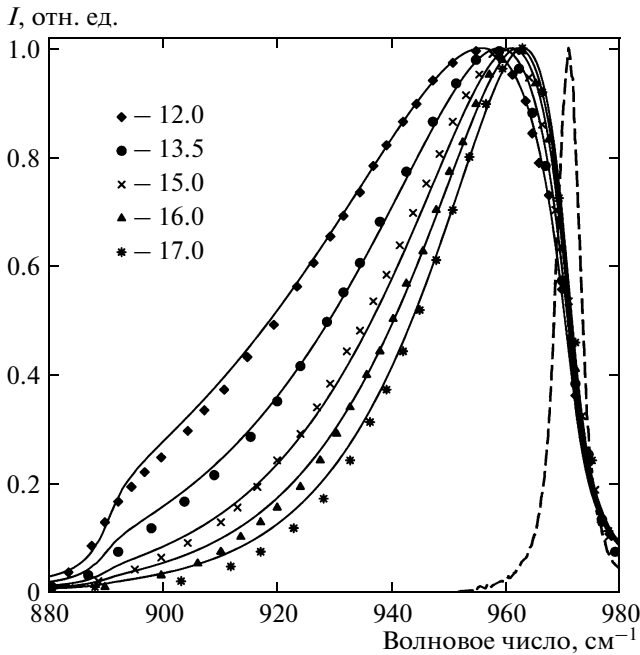


Рис. 8. Нормированные спектры комбинационного рассеяния в диапазоне длин волн 880–980 см<sup>-1</sup>: линии — экспериментальные данные, точки — расчет в соответствии с формулами (4) и (5), в которых в качестве подгоночного параметра использовался только размер нанокристаллов карбида кремния, указанный на рисунке в монослоях. Для сравнения показан график для монокристаллического карбида кремния кубической модификации 3C-SiC (штриховая линия)

Спектр фотолюминесценции карбонизированного *por-Si*, легированного галлием, обладает неоднородной структурой с двумя хорошо различаемыми линиями на 2.34 и 2.53 эВ (рис. 7). При этом форма спектра повторяет структуру спектра объемного 3C-SiC, легированного алюминием [35]. Отсутствие тонкой структуры линий люминесценции связано с измерением при комнатной температуре, в то время как спектр монокристаллического 3C-SiC измеряли при 4.2 К [35], поскольку интенсивность люминесценции при комнатной температуре уменьшается на несколько порядков. Кроме того, различно соотношение интенсивностей полос фотолюминесценции, отвечающих излучательной аннигиляции с участием фононов и донорно-акцепторных пар. В работе [36], как и в случае образцов карбонизированного *por-Si*, соотношение интенсивностей полос меняется.

Экспериментальные данные (рис. 7, линии 2 и 3) свидетельствуют о том, что спектр наночастиц карбида кремния сдвинут на 0.5 эВ относительно спек-

тра 3C-SiC. Для оценки влияния квантоворазмерного эффекта и учета разброса по размерам нанокристаллитов SiC были проведены исследования методом комбинационного рассеяния [15]. Интересно, что в процессе измерений спектр SiC с максимумом около 970 см<sup>-1</sup>, совпадающим по положению с известной LO-модой карбида кремния [37], претерпевает существенные изменения (рис. 8), в то время как характеристики кремниевой полосы остаются неизменными. Во-первых, максимум спектра сдвигается с 960 к 967 см<sup>-1</sup>, во-вторых, полуширина уменьшается от 51 до 26 см<sup>-1</sup> и, в-третьих, интенсивность пика заметно увеличивается. Все изменения происходят за 2–3 ч, затем форма и интенсивность спектра не изменяются в течение длительного времени. По спектрам комбинационного рассеяния образцов карбонизированного *por-Si* был оценен средний размер нанокристаллов 3C-SiC [15] в соответствии с формулой для интенсивности спектра комбинационного рассеяния:

$$I(\omega) = \int \frac{|C(0, \mathbf{q})|^2 d^2 q}{[\omega - \Omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (4)$$

где  $C(0, \mathbf{q})$  — амплитуда рассеяния в направлении волнового вектора  $\mathbf{q}$ ,  $\Gamma_0$  — ширина линии оптического фонона и для фононной дисперсионной кривой

$$\Omega(q) = \sqrt{\frac{\omega_0^2}{2}} \left( 1 + \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{aq}{2}} \right), \quad (5)$$

$$\gamma^2 = 1 - \left( \frac{2\omega_1^2}{\omega_0^2} - 1 \right)^2,$$

где для карбида кремния  $\omega_0 = 972$  см<sup>-1</sup> и  $\omega_1 = 829$  см<sup>-1</sup> [34, 36] — частоты ТО-моды соответственно в центре и на границе зоны Бриллюэна в направлении  $X$ ,  $a$  — подгоночный параметр, соответствующий размеру ограничения или диаметру нанокристалла.

Расчеты показали, что за время лазерного облучения с плотностью мощности 1–5 Вт/см<sup>2</sup> средний размер нанокристаллов 3C-SiC увеличивается от 5.2 до 7.3 нм или от 12 до 17 монослоев [15] (рис. 8). Таким образом, частицы карбида кремния размерами 25–70 нм (рис. 5 и 6) состоят из нанокристаллов размерами до 10 нм, что подтверждается моделированием Монте-Карло, которое показало нарушение кристалличности в частице [6] с коэффициентом стехиометричности 0.5–0.8 в зависимости от температуры карбонизации. В работе [38] предполагается, что сдвиг спектра в высокоэнергетическую область связан с излучательной аннигиляцией носителей заряда в интерфейсном слое гетероперехода

наночастиц 3C-SiC и Si. В пользу данного предположения также свидетельствует и тот факт, что в интервалах 1270–1470 К и 2–4 мин положение максимумов фотолюминесценции не зависит от времени и температуры карбонизации образцов. Существование гетероперехода в образцах карбонизированного *por-Si* подтверждается предшествующими экспериментальными работами [14, 23, 24, 38, 39]. Так, в работе [40] наблюдался эффект длительного (до 3 с) послесвечения при легировании карбонизированного *por-Si* атомами бора, что также объясняется существованием *p-n*-перехода в гетероструктуре нанокристалл *p*-типа SiC – нанокристалл *n*-типа Si.

Таким образом, предложенная термодинамическая модель позволяет объяснить результаты моделирования методом Монте-Карло, АСМ-данные, косвенно данные фотолюминесценции и существование гетероперехода нанокристалл 3C-SiC – нанокристалл Si, а также данные комбинационного рассеяния. В соответствии с моделью после карбонизации *por-Si* в наночастицах остаются зародыши нанокристаллов 3C-SiC размерами порядка радиуса зародышеобразования, т. е. 3–4 нм. В процессе мощного лазерного облучения происходит нагрев области облучения до высоких температур, который позволяет отжигать зародыши меньших размеров и завершает термодинамически выгодный процесс кристаллизации до размеров, больших размеров зародышей, т. е. 6–7 нм, либо уменьшает дефектность структур карбида кремния, тем самым увеличивая размер кристаллической области. После лазерного отжига в течение 2 ч полуширина пика и положение максимума спектра комбинационного рассеяния не изменялись. Следовательно, средний размер нанокристаллов достигает 7.3 нм, а затем не изменяется. Вероятно, это связано с тем, что в процессе лазерного отжига используются все атомы углерода, растворенные в частицах кремния, происходит отжиг дефектов в нанокристалле, в результате их структура становится более совершенной.

В работах [39–42] проводилось облучение электронами с энергиями 3–5 кэВ карбонизированного *por-Si*. После облучения наблюдалось увеличение интенсивности и уменьшение полуширины рентгенодифракционных максимумов, отвечающих направлениям (200) и (400) 3C-SiC, что может быть связано как с дополнительным образованием карбидкремниевой фазы, так и с уменьшением упругих деформаций. При условии, что упругие деформации оказывают одинаковое влияние на уширение пиков в рентгенодифракционных спектрах для исходного и облученного образцов, было рассчитано, что относитель-

ное увеличение размеров зерен 3C-SiC при электронном облучении составляет 18.6 % [41]. Кроме того, в отличие от исходного образца *por-Si*, фотолюминесценция которого полностью гасла при облучении электронами с дозой более  $D = 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , карбонизированные образцы показывали устойчивую фото- и катодолюминесценцию, которая имела бело-синий цвет и практически не изменялась в процессе длительного облучения [42].

В процессе электронного облучения карбонизированного *por-Si* методом оже-спектроскопии были получены экспериментальные данные для плотности состояний  $\rho(E)$  в валентной зоне при помощи интегрирования  $L_{23}VV$ -пика кремния [41, 42] и его последующей самосвертки. При облучении электронами с более высокой дозой  $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  плотность состояний в валентной зоне образца принимала вид спектра, характерного для кубической модификации карбида кремния 3C-SiC, что подтверждает предположение об увеличении карбидкремниевой фазы. При таких же дозах электронного облучения в исходном *por-Si* происходит изменение плотности состояний  $\rho(E)$ , которая приобретает вид, характерный для аморфного кремния [41, 42].

До сих пор объяснения этим данным дано не было, поскольку не ясен механизм аморфизации поверхности *por-Si* и разрушения нанокристаллов кремния электронами с энергиями 3–5 кэВ. Известно, что порог дефектообразования в монокристаллическом кремнии для электронов составляет 170 кэВ, что более чем на порядок выше используемых в эксперименте энергий. С точки зрения предлагаемой термодинамики фазового перехода, состояние нанокристалла является неустойчивым, система стремится уменьшить площадь и поверхностную энергию. При этом поверхностные атомы нанокристалла являются более подвижными в силу наличия слоя переохлажденной жидкости. По данным работы [43] энергия активации диффузии адатомов кремния на поверхности (111) монокристалла кремния составляет 0.50–0.95 эВ в зависимости от положения на потенциальной поверхности. Понятно, что в процессе электронного облучения с энергиями 3–5 кэВ будет происходить активация поверхностной диффузии. Достижение высоких доз  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  при непрерывном облучении электронами происходит за несколько часов, т. е. достаточно медленно. Можно предположить, что поверхностная диффузия атомов кремния будет стремиться уменьшить площадь поверхности, что приведет к освобождению дополнительной поверхностной энергии, постепенному разрушению нанокристалла и переходу к аморфному состоянию.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе в рамках модели поверхностного гетерогенного плавления выполнен анализ формирования нанокристаллов карбида кремния в процессе высокотемпературной карбонизации  $\text{por-Si}$ . Получено распределение частиц по поперечным размерам для исходного пористого кремния после высокотемпературной обработки. Показано, что происходит поверхностное плавление наночастиц размерами менее 70 нм при температуре 1573 К, в которых формируются нанокристаллы карбида кремния кубической модификации. Из анализа поверхности карбонизированного  $\text{por-Si}$  методом атомно-силовой микроскопии следует, что формируются частицы карбида кремния в диапазоне размеров 25–70 нм. Моделирование методом Монте-Карло показало, что частицы карбида кремния имеют несовершенную структуру и состоят из нескольких нанокристаллов. В момент формирования нанокристалла  $3\text{C-SiC}$  освободившаяся поверхностная энергия в процессе карбонизации соответствует барьеру зародышеобразования для термодинамической системы кремний–карбид кремния кубической модификации.

Спектры фотолюминесценции карбонизированного пористого кремния, легированного атомами галлия, свидетельствуют о формировании гетероструктуры нанокристалл Si – нанокристалл  $3\text{C-SiC}$ , что подтверждается моделированием методом Монте-Карло. Экспериментальные данные рентгеноспектрального анализа и рамановской спектроскопии позволили зафиксировать эффект увеличения размеров нанокристаллов под действием электронного и лазерного облучения, что в рамках модели соответствует термодинамически выгодному процессу увеличения размера зародыша выше его критического радиуса. В рамках модели поверхностного плавления частиц также был предложен механизм разрушения нанокристаллов кремния под действием длительного электронного облучения с энергией 3–5 кэВ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. U. Tartaglino, T. Zykova-Timan, F. Ercolessi, and E. Tosatti, *Phys. Rep.* **411**, 291 (2005).
2. P. Muller and R. Kern, *Surf. Sci.* **529**, 59 (2003).
3. Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, *ФТТ* **51**, 2012 (2009).
4. C. C. Yang, G. Li, and Q. Jiang, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 4961 (2003).
5. Ю. С. Нагорнов, *Письма в ЖТФ* **41**(11), 35 (2015).
6. Ю. С. Нагорнов, *ЖТФ* **85**(5), 71 (2015).
7. Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, Е. Н. Редичев, Р. М. Аммосов, *ФТТ* **49**, 172 (2007).
8. А. А. Буздуган, С. А. Гаврилов, Д. Г. Громов и др., *Изв. вузов, электроника* **2**, 21 (2007).
9. M. Wautelet, J. P. Dauchot, and M. Hecq, *Nanotechnology* **11**, 6 (2000).
10. Е. А. Агафонова, М. Н. Мартышов, П. А. Форш, *ФТП* **44**, 367 (2010).
11. Д. М. Жигунов, Н. В. Швыдун, А. В. Емельянов и др., *ФТП* **46**, 369 (2012).
12. Б. М. Костишко, А. В. Золотов, Ю. С. Нагорнов, в сб. *Тезисы конф. «Кремний. Школа-2001»*, Черноголовка (2001), с. 50.
13. Б. М. Костишко, Ш. Р. Атажанов, И. П. Пузов и др., *Письма в ЖТФ* **26**(5), 42 (2000).
14. Б. М. Костишко, Ю. С. Нагорнов, С. Я. Саломатин, Ш. Р. Атажанов, *Письма в ЖТФ* **30**(3), 7 (2004).
15. Ю. С. Нагорнов, Б. М. Костишко, С. Н. Миков и др., *ЖТФ* **77**(8), 135 (2007).
16. С. П. Жвавый, *ЖТФ* **70**(8), 58 (2000).
17. A. A. Stekolnikov, J. Furthmuller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **65**, 115318 (2002).
18. G.-H. Lu, M. Huang, M. Cuma, and F. Liu, *Surf. Sci.* **588**, 61 (2005).
19. A. Zdyb, J. M. Olchowik, and M. Mucha, *Mater. Sci. (Poland)* **24**, 1109 (2006).
20. S. Hong and M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* **57**, 6262 (1998).
21. R. J. Jaccodine, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 524 (1963).
22. Б. М. Костишко, А. В. Золотов, Ю. С. Нагорнов, *ФТП* **43**, 372 (2009).
23. B. M. Kostishko, A. V. Zolotov, and Sh. R. Atazhanov, *Phys. Low-Dim. Struct.* **3/4**, 1 (2004).
24. А. В. Золотов, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук, УлГУ, Ульяновск (2007).
25. А. Р. Вест, *Химия твердого тела. Теория и приложения*, ч. 1, Мир, Москва (1988).
26. *Справочник по электротехническим материалам*, т. 3, под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева, Энергоатомиздат, Ленинград (1988).

27. B. N. Oshcherin, Phys. Stat. Sol. (a) **34**, K181 (1976).
28. S. Kersulis and V. Mitin, Semicond. Sci. Technol. **10**, 653 (1995).
29. А. В. Зверев, И. Г. Неизвестный, Н. Л. Шварц, З. Ш. Яновицкая, ФТП **35**, 1067 (2001).
30. N. Ott, M. Nerdling, G. Müller et al., Phys. Stat. Sol. (a) **197**, 93 (2003).
31. Ю. С. Нагорнов, Б. Ф. Мельников, А. В. Золотов, Вектор науки ТГУ **4** (22), 89 (2012).
32. *Физические величины. Справочник*, под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991).
33. Ш. Р. Атажанов, А. Н. Комов, В. И. Чепурнов, С. Г. Лосевская, в сб. *Международ. семинар «Полупроводниковый карбид кремния и приборы на его основе»*, Новгород (1995), с. 25.
34. G. Attolini, F. Rossi, F. Fabbri et al., in *Nanowires*, ed. by P. Prete, InTech (2010), Ch. 1.
35. J. A. Freitas and Jr. Bishop, J. Appl. Phys. **61**, 2011 (1987).
36. W. J. Choyke and L. Patrick, Phys. Rev. B **2**, 4959 (1970).
37. M. Hofmann, A. Zywietz, and K. Karch, Phys. Rev. B **50**, 13401 (1994).
38. Б. М. Костишко, Ю. С. Нагорнов, Ш. Р. Атажанов, С. Н. Миков, Письма в ЖТФ **28**(17), 74 (2002).
39. B. M. Kostishko, Yu. S. Nagornov, and S. Ya. Salomatin, Phys. Low-Dim. Struct. **3/4**, 51 (2004).
40. Б. М. Костишко, Ш. Р. Атажанов, С. Н. Миков и др., Письма в ЖТФ **25**(6), 13 (1999).
41. Б. М. Костишко, Ш. Р. Атажанов, С. Н. Миков, Ю. С. Нагорнов, Изв. вузов, электроника **6**, 5 (1999).
42. Ю. С. Нагорнов, Дисс... канд. физ.-мат. наук, УлГУ, Ульяновск (2001).
43. В. С. Харламов, М. Н. Лубов, Е. Е. Журкин, Ю. В. Трушин, Письма в ЖТФ **32**(15), 88 (2006).