

## Эффект самоструктурирования пластин монокристаллического кремния в условиях индукционного нагрева в вакууме

© М.Г. Мынбаева\*<sup>¶</sup>, С.П. Лебедев\*, А.А. Лаврентьев\*, К.Д. Мынбаев\*<sup>•</sup>, А.А. Головатенко\*<sup>†•</sup>,  
А.А. Лебедев\*, В.И. Николаев\*<sup>†•</sup>

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup> ООО «Совершенные кристаллы»,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>•</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 июля 2013 г. Принята к печати 19 августа 2013 г.)

Сообщается о наблюдении эффекта самоорганизованного структурирования поверхности пластин монокристаллического кремния в условиях высокочастотных отжигов, проводимых в углеродсодержащей атмосфере. Выявленный эффект может быть использован для создания новых безмасочных способов формирования структурированных материалов различного функционального назначения.

Создание новых поколений функциональных материалов с использованием подходов самоорганизации перспективно для развития различных научных направлений, включая междисциплинарные направления. Так, получение материалов с набором субструктур различной размерности представляет большой интерес с точки зрения решения практических задач в области микроэлектроники и биоинженерных применений. В частности, одной из актуальных задач твердотельного освещения является повышение эффективности источников излучения на основе нитридов металлов III группы за счет увеличения коэффициента вывода излучения из светодиодного (СД) чипа. Эта задача сейчас решается путем использования методов, направленных на снижение дефектности СД структур и уменьшение влияния процессов внутреннего отражения и перепоглощения излучения. Уже показано, что использование структурированных подложек способствует увеличению до 20% выходной оптической мощности создаваемых на их основе светодиодов [1–4]. Другой актуальной задачей современного материаловедения является разработка биомедицинских материалоконструкций (так называемых „матрикс“ для применений в технологиях реконструкции и замещения живой ткани человека. Требуемые материалы должны обладать развитой структурой поверхности, чтобы обеспечить адгезию (закрепление) биологических объектов, в частности культивируемых живых клеток, а также их функциональную активность и, таким образом, рост живой ткани. Новые материалоконструкции могут быть получены на основе традиционных полупроводников, таких, например, как кремний (Si) и карбид кремния (SiC), поскольку последние биосовместимы с живой тканью человека [5,6].

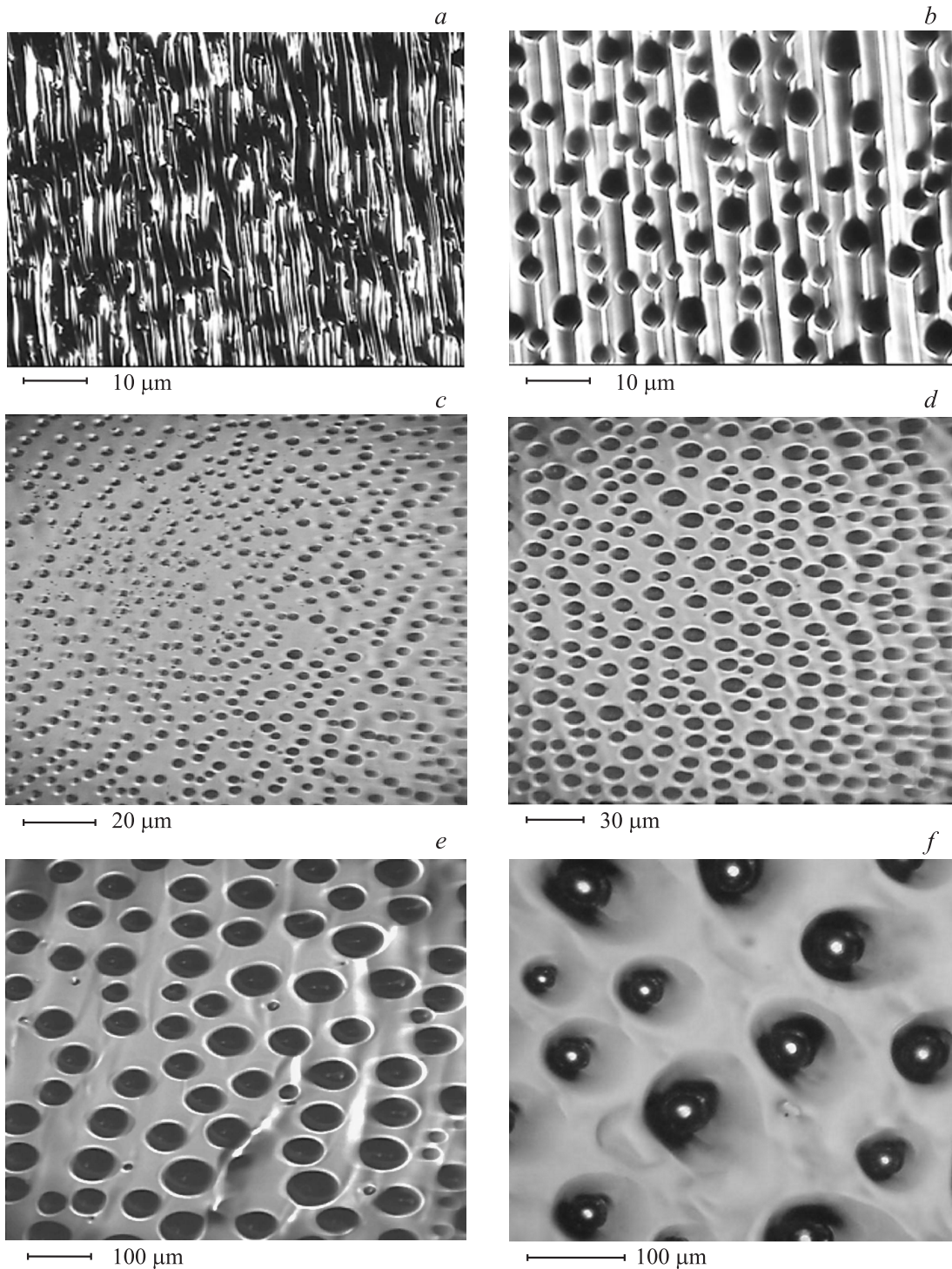
Ранее нами была показана возможность создания на основе одного полупроводникового материала, карбида кремния, как самоструктурированных подложек для улучшенного эпитаксиального роста нитридных соеди-

нений, так и самоорганизованных трехмерных материалоконструкций с покрытием из двумерных графеновых структур, перспективных для биоинженерных применений [7,8]. В данной работе представлены экспериментальные результаты по реализации самоструктурирования кремния. Свойства полученных структур определяют возможности их использования как в области создания биоинженерных устройств, так и устройств нитридной оптоэлектроники, создаваемых на основе более дешевой, по сравнению с традиционно используемыми подложками SiC и сапфира, кремниевой подложки.

Мотивацией к проведению исследований являлась идея реализации метода структурирования поверхности кремния, основанного на принципах поверхностного (гетерогенного) плавления, когда в условиях отжигов, проводимых при температурах, меньших справочной равновесной температуры плавления объемного материала, на поверхности твердой фазы возникает слой жидкой фазы [9]. Как правило, гетерогенное плавление наблюдается для материалов и структур, имеющих характерные размеры в нанометровом диапазоне (тонкие пленки, пластины, нанокристаллы, мелкодисперсные порошки и т.п.). Процесс гетерогенного плавления имеет активационный характер и обусловлен высокими значениями поверхностной энергии, характерными для наноматериалов, что в свою очередь приводит к понижению температуры фазового перехода „твердое тело–жидкость“. С другой стороны, показано, что поверхностное плавление может быть достигнуто и для объемных материалов, — при применении высокоэнергетического электромагнитного воздействия, приводящего к локальному разогреву и плавлению их приповерхностных областей [10].

Кремний, как известно, относится к классу полупроводников, обладающих магнитной восприимчивостью (является диамагнетиком), а также имеет ряд других свойств, характерных для типичных металлов [11]. В частности, электропроводность расплава кремния имеет порядок  $10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , что является характерным

<sup>¶</sup> E-mail: mgm@mail.ioffe.ru

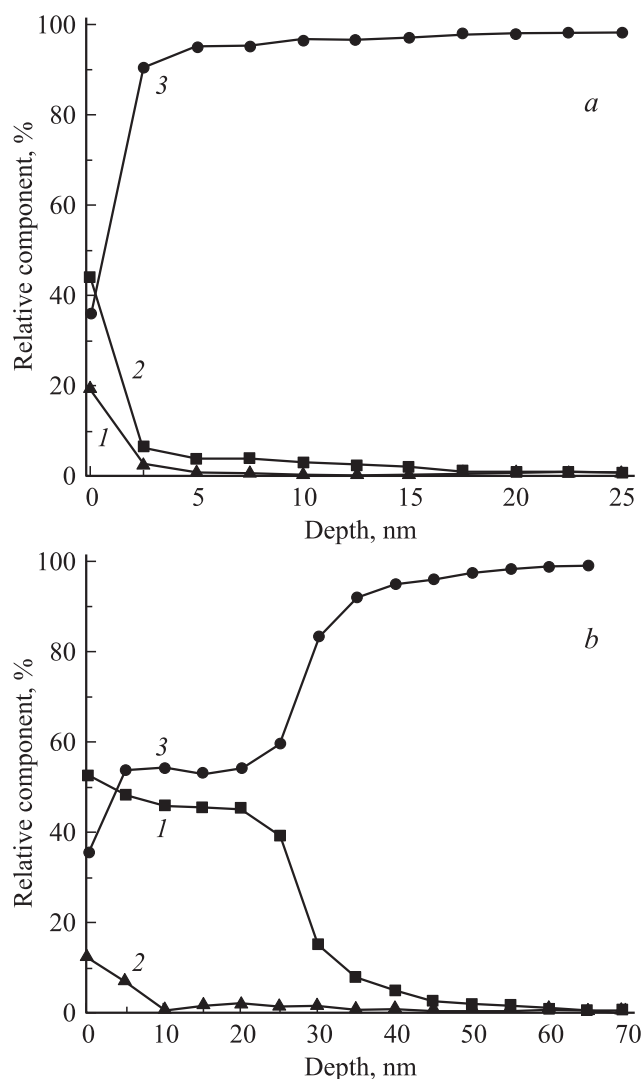


**Рис. 1.** Изображения поверхности образцов кремния после отжига в углеродсодержащей атмосфере при 1300–1320 (*a, b*), 1340 (*c*), 1360 (*d*) и 1380°C (*e*) и изображение поверхности, иллюстрирующее наличие взаимосвязи образования капель расплава и лунок (*f*).

для металлов, — например, для ртути. Поэтому для реализации поставленной задачи — получения тонкого слоя поверхностного расплава материала — был выбран метод индукционного нагрева кремниевых пластин. Высокочастотный (ВЧ) индукционный нагрев представляет собой бесконтактный метод, позволяющий реализовать

локальный разогрев приповерхностной области нагреваемых тел.

Для проведения процессов отжига была использована установка сублимации с ВЧ нагревом, предназначенная для эпитаксии SiC [12]. Отжиги проводились в замкнутой графитовой ячейке в температурном ин-



**Рис. 2.** Типичный вид (по данным ОЭС) профилей распределения основных химических элементов (1 — O, 2 — C, 3 — Si) для образцов, подвергнутых отжигу в температурном диапазоне 1300–1380°C (a), и профиль распределения элементов в образце, отожженном при температуре 1380°C и подвергнутом дополнительной процедуре окисления при температуре 1100°C в потоке кислорода (b).

тервале  $(1300–1380) \pm 10^\circ\text{C}$  в условиях высокого вакуума. В результате отжига были получены пластины кремния с измененной морфологией поверхности, которая задавалась самоорганизованными процессами плавления–отвердевания. Характер самоструктурирования поверхности определялся температурой и составом атмосферы в камере отжига. Было установлено, что инициация процесса образования жидкой фазы на поверхности кремния имела место только в том случае, если в ячейке отжига находился источник углерода (мелкодисперсный порошок карбида кремния высокой чистоты).

На рис. 1, a–f представлены изображения поверхности кремниевых пластин, подвергнутых отжигам при температурах  $(1300–1380) \pm 10^\circ\text{C}$ . Визуально наблюдаемый

рельеф позволяет заключить, что в условиях отжига при температурах ниже, чем температура плавления Si ( $1414^\circ\text{C}$ ), происходило оплавление приповерхностной зоны кремниевых пластин. Исследование элементного состава поверхности отожженных пластин выявило присутствие углерода (рис. 2, a), что указывает на его ключевую роль в процессе наблюдаемого поверхностного плавления кремния. Можно выделить три основные особенности морфологии сформировавшихся поверхностных структур в зависимости от температуры отжига:

1) общим является наличие протяженного волнообразного рельефа;

2) наличие малых ямок диаметром 2–5 мкм (температура отжига 1300–1340°C);

3) наличие крупных ямок (лунок) диаметром до 100 мкм, с меньшей, чем для малых ямок, плотностью распределения (температура отжига 1340–1380°C).

Наблюдаемый характер морфологии структурированных пластин кремния хорошо согласуется с имеющимися феноменологическими моделями, описывающими возникновение и „структурную“ эволюцию тонкой пленки жидкой фазы (расплава) на твердой поверхности, и является свидетельством реализации искомого эффекта поверхностного плавления кремния (см., например, [9]). Согласно модели, предложенной в [9], движущей силой эволюции структуры жидкой пленки является стремление системы „жидкость–твердое тело“ понизить свою свободную энергию за счет уменьшения абсолютной поверхностной энергии. Это достигается в результате нескольких последовательных процессов, скорости протекания которых определяются температурой, а именно: (1) процесса модуляции поверхности расплава, (2) процесса диспергирования жидкой пленки с последующим собиранием ее в капли и (3) процесса кристаллизации капель. Исходя из модели, возникновение волнообразного рельефа, наблюдавшегося на всех отожженных образцах, можно объяснить тем, что с образованием пленки расплава силы поверхностного натяжения, действующие вдоль каждой из двух границ: свободной поверхности пленки расплава и ее поверхности, граничащей с твердой фазой, начинают совершать работу по перемещению слоев расплава. В результате этого возникает периодическая модуляция свободной поверхности жидкой фазы. Наличие малых ямок на структурированных поверхностях образцов можно связать с эффектом самоорганизованного процесса диспергирования (уменьшения площади поверхности), приводящего к дальнейшему понижению свободной энергии двухфазной системы, наблюдаемого в наших экспериментах при повышении температур отжига. Как следует из рис. 1, b, образовавшиеся ямки могут иметь огранку, что, скорее всего, отражает анизотропию действия сил поверхностного натяжения на границе расплава с твердой поверхностью, а также указывает на малую толщину пленки. В пользу сделанного предположения свидетельствуют данные, приведенные на рис. 1, c, из которого следует, что при повышении температуры отжига ямки утрачивают огранку.

Очевидно, что указанный эффект связан с ослаблением „ориентирующего“ влияния сил поверхностного натяжения, действующих на нижней границе, на характер диспергирования пленки с увеличением толщины слоя расплава. Далее, согласно [9], с появлением локальных разрывов должен начаться процесс собирания пленки в капли, который также является энергетически выгодным процессом уменьшения суммарной энергии за счет снижения абсолютной поверхностной энергии двухфазной системы. Основываясь на ранее опубликованных экспериментальных данных, полученных при импульсной фотонной обработке кремния в углеродсодержащей среде [10], можно заключить, что в наших экспериментах указанный этап эволюции пленки кремниевого расплава сопровождается выпадением карбидной фазы и образованием лунок в соответствии со следующим возможным сценарием (механизмом). Очевидно, что над выпуклой поверхностью образовавшихся капель расплава кремния, находящихся в углеродсодержащей атмосфере отжига, давление паров углерода должно быть выше, чем над плоской поверхностью отжигаемой пластины, поэтому капли будут служить преимущественными местами образования карбидной фазы. Сами же капли „жидкого“ кремния, помимо того, что будут „подпитывать“ рост карбидной фазы, будут и постепенно испаряться, в силу тех же причин [13]. Учитывая тот известный факт, что рост карбидной фазы из кремниевого расплава в атмосфере прекурсоров углерода сопровождается экзотермическим эффектом с выделением в локальном микрообъеме теплоты  $\sim 60 \pm 12$  кДж/моль и, как следствие, повышением температуры в зоне реакции на  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  [10], можно ожидать, что морфология кремниевых пластин, представленная на рис. 1, *d, e*, формируется за счет одновременного протекания двух процессов — образования капель расплава и формирования лунок, вследствие „объемного“ проплавления кремниевой пластины в областях формирования карбидной фазы, т.е. в областях локального повышения температуры в окрестности формирующихся капель.

Для детального изучения наблюдаемых явлений самоструктурирования поверхности кремниевых пластин в динамике желательны наблюдения за эволюцией их морфологии *in situ*, что должно позволить получить более полную информацию о закономерностях протекания описанных выше процессов. Тем не менее уже сейчас в подтверждение справедливости сделанных заключений о специфике формирования рельефа поверхности отожженных образцов можно привести дополнительные аргументы. Так, на рис. 1, *f* представлено изображение поверхности одного из образцов, нагретого в углеродсодержащей среде, где можно видеть, что образование лунок напрямую связано со сформировавшимися каплями отвердевшего кремниевого расплава. Характеризация состава капель методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС) показала, что на их поверхности присутствует углерод с высокой концентрацией — до 74.56 ат.%. Исследование элементного состава областей между каплями также выявило присутствие углерода, но с более низкой

концентрацией — 40 ат.%. Таким образом, представленные данные являются подтверждением предложенного механизма самоструктурирования поверхности кремниевых пластин в условиях ВЧ нагрева, проводимого в углеродсодержащей атмосфере.

Отметим, что присутствие углерода на поверхности структурированных кремниевых пластин служит фактором, повышающим уровень их функциональности в области биоинженерных применений, в частности, для культивации биологических объектов [14,15]. В противоположность этому, при использовании структурированных кремниевых пластин для проведения на них эпитаксии, нарушение стехиометрии ростовой поверхности подложки (в рассматриваемом случае — обогащение углеродом) является фактором, заведомо определяющим низкое качество наращиваемых слоев. В ходе экспериментов, направленных на создание структурированной кремниевой подложки, пригодной для проведения эпитаксии, нами было установлено, что последующее термическое окисление „модифицированных“ отжигами кремниевых пластин приводит к полному удалению углерода и образованию пленки толщиной 30–35 нанометров, имеющей стехиометрический состав, соответствующий оксиду кремния ( $\text{SiO}_2$ ) (см. рис. 2, *b*). Образованная пленка  $\text{SiO}_2$  в свою очередь может быть легко удалена обработкой во фторсодержащем травителе, после чего „очищенные“ от присутствия углерода кремниевые пластины могут быть использованы в качестве подложек для проведения эпитаксии. Отметим, что указанная процедура окисления и травления поверхности образцов не приводит к изменениям их морфологии.

Таким образом, предложен новый метод целенаправленного воздействия на поверхностные слои монокристаллов кремния, управления их структурой и составом. Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о достижении эффекта самоорганизованного структурирования поверхности кремниевых пластин в специфических условиях проводимых ВЧ отжигов. Данный эффект может быть использован для создания новых безмасочных способов формирования структурированных кремниевых пластин различного функционального назначения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 12-08-00397, 13-08-00809).

## Список литературы

- [1] Zhe Chuan Feng, ed. *III-Nitride Devices and Nanoengineering* (Imperia College Press, London, 2008).
- [2] M. Ali, O. Svensk, L. Riuttanen, M. Kruse, S. Suihkonen, A.E. Romanov, P.T. Törmä, M. Sopanen, H. Lipsanen, M.A. Odnoblyudov, V.E. Bougrov. *Semicond. Sci. Technol.*, **27**, 082 002 (2012).
- [3] H.Y. Lin, Y.J. Chen, C.L. Chang, X.F. Li, C.H. Kuo, S.C. Hsu, C.Y. Liu. *J. Mater. Res.*, **27**, 971 (2012).

- [4] K.D. Lee, R. Sjodin, T. Eriksson. *LEDs Magazine*, **37**, 51 (2010).
- [5] Т.Г. Волова, Е.И. Шишацкая, П.В. Миронов. *Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии* (электрон. учеб. пособие) (ИПК СФУ, Красноярск, 2009).
- [6] S.E. Saddow, ed. *Silicon carbide biotechnology: biocompatible semiconductor for advanced biomedical devices and applications* (Amsterdam, Elsevier, 2012).
- [7] М. Мынбаева, А. Sitnikova, А. Tregubova, К. Мынбаев. *J. Cryst. Growth*, **303**, 472 (2007).
- [8] M.G. Мынбаева, А.А. Sitnikova, D.A. Kirilenko, I.S. Kotousova. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 335 303 (2012).
- [9] Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев, Р.М. Аммосов. *ФТТ*, **49**, 172 (2007).
- [10] В.М. Иевлев. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **10**, 48 (2009).
- [11] В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глаголева. *Жидкие полупроводники* (М., Наука, 1967).
- [12] М.Г. Мынбаева, П.Л. Абрамов, А.А. Лебедев, А.С. Трегубова, Д.П. Литвин, А.В. Васильев, Т.Ю. Чемкова, Ю.Н. Макаров. *ФТП*, **45**, 847 (2011).
- [13] Я.Е. Гегузин. *Капля* (М., Наука, 1977).
- [14] S.D. McCullen, S. Ramaswamy, L.I. Clarke, R.E. Gorga. *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.*, **1**, 369 (2009).
- [15] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, Y. Lin. *Trends Biotechnol.*, **29**, 205 (2011).

Редактор Т.А. Полянская

## The effect of self-structuring of silicon wafers under annealing

M.G. Mynbaeva\*, S.P. Lebedev\*, A.A. Lavrent'ev\*,  
K.D. Mynbaev\*•, A.A. Golovatenko\*†•,  
A.A. Lebedev\*, V.I. Nikolaev\*†•

\* Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

† Perfect Crystals LLC,  
194021 Saint-Petersburg, Russia

• Saint-Petersburg National Research University  
of Information Technologies, Mechanics and Optics,  
197101 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Observation of the effect of self-organized structuring of the surface of monocrystalline silicon under RF heating in carbon atmosphere is reported. The effect can be used for developing new mask-less methods of the fabrication of functional structured materials for various applications.