

Механизм образования нанокристаллов карбида кремния при высокотемпературной карбонизации пористого кремния

© Ю.С. Нагорнов,¹ Б.М. Костишко,¹ С.Н. Миков,¹ Ш.Р. Атажанов,² А.В. Золотов,¹ Е.С. Пчелинцева¹

¹ Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

² Самарский государственный университет,
Самара, Россия
e-mail: imfit@ulsu.ru

(Поступило в Редакцию 5 декабря 2006 г.)

При помощи рентгеноструктурного анализа, оже-спектроскопии и комбинационного рассеяния показано, что в процессе карбонизации пористого кремния при температуре 1200–1300°С образуются нанокристаллы карбида кремния размером 5–7 нм. Предложенный механизм образования нанокристаллов 3С–SiC фиксированных размеров включает следующие этапы. Нанокристаллы кремния с $d = 3–7$ нм переходят в жидкую фазу, тем самым эффективно участвуя в росте карбида кремния, по достижении критического размера, определяемого равенством его температуры плавления и окружающей среды, кристалл переходит в твердое состояние, и его рост практически прекращается. В результате образуется гетероструктура нанокристалла Si–SiC–аморфный SiC.

PACS: 81.07.-b

С развитием нанотехнологии приобретают актуальность исследования в области наноразмерных материалов, свойства которых отличны от объемных. Одним из интересных свойств нанокристаллов является то, что их температура плавления существенно снижается по мере уменьшения размеров [1–4]. В первых теоретических работах предполагалось, что данный эффект обусловлен только уменьшением фононной составляющей энергии Гиббса нанокристалла, это приводит к линейной зависимости функции температуры плавления от обратного размера частиц [1] и совпадает с экспериментальными данными для частиц размером более 20 нм. Для кристаллитов размером менее 20 нм обнаружилось, что данная зависимость носит нелинейный характер, близкий к экспоненциальному [2,3]. На примере плавления частиц CuCl авторами работы [4] было показано, что температура плавления для частиц с диаметром около 20-ти монослоев уменьшается на 15%, при этом температура кристаллизации падает более чем на 25%. В последних теоретических работах для объяснения накопленных результатов берутся в расчет размер и геометрия нанокристалла, его структура, механическое напряжение, а также уровень возбуждения электронной подсистемы [5], что может быть существенно, например, при лазерном облучении.

Экспериментально было установлено, что для нанокристаллов кремния диаметром 5 нм температура плавления падает до 900°С [3]. Эффект снижения точки плавления наблюдался также и для пористого кремния (por-Si), который содержит нано- и микрокристаллы размером от единиц нанометров до десятков микрон. Авторами работы [6] было обнаружено, что в por-Si с пористостью 50% происходит плавление частиц при температуре на 600°С ниже, чем для монокремния, т.е. уже при 800°С. Таким образом, можно предполо-

жить, что при высокотемпературной эпитаксии на пористом кремнии в жидкую фазу перейдут нанокристаллы размером ниже критического, определяемым температурой плавления. Очевидно, что процессы диффузии в объем и коалесценции в жидких нанокристаллах будут протекать на несколько порядков быстрее, чем в твердых микрокристаллах. Следовательно, формирование новой фазы в первую очередь будет происходить с участием наночастиц. В настоящей работе на примере высокотемпературной карбонизации por-Si обсуждается механизм формирования нанокристаллов карбида кремния кубической модификации (3С–SiC) фиксированных размеров.

В экспериментах использовались образцы, созданные на основе пластин монокремния n -типа с удельным сопротивлением $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$ и ориентацией (100). Пористый кремний формировался 30-минутным электрохимическим травлением в электролите, содержащем HF и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в объемном соотношении 1:1, при плотности тока 20 mA/cm^2 . После формирования пористого слоя образцы помещались в реактор, где проводилась карбонизация в диапазоне температур 800–1350°С в течение 2–60 min в среде углеродсодержащего газа CCl_4 и газа-носителя (водорода). В процессе карбонизации образцы легировались атомами Ga, P и B до концентрации 10^{18} cm^{-3} . Топология поверхности образцов определялась при помощи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) 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 keV. 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 [7].

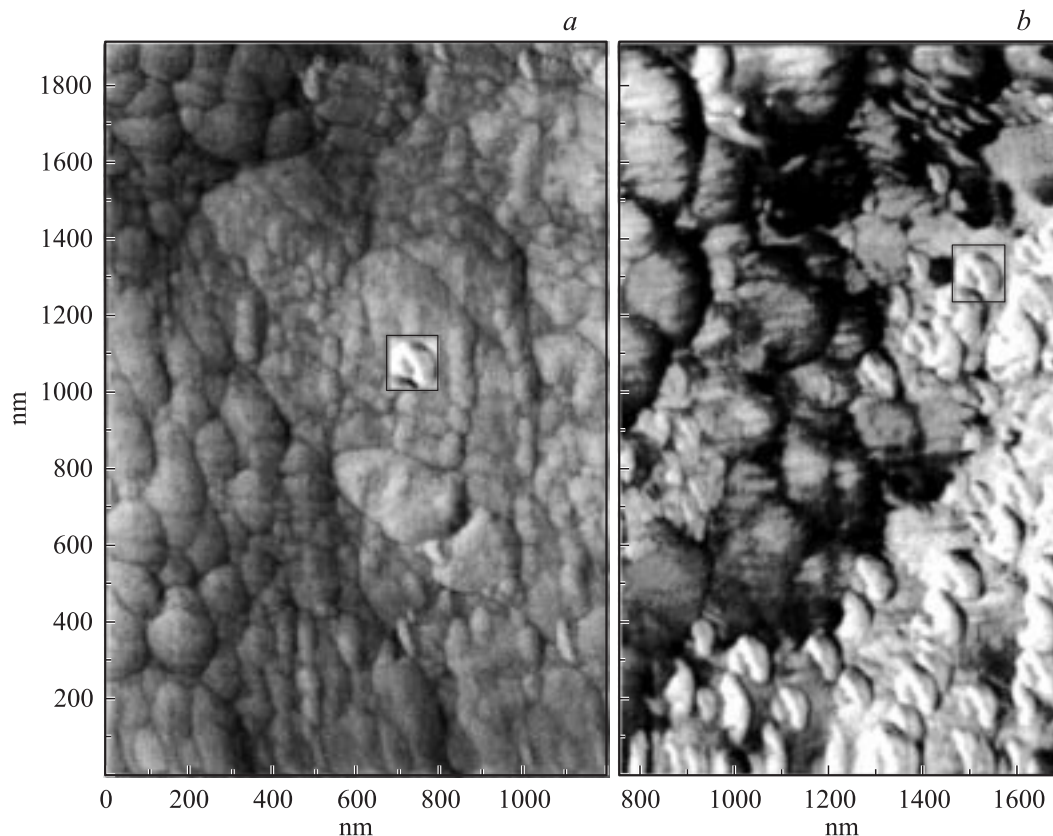


Рис. 1. Полученные при помощи сканирующей зондовой микроскопии фазовые профили поверхности *por-Si* после ионного облучения (*a*) и карбонизированного в течение 5 мин при температуре 1300°C *por-Si* (*b*). Для сравнения на скане *por-Si* сделана вставка наночастицы 3C–SiC.

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 производились все измерения, был равен $h = 0.1^\circ$, 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 составляла от 1 до 4 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 nm. Плотность мощности возбуждающего лазерного излучения на образце во время регистрации составляла $1\text{--}5 \text{ W/cm}^2$.

С целью получения информации о структуре и размерах наночастиц на внутренней поверхности пор исходный образец *por-Si* подвергался травлению ионами Ar с энергией 4 keV в течение 4.5 h под углом 30° к плоскости поверхности, что соответствует сплыванию пористого слоя толщиной $0.3 \mu\text{m}$. На рис. 1 приведены фрагменты фазовых рельефов поверхности образцов исходного и карбонизированного в течение 5 мин при

температуре 1300°C пористого кремния. При разрешении и размере сканов $1.7 \times 1.7 \mu\text{m}$ на поверхности карбонизированного образца наблюдаются гладкие неоднородности кремния овальной формы с продольным размером 200–300 nm и высотой, не превышающей 60 nm, которые присутствуют и на свежеприготовленном *por-Si*, но с более четкими границами и структурой. На исходном образце присутствуют отдельные наночастицы размером 20–110 nm, а также квантовые нити, состоящие из частиц размером 20–50 nm. Отличительной особенностью карбонизированного *por-Si* является появление наночастиц SiC-фазы, имеющих форму характерного зернообразного нароста размером 70–110 nm. При более детальном рассмотрении видно, что каждая наночастица состоит из 5–10 фрагментов размером не более 20–30 nm каждый.

Средний размер квантовых точек 3C–SiC-фазы, образующихся на поверхности квантовых нитей кремния, был оценен по форме спектров комбинационного рассеяния по методике, приведенной в работах [8–10]. Интересно, что в процессе измерений спектр SiC с максимумом около 970 см^{-1} , совпадающий по положению с известной LO-модой карбида кремния [11], претерпевает существенные изменения (рис. 2), в то время как характеристики кремниевой полосы остаются неизменными. Во-первых, максимум спектра сдвигается

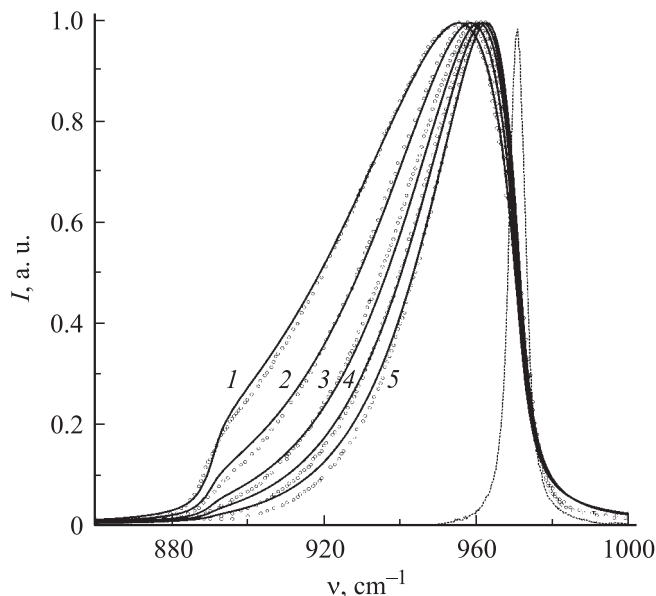


Рис. 2. Изменение нормированного спектра комбинационного рассеяния для карбонизированного por-Si (1300°C, 5 min) в области полосы 3C–SiC под действием лазерного отжига. Номера спектральных линий увеличиваются с ростом времени воздействия, точки — экспериментальные данные, линии — численный расчет по методике, представленной в работе [8]. Средний размер нанокристаллов при расчете был взят: 1 — 12а, 2 — 13.5а, 3 — 15а, 4 — 16а, 5 — 17а, где а — межатомное расстояние. Пунктир — график образца монокристаллического 3C–SiC толщиной 6 μm.

с 960 к 967 cm^{-1} , во-вторых, полуширина уменьшается с 51 до 26 cm^{-1} и, в-третьих, интенсивность пика заметно увеличивается. Все изменения происходят за 2–3 h, затем форма и интенсивность спектра не изменяются в течение данного времени. При численном расчете формы спектра изменялся единственный подгоночный параметр — диаметр нанокристаллов (рис. 2). Таким образом, за время лазерного облучения мощностью 1–5 W/cm^2 средний размер нанокристаллов 3C–SiC увеличивается с 5.2 до 7.3 nm, или с 12 до 17 монослоев.

С целью определения плотности состояний в валентной зоне $\rho(E)$ карбонизированного por-SiC был детально прописан и обработан по методике [7] $L_{23}VV$ -пик кремния. Как показали результаты исследований, плотность состояний валентной зоны представляет собой суперпозицию сигналов от Si и, предположительно, SiC. В процессе облучения электронами происходит уширение пика, соответствующего кремниевым объектам в спектре плотности состояний, что связывается только с увеличением количества аморфной фазы а:Si [12], практически всегда присутствующей на поверхности кремниевых квантовых нитей. При продолжительной электронной бомбардировке с дозой облучения $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ спектр плотности состояний валентной зоны образца принимает вид, представленный на рис. 3 сплошной линией. За нулевое значение энергии принято положение потолка валентной зоны карбонизированного por-Si.

Сравнение особенностей $\rho(E)$ с расчетной гистограммой одноэлектронных уровней [13] позволяет утверждать, что сигнал получен от 3C–SiC-фазы.

На рис. 4 представлен профиль рентгеновской дифракции карбонизированного por-Si, в котором присутствуют линии $2\theta = 41.3^\circ$ и 90.2° , отвечающие направлениям (200) и (400) 3C–SiC. Интересным является тот факт, что на пластинах-свидетелях монокремния после карбонизации включений кристаллического карбида

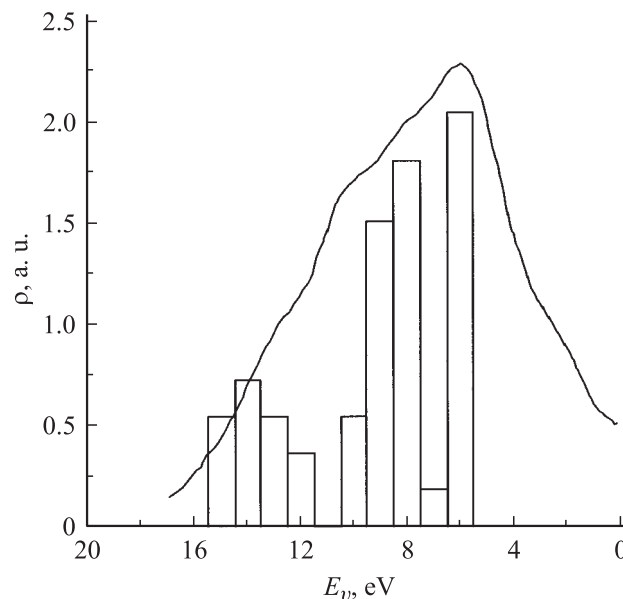


Рис. 3. Спектры обращенной самосвертки Si $L_{23}VV$ карбонизированного por-Si, облученного электронами с $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (сплошная линия), и расчетный спектр одноэлектронных уровней энергии в 3C–SiC (гистограмма по данным работы [13]).

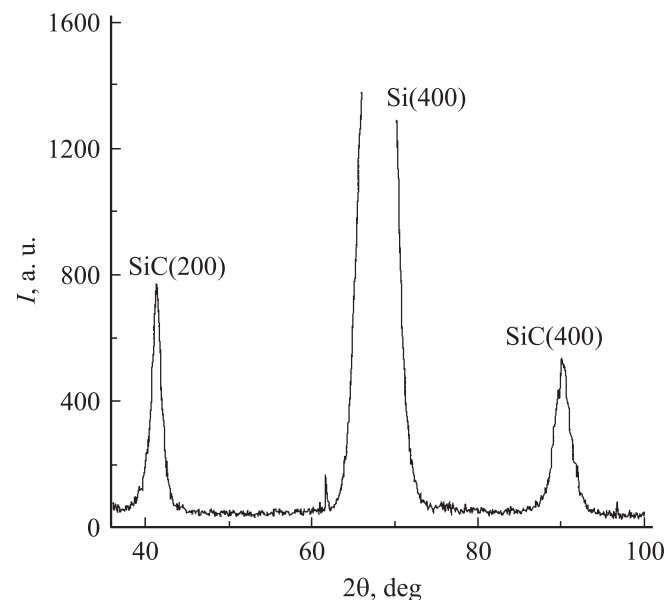


Рис. 4. Рентгенодифракционный спектр пористого кремния, карбонизированного при температуре 1200°C в течение 4 min.

кремния зафиксировано не было. Кроме того, при увеличении времени карбонизации в 15 раз (с 4 до 60 min) значение интегральной полуширины β дифракционных пиков 3C–SiC практически не меняется. Следовательно, используя формулу Селякова [14] и связав значение β со средним размером нанокристаллов, можно заключить, что время высокотемпературной карбонизации не влияет на размер наночастиц 3C–SiC.

Для объяснения всей совокупности экспериментальных данных необходимо учесть, что температура плавления нанокристаллов размером до 10 nm существенно снижается. Исходя из теоретических и экспериментальных данных, полученных для кремния [3] и для пористого кремния [6,15], зависимость температуры плавления от размера частиц можно взять в виде [3]:

$$T_m(d) = (T_{m0} + 273) \exp\left(-\frac{2S_{\text{vib}}}{3R} \frac{1}{d/d_0 - 1}\right), \quad (1)$$

где $d_0 = 1.4112 \text{ nm}$, $S_{\text{vib}} = 6.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T_{m0} = 1415^\circ\text{C}$.

В соответствии с (1) температура плавления нанокристаллов Si размером 5–10 nm варьируется в диапазоне 1050–1300°C. Сопоставив режимы получения и максимум фотолюминесценции с результатами [15], получим, что средний размер нанокристаллов кремния в образцах, используемых в данной работе и отвечающих за эффективную фотолюминесценцию, лежит в интервале 3–7 nm. Естественно предположить, что видимые на СТМ-скане (рис. 1, *a*) наночастицы размером 20–80 nm состоят из нанокристаллов меньших размеров. К сожалению, проверить данное предположение не удалось из-за резкого рельефа поверхности пористого кремния, что не позволило получить скан большего масштаба.

Поскольку при высокотемпературной обработке ($T = 1200^\circ\text{C}$) нанокристаллы кремния с $d = 3\text{--}7 \text{ nm}$ расплавятся, образование 3C–SiC-фазы, связанное с диффузией углерода в кремний, в первую очередь будет происходить с участием нанокристаллов. Именно поэтому при карбонизации не наблюдается образования SiC-фазы на пластинах монокремния и на микрокристаллах в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа и туннельной микроскопии (рис. 1, *b*).

По мере быстрого роста нанокристалла карбида кремния его энергия поверхностного натяжения будет расти вместе с температурой плавления и кристаллизации T_m . По достижении определенного размера соответствующая ему T_m окажется равной температуре среды, либо нанокристалл достигнет размера критического зародыша [4], при котором происходит резкий скачок температуры кристаллизации. В результате нанокристалл 3C–SiC переходит в твердое состояние, вытесняется из жидкой фазы и его рост существенно замедляется.

Одновременно с этим оставшийся остов квантовой нити кремния, находящийся в жидком состоянии, будет принимать форму, соответствующую наименьшей поверхностной энергии. Изменивший форму остов Si вновь должен принять участие в быстром росте 3C–SiC-фазы,

и вновь при достижении критического размера рост нанокристалла должен остановиться. В результате участок квантовой нити Si постепенно примет форму полусферы, состоящей из наночастиц 3C–SiC (вставки на рис. 1, *a* и *b*). Действительно, на рис. 1 видно, что размер наночастиц SiC и поперечный размер квантовой нити кремния одинаковы, а семейство частиц 3C–SiC располагается по направлению квантовой нити. Предложенная модель объясняет и тот факт, что время карбонизации практически не влияет на размер образующихся кристаллитов.

Очевидно, что на малых временах карбонизации одна часть нанокристалла кремния перейдет в SiC-фазу, а другая останется не обработанной. Таким образом, будет образована гетероструктура нанокристалла Si–SiC, формирование которой наблюдалось нами ранее [16,17]. При длительных временах карбонизации ро-г-Si после образования нанокристалла карбида кремния дальнейший диффузионный поток углерода на поверхность не будет успевать встраиваться в кристаллическую решетку, что приведет к образованию нестехиометрического состава на его поверхности. Переход нанокристалл–аморфная фаза, возможно, играет роль интерфейсного слоя, отвечающего за экспериментально наблюдаемую фиксацию положения пика фотолюминесценции [18].

Увеличение размера нанокристаллов 3C–SiC с 5.2 до 7.3 nm при лазерном облучении мощностью менее 5 W/cm^2 можно также объяснить их плавлением и рекристаллизацией. С учетом того, что теплопроводность нанопористого слоя лежит в пределах $10^{-4}\text{--}10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [6], в условиях эксперимента температура в области облучения должна достигать 1200–1500°C [19]. Кроме того, в работе [5] теоретически показано, что температура плавления нанокристаллов снижается при мощном лазерном возбуждении электронной подсистемы. Следовательно, в процессе лазерного облучения карбонизированного пористого кремния сначала происходит плавление нанокристаллов, затем их рост и последующая кристаллизация по достижении критического размера, соответствующего температуре поверхности образца.

Таким образом, в работе представлены данные по образованию нанокристаллов карбида кремния в процессе высокотемпературной карбонизации ро-г-Si. При помощи рентгеноструктурного анализа, оже-спектроскопии и комбинационного рассеяния показано, что при температуре 1200–1300°C образуются нанокристаллы 3C–SiC размером 5–7 nm. Предложенная модель формирования нанокристаллов фиксированных размеров основывается на следующих предположениях. Нанокристаллы кремния с $d = 3\text{--}7 \text{ nm}$ переходят в жидкую фазу, и именно они участвуют в эффективном росте карбида кремния, по достижении критического размера, определяемого равенством его температуры плавления и окружающей среды, рост кристалла прекращается. В результате формируется гетероструктура нанокристалл Si–SiC–аморфный SiC.

Список литературы

- [1] *Wautelet M.* // J. Physics D: Appl. Phys. 1991. Vol. 24. N 3. P. 343–346.
- [2] *Wen Z., Zhao M., Jiang Q.* // J. Physics C: Condensed Matt. 2000. Vol. 12. N 41. P. 8819–8824.
- [3] *Yang C.C., Li G., Jiang Q.* // J. of Physics C: Condensed Matt. 2003. Vol. 15. N 29. P. 4961–4965.
- [4] *Валов П.М., Лейман В.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. № 7. С. 481–486.
- [5] *Wautelet M.* // J. of Physics C: Condensed Matt. 2004. Vol. 16. P. 163–166.
- [6] *Timoshenko V.Yu., Dittrich Th., Sieber I.* et al. // Phys. Status. Sol. (a). 2000. Vol. 182. P. 325–330.
- [7] *Kostishko B.M., Appolonov S.V., Salomatin S.Ya.* // Measurement Techniques. 2004. Vol. 47. N 10. P. 1032–1038.
- [8] *Islamgaliev R.K., Kuzel R., Mikov S.N.* et al. // Mat. Sci. & Eng. 1999. A266. P. 2005–2010.
- [9] *Richter H., Wang Z.P., Ley L.* // Solid State Commun. 1981. Vol. 39. N 5. P. 625–629.
- [10] *Campbell I.H., Fauchet P.M.* // Solid State Commun. 1986. Vol. 58. N 10. P. 739–741.
- [11] *Hofmann M., Zywiets A., Karch K.* et al. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. N 18. P. 13 401–13 411.
- [12] *Решина И.И., Гук Е.Г.* // ФТП. 1993. Т. 27. Вып. 5. С. 728–735.
- [13] *Lowther J.E.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1977. Vol. 10. P. 2501–2509.
- [14] *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1972. 246 с.
- [15] *Behren J., Wolkin-Vakrat M., Jorne J., Fauchet P.M.* // J. Porous Materials. 2000. Vol. 7. P. 81–84.
- [16] *Kostishko B.M., Atazhanov Sh.R., Puzov I.P.* et al. // Techn. Phys. Lett. 2000. Vol. 26. N 3. P. 199–201.
- [17] *Kostishko B.M., Atazhanov Sh.R., Mikov S.N.* et al. // Techn. Phys. Lett. 1999. Vol. 25. N 3. P. 212–214.
- [18] *Kostishko B.M., Nagornov Yu.S., Atazhanov Sh.R., Solomatin S.Ya.* // Techn. Phys. Lett. 2004. Vol. 30. N 2. P. 88–90.
- [19] *Baeri P., Spinella C., Reitano R.* // Int. J. Thermophysics. 1999. Vol. 20. N 4. P. 1211–1221.