

06

Термодинамика зародышеобразования карбида кремния в процессе карбонизации нанопористого кремния

© Ю.С. Нагорнов

Тольяттинский государственный университет,
445667 Тольятти, Россия
email: Nagornov.Yuri@gmail.com

(Поступило в Редакцию 30 сентября 2014 г.)

Для описания динамики формирования нанокристаллов 3C-SiC в процессе карбонизации нанопористого кремния предложена теория зародышеобразования. Как показали численные расчеты методом Монте-Карло, в первые секунды карбонизации в квантовых нитях кремния формируются нанокристаллы 3C-SiC сферической формы, что совпадает с начальным моментом оплывания стенок пор. Проведен термодинамический расчет энергетического барьера зародышеобразования карбида кремния и показано, что барьер преодолевается за счет изменения площади стенок пор и соответственно освобождения поверхностной энергии. Предложенная теория описывает необходимые условия формирования нанокристаллов 3C-SiC и объясняет, почему в монокристаллическом кремнии не происходит их формирования.

Введение

Пористый кремний (por-Si) применяют в качестве аналога кремниевых пластин в полупроводниковых приборах и датчиках, где требуется разветвленная поверхность. В этом направлении полупроводниковой технологии существуют разработки на por-Si датчиков химических веществ, датчиков влажности, фотопреобразователей, а также фотонных кристаллов [1]. Другим направлением являются попытки создания микроэлектромеханических систем на por-Si и углеродных нанотрубках. Уникальное приложение получил новый материал — макропористый кремний или микроканальный кремний [2]. Сфера его практического приложения достаточно широка: фотонные кристаллы [1], использование в качестве микрокапилляров [2], использование для осаждения магнитных микрочастиц, в качестве электрода для литиевых аккумуляторов и т.д. В настоящее время пористый кремний рассматривается также как материал для создания бездислокационных гетероэпитаксиальных слоев карбида кремния — уникального коммерческого материала для полупроводниковых датчиков [3,4]. В этой связи изучение термодинамики взаимодействия подложки пористого кремния, содержащего квантовые нити и нанокристаллы кремния, с гетероэпитаксиальным слоем также представляет особый научный интерес и имеет практическую значимость.

В предыдущих работах [5–8] был исследован процесс карбонизации пористого кремния методами атомно-силовой микроскопии, оже-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также проведено моделирование формирования нанокристаллов карбида кремния методом Монте-Карло. Было показано, что формирование нанокристаллов 3C-SiC при карбонизации происходит только при условии наличия квантовых нитей кремния, нанокристаллы 3C-SiC показали эффективную люминесценцию в сине-зеленой области спектра и устойчивость

к внешним воздействиям, таким как мощное лазерное и электронное облучение, а также термический отжиг.

Наиболее интересной особенностью формирования нанокристаллов 3C-SiC в пористом кремнии при карбонизации является тот факт, что в монокристаллическом кремнии нанокристаллы не образуются. Механизм данного явления до сих пор не раскрыт и представляет как фундаментальный интерес, так и с точки зрения прикладных исследований выращивания гетероэпитаксиальных слоев SiC. Настоящая работа посвящена рассмотрению процесса карбонизации квантовых нитей кремния с точки зрения термодинамики зародышеобразования карбида кремния

Экспериментальные результаты карбонизации нанопористого кремния

Процесс карбонизации является составным технологическим процессом при выращивании гетероэпитаксиальных слоев 3C-SiC на подложках монокремния [5]. 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 [9]. Число управляющих технологических параметров в этом процессе снижается до трех: это температура в зоне исходных реагентов, температура подложек и скорость потока водорода, что позволяет сделать процесс осаждения пленок SiC более управляемым по сравнению с CVD-методом.

Экспериментальные исследования карбонизованного пористого кремния представлены в работах [5–8], в том числе структурных, люминесцентных и деградационных. В настоящей работе представлены исследования структурных особенностей наночастиц карбида кремния и механизма их формирования. При разрешении

и размере сканов $1.7 \times 1.7 \mu$ 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 [5]. На исходном образце нанопористого кремния присутствуют отдельные наночастицы с размерами 20–110 nm, а также квантовые нити, состоящие из частиц с размерами 20–50 nm. Отличительной особенностью карбонизированного *por-Si* является появление наночастиц SiC-фазы, имеющих форму характерного зернообразного нароста с размерами 70–110 nm. При более детальном рассмотрении видно, что каждая наночастица состоит из 5–10 фрагментов с размерами 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 [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, в то время как характеристики кремниевой полосы остаются неизменными. Во-первых, максимум спектра сдвигается с 960 к 967 см^{-1} , во-вторых, полуширина уменьшается с 51 до 26 см^{-1} и, в-третьих, интенсивность пика заметно увеличивается. Все изменения происходят за 2–3 h, затем форма и интенсивность спектра не изменяются в процессе длительного времени. При численном расчете формы спектра изменялся единственный подгоночный параметр — диаметр нанокристаллов. Расчеты показали, что за время лазерного облучения мощностью $1\text{--}5 \text{ W/cm}^2$ средний размер нанокристаллов 3C-SiC увеличивается с 5.2 до 7.3 nm или с 12 до 17 монослоев [5].

С целью определения плотности состояний в валентной зоне $\rho(E)$ карбонизированного *por-Si* был детально прописан и обработан $L_{23}VV$ -пик кремния, полученный методами оже-спектроскопии [5]. Как показали результаты исследований плотность состояний валентной зоны представляет собой суперпозицию сигналов от Si и SiC. В процессе облучения электронами происходит уширение пика, соответствующего кремниевым объектам в спектре плотности состояний, что связывается только с увеличением количества аморфной фазы a : Si, практически всегда присутствующей на поверхности кремниевых квантовых нитей. При продолжительной электронной бомбардировке с дозой облучения $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ спектр плотности состояний валентной зоны образца принимает вид, соответствующий особенностям $\rho(E)$ с расчетной гистограммой одноэлектронных уровней 3C-SiC фазы [5], что также подтверждает присутствие нанокристаллов карбида кремния.

Исследование фотолюминесцентных и спектральных свойств карбонизированного пористого кремния также подтвердило наличие нанокристаллов карбида кремния [7]. В зависимости от легирующей примеси форма

спектра люминесценции нанокристаллов 3C-SiC соответствует объемному кристаллу, но смещенному на $0.2\text{--}0.3 \text{ eV}$ в высокоэнергетическую область.

Наиболее интересными экспериментальными результатами является тот факт, что при карбонизации монокристаллического кремния формирования нанокристаллов не происходит [5,6,8], по данным послыйного оже-анализа после карбонизации монокремний пресыщен атомами углерода, в то время как в пористом кремнии формируются нанокристаллы кубического карбида кремния. Данный факт можно связать как с наличием в пористом кремнии квантовых нитей, так и разветвленной поверхности пор. Для анализа влияния этих факторов было проведено моделирование методом Монте-Карло.

Моделирование методом Монте-Карло

Для исследования динамики зародышеобразования карбида кремния в процессе карбонизации нанопористого кремния необходимо рассмотреть результаты моделирования атомарных процессов. Моделирование проводилось методом Монте-Карло, который описывает процессы осаждения на поверхность кристалла и движения атомов по формируемому в процессе осаждения рельефу. Таким образом, были проведены исследования роста пленок кремния при молекулярно-лучевой эпитаксии [12], формирование островков карбида кремния на кремнии [13] и деградацию профиля пористого кремния при отжиге [14]. Формирование кристаллической структуры нанокристаллов карбида кремния в объеме квантовых нитей кремния не может быть описано только поверхностными эффектами [5,15]. Именно поэтому встала задача провести моделирование диффузии не только по поверхности нанокристаллов кремния, но и в объеме квантовых нитей. Для этого в работах [16,17] был разработан алгоритм, учитывающий несколько процессов:

- поверхностную и объемную диффузии атомов углерода в кремнии,
- образование соединений карбидокремниевой фазы кубической формы,
- осаждение углерода на поверхность кремния,
- поверхностную диффузию атомов кремния.

В многокомпонентной среде коэффициент диффузии может значительно меняться в зависимости от стехиометрии материала [18,19]. Объемную диффузию в методе Монте-Карло возможно описать только по обменному механизму, когда атомы меняются местами, для чего необходимо определить вероятность данного процесса. Тот факт, что углерод в монокристаллическом кремнии является примесью замещения [3,4] на качественном уровне, позволяет учитывать диффузию по такому обменному механизму. Для получения количественных характеристик было проведено моделирование процесса объемной диффузии атомов углерода в монокремний.

Переход атома из одного узла решетки в другой происходит в зависимости от энергии связи или энергии E , необходимой атому для выхода из его текущего местоположения. Учитывая, что $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ — частота тепловых колебаний атома, k — постоянная Больцмана, частота таких переходов или темп процесса диффузии ν определяется законом Аррениуса вида

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (1)$$

Имеется несколько различных подходов определения энергии связи E , в настоящей работе расчет E аналогичен методу, использованному в работах [12,20]. Для частицы, имеющей n соседей в первой координационной сфере и m во второй:

$$E = nE_1 + mE_2, \quad (2)$$

где $n < 5$, $m < 13$. Под координационной сферой понимается совокупность мест кристалла, равноудаленных от рассматриваемого атома, а E_1 , E_2 — энергии взаимодействия атомов с первыми и вторыми соседями соответственно. При моделировании кремневой подложки использовались следующие значения энергий: $E_{1\text{SiSi}} = 1.24 \text{ eV}$, $E_{1\text{SiC}} = 1.31 \text{ eV}$, $E_{1\text{CC}} = 1.21 \text{ eV}$, $E_2 = 0.1 \text{ eV}$ для алмазоподобной решетки [13,21]. Величины $E_{1\text{SiSi}}$, $E_{1\text{SiC}}$, $E_{1\text{CC}}$ соответствуют энергиям взаимодействия атомов кремния с кремнием, кремния с углеродом, углерода с углеродом.

Вторым типом событий в системе является адсорбция частиц углерода на поверхность пористого кремния. Число атомов, осаждаемых в единицу времени на рассматриваемый кристалл (температура адсорбции), определяется выражением

$$N = JS, \quad (3)$$

где J — полный поток частиц, S — площадь горизонтальной площадки, куда осаждаются атомы.

Третьим типом событий является объемная диффузия атомов, в настоящей работе этот процесс предлагается учитывать по обменному механизму. Так как обмен между однородными частицами не изменяет состояния системы, то в работе рассматривался только обмен атома кремния с углеродом. Стоит отметить, что моделирование процесса объемной диффузии частиц с помощью метода МК впервые проведен в работах [6,8,17]. Для введения в программу такого процесса, в работе предположили, что обмен двух соседних частиц подчиняется закону Аррениуса и описывается выражением, аналогичным (1),

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (4)$$

где ω — частота обмена между двумя атомами в единицу времени, ω_0 , E — некоторые величины, определяемые конфигурацией конкретной частицы, что обусловлено изменением состава материала внутри сплошного кремния.

В основе метода моделирования объемной диффузии лежит уравнение (4), где величины ω_0 и E зависят от локальной конфигурации конкретного атома. Поскольку данных об этих параметрах в литературе не имеется, для определения этих величин в работе проводилось сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными о коэффициентах диффузии углерода в кремнии и углерода в карбиде кремния.

В работах [6,8,15,17] каждой диффундирующей частице сопоставлялось некоторое состояние, которое характеризовало способность атома к перемещению, а для определения этого состояния вводился критерий, основанный на рассмотрении микроскопических параметров частицы и ее соседей. Для упрощения модели использовалось только два состояния, описывающие диффузии атомов в кремнии и карбиде кремния, чему соответствовали две пары неизвестных величин: $(\omega_{\text{Si}}, E_{\text{Si}})$ и $(\omega_{\text{SiC}}, E_{\text{SiC}})$.

Критерий отбора задавался таким образом, чтобы можно было естественным образом описать диффузию атомов, как в локальных вкраплениях материала, так и при его однородном распределении в объеме [15,17]. В качестве критерия было выбрано среднее количество Si—C-связей, приходящих на каждый атом в пределах указанной локальной области, а также средняя доля всех таких связей. Следует отметить, что изменение коэффициента диффузии углерода в кремнии в зависимости от концентрации углерода наблюдается экспериментально и является результатом объединения атомов углерода в кластеры в объеме материала [18,19]. В стехиометрическом кремнии, если атом углерода встраивается в решетку кремния, то у него 4 связи Si—C, на которые приходится на 5 атомов. Поскольку одна связь объединяет два атома, в среднем на каждый атом в таком случае приходится 1.6 связи Si—C. В карбиде кремния на каждый атом приходится по четыре связи, что и является средней величиной. Таким образом, определяя среднее число связей в окружении атома углерода, можно отнести его к тому или иному типу случая, т.е. диффузия в кремнии или карбиде кремния. В работах [15,17] были подобраны величины ω_{Si} и ω_{SiC} , равные $3.3 \cdot 10^{11} \text{ s}$ и $5.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ соответственно. Энергии E_{Si} и E_{SiC} выбирались равными энергиям активации диффузии углерода в кремнии и карбиде кремния — 2.92 eV и 1.17 eV соответственно.

Моделирование методом Монте-Карло показало несколько интересных особенностей формирования нанокристаллов карбида кремния при карбонизации пористого кремния. Во-первых, нанокристаллы формируются только в квантовых нитях кремния и не формируются в монокристаллической подложке, что также совпало с результатами экспериментальных данных [5,17]. Во-вторых, коэффициент стехиометричности k_{SiC} зависит от температуры карбонизации, так, при 1273 K коэффициент $k_{\text{SiC}} = 0.8$, а при 1173 K $k_{\text{SiC}} = 0.6-0.7$ [15,17]. Более того, при значительном снижении температуры (1073 K и ниже) формирование нанокристаллов карбида

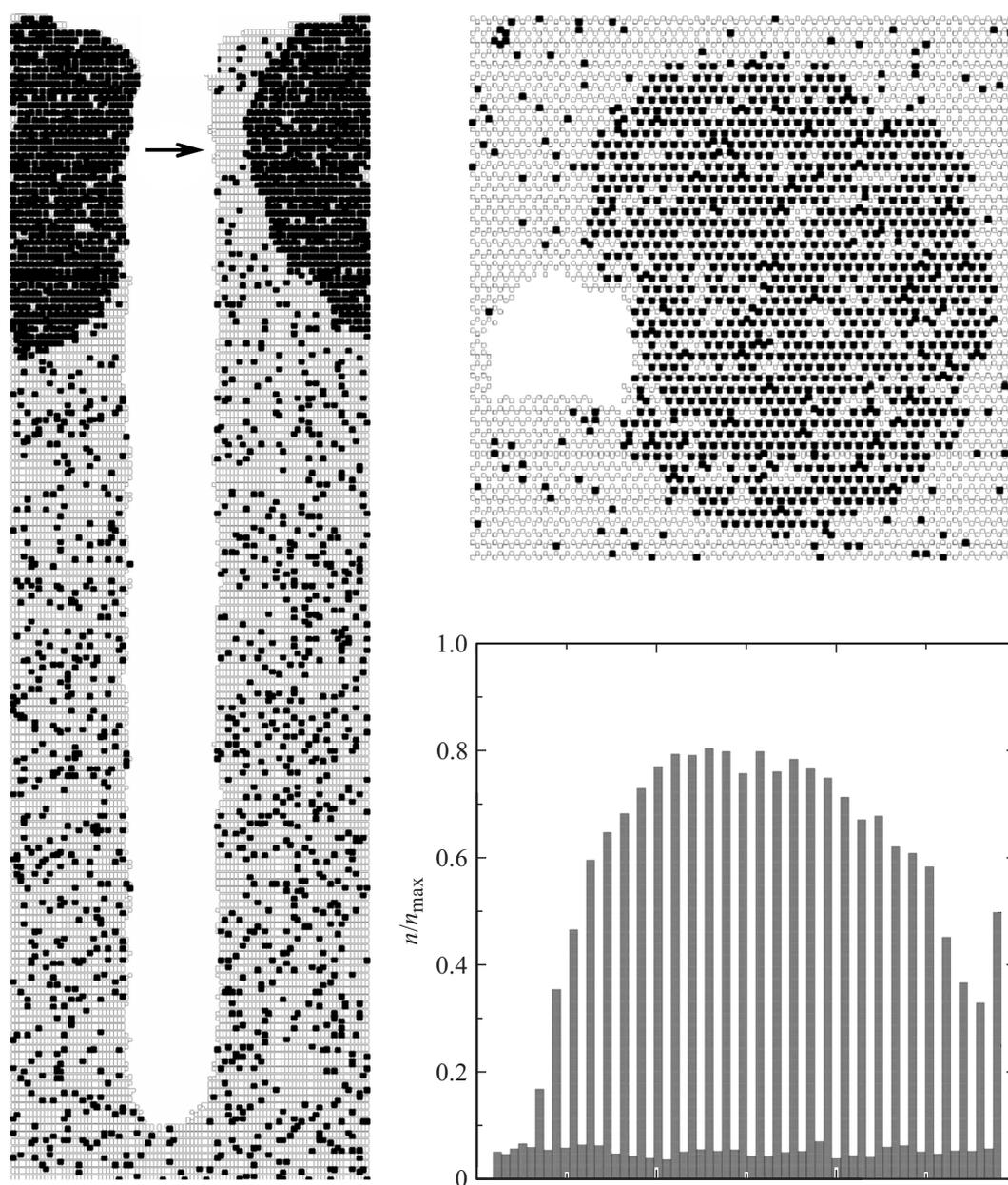


Рис. 1. Результаты моделирования процесса карбонизации в течение 18 s квантовой нити кремния толщиной 11.5 nm с порой шириной 7.6 nm (слева) [17]. Светлые точки — атомы кремния, темные — углерода. Сечение квантовой нити в месте, указанном стрелкой (справа сверху). Нормированная на максимальную концентрация углерода по моноатомным слоям в области формирования нанокристалла карбида кремния (справа снизу).

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 [16]. Как показали расчеты, формирование нанокристаллов происходит за времена порядка 5–15 s. Экспериментальные результаты, полученные в работах [6–8], также свидетельствуют о том, что формирование нанокристаллов происходит в первую минуту карбонизации при температурах выше 900°C, поскольку карбонизация в течение 1 и 30 min приводит к практически одинаковым результатам, как

по размеру наночастиц в соответствии с положением спектра фотолуминесценции, так и по интенсивности фотолуминесценции, пропорциональной соответственно количеству центров свечения в нанокристаллах [7].

На рис. 1 представлены результаты моделирования в течение 18 s процесса карбонизации квантовой нити кремния толщиной 11.5 nm с порой шириной 7.6 nm [17]. Скорость осаждения составляла 1–2 атомных слоя в секунду, что соответствует режиму эпитаксиального роста кристалла, пористость структуры составляла 16%. Формирование нанокристалла в квантовой нити проис-

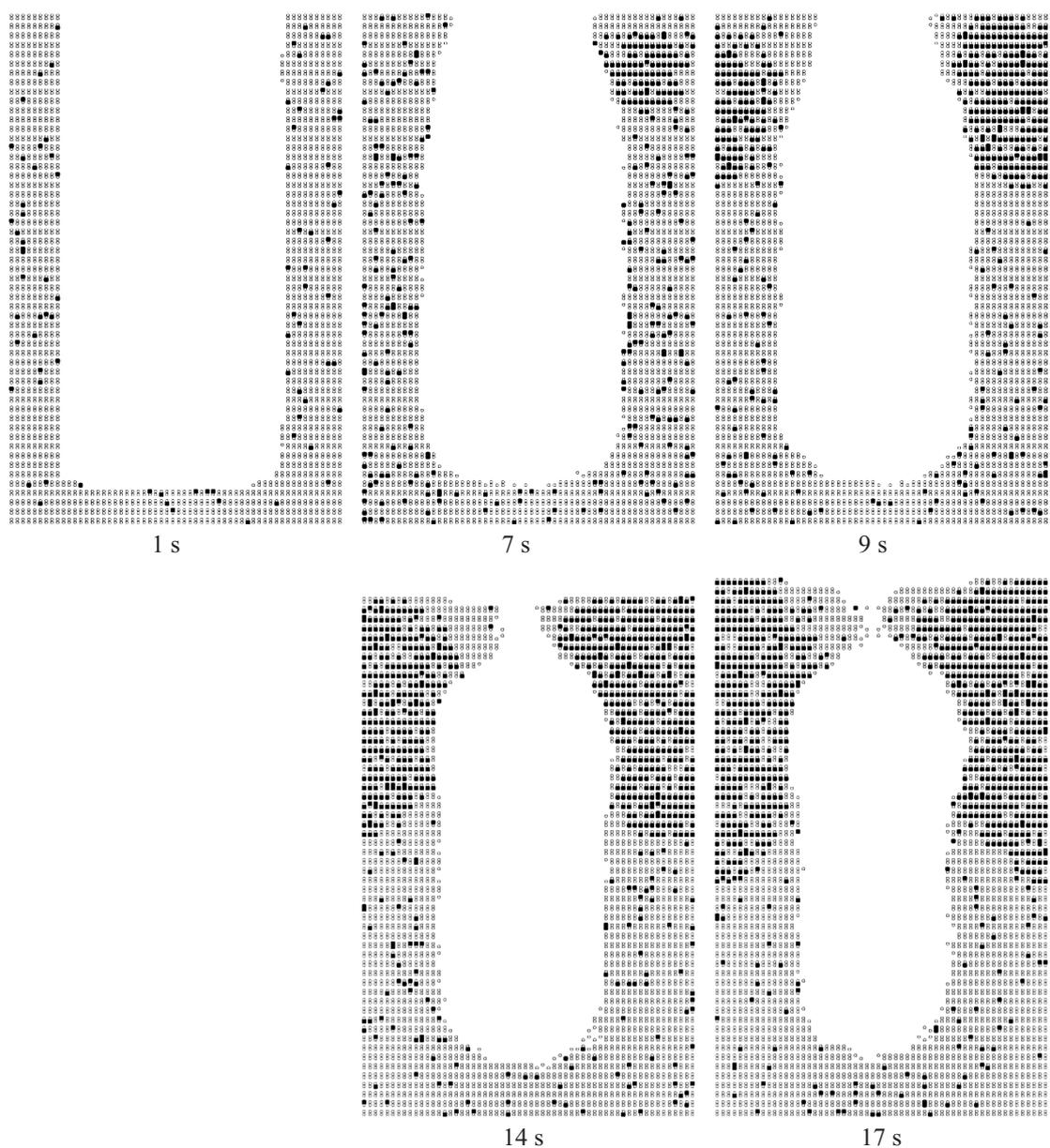


Рис. 2. Динамика карбонизации пористого кремния при температуре 1273 К в течение первых 17 с. Время карбонизации указано снизу. Глубина пористого слоя равна 15 нм, ширина пор — 4,5 нм [17]. Светлые точки — атомы кремния, темные — атомы углерода.

ходит около вершин пор и квантовых нитей. Динамика формирования кластеров карбида кремния внутри квантовой нити состоит из нескольких шагов [17]: осаждение атомов углерода, поверхностная диффузия вдоль стенок пор и квантовых нитей, объемная диффузия внутрь квантовых нитей, формирование кластера карбида кремния в центре квантовой нити и ее дальнейший рост, закрытие пор в процессе отжига и оплавление квантовых нитей.

Интересным является факт, что при карбонизации монокристаллического слоя кремния формирования нанокристаллов карбида кремния не происходит как по экспериментальным данным, так и по данным численного моделирования [5,15]. На основании этих фактов

можно заключить, что условием возникновения карбид кремниевой фазы является переход участка квантовой нити (в середине сечения — см. рис. 1) в режим пересыщения углерода, при этом атомы углерода не диффундируют, а находятся в химической связи с атомами кремния. В результате возникает энергетически устойчивое состояние, когда атомы кремния и углерода попарно чередуются между собой, образуя нанокристалл SiC сферической формы. При этом видно (рис. 1), что фаза карбида кремния формируется с вкраплениями атомов кремния, которые „обрастая“ SiC-фазой, не успевают образовать связь с атомом углерода и остаются внутри карбидкремниевых островков. В результате формирует-

ся нестехиометрическая структура карбида кремния с кремниевыми включениями.

С целью анализа процесса формирования зародышей карбида кремния в пористом кремнии рассмотрим результаты моделирования динамики карбонизации пористого кремния глубиной 15 нм и диаметром пор 4.5 нм при температуре 1273 К (рис. 2) [15,17]. Видно, что динамике формирования нанокристаллов карбида кремния предшествует процесс оплывания вершин квантовых нитей кремния и/или их основания. Причем этот процесс не зависит от размера пор и всегда соответствует одному временному интервалу — 3–7 с. С позиции термодинамики оплывание пор сопровождается минимизацией поверхностной энергии квантовых нитей и, как следствие, уменьшением полной свободной энергии Гиббса квантовых нитей кремния. Данный процесс наблюдался экспериментально в работе [5], когда по данным атомно-силовой микроскопии квантовые нити кремния в процессе карбонизации приобретали зернообразную форму. Заметим, что освобожденная энергия может быть потрачена на преодоление энергетического барьера зародышеобразования, для обоснования этой идеи приведем расчет освобождения энергии для пор, представленных на рис. 2 [17].

Как показали расчеты, процесс проникновения атомов углерода в нанокристалл кремния лимитируется только наличием атомов углерода на границе с нанокристаллом, следовательно, чем больше площадь границы и чем больше атомов на этой границе, тем больший поток через эту границу. В начальный период времени (до 7 с) поверхностная и объемная диффузии атомов углерода приводят к насыщению квантовых нитей кремния атомами углерода. Затем (с 4-й до 9-й с) происходит несколько процессов одновременно: вершины пор перекрываются из-за оплывания квантовых нитей кремния, при этом общая площадь сокращается до 20% от начальной [17].

В начальный момент времени поверхностная энергия будет равна $E_{S0} = \sigma_{100}S_{100} + \sigma_{110}S_{110}$, где S_{100}, S_{110} — площади поверхностей, соответствующие симметриям $\{100\}$ и $\{110\}$ соответственно. В процессе карбонизации будет происходить перестройка поверхности к энергетически выгодным граням с симметрией $\{111\}$. В результате энергии

$$E_S(t) = \sigma_{100}S_{100}(t) + \sigma_{110}S_{110}(t) + \sigma_{111}S_{111}(t) \\ = S(t)[\sigma_{100}\eta_{100}(t) + \sigma_{110}\eta_{110}(t) + \sigma_{111}\eta_{111}(t)],$$

где $\eta(t)$ — доля площади соответствующего направления плоскости, которая в процессе карбонизации меняется. Как видно (рис. 2), за время 10–20 с изменения в структуре поверхности происходят не большие. Фактически изменения происходят только у вершины и основания поры, при этом уменьшение площади поверхности пор связано с осаждением частиц углерода и увеличением объема квантовых нитей кремния.

Для проведения численной оценки изменения поверхностной энергии квантовых нитей можно взять два

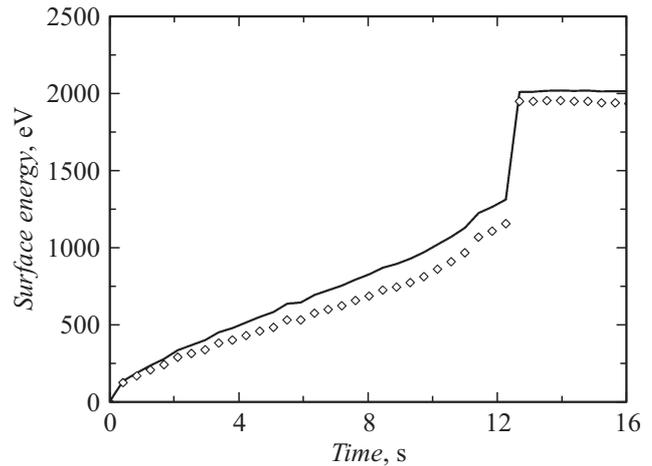


Рис. 3. Динамика изменения освобожденной поверхностной энергии одной поры в процессе карбонизации при температуре 1273 К с шириной поры 4.5 нм и глубиной 15 нм. Точки — расчет без учета изменения структуры поверхности, линия — расчет с учетом изменения структуры поверхности по плоскости $\{111\}$.

крайних случая. В первом считать, что структура поверхности не меняется, меняется только ее абсолютная величина. Во втором случае считать, что структура поверхности меняется резко в сторону направления $\{111\}$, так что к 16 с моделирования ее доля составляет 50%, для определенности изменения будем считать линейными. Понятно, что реальное значение поверхностной энергии в процессе карбонизации будет лежать между этими крайними случаями. Принимая значение удельной поверхностной энергии, полученной экспериментально в работе [22] и равной 2130, 1510 и 1230 мДж/м² для направлений (100) , (110) и (111) соответственно, а также принимая, что в начальный и последующие моменты времени доля площади для направлений плоскостей $\{100\}$ и $\{110\}$ равны, а также основываясь на зависимости $S(t)$, полученной в численном эксперименте [17], получим динамику изменения освобожденной поверхностной энергии от времени (рис. 3).

Освобожденная энергия вычислялась как разница между первоначальным и текущим значениями поверхностной энергии. Видно, что учет влияния перестройки поверхности вдоль плоскости $\{111\}$ не существен по сравнению с изменениями в абсолютной величине площади поверхности поры. Интересно, что разница между зависимостями с и без учета изменения структуры поверхности сначала растет с ростом плоскостей $\{111\}$, а затем (после 10 с) уменьшается, поскольку уменьшение площади поверхности уменьшает и вклад поверхности $\{111\}$. Наблюдаемый скачок энергии при $t = 12$ с связан с резким изменением величины площади поверхности при перекрытии пор сверху. Таким образом, динамика изменения поверхностной энергии со временем моделирования карбонизации нанопоры практически полностью

определяется динамикой изменения площади поверхности (см. рис. 2 и 3).

Учитывая, что в начальный момент времени (7–9 с) зародыш нанокристалла карбида кремния в квантовой нити имеет форму, близкую к сферической (рис. 1), что также подтверждается другими численными экспериментами [15,17], проведем расчет термодинамики для зародышей идеальной сферической формы.

Термодинамика зародышеобразования карбида кремния

Для построения модели привлечем термодинамическую модель зародышеобразования [23], которая рассматривает фазовый переход при условиях, близких к равновесным. При этом предполагается, что скорость химических реакций подчиняется закону Аррениуса с энергией активации, зависящей от различных внешних факторов, таких как давление, упругие напряжения, степень пересыщения раствора или степень переохлаждения и т.д. В равновесных условиях изменение свободной энергии Гиббса зародыша новой фазы при конечной температуре T составит

$$\Delta G = V(\Delta g + \varepsilon_V) + \sum \sigma S, \quad (5)$$

где V — объем зародыша, S — площадь поверхности соответствующей грани, σ — поверхностная энергия соответствующей грани, Δg — удельное изменение энергии Гиббса на единицу объема без учета поверхностной энергии, определяемое степенью переохлаждения системы, ε_V — удельная упругая энергия.

Упрощая рассмотрение поверхностной энергии для зародыша сферической формы, можно принять удельную поверхностную энергию, равной некой средней величине, тогда сумма в выражении (5) переписывается в виде произведения σS . С точки зрения термодинамики рост зародыша может наблюдаться только при $\Delta g + \varepsilon_V < 0$, при этом поверхностная энергия будет только расти с ростом радиуса частицы. Известно [23], что функция ΔG имеет максимум в точке r_c — критический радиус зародыша, в котором функция свободной энергии Гиббса имеет максимум. Дифференцируя выражение (5) по r и находя нули, определяем точку максимума или критический радиус r_c для зародыша сферической формы

$$r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta g + \varepsilon_V}. \quad (6)$$

Соответствующее значение свободной энергии ΔG_c равно

$$\Delta G_c = -\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g + \varepsilon_V)^2} = -\frac{4}{3}\pi\sigma r_c^2. \quad (7)$$

Скорость образования зародышей w критического размера r_c с энергетическим барьером ΔG_c задается

уравнением аррениусовского типа [23,24]

$$w = C \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right), \quad (8)$$

где C — константа, определяемая из конкретных условий эксперимента.

Далее для расчетов возьмем известные справочные данные [25] энтальпий образования для кристаллов кремния и карбида кремния кубической модификации, равные $\Delta H(c\text{-Si}) = -45.5 \text{ kJ/mol}$ и $\Delta H(3\text{C-SiC}) = -62.7 \text{ kJ/mol}$. Очевидно, что в нашем случае энтальпия преобразования будет равна разнице энтальпий, поскольку переход осуществляется из кристаллического состояния кремния в кристаллическое состояние кубического карбида кремния при конечной температуре. При этом температура будет задавать темп реакции фазового перехода, а энергия перехода будет определяться только разницей энтальпий. Таким образом, находим, что теплота преобразования для формул (6)–(8) равна $q = \Delta H(3\text{C-SiC}) - \Delta H(c\text{-Si}) = 17.2 \text{ kJ/mol}$.

Учитывая, что в нашем случае карбонизация происходит при температурах, когда квантовые нити кремния находятся в жидком состоянии [5], а модель карбонизации не учитывает упругую энергию преобразования наночастиц кремния в карбид кремний, можно членом ε_V в выражениях (6) и (7) пренебречь без потери точности расчетов, не прибегая к дополнительным упрощениям или приближениям. В процессе карбонизации монокристалла этим членом пренебрегать нельзя, однако в рамках моделирования методом Монте-Карло даже в отсутствии упругих напряжений образования карбида кремния в монокристалле не происходит. Для расчета критического радиуса в соответствии с выражениями (6) и (7) необходимо знать только поверхностную энергию кристалла 3C-SiC. В нашем случае рост нанокристаллов происходит на поверхности (111), поэтому интерес представляет именно направление (111). С другой стороны, значения поверхностных энергий для других направлений кристалла являются более высокими, следовательно, в расчетах будут получены минимальные значения критического радиуса и энергии зародышеобразования. Для определенности воспользуемся значением поверхностной энергии, полученной экспериментально [26] и равной 2.18 J/m^2 . Учитывая, что температура $T = 1273 \text{ K}$, а по данным работы [25] температура перитектического превращения кремния в SiC равна 3103 K , в результате получаем, что значение $\Delta g = q(T_0 - T)/T_0 = 10.14 \text{ kJ/mol}$. После подстановки в выражения (6) и (7), получаем следующие значения критического радиуса r_c и свободной энергии ΔG_c :

$$r_c = 3.5 \text{ nm}, \quad \text{и} \quad \Delta G_c = 700 \text{ eV}. \quad (9)$$

Для оценки влияния температуры и поверхностной энергии на радиус критического зародыша и величину его энергетического барьера проведем расчеты в диапазоне температур эксперимента (1073–1373 K) с использованием величин поверхностной энергии, взятых из

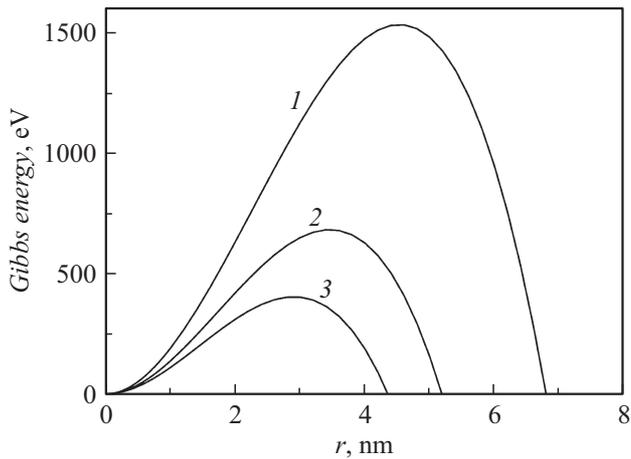


Рис. 4. Зависимость свободной энергии Гиббса зародыша от его размера при температуре фазового переход 1273 К для разных удельных поверхностных энергий σ , J/m^2 : 1 — 2.856, 2 — 2.18, 3 — 1.83.

Поверхностная энергия кристалла 3C-SiC [mJ/m^2], рассчитанная для направлений (111) методами *ab initio* и молекулярной динамики с использованием эмпирических и полуэмпирических потенциалов

	3C-SiC (111)		3C-SiC ($\overline{1}\overline{1}\overline{1}$)	
	нерелаксированная	релаксированная	нерелаксированная	релаксированная
Эмпирический потенциал [28]	2525	—	—	—
Полуэмпирический потенциал [29]	2446	718	2584	1767
DFT [30]	2700	—	—	—
LDA [27]	2856	1830	3065	2720
Эксперимент [26]	—	2180	—	—

работ [26,27]. Результаты расчетов поверхностной энергии направления (111) для карбида кремния кубической модификации представлены в таблице. На рис. 4 приведены графики функции энергии Гиббса, вычисленные с помощью формулы (5) при значениях объема и площади для шара для различных поверхностных энергий. Видно, что зависимость критического радиуса зародыша от поверхностной энергии кристалла карбида кремния несущественная и для энергий $\sigma = 1.83\text{--}2.856 \text{ J/m}^2$ варьируется в диапазоне 2.9–4.5 нм. При этом значения барьера изменяются в широком диапазоне значений — от 420 до 1530 eV. В дальнейших расчетах в качестве поверхностной энергии 3C-SiC была взята величина 2.856 J/m^2 , полученная экспериментально в работе [26].

Зависимость свободной энергии Гиббса зародыша от его размера при удельной поверхностной энергии, равной $\sigma = 2.18 \text{ J/m}^2$ для различных температур фазового переход представлена на рис. 5. Видно, что и крити-

ческий радиус зародыша, и энергия барьера меняются несущественно с ростом температуры от 1073 до 1373 К. В указанном диапазоне температур, в котором проходил и численный расчет, и эксперимент, свободная энергия барьера меняется от 550 до 760 eV, а критический радиус зародыша — с 3.1 до 3.7 нм. Понятно, что для создания зародыша карбида кремния кубической модификации системе необходимо преодолеть энергетический барьер ΔG_c , а также создать приток атомов углерода к поверхности зародыша, чтобы осуществить его рост [3,4].

Сравнивая расчеты, представленные на рис. 3 и 5, можно увидеть, что при температуре 1273 К энергия освобождается в момент времени 7–9 с. Из рис. 2 видно, что в тот же момент происходит формирование нанокристалла карбида кремния. Данный факт подтверждает предположение о том, что поверхностная энергия используется для преодоления барьера зародышеобразования. Следовательно, в монокристалле кремния карбонизация приведет только к насыщению атомами углерода, что и наблюдается в эксперименте, поскольку энергии для преодоления барьера зародышеобразования нет.

Оценку роли диффузионных процессов в системе кремний — карбид кремния, на основе которых построена модель, можно сделать, зная соотношение коэффициентов диффузии и градиентов концентраций. На рис. 6 представлены коэффициенты диффузии углерода и кремния в карбиде кремния и монокремнии. Видно, что роль процесса диффузии атомов углерода в зародыше карбида кремния несущественна, поскольку в исследуемом диапазоне температур коэффициент диффузии на несколько порядков ниже (рис. 6). Именно поэтому на рис. 1 видно, что структура карбида кремния получается дефектной и со стехиометрией, меньшей единицы. При моделировании методом Монте-Карло предполагалась диффузия углерода в кремнии только по обменному

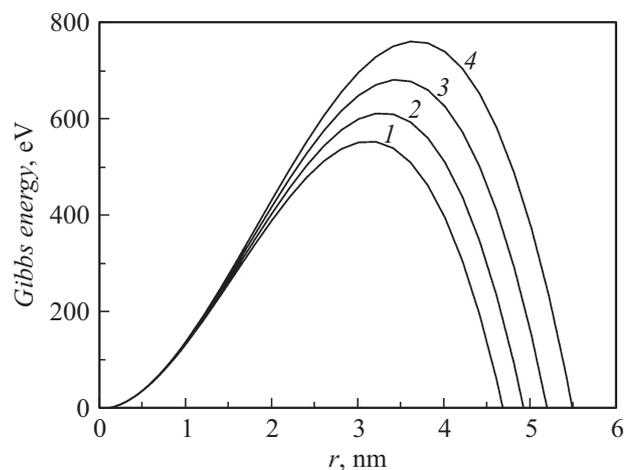


Рис. 5. Зависимость свободной энергии Гиббса зародыша от его размера при удельной поверхностной энергии $\sigma = 2.18 \text{ J/m}^2$ для различных температур фазового перехода: 1 — 1073, 2 — 1173, 3 — 1273, 4 — 1373 К.

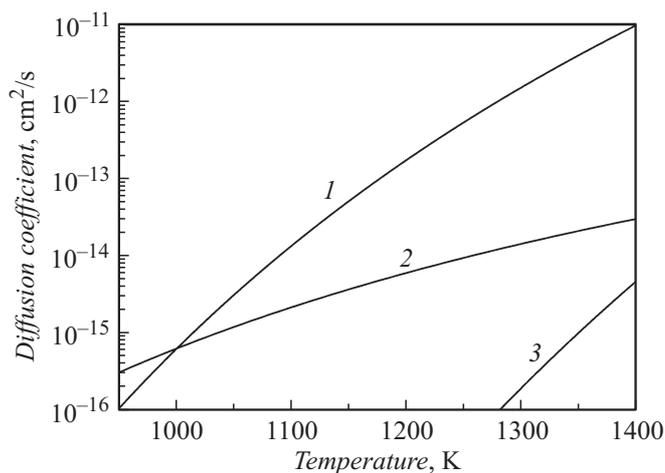


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов диффузии элементов в кристаллах кремния и карбида кремния: 1 — C в Si, 2 — Si в Si, 3 — C в SiC. Справочные данные взяты из работы [31].

механизму, т.е. количество перескоков атомов углерода и кремния должно быть одинаково. Поскольку атомов кремния в кремнии существенно больше, чем атомов углерода, при одинаковом числе атомных смещений или перескоков, коэффициент диффузии кремния в кремнии будет существенно ниже. Таким образом, выбранная модель моделирования методом Монте-Карло качественно соответствует соотношениям диффузионных процессов, представленным на рис. 6. Более того, диффузионный профиль атомов углерода в монокремнии точно совпадает с теоретическим профилем, что также подтверждает правильность подхода моделирования и его численные результаты.

В результате анализа диффузионных процессов можно заключить, что наиболее важным событием в системе монокремний — атомы углерода, является процесс диффузии атомов углерода в монокремнии. Именно диффузионный поток атомов углерода является необходимым условием формирования нанокристаллов SiC. Приведенные данные моделирования также объясняют, 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.

Действительно, если освобождение поверхностной энергии при температуре 1273 К происходит за 6–7 с, то освобождение энергии такой же величины при более низких температурах будет происходить на порядки медленнее [16,17]. Учитывая, что при температурах 1073 К и выше коэффициент диффузии углерода выше, чем у кремния [31], в этом диапазоне температур атомы углерода будут успевать проникнуть в объем кванто-

вой 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, так, при 1273 К коэффициент $k_{\text{SiC}} = 0.8$, а при 1173 К $k_{\text{SiC}} = 0.6–0.7$.

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 соответствии с выражением (8), в то время как рассеяние энергии зависит только от градиента температур и меняться будет линейно. В результате часть освобождающейся энергии поверхности будет рассеиваться в окружающую среду, и чем меньше температура карбонизации и отжига, тем большая часть энергии будет рассеиваться.

Принятая термодинамическая модель объясняет также и наблюдаемые изменения спектра комбинационного рассеяния карбонизированного пористого кремния [5]. Как оказалось, при проведении лазерного облучения мощностью $1–5 \text{ W}/\text{cm}^2$ средний размер нанокристаллов 3C-SiC в карбонизированном пористом кремнии увеличивается с 5.2 до 7.3 nm, что также можно объяснить с позиции теории зародышеобразования. После карбонизации пористого кремния в пористой матрице остаются зародыши нанокристаллов с размерами порядка радиуса зародышеобразования и менее, т.е. менее 5 nm [5]. 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 nm. После лазерного отжига в течение двух часов полуширина пика и положение максимума спектра комбинационного рассеяния не изменялись. Данный факт связан с тем, что средний размер нанокристаллов, достигая 7.3 nm, т.е. размера зародышей, затем не изменялся. Вероятно, это связано с тем, что в процессе лазерного отжига происходит отжиг дефектов в нанокристалле и их структура становится более совершенной, при этом размер практически не изменяется.

Заключение

В работе проведено моделирование методом Монте-Карло процесса карбонизации нанопористого кремния и показано, что динамика карбонизации лимитируется термодинамикой зародышеобразования нанокристаллов карбида кремния в квантовых нитях кремния. Показано, что в процессе карбонизации происходит несколько процессов: осаждение атомов углерода на поверхность

нанопористого кремния, диффузия по поверхности пор атомов углерода, диффузия в объем квантовых нитей кремния, коалесценция атомов и формирование зародышей нанокристаллов карбида кремния при изменении поверхностной энергии пор в процессе перестройки ее структуры и уменьшении площади. Показано, что для образования нанокристаллов карбида кремния необходима энергия для преодоления барьера зародышеобразования, именно поэтому в монокристаллическом кремнии не происходит образования нанокристаллов при карбонизации в соответствии с экспериментальными и численными данными.

В нанопористом кремнии, как показало моделирование методом Монте-Карло, в первые секунды происходит перестройка структуры поверхности пор, уменьшение ее площади, что приводит к освобождению энергии для преодоления барьера зародышеобразования и наблюдается формирование нанокристаллов карбида кремния. Также приведенные данные моделирования объясняют, почему при низких температурах не формируются нанокристаллы карбида кремния. Динамика зародышеобразования карбида кремния в квантовых нитях кремния определяется только динамикой освобождения поверхностной энергии пор в процессе отжига. Если осаждение атомов углерода происходит существенно быстрее, чем перестройка структуры поверхности пор, т. е. при низких температурах карбонизации, то формирования нанокристаллов не происходит либо происходит формирование нанокристаллов с меньшим коэффициентом стехиометрии.

Список литературы

- [1] Болотов В.В., Росликов В.Е., Курдюкова Е.А. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. № 1. С. 109–112.
- [2] Жарова Ю.А., Федулова Г.В., Астрова Е.В. и др. // ФТП. 2011. Т. 45. № 8. С. 1136–1143.
- [3] Кузюшкин С.А., Осипов А.В. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 7. С. 1188–1195.
- [4] Zenga Y., Chena X., Chenga Q. et al. // Appl. Surf. Science. 2013. Vol. 265. N 15. P. 286–290.
- [5] Нагорнов Ю.С., Костишко Б.М., Миков С.Н. и др. // ЖТФ. 2007. Т. 77. № 8. С. 135–139.
- [6] Костишко Б.М., Золотов А.В., Нагорнов Ю.С. // Тезисы Второй Российской школы ученых и молодых специалистов по материаловедению и технологиям получения легированных кристаллов кремния („Кремний. Школа — 2001“). Москва, Черноголовка, 2001. С. 50–51.
- [7] Костишко Б.М., Атажанов Ш.Р., Пузов И.П., Саломатин С.Я., Нагорнов Ю.С. // Письма в ЖТФ. 2000. № 5. С. 42–48.
- [8] Нагорнов Ю.С., Золотов А.В., Костишко Б.М., Светухин В.В. // Труды X Международной конференции „Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы“. Ульяновск: УлГУ, 2008. С. 128.
- [9] Атажанов Ш.Р., Комов А.Н., Чепурнов В.И., Лосевская С.Г. // Полупроводниковый карбид кремния и приборы на его основе. Международный семинар: тез. докл. Новгород, 1995. С. 25–26.
- [10] Islamgaliev R.K., Kuzel R., Mikov S.N. et al. // Materials Science & Engineering. A. 1999. Vol. 266. P. 2005–2010.
- [11] Hofmann M., Zywiets A., Karch K. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. N 18. P. 13 401–13 411.
- [12] Kersulis S., Mitin V. // Semicond. Sci. Technol. 1995. Vol. 10. P. 653–659.
- [13] Зверев А.В., Неизвестный И.Г., Шварц Н.Л., Яновицкая З.Ш. // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. № 9. С. 1067–1074.
- [14] Ott N., Nerding M. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 2003. N 1. P. 93–97.
- [15] Нагорнов Ю.С., Мельников Б.Ф., Золотов А.В. // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2012. № 4 (22). С. 89–93.
- [16] Костишко Б.М., Золотов А.В., Нагорнов Ю.С. // ФТП. 2009. Т. 43. № 3. С. 372–375.
- [17] Золотов А.В. Диссертация на соискание степени канд. физ.-мат. наук по специальности 01.04.10 — физика п/п. Ульяновск: УлГУ, 2007, 139 с.
- [18] Pinacho R., Castrillo P., Jaraiz M. et al. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. N 3. P. 1582–1587.
- [19] Cowern N.E.B., Colombeau B., Roozeboom F. et al. // Materials Research Society Proceedings. 2002. Vol. 717. C5.10 doi:10.1557/PROC-717-C5.10.
- [20] Двуреченский А.В., Зиновьев В.А., Марков В.А. // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. № 12. С. 2055–2060.
- [21] Wang J., Zhang K., Xie X. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. № 6. P. 989–996.
- [22] Jaccodine R.J. // J. Electrochem. Soc. 1963. 110(6). P. 524–527.
- [23] Вест А.Р. Химия твердого тела. Теория и приложения. В двух частях. Ч. 1. М.: Мир, 1988. 558 с.
- [24] Химия твердого тела: учебное пособие для студентов вузов / Под ред. А.В. Кнотьюко и др. М.: Издательский центр „Академия“. 2006. 304 с.
- [25] Справочник по электротехническим материалам в трех томах. Том 3 / Под редакцией Ю.В. Корицкого и др. Л.: Энергоатомиздат, 1988. 728 с.
- [26] Oshcherin B.N. // Phys. Stat. sol. a. 1976. Vol. 34. K181.
- [27] Abavare E.K.K., Iwata J.-I., Yaya A., Oshiyama A. // Phys. stat. sol. (b). 2014. DOI: 10.1002/pssb.201350335.
- [28] Tang M., Yip S. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 15 150–15 159.
- [29] Takai T., Halicioğlu T., Tiller W. A. // Surf. Sci. 1985. Vol. 164. N 2–3. P. 341–352.
- [30] Wang J., Zhang L., Zeng Q. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 125 304–125 318.
- [31] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. 1991. М.: Энергоатомиздат, 1232 с.