

А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра напівпровідникової електроніки

ВИРОЩУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ КРИСТАЛІВ SI МЕТОДОМ ГАЗОФАЗОВОЇ ЕПІТАКСІЇ

© Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Нічкало С.І., 2009

A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, S.I. Nichkalo

THE GROWTH OF SI NANODIMENSIONAL CRYSTALS BY CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION

© Druzhinin A.A., Ostrovskii I.P. Khoverko Yu.M., Nichkalo S.I., 2009

Вивчено особливості росту ансамблю нанодротин кремнію методом хімічної газофазової епітаксії у відкритій транспортній системі. Згідно з ППК-механізмом ріст нанодротин відбувався з використанням реагуючих речовин SiCl_4 та H_2 і золота як ініціатора росту. Проведено моделювання кінетики росту ниткоподібних кристалів кремнію.

The paper deals with a study of growth peculiarities of Si nanowires array by CVD method in open system. The wires were grown from SiCl_4 and H_2 precursors using Au as the initiator of growth according to VLS mechanism. Mathematical simulation of silicon nanowires growth kinetics was performed.

Вступ

Ниткоподібні кристали Si та твердих розчинів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сьогодні широко використовуються для створення сенсорів фізичних величин (температури, деформації, тиску тощо), дієздатних у широкому інтервалі температур, включаючи криогенні [1, 2]. Перспективним напрямком створення сенсорів є використання напівпровідникових нанометрових ниткоподібних кристалів або нановіскерів Si для застосування у мікроелектронних, оптоелектронних, аналітичних та біомедичних приладах та наноелектромеханічних системах зокрема [3–6].

Існує багато методів вирощування наноструктур, зокрема, молекулярно-променева епітаксія, каталітичний ріст за участю лазера, синтез із шаблону (фотолітографія в поєднанні з травленням), вирощування з надкритичної фази рідкого розчину, лазерна абляція чи просте випаровування [7–10]. Проте ці методи є енергозатратними і дорогими. Тому розроблення дешевих технологій одержання наноструктур Si є однією з важливих проблем у розвитку нанотехнологій. Однією з таких технологій є використання методу хімічних транспортних реакцій для одержання ниткоподібних нанокристалів Si [11, 12]. Цей метод, безпосередньо пов'язаний з процесами самоорганізації матерії, є складним для передбачення і сьогодні ще недостатньо вивченим.

Мета роботи – вивчити особливості росту ансамблю нанодротин Si методом хімічної газофазової епітаксії у відкритій транспортній системі та змоделювати кінетику росту процесу осадження кремнію.

Експериментальні результати

Для вирощування нанорозмірних кристалів використовувалась установка, блок-схему якої показано на рис. 1.

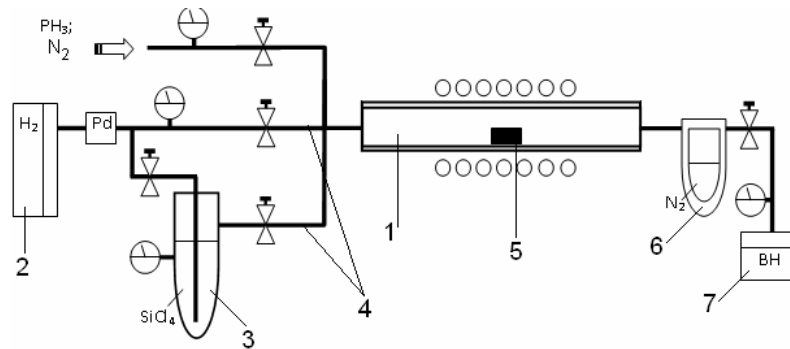
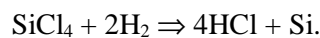


Рис. 1. Блок-схема установки для вирощування нанорозмірних кристалів:
 1 – реактор (відкритого типу); 2 – генератор водню “КЕНГО 14.10”; 3 – барботер;
 4 – система клапанів; 5 – човник із зразком; 6 – азотна пастка; 7 – відкачувальний насос

Осадження кремнію на підкладку відбувалось за умов, за яких забезпечувалась така хімічна реакція:



Ріст нановіскерів Si відбувався за умови пропускання в реакторі росту (1) над кремнієвою підкладкою (5) газової суміші SiCl₄ (3) та H₂ (2) за температури ~ 600 °C.

Згідно з ПРК-механізмом росту [6] роль домішки (металу-каталізатора) полягає у формуванні краплі з порівняно низькою температурою евтектики. Рідка крапля є домінуючим станом для осадження із пари, що спричиняє перенасичення рідини кремнієм та його кристалізацію під краплею. Джерело Si, властивості каталізатора і природа кремнієвої підкладки є визначальними у рості Si нанодротин (НД). Металом-каталізатором у цих дослідженнях є золото, оскільки сплав Au/Si має найнижчу температуру евтектики серед найбільш використовуваних метал/Si-каталізаторів, що є необхідною умовою вирощування тонких Si НД.

Для одержання впорядкованого ансамблю нанодротин Si процес вирощування передбачав проведення таких технологічних операцій:

- хімічна обробка поверхні пластин кремнію з використанням рідких травників;
- напилення металевої плівки;
- вирощування нановіскерів у відкритій системі.

Процес отримання плівок золота відбувався за допомогою термічного випаровування матеріалу у вакуумі, забезпечуючи у цьому разі усі необхідні умови нанесення плівок в установці вакуумного розпилення (УВР).

Для досліджень вирощування нанодротин Si на кремнієву підкладку орієнтації <100> були напилені плівки золота різної товщини – від 3 до 10 нм. Дослідження в АСМ показали, що плівки були однорідними за структурою. Після термооброблення підкладок за температури 600 °C відбулась коагуляція золота у краплі (рис. 2). Як бачимо з рис. 2, середній діаметр крапель Si-Au істотно залежить від товщини вирощених плівок і зменшується від 100 до 40 нм зі зменшенням товщини плівки від 9 до 4 нм.

Вирощування нанодротин Si проводилось на кремнієвих підкладках з різною товщиною золотої плівки – 9 та 4 нм. Для забезпечення контрольованих умов росту використовувались такі параметри:

- температура росту T=580 °C;
- тиск газової суміші ~ 100 мм рт. ст.;
- час росту t₁=5 хв і t₂=10 хв.

Для одержання рівномірного розподілу золота у кристалах проводився відпал зразків протягом 0,5 год за температури 550 °C з подальшим охолодженням зі швидкістю ~ 3 град/хв.

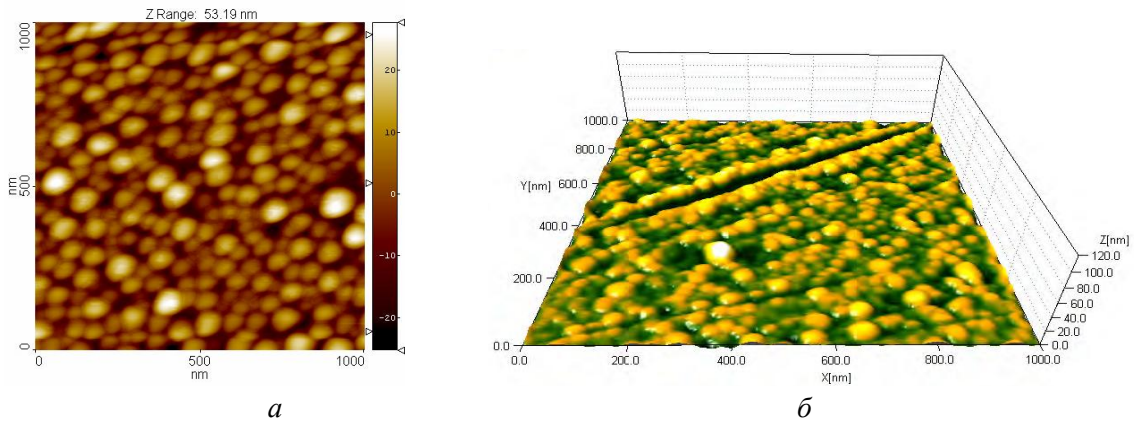


Рис. 2. Розподіл крапель Si-Au на кремнієвій підкладці з плівкою золота за температури відпау $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$:
 а – товщина плівки $d\approx 9\text{ нм}$; б – товщина плівки $d\approx 4\text{--}5\text{ нм}$

Дослідження результатів ростових експериментів проводились з використанням методів електронної та атомної силової мікроскопії.

Можна відзначити такі закономірності вирощування нанодотин кремнію:

- 1) на першій стадії росту на підкладці утворюється полікристалічний шар завтовшки приблизно 100–200 нм;
- 2) на другій стадії відбувається ріст нанодотин.

У результаті проведених експериментів на пластині кремнію утворився ансамбль нанодотин Si (рис. 3).

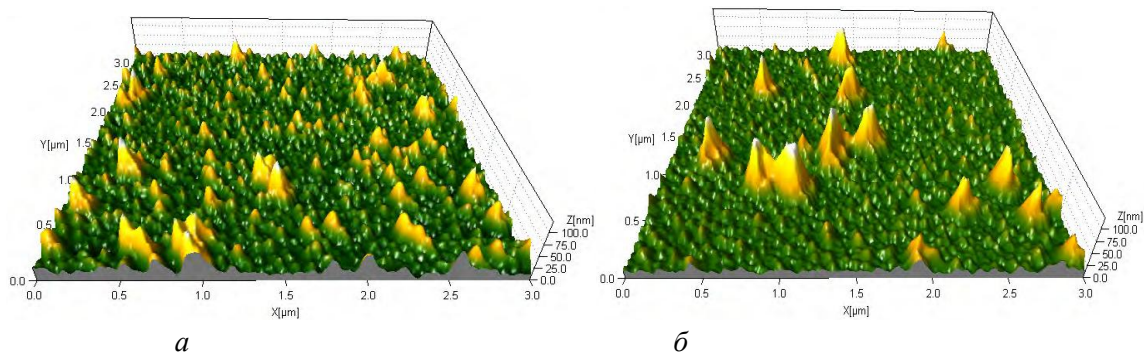


Рис. 3. Утворення Si-дротин на Si-підкладці з плівкою золота завтовшки 9 нм за температури $600\text{ }^{\circ}\text{C}$:
 а – час росту 5 хв; б – час росту 10 хв

Як показали дослідження, середній діаметр нанодотин залежить від товщини плівок золота, подібно, як діаметр крапель Si-Au. Крім того, збільшення часу росту приводить до зростання діаметра нанодотин. У результаті проведених експериментів встановлено, що на кремнієвій підкладці з плівкою золота завтовшки $d\approx 4\text{--}5\text{ нм}$ за значення часу росту 5 хв з'явилися кристали з середнім діаметром $\sim 50\text{--}60\text{ нм}$ і заввишки $\sim 100\text{--}200\text{ нм}$. Збільшення часу вирощування до 10 хв призвело до появи кристалів більшого діаметра $\sim 70\text{--}110\text{ нм}$.

Обговорення експериментальних результатів

Згідно із нестационарною теорією комбінованого росту нановіскерів за механізмом “пара-рідина-кристал” процес осадження кремнію можна описати з урахуванням таких кінетичних процесів [14]:

- I. Адсорбція й десорбція на поверхні краплі.

- II. Дифузійний потік у краплю, що є сумою потоків часток, адсорбованих безпосередньо на бічних стінках й тих, що мігрували з поверхні підкладки.
- III. Пошаровий ріст із рідкого розчину на границі рідина-кристал під краплею з урахуванням кінцевого розміру грані.
- IV. Ріст на неактивованій поверхні підкладки.

Схематичне зображення цих процесів показано на рис. 4.

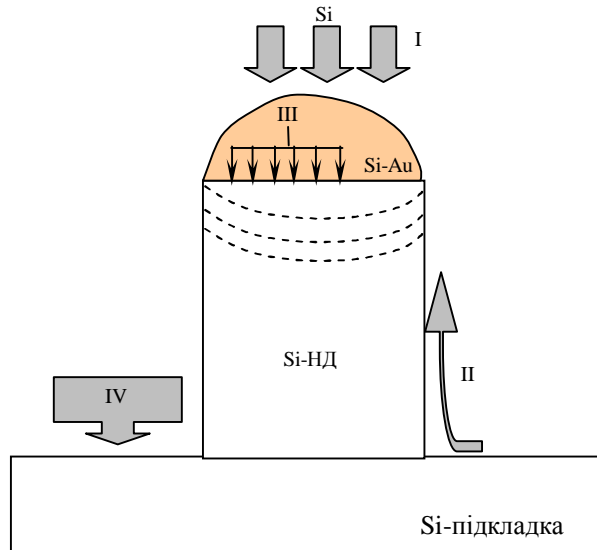


Рис. 4. Схематичне зображення формування кремнієвої нанодроти

Кількість часток напівпровідникового матеріалу у краплі N змінюється в часі завдяки чотирьом вищезгаданим процесам. Збираючи усі внески разом, маємо таке кінетичне рівняння [14]:

$$\frac{2\pi R^2}{\Omega_l} \frac{dR}{dt} = \pi R^2 \frac{V}{\Omega_s} - 2\pi R^2 \frac{r_l C_{eq}}{\tau_l} (\zeta + 1) - \pi R^2 \frac{V_L}{\Omega_s} + \frac{\pi R^2 V R_*}{\Omega_s R}, \quad (1)$$

де R – радіус краплі (півсферичної форми); Ω_l – об’єм, який займають атоми каталізатора і напівпровідника у рідкій фазі; Ω_s – об’єм атома у твердій фазі; V – швидкість осадження газового потоку; r_l – відстань між частинками у газовій фазі; ζ – величина перенасичення; V_L – потік атомів з рідкої фази у тверду; C_{eq} – рівноважна концентрація розчину; R_* – радіус збору (радіус збору адатомів).

Величина перенасичення $\zeta = C/C_{eq} - 1 = x/x_{eq} - 1$, де $x = N/(N_{Au} + N)$ – концентрація напівпровідникового матеріалу в розчині; N – кількість атомів напівпровідникового матеріалу в краплі; $x_{eq} = C_{eq} \Omega_l$ – рівноважна процентна концентрація за ростової температури поверхні T .

У припущенні стаціонарного росту кристалів:

$$dR/dt \approx V; \quad (2)$$

$$R_* \sim \lambda_s, \quad (3)$$

де λ_s – ефективна дифузійна довжина осадження на поверхні кремнієвої підкладки.

Рівняння (1) з урахуванням (2)–(3) набуде вигляду

$$\frac{2V}{\Omega_l} = \frac{V}{\Omega_s} - \frac{2r_l C_{eq}}{t_l} (\zeta + 1) - \frac{V_L}{\Omega_s} + \frac{VR_*}{\Omega_s R}. \quad (4)$$

Вважаємо, що крапля має форму півсфери і атоми каталізатора й напівпровідника займають у рідкій фазі однаковий об’єм Ω_l .

Для об’єму краплі маємо

$$\Omega_{drop} = (2/3)\pi R^3 = (N_{Au} + N)\Omega_l.$$

З експериментальних результатів оцінено середній радіус краплі, який становив $R \sim 50$ нм, відповідно її об'єм:

$$\Omega_{drop} = (2/3)\pi R^3 = (2/3) \cdot 3,14 \cdot (50 \cdot 10^{-9})^3 = 25 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3.$$

Вихідні дані $\Omega_l \approx 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$; $\Omega_s \approx 2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$; $r_l \approx 100$ нм; $V_L \approx 1$ нм/с; $\tau_l \approx 4$ с:

$$V \left(\frac{R_*}{\Omega_s R} - \frac{2}{\Omega_l} + \frac{1}{\Omega_s} \right) = \frac{2r_l C_{eq}}{t_l} (\zeta + 1) + \frac{V_L}{\Omega_s}. \quad (5)$$

Звівши рівняння (4) до вигляду (5) та підставивши усі вихідні дані, ми отримали таке значення швидкості потоку з газової фази або швидкість радіального росту $V \sim 0,03$ нм/с. Ця величина означає, що за ростового процесу тривалістю ~ 10 хв наш зразок (віскер) мав би потовстішати на 18 нм. При цьому величина перенасичення становила $\zeta = 0,33$.

Вважаючи, що швидкість росту нановіскерів пропорційна до перенасичення:

$$V = b \cdot \zeta^2, \quad (6)$$

де b – кінетичний коефіцієнт кристалізації, можна оцінити його числове значення. У нашому випадку величина кінетичного коефіцієнта кристалізації дорівнює $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ см/с. Одержані величини – перенасичення, швидкість радіального росту, кінетичні коефіцієнти – добре узгоджуються з літературними даними [6, 13].

Висновки

На основі проведених ростових експериментів з вирощування нанодротин Si у відкритій проточній системі встановлено, що на кремнієвій підкладці з плівкою золота завтовшки $d^* \sim 4-5$ нм за значення часу росту $t = 5$ хв осаджуються кристали з середнім діаметром $\sim 50-60$ нм і заввишки $\sim 100-200$ нм. Збільшення часу вирощування наноб'єктів у 2 рази призвело до появи кристалів більшого діаметра $\sim 70-110$ нм.

На основі моделювання кінетики росту ниткоподібних кристалів кремнію методом газофазової епітаксії з урахуванням механізму росту пара-рідина-кристал визначено перенасичення, що становить 0,33, швидкість радіального росту $\sim 0,03$ нм/с та величину кінетичного коефіцієнта кристалізації $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ см/с. Одержані величини – перенасичення, швидкість радіального росту, кінетичні коефіцієнти – добре узгоджуються з літературними даними.

Робота частково підтримана проектом УНТЦ №4080.

1. Дружинин А.А., Марьямова И.И., Кутраков А.П., Павловский И.В. О возможности создания высокочувствительных пьезорезистивных сенсоров механических величин для криогенных температур // Датчики и системы. – 2005. – № 7. – С. 17–21. 2. Дружинин А.О., Островський І.П., Козут Ю.Р. Фізичні основи створення сенсорів низьких температур на базі ниткоподібних кристалів Si-Ge // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – 2007. – № 1. – С. 8–13. 3. Gopireddy D., Takoudis C.G., Gamota D., Zhang J., Brazis P.W., A methodology for controlled growth of silicon nanowires // Proceeding of The 2005 Annual Meeting (Cincinnati, OH). – 2005. – Nov. 02. 4. Jing-Shun Huang, Chieh-Yu Hsiao, Shu-JiaSyu, et al., Well-aligned single-crystalline silicon nanowire hybrid solar cells on glass // Journ. Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2009. – Vol. 93. – P. 621–624. 5. Sharma Sh., et al. Controlled metal-catalyzed growth of silicon nanowires for device integration // Proceeding of The 2005 Annual Meeting (Cincinnati, OH). – 2005. – Nov. 02. 6. Гуваргузов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М., 1977. – С. 303. 7. Lee C.Y., Tseng T.Y., Li S.Y. and Lin P. Growth of zing oxide nanowires on silicon (100) // Tamkang Journal of Science and Engineering. – 2003. – Vol. 6, No. 2. – P. 127–132. 8. Zhang Y.F., Tang Y.H., Wang N., Yu D.P., Lee C.S., Bello I., Lee S.T. Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature // J. Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 72, № 15. – P. 689. 9. Wu Y., Fan R., and Yang P. Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe

superlattice nanowires // Nano Letters. – 2002. – Vol. 2, № 2. – P. 83–86. 10. Deng C., Sigmon W., Giust G.K., Wu J.C., Wybourne M.N. Novel scheme to fabricate SiGe nanowires using pulsed ultraviolet laser induced epitaxy // J. Vac. Sci. Technol. – – 1996. – A 14(3). – P. 467. 11. Zhang Y., Zhang Q., Wang N., Yan Y., Zhou H., Zhu J. Synthesis of thin Si whiskers (nanowires) using SiCl₄// J. Crystal Growth. –2001. – Vol. 226. – P. 185–191. 12. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Нічкало С.І. Вирощування нано- та мікродротин кремнію методом CVD та можливість їх сенсорних застосувань // Електроніка и связь: Наук.-техн. збірн. – 2009. – № 2–3. – С. 56–60. 13. Kashchiev D. Dependence of the growth rate of nanowires on the nanowire diameter // Cryst. Growth and Design. – 2006. – № 6. – P. 1154–1156. 14. Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E., Harmand J.C. and Ustinov V.M. Theoretical analysis of the vapor-liquid-solid mechanism of nanowire growth during molecular beam epitaxy // Phys. Rev. – 2006. – Vol. 73. – P. 021603.