Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies
2011, т. 9, № 4, сс. 933–940

© 2011 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.
Фотокопіювання дозволено
тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.46.Hk, 68.37.Ps, 68.65.La, 68.70.+w, 81.07.Gf, 81.15.Gh, 85.40.Sz

Аналіза кінетики росту нановіскерів кремнію

А. О. Дружинін, С. І. Нічкало, Ю. Р. Когут, А. М. Вуйцик

Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12,
79013 Львів, Україна

Наведено результати експериментальних досліджень з вирощування ниткуватих нанокристалів (ННК) кремнію методою хемічного парового осадження (CVD) в закритій бромідній системі та відкритій проточній системі. У результаті одержано ННК кремнію з середнім діяметром ≅ 100 нм. Показано, що поперечний розмір ННК прямо пропорційно залежить від товщини попередньо напорошеної плівки золота.

The results of experimental studies of silicon nanowires (NW) growth by the chemical vapour deposition (CVD) method in the opened and closed bromide systems according to 'vapour–liquid–solid' (VLS) mechanism are presented. As a result of experiment, the Si NW with average diameter of ≅ 100 nm are grown. As shown, a cross section of the Si NW is directly proportional to thickness of preliminary-deposited gold film.

Представлены результаты экспериментальных исследований по выращиванию нитевидных нанокристаллов (ННК) кремния методом химического парового осаждения (CVD) в закрытой бромидной системе и открытой проточной системе. В результате получены ННК кремния со средним диаметром ≅ 100 нм. Показано, что поперечный размер ННК прямо пропорционально зависит от толщины предварительно напылённой плёнки золота.

Ключові слова: ниткуваті нанокристали, CVD-метода, ПРК-механізм, відкрита проточна система.

(Отримано 20 листопада 2010 р.)

1. ВСТУП

Ниткуваті кристали Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ на сьогодні широко використовуються для створення сенсорів фізичних величин

(температури, деформації, тиску тощо) дієздатних у широкому інтервалі температур, включаючи кріогенні [1, 2]. Перспективним напрямком створення сенсорів є використання напівпровідникових нанометрових ниткуватих кристалів, або нановіскерів Si для застосування у мікроелектронних, оптоелектронних, аналітичних та біомедичних приладах та наноелектромеханічних системах, зокрема [3–6].

Існує багато метод вирощування наноструктур, зокрема, молекулярно-променева епітаксія, каталітичний ріст за участю лазера, синтеза з шабльону (фотолітографія в поєднанні зі щавленням), вирощування з надкритичної фази рідкого розчину, лазерна абляція чи просте випаровування [7, 8]. Проте ці методи є енерговитратними і дорогими. Тому розробка дешевих технологій одержання наноструктур Si є однією з важливих проблем у розвитку нанотехнологій. Однією з таких технологій є використання методи хемічних транспортних реакцій для одержання ниткуватих нанокристалів Si [9, 10]. Ця метода, безпосередньо пов'язана з процесами самоорганізації матерії, є складною для передбачення і на сьогодні недостатньо вивчена.

Тому метою роботи є вивчення особливостей росту ансамблю нанодротин Si методою хемічної газофазової епітаксії у відкритій транспортній та закритій бромідній системах та моделювання кінетики росту процесу осадження кремнію.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

2.1. Вирощування у відкритій проточній системі

Вирощування нанодротин Si виконувалось на кремнійових підкладках з різною товщиною золотої плівки — 9 нм та 4 нм. Для забезпечення контрольованих умов росту використовувалися такі параметри:

— температура росту $T = 580°C$;

— тиск газової суміші $\cong 100$ мм жс. ст.;

— час росту $t_1 = 5$ хв. і $t_2 = 10$ хв.

Дослідження результатів ростових експериментів виконувалися за допомогою електронного та атомового силового мікроскопа.

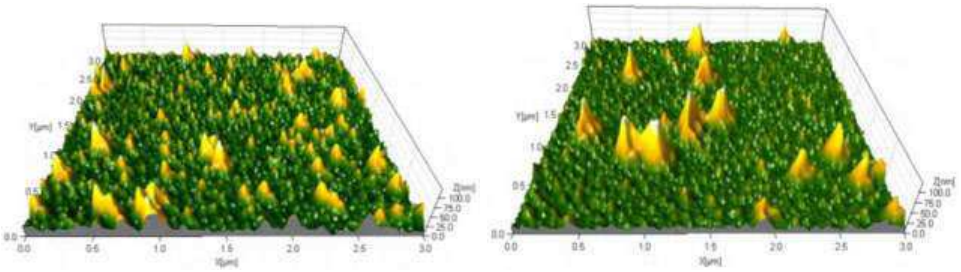
Можна відзначити такі закономірності вирощування нанодротин кремнію:

1) на першій стадії росту на підкладці утворюється полікристалічний шар товщиною приблизно 100–200 нм;

2) на другій стадії відбувається ріст нанодротів.

У результаті виконаних експериментів на пластині кремнію утворився ансамбль нанодротин Si (рис. 1).

Як показали дослідження, середній діяметер нанодротин зале-



а *б*

Рис. 1. Утворення Si-дротин на Si-підкладці з плівкою золота товщиною 9 нм при 600°C: *а* — час росту 5 хв.; *б* — час росту 10 хв.

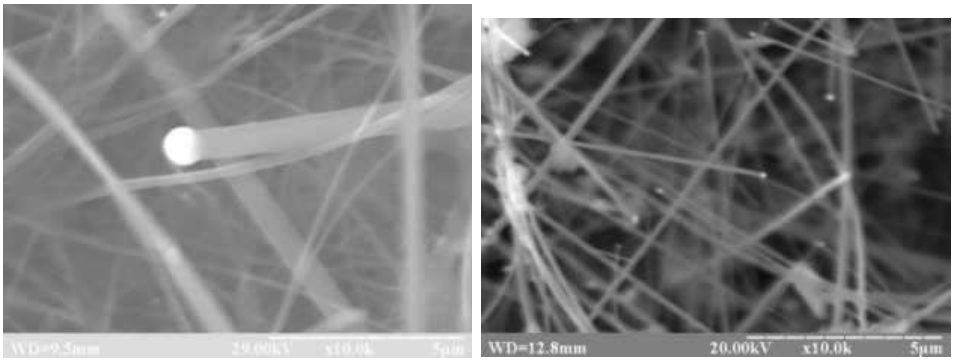
жить від товщини плівок золота подібно, як діяметер крапель Si–Au. Крім того, збільшення часу росту призводить до зростання діяметра нанодротин. В результаті виконаних експериментів встановлено, що на кремнійовій підкладці з плівкою золота товщиною $d \approx 4–5$ нм при значенні часу росту 5 хвилин з'явилися кристали з середнім діяметром $\cong 50–60$ нм і висотою $\cong 100–200$ нм. Збільшення часу вирощування до 10 хвилин призвело до появи кристалів більшого діяметра $\cong 70–110$ нм.

2.2. Вирощування у закритій бромідній системі

Для вирощування НК Si у закритій бромідній системі необхідно дотримуватися малих відхилів газової фази від рівноваги і малих перенасичень. Оптимальна температура в зоні кристалізації за даними [11] становить 850°C.

У наших експериментах для вирощування НК кремнію використовувалася закрита бромідна система [12, 13]. Зокрема, згідно [12] в кварцову ампулу завантажували кремній, золото і плятину, а також бор як леґувальну суміш у вигляді B_2O_3 та бром як транспортувальний аґент. На 1 г кремнію припадало 0,1 мг золота, 0,35 мг плятини, 0,4 мг бору і 50–100 мг брому. Температура зони випаровування становила 1200°C, а зони кристалізації 800–1000°C. В області температур 800–850°C здебільшого утворюються НК субмікронного діяметра, за 850–870°C утворюються двійники, за 870–950°C переважає ріст шестигранних голкоподібних НК, а в інтервалі температур 950–1000°C ростуть ізометричні кристали. Діяметер голчастих НК збільшувався за підвищення температури росту.

Для вирощування нанодротин кремнію на пластині кремнію з попередньо нанесеною плівкою золота виконано ряд ростових експериментів з різним часом термооброблення $t = 5–30$ хв., різною концентрацією транспортувального аґента $n_{Br} = 0{,}1–1$ мг/см^3 та рі-



а *б*

Рис. 2. Мікрофотографії нанодротин Si, одержаних у закритій бромідній системі за умов: *а* — $T_{\text{росту}} = 630°\text{C}$, $t = 30$ хв., $n_{\text{Br}} = 1$ мг/см^3 ; *б* — $T_{\text{росту}} = 630°\text{C}$, $t = 15$ хв., $n_{\text{Br}} = 1$ мг/см^3.

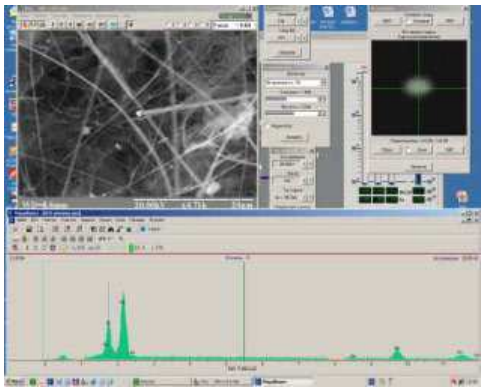


Рис. 3. Результати мікрозондової аналізи краплі на вершині нанокристалу Si.

зною товщиною осадженої золотої плівки на підкладку.

Як показали експерименти, як збільшення часу термообробления, збільшення товщини плівки, так і зростання концентрації брому призводить до зростання середнього діяметра утворених НД Si (рис. 2).

На вершинах кристалів добре помітні застиглі краплі. Виконана мікрозондова аналіза крапель показала, що це — краплі стопу Si–Au (рис. 3).

Щодо дослідження умов вирощування полікристалічного шару, було виконано дві серії експериментів:

— вирощування нанодротів Si з надтонкої (1 нм) плівки золота;

— вирощування нанодротів Si на підкладці з попередньо нанесе-

ними лунками (рис. 4).

У другому випадку переслідувалася мета можливого одержання мостової структури (нанодротина, закріплена кінцями на двох берегах лунки).

Обидві серії експериментів призвели до утворення дендритної структури приповерхневого шару, з якої згодом починають ріст нанодротини Si. Відмінним у цих двох серіях експериментів є середні розміри дендритів.

У першій серії (на підкладці з острівковою плівкою золота; рис. 5) середній розмір дендритів становить приблизно 100 нм.

Аналіза елементного вмісту дендритів та аморфних ниток Si показала наявність у них підвищеного вмісту кисню.

У другій серії експериментів (у лунках) утворюються короткі кільцеподібні аморфні нитки Si з середнім діяметром близько 500 нм (рис. 6).

Згодом на фоні аморфної фази чи дендритної основи починають

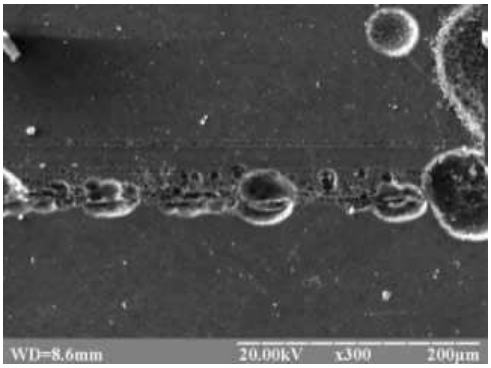


Рис. 4. Спеціяльно створені лунки на поверхні підкладки кремнію.

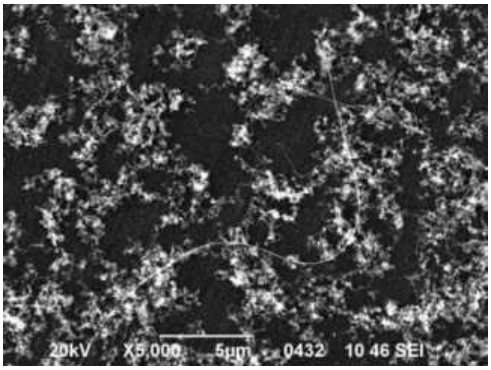


Рис. 5. Дендритні утворення на поверхні з острівковою плівкою золота.

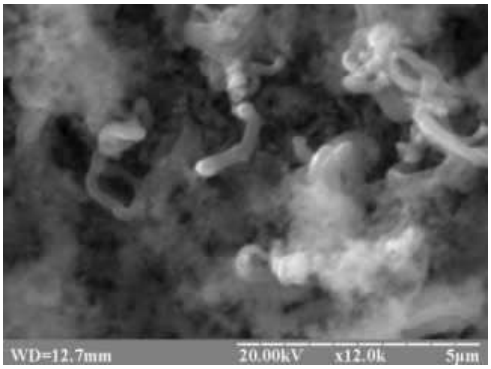


Рис. 6. Утворення аморфних ниток у лунках на підкладці кремнію.

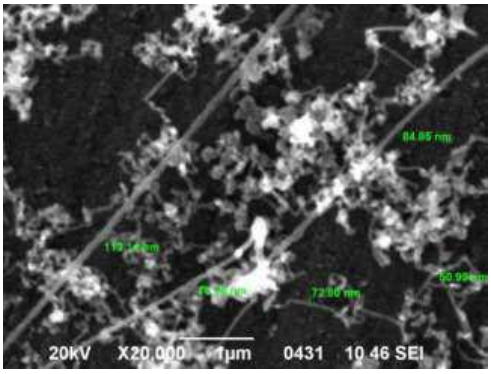


Рис. 7. Нанодроти Si, одержані в закритій бромідній системі на підкладках з острівковою плівкою золота.

з'являтися нанодротини Si з середнім діяметром близько 100 нм (рис. 7).

Основним недоліком ростових експериментів у закритій системі є одержання нерегулярного ансамблю нанодротів. Причиною цього є участь нанесеного на підкладку золота в хемічній транспортній реакції, в результаті чого утворені зародки Si–Au можуть швидко мігрувати по підкладці в області льокального переохолодження або по-новому перерозподілятися на ній.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Таким чином, в результаті виконання ряду експериментів у відкритій водневій проточній та закритій бромідній системах було одержано ансамблі нанодротин Si з середнім діяметром 100 нм.

При цьому не вдалося:

— уникнути утворення полікристалічного шару на підкладці;

— добитися зменшення середніх розмірів нанодротин до 10–20 нм.

Для достатньо тонких нанодротин аксіяльний ріст можна представити з врахуванням впливу ефекту Ґіббса–Томсона.

Згідно з результатами роботи [4] швидкість росту нанодротин Si описується виразом:

$$V = b\left[\left(\frac{\Delta\mu_0}{kT} - \frac{2\Omega\alpha_{пк}}{kTd}\right)\right]^n, \qquad (1)$$

де Ω — питомий об'єм; $\alpha_{пк}$ — питома вільна енергія фазової межі «пара–конденсована пара», значення яких відповідно дорівнює $7\cdot10^{-23}$ см^3 і 580 ерг/см^2 [4]; k — Больцманнова стала; T — абсолютна температура; $\Delta\mu_0/kT$ — пересичення над пласкою поверхнею; b — кінетичний коефіцієнт кристалізації; d — діяметер утвореного кристалу; n — показник ступеня, який може змінюватися від 1 до 2.

З розгляду ефекту Ґіббса–Томсона можна зробити два висновки щодо вирощування нанодроти.

— Наявність полікристалічного чи дендритного шару на підкладці є необхідною для утворення нанодротин. За рахунок термодифузії атомів кремнію з вістер дендритів чи вершин полікристалів створюються високі льокальні пересичення в місцях зародження та подальшого росту нанодротин. Щільне утворення нанодротин, в свою чергу, слугує для утворення більш товстих «віскерів» за рахунок тих самих процесів термодифузії атомів ростового матеріялу з вістер нанодротів (див. рис. 7).

— Врахування ефекту Ґіббса–Томсона дозволяє оцінити критичні (найменші) діяметри утворених нанодротів. Виходячи з формули (1), критичний зародок $d_{кр}$ можна одержати за умови $V = 0$:

$$\frac{\Delta\mu_0}{kT} = \frac{2\Omega\alpha_{пк}}{kTd_{кр}}. \qquad (2)$$

Підставляючи в формулу (2) ростові параметри, зокрема, питомий об'єм атома кремнію Ω, величину поверхневої енергії $\alpha_{пк}$ та температуру вирощування $T \approx 870$ К, одержуємо, що критичний діяметер нанодротини $d_{кр} = 100$ нм відповідає пересиченню в парі $\Delta\mu_0/kT \approx 0{,}1$. Ця величина пересичення відповідає умовам виконання ростових експериментів. Тому, навіть коли товщина нанесеної плівки золота була мінімальною, розмір коаґульованих крапель Si–Au становив 10–20 нм, середній діяметер утворених нанодротів коливався в околі 100 нм.

Для одержання нанодротин з середнім розміром $d_{кр} = 10$ нм необхідне пересичення $\Delta\mu_0/kT \to 1$.

4. ВИСНОВКИ

Досліджено умови вирощування нанодротин кремнію методою хемічних транспортних реакцій в закритій бромідній та відкритій проточній системі. Встановлено, що на кремнійовій підкладці з плівкою золота товщиною $d \approx 4–5$ нм при значенні часу росту $t = 5$ хв. осаджуються кристали з середнім діяметром $\cong 50–60$ нм і висотою $\cong 100–200$ нм. Збільшення часу вирощування нанооб'єктів у 2 рази призвело до появи кристалів більшого діяметра $\cong 70–110$ нм.

На основі методи кінетичного експерименту визначено кінетичні параметри росту: ефективне перенасичення в газовій фазі, кінетичний коефіцієнт кристалізації та критичний діяметер, які становлять $0{,}162$, $4 \cdot 10^{-4}$ см$\cdot$с$^{-1}$ та 47 нм відповідно.

Показано, що наявність полікристалічного або дендритного шару на підкладці є необхідною умовою росту ННК, а врахування ефекту Ґіббса–Томсона дає можливість визначити критичний діяметер — діяметер, при якому швидкість аксіяльного росту ННК в заданих умовах рівна нулю.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. А. Дружинин, И. И. Марьямова, А. П. Кутраков, И. В. Павловский, *Датчики и системы*, **7**: 17 (2005).
2. А. О. Дружинін, І. П. Островський, Ю. Р. Когут, *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології*, **1**: 8 (2007).
3. J.-Sh. Huang, Ch.-Yu Hsiao, Sh.-J. Syu et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**: 621 (2009).
4. Е. И. Гиваргизов, *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (Москва: Наука: 1977).
5. C. Y. Lee, T. Y. Tseng, S. Y. Li, and P. Lin, *Journal of Science and Engineering*, **6**: 127 (2003).
6. Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **72**: 15 (1998).
7. Y. Wu, R. Fan, and P. Yang, *Nano Lett.*, **2**: 83 (2002).
8. C. Deng, W. Sigmon, G. K. Giust, J. C. Wu, and M. N. Wybourne, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**: 3 (1996).
9. Y. Zhang, Q. Zhang, N. Wang, Y. Yan, H. Zhou, and J. Zhu, *J. Crystal Growth*, **226**: 185 (2001).
10. А. О. Дружинін, І. П. Островський, Ю. М. Ховерко, С. І. Нічкало, *Электроника и связь*, **2**: 56 (2009).
11. А. В. Сандулова, Ю. И. Заганяч, И. И. Марьямова и др., *Нитевидные кристаллы и неферромагнитные пленки* (Воронеж: Изд-во Воронежского политехн. ин-та: 1970).
12. A. A. Druzhinin, I. P. Ostrovskii, Yu. M. Khoverko, and Ya. V. Gij, *Functional Materials*, **12**, No. 4: 738 (2005).
13. A. A. Druzhinin and I. P. Ostrovskii, *phys. stat. sol. c*, **1**, No. 2: 333 (2004).