

НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 538.975;533.2

ВЫРАЩИВАНИЕ ВИСКЕРОВ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ПАР-ЖИДКОСТЬ-КРИСТАЛЛ

**П.П. Горбик¹, И.В. Дубровин¹, Ю.А. Демченко¹,
М.Н. Филоненко¹, А.А. Дадыкин²**

¹ *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164*

² *Институт физики Национальной академии наук Украины
пр. Науки 46, 03028, Киев-28*

Разработана методика получения на полированной поверхности кремния регулярных областей со статистически распределёнными наноразмерными частицами золота. Исследованы процессы формирования нановискеров кремния методом пар-жидкость-кристалл. Изучена их структура, морфология и эмиссионные характеристики.

A method of fabrication of regular areas with randomly distributed gold nanoparticles on polished silicon surfaces has been developed. The processes of silicon whiskers formation by the "vapor-liquid-crystal" technique have been investigated. The structure, morphology and emission properties of whiskers have been studied.

Введение

В последнее время активно разрабатываются материалы для создания эмиттеров электронов большой площади для плоских полевых эмиссионных дисплеев, катодолюминесцентных источников света и др. В подобных источниках на расстоянии 0,4 мм от катода устанавливается люминесцентный экран, к которому прикладывается потенциал $\sim 2 \cdot 10^3$ В. Пространство между катодом и экраном откачивается до давления $p \sim 10^{-6}$ Торр. Электрическое поле вырывает с катода электроны и разгоняет их в сторону экрана. Под действием бомбардировки электронами экран светится. Такие источники света имеют маленькие габариты, высокую квантовую эффективность и по сравнению, например, с люминесцентными лампами – экологически безопасны. Они могут найти применение для подсвечивания плоских дисплеев на основе жидких кристаллов, что обеспечит высокую яркость и контраст.

Эффективность работы таких устройств в значительной степени зависит от материала и конструктивных особенностей катода, в частности рельефа поверхности и величины потенциала, который прикладывается к электродам. Модификацию рельефа поверхности в настоящее время осуществляют ионным или плазменным воздействиями, а также термическим травлением поликристаллической поверхности. Получение регулярных структур осуществляют при вакуумном напылении материала с использованием разнообразных масок. Широко используют возможность создания рельефа селективным химическим травлением поверхности. Его характер (вид) может

задаваться на поверхности ионно-индуцированными напряжениями, дислокационной структурой или изменением состава приповерхностного слоя.

В работе изучены условия и закономерности изменения рельефа поверхности кремниевых пластин наращиванием методом пар-жидкость-кристалл (ПЖК).

Вискеры – одни из наиболее перспективных кристаллических материалов с уникальным комплексом свойств. Они, как правило, имеют абсолютное, почти идеальное бездислокационное строение, что приближает их прочность к теоретическому для данного вещества порогу. Непривычная форма кристаллов интересна не только механизмом ее образования, но и физико-химическими характеристиками, которые делают актуальными исследования в этой области. Вискеры до сих пор технологически используются довольно однобоко, в основном, как армирующие волокна для создания композиционных материалов с улучшенными механическими свойствами. Интерес к синтезу одно- и двухкомпонентных вискероидов с полупроводниковыми свойствами обусловлен возможностью их использования для создания нового поколения микро- и оптоэлектронных приборов. В последнее время развивается направление, связанное с практическим использованием кремниевых вискероидов как острий для атомно- и магнитосиловой микроскопии. Следует отметить, что до сих пор не разработано воспроизводимых и относительно дешевых методов получения вискероидов кремния с заданными функциональными характеристиками.

Методика эксперимента

Суть синтеза вискероидов методом пар-жидкость-кристалл состоит в том, что на кремниевую подложку тем или иным способом наносятся регулярные или статистически распределенные структуры из металлического золота. В соответствии с фазовой диаграммой кремний-золото (рис. 1) при нагревании на поверхности образуется микрокапля сплава Si–Au, поверхность которой идеально шероховата в том смысле, что там есть значительное количество химически активных точек для присоединения попадающих на поверхность атомов и молекул, и потому она служит местом предпочтительной адсорбции разных веществ. Это означает, что ударяющаяся о каплю молекула проводит на ее поверхности определенное время, и там могут протекать реакции с выделением одного из компонентов системы. Последний создает в капле кристаллизационное перенасыщение, в результате чего на границе капля-подложка происходит осаждение того вещества, в области первичной кристаллизации которого находится состав расплава. Под каплей формируется вискероид, диаметр которого приблизительно равен диаметру капли. Капля раствора-расплава остается на поверхности вискероида и поднимается над подложкой.

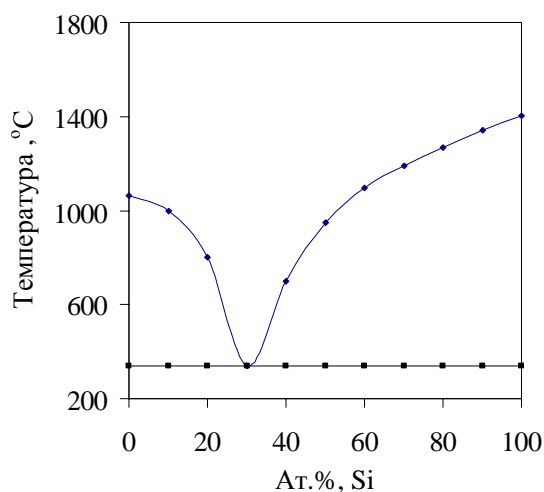


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы Au–Si [1].

Эксперимент и обсуждение результатов

В связи со сложностью изготовления систем одинаково ориентированных нитевидных кристаллов для плоских дисплеев представляет интерес получение регулярных структур с применением простых методов (фотолитография, термическое напыление с использованием разного вида масок), в которых поверхность каждой отдельной ячейки имела бы определенный рельеф. Представляет определенный интерес получение ячеек со статистически распределенными функциональными элементами – вискерами или острями, в которых при высокой плотности элементов вероятность получения вискероидов с оптимальными электрофизическими параметрами существенно возрастает.

Регулярные области, покрытые пленкой золота толщиной ~50 нм разной геометрической формы (рис. 2), на полированной поверхности кремниевой пластины с ориентацией (111) были получены термическим напылением через маски с регулярно расположенными отверстиями (~100 мкм) у вакууме $p \sim 10^{-7}$ Торр.

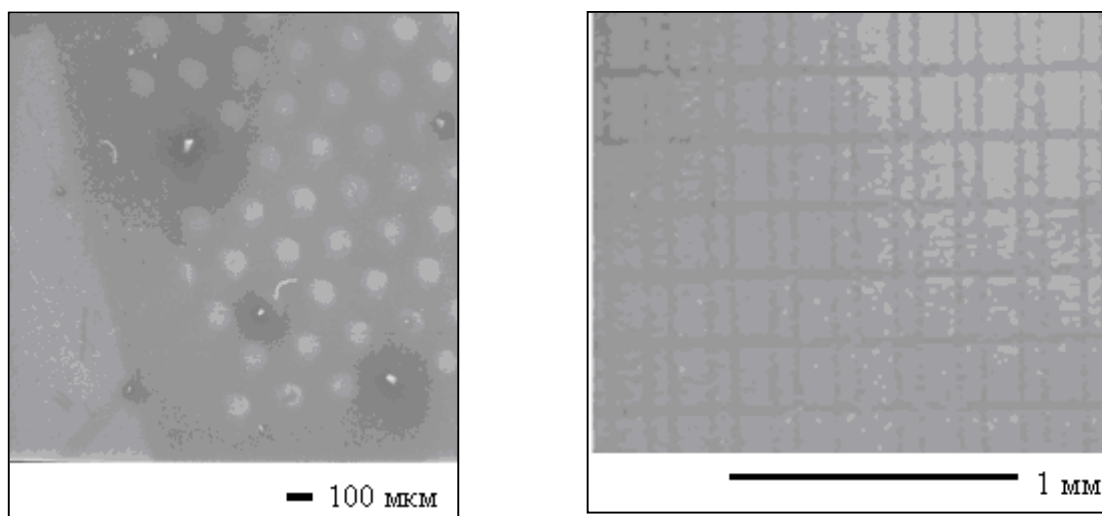


Рис. 2. Напыленные через маски локальные области тонких пленок золота.

Пластины нагревали в атмосфере водорода при температуре ~900 °С. При этом получающийся тонкий слой жидкого сплава Au–Si самопроизвольно разбивался на отдельные капли размером от 10 нм до 1 мкм с поверхностной плотностью $\sim 10^7$ см⁻².

Массивы статистически распределенных по полированной поверхности частиц золота удалось получить также путем седиментации его коллоидных частиц из четыреххлористого углерода, хорошо смачивающего поверхность кремния. Коллоидные частицы получали восстановлением золота из сильно разбавленных растворов. При этом оно не выпадает в осадок, а образует интенсивно окрашенные коллоидные растворы, которые могут быть красными, синими, фиолетовыми, коричневыми и черными. Так, при добавлении 0,0075 %-ного раствора H[AuCl₄] к 0,005 %-ному раствору солянокислого гидразина получался голубой золь золота, а если прибавить 0,005 %-ный раствор карбоната калия к 0,0025 %-ному раствору H[AuCl₄], а потом при нагревании каплями вливать раствор танина, то получался красный золь. При этом размер частиц золь по данным АСМ составлял от 90 до 35 нм, а максимум оптического поглощения раствора изменялся от 620 до 510 нм.

Термическую обработку полученных образцов проводили в трубчатой печи в токе SiCl₄, HCl и водорода при температуре ~900 °С. При этом в местах присутствия частиц золота происходит образование эвтектики Au–Si и ее плавление при температуре плавления эвтектического состава (~340 °С) (рис. 3). Четыреххлористый кремний, который поступает с газовой фазой, частично растворяется в образованном растворе-

расплаве, восстанавливается водородом до элементарного кремния и образует перенасыщенный по кремнию расплав, из которого кристаллизуются на подложке кремниевые вискеры.

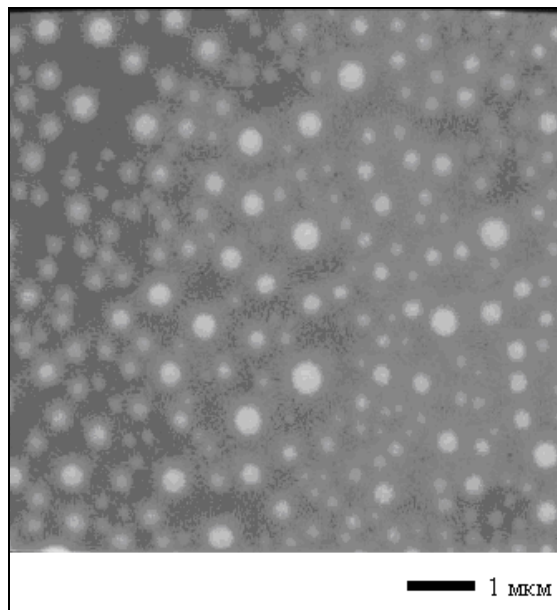
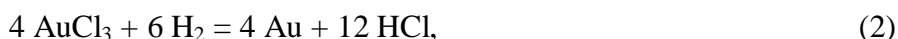
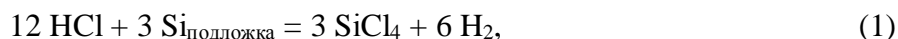


Рис. 3. Коллоидные частички раствора-расплава на полированной поверхности кремния.

В закрытой системе при ограниченном количестве SiCl_4 также наблюдался рост вискеро́в, но с меньшей на порядок скоростью. В этом случае пополнение газовой фазы тетрахлоридом кремния и, соответственно, раствора-расплава кремнием, вероятно, происходит за счет взаимодействия соляной кислоты с ближайшими участками кремниевой подложки с образованием SiCl_4 . Образование вискеро́в, происходящее при кристаллизации в этом случае, может быть описано реакциями (1 – 3):



Как видно из приведенных уравнений реакций все компоненты, которые принимают участие в переносе кремния с подложки к вискеру, возвращаются в зону реакции.

Перенасыщение образовавшегося раствора-расплава снимается при кристаллизации излишка кремния на поверхности подложки. При этом раствор-расплав работает как своеобразный инициатор роста вискеро́в, а его зона поднимается над поверхностью, формируя вискеры (рис. 4).

Вискеры имеют вид шестигранников, что указывает на их кристаллическую структуру. Поверхностная плотность вискеро́в составляет $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$ и практически совпадает с плотностью наночастиц раствора-расплава на поверхности кремниевой пластины. Это свидетельствует о том, что одна частица является инициатором роста одного кристалла. Вискеры имеют определенное распределение по размерам, которое обусловлено разбросом размера затравок.

Известно [2], что скорость роста вискеро́в зависит от диаметра капли раствора-расплава – она тем больше, чем больший диаметр капли, наименьшие капли вообще не «поднимаются» над подложкой. При маленьком диаметре капли перенасыщение почти исчезает и скорость роста бесконечно мала, т.е. существует критический диаметр, ниже

которого при данном общем перенасыщении среды нитевидные кристаллы вообще не растут. Другим важным условием реализации ПЖК механизма является стабильность жидкого слоя в процессе роста. Эти факторы могут значительно ограничивать количество и размеры сформированных вискеро́в.

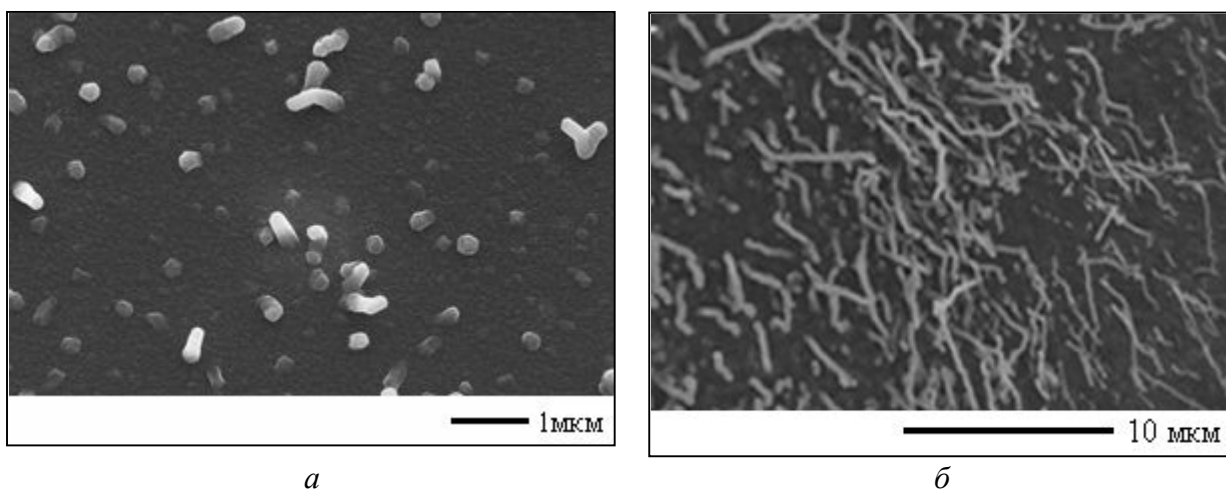


Рис. 4. Микрофотография наноразмерных вискеро́в: *a* – на начальной стадии роста, *б* – при длительной кристаллизации.

Формирование кремниевых nanoострий осуществляли травлением вискеро́в водным раствором смеси плавиковой и азотной кислот, что приводило к уменьшению диаметра вискеро́в до нанометровых размеров (< 10 нм) и при этом отпадала верхняя часть вискеро́в со шляпкой сплава эвтектического состава. Также использовалась методика термохимического заострения [3]. Сначала поверхность образца окисляли, нагревая до температуры 900 °С в атмосфере влажного кислорода, при этом острие покрывалось слоем диоксида кремния, который потом удаляли обработкой плавиковой кислотой (рис. 5). Такие процедуры обеспечивают при регулярном росте вискеро́в однородную полевую электронную эмиссию по всей поверхности образцов, что важно при создании источников электронов.

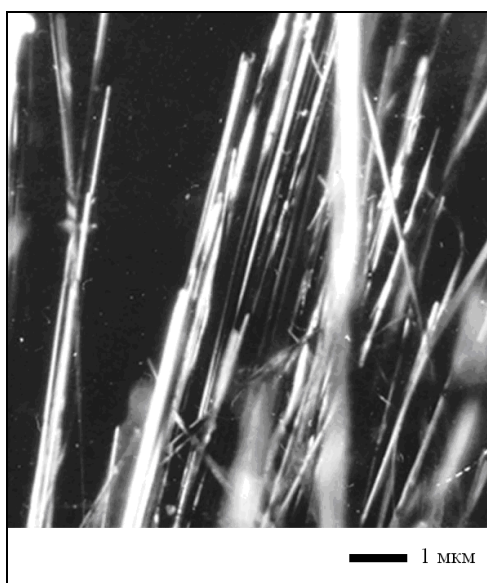


Рис. 5. Вискеро́в кремния (снимок под углом 90^0 к направлению роста).

Для массива вискеров, представленного на рис. 4, *a*, исследованы эмиссионные свойства. На рис. 6 приведена вольтамперная характеристика (ВАХ) полевой эмиссии при 300 К из вискеров со шляпками из раствора-расплава (кривая 1) и после удаления шляпок травлением в смеси азотной и плавиковой кислот (кривая 2).

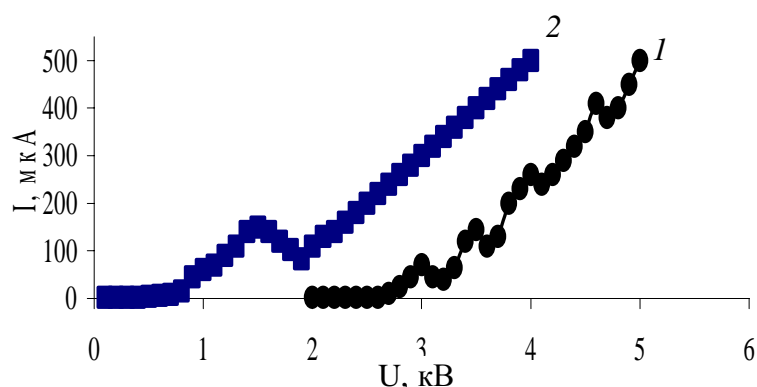


Рис. 6. Вольтамперная характеристика полевой эмиссии системы нановискеро́в кремния.

После травления структур наблюдалось значительное увеличение тока эмиссии и снижение рабочих напряжений эмиссионной ячейки. Это обусловлено утончением нановискеро́в и уменьшением радиуса кривизны эмитирующей поверхности, т.е. влиянием размерного эффекта. По нашему мнению, появление резонансных пиков тока на ВАХ эмиссии обусловлено наличием квантовых уровней энергии электронов в потенциальной яме. Для тонких нановискеро́в вмещается всего лишь один уровень квантования, что, возможно, и приводит к появлению лишь одного пика тока на ВАХ. В [4] показано, что в случае искусственных атомов с размерами < 2 нм в потенциальной яме не помещается ни одного уровня квантования энергии и ВАХ полевой эмиссии становится гладкой, без резонансных пиков. Вероятно, при дальнейшем утончении нановискеро́в могут быть получены ВАХ без пиков. Отметим, что интерес к наноструктурам малых размеров (< 2 нм) обусловлен резким возрастанием у них коэффициента поглощения света, вызванного квантоворазмерным эффектом. В случае массивных образцов переходы вблизи краев зон не прямые, и поглощение света (за счет электрон-фононного взаимодействия) бесконечно мало ($\sim 1 - 10$ см $^{-1}$). В случае квантоворазмерных объектов снимается запрет на латеральные переходы и коэффициент поглощения резко возрастает ($\sim 10^5$ см $^{-1}$).

Наличие нескольких пиков, возможно, обусловлено наличием вискеро́в разного диаметра и высоты. Основной проблемой синтеза данных структур является получение массивов однородных по размерам вискеро́в. Это особенно важно при изготовлении приборов ночного видения, работающих без охлаждения и плоских катодолюминесцентных дисплеев.

Выводы

Разработана методика получения на полированной поверхности кремния регулярных областей со статистически распределёнными наноразмерными частицами металла (золота) – инициаторов роста вискеро́в. Методом пар-жидкость-кристалл в этих областях выращены в проточной и замкнутой системах массивы статистически распределенных кремниевых вискеро́в. Изготовлены эмиссионные ячейки с острым рельефом поверхности. Исследована морфология и автоэмиссионные свойства полученных образцов.

Синтезированным структурам свойственны эффекты размерного квантования. Упорядоченные системы нановискеро́в кремния могут найти практическое использова-

ние при разработке матриц пикселей, используемых в развертывающих устройствах, цифровых фотокамерах, биосенсорах и приборах ночного видения.

Литература

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металургиздат, 1962. – 608 с.
2. Гиваргизов Е.И., Чернов А.А. Скорость роста нитевидных кристаллов по механизму пар-жидкость-кристалл и роль поверхностной энергии // Кристаллография. – 1973. – Т. 18, № 1. – С.147 – 153.
3. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
4. Formation of silicon tips with <1 nm radius / R.B. Marcus, T.S. Ravi, T. Gmitter, K. Chin, D.Liu, W.J. Orvis, D.R. Ciarlo // Appl. Phys. Lett. – 1990. – V. 56, Iss. 3. – P.236 – 238.