

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

## Получение кремниевых нитевидных нанокристаллов

А. А. Дружинин, И. П. Островский, Ю. Н. Ховерко, С. И. Ничкало

*Национальный университет «Львовская политехника»,  
ул. С. Бандеры, 12,  
79013 Львов, Украина*

Представлены результаты серии экспериментальных исследований по выращиванию нитевидных нанокристаллов (ННК) кремния методом химического парового осаждения в открытой проточной системе по механизму «пар–жидкость–кристалл» (ПЖК). В результате выполненных ростовых экспериментов получены ННК кремния со средним диаметром  $\cong 100$  нм. На основе метода кинетического эксперимента выполнено моделирование аксиального и радиального роста ННК. Кроме того, были определены следующие кинетические параметры роста: эффективное перенасыщение в газовой фазе, кинетический коэффициент кристаллизации и критический диаметр. Показано, что кристаллы диаметром 50–70 нм растут по механизму ПЖК, в то время как кристаллы больших диаметров растут согласно двум механизмам — ПЖК и ПК, что обуславливает формирование более выраженных гетероструктур с кристаллическим ядром и внешней пористой оболочкой.

Представлено результати серії експериментальних досліджень з вирощування ниткуватих нанокристалів (ННК) кремнію методою хемічного парового осадження у відкритій проточній системі за механізмом «пара–рідина–кристал» (ПРК). У результаті виконаних ростових експериментів одержано ННК кремнію з середнім діаметром  $\cong 100$  нм. На основі методи кінетичного експерименту виконано моделювання аксіального і радіального росту ННК. Крім того, визначено наступні кінетичні параметри росту: ефективну перенасиченість у газовій фазі, кінетичний коефіцієнт кристалізації та критичний діаметер. Показано, що кристали діаметром 50–70 нм ростуть за ПРК-механізмом, у той час як кристали більших діаметрів ростуть за двома механізмами — ПРК і ПК, що зумовлює утворення більш виражених гетероструктур із внутрішнім ядром та зовнішньою пористою оболонкою.

The results of experimental studies of silicon nanowires (NW) grown by the chemical vapour deposition (CVD) method in open system according to ‘vapour–liquid–solid’ (VLS) mechanism are presented. As a result of experi-

ment, the Si NW with an average diameter of  $\cong 100$  nm are grown. Based on kinetic experiment, a mathematical simulation of the axial and radial silicon NW growth is performed. In addition, the following kinetic parameters are determined: effective supersaturation in a gas phase, kinetic crystallization coefficient, and cut-off diameter. As shown, the 50–70 nm diameter crystals grow according to the VLS mechanism, while the larger-diameter crystals grow according to two mechanisms, VLS and VS, that causes formation of more pronounced heterostructures with inner core and outer porous shell.

**Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы, CVD-метод, ПЖК-механизм, открытая система.

*(Получено 19 ноября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Нитевидные кристаллы Si и твердых растворов  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  сегодня широко используются для создания сенсоров физических величин (температуры, деформации, давления и т.п.), работающих в широком интервале температур, включая криогенные [1, 2]. Перспективным направлением создания сенсоров является использование полупроводниковых нанометровых нитевидных кристаллов, или нановискеров, кремния для применения в микроэлектронных, оптоэлектронных, аналитических и биомедицинских приборах и наноэлектромеханических системах [3, 4]. Существует много методов выращивания наноструктур, в частности, молекулярно-лучевая эпитаксия, каталитический рост при участии лазера, синтез из шаблона (фотолитография в сочетании с травлением), выращивание из сверхкритической фазы жидкого раствора, лазерная абляция или простое испарение [5–8]. Однако эти методы являются энергозатратными и дорогими. Поэтому для развития нанотехнологий немаловажным есть разработка дешевых технологий получения наноструктур Si. Одной из таких технологий является использование метода химических транспортных реакций [9, 10], который напрямую связан с процессами самоорганизации материи, является сложным для предсказания и на сегодня недостаточно изученным. Поэтому целью данной работы было изучить особенности роста ансамбля НК Si методом химической газофазовой эпитаксии в открытой системе и промоделировать кинетику роста процесса осаждения кремния.

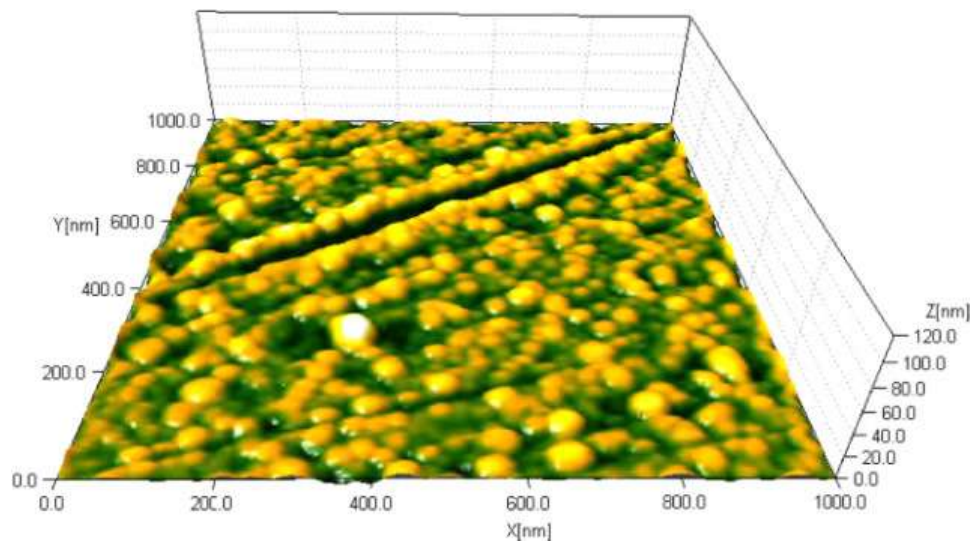
## 2. РОСТОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Процесс выращивания включает два этапа. Первый этап заключается в образовании капель Si–металл на пластине кремния. На вто-

ром этапе из капель вырастают нанонити Si. Существует немало методов формирования Si–металл квантовых точек. Наиболее прецизионным является нанолитография. Однако данный метод является слишком дорогим. Создание микросхем на основе наноструктур требует поиска новых методов с использованием технологий самоорганизации. Простейшим методом получения капель Si–металл является термическое осаждение тонкой металлической пленки на кремниевой подложке и подогрева подложки до температуры образования эвтектики Si–металл. На следующем этапе происходит рост нанонитей Si из капель Si–металл.

Нанонити кремния выращивали с использованием в качестве инициатора роста золото. В результате на кремниевые подложки ориентации (100) в установке вакуумного распыления (УВР-4) были нанесены пленки золота разной толщины — от 3 до 10 нм. Исследования в АСМ показали, что пленки были однородными по структуре (рис. 1). Средний диаметр капель Si–Au существенно зависит от толщины напылённой пленки и уменьшается от 100 до 50 нм при уменьшении толщины пленки от 9 до 4 нм [11].

Выращивание ННК кремния выполнялось методом химического парового осаждения (CVD) в открытой проточной системе, подробно описанной в [11]. В качестве реагентов выступали  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$  и золото, которое в виде пленки было предварительно нанесено на кремниевую подложку методом термического испарения для дальнейшего нагрева подложки до температуры эвтектики сплава Si–Au и



**Рис 1.** Распределение капель Si–Au с золотой пленкой толщиной 4 нм после нагревания до температуры 600°C.

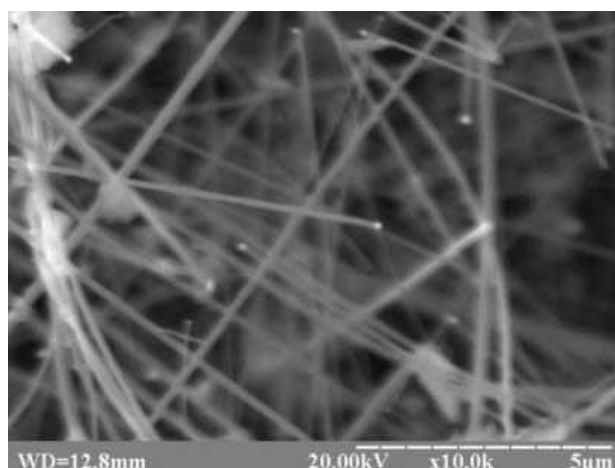


Рис. 2. Фотография нановискеров Si, выращенных методом CVD.

последующей коагуляции золота в нанокapelьки, которые, в свою очередь, играют роль инициаторов (катализаторов) роста по механизму «пар–жидкость–кристалл» [4].

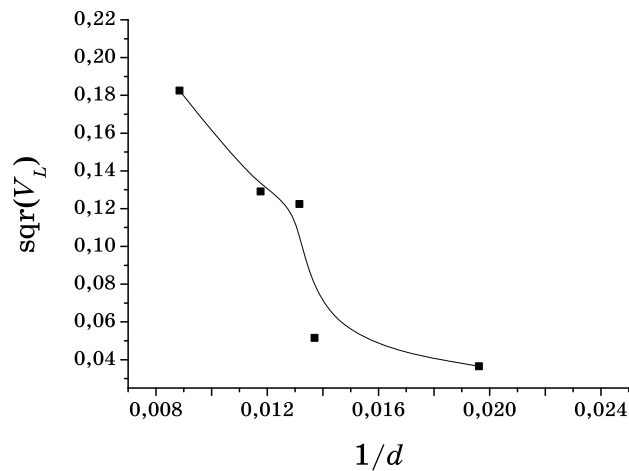
Рост происходил при следующих условиях: температура 580°C; давление парогazовой смеси  $\cong 100$  мм рт. ст., длительность ростового процесса  $\cong 5$  мин. В результате выполненных ростовых экспериментов получено ННК кремния со средним диаметром 100 нм (рис. 2).

### 3. АКСИАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ

На основе метода кинетического эксперимента выполнено моделирование аксиального и радиального роста ННК [4]. Используя этот метод, можно определить основные кинетические параметры роста кристаллов: скорость роста, кинетический коэффициент кристаллизации, энергию кристаллизации и т.д. Основные кинетические параметры роста ННК Si исследовались при температуре кристаллизации  $T_{кр} = 870$  К согласно методике, описанной в [4]. Скорость роста ( $V$ ) определялась как отношение длины ННК ( $L$ ) ко времени ( $t$ ), в течение которого происходил рост. Точность измерения геометрических размеров ННК составила  $\pm 5$  нм.

Характерная зависимость скорости роста ННК Si от их диаметра в координатах  $\sqrt{V} = f(1/d)$  приведена на рис. 3. Как понятно из рис. 3, с увеличением диаметра кристаллов скорость их роста увеличивается.

В данном случае скорость аксиального роста ННК Si можно представить в виде следующего выражения [4]:



**Рис. 3.** Зависимость скорости аксиального роста от диаметра ННК кремния.

$$V_L = b \left[ \left( \frac{\Delta\mu_0}{kT} - \frac{4\Omega\alpha_{нк}}{kTd} \right)^2 \right], \quad (1)$$

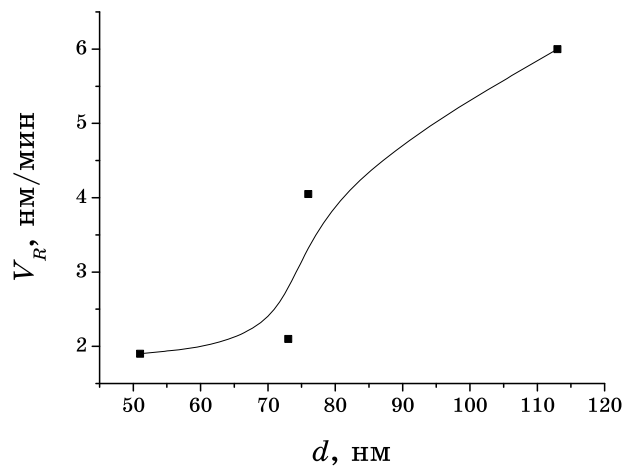
где  $\Omega$  — удельный объём атома;  $\alpha_{нк}$  — удельная свободная энергия фазовой границы пар-конденсированный пар, значения которых равны  $7 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup> и 1230 эрг/см<sup>2</sup> [12];  $k$  — постоянная Больцмана;  $\Delta\mu_0/kT$  — пресыщение над плоской поверхностью;  $d$  — диаметр ННК;  $b$  — кинетический коэффициент кристаллизации.

Путем аппроксимации зависимости  $\sqrt{V} = f(1/d)$  до пересечения с осью абсцисс находим критический диаметр  $d \approx 47$  нм. Под критическим диаметром понимаем, что кристаллы с меньшим диаметром, чем критический, не могут образовываться при данных условиях роста. Далее, решая уравнение (1) в условиях  $V = 0$  и  $V \neq 0$ , находим, что значение перенасыщения над плоской поверхностью  $\Delta\mu_0/kT$  и кинетический коэффициент кристаллизации  $b$  равны 0,162 и  $4 \cdot 10^{-4}$  см·с<sup>-1</sup> соответственно. Полученные значения хорошо согласуются с данными, полученными в работе [4].

#### 4. РАДИАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Согласно нестационарной теории комбинированного роста нановискеров по механизму «пар-жидкость-кристалл» процесс осаждения кремния можно описать, учитывая следующие кинетические процессы [12]:

— адсорбция и десорбция на поверхности капли;



**Рис. 4.** Зависимость скорости радиального роста от диаметра ННК кремния.

— диффузионный поток в каплю, что есть суммой потоков частиц, адсорбированных непосредственно на боковых стенках и тех, которые мигрировали с поверхности подложки;

— послойный рост из жидкого раствора на границе жидкость–кристалл под каплей с учётом конечного размера грани;

— рост на неактивированной поверхности подложки.

Сложив все составляющие процесса осаждения, получим общее уравнение (2), согласно [12]:

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

де  $R$  — радиус капли (полусферической формы);  $\Omega_l$  — объём, который занимают атомы катализатора и полупроводника в жидкой фазе;  $\Omega_s$  — объём атома в твердой фазе;  $V$  — скорость осаждения газового потока;  $r_l$  — расстояние между частицами в газовой фазе;  $\zeta$  — величина перенасыщения;  $V_L$  — поток атомов с жидкой фазы в твёрдую;  $C_{eq}$  — равновесная концентрация раствора;  $R_*$  — радиус сбора адатомов.

Учитывая вышеопределённое значение перенасыщения, согласно уравнению (2) оценено значение скорости радиального роста ННК. Результаты оценок представлено в виде графика на рис. 4.

Как можно видеть на рис. 4, скорость радиального утолщения ННК наименьшего диаметра 50–70 нм очень мала, < 2 нм/мин, и практически не зависит от диаметра. В то время как кристаллы большего диаметра испытывают более значительные утолщения по механизму пар–кристалл. То есть, исходя из полученных данных,

можно прогнозировать геометрические размеры ядра и оболочки кристалла, что имеет практическое значение для создания радиальных гетероструктур на основе ННК кремния, пригодных для фотоэлектрических применений.

## 5. ВЫВОДЫ

В результате выполненных ростовых экспериментов получено ННК кремния со средним диаметром 100 нм. На основе метода кинетического эксперимента выполнено моделирование аксиального и радиального роста ННК. Для достаточно тонких ННК аксиальный рост можно представить с учетом влияния эффекта Гиббса–Томсона, на основе которого можно заключить следующее:

— наличие поликристаллического или дендритного слоя на подложке является необходимым условием роста ННК. За счет термодиффузии атомов кремния с вершин дендритов или поликристаллов создаётся высокое локальное пересыщение в местах зарождения и дальнейшего роста ННК.

— учёт эффекта Гиббса–Томсона дает возможность определить критический диаметр — диаметр, при котором скорость аксиального роста ННК в данных условиях равна нулю.

Учитывая вышесказанное, были определены следующие кинетические параметры роста: эффективное пересыщение в газовой фазе, кинетический коэффициент кристаллизации и критический диаметр, которые равны 0,162,  $4 \cdot 10^{-4}$  см·с<sup>-1</sup> и 47 нм соответственно. Установлено, что с увеличением диаметра кристаллов растёт скорость аксиального и радиального роста. Показано, что кристаллы с диаметром 50–70 нм растут по механизму ПЖК, в то время как кристаллы больших диаметров растут согласно двум механизмам ПЖК и ПК, что обуславливает формирование более выраженных гетероструктур с кристаллическим ядром и внешней пористой оболочкой. То есть, исходя из полученных данных, можно прогнозировать геометрические размеры ядра и оболочки кристалла, что имеет практическое значение для создания радиальных гетероструктур на основе ННК кремния, пригодных для фотоэлектрических применений.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дружинин, И. И. Марьямова, А. П. Кутраков, И. В. Павловский, *Датчики и системы*, **7**: 17 (2005).
2. А. О. Дружинин, І. П. Островський, Ю. Р. Когут, *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології*, **1**: 8 (2007).
3. Jing-Shun Huang, Chieh-Yu Hsiao, Shu-Jia 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. С. 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, and 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. Дружинин, И. П. Островский, Ю. М. Ховерко, С. И. Нічкало, *Електроніка и связь*, **2**: 56 (2009).
11. А. О. Дружинин, И. П. Островский, Ю. М. Ховерко, С. И. Нічкало, *Вісник НУ «Львівська політехніка»: Електроніка*, **646**: 11 (2009).
12. V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirilin et al., *Phys. Rev. E*, **73**: 021603 (2006).