

УДК 621.315.592

І.А. Большакова, Д.М. Заячук, Я.Я. Кость, О.Ю. Макідо,
Р.Я. Серкіз, Р.М. Стецко, Ф.М. Шурігін
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки,
Лабораторія Магнітних Сенсорів

ВІСКЕРИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ЯК РЕЗУЛЬТАТ КОНКУРУЮЧОГО РОСТУ НАНОВІСКЕРІВ

© Большакова І.А., Заячук Д.М., Кость Я.Я., Макідо О.Ю., Серкіз Р.Я., Стецко Р.М., Шурігін Ф.М., 2013

I. Bolshakova, D. Zayachuk, Ya. Kost, O. Makido, R. Serkiz, R. Stetsko, F. Shurygin

WHISKERS OF SEMICONDUCTOR MATERIALS AS A RESULT OF COMPETING GROWTH OF NANOWHISKERS

© Bolshakova I., Zayachuk D., Kost Ya., Makido O., Serkiz R., Stetsko R., Shurygin F. 2013

Наведено результати розроблення відтворюваної технології вирощування віскерів напівпровідникових сполук методом хімічних транспортних реакцій. Основою цієї технології є поетапність вирощування віскерів та поєднання в єдиному технологічному процесі кінетичного та дифузійного режимів росту. Ця технологія дозволяє отримувати високоякісні монокристалічні напівпровідникові віскери потрібних розмірів.

Ключові слова: парова фаза, метод ХТР, нановіскери, віскери, оствальдове дозрівання.

Results of developing a reproducible technology for growing whiskers of semiconductor compounds by chemical transport reaction method are presented. The basis of the technology is its three-stage whisker growth and combination of kinetic and diffusive growth modes in single technologic cycle. The technology in question makes it possible to produce monocrystal semiconductor whiskers of high quality with required length and crosswise dimensions.

Key words: vapor phase, CTR method, nanowhiskers, whiskers, Ostwald ripening.

Вступ

Електронні прилади, виготовлені на основі напівпровідникових сполук групи III-V та їх твердих розчинів, знаходять щораз ширше практичне застосування. Серед існуючих твердих розчинів III-V сполук перспективними для потреб електроніки вважаються тверді розчини $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ та $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, інтерес до яких пов'язаний насамперед із можливістю зміни ширини забороненої зони та інших властивостей залежно від співвідношення бінарних сполук.

Основою сучасних приладів електронної техніки є планарна технологія напівпровідникових матеріалів, для якої характерне неперервне зростання вимог щодо досконалості кристалічної структури та однорідності електрофізичних характеристик в об'ємі вирощуваного матеріалу. Планарні технології отримання гетероструктур передбачають узгодження по параметру ґратки підкладки та епітаксійного шару. Відсутність широкого вибору підкладок із різними параметрами ґраток обмежує потенційні можливості планарної технології та одержання високоякісних тонких плівок.

Альтернативою до планарної технології можуть бути технології отримання з газової фази напівпровідникових віскерів, які не потребують використання підкладок. Свідченням інтересу до одновимірних напівпровідникових кристалічних структур типу нанодротів і віскерів є численні роботи останнього часу, присвячені дослідженню технології вирощування одновимірних і квазіодновимірних напівпровідникових кристалів [1–4], формуванню на їх основі різноманітних структур [5,6], а також реальним і потенційно можливим приладним застосуванням [7–9].

У роботі наведені результати з вирощування віскерів Si, та показана можливість створення простої і недорогої технології відтворюваного вирощування високоякісних віскерів напівпровідників, бінарних напівпровідникових сполук та їх твердих розчинів. Запропонована технологія ґрунтується на конкуруючому рості нановіскерів в умовах їх оствальдового дозрівання в методі ХТР, причому формування кластерів нановіскерів кремнію здійснюється за механізмом «пара-рідина-кристал» з використанням в якості металу-катализатора золота.

Технологія вирощування віскерів кремнію

Нановіскери та віскери кремнію вирощували в закритих кварцових ампулах, вакуумованих до тиску $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Внутрішній діаметр ампули становив 30 мм, довжина 220–240 мм. Типове завантаження ампули: монокристалічний кремній (джерело) – 2 г, бром чистоти 99,99 – 200 мг, золото – 5–10 мг. Монокристалічний кремній був попередньо протравлений в травнику $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ протягом 10 хв.

Для вирощування використовували трубчасту однозонну піч з певним температурним профілем. Проведені дослідження показали, що оптимальною температурою зони джерела є температура 1180–1200 °С, а оптимальною температурою зони росту – 1050–950°С. У такому режимі отримуються досконалі за кристалографічною структурою віскери Si довжиною до 50 мм, поперечними розмірами до 300 мкм.

Під час проведених досліджень було показано, що вирощування високоякісних віскерів з використанням визначених температурних режимів можливо за умови виконання процесу у декілька послідовних етапів.

На першому етапі завантажену кварцову ампулу розміщують у ростовій печі так, щоб зона джерела знаходилася при температурі 1180 °С, а зона росту – при температурі порядку 1200°С. У такому режимі ампулу витримують протягом 15 хв. Після цього реалізують перехідний процес тривалістю 10 хв., при якому проводиться охолодження зони росту ампули до температури $T \approx 1050\text{--}950$ °С. Для формування якісних нановіскерів особливу увагу слід приділити швидкості охолодження цієї зони. При занадто повільному охолодженні в зоні росту формуватиметься полікристалічна плівка. Потім у стаціонарному режимі ампулу витримують протягом 2–3 год для вирощування віскерів до потрібних розмірів.

Технологічні дослідження показали, що для проведення контрольованого технологічного процесу одержання в достатній кількості довгих високоякісних віскерів кремнію необхідною умовою є наявність в ньому другого або перехідного температурно-часового етапу.

На рис. 1 показані віскери, отримані за описаною технологією, а на рис. 2 – фрагмент бокової грані одного з віскерів.

Віскери виростають зі сформованої на стінках кварцової ампули основи, яка є сукупністю зародків (рис. 3).

Значення пористої основи, з якої виростають віскери, вже відзначено в літературі [10]. У нашій технології пориста основа також має важливе значення. Як впливає з аналізу, що наводиться нижче, її формування починається на другому етапі, коли на стінках ампули в умовах високих пересичень зароджуються кластери нановіскерів.

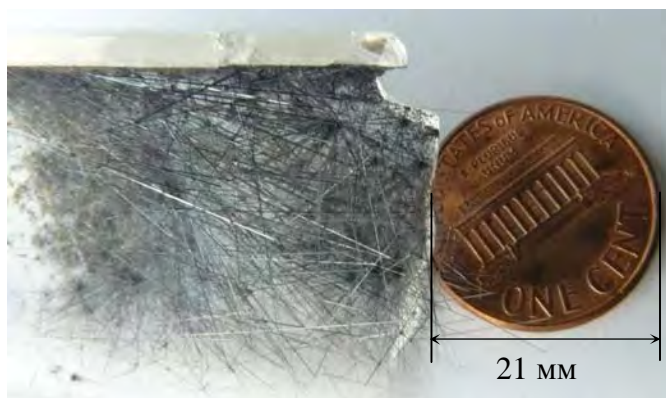


Рис. 1. Фотографія віскерів кремнію, вирощених за поетапною технологією

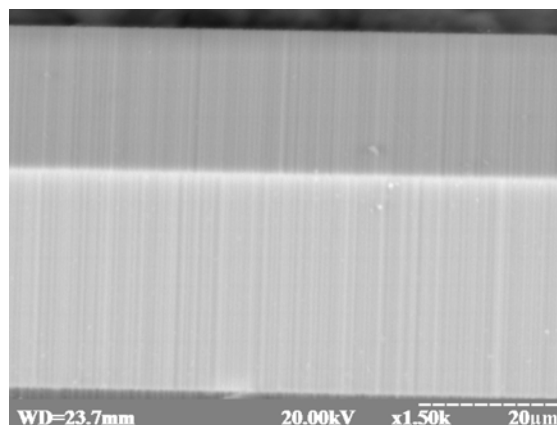
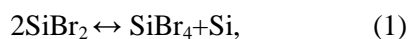


Рис. 2. Зображення фрагменту одного з віскерів кремнію у вторинних електронах

Обговорення

У запропонованій технології компоненти газової фази, необхідні для вирощування віскерів, подаються із зони джерела в зону росту за допомогою хімічних транспортних реакцій внаслідок дифузії бромідів кремнію та золота. В основі методу хімічних транспортних реакцій для росту кристалів, як відомо, лежать реакції диспропорціонування утворених сполук основної речовини. Такі реакції відбуваються гетерогенно і для бромідів кремнію і золота мають вигляд [11, 12]:



Проведений аналіз описаних вище послідовних технологічних етапів для вирощування високоякісних віскерів показав, що кожен із них є необхідним з певних причин.

Головне призначення першого етапу полягає у формуванні в ростовій ампулі парової фази бромідів кремнію та золота. Оскільки на цьому етапі ампула знаходиться в умовах, близьких до ізотермічних, у паровій фазі переважають нижчі броміди – SiBr_2 та AuBr_2 [11]. Для досягнення стаціонарного співвідношення між нижчими і вищими бромідами, що відповідає заданому розподілу температури в ампулі, потрібен певний час. Як було визначено для цього цілком вистачає витримки протягом 15 хв. Крім того, перший етап виконує також допоміжну корисну функцію. Її реалізація дозволяє провести в ампулі додаткове очищення зони росту віскерів.

Основними умовами, за якими розпочинається осадження кремнію та ріст нановіскерів, є пересичення парової фази та зсув рівноваги реакцій диспропорціонування бромідів кремнію та золота, сформованих на першій стадії, у бік виділення кремнію та золота. Для цього слугує перехідний етап – технологічна стадія росту, за якої відбувається порівняно швидке охолодження тієї частини ампули, яка на першій стадії мала найвищу температуру 1200 °С. Великі рівні пересичення, що виникають при цьому,

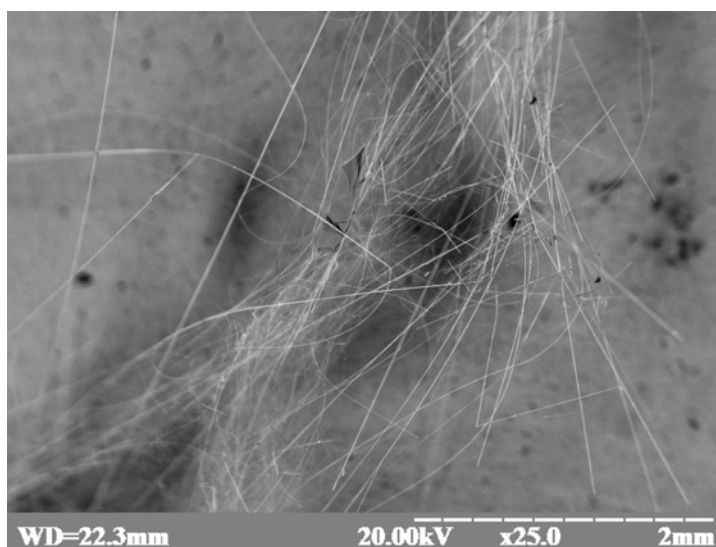


Рис. 3. Вигляд у вторинних електронах віскерів кремнію та основи, з якої вони ростуть

ведуть до осадження на стінках кварцової ампули кластерів кремнію із структурою, розвинутою на нанорівні. Цей процес відбувається в кінетичному режимі [11].

Для росту нановіскерів за ПРК-механізмом необхідною умовою для живлення рідкої фази є високий рівень пересичення [13]. Тому ріст нановіскерів за цим механізмом швидко припиняється, оскільки рівень пересичення внаслідок інтенсивного їх зародження та росту різко спадає. В умовах спадаючих пересичень, коли ПРК-механізм перестає працювати, основне значення у подальшому нарощуванні нановіскерів до розмірів віскерів починає мати їх оствальдове дозрівання.

Процес оствальдового дозрівання у цьому випадку можна описати так. Парова фаза, склад якої постійно змінюється, не є однаковою мірою насиченою для нановіскерів різного діаметра, що впливає з формули Гіббсона-Томпсона [11]:

$$p_r = p_\infty \exp\left(\frac{2\sigma V}{RT r}\right), \quad (3)$$

де p_r – тиск пари над конденсованим утворенням з радіусом кривизни r ; p_∞ – рівноважний тиск пари над плоскою поверхнею конденсованої фази; σ – коефіцієнт поверхневого натягу; V – мольний об'єм; R – універсальна газова стала; T – температура.

Відповідно до рівняння (3) тиск насиченої пари над поверхнею конденсованої фази тим більший, чим менший радіус кривизни поверхні конденсованої фази. Тому, при все спадаючому пересиченні парової фази, що спричинене зародженням величезної кількості нановіскерів, в результаті конкуруючого росту нарощуватимуться тільки ті із них, що мають найбільший діаметр, парова фаза для яких залишається пересиченою. Завершується етап зниженням початкового пересичення до рівня, що створюється в зоні росту віддаленим джерелом. З цього часу процес нарощування нановіскерів переходить у дифузійну область. Процес дифузії порівняно повільний, тому для нарощування нановіскерів до розмірів віскерів на цьому етапі необхідна значна тривалість процесу. Цей процес є аналогічним до процесу класичної епітаксії кремнію з парової фази на підкладку, з тією відмінністю, що в підкладках виступають поверхні нановіскерів кремнію.

Висновки

Розроблена технологія відтворюваного вирощування віскерів кремнію методом хімічних транспортних реакцій, яка дозволяє отримувати високоякісні монокристалічні віскери потрібної довжини та поперечних розмірів. Визначальною ознакою розробленої технології є поєднання в єдиному технологічному процесі кінетичного та дифузійного режимів росту. У кінетичному режимі виростають кластери нановіскерів. Окремі нановіскери в процесі конкуруючого росту продовжують нарощуватися до розмірів віскерів. Їх відбір для нарощування відбувається безперервно внаслідок оствальдового дозрівання спочатку в перехідному кінетично-дифузійному, а пізніше у дифузійному режимах росту. Дифузійна стадія нарощування віскерів відповідає класичній епітаксії кремнію, у якій підкладками для епітаксії є бокові грані нановіскерів. У розробленій технології розміри віскерів визначаються тривалістю етапу нарощування. За тривалості процесу нарощування 2–3 год, розміри віскерів можуть досягати 50 мкм у довжину та 300 мкм в поперечнику.

Отримані результати дають змогу сформулювати загальні критерії відтворюваної технології вирощування віскерів методом хімічних транспортних реакцій: (i) формування в кінетичному режимі на початковому етапі росту кластерів нановіскерів; (ii) створення технологічних умов для реалізації конкуруючого росту нановіскерів за рахунок їх оствальдового дозрівання; (iii) епітаксійне нарощування нановіскерів, що залишаються в результаті оствальдового дозрівання, до розмірів віскерів у дифузійному режимі.

1. Hannon J.B., Kodambaka S., Ross F.M., and Tromp R.M. The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowire // *Nature*. – 2006. – №440 – P.69–71.
2. Hyun D. Park, S.M. Prokes, M.E. Twigg, Yong Ding and Zhong Lin Wang. Growth of high quality epitaxial InSb nanowires // *J. Crystal Growth*. – 2007. – №304. – P.399–401.

3. Law M., Goldberger J., and Yang P.. *Semiconductor nanotubes and nanowires* // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2004. – №34. – P.83–122.
4. Wu Y., Cui Y., Huynh L., Barrelet C.J., Bell D.C., and Lieber C.M. *Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires* // *Nano Letters.* – 2004. – Vol.4. – P.433–436.
5. Lauhon L.J., Gudiksen M.S., Wang D., and Lieber C.M. *Epitaxial Core-Shell and Core-Multi-Shell Nanowire Heterostructures* // *Nature.* – 2002. – № 420. – P.57–61.
6. Bjork M.T., Ohlson B.J., Sass T., Persson A.I., Thelander C., Magnusson M.H., Deppert K., Wallenberg L.R., and Samuelson L. *One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers* // *Appl. Phys. Lett.* –2002. –№ 80. –P. 1058–1060.
7. Terra F., Большакова И., Голяка Р., Лерой К., Кумада М., Макидо Е., Матковский А., Московец Т. *Получение, исследование и применение легированных микрокристаллов антимонида индия для радиационнотойких сенсоров* // *Известия ВУЗов. Физика.* – 2003. – Т.46, № 6. – С.67–74.
8. Gudiksen M.S., Lauhon L.J., Wang J., Smith D.C., and Lieber C.M.. *Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics* // *Nature.* – 2002. – 415, – P.617–620.
9. Cui Y., Zhong Z., Wang D., W. Wang U., and Lieber C.M. *High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors* // *Nano Letters.* – 2003. – №3. – P. 149–152.
10. Козлова О.Г. *Рост и морфология кристаллов.* М.: Изд-во Московского университета, 1980. – 368 с.
11. *Рост кристаллов. Теория роста и методы выращивания / Том 12. Под ред. К. Гудмана.* – М.: Мир, 1977. – 356 с.
12. А Бусев.И., Иванов В.М. *Аналитическая химия золота.* Академия наук СССР. Серия "Аналитическая химия элементов". – М.: Наука, 1973. – 263 с.
13. Дорфман В.Ф. *Микрометаллургия в микроэлектронике.* – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.