

Мороз А.П., Єрашок В.Е., Марусенкова Т.А. Сенсорні пристрої магнітного поля на сенсорах Холла з розщепленою структурою // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2009. – № 646: Електроніка. – С. 38–46.

УДК 621.315.592

І.А. Большакова, Д.М. Заячук, Я.Я. Кость, О.Ю. Макідо, Ф.М. Шуригін  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки

## ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ВІСКЕРІВ GaAs У ВІДКРИТОМУ ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ

© Большакова І.А., Заячук Д.М., Кость Я.Я., Макідо О.Ю., Шуригін Ф.М., 2010

I.A. Bolshakova, D.M. Zayachuk, Ya.Ya. Kost, O.Yu. Makido, F.M. Shurygin

## TECNOLOGY OF OBTAINING GaAs WHISKERS IN OPEN FLOW REACTOR

© Bolshakova I.A., Zayachuk D.M., Kost Ya.Ya., Makido O.Yu., Shurygin F.M., 2010

Наведена технологія отримання мікрівіскерів GaAs в проточному реакторі. Технологія дає змогу контролювати діаметри віскерів у діапазоні від десятків нанометрів до десятків мікрон. Запропонована модель, яка пояснює основні етапи осадження матеріалу з парової фази. Основними положеннями моделі є механізм пара-рідина-кристал і конкуруючий ріст нанодротин.

*Ключові слова:* арсенід галію, нановіскер (нанодротина), віскер, механізм ПРК, парогазова фаза, проточний реактор, дозрівання Освальда.

The technology for obtaining GaAs microwhiskers in flow reactor is presented. The technology allows controlling whiskers diameters in the range from tens of nanometers to tens of microns. The model explaining the basic stages of material deposition from vapour phase is suggested. The basic principles of the model are the vapour-liquid-solid mechanism and competitive nanowires growth.

*Keywords:* gallium arsenide, nanowhisiker (nanowire), whisker, VLS mechanism, gas-vapor phase, flow reactor, Ostwald ripening.

### Вступ

Мікрівіскери – монокристали, поперечні розміри яких на кілька порядків менші за їх довжину, є практично бездефектними кристалами, їх дослідження виявляє граничні можливості матеріалу. Значний інтерес становлять віскери такого матеріалу, як GaAs, оскільки за своєю геометрією вони ідеально підходять для монтування в блоки оптоелектронних систем [1]. Разом з тим технології відтворюваного отримання мікрівіскерів практично відсутні.

Основою відтворюваної технології осадження нановіскерів з парової фази є механізм пара-рідина-кристал (ПРК) [2], який ґрунтується на утворенні евтектики сплаву золото-напівпровідниковий матеріал. Діаметри нанодротин визначаються діаметром наночастинок золота, які попередньо наносять на підкладку шляхом використання колоїдних розчинів «наносфер» золота [3], або

застосуванням спеціальних типів літографій [1]. Під час нанесення золота у вигляді плівки, яка в процесі нагрівання розбивається на окремі «глобули» [1], діаметри нановіскерів мають статистичний розподіл. Цей розподіл обмежує їх потенційне використання, але може стати основою технології отримання мікрівіскерів. Саме такий підхід розвивається в цій роботі, коли спочатку за механізмом ПРК вирощується масив нанодротин, пізніше створюються умови для їх конкуруючого росту, а на кінцевому етапі нанодротини найбільших діаметрів «епітаксійно» нарощуються до розмірів мікрівіскерів, з якими зручно працювати, створюючи омичні контакти для досліджень.

У роботі [4] пояснюється механізм осадження нанодротин кремнію за механізмом ПРК з використанням так званого „дозрівання Оствальда” в умовах високого вакууму ( $10^{-9}$  мм рт. ст.). За таких умов вирощування цей механізм подавляє ріст нанодротин, сприяючи поверхневій дифузії золота з вершин нанодротин меншого діаметра на вершини нанодротин більшого діаметра. У запропонованій технології дозрівання Оствальда є механізмом відбору нанодротин найбільших діаметрів для подальшого нарощування до розмірів мікрівіскерів.

В основу розробленої технології отримання віскерів GaAs у відкритому проточному реакторі покладено використання двох процесів: зародження нанодротин за механізмом ПРК і їх оствальдове дозрівання.

### Експеримент та обговорення результатів

У цій роботі віскери GaAs вирощували з парогазової фази з використанням HCl як реагента.

На рис. 1 наведена схема проточної системи для вирощування нано- та мікрівіскерів GaAs. Газом-носієм є водень з точкою роси  $-70^{\circ}\text{C}$ . Концентрація HCl у водні регулюється температурою кварцової ємності з соляною кислотою (37% HCl, густина  $1,19 \text{ г/см}^3$ ). Витрата водню становить 3–7 л/год, барботер з гліцерином і відкачка необхідні для безпечної роботи з воднем, процес вирощування відбувається при атмосферному тиску. Для створення необхідного температурного профілю використовується тризонна трубчатка електропіч опору. Процеси вирощування проводились в кварцовому реакторі довжиною 1 м і діаметром 18 мм, який герметизувався двома фторопластовими затворами.

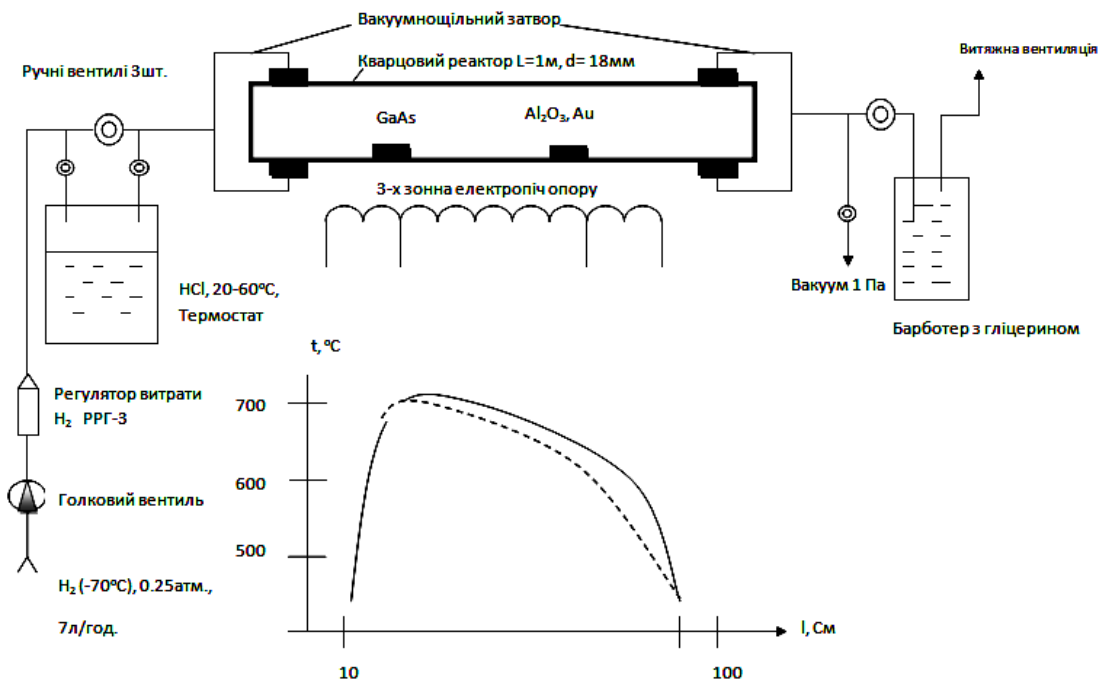
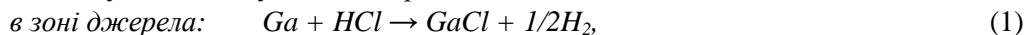


Рис. 1. Протічна система для вирощування нано- і мікрівіскерів GaAs. Схематично зображено розміщення джерела і підкладки в типовому температурному профілі

Для вирощування нановіскерів в реактор разом з арсенідом галію, який є джерелом Ga і As, поміщали підкладку з монокристалічного GaAs, на якій була нанесена тонка плівка (10-30) нм золота. Під час нагрівання ця суцільна тонка плівка розділялася на окремі „глобули” різних діаметрів, які визначали діаметри нановіскерів.

Для отримання мікрівіскерів як підкладку використовували кераміку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з нанесеними на неї смужками золота товщиною 100 нм.

Перенесення елемента галію відбувається за реакціями [5]:



Реакції (1) і (2) є гетерогенними [6]. У цьому випадку молекули GaCl, As<sub>4</sub> і H<sub>2</sub> адсорбуються на поверхні віскерів для перебігу екзотермічної гетерогенної реакції утворення GaAs. Джерелом молекул є парогазова фаза. На поверхню кристала вони надходять за допомогою дифузії. Рухомою силою дифузії є поперечні чи поздовжні температурні градієнти, які реалізуються в проточному реакторі. Залежно від технологічних режимів можна отримати полікристалічну плівку GaAs чи нано- або мікрівіскери.

Основні результати, отримані під час технологічних експериментів, наведені в таблиці. Фотографії вирощених нанодротин і мікрівіскерів GaAs показані на рис. 2 і 3.

**Технологічні параметри процесів вирощування нано- та мікрівіскерів, а також полікристалічної плівки GaAs**

Полікристалічна плівка GaAs	Нановіскери	Мікрівіскери
T <sub>джерела</sub> = 710 °C; T <sub>підкладки</sub> = 610 °C; Тривалість процесу τ = 1 год	T <sub>джерела</sub> = 710 °C; T <sub>підкладки</sub> = 670 °C; Тривалість процесу τ = 30 хв	T <sub>джерела</sub> = 710 °C; T <sub>підкладки</sub> = 670 °C; Тривалість процесу τ = 30 хв
	T <sub>джерела</sub> = 710 °C; T <sub>підкладки</sub> = 610 °C; Тривалість процесу τ = 3–4 хв	T <sub>джерела</sub> = 710 °C; T <sub>підкладки</sub> = 610 °C; Тривалість процесу τ = 3–4 хв
		T <sub>джерела</sub> = 710 °C; T <sub>підкладки</sub> = 610 °C; Тривалість процесу τ = 1–2 год

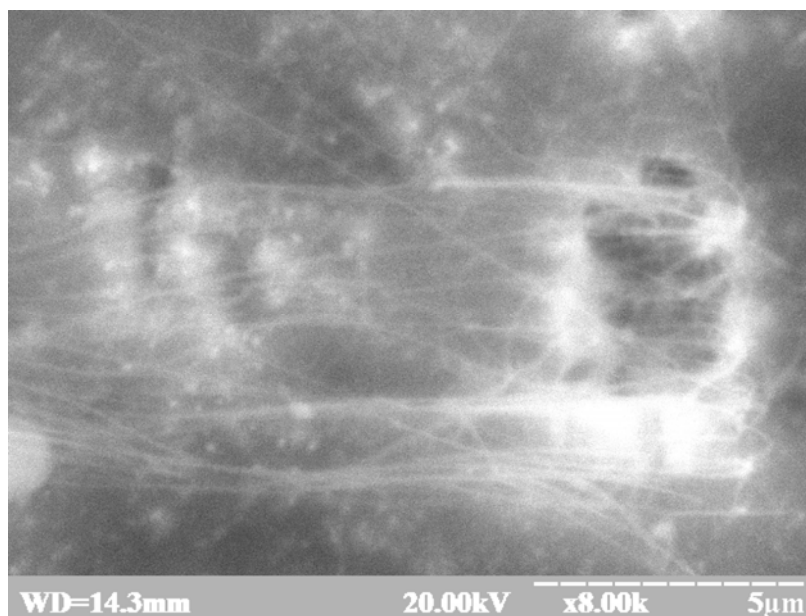


Рис. 2. Нановіскери GaAs, вирощені за ПРК-механізмом при температурі 610 °C. Діаметр нанодротин (30–50) нм (фотографія зроблена на скануючому електронному мікроскопі РЭММА102-02)

З одержаних експериментальних результатів можна зробити висновок, що для отримання нано- чи мікрівіскерів необхідною умовою є етап швидкого охолодження зони росту. Без такого охолодження на підкладці, незважаючи на наявність золота, можна отримати тільки полікристалічний GaAs.

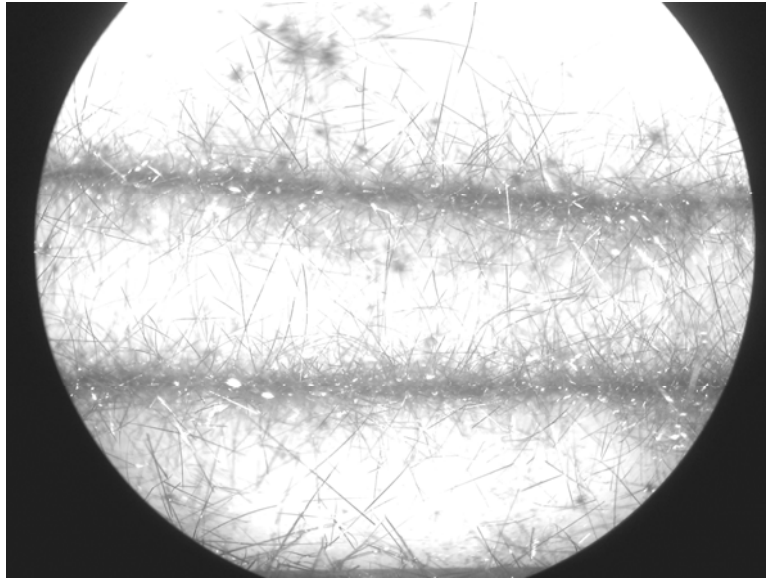


Рис. 3. Мікрівіскери GaAs, вирощені в результаті оствальдового дозрівання нанодротин. Діаметр 20–30 мкм, довжина – 10–20 мкм (фотографія зроблена на оптичному мікроскопі)

Інакше кажучи, для відтворюваного отримання мікрівіскерів GaAs обов'язковою є поетапна послідовність певних технологічних процесів.

Першим етапом є стандартний режим газозазної епітаксії GaAs. При температурі 660–680 °C на керамічній підкладці ростуть полікристали GaAs, а на монокристалічному GaAs – епітаксійна плівка GaAs. При виході реактора на стаціонарний режим швидкість перебігу гетерогенної реакції утворення GaAs обмежується дифузією основних компонентів з парогазової фази, тобто ріст відбувається в дифузійному режимі. Пересичення, які реалізуються на цьому етапі, недостатні для ініціювання росту нанодротин за механізмом ПРК.

На другому етапі здійснюється швидке охолодження зони росту віскерів зі швидкістю 15–20 °C/хв. На початку етапу швидкого охолодження зони росту реалізується значний поперечний температурний градієнт, при якому дифузія компонентів парогазової фази на підкладку стає ефективнішою (рис. 4). В результаті ріст GaAs переходить в кінетичний режим, тобто ріст кристалів обмежується тільки швидкістю перебігу хімічної реакції. Нанодротини при цьому мають статистичний розкид за діаметрами, тому що умови їх живлення у зв'язку зі спадаючим рівнем пересичення не однакові. Це впливає з формули Гіббса-Томсона [7], яка зв'язує тиск насиченої пари ( $P$ ) над поверхнею нанодротини з радіусом кривизни цієї нанодротини:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{2\Omega a_{ПК}}{kT \cdot r}\right), \quad (3)$$

де  $P_0$  – тиск пари над плоскою поверхнею;  $\Omega$  – питомий об'єм;  $a_{ПК}$  – питома вільна енергія фазової границі пара-конденсована фаза;  $k$  – стала Больцмана;  $T$  – абсолютна температура.

Для нарощування нанодротин меншого діаметра необхідні вищі рівні пересичень. Тому при спадаючому пересиченні ріст нанодротин менших діаметрів припиняється, а нанодротини більших діаметрів продовжують свій ріст. Отже, на другому етапі нанодротини спочатку зароджуються за механізмом пара-рідина-кристал, а потім входять в режим конкуруючого росту.

В кінці другого етапу пересичення спадає до рівня, характерного для температури 610–620 °С і забезпечується вже не поперечним температурним градієнтом і «перегрітою» паровою фазою, а віддаленим джерелом GaAs, яке знаходиться при температурі 700–710 °С.

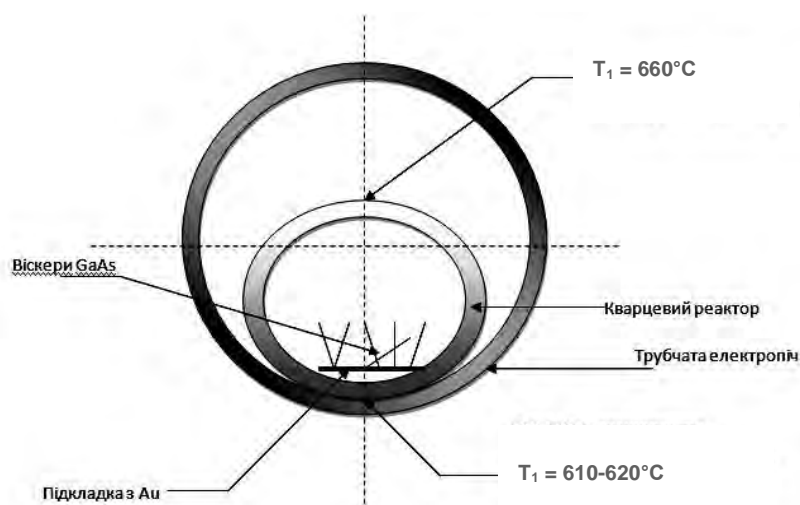


Рис. 4. Геометрія зони осадження віскерів GaAs.  
Розподіл температури представлений для початку другого етапу

На третьому етапі відбувається продовження осадження в режимі малих пересичень, що пов'язане з невеликою швидкістю потоку водню і атмосферним тиском у реакторі. У такому стаціонарному режимі забезпечується нарощування мікровіскерів до необхідних розмірів. За такого росту можна відзначити, що нановіскери є «підкладками» для гомогенної епітаксії, а режим третього етапу – режимом епітаксії GaAs.

### Висновки

Описана технологія отримання віскерів GaAs, основою якої є механізм пара-рідина-кристал і конкуруючий ріст нанодротин (дозрівання Оствальда). Ці обидва механізми послідовно включаються на другому етапі вирощування віскерів – етапі швидкого охолодження парової фази. Конкуруючий ріст нанодротин переводить депозит в зоні росту з плівкового у віскерний. Отже, етап швидкого охолодження є основною складовою технології отримання віскерів з парової фази незалежно від матеріалу чи способу масоперенесення (протічний чи ампульний реактор).

Наведену модель можна використати під час розроблення відтворювальної технології вирощування віскерів різних матеріалів, оскільки вона опирається на формулу Гіббса-Томсона, яка виводиться із загальних термодинамічних міркувань.

1. Bauer J., Gottschalch V., Paetzelt H., Wagner G., Fuhrmann B., Leipner H.S. MOVPE growth and real structure of vertical-aligned GaAs nanowires // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – Vol. 298. – P. 625–630.
2. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // *Appl. Phys. Lett.* – 1964. – Vol. 4 (5). – P. 89–91.
3. Regolin I., Sudfeld D., Lüttjohann S., Khorenko V., Prost W., Kästner J., Dumpich G., Meier C., Lorke A., Tegude F.-J. Growth and characterisation of GaAs/InGaAs/GaAs nanowhiskers on (1 1 1) GaAs // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – Vol. 298. – P. 607–611.
4. 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 nanowires // *Nature*. – 2006. – Vol. 440. – P. 69–71.
5. Sorab K. Ghandi. *VLCI Fabrication Principles*. – New York: Wiley and Sons, 1983. – 930 p.
6. Дорфман В.Ф. *Микрометаллургия в микроэлектронике: Принципы технологии в полупроводниковом приборостроении*. – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.
7. Гиваргизов Е.И. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*. – М.: Наука, 1977. – 303 с.