

УДК 621.315.592

**І.П. Островський, М.С. Фружинський,
І.О. Рудий, А.І. Клімовська¹, 2001**
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки
¹Інститут фізики напівпровідників НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИРОЩУВАННЯ СУБМІКРОННИХ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

© *Островський І.П., Фружинський М.С., Рудий І.О., Клімовська А.І., 2001*

**I.P. Ostrovskii, M.S. Fruginskii,
I.O. Rudyi, A.I. Klimovskaya¹**

INVESTIGATION OF SUBMICRON Si WHISKER GROWTH

© *Ostrovskii I.P., Fruginskii M.S., Rudyi I.O., Klimovskaya A.I., 2001*

Методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) у закритій галоїдній системі вирощені субмікронні ниткоподібні кристали (НК) Si на кремнієвих підкладках, попередньо покритих плівкою Au. Золото відіграло роль ініціатора росту НК. Температури зони джерела та кристалізації змінювалися в межах відповідно 650 – 930 °С та 400 – 700 °С. Показано, що зі зниженням температури кристалізації від 700 °С до 500 °С відбувається зменшення діаметрів НК від 0,2 – 5 мкм до 0,1 – 0,5 мкм та відповідне зменшення швидкості їх аксіального зростання. Проведено електроннографічне дослідження кристалічної структури субмікронних НК. Встановлено ефект зменшення параметра ґратки НК Si при зменшенні їх діаметрів від 0,5 до 0,15 мкм. Зміна параметра ґратки у кристалах найменшого діаметра 0,15 мкм становить 5 %.

By chemical transport reaction (CTR) method in sealed halogen system submicron Si whiskers on Si substrate were grown. The substrate was previously covered with film of Au used as initiator of the whisker growth. The temperatures of evaporation zone and the temperatures of crystallization zone were 650 – 930 °C and 400 – 700 °C respectively. Reduction of the crystallization temperature from 700 °C to 500 °C was shown to cause the decrease of the whiskers' diameter from 0,2 – 5 μm to 0,1 – 0,5 μm respectively as well as correspondent reduction of the velocity of the whisker axial growth. Crystal structure of submicron whiskers was studied by use of electronograph. The decrease of the whisker lattice parameter with reduction of the whisker diameter from 0,5 to 0,1 μm was observed. The value of the lattice parameter change in the whiskers of the least diameter 0,15 μm was found to be 5 %.

Вступ. Субмікронні НК Si є цікавими з погляду вивчення розмірних ефектів. У результаті наших попередніх досліджень НК Si n-типу був встановлений ефект зменшення параметра ґратки при зменшенні діаметра кристалів від 1 до 0,1 мкм [1, 2]. Ми виявили також [3] низькотемпературне (4,2 К) розщеплення екситонних смуг цих НК та появу нових нехарактерних для об'ємного кремнію екситонних переходів. Ці особливості оптичних власти-

востей НК пояснювали на основі моделі, яка враховує поверхневий стиск та спричинене ним напруження приповерхневих шарів кристала малого діаметра. Всі ці дослідження були проведені на НК Si, вирощених методом ХТР у закритій галоїдній системі за температур $T > 800$ °С. Вважають [4], що зниження температури нижче 800 °С викликає утворення аморфних ниток із діаметрами 0,1 – 50 мкм. Тому НК Si отримували переважно за температур зростання 850 – 950 °С [5 – 8]. Винятком є лише робота [9], де за температури зростання 500 – 550 °С одержали політипні модифікації НК Si з гексагональною (6Н) та ромбоєдричною (27R, 51R, 141R) сингоніями. Автори [9] не аналізують причини виникнення політипних модифікацій, лише констатують факт їх існування в Si, для якого, як вважалося раніше, політипізм невластивий взагалі. Зауважимо, що навіть при високих тисках ($P > 100$ кбар) кристали Si мали кубічну сингонію з параметром ґратки $a_0 = 6,636$ Å (параметр ґратки кристалів Si за нормальних умов $a_0 = 5,4308$ Å). Параметри ґратки гексагональної модифікації НК становили: $a = 3,84$ Å та $c = 18,59$ Å. Поперечні розміри цих НК змінювались в межах 500 Å $< d < 1000$ Å. Оскільки розмір найменших НК є більший 500 Å, то неможливо говорити про прояв квантових розмірних ефектів. Враховуючи виявлені розмірні ефекти в НК субмікронних розмірів [1 – 3], припускаємо, що утворення нових модифікацій НК Si зумовлене впливом двох факторів: малими розмірами кристалів та низькою температурою зростання НК.

Ця робота присвячена дослідженню умов вирощування НК Si р-типу за температур 400 – 700 °С методом ХТР у закритій галоїдній системі та вивченню особливостей їх кристалічної структури. Внаслідок проведених досліджень ми одержали НК кубічної сингонії (політипних модифікацій не спостерігали) субмікронного діаметра 0,1 – 0,4 мкм, параметр ґратки яких істотно відрізняється від параметра ґратки об'ємного Si.

Експериментальна частина

Вплив технологічних параметрів на характер зростання НК Si. НК Si вирощували за низьких температур на типовій установці для зростання НК у закритій системі [6]. У наших експериментах використовували такі температурні режими: температуру джерела ($T_{дж}$) змінювали в межах 930 – 650 °С, температура зони кристалізації ($T_{кр}$) становила 700 – 400 °С, перепад температур був досить значний і становив 150 – 250 К. Кристали вирощували на кремнієвих підкладках, на які попередньо наносили плівку золота завтовшки ≈ 200 Å. Золото відіграло роль ініціатора зростання за механізмом пара – рідина – кристал (ПРК). Як транспортер використовували бром і йод.

Внаслідок проведення ростових експериментів одержано низку партій НК кремнію. Технологічні режими їх вирощування наведені в табл. 1.

Вирощені кристали аналізували за допомогою електронного мікроскопа Tesla. Як показали дослідження, температура зростання істотно впливає на одержання кристалів у вигляді ниток. Так, коли ростовий експеримент відбувався за температур джерела $T < 650$ °С (температура зони кристалізації дещо перевищувала 400 °С) та часі термообробки 30 хв., жодних змін на підкладці виявлено не було. Коли ж за цих умов продовжили час термообробки до 3 год, спостерігали незначне осадження кремнію з його подальшим сплавленням із плівкою золота. Однак зростання НК не спостерігали. Очевидно, за таких температурних режимів ефективність масопереносу є дуже мала. Проведення експериментів

за вищих температур показало, що зародження НК відбувається за умов, коли температура джерела $T \leq 750$ °С, а температура зростання є близькою до 500 °С. Утворюються НК із субмікронними діаметрами $d = 0,1 - 0,5$ мкм. За подальшого підвищення температури зростання (температура джерела = 930 °С) утворюється багато НК, діаметри утворених НК збільшуються порівняно з попереднім випадком і становлять $d = 0,2 \div 5$ мкм (рис. 1). На фотографії (рис. 1) добре помітні “шапочки” на вершинах НК, які є застиглими краплями сплаву кремній – золото, їх присутність свідчить про зростання кристалів за механізмом пара – рідина – кристал (ПРК).

Таблиця 1

Технологічні режими вирощування НК Si

№	Транспортер та його вміст, мг/см ³	$T_{дж}$, °С	$T_{кр}$, °С	t , хв	Результат ростового експерименту
1	$V_{Г_2} - 0,5$	930	650 – 700	30	Багато пуху
2	$V_{Г_2} - 2,0 - 2,5$	930	650 – 700	30	Багато пуху, білі нарости на НК $d = 0,2 - 5$ мкм
3	$J_2 - 0,6$	930	650 – 700	30	Не дуже багато пуху
4	$V_{Г_2} - 0,1$	< 750	~500	30	Дуже слабке осадження $d = 0,1 - 0,5$ мкм
5	$V_{Г_2} - 0,5$	< 650	~400	3 год	Немає зростання НК, плівка
6	$V_{Г_2} - 0,5$	< 650	~400	30	Немає зростання взагалі

Про вплив транспортера на характер утворення НК можна говорити, аналізуючи партії 1 – 4 (табл. 1). Як видно з табл. 1, J_2 (п. 3) забезпечує значно слабший транспорт матеріалів, ніж $V_{Г_2}$ (п. 1). Збільшення концентрації $V_{Г}$ (пп. 1 та 2) в експериментах, які здійснювали за однакової температури ($T_{дж} = 930$ °С), зумовлює утворення більшої кількості НК. Саме тому для виявлення умов зародження НК за низьких температур зростання була використана дуже низька концентрація бромів $n_{Br} \approx 0,1$ мг/см³.

Отже, встановлено, що як температура кристалізації, так і концентрація транспортера впливає на діаметр утворених НК. Цей вплив відображає аналітична залежність, отримана на основі даних табл. 1,

$$d = -6,8 + 0,01 \cdot T - 5,6 \cdot n_{Br} + 0,0057 \cdot T \cdot n_{Br} \quad (1)$$

Використовуючи цю формулу, можемо визначити технологічні режими для одержання НК заданого діаметра. Так, якщо прийняти концентрацію транспортера сталою, видно, що діаметр вирощених НК зменшується із зниженням температури джерела. Концентрація транспортера впливає на діаметр утворених НК так: кристали меншого діаметра утворюються при підвищенні концентрації n_{Br} . Цікаво, що за високих температур вирощування НК спостерігається обернена залежність діаметра НК від концентрації – діаметр кристалів збільшується при підвищенні концентрації бромів.

Аналіз кінетичних параметрів зростання НК Si. Основні кінетичні параметри НК Si досліджували за різних температур кристалізації за методикою, описаною в [5]. Швидкість росту V визначали як відношення довжини НК L до часу t , протягом якого відбувався ріст. Точність вимірювання геометричних розмірів НК в оптичному мікроскопі становила $\pm 0,5$ мкм.



Рис. 1. Мікрофотографія НК Si (діаметр $d = 3$ мкм)

Результати дослідження наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Кінетичні параметри зростання НК Si (партія 6, $T_{дж} < 750$ °C, $T_{кр} \sim 500$ °C)

L , мкм	d , мкм	V , мкм/с	\sqrt{V} , км ^{1/2} /с ^{1/2}	$1/r$, мкм ⁻¹
38,5	0,5	0,19	0,44	4,0
28	0,35	0,14	0,37	5,9
17,5	0,2	0,09	0,3	10,0
28	0,15	0,14	0,47	13,3
26,5	0,35	0,13	0,36	5,9
17,5	0,2	0,09	0,3	10,0
38	0,3	0,19	0,44	6,7
28	0,3	0,14	0,37	6,7
28	0,3	0,14	0,37	6,7
20	0,1	0,10	0,32	20
10	0,1	0,05	0,22	20
10	0,1	0,05	0,22	20
5	0,1	0,025	0,16	20

Встановлено, що на залежності $\sqrt{V} = f(1/r)$ експериментальні точки задовільно вкладаються на пряму лінію. Така залежність свідчить про справедливність квадратичного закону зростання для НК, одержаних в системі Si-Br₂:

$$V \approx b \cdot (\Delta\mu/kT)^2, \quad (2)$$

де $\Delta\mu/kT$ – перенасичення над поверхнею кристала, що росте, b – кінетичний коефіцієнт кристалізації. Екстраполяція прямої $\sqrt{V} = f(1/r)$ до $V=0$ дає значення критичного діаметра $d_{кр}$. Тоді ефективне перенасичення $\Delta\mu_0/kT$ визначається згідно з аналітичною залежністю

$$\frac{\Delta\mu_0}{kT} = \frac{4\Omega\alpha_n}{kT} \cdot \frac{1}{d_{кр}}, \quad (3)$$

де Ω – питомий об'єм, $\alpha_{нк}$ – питома вільна енергія фазової границі "пара – конденсована пара", значення яких відповідно дорівнюють $2 \cdot 10^{-23}$ см³ і 1,62 Н/м² [5], k – стала Больцмана.

Із рівняння (2) знаходимо кінетичний коефіцієнт кристалізації b . Розрахунок показує, що значення кінетичного коефіцієнта за температури кристалізації 500 °С дорівнює 6 мкм/с, а ефективне перенасичення і критичний діаметр відповідно становлять $2 \cdot 10^{-1}$ і 0,06 мкм. Розраховані значення кінетичного коефіцієнта за температури зростання 650 °С: $b=210$ мкм/с, ефективне перенасичення становить $3,8 \cdot 10^{-2}$, критичний діаметр дорівнює 1,3 мкм.

Результати дослідження температурної залежності кінетичного коефіцієнта кристалізації НК Si за температур зони кристалізації 500 та 650 °С дають можливість визначити енергію кристалізації (для 1 моля) за формулою

$$\Delta E = \frac{N_0 k \ln b_1/b_2}{\frac{1}{T_{кр2}} - \frac{1}{T_{кр1}}}, \quad (4)$$

де N_0 – число Авогадро.

Визначена з виразу (4) енергія кристалізації НК Si становить 230 кДж/моль, що задовільно узгоджується з даними роботи [5] (201 кДж/моль) при вирощуванні НК Si у відкритій проточній системі.

Дослідження кристалічної структури НК Si. Кристалічну структуру НК Si досліджували за допомогою методу електроннографії. Електроннограми отримували методом «на відбивання» за прискорюючої напруги 75 кВ. Для розрахунку параметра ґратки як еталон використовували полікристалічну плівку золота, нанесену на кремнієву підкладку. Аналіз електроннограм показав, що отримані НК формуються у кубічній структурі. Електроннографічний метод дозволяє визначати параметр ґратки з точністю 0,01 Å. Одержані результати наведені в табл. 3. Електроннографічний метод дав можливість також оцінити середній розмір НК – $d > 0,1$ мкм, що відповідає результатам дослідження кристалів в електронному мікроскопі, а також задовільно узгоджується з розрахованим вище значенням критичного діаметра НК ($d_{кр} = 0,06$ мкм).

Як видно з табл. 3, параметр ґратки НК, вирощених за низьких температур 500 °С, істотно відрізняється від параметра ґратки об'ємного кремнію. Більша зміна спостерігається у кристалах із меншими діаметрами. Так у кристалах найменшого діаметра 0,15 мкм зміна параметра ґратки становить 5 %. Фізична природа виявленого ефекту поки що не встановлена. Можна припустити, що ефект пов'язаний із великим вмістом золота у ґратці, яке може входити у кристал з підкладки під час його росту за механізмом ПРК. У табл. 3 наведені дані про зміну параметра ґратки НК Si, вирощених за температури кристалізації 850 °С. Вміст золота у цих кристалах контролювали за допомогою методу маспектроскопії. Було показано, що сумарна концентрація всіх домішок у кристалах не перевищує 10^{18} см⁻³ [2], що означає, що виявлений ефект зміни параметра ґратки у цих кристалах неможливо пояснити домішковим впливом. Немає підстав вважати, що із зниженням температури кристалізації НК до 500 °С відбувається суттєва зміна коефіцієнта сегрегації Au, оскільки

швидкість зростання НК при цьому зменшується, зростання стає більш рівноважним, а рівноважна концентрація домішки в кристалі із зниженням температури зменшується. Тобто, виявлену зміну параметра ґратки НК важко пояснити підвищеним вмістом золота. Природу встановленого ефекту потрібно, на нашу думку, пов'язувати з можливістю виникнення політипної модифікації при вирощуванні НК Si за температур близьких до 500 °С [9]. Ймовірно, виявлена нами зміна параметра ґратки відповідає певному передкритичному стану переходу ґратки НК Si від кубічної до ґратки з нижчою симетрією. Для з'ясування достовірності такого припущення необхідні подальші дослідження.

Таблиця 3

Параметр ґратки субмікронних НК Si

$T_{кр}$, °С	d , мкм	a , Å	Метод
>1000	Об'єм	5,4308	Дифрактометрія
850	0,3	5,424	Дифрактометрія
500	0,2	5,24	Електронографія
500	0,15	5,15	Електронографія

Висновки. 1) Досліджені умови зростання системи НК Si на підкладках із кремнію методом ХТР в закритій галюїдній системі. Температури зони джерела та зони кристалізації становили відповідно 930 – 650 °С та 700 – 400 °С. Вивчено вплив різних технологічних факторів (температури кристалізації, концентрації транспортера, часу термообробки) на умови одержання НК. Показано, що зі зміною температури кристалізації ($T_{кр}$) від 700 до 500 °С відбувається зменшення діаметрів НК від 0,2 – 5 мкм до 0,05 – 0,5 мкм. За температури зони кристалізації нижче 500 °С зростання НК не виявлено. Зміна концентрації транспортуючого агента броміду (n_{Br}) від 2 мг/см³ до 0,1 мг/см³ спричиняє зменшення ефективності масопереносу, внаслідок чого утворюються НК меншого діаметра.

2) Оцінені кінетичні параметри зростання НК Si залежно від температури кристалізації. При $T_{кр} = 700$ °С $b = 210$ мкм/с, а при $T_{кр} = 500$ °С $b = 6$ мкм/с. Визначено критичний діаметр $d_{кр} = 0,06$ мкм та енергію кристалізації $E_{кр} = 230$ кДж/моль. Одержані дані добре узгоджуються з результатами Гіваргізова [5] при вирощуванні НК Si у відкритій системі ($d_{кр} = 0,05$ мкм, $E_{кр} = 201$ кДж/моль).

3) Кристалічна структура системи НК Si на підкладці кремнію досліджена за допомогою електронографа. Встановлено істотне зменшення параметра ґратки НК (на 5%) порівняно з параметром ґратки об'ємного кремнію ($a_0 = 5,4308$ Å). Показано, що при зменшенні розмірів НК Si від 0,2 до 0,15 мкм їх параметр ґратки зменшується від 5,24 до 5,15 Å. Обговорюються можливі причини цього ефекту в НК.

1. Klimovskaya A.I., Ostrovskii I.P., Ostrovskaya A.S. // *Phys. Stat.Solid A*. 1996. 153. P. 465. 2. Klimovskaya A.I., Ostrovskii I.P., Ostrovskaya A.S., Baitsar R.I. // *J.Phys: Condens.Matter*. 1995. 7. P. 1229. 3. Gule E.G., Rudko G.Yu., Klimovskaya A.I. et.al. // *Proceeding SPIE*. 1995. 2648. P. 378. 4. Hirata M., Tatsumi Yu., Miyamoto Yo. // *Abstract of Int. Conf. on Crystal Growth, Moskov*, 1985. 5. Гиваргізов Е.И. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*. М., 1977. 6. Wagner R.S., Ellis W.C. // *Appl. Phys.Letters*. 1964. 4. P. 89. 7. Сандулова А. В., Богоявленский П., Дронюк М. И. // *Доклады АН СССР*. 1963. 53. С. 82, 8. Щетинин А. А. и др. // *Метрология*. 1991. 5. С. 3. 9. Miyamoto Y., Hirata M. // *Jap. J. Appl. Phys*. 1975. 14. P. 1647.