

Отже, створена програма синтезу інтерференційних покриттів дозволяє розраховувати оптимальні для конкретних типів лазерів конструкції дзеркал. Розраховані для He-Ne лазера структури на основі тонкоплівкових матеріалів  $ZrO_2 - SiO_2$  завдяки своїй простоті і технологічності забезпечують необхідну селекцію робочої довжини хвилі  $\lambda_{роб.} = 0.63 \mu m$  без використання додаткових селектувальних елементів.

1. А.Мэйтленд, М.Данн. Введение в физику лазеров. М. 1978, С.341-350.

2. J.A.Dobrowolsky, F.C. Ho, A.Waldorf. Determination of optical constants of thin film coating materials based on inverse synthesis. Appl. Opt., vol.22, No 20, 15 October 1983. Pp.3191-3200.

УДК 621.315.592

І.П.Островський, Р.І.Байцар, Т.Я.Троць

ДУ “Львівська політехніка”, кафедра напівпровідникової електроніки

ДУ “Львівська політехніка”, кафедра метрології, стандартизації і сертифікації

## ВПЛИВ ДОМІШКИ ІНІЦІАТОРА РОСТУ НА ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ В НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ

© І.П.Островський, Р.І.Байцар, Т.Я.Троць, 2000

**Показано, що домішка золота, яка відіграє роль ініціатора росту ниткоподібних кристалів Si у закритій галоїдній системі, приводить до зменшення концентрації власних дефектів, входячи у кристал у незначній кількості.**

**It has been shown that gold impurity serving as initiator of Si whisker growth in closed halogen system results in a decrease of self defect concentration, being slowly introduced into the crystal.**

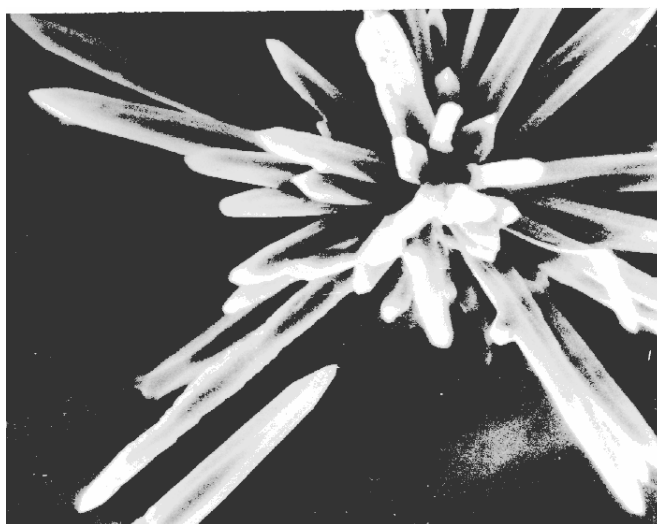
Потреби мікроелектроніки висувають перед технологами завдання створення бездефектних кристалів з наперед заданими властивостями. Проблема керування дефектоутворенням є особливо гострою в матеріалах  $A^{IV}B^{VI}$ , де власні дефекти часто визначають основні електрофізичні властивості одержаних кристалів. Автори [1] висловили та підтвердили припущення, що певні домішки (наприклад, Cd при вирощуванні PbTe) можуть заліковувати дефекти кристалічної ґратки, входячи у кристал у незначній кількості. Подібним чином веде себе домішка Gd в ниткоподібних кристалах (НК) GaAs [2].

НК Si вирощують, використовуючи домішки металів, які служать ініціаторами росту за так званим механізмом пара-рідина-кристал (ПРК) [3]. Однією з умов використання домішки як ініціатора росту є порівняно низька (до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) її рівноважна розчинність у кремнії. Таку умову задовольняють домішки Au, Pt, Ni. Низька розчинність домішки золота у кремнії вказує на те, що домішка, забезпечуючи ріст кристала з краплі розплаву Si-Au, повинна входити у кристал у незначній кількості. Цікаво перевірити, чи це дійсно так, а також простежити, як легування золотом впливає на концентрацію дефектів в ниткоподібних кристалах.

У роботі з'ясовано вплив домішки Au на характер дефектоутворення при вирощуванні ниткоподібних кристалів Si у закритій галоїдній системі.

НК одержували в ампулі, поміщеній у піч з градієнтом температури. У високо-температурну частину ампули ( $T_{\text{зони джерела}}$  становить 1473К) поміщають вихідний Si, Br та легуючі домішки. Спочатку в низькотемпературній частині ампули ( $T_{\text{зони росту кристалів}} = 1073 - 1200\text{К}$ ) утворюється кремнієва плівка у вигляді полікристалів та ізометричних кристалів, більшість з яких є циклічними двійниками проростання. Основними гранями таких кристалів є  $\{100\}$  та  $\{111\}$ . Мінімум енергії кристала відповідає ограненню  $\{111\}$ , тому за рахунок найповільнішого росту в напрямі  $\langle 111 \rangle$  ця грань стає домінуючою. Розвинуті грані  $\{111\}$  з площею  $100 \times 100 \text{ мкм}^2$  є непоганими підкладками для росту НК (рис.1). При цьому діаметр НК визначається розміром підкладки.

Розміри утворених ізометричних кристалів змінюються при просуванні вздовж зони росту в напрямі зниження температури від великих  $\sim 200\text{-}300 \text{ мкм}$  до малих  $\sim 10 \text{ мкм}$ . Відповідно спостерігається зменшення діаметрів НК: у високотемпературній області зони росту утворюються НК великих діаметрів  $\sim 100 \text{ мкм}$  і більше, а у низькотемпературній, – діаметр НК становить  $1 \text{ мкм}$  і менше.



**Рис.1.** НК Si, вирощені методом ХТР у закритій бромідній системі

Було вирощено декілька партій НК з різним вмістом вихідної наважки золота ( $n_{\text{Au}} = (0,2\text{-}2) \times 10^{-2} \text{ мг/см}^3$ ). Вміст золота в одержаних НК перевіряли методом мікрозондового аналізу на установці САМЕВАХ. Крім того, концентрацію золота у зразках оцінювали за результатами електрофізичних вимірювань. До кристалів різних діаметрів ( $5\text{-}70 \text{ мкм}$ ) створювали 4 контакти методом точково-дугового зварювання золотого мікродроту. Електропровідність зразків вимірювали 4-зондовим методом. Інформацію про вміст дефектів у зразках одержували на основі дослідження їх поверхні у СЕМ, а також за результатами вимірювання механічної міцності НК.

Вирощені кристали мають досить високі значення електропровідності  $\sigma = 4 - 100 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (див таблицю). Автори [4] припустили, що високі значення електропровідності НК Si n-типу зумовлені дефектами, утвореними міжвузловими атомами золота, яке захоплюється кристалом в процесі його нерівноважного росту з великою швидкістю. За оцінками [4] концентрація золота в НК становить  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Однак наведені дані не підтверджуються жодним прямим методом визначення фактичного вмісту золота у кристалах. Результати мікрозондового аналізу вирощених нами НК вказують на присутність легуючої домішки Sb

на рівні  $10^{18}$ - $10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  у кристалах з діаметрами  $< 10$  мкм, причому вміст сурми зростає при зменшенні діаметра. Ці дані підтверджуються результатами електрофізичних досліджень НК (табл.1). Мікрозондовий аналіз елементного вмісту золота в НК (поріг чутливості  $\sim 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ ) показав, що домішка золота в НК відсутня, тобто її концентрація у кристалах є нижчою, ніж  $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ . Цей факт спростовує припущення [4] про високий вміст золота в НК. Результати електрофізичних досліджень дозволили визначити концентрацію золота у зразках різного діаметра (див. таблицю). Як видно з таблиці, концентрація золота у зразках зменшується при зменшенні розмірів НК.

Процес вирощування НК складається з двох стадій: спочатку з рідкої краплі Si-Au за механізмом ПРК виростає так званий «лідер» (кристал невеликого діаметра); потім спостерігається повільне потовщення кристала з пари за механізмом пара-кристал (ПК) – так утворюються кристали більших діаметрів. Коефіцієнт входження золота у кристал залежить від механізму росту: він значно більший при рості за механізмом ПК, ніж за механізмом ПРК [5]. Тому у кристалах малого діаметра, утворених в основному за механізмом ПРК вміст золота незначний (див. таблицю). Кристали більших діаметрів утворюються за змішаним механізмом. За рахунок високого коефіцієнта дифузії Au при температурах вирощування домішка золота рівномірно перерозподіляється по діаметру НК. При збільшенні діаметра кристала концентрація золота зростатиме внаслідок збільшення частки кристала, утвореного за механізмом ПК (див. таблицю).

#### Результати електрофізичних досліджень НК Si n-типу

Діаметр НК, мкм	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$N_{\text{Sb}}$ , $10^{17}$ $\text{см}^{-3}$	$N_{\text{Au}}$ , $10^{17}$ $\text{см}^{-3}$
6	100	40	0,08
26	40	3	0,2
54	25	3	0,7

Відомо [6], що межа міцності НК наближається до теоретично розрахованої величини, яка на декілька порядків перевищує межу міцності об'ємного матеріалу. Цей факт дозволяє припустити, що у структурі НК не лише відсутні такі дефекти, як дислокації, але й концентрація точкових дефектів є значно нижчою, ніж в об'ємних матеріалах.

Механічні властивості НК Si різних діаметрів (0.5-70 мкм) досліджували, згинаючи кристал в кільце. Вимірюючи радіус критичного кільця  $r$  (при якому НК зазнавав крихкого руйнування) та діаметр зігнутого кристала  $d$ , оцінювали величину відносної деформації при розриві  $\varepsilon$  [6]:

$$\varepsilon = d / 2r \times 100\% \quad (1)$$

Усі досліджені зразки, зокрема субмікронні, не виявили ознак пластичності чи мікропластичності після прикладення напруження. Результати досліджень показали, що при зменшенні діаметра НК від 70 до 0.5 мкм спостерігається зростання величини  $\varepsilon$  від 0,3 до 1,2 %. Тоді межу міцності НК можна приблизно оцінити за формулою для стиску  $\sigma$ , враховуючи орієнтацію кристала  $\langle 111 \rangle$ :

$$\sigma = (c_{11} - c_{12})\varepsilon \quad (2)$$

де  $c_{11}$  та  $c_{12}$  - пружні константи кремнію ( $c_{11}=168$  ГПа,  $c_{12}=67$  ГПа),  $\varepsilon$  - береться у відносних одиницях. Межа міцності кристалів різного діаметра змінюється від 0,3 до 1,2 ГПа. Одержані величини  $\sigma_p$  приблизно на порядок менші від теоретично розрахованої величини.

Найбільші зміни  $\sigma_p$  спостерігаються в НК субмікронного діаметра. Зменшення поперечних розмірів НК приводить до зростання ролі поверхні у формуванні їх властивостей. У

такому разі може зростати частка дефектів типу Шоттки, які утворюються на поверхні та мігрують в об'єм кристала. Ми досліджували поверхню НК за допомогою скануючого тунельного мікроскопа. Результати таких досліджень показали, що поверхня НК містить сходини росту, висота яких зменшується при зменшенні діаметра НК. У субмікронних НК висота сходин становить 10-50 Å [7]. На поверхні вирощених НК виявлений слабо зв'язаний бром та ультратонкий шар (10 Å) оксиду кремнію. Плівка SiO<sub>2</sub> є однорідною, її товщина не залежить від діаметра НК. Припускається, що така плівка утворюється в процесі росту, а її щільність та однорідність запобігає подальшому окисленню кристала. Виміряні за допомогою SEM вольт-амперні характеристики зразків свідчать про відсутність квантових ям на поверхні НК.

Підсумовуючи, можна констатувати, що при зменшенні розмірів НК Si від 70 до 0.5 мкм відбуваються такі зміни:

- зменшується вміст домішки золота (за даними електрофізичних досліджень);
- зменшується концентрація точкових дефектів за Френкелем та за Шоттки (на основі вивчення механічних властивостей НК та результатів дослідження кристалів у СЕМ).

Постає питання, чи існує причинно-наслідковий зв'язок між згаданими фактами, чи це лише окремі незалежні наслідки прояву певного геометричного ефекту в НК? Нижче наведені фактори вказують на те, що одержаний результат є не випадковим.

НК, вирощені з використанням Pt як ініціатора росту, відзначаються:

а – більшим вмістом дефектів, які спостерігаються при дослідженні морфології кристалів та проявляються у погіршенні механічних властивостей кристалів;

б – високою концентрацією домішки Pt (за результатами мікрозондового аналізу  $N_{Pt}$  становить  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ );

в – відсутністю однозначної залежності  $N_{Pt}$  від розміру кристала.

Зростання вихідної наважки золота від  $0,2 \times 10^{-2}$  до  $2 \times 10^{-2} \text{ мг/см}^3$  приводить до зміщення зони росту в бік утворення НК менших діаметрів. Так, при  $n_{Au} = 2 \times 10^{-2} \text{ мг/см}^3$  виростають лише субмікронні НК Si. Однак концентрація золота в цих НК та у субмікронних НК, одержаних при меншій вихідній наважці золота, істотно не відрізняється. Це пояснюється тим, що лімітуючою стадією росту субмікронних НК є процеси, які відбуваються на межі рідка фаза Si-Au - кристал Si, які і визначають коефіцієнт сегрегації домішки.

Отже, можна зробити висновок, що при вирощуванні НК Si методом ХТР у закритій галюїдній системі домішка Au відіграє роль ініціатора росту кристалів за механізмом ПРК і водночас сприяє зменшенню концентрації власних дефектів, входячи у кристал у незначній кількості.

1. Zayachuk D.M., Ivanchuk D.D., Ivanchuk R.D. // *Phys.Status Solid.A.* - 1990.-V.119.-N1.- P.215-219. 2. Заячук Д.М., Рубак О.В. // *Вісник ДУ «Львівська політехніка»*. 1998. №357. С.43-45. 3. Wagner R.S., Ellis W.C. Arnold S.M., and Jackson K.A. // *J. Appl. Phys.* 1964. V.35. N9. P.2993-2998. 4. Щетинин А.А., Небольсин В.А., Козенков О.Д. и др. // *Неорг. материалы*. 1991. M27. №7. С.1342-1344. 5. Klimovskaya A.I., Ostrovskii I.P., Ostrovskaya A.S. // *Phys. Stat.Solid A.* 1996. V.153. P.465-472. 6. Klimovskaya A.I., Ostrovskii I.P., Baitsar R.I., Ostrovskaya A.S. // *J.Phys.:Codens.Matter.* 1995. V.7. P.1229-1234. 7. Klimovskaya A.I., Kurnosikov O.V., Ostrovskii I.P. // *HE-seminar «STM-berated spectroscopies of semicond. Interface»*, 30 Aug.-1Sept., 1995, Keln. P.148.