

Структурні та мікромеханічні властивості ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Литовченко П.Г.,* Павловська Н.Т.,* Павловський Ю.В.,** Остовський І.П. ***

email: pavlovskyy@mail.ru

*Інститут ядерних досліджень НАН України, відділ радіаційної фізики,
пр. Науки, 46, Київ, 03028

**Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, кафедра
машинознавства та основ технологій, вул. Стрийська, 3, Дрогобич, Львівська обл., 82100

*** Національний університет «Львівська політехніка», кафедра напівпровідникової
мікроелектроніки, вул. С. Бандери, 12, Львів, 82000

Проведено ряд технологічних експериментів по вирощуванню ниткоподібних кристалів SiGe у закритій галоїдній системі Si-Au-Pt-B-Br методом хімічних транспортних реакцій. Визначено оптимальні технологічні умови одержання з газової фази ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ складу $x = 0,01-0,08$ поперечними розмірами 0,1-80 мкм. Встановлено, що найбільш однорідними за розподілом германію є зразки твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, які відповідають складу $x = 0,03$. Показано, що зразки саме такого складу характеризуються максимальною величиною мікротвердості.

Ключові слова: кремній-германій, мікросондовий аналіз, мікротвердість, ниткоподібні кристали.

ВСТУП

Завдяки своїй унікальній формі, високій пружності та механічній міцності, що пояснюється структурною досконалістю, ниткоподібні кристали (НК) усе ширше застосовуються в різних галузях практичної діяльності людини. Із НК виготовляють високочутливі давачі вібрацій, напружень і температур, високочутливі тензодавачі для вимірювання механічних характеристик, сенсори різноманітних фізичних величин, надміцні композиційні матеріали, мініатюрні підвіски у приладах, мікросонди. Однією з перспектив застосування НК являється їх використання в якості хімічних і біологічних сенсорів. Це чудові об'єкти фізичних досліджень, оскільки дають змогу в широких межах змінювати досконалість структури і, таким чином, моделювати різні умови для перевірки правильності теоретичних розрахунків для уточнення існуючих моделей, уявлень і отримання нових даних про фізичну природу різноманітних процесів, які протікають у твердому тілі.

Сьогодні найбільша увага приділяється вивченню НК Si , Ge та твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, що зумовлено простотою технологічного процесу їх вирощування, низькою вартістю вихідної сировини, широким спектром практичного застосування та можливістю роботи в широкому діапазоні температур. Тому, встановлення фізичних засад створення на основі НК надійних сенсорів є актуальною і важливою задачею.

1. СТРУКТУРА СТАТТІ

1.1. Вирощування НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з газової фази

Для вирощування напівпровідникових ниткоподібних кристалів застосовують різні методики: газофазну епітаксію з метал-органічних сполук [1], хімічне осадження з газової фази (CVD) [2], молекулярно-променеву епітаксію (МПЕ) [3], метод магнетронного осадження [4], газофазну МПЕ [5], лазерну абляцію [6].

Найбільш поширеним способом отриман-

ня НК є ріст з каталітичних крапель-затравок. На підкладку осідає тонка плівка речовини-активатора (найчастіше металу), яка в результаті відпалу збирається у краплі. Потім з газової фази або методом МПЕ осідає напівпровідниковий матеріал. Наявність рідких крапель на поверхні призводить до того, що швидкість росту під краплею більша, ніж на поверхні без каталізатора. Це пов'язано з більш низьким бар'єром на утворення двовимірних зародків на межі розділу рідина-кристал у порівнянні з межею пара-кристал. Причиною цього є різна величина поверхневої енергії для меж розділу пара-кристал і рідина-кристал. Такий спосіб вирощування називають ріст за механізмом пара-рідина-кристал (ПРК). Механізм росту ПРК був запропонований Вагнером [7]. Поверхня активувалася золотом. Бінарна система Si-Au має просту фазову діаграму евтектичного типу, тобто в твердому стані компоненти зовсім не змішуються, а вище температури евтектики в рівновазі знаходяться змішана рідка фаза Si + Au (не утворює хімічних сполук) і тверда фаза Si. Тому частка золота, нанесеного на поверхню, сплавлється з підкладкою, утворюючи рідкий сплав Si-Au. При попаданні кремнію з газового середовища на краплю розчин Si-Au стане пересиченим, і кремній почне кристалізуватися на межі розділу крапля / підкладка. Це призводить до селективного росту кристалу тільки під краплею золота, тобто формуванню віскера, діаметр якого приблизно визначається діаметром затравки. Механізм ПРК придатний для вирощування як мікронних так і нанометрових НК [5].

Кремнієві і германієві НК досліджуються вже декілька десятиліть, тоді як нитки складу $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ вперше були синтезовані лише кілька років тому [8, 9]. Зміна складу розчинів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ дозволяє змінювати значення сталої ґратки, ширину забороненої зони, рухливість носіїв заряду і ряд інших фізичних властивостей матеріалу [10].

Ниткоподібні кристали $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ вирощувалися методом хімічних транспортних реакцій в закритій бромідній системі Si-Ge-Pt-B-Br. Закритою системою слугували кварцові ампули, які розділялися вузькою перетяжкою для отримання двох зон:

розчинення і кристалізації. Особливістю даної технології є легування мікрочастин безпосередньо у процесі росту. У ростову ампулу, в зону розчинення, завантажували ростовий матеріал (кремній та германій), легуючі домішки та галоген (переважно бром), який використовувався як транспортуючий агент, а також як розчинник кремнію та германію. Щоб усунути негативний вплив повітря, бром поміщався у капілярах, які відкривалися після відкачування повітря з основної ампули. Для отримання ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ *p*-типу провідності в зону розчинення поміщався ангідрид бору, а також золото і платина, які слугували каталізаторами росту ниткоподібних кристалів. Співвідношення компонентів було наступним: на 1 г суміші Si-Ge припадало 0,1 мг золота, 0,35 мг платини, 0,4 мг бору і приблизно 50-100 мг броду.

Після того як в ампулу завантажили всі необхідні реагенти її вакуумували до тиску 10^{-5} мм рт.ст. за допомогою форвакуумного насосу типу ВН-461М і дифузійного насосу типу ЦВЛ-1000. Щоб уникнути відкачування парів броду ампулу поміщали в посудину із рідким азотом. Далі ампулу поміщали в електричну трубчасту піч типу СУОЛ-0,44/2 для проведення відпалів.

Для перенесення кремнію і германію у зону кристалізації, необхідно було створити градієнт концентрацій, якого досягали за рахунок перепаду температур між зоною розчинення і зоною кристалізації (рис. 1). Як показали дослідження дифузійного масоперенесення кремнію в системі Si-Br [11, 12], що справедливо і для системи Si-Ge-Br, найбільш ефективно і стабільне масоперенесення створюється за градієнту температур $\Delta T = 200^\circ\text{C}$, температури зони розчинення 1200°C і сумарного тиску в системі $P = 0,1\text{--}1,0$ атм. Для забезпечення такого тиску в системі задавали концентрацію броду, яка за температури 1200°C становила $0,5\text{--}1,0$ мг/см³. За цих умов температура зони кристалізації була $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. Тривалість процесу вирощування становила $1,5\text{--}2,0$ год.

За описаною технологією можна одержати ниткоподібні кристали, голчасті кристали, стрічки та ізометричні кристали [13, 14].

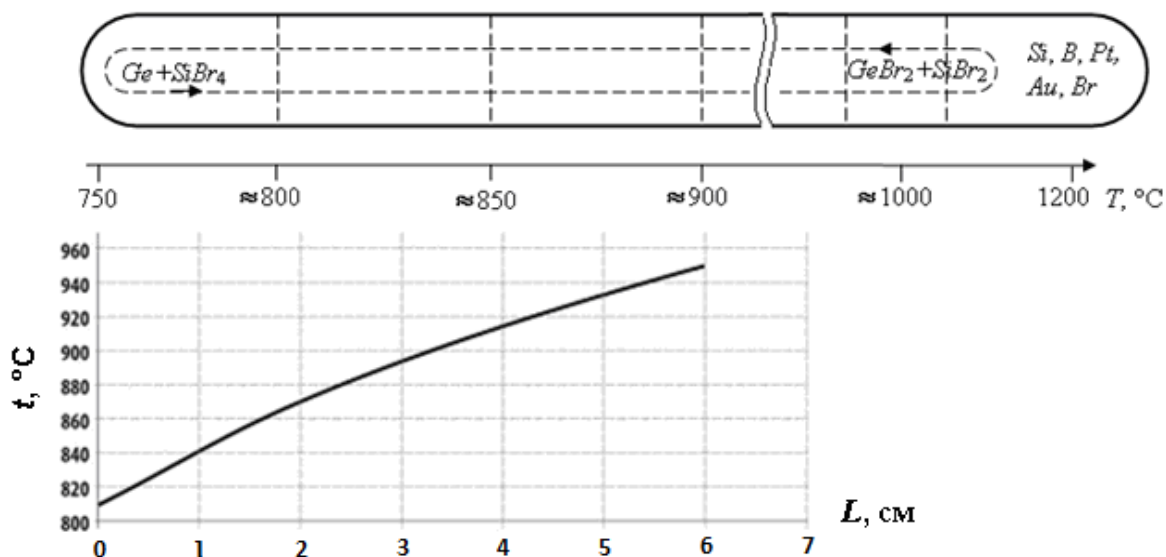


Рисунок 1. Схематичне зображення ростової ампули та розподілу температури по довжині зони кристалізації

Підбираючи температуру кристалізації можна управляти морфологією мікрокристалів. З підвищенням температури кристалізації морфологія мікрокристалів змінюється від тонких (ватоподібних) до НК великих діаметрів ($d > 60$ мкм) та ізометричних кристалів [145].

В області температур 750-800°C здебільшого утворюються НК субмікронного діаметру (рис. 2).

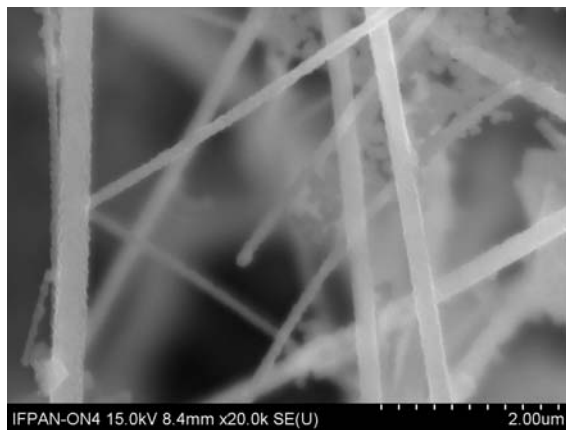


Рисунок 2. НК субмікронного діаметру

Голчасті та ниткоподібні кристали – це, здебільшого, кристали з перерізом у вигляді шестигранника, витягнуті у напрямку $\langle 111 \rangle$ (рис. 3). Температура їх кристалізації становила 850-900°C, а при її підвищенні діаметр кристалів збільшувався і досягав 100 мкм. Довжина НК досягала 20-25 мм (рис. 4). Поперечний розмір НК залежав також від тривалості процесу вирощування.

Актуальні проблеми фізики, математики та інформатики. № 6, 2014

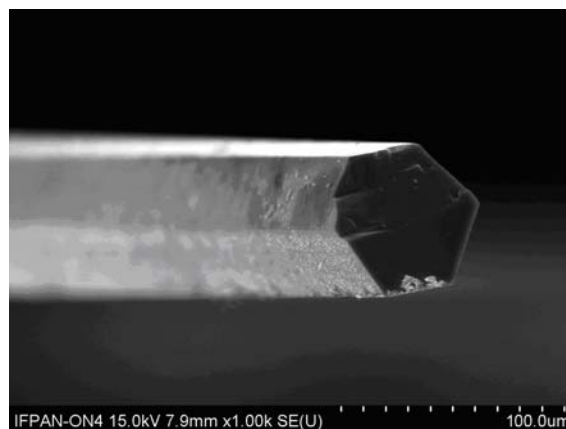


Рисунок 3. НК з перерізом у вигляді шестигранника



Рисунок 4. Загальний вигляд пучка НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

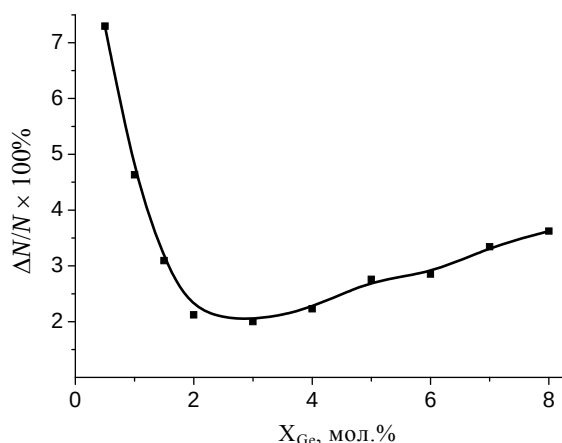
Отже, провівши ряд експериментів по вирощуванню ниткоподібних кристалів, ми встановили оптимальні технологічні умови одержання мікрокристалів НК Si-Ge діаметрами 0,1-80 мкм (табл. 1).

Таблиця 1. Умови вирощування НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($T_{\text{дж}}$ – температура зони джерела; $T_{\text{кр}}$ – температура зони кристалізації)

Матеріал	Концентрація домішки, n , мг/см ³	Концентрація транспортеру, n_{Br} , мг/см ³	$T_{\text{дж}}$, °C	$T_{\text{кр}}$, °C	ΔT , °C	Параметри НК ρ , Ом·см
Si, Ge	Pt, $7 \cdot 10^{-3}$ Au, $1 \cdot 10^{-3}$ B, $8 \cdot 10^{-3}$	0,5-1	1050	850-950	150-200	0,008-0,028

1.2. Визначення ступеня однорідності та мікротвердості НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Ступінь однорідності твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ за складом ($\Delta x/x_{\text{Ge}}$) досліджувався методом мікросондового аналізу за допомогою установки «Самебах» скануванням поверхні зондом діаметром 2 мкм з кроком (10-15) мкм вздовж осі росту НК. Результати аналізу наведено на рис. 5.

**Рисунок 5.** Залежність відносної зміни вмісту германію від складу твердого розчину НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

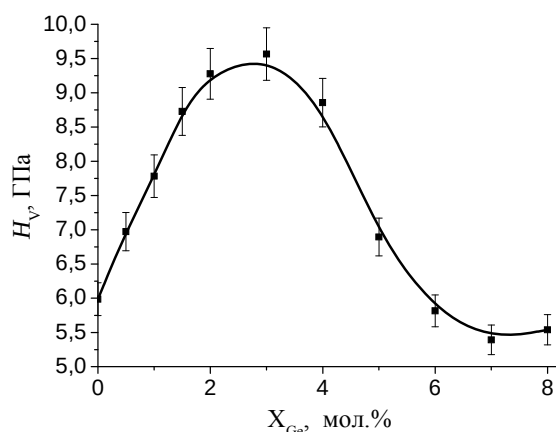
З рис. 5 видно, що найбільш однорідними за вмістом германію є НК твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, які відповідають складу $x = 0,03$. З іншого боку, як показали дослідження механічних властивостей НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, саме зразки такого складу характеризуються максимальною величиною мікротвердості (рис. 6).

Вимірювання мікротвердості проводилося на мікротвердометрі ПМТ-3. Використовувалось навантаження 10 г. З кожної грані вимірювалися довжини діагоналей не менше 20 відбитків. Значення мікротвердості (H , ГПа) обчислювалося за формулою

$$H = 1,8544 \cdot \left(\frac{P}{d^2} \right), \quad (1)$$

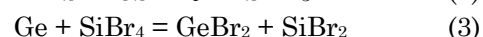
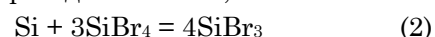
де P – навантаження, мН (гс);

d – середня арифметична величина діагоналі відбитка, мкм.

**Рисунок 6.** Залежність мікротвердості від складу твердого розчину НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Отже, однорідний розподіл германію в НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ та відсутність домішок в НК поперечними розмірами 3-40 мкм забезпечують найкращу міцність зразків, в той час як флуктуації складу скоріш за все приводять до появи внутрішніх напружень у кристалі, що загалом погіршує його міцнісні характеристики.

Виходячи з аналізу експериментальних результатів, для гетерогенних систем кремній-бор і германій-бор, в розрахунках рівноважного складу газової фази системи Si-Ge-Br в газовій фазі необхідно враховувати такі сполуки: моно-, ди-, три- і тетраброміди кремнію і германію, а також молекулярний і атомарний бром. Необхідно зауважити, що у всьому діапазоні значень x (вміст германію) в досліджуваному інтервалі температур тетрабромід германію практично відсутній у рівноважній газовій фазі. Тому найбільш ймовірними реакціями, за якими відбувається транспортування кремнію і германію в бромідній системі, є:



При різних значеннях x вклад кожної реакції в загальне транспортування речовини буде різним, що забезпечує можливість вирощування НК твердого розчину різного складу. У нашому випадку, для вирощування НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на основі кремнію переважаючою буде реакція (3).

Таким чином, проведений аналіз параметрів НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ від складу твердого розчину дає можливість рекомендувати для практичного застосування кристали з вмістом германію близьким до $x = 0,03$.

ВИСНОВКИ

Проведено ряд технологічних експериментів по вирощуванню НК SiGe у закритій галоїдній системі Si-Au-Pt-B-Br методом хімічних транспортних реакцій, в яких основними параметрами росту були перепад температури між зоною випаровування та зоною кристалізації (ΔT) і концентрація ініціаторів росту – платини (n_{Pt}) та золота (n_{Au}). Показано, що процесу утворення НК відповідають такі параметри: температура зони джерела – 1050°C ; температура зони кристалізації – $850\text{--}950^\circ\text{C}$; $\Delta T = 150\text{--}200^\circ\text{C}$, $n_{\text{Pt}} \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ мг/см}^3$, $n_{\text{Au}} \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ мг/см}^3$. У результаті росту отримано кристали довжиною 3–10 мм з діаметрами 0,1–100 мкм.

Встановлено, що найбільш однорідними за розподілом германію є зразки твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, які відповідають складу $x = 0,03$. Показано, що зразки саме такого складу характеризуються максимальною величиною мікротвердості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Maryamova I. Low-temperature Semiconductor sensors / I.I. Maryamova, A.A. Druzhinin, E.N. Lavitska et al. // *Sensors and Actuators*. – 2000. – V. A85., № 1-3. – P. 153-157.
 [2] Maryamova I.I. Silicon sensors for enlarged strain measurements / I.I. Maryamova, Y.M. Pankov / 44th Intern. Scientific Colloquium, TU Ilmenau, Germany. – 1999. – P. 248-250.
 [3] Дружинін А.О. Ниткоподібні кристали кремнію для сенсорної електроніки / А.О. Дружинін, І.Й. Мар'ямова, О.П. Кутраков, Н.С. Лях-Кагуй // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2011. – Т. 12, №4. – С. 1078-1084.

[4] Дружинин А.А. От полупроводниковых тензорезисторов к микроэлектронным датчикам / А.А. Дружинин, И.И. Марьямова, Е.Н. Лавитская, А.П. Кутраков, Ю.М. Панков // *Датчики и системы*. – 2001. – №6. – С. 2-7.
 [5] Dick K.A. Failure of the vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted MOVPE growth of InAs nanowires / K. A. Dick, K. Deppert, T. Martensson et al. // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5, N 4. – P. 761-764.
 [6] Kikkawa J. Growth rate of silicon nanowires / J. Kikkawa, Y. Ohno, S. Takeda // *APL*. – 2005. – Vol. 86. – P. 123109-1-3.
 [7] Grigoriev K.N. Self-organized growth structure of silicon, germanium, and their solid solution / K.N. Grigoriev, V.P. Kladko, A.I. Klimovskaya et al. // *Abstract of Int. Conf "Semiconductor physics"*. – 1994. – Canada, Banf. – P. 51.
 [8] Ke Y. Fabrication and electrical properties of Si nanowires synthesized by Al catalyzed vapor-liquid-solid growth / Y. Ke, X. Weng, J. M. et al. // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9, N 12. – P. 4494-4499.
 [9] Wang Z.W. Structures and energetics of indium-catalyzed silicon nanowires / Z.W. Wang, Z.Y. Li // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9, N 4. – P. 1467-1471.
 [10] Wen C.-Y. Structure, growth kinetics, and ledge flow during vapor-solid-solid growth of copper-catalyzed silicon nanowires / C.-Y. Wen, M. C. Reuter, J. Tersoff et al. // *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10. – P. 514-519.
 [11] Paul D.J. Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits / D. J. Paul // *Semicond. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 19, N 10. – P. R75-R108.
 [12] Zhang X. Diameter-dependent composition of vapor-liquid-solid grown $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanowires / X. Zhang, K.-K. Lew, P. Nimmatooori et al. // *Nano Lett.* – 2007. – Vol. 7. – P. 3241-3245.
 [13] Дружинін А.О. Вирощування ниткоподібних кристалів Si-Ge<Zn> в закритій бромідній системі / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко. // *Електроніка*. – 2004. – № 513. – С. 59-63.
 [14] Qi Ch. SiGe nanowire growth and characterization / Ch. Qi, G. Goncher, R. Solanki, J. Jordan // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18. – P. 075302-1-5.