

Особливості структури голкоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Павловський Ю.В.

email: yu_pavlovskyy@ukr.net

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, кафедра

Методом хімічних транспортних реакцій у закритій галоїдній системі Si-Au-Pt-B-Br вирошено ниткоподібні кристали $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ складу $x = 0,01\text{--}0,08$ поперечними розмірами 0,1-80 мкм. На поверхні голкоподібних кристалів, поперечними розмірами 50-80 мкм, виявлено оболонку товщиною 50-60 нм зі значною концентрацією атомів кисню та вуглецю. На внутрішніх шарах зразків піків кисню та вуглецю не спостерігалось. Показано, що стравлювання поверхневого шару приводить до покращення фізичних властивостей досліджуваних кристалів.

Ключові слова: кремній-германій, голкоподібні кристали, електронна мікроскопія, рентгенівський спектр.

ВСТУП

Завдяки своїй унікальній формі, розмірам, високій пружності та механічній міцності, що пояснюється структурною досконалістю, ниткоподібні кристали (НК) усе ширше застосовуються у різних галузях практичної діяльності людини (авіаційна, ракетно-космічна, медична, транспорт, телекомунікації тощо). Із НК виготовляють високочутливі датчики малих концентрацій різних газів і рідин [1-3], температур [4, 5], тензодатчики для вимірювання механічних характеристик, сенсори різноманітних фізичних величин, надміцні композиційні матеріали, мініатюрні підвіски у приладах, мікрозонди [6-12]. Однією з перспектив застосування НК є їх використання у хімічних і біологічних сенсорах [13–15]. Це чудові об'єкти фізичних досліджень, оскільки дають змогу в широких межах змінювати досконалість структури і, отже, моделювати різні умови для перевірки правильності теоретичних розрахунків для уточнення наявних 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.

1. СТРУКТУРА СТАТТІ

1.1. Методика вирощування ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Ниткоподібні кристали Si-Ge вирощувалися методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній системі з використанням легуючих домішок (Pt, B, Au) [16]. Вміст германію в твердому розчині Si-Ge контролювався методом мікрозондового аналізу і становив $x = 0,03$. Як показали дослідження росту НК, при переході від голкоподібних кристалів до кристалів субмікронного діаметра відбувається зміна механізму росту. Квазіциліндричні ниткоподібні кристали субмікронного діаметра утворюються за механізмом пара-рідина-кристал (ПРК), тоді як голкоподібні НК більших діаметрів за механізмом пара-кристал (ПК) [17]. При цьому змінюється морфологія і структура кристалів. Так субмікронні НК – це своєрідні “гетероструктури”, які складаються з монокристалічного ядра і нанопористої оболонки [18]. Голкоподібні НК ($3 < d < 80$ мкм) – монокристали з добре вираженою огранкою [19].

1.2. Дослідження елементного складу та енергетичних спектрів рентгенівського випромінювання

Структурні дослідження НК SiGe проводилися в Інституті фізики Польської академії наук (м. Варшава) на скануючому електронному мікроскопі з польовою емісією (типу Шотткі) фірми JEOL JSM-7600F, вбудованому в рентгенівський спектрометр INCA 250 фірми OXFORD. Загальний вигляд установки представлено на рис.1. Параметри мікроскопа: прискорююча напруга: $0,1 \text{ кВ} \div 30 \text{ кВ}$; роздільна здатність $1,0 \text{ нм}$ (при 15 кВ), $1,5 \text{ нм}$ (при 1 кВ); діапазон збільшення: $25\times \div 1000000\times$.



Рисунок 1. Установка для проведення структурних досліджень

Експериментальні результати показали, що поверхня кристалів діаметрами $3\text{--}40 \text{ мкм}$ є дзеркальною і не має значних дефектів. За результатами досліджень цих кристалів методом оже-спектроскопії з поступовим анодним травленням поверхні виявлено, що Вг знаходиться лише на поверхні НК. Його поверхнева концентрація $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

При збільшенні поперечних розмірів кристалів поверхня на вигляд стає матовою і спостерігаються сходинки росту.

На рис. 2 представлено мікрофотографії голкоподібних НК з поперечним розміром $\sim 60 \text{ мкм}$, які мають добре виражену гексагональну огранку [19], одержані на скануючому електронному мікроскопі.

Привертає увагу відмінність структури поверхневого шару, товщиною $\sim 50\text{--}60 \text{ нм}$, від об'ємної частини зразка. Її структура подібна до кристалічної структури пористого кремнію (рис. 3). Як видно з рис. 3 пори мають розміри порядку $5\text{--}10 \text{ нм}$.

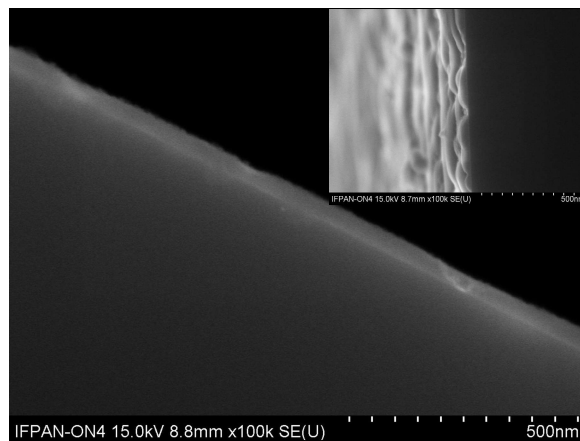


Рисунок 2. СЕМ фотографія голкоподібних НК товщиною $\sim 60 \text{ мкм}$

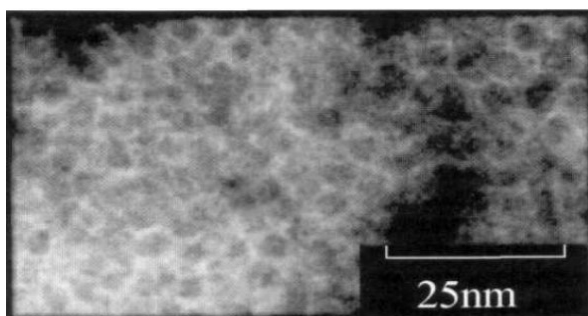


Рисунок 3. Структура пористої оболонки НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

На рис. 4 і рис. 5 представлено результати дослідження ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ на вміст домішок методом скануючої електронної мікроскопії відповідно на внутрішніх і поверхневих шарах.

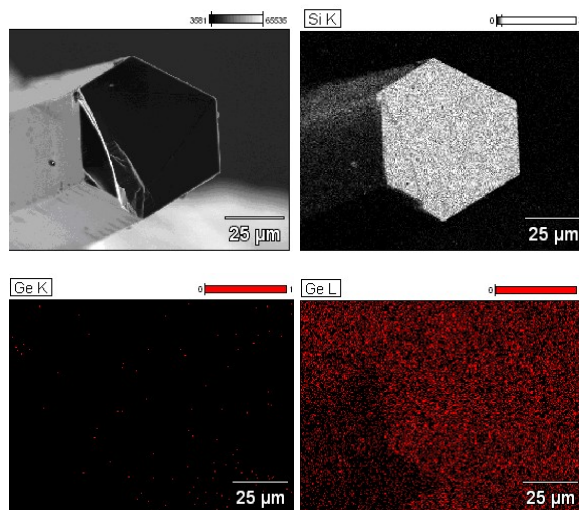


Рисунок 4. Результати скануючої електронної мікроскопії внутрішнього шару ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Енергетичні спектри рентгенівського випромінювання в цих областях та результати

визначення елементного складу представлено відповідно на рис. 6 і табл. 1 та рис. 7 і табл. 2. Крім того, за результатами досліджень ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ поперечними розмірами 60–80 мкм методом мікрозондового аналізу в усіх зразках виявлені слідові концентрації Pt. Оскільки чутливість методу $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, то концентрація Pt в НК становить порядку 10^{18} см^{-3} .

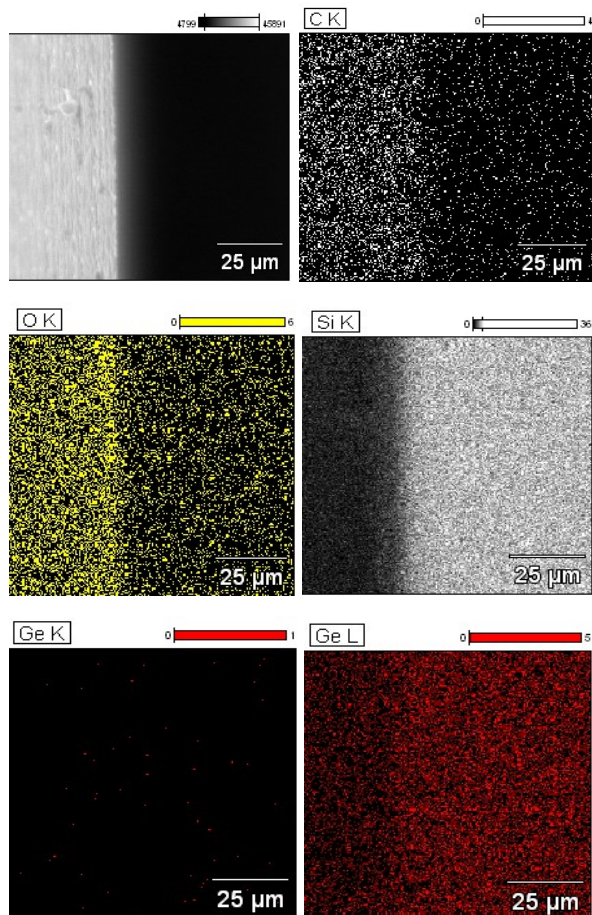


Рисунок 5. Результати скануючої електронної мікроскопії поверхневого шару ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

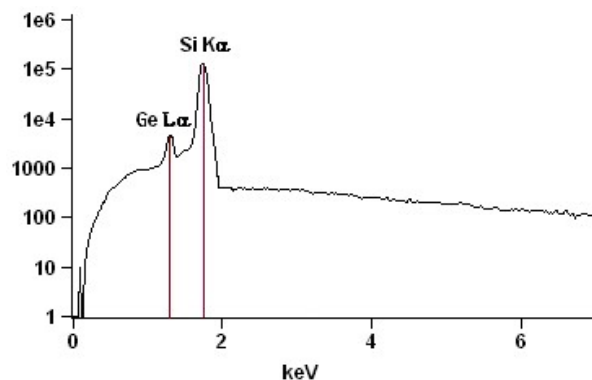


Рисунок 6. Енергетичний спектр рентгенівського випромінювання в об'ємній області НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Як видно з одержаних результатів вміст германію становить $\sim 3\%$, що і передбачалося при розрахунку завантаження ростової камери.

Таблиця 1. Елементний склад в об'ємі НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Element Line	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
Si K	97.1	+/- 0.3	96.8	+/- 0.3
Ge L	2.9	+/- 0.1	3.2	+/- 0.1
Total	100.0		100.0	

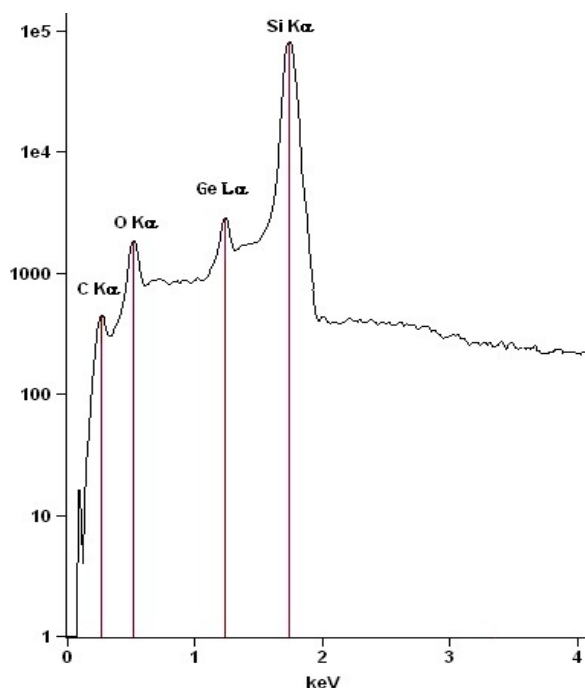


Рисунок 7. Енергетичний спектр рентгенівського випромінювання на поверхні НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Таблиця 2. Елементний склад на поверхні НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Element Line	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
C K	1.5	+/- 0.1	2.2	+/- 0.1
O K	3.9	+/- 0.1	6.2	+/- 0.2
Si K	91.8	+/- 0.3	88.7	+/- 0.3
Si L	---	---	---	---
Ge L	2.8	+/- 0.3	2.9	+/- 0.1
Total	100.0		100.0	

Як видно з енергетичного спектру одержаного на поверхні НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ з поперечними розмірами $\sim 60 \text{ мкм}$ (рис. 7) та з результатів визначення елементного складу (табл. 2), тут присутня оболонка, яка містить значну концентрація атомів кисню та вуглецю.

Отже, однорідний розподіл германію в НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ та відсутність домішок в НК поперечними розмірами 20–40 мкм забезпечують найкращу якість зразків, в той час як флуктуації складу скоріш за все приводять до появи напружень у кристалі, що загалом погіршує його характеристики. Це підтверджується результатами дослідження механічних властивостей [19].

Слід зауважити, що після травлювання 60 нм поверхневого шару в поліруючому травнику піків кисню та вуглецю не спостерігається. Відповідно слід очікувати покращення фізичних властивостей зразків. Це добре відслідковується на результатах дослідження польової залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля (рис. 4). Вимірювання магнітного коефіцієнта проводилося методом Фарадея на модернізованій установці [20] у магнітних полях (0,3–5,0) кЕ при температурі $T_{\text{вим.}} = 300$ К. Точність стабілізації температури досягає 1 К у діапазоні 70–300 К, а точність керування магнітним полем 1 Е у діапазоні 0,2–5 кЕ. При вимірюванні магнітного коефіцієнта похибка в полі 4–5 кЕ становить $\sim 0,7\%$, а в полі 0,2 кЕ – $\sim 3\%$.

Як видно з рисунка, наявність поверхневого шару зі значною концентрацією атомів кисню та вуглецю приводить до появи парамагнітної складової магнітної сприйнятливості та її нелінійної залежності від напруженості магнітного поля (рис. 4, крива 1). Очевидно, що такі результати пов'язані з тим, що атоми кисню та вуглецю є основними компонентами загальноновідомих парамагнітних комплексів [21]. Наявність нелінійної залежності свідчить про те, що частина парамагнітних центрів утворює магнітні нанокластери, які мають суперпарамагнітну природу. Такі кластери описуються в рамках моделі ланжевнівського парамагнетизму атомів [22]. Відмінністю є те, що магнітні моменти таких кластерів у 10^3 – 10^5 разів більші від магнітних моментів окремих атомів.

Після проведення травлювання поверхневого шару зразка у поліруючому травнику нелінійність зникає, а значення магнітної сприйнятливості збігається зі значеннями магнітної сприйнятливості

структурно досконалих зразків $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ (рис. 4, крива 2) [23].

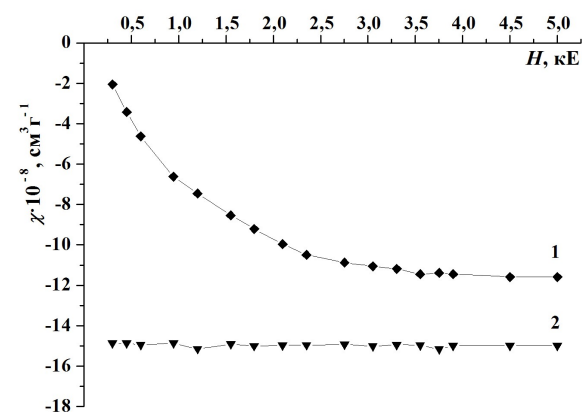


Рисунок 4. Залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ товщиною ~ 60 мкм: крива 1 – вирощених; крива 2 – після травлювання поверхневого шару

ВИСНОВКИ

Методом скануючої електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу проведено структурні дослідження ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ товщиною ~ 60 мкм. Показано, що ці кристали мають чітку гексагональну огранку.

Встановлено, що мікроструктура поверхневих шарів ниткоподібних кристалів поперечними розмірами 50–80 мкм відрізняється від об'ємних і містить значну концентрацію атомів кисню та вуглецю.

Показано, що після травлювання поверхневого шару товщиною 60 нм фізичні властивості ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ покращуються, що робить їх перспективними для практичного використання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Сажнев, С.В. Применение нитевидных первичных преобразователей в термоконвективных газовых расходомерах / С.В. Сажнев, М.А. Фомичев, В.Н. Тимофеев // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – №1. – С. 39–43.
- [2] Zhang F. Piezo-phototronic effect enhanced visible and ultraviolet photodetection using a ZnO-CdS core-shell micro/nanowire / F. Zhang [et al.] // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6, №10. – P. 9229–9236.

- [3] Zhou X.T. Silicon nanowires as chemical sensors / X.T. Zhou [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Vol. 369. – P. 220–224.
- [4] Maryamova I.I. Low-temperature Semiconductor sensors / I.I. Maryamova [et al.] // *Sensors and Actuators*. – 2000. – V. A85, № 1-3. – P. 153–157.
- [5] Дружинин А.А. Датчик для измерения криогенных температур на основе нитевидных кристаллов Si-Ge / А.А. Дружинин, И.П. Островский, С.М. Матвиенко, Ю.Р. Когут // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – 2005. – № 1. – С. 26–27.
- [6] Baitsar R. Mechanical sensors based on Si-Ge whiskers / R. Baitsar, V. Voronin, E. Krasnogenov, N. Bogdanova // *Sensors and Actuators*. – 1992. – A 30. – P. 175–181.
- [7] Voronin V. Silicon whiskers for mechanical sensors / V. Voronin [et al.] // *Sensors and Actuators*. – 1992. – Vol. A30. – P. 27–33.
- [8] Дружинин А.А. От полупроводниковых тензорезисторов к микроэлектронным датчикам / А.А. Дружинин, И.И. Марьямова, Е.Н. Лавитская, А.П. Кутраков // *Датчики и системы*. – 2001. – № 6. – С. 2–7.
- [9] Дружинин А.О. Ниткоподібні кристали кремнію для сенсорної електроніки / А.О. Дружинин, І.Й. Мар'ямова, О.П. Кутраков, Н.С. Лях-Кагуй // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2011. – Т. 12, №4. – С. 1078–1084.
- [10] Zhang F. Piezo-phototronic effect enhanced visible and ultraviolet photodetection using a ZnO-CdS core-shell micro/nanowire / F. Zhang [et al.] // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6, №10. – P. 9229–9236.
- [11] Yang Y. Single micro/nanowire pyroelectric nanogenerators as self-powered temperature sensors / Y. Yang [et al.] // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6, №9. – P. 8456–8461.
- [12] Druzhinin A.A. Thermoelectric sensors based on $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ whiskers / A.A. Druzhinin [et al.] // *Journal of Thermoelectricity*. – 2009. – №4. – P. 82–85.
- [13] Krivitsky V. Si nanowires forest-based on-chip biomolecular filtering, separation and preconcentration devices: nanowires do it all / V. Krivitsky [et al.] // *Nano Lett.* – 2012. Vol. 12, № 9. – P. 4748–4756.
- [14] Patolsky, F. Nanowire sensors for medicine and the life sciences / F. Patolsky, G. Zheng C. M. Lieber // *Nanomedicine*. – 2006. – Vol. 1, № 1. – P. 51–65.
- [15] Zhou, Y. Bias dependence of sub-bandgap light detection for core-shell silicon nanowires / Y. Zhou, Y. Liu, J. Cheng Y. Lo // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12, № 11. – P. 5929–5935.
- [16] Voronin V.A. Morphology and structure specialties of semiconductor whiskers grown by CVD-method / V.A. Voronin, I.L. Maryamova, A.S. Ostrovskaya // *Cryst. Prop. and Prepar.* – 1991. – V. 36–38. – P. 340–348
- [17] Гиваргизов, Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е.И. Гиваргизов. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
- [18] Klimovskaya, A.I. Wire-like submicron crystal as a natural heterostructure / A.I. Klimovskaya, I.V. Prokopenko, I.P. Ostrovskii // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2001. – Vol. 13. – P. 5923–5927.
- [19] Литовченко П.Г. Структурні та мікроемеханічні властивості ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ / Литовченко П.Г., Павловська Н.Т., Павловський Ю.В., Островський І.П. // *Актуальні проблеми фізики, математики та інформатики. Щорічний науковий журнал*. – 2014. – №6. – С. 2–6.
- [20] Пат. 77284 Україна, МПКG01R 33/16. Пристрій для вимірювання магнітної сприйнятливості матеріалів / В.М. Цмоць, І.С. Паньків, Л.І. Паньків, Ю.В. Павловський, В.В. Петренко, Т.С. Кавецький, Д.В. Лабовка, М.М. Лучкевич, Р.В. Охримович, В.П. Салань, М.В. Цюпер. – 20041008650; заявл. 25.10.2004; опубл. 15.11.2006, Бюл. №11.
- [21] Гайдар Г.П. Отжиг радиационных дефектов в кремнии / Г.П. Гайдар // *Электронная обработка материалов*. – 2012. – Т. 48, № 1. – С. 93–105.
- [22] Tsmots V.M. Study and Simulation of Magnetic Susceptibility of Si and $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$ Whiskers / V.M. Tsmots [et al.] // *Semiconductors*. – 2010, Vol. 44, No. 5. – P. 623–627.
- [23] Цмоць В.М. Магнітна сприйнятливість ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$ / В.М. Цмоць [та ін.] // *Український фізичний журнал*. – 2008. – Т.53, №1. – С. 36–41.