

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГАЛЛИЯ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

© 2023 г. Г. Н. Кожемякин^{1,*}, Ю. С. Белов², М. К. Труфанова³, В. В. Артемов¹, И. С. Волчков¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия

³Луганский государственный университет им. Владимира Даля, Луганск, Россия

* E-mail: genakozhemyakin@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Наноструктуры галлия получены на кремниевых подложках методом термического испарения в атмосфере аргона. С помощью компьютерной обработки электронных микрофотографий определены размеры, плотность и форма частиц Ga. Конденсация Ga на кремниевых подложках в течение 10, 15 и 20 с обеспечила формирование частиц нескольких типов: сферической, треугольной, квадратной форм, а также в виде стержней и многогранников. Увеличение времени конденсации Ga до 20 с способствовало увеличению плотности сферических наночастиц на 41%.

DOI: 10.31857/S0023476123020091, EDN: BQEGYD

ВВЕДЕНИЕ

Галлий представляет интерес для нанотехнологий благодаря своим специфическим электрофизическим свойствам. Однако низкая температура кристаллизации Ga ($\sim 30^\circ\text{C}$), склонность к переохлаждению и легкая окисляемость в окружающей среде создают определенные трудности для разработки условий получения наночастиц.

Известно, что Ga обладает высокой степенью полиморфизма при снижении температуры до 4.2 K [1]. Изучение структуры наночастиц Ga, полученных в опаловых матрицах размером менее 16 нм, позволило выявить несколько их полиморфных модификаций при температурах ниже 270 K [2]. Обнаружена также сверхпроводимость Ga при температурах ниже 7 K, в том числе в наноразмерном (менее 7 нм) состоянии при кристаллизации в порах опала [1, 3].

Одним из перспективных применений наночастиц Ga является плазмонный эффект, обнаруженный в них в широком спектральном диапазоне длин волн [4, 5]. Эти исследования проводили на плазмонных наночастицах Ga размером 70–100 нм, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках сапфира и кремния, было отмечено отсутствие коалесценции между частицами Ga на этих подложках. Установлена термальная стабильность плазмонного эффекта наночастиц Ga в диапазоне температур 80–873 K в атмосфере и при их окислении [6].

Перспективность применения плазмонных наночастиц Ga активизировала изучение способов их осаждения на подложках. Сферические нано- и микрочастицы Ga диаметром 40–160 нм были получены методом МЛЭ на графене, предварительно сформированном химическим осаждением на подложке кремния с оксидным слоем [7]. Исследования в интервале от ультрафиолетового до видимого света в течение длительного времени демонстрировали стабильность свойств плазмонной платформы Ga/Graphene/SiO₂/Si.

На подложке Si с природным оксидным слоем методом МЛЭ были получены сферические наночастицы Ga диаметром 30–110 нм [8]. С помощью катодolumинесценции и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изучены геометрические характеристики плазмонных наночастиц Ga. Установлено, что природный оксидный слой SiO₂ на поверхности подложки Si имел толщину ~ 1 нм. Поверхностный слой оксида Ga₂O₃ толщиной 0.3–3.0 нм, образованный на наночастицах при атмосферных условиях, не влиял на спектральные характеристики наночастиц Ga. В этой связи изучение условий получения наночастиц Ga на подложках кремния методом термического испарения представляет как научный, так и практический интерес [9–11].

Отметим, что метод МЛЭ применяется для получения наноструктур и совершенных эпитаксиальных слоев металлов на подложках монокристаллов полупроводников при изучении новых

электрофизических свойств и создании электронных приборов. Однако низкая производительность процесса формирования структур за счет применения ограниченного количества подложек в процессе осаждения частиц и необходимость применения высокого вакуума в камере увеличивают стоимость изготовления изделий, что не позволяет использовать этот метод в серийном производстве электронных приборов. Метод термического испарения в сравнении с методом МЛЭ отличается большей производительностью, гибкостью технологического процесса и возможностью автоматизации процесса получения наноструктур в промышленном производстве.

Ранее были разработаны условия осаждения наночастиц Ga на стеклоуглеродных подложках при термическом испарении расплава Ga в среде аргона [12]. Методом интеллектуального анализа цифровых изображений было установлено, что при конденсации Ga в течение 10–20 с формируются сферические наночастицы размером 10–100 нм и микрочастицы размером до 500 нм. Увеличение времени конденсации от 15 до 20 с приводило к увеличению на 10–15% плотности наночастиц за счет уменьшения количества микрочастиц. Результаты исследования условий получения наночастиц Ga на стеклоуглеродных подложках методом термического испарения определили основные параметры процесса формирования наноструктур. Однако стеклоуглеродные подложки являются аморфными, обладают поверхностной электропроводностью и специфическими физическими свойствами. Особый научный интерес представляет изучение формообразования наноструктур на поверхности полупроводниковых подложек, имеющих специфические физико-химические и электрофизические свойства. Получение наноструктур Ga на монокристаллических подложках Si методом термического испарения представляет интерес для их практического применения. Подложки монокристаллического Si широко используются в производстве электронных приборов, однако формирование наночастиц Ga на них методом термического испарения недостаточно изучено.

В данной работе представлены результаты изучения условий получения наночастиц Ga на подложках монокристаллического Si методом термического испарения и их геометрических характеристик. Для исследования параметров наночастиц применяли метод интеллектуального анализа СЭМ-изображений и рентгеноструктурный анализ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы Ga были сформированы на подложках монокристаллического кремния *n*-типа

КЭС 0.01. Площадь поверхности монокристаллических подложек Si составляла $3 \times 12 \text{ мм}^2$ при их толщине 0.715 мм. Нагрев и испарение галлия проводили в герметичной камере, позволяющей предварительно создавать вакуум с последующим заполнением камеры аргоном. В кварцевый тигель диаметром 30 мм, установленный в цилиндрическом резистивном нагревателе, помещали Ga чистотой 99.9999% и массой ~1 г. Термическое испарение проводили в атмосфере высокочистого аргона при давлении $\sim 6 \times 10^3 \text{ Па}$.

Для получения при идентичных температурных условиях испарения наночастиц Ga на нескольких подложках кварцевый тигель с расплавом был закрыт танталовой крышкой, имеющей одно отверстие размером $3 \times 12 \text{ мм}^2$ с радиальной ориентацией его длины на расстоянии 10 мм от центра тигля. Подложки фиксировали на верхней поверхности танталового диска диаметром 30 мм, закрепленного на вращающемся штоке соосно с тиглем. Диск имел четыре отверстия с размерами и ориентацией, идентичными отверстию над отверстием в танталовой крышке тигля и расположенными под углом 90° друг к другу. Танталовый диск при испарении устанавливали на 20 мм выше крышки тигля. Одну кварцевую подложку для визуализации начала испарения и три кремниевых поочередно фиксировали за счет поворота танталового диска на 90° над отверстием в крышке тигля с испаряющимся Ga. Конденсацию частиц Ga на монокристаллических подложках Si проводили в течение 10, 15 и 20 с. Затем подложки с частицами Ga охлаждали в течение нескольких часов до комнатной температуры в камере установки. Полученные частицы Ga на подложках изучали по СЭМ-изображениям под электронным микроскопом JSM-7401F. Рентгеноструктурный анализ полученных наноструктур Ga был проведен на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с использованием CuK_α -излучения, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Расшифровку дифрактограмм выполняли с помощью программы HighScore Plus с кристаллографической базой данных ICSD. Определение размеров и распределение частиц Ga проводили методом интеллектуального анализа изображений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При конденсации Ga на подложках Si наблюдались наночастицы, имеющие сферическую, треугольную, квадратную формы, а также в виде стержней и многогранников. При времени конденсации 10 с преобладали частицы сферической формы, при 15 с — треугольной (рис. 1а), а при 20 с наблюдались частицы всех указанных выше форм (рис. 1б). При увеличении времени конден-

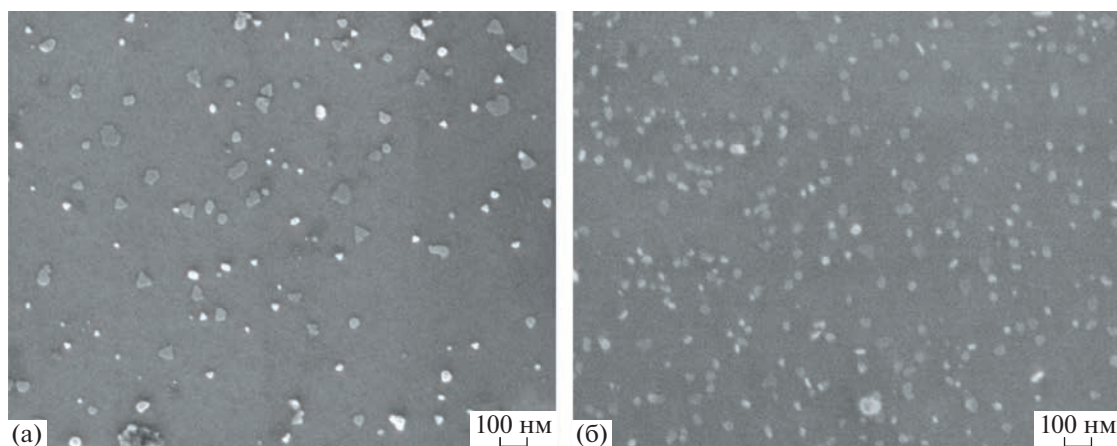


Рис. 1. СЭМ-изображения наночастиц Ga на поверхности (100) монокристаллической подложки Si при времени конденсации 15 (а) и 20 с (б).

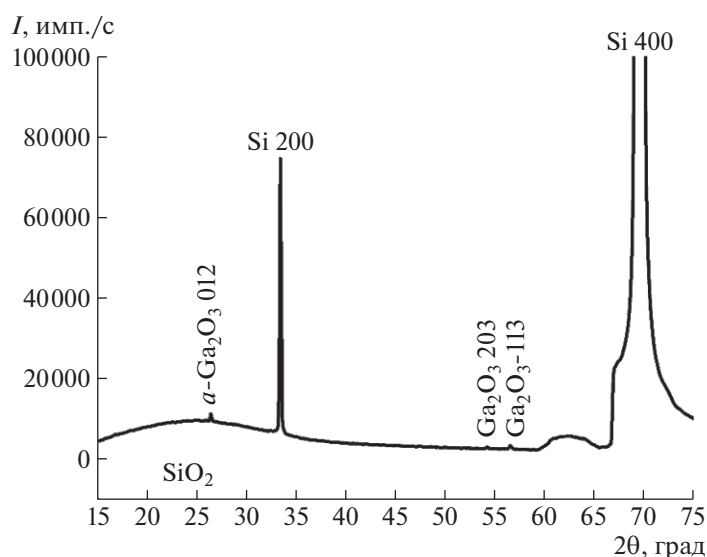


Рис. 2. Дифрактограмма наночастиц Ga на Si-подложках при времени конденсации 15 с.

сации увеличивалось количество осажденных наночастиц Ga.

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 2), что на поверхности монокристаллической подложки Si, параллельной плоскости (100), наблюдаются оксиды SiO_2 и Ga_2O_3 , образовавшиеся вследствие воздействия атмосферных условий. Такие оксиды наблюдали в [8] на подложке Si и на поверхности наночастиц Ga, полученных методом МЛЭ.

Вероятно, миграция осажденных атомов Ga по поверхности Si подложки способствовала начальной стадии формирования наночастиц на дефектах, образованных дислокациями благодаря их более низкой свободной энергии. Ямки травления дефектов дислокаций на поверхности (100)

монокристаллического Si также имеют, как правило, квадратную и треугольную формы, что подтверждает предположение о преимущественном формировании наночастиц Ga на дефектах дислокаций.

Для определения формы и размеров конденсированных частиц Ga применяли компьютерную обработку изображений. Перед изучением частиц провели адаптивное удаление шума и повышение контрастности микрофотографий (рис. 3). Адаптивное снижение цифрового шума выполняли с применением медианного фильтра и размытия по Гауссу. Это позволило получить контрастные границы частиц Ga на обработанных таким образом СЭМ-изображениях (рис. 3б). Размер, форму и плотность частиц Ga определяли по их количеству на изображениях каждого образца.

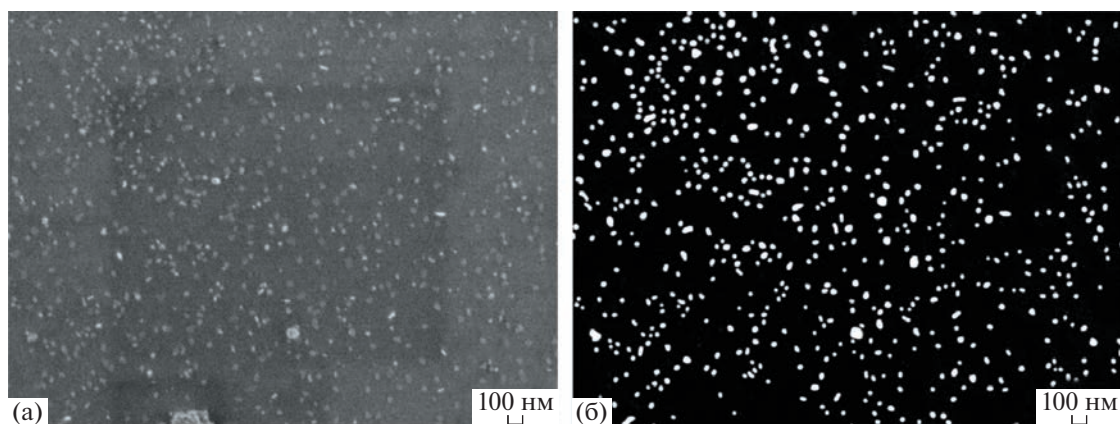


Рис. 3. Изображения частиц Ga, полученных на подложках монокристаллического Si *n*-типа, при времени конденсации 20 с: а – СЭМ-изображения частиц Ga, б – изображение частиц Ga после удаления шума, повышения контрастности и выделения участков с характерными микрочастицами.

Благодаря возможности интеллектуального компьютерного анализа удалось определить геометрические параметры полученных наноструктур Ga. При времени конденсации 10 и 15 с на подложках монокристаллического Si формировались наночастицы Ga размером 15–85 нм (рис. 4а, 4б). Однако при 10 с наночастицы имели в основном сферическую форму, а при 15 с большая часть наночастиц – треугольную форму. Увеличение времени конденсации до 20 с увеличило количество осажденных наночастиц Ga без увеличения их размеров, равных 20–80 нм (рис. 4в). Кроме того, при времени конденсации Ga 20 с наблюдалось возрастание количества сферических частиц.

В данных условиях конденсации плотность наночастиц Ga при 10 с составила $S = 1.98 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$. Увеличение времени конденсации Ga до 15 с привело к возрастанию количества сферических частиц и формированию частиц треугольной формы. При этом наблюдалось увеличение плотности наночастиц на 15% (рис. 4б). Дальнейшее увеличение времени конденсации до 20 с способствовало значительному увеличению количества сферических наночастиц и их плотности на 41% (рис. 4в).

Сравнение результатов формирования наночастиц Ga, полученных в одинаковых условиях на подложках монокристаллического Si и стеклоуглеродных, свидетельствует о значительном различии их размеров и плотности. На подложках Si большее количество наночастиц Ga имело размеры меньше на 20–30 нм и меньшую на 2 порядка плотность ($\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$) в сравнении с данными, полученными на стеклоуглеродных подложках ($\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$) [12]. Это может быть результатом различия физико-химических свойств поверхности подложек и их теплопроводности. Установлено, что на количество образующихся наночастиц

влияет поверхностное натяжение материалов [13]. В данном случае более низкое поверхностное натяжение Ga ($\sigma_{\text{Ga}} = 0.705 \text{ Н/м}$), чем поверхностное натяжение Si ($\sigma_{\text{Si}} = 0.87 \text{ Н/м}$), способствует уменьшению концентрации наночастиц Ga на подложке Si [14–16]. Наоборот, большее поверхностное натяжение Ga в сравнении со стеклоуглеродом ($\sigma_{\text{Cu}} = 0.300 \text{ Н/м}$) увеличивает концентрацию наночастиц, что подтверждается экспериментами [12].

Другим фактором, влияющим на формирование наночастиц, является различие температур на поверхности указанных выше подложек, зависящее от толщины и коэффициента теплопроводности их материалов. В процессе конденсации наночастиц верхняя поверхность подложек охлаждалась конвективными потоками аргона, а на нижнюю осаждались атомы Ga, испарившиеся из расплава. Меньшая толщина подложек Si ($d_{\text{Si}} = 0.715 \text{ мм}$) и больший коэффициент теплопроводности ($k_{\text{Si}} = 95 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) в сравнении с параметрами стеклоуглеродных подложек ($d_{\text{Cu}} = 1.83 \text{ мм}$, $k_{\text{Cu}} = 5 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) при идентичных условиях испарения расплава Ga [17, 18] оказали влияние на тепловые условия при формировании наночастиц за счет более интенсивного охлаждения подложек Si, чем стеклоуглеродных. Поэтому температура поверхности подложек Si была ниже стеклоуглеродных на несколько градусов, что дополнительно ограничивало увеличение размеров и плотности наночастиц Ga в процессе их конденсации. В результате указанных выше факторов размеры и плотность наночастиц Ga на кремниевых подложках были меньше, чем на стеклоуглеродных.

Таким образом, получение наночастиц Ga методом термического испарения на подложках монокристаллического Si продемонстрировало влия-

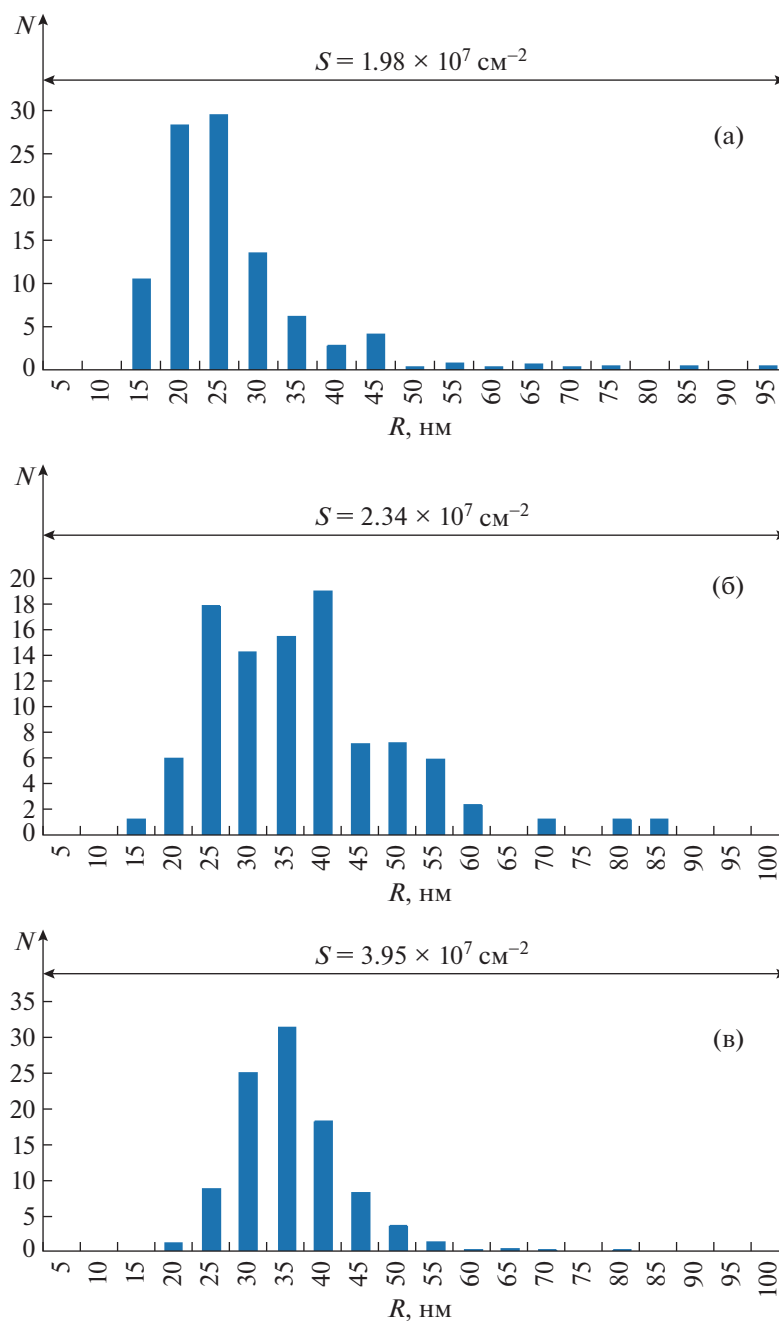


Рис. 4. Зависимости количества N частиц Ga от их размеров R на СЭМ-изображениях с учетом плотности распределения наночастиц S на подложках монокристаллического Si при времени конденсации 10 (а), 15 (б), 20 с (в).

яние технологических параметров, поверхностного натяжения материалов и тепловых условий на размеры и плотность осажденных наночастиц в процессе их конденсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктуры Ga размером 15–85 нм получены методом термического испарения в атмосфере аргона на подложках монокристаллического Si.

Наночастицы Ga были сформированы в течение 10, 15 и 20 с. Методом рентгеновской дифракции на поверхности монокристаллической подложки Si, параллельной плоскости (100), обнаружены оксиды SiO_2 и Ga_2O_3 , образовавшиеся вследствие воздействия атмосферных условий. С помощью интеллектуального компьютерного анализа данных установлено, что при времени конденсации Ga 15 с возросло количество сферических частиц и образование частиц треугольной формы. При

этом наблюдалось увеличение плотности наночастиц на 15%. При увеличении времени конденсации до 20 с сформировались наночастицы Ga сферической, треугольной и квадратной форм, а также наночастицы в виде стержней и многогранников. Кроме того, плотность сферических наночастиц увеличилась на 41%.

Было проведено сравнение результатов получения методом термического испарения в атмосфере аргона наночастиц Ga на кремниевых и стеклоуглеродных подложках.

Обнаружено влияние поверхностного натяжения материалов и тепловых условий поверхности подложек на формирование наночастиц Ga при термическом испарении.

Результаты работы продемонстрировали возможность получения наноструктур Ga различной формы на кремниевых подложках методом термического испарения в атмосфере аргона при времени конденсации до 20 с.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Министерства образования и науки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Teske D., Drumheller J.E. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11 (25). P. 4935. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/25/312>
2. Charnaya E.V., Tien C., Lee M.K. et al. // Indium. N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2013. P. 1.
3. Charnaya E.V., Tien C., Lin K.J. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 467. <https://doi.org/10.1103/physrevb.58.467>
4. Wu P.C., Khoury C.G., Kim T.-H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131 (34). P. 12033. <https://doi.org/10.1021/ja903321z>
5. Yi C., Kim T.-H., Jiao W. et al. // Small. 2012. V. 8 (17). P. 2721. <https://doi.org/10.1002/smll.201200694>
6. Wu P.C., Kim T.-H., Brown A.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 103119. <https://doi.org/10.1063/1.2712508>
7. Losurdo M., Yi C., Suvorova A. et al. // ACS Nano 2014. V. 8 (3). P. 3031. <https://doi.org/10.1021/nn500472r>
8. Knight M.W., Coenen T., Yang Y. // ACS Nano. 2015. V. 9 (2). P. 2049. <https://doi.org/10.1021/nn5072254>
9. Küpers H., Bastiman F., Luna E. et al. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 459. P. 43. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.065>
10. Matteini F., Tütüncüoglu G., Potts H. et al. // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. P. 3105. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00374>
11. Tauchnitz T., Nurmamyrtov T., Hübner R. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17 (10). P. 5276. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00797>
12. Kozhemyakin G.N., Belov Yu.S., Trufanova M.K. et al. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2022. V. 13 (3). P. 788. <https://doi.org/10.1134/S2075113322030200>
13. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
14. Физические величины: Справочник. Ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
15. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 576 с.
16. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.
17. Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. 536 с.
18. Чеканова В.Д., Фиалков А.С. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 5. С 777. <https://doi.org/10.1070/RC1971v040n05ABEH001927>