

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 617 166⁽¹³⁾ C1

(51) МПК

[C30B 29/06 \(2006.01\)](#)

[C30B 29/62 \(2006.01\)](#)

[C30B 31/06 \(2006.01\)](#)

[B82B 3/00 \(2006.01\)](#)

[B82Y 40/00 \(2011.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: [2015149069](#), 16.11.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.11.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.11.2015

(45) Опубликовано: [21.04.2017](#) Бюл. № [12](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: YANFENG WANG et al, Use of Phosphine as an n-Type Dopant Source for Vapor-Liquid-Growth of Silicon Nanowire, "Nano Lett.", 2005, 5(11), p.p.2139-2143. RU 2526066 C1, 20.08.2014. EP 1966847 B1, 04.03.2015. BILLEL SALHI et al, Controlled growth of silicon nanowires on silicon surface, "Journal of Electroceramics", 2006, vol.16, no.1, p.p.15-21. SCHMIDT V. et al, Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires, "Chem. Rev.", 2010, 110, 361-388.

Адрес для переписки:

394026, г. Воронеж, Московский просп., 14,
ГОУВПО "ВГТУ", патентный отдел

(72) Автор(ы):

Небольсин Валерий Александрович (RU),
Дунаев Александр Игоревич (RU),
Воробьев Александр Юрьевич (RU),
Богданович Екатерина Витальевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Воронежский государственный
технический университет" (RU)

(54) Способ выращивания легированных нитевидных нанокристаллов кремния

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения полупроводниковых наноматериалов путем выращивания легированных нитевидных нанокристаллов кремния на кремниевых подложках по схеме пар→жидкая капля→кристалл (ПЖК). Способ включает подготовку полупроводниковой пластины путем нанесения на ее поверхность частиц катализатора с последующим помещением в ростовую печь, нагревом, осаждением кристаллизующего вещества из газовой фазы, содержащей прекурсор SiCl_4 и легирующее соединение PCl_3 , поступающие из жидкостного источника, и выращиванием кристаллов на начальной, основной и конечной стадиях

роста, при этом выращивание кристаллов ведут последовательно из двух жидкостных источников, причем количественное значение молярного отношения $[PCl_3]/[SiCl_4]$, равное m в первом источнике, используемом на начальной и конечной стадиях роста, выбирают из интервала m , большего или равного $0,01$, количественное значение молярного отношения $[PCl_3]/[SiCl_4]$ во втором источнике, используемом на основной стадии роста, устанавливают как m , равное 0 . Изобретение обеспечивает возможность получения легированных нитевидных нанокристаллов Si, имеющих повышенный уровень легирования на начальном и конечном участках кристалла (структуры n^- - n^-) и позволяющих создавать мезоскопические электрические соединения проводников с линейными вольт-амперными характеристиками. 5 пр.

Изобретение относится к области получения полупроводниковых материалов, предназначено для выращивания на кремниевых подложках по схеме пар→жидкая капля→кристалл (ПЖК) легированных нитевидных нанокристаллов (ННК) кремния, имеющих повышенный уровень легирования на начальном и конечном участках кристалла (структуры n^- - n^-) и позволяющих создавать мезоскопические электрические соединения проводников с линейными вольт-амперными характеристиками.

В настоящее время известен способ выращивания ННК Si, легированных в процессе ПЖК-роста атомами металла-катализатора, находящегося в виде жидкофазной капли на вершине кристалла [Wagner R S, Ellis WC Vapour-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth // Appl. Phys. Lett., 1964. V. 4. N. 5. P. 89-90]. Поскольку катализаторами роста ННК Si являются металлы (Au, Cu, Ni, Pt, Pd и др.), создающие глубокие донорные уровни в энергетическом спектре запрещенной зоны Si, то выращенные данным способом кристаллы обладают низкой электрической проводимостью n -типа, а изготавливаемые к ним выводные электрические контакты металл-кремний обладают высоким переходным сопротивлением и нелинейными вольт-амперными характеристиками, что не позволяет использовать такие ННК для практических применений. Другим недостатком способа является невозможность создания областей ННК с разным уровнем легирования, так как примеси с глубокими энергетическими уровнями обладают высокими коэффициентами диффузии в Si и созданные области легирования легко размываются в течение небольшого времени.

Известен способ выращивания легированных ННК Si с использованием газообразного примесного соединения PH_3 (гидрида фосфора) [Wang Y., Lew K. - K., Ho T. - T. et al. Use of Phosphine as an n -Type Dopant Source for Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon Nanowires // Nano Lett, 2005. V. 5. No. 11. PP. 2139-2143], в основе которого лежит процесс введения в ННК легирующей мелкой донорной примеси из газовой фазы во время ПЖК-роста за счет применения отдельного потока с газообразным примесным соединением, который перед зоной роста кристалла смешивается с основным потоком реагирующих газов (SiH_4 и H_2) и создает постоянное отношение компонентов PH_3/SiH_4 в газовой фазе. Недостатками данного способа являются необходимость снижения концентрации легирующего компонента в парогазовой смеси до очень малых количеств и применения в этой связи систем дополнительного двух-трехступенчатого разбавления PH_3 водородом, необходимость точного измерения сверхмалых количеств газообразных веществ, невозможность обеспечить различные уровни легирования ННК на различных стадиях роста, а также высокая токсичность PH_3 , разложение его при хранении и повышенные требования к герметичности газовых магистралей и реакционной камеры, что затрудняет управление процессом легирования кристаллов.

Наиболее близким техническим решением является способ получения легированных ННК Si химическим осаждением из паров $SiCl_4$ во время ПЖК-роста с

применением жидкостного источника легирующей примеси [Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977, 304 с.]. В основе способа лежит легирование кристаллов фосфором путем введения в определенной пропорции в чистый жидкий SiCl_4 галогенида фосфора PCl_3 , который в рабочем состоянии также является жидкостью. Недостатком данного способа является невозможность обеспечить различный уровень легирования ННК на разных стадиях роста (начальной (стадии образования пьедестала), основной (стадии цилиндрического роста) и конечной (стадии образования зоны рекристаллизации)), поскольку в нем фиксируется заданное отношение концентрации примеси и основы как в жидкой, так и в газовой фазах независимо от расхода газа-носителя через испаритель, что не дает возможности формирования высокоомных и электрически вырожденных областей ННК на основном, начальном и конечном участках кристалла.

Изобретение направлено на управляемое получение легированных ННК кремния, имеющих повышенный уровень легирования донорной примесью на начальном и конечном участках кристалла (структуры n^- - n^-).

Это достигается тем, что при осаждении кристаллизуемого вещества из газовой фазы, содержащей прекурсор SiCl_4 и легирующее соединение PCl_3 , поступающие из жидкостного источника, выращивание кристаллов на начальной, основной и конечной стадиях роста ведут последовательно из двух жидкостных источников, причем количественное значение молярного отношения $[\text{PCl}_3]/[\text{SiCl}_4]=m$ в первом источнике, используемом на начальной и конечной стадиях роста, выбирают из интервала $m \geq 0,01$, количественное значение молярного отношения $[\text{PCl}_3]/[\text{SiCl}_4]$ во втором источнике, используемом на основной стадии роста, устанавливают как $m=0$. В результате центральная часть ННК легируется до n -типа проводимости, а периферийные участки ННК (начальный и конечный) приобретают состояние вырождения и n^- -тип проводимости. Получается структура с тремя областями проводимости n^- - n^- , причем n -область ННК может использоваться как резисторный функциональный элемент, а n^- -области как площадки для создания омических контактов к данному элементу.

Способ выращивания легированных ННК кремния, имеющих повышенный уровень легирования на начальной и конечной участках кристалла, осуществляется следующим образом. На поверхность ростовой подложки наносят частицы катализатора с последующим помещением ее в ростовую печь, нагревом, осаждением кристаллизуемого вещества из газовой фазы, содержащей прекурсор SiCl_4 и газофазное легирующее соединение PCl_3 , поступающие из жидкостного источника. Затем осуществляют выращивание кристаллов на начальной (стадии образования пьедестала), основной (стадии цилиндрического роста) и конечной (стадии образования зоны рекристаллизации) стадиях. Выращивание ведут последовательно из двух жидкостных источников. Количественное значение молярного отношения $[\text{PCl}_3]/[\text{SiCl}_4]=m$ в первом источнике, используемом на начальной и конечной стадиях роста, выбирают из интервала $m \geq 0,01$, количественное значение молярного отношения $[\text{PCl}_3]/[\text{SiCl}_4]$ во втором источнике, используемом на основной стадии роста, устанавливают как $m=0$.

Легирование ННК в процессе роста из жидкостного источника определяется тем, что позволяет в широких пределах изменять их удельную проводимость. Количественное значение величины $m \geq 0,01$ определяется тем, что при данном уровне легирования на начальной и конечной стадиях роста ННК достигается состояние вырождения (n^- -проводимость) с концентрацией примеси более 10^{19} см^{-3} . Количественное значение молярного отношения $m=0$ на основной стадии роста определяется тем, что при подаче чистого SiCl_4 , ($[\text{PCl}_3]=0$) легирование ННК осуществляется за счет растворения металла катализатора роста кристаллов и

обеспечивается наиболее высокое электрическое сопротивление основной области материала ННК (10^{-3} Ом·см и более), являющейся рабочей в различных функциональных устройствах на основе ННК. Использование легирующего соединения PCl_3 определяется тем, что фосфор, входящий в состав PCl_3 , имеет малую подвижность в кремнии (коэффициент диффузии не превышает 10^{-7} см²/с), что позволяет создавать участки ННК с различным уровнем легирования (n^- - n - n^-), и является мелкой донорной примесью в кремнии, обеспечивающей электронный тип (n^- -тип) проводимости, поскольку тип проводимости ННК, формирующихся в отсутствие легирующего соединения PCl_3 на основной стадии роста, также электронный.

Использование предлагаемого способа позволяет снизить переходные электрические сопротивления при создании электрических контактов к ННК до 0,01 величины от сопротивления основной части кристалла и тем самым существенно облегчить решение проблемы создания омических (с линейными вольт-амперными характеристиками) контактов к ННК и создания наноэлектронных устройств на их базе (чувствительных элементов многофункциональных датчиков, термоэлектрических наноприборов, многоканальных полевых транзисторов с оболочковым затвором, оперативных запоминающих устройств компьютеров высокой плотности информации и др.). При этом в процессе выращивания легированием фиксируются размеры основной рабочей области кристалла, что важно для повторяемости характеристик наноприборов при их серийном изготовлении, а контактные выводы ННК по механической прочности приближаются к прочности используемого для вывода металлического проводника.

Примеры осуществления способа

Пример 1

На поверхность исходной пластины кремния КЭФ (111) на электронно-лучевой установке ВАК-501 напылялась тонкая пленка Ni толщиной 2 нм. Подготовленные подложки разрезались и помещались в ростовую печь. В течение 2-10 минут при температуре 900-1100°C в потоке водорода осуществлялось сплавление Ni с Si и формировались наноклапты расплава Ni-Si. Затем в газовую фазу подавали тетрахлорид кремния SiCl_4 и треххлористый фосфор PCl_3 из первого источника при молярном соотношении $[\text{PCl}_3]/[\text{SiCl}_4]=0,01$ и выращивали легированные фосфором ННК Si. Время выращивания ННК на начальной стадии составляло 2 минуты. Затем прекращали подачу питающего материала из первого источника и осуществляли подачу SiCl_4 из второго источника при $m=0$ и молярном соотношении $[\text{SiCl}_4]/[\text{H}_2]=0,008$ и выращивали ННК Si на основной стадии в течение 10 минут. Затем прекращали подачу питающего материала из второго источника и возобновляли подачу парогазовой смеси из первого источника при молярном соотношении $[\text{PCl}_3]/[\text{SiCl}_4]=0,01$. Время выращивания ННК на конечной стадии составляло 2 минуты. В результате были получены кристаллы с тремя областями легирования (структура n^- - n - n^-), причем n -область соответствует основной стадии роста кристалла и имеет электрическое сопротивление $\rho=5,5 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, а n^- -области - начальной и конечной стадиям роста и частям кристалла, которые имеют сопротивление $\rho=6,8 \cdot 10^{-4}$ Ом·м, что соответствует концентрации фосфора в кремнии $\sim 10^{17}$ см⁻³ и $\sim 10^{19}$ см⁻³ соответственно.

Пример 2

Выращивание ННК проводилось аналогично примеру 1, но в качестве металла-катализатора ПЖК-роста использовалась электролитическая медь. Толщина тонкой пленки меди составляла 2 нм. Выращенные НК имели три области легирования (структура n^- - n - n^-), причем n -область соответствует основной стадии роста кристалла и имеет электрическое сопротивление $\rho=1,8 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, а n^- -области - начальной и

конечной стадиям роста и частям кристалла, которые имеют сопротивление $\rho=3,2 \cdot 10^{-4}$ Ом·м.

Пример 3

Выращивание ННК проводилось аналогично примеру 1, но толщина тонкой пленки никеля составляла 20 нм. Выращенные НК имели три области легирования (структура n^- - n - n^-), причем n -область соответствует основной стадии роста кристалла и имеет электрическое сопротивление $\rho=3,28 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, а n^- -области - начальной и конечной стадиям роста и частям кристалла, которые имеют сопротивление $\rho=2,81 \cdot 10^{-4}$ Ом·м.

Пример 4

Выполнение изобретения осуществляли аналогично примеру 1, но в газовую фазу подавали SiCl_4 и PCl_3 из первого источника при молярном соотношении $[\text{PCl}_3]/[\text{SiCl}_4]=0,02$. Удельное электрическое сопротивление n -области ННК составило $\rho=8,3 \cdot 10^{-3}$ Ом·м, а n^- -области - $\rho=9,1 \cdot 10^{-5}$ Ом·м.

Пример 5

Выращивание ННК проводилось аналогично примеру 1, но время выращивания на основной стадии роста составляло 20 минут. Полученные результаты соответствовали результатам примера 1.