

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(19) **RU** **2 681 037** <sup>(11)</sup> **C2** <sup>(13)</sup>

(51) МПК

[C30B 11/12](#) (2006.01)

[C30B 29/18](#) (2006.01)

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

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

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

(21)(22) Заявка: [2017101044](#), 11.01.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.01.2017

Дата регистрации:  
01.03.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.01.2017

(43) Дата публикации заявки: 11.07.2018 Бюл.  
№ [20](#)

(45) Опубликовано: [01.03.2019](#) Бюл. № [7](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ZAMCHUY A. et al., New approach to the growth of SiO<sub>2</sub> nanowires using Sn catalyst on Si substrate, "Physica Status Solidi C", 2014, Vol. 11, No. 9 - 10, pp.1397-1400. LUN DAI et al., Growth of silica nanowire arrays by reaction of Si substrate with oxygen using Ga as catalyst, "Physics Letters A", 2005, Vol.335, No.4, pp. 304-309. PRAVEEN KUMAR SEKHAR et al., Selective growth of silica nanowires in silicon catalysed by Pt thin film, "Nanotechnology", 2006, Vol.17, No.18, pp. 4606-4613.

Адрес для переписки:

394026, г. Воронеж, Московский просп., 14,  
ФГБОУ ВО "Воронежский  
государственный технический  
университет", патентный отдел

(72) Автор(ы):

Небольсин Валерий Александрович (RU),  
Дунаев Александр Игоревич (RU),  
Татаренков Александр Федорович (RU),  
Самофалова Алевтина Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) Способ выращивания нитевидных нанокристаллов диоксида кремния

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения полупроводниковых материалов. Способ выращивания нитевидных нанокристаллов (ННК) SiO<sub>2</sub> включает подготовку

монокристаллической кремниевой пластины путем нанесения на ее поверхность мелкодисперсных частиц металла-катализатора с последующим помещением в ростовую печь, нагревом и осаждением кремния из газовой фазы, содержащей  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , по схеме пар→жидкая капля→кристалл с одновременным его окислением, при этом катализатор выбирают из ряда металлов, имеющих количественные значения логарифма упругости диссоциации  $\lg p_{\text{O}_2(\text{Me}_n\text{O}_m)}$  для реакции образования

оксида  $n\text{Me}_{(\text{тв})} + \frac{m}{2}\text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{Me}_n\text{O}_m_{(\text{тв})}$ , где Me - металл, O - кислород, n и m - индексы, при 1000 К, более -36,1, причем частицы металла-катализатора выбирают с диаметрами менее 100 нм, а температуру процесса выращивания устанавливают в интервале 1000-1300 К. 5 пр.

Изобретение относится к технологии получения полупроводниковых материалов и предназначено для выращивания на кремниевых подложках по схеме пар→жидкая капля→кристалл (ПЖК) нитевидных нанокристаллов (ННК) диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ).

В настоящее время известен способ изготовления ННК  $\text{SiO}_2$  [Gurylev V., Wang C.C., Hsueh Y.C., Perng T.P. Growth of silica nanowires in vacuum // Cryst. Eng. Comm., 2015. V. 17. P. 2406-2412], в котором ННК  $\text{SiO}_2$  выращивали в запаянных вакуумных трубках с динамическим вакуумом на подложках Si, покрытых Pt-пленкой, в атмосфере Ar. Недостатками способа являются непреднамеренный выбор типа металла-катализатора, неравномерность разбиения Pt-пленки на капли, малая длина выращиваемых ННК, непостоянство поперечного сечения кристаллов по длине, непреднамеренность образования ННК  $\text{SiO}_2$ , нетехнологичность процесса в закрытой системе.

В другом способе [Cho K.K., Ha J.K., Kim K.W., Ryu K.S., Kim H.S. Growth Characteristics of Amorphous Silicon Oxide Nanowires Synthesized via Annealing of Ni/SiO<sub>2</sub>/Si Substrates // Bull. Korean Chem. Soc. 2011, V. 32, No. 12. P. 4371] ННК  $\text{SiO}_2$  получали на окисленных кремниевых подложках, покрытых никелевой пленкой, методом твердое тело-жидкость-твердое тело при температуре 1273 К в потоке Ar и  $\text{H}_2$ . Недостатками данного способа являются непреднамеренный выбор типа металла-катализатора, неравномерность разбиения Ni-пленки на капли, запутанная и изогнутая морфология нанокристаллов, большой разбаланс по диаметрам синтезируемых ННК, наличие разветвленных структур кристаллов и др.

Известен также способ выращивания ННК  $\text{SiO}_2$  [Choi Y.Y., Park S.J., Y.K. and D.J. Choi Silica nanowires synthesized from gas by-product of SiC synthesis from alkoxide precursors // Cryst. Eng. Comm., 2012. V. 14. P. 5552-5557], в котором нанопроволоки диоксида кремния получали без катализаторов, как побочный продукт синтеза кристаллов карбида кремния. Недостатками данного способа являются неуправляемость, неконтролируемость процесса, большая загрязненность ННК  $\text{SiO}_2$  осадками, содержащими SiC, высокие температуры синтеза (1403 К и более).

В способе [Sekhar P.K., Sambandam S.N., Sood D.K., Bhansali S. Selective growth of silica nanowires in silicon catalysed by Pt thin film // Nanotechnology, 2006. V. 17. PP. 4606-4613] ННК  $\text{SiO}_2$  выращивали на подложках кремния, покрытых тонкой пленкой Pt, в потоке аргона в условиях присутствия следовых количеств  $\text{O}_2$  в составе газовой фазы. Недостатками способа являются непреднамеренный выбор типа металла-катализатора, неравномерность разбиения Pt-пленки на капли, высокие температуры процесса выращивания (1473 К), большие диаметры выращиваемых кристаллов (146, 319 и 500 нм), агломерация нанокластеров при более низких температурах, образование силицидов платины.

Наиболее близким техническим решением, выбранным нами в качестве прототипа, является способ выращивания ННК  $\text{SiO}_2$  по схеме пар-жидкость-кристалл [Zamchiy

A. New approach to the growth of SiO<sub>2</sub> nanowires using Sn catalyst on Si substrate / A. Zamchiy, E. Baranov, S. Khmel // Phys. Status Solidi C. - 2014. - V. 11, №9. - P. 1397-1400.]. В данном способе ННК SiO<sub>2</sub> выращиваются с помощью оловянного катализатора из смеси моносилана с водородом на подложках из монокристаллического кремния с ориентацией (111).

Недостатками способа являются непреднамеренный выбор типа металла-катализатора, неравномерность разбиения Sn-пленки на капли, образование ННК SiO<sub>2</sub> неконтролируемой морфологии (бамбукообразные, коконоподобные, медузоподобные, микроканатные кристаллы), непреднамеренное окисление частиц катализатора (содержание олова и кислорода в частицах катализатора в соотношении Sn : O = 5,6:1.), приводящее к неустойчивости роста ННК (образуются массивы хаотически переплетенных ННК, в которых присутствуют хаотически направленные пучки нанопроволок), а, в отдельных случаях, к блокировке роста кристаллов.

Изобретение направлено на выращивание на кремниевых подложках по схеме ПЖК ННК SiO<sub>2</sub>.

Технический результат изобретения заключается в получении ориентированных ННК SiO<sub>2</sub>, позволяющих формировать коаксиальные структуры ННК Si/SiO<sub>2</sub>.

Это достигается тем, что перед помещением монокристаллической кремниевой пластины с нанесенными на ее поверхность мелкодисперсными частицами катализатора в ростовую печь, нагревом и осаждением кремния из газовой фазы, содержащей SiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, по схеме пар→жидкая капля→кристалл с одновременным его окислением катализатор выбирают из ряда металлов, имеющих количественные

значения логарифма упругости диссоциации  $\lg p_{O_2(Me_nO_m)}$  для реакции образования

оксида  $nMe_{(ТВ)} + \frac{m}{2} O_{2(r)} \leftrightarrow Me_nO_m_{(ТВ)}$ , где Me - металл, O - кислород, n и m -

индексы, при 1000 К более -36,1, причем частицы металла-катализатора выбирают с диаметрами менее 100 нм, а температуру процесса выращивания устанавливают в интервале 1000-1300 К. Способ выращивания ННК SiO<sub>2</sub> осуществляют следующим образом. Перед нанесением на поверхность ростовой монокристаллической подложки частиц катализатора с последующим помещением ее в ростовую печь, нагревом и осаждением кремния из газовой фазы, содержащей SiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, по схеме пар→жидкая капля→кристалл с одновременным его окислением, при этом катализатор выбирают из ряда металлов, имеющих количественные значения

логарифма упругости диссоциации  $\lg p_{O_2(Me_nO_m)}$  для реакции образования

оксида  $nMe_{(ТВ)} + \frac{m}{2} O_{2(r)} \leftrightarrow Me_nO_m_{(ТВ)}$  где Me - металл, O - кислород, n и m -

индексы, при 1000 К более -36,1, причем частицы металла-катализатора выбирают с диаметрами менее 100 нм, а температуру процесса выращивания устанавливают в интервале 1000-1300 К. Металлами, которые при 1000 К обладают значениями

логарифма упругости диссоциации  $\lg p_{O_2(Me_nO_m)}$  более -36,1, являются Au, Pt, Pd, Cu, Ni, Fe и др. Затем подложка с частицами катализатора помещается в продуваемый водородом кварцевый реактор ростовой печи, нагревается до заданной температуры и производится осаждение кремния с одновременным его окислением. При этом частицы металла-катализатора выбирают с диаметрами менее 100 нм, а температуру процесса выращивания устанавливают в интервале 1000-1300 К.

Выбор катализатора из ряда металлов, обладающих при 1000 К значениями логарифма упругости диссоциации  $\lg p_{O_2(Me_nO_m)}$  более -36,1, определяется тем, что при 1000 К значение логарифма упругости диссоциации SiO<sub>2</sub>  $\lg p_{O_2(SiO_2)} = -36,1$ .

Упругости диссоциации  $P_{O_2(Me_nO_m)}$  и  $P_{O_2(SiO_2)}$  окислов металла и кремния характеризуют нормальное сродство элемента к кислороду. Чем больше нормальное сродство полупроводника к кислороду (или чем меньше упругость диссоциации его окисла), тем выше степень окисления металла-катализатора. В условиях,

когда  $P_{O_2(SiO_2)} < P_{O_2(Me_nO_m)}$  идет окисление Si, а не металла-катализатора, в результате каталитический рост ННК не блокируется. Другими словами, если Si и  $H_2$  обладают большим сродством к  $O_2$ , чем Me, то в данном состоянии частицы Me, а также образующиеся в результате взаимодействия водорода и кислорода пары  $H_2O$ , обладают меньшим значением изобарно-изотермического потенциала, чем  $Me_nO_m$  и  $H_2$ . В этих условиях реакция  $Me_nO_m + mH_2 = nMe + mH_2O$  может идти только вправо, в сторону восстановления Me и окисления  $H_2$ , т.е. в сторону образования более прочного оксида. Если, наоборот,  $H_2$  и Si имеют меньшее сродство к  $O_2$ , чем Me (например, Al, Mg, Zn и некоторые другие металлы), то возможно преимущественное окисление металла и восстановление паров воды. То есть,  $H_2$  и  $Me_nO_m$  меняются местами, и первое не способно восстанавливать второе, что приведет к окислению Me и блокировке роста ННК по схеме ПЖК. И, наконец, если оба вещества ( $H_2$  и Me) обладают одинаковым сродством к  $O_2$ , то система будет находиться в равновесии.

Выбор частиц металла-катализатора с диаметрами менее 100 нм определяется тем, что линейные размеры частиц катализатора определяют диаметр ННК, а чем меньше диаметр частицы катализатора и, следовательно, меньше диаметр ННК, тем больше их химическая активность. Физически химическая активность поясняется следующим образом. Изобарно-изотермический потенциал (или химический потенциал) характеризует стремление компонента к выходу из той фазы, в которой он находится. Чем меньше размеры частиц катализатора или ННК, тем больше их химический потенциал, и тем вещество менее устойчиво, а, следовательно, и более активно. Поэтому повышается тенденция к взаимодействию ННК Si с  $O_2$ , а последний прочнее удерживается кремнием. Нижний предел диаметров ННК ограничен минимальными размерами капли катализатора, при которых вследствие эффекта Гиббса-Томсона скорость роста кристаллов при заданном пересыщении обращается в нуль [Небольсин В.А., Дунаев А.И., Долгачев А.А., Завалишин М.А., Сладких Г.А., Корнеева В.В., Ефрамеев А.Ю. Критические параметры роста нитевидных кристаллов кремния по схеме пар→жидкая капля→кристалл // Неорганик, матер., 2011. Т. 47. №1. С. 15-20].

Установление температуры процесса выращивания в интервале 1000-1300 К определяется тем, что более низкие температуры соответствуют окислительным по отношению к Si газовым смесям, т.е. более широкой области составов газовой фазы, содержащей пары  $H_2O$  и  $H_2$ , для которой устойчив SiO<sub>2</sub>. Нижний предел температуры определяется кинетическими ограничениями протекания газофазной реакции выделения Si, а верхний - соответствует характерной начальной температуре активного восстановления Si водородом.

Использование предлагаемого способа позволяет устойчиво выращивать ориентированные ННК SiO<sub>2</sub> и формировать коаксиальные структуры ННК Si/SiO<sub>2</sub>, которые обладают великолепными фотолюминесцентными и диэлектрическими свойствами, а также превосходной биосовместимостью [Sekhar P.K., Sambandam S.N., Sood D.K., Bhansali S. Selective growth of silica nanowires in silicon catalysed by Pt thin film // Nanotechnology., 2006. V. 17., pp. 4606-4613]. Способ может быть использован в микроэлектронике (кремниевые приборы), оптоэлектронике (стекловолокно, лазеры) и акустоэлектронике (кварц). Отличием коаксиальных структур Si/SiO<sub>2</sub> является совершенство границы полупроводник-диэлектрик и минимальная плотность зарядов на ней ( $\sim 10^{10}$  см<sup>-2</sup>), что особенно важно для использования SiO<sub>2</sub> в качестве подзатворного диэлектрика в МОП (металл-окисел-полупроводник)- и МНОП (металл-нитрид-окисел-полупроводник)-транзисторах на основе ННК.

Легированные ННК SiO<sub>2</sub> являются прекрасным источником для диффузионного легирования Si. Диоксид кремния может использоваться как изолирующее и защитное покрытие на поверхности кремниевых ННК и как просветляющее покрытие при создании солнечных элементов на базе ННК.

Примеры осуществления способа.

Пример 1.

В качестве катализатора выбрана медь, обладающая при T=1000 К сродством к O<sub>2</sub>  $\lg p_{O_2(Cu_2O)} = -9,94$ , меньшим, чем сродство к кислороду Si и H<sub>2</sub>. На исходные монокристаллические пластины Si марки КДБ(111) катализатор в виде мелкодисперсных частиц с диаметрами от 0,05 до 0,07 мкм наносился механически. Подготовленные подложки с частицами Cu помещались в ростовую печь. В течение 2-10 минут при температуре 1373 К в потоке H<sub>2</sub> с содержанием O<sub>2</sub> 1·10<sup>-4</sup>% (объемн.) осуществлялось сплавление частиц Cu с кремниевой подложкой, при котором формировались капли раствора Cu-Si. Затем устанавливали температуру 1223 К, в реакционную зону печи подавали SiCl<sub>4</sub> при молярном отношении [M<sub>SiCl<sub>4</sub>]/[M<sub>H<sub>2</sub>]=0,008 и выращивали ННК SiO<sub>2</sub> в течение 5 мин. В результате выращенные ННК SiO<sub>2</sub> были ориентированы перпендикулярно подложке, имели диаметр, соответствующий диаметру частиц катализатора ~(0,05-0,07) мкм, и длину 38-41 мкм.</sub></sub>

Пример 2.

Выполнение изобретения осуществлялось аналогично примеру 1, но в качестве металла-катализатора ПЖК-роста использовался Ni, обладающий при T=1000 К сродством к O<sub>2</sub>  $\lg p_{O_2(NiO)} = -16,02$ , меньшим, чем сродство к кислороду Si и H<sub>2</sub>. Полученные результаты соответствовали результатам примера 1, но выращенные ННК SiO<sub>2</sub> имели длину (28-30) мкм.

Пример 3.

Выполнение изобретения осуществлялось аналогично примеру 1, но в качестве металла-катализатора ПЖК-роста использовалось Au, обладающее при T=1000 К сродством к O<sub>2</sub>, меньшим, чем сродство к кислороду Si и H<sub>2</sub>. Полученные результаты соответствовали результатам примера 1, но выращенные ННК SiO<sub>2</sub> имели длину (30-35) мкм.

Пример 4.

Выполнение изобретения осуществлялось аналогично примеру 1, но в качестве металла-катализатора ПЖК-роста использовалась Pt, обладающая при T=1000 К сродством к O<sub>2</sub>, меньшим, чем сродство к кислороду Si и H<sub>2</sub>. Полученные результаты соответствовали результатам примера 1, но выращенные ННК SiO<sub>2</sub> имели длину (25-28) мкм.

Пример 5.

Выполнение изобретения осуществлялось аналогично примеру 1, но в качестве металла-катализатора ПЖК-роста использовалось Fe, обладающее при T=1000 К сродством к O<sub>2</sub>  $\lg p_{O_2(FeO)} = -20,84$ , меньшим, чем сродство к кислороду Si и H<sub>2</sub>. Полученные результаты соответствовали результатам примера 1, но выращенные ННК SiO<sub>2</sub> имели длину (27-30) мкм.

Формула изобретения

Способ выращивания нитевидных нанокристаллов диоксида кремния, включающий подготовку монокристаллической кремниевой пластины путем нанесения на ее поверхность мелкодисперсных частиц металла-катализатора с последующим помещением в ростовую печь, нагревом и осаждением кремния из газовой фазы, содержащей SiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, по схеме пар→жидкая капля→кристалл с одновременным его окислением, отличающийся тем, что катализатор выбирают из ряда металлов, имеющих количественные значения логарифма упругости

диссоциации  $\lg p_{O_2(Me_nO_m)}$  для реакции образования

оксида  $nMe_{(тв)} + \frac{m}{2} O_{2(г)} \leftrightarrow Me_nO_m_{(тв)}$ , где Me - металл, O - кислород, n и m - индексы, при 1000 К, более -36,1, причем частицы металла-катализатора выбирают с диаметрами менее 100 нм, а температуру процесса выращивания устанавливают в интервале 1000-1300 К.