

Е. И. ГИВАРГИЗОВ

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ РОСТЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 30 XII 1974)

Необычная морфология нитевидных кристаллов привлекает внимание исследователей по росту кристаллов, причем основной интерес проявляется к механизму однонаправленного роста. Предложено множество теорий для объяснения такого роста; концепция роста по схеме пар — жидкость — кристалл (ПЖК) <sup>(1)</sup>, по-видимому, наиболее убедительна. Этот механизм, предполагающий наличие капельки сплава на вершине нитевидного кристалла, оказался эффективным для объяснения ряда морфологических явлений таких, как изгибание и ветвление <sup>(2)</sup>, обусловленных неустойчивостью положения капли.

В настоящей работе описывается неустойчивость нового типа — неустойчивость величины контактного угла капли, приводящая к периодическим изменениям диаметра растущего кристалла. Эта неустойчивость наблюдалась у предельно малых, субмикронных по диаметру нитевидных кристаллов кремния, причем особенности явления связаны с условиями эксперимента (температурой кристаллизации, пересыщением в паровой фазе, газообразными примесями и др.). Помимо Si, периодическая неустойчивость наблюдалась также у нитевидных кристаллов Ge, InAs, GaInAs. Предлагается механизм развития этой неустойчивости, основанной на представлении об автоколебаниях.

Кристаллизация проводилась в установке, описанной ранее <sup>(3, 4)</sup>. Источником Si служила реакция восстановления  $\text{SiCl}_4$  водородом при температурах 900—1200°С и концентрациях  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  от 0,4 до 4%. Жидкообразующие примеси (Au, Pt, Ag, Ni, Ga, сплав Au—Ga) наносили на подложку (111)-Si напылением в вакууме в виде пленки толщиной 50—500 Å, которая при нагреве, сплавляясь с подложкой, спонтанно разбивалась на множество капелек, которые служили затем «затравками» для роста нитевидных кристаллов. Морфологию нитевидных кристаллов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа.

Типичная картина периодической неустойчивости показана на рис. 1. Кристаллы состоят из ряда расширений и перетяжек, причем расстояния между перетяжками не строго одинаковы по длине данного кристалла и у различных кристаллов. Такое отсутствие синхронности колебаний указывает на то, что их причина не внутренней природы, т. е. каждый кристалл обладает собственным законом колебаний. Естественно поэтому полагать, что периодичность обусловлена автоколебаниями.

Мы изучали периодическую неустойчивость кристаллов Si в зависимости от ряда параметров: 1) среднего диаметра кристалла, 2) рода жидкообразующей примеси, 3) температуры кристаллизации, 4) пересыщения в паровой фазе, 5) присутствия некоторых газообразных примесей в кристаллизационной среде.

1) Как видно из рис. 1, периодическая неустойчивость развивается лишь у самых тонких кристаллов со средним диаметром  $\leq 0,5$  мкм, причем чем больше диаметр, тем меньше частота и амплитуда колебаний. У более толстых кристаллов отмечается лишь единственная, слабая перетяж-

ка у основания или перетяжек вовсе нет. Существенно, что исчезновение периодичности коррелируется с изломом на кривой зависимости скорости роста нитевидных кристаллов от диаметра (рис. 5а в работе (5)). Естественно поэтому полагать, что неустойчивость связана с эффектом Гиббса — Томсона, который объясняет указанную зависимость.

2) Периодическая неустойчивость наблюдалась лишь в тех случаях, когда жидкообразующей примесью служили золото или сплавы с его участием.

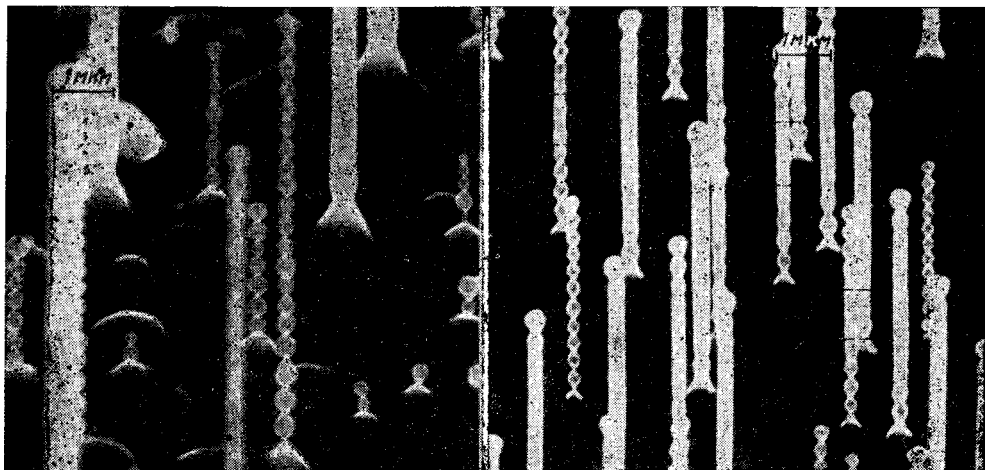


Рис. 1. Типичная картина периодической неустойчивости нитевидных кристаллов кремния, выращенных при 1050° С

Рис. 2. Неустойчивость при разных пересыщениях в паровой фазе. Штриховыми линиями отмечены границы между стадиями

3) Появление неустойчивости сильно зависело от температуры кристаллизации. Кристаллы выращивались при фиксированных температурах: 940, 980, 1020, 1060, 1100, 1140, 1180, 1220°. При 940 и 980° неустойчивость не наблюдалась ни при каких условиях. При 1020° неустойчивость появлялась лишь при высоких пересыщениях (см. ниже). Наиболее четкая картина наблюдалась при 1060 и 1100°. При более высоких температурах перетяжки частично зарастали по механизму пар — кристалл.

4) Пересыщение в данном процессе монотонно увеличивается с увеличением концентрации  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  (6). Оказалось, что периодическую неустойчивость можно устранить, если, при прочих равных условиях, уменьшить концентрацию (пересыщение), и, наоборот, неустойчивость можно возобновить, повысив пересыщение. Этот эффект демонстрируется на рис. 2. Здесь кристаллы были выращены в трехстадийном процессе: сначала кристаллы росли при относительно высоких концентрациях (~0,8%); затем, не останавливая процесс, концентрацию снижали до ~0,4%; наконец, ее восстанавливали до 0,8%. Видно, что у самых тонких кристаллов неустойчивость сохраняется на всех стадиях, у самых толстых она практически отсутствует, а у промежуточных исчезает на 2-й стадии и восстанавливается на 3-й. Этот результат доказывает, что данная неустойчивость представляет собой ростовое явление и не имеет ничего общего с развитием перетяжек у нитей под действием поверхностной диффузии (7).

Результаты 3) и 4) можно суммировать в виде графика рис. 3, где знак  $\oplus$  означает обнаружение неустойчивости, знак  $\ominus$  — отсутствие ее для самых тонких кристаллов. Таким образом, область выше и правее штриховой линии соответствует неустойчивости.

5) Было обнаружено, что добавление к реакционной смеси малых количеств газообразной примеси  $\text{AsCl}_3$  (около 0,1% по отношению к  $\text{SiCl}_4$ ) приводит к исчезновению периодической неустойчивости даже при наиболее благоприятных (для развития неустойчивости) условиях кристаллизации. Здесь уместно отметить, что подобные добавки  $\text{AsCl}_3$  сильно влияли также на морфологию нитевидных кристаллов Ge (7): вместо «грибообразных», характеризуемых большим контактным углом (они же обнаруживали периодическую неустойчивость), росли кристаллы с морфологией, типичной для Si. Это означает, что примесь As заметно уменьшает межфазную энергию жидкость — кристалл.

Изложенные выше факты дают основание предложить модель периодической неустойчивости.

Как известно, для развития автоколебаний необходимы следующие факторы: движущая сила процесса, «начальный толчок», положительная обратная связь, механизм ограничения лавинного процесса. Движущей силой в данном случае служит, очевидно, пересыщение. Относительно начального толчка отметим, что исходная капля вплавлена в подложку, образуя многогранный фронт растворения. На подложке (111) этот фронт имеет форму треугольного углубления с плоским дном (111) и наклонными гранями  $\{111\}$ , образующими с поверхностью угол  $\sim 109^\circ$ . На начальной стадии роста такой полиэдрический фронт некоторое время еще сохраняется, но боковые грани его постепенно выклиниваются и, наконец, исчезают. С этого момента растет призматический кристалл, ограниченный плоскостями  $\{211\}$ , образующими с фронтом роста угол  $90^\circ$ . Скачок угла между внешней гранью и фронтом роста от  $109^\circ$  к  $90^\circ$  происходит над подложкой на высоте, примерно равной диаметру кристалла. Вызванное таким скачком резкое изменение условий на фронте роста и может служить начальным толчком для развития автоколебаний (у более толстых кристаллов дело ограничивается образованием единственной перетяжки, см. рис. 1).

Рис. 4. Зависимость пересыщения  $\sigma$  на фронте роста от диаметра  $d$  нитевидного кристалла

Для положительной обратной связи может быть предложен следующий механизм, связанный с зависимостью скорости роста нитевидных кристаллов от диаметра (5), которая, в свою очередь, отражает зависимость пересыщения на фронте кристаллизации от диаметра. Его можно изобразить графически — см. рис. 4, на котором  $\sigma_0$  — эффективное суммарное пересыщение в паровой фазе, соответствующее плоской поверхности,  $d_{кр}$  — критический диаметр, соответствующий остановке роста.

Известно понятие «кинетической шероховатости», которая зависит от пересыщения (8). Известно также, что контактный угол капельки на твердой поверхности тем больше, чем выше шероховатость (9); следовательно, кривизна капельки зависит от шероховатости подложки. Если в результате флуктуации кривизна капельки увеличится, то пересыщение раствора уменьшится (поскольку оно зависит от кривизны, рис. 4), шероховатость уменьшится, контактный угол увеличится, кривизна капли увеличится еще больше и т. д. Такая последовательность событий справедлива для стадии стягивания капельки. В случае расширения капельки по-

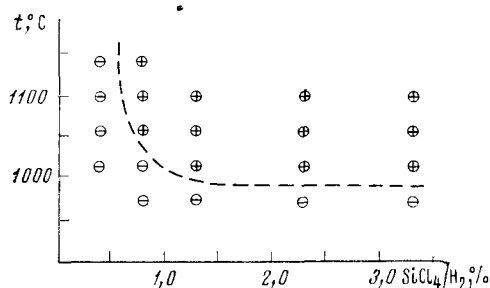


Рис. 3. Связь неустойчивости с условиями роста. Каждая точка соответствует одному эксперименту с 4 образцами

следовательность событий будет обратной. Соответственно диаметр кристалла будет периодически уменьшаться и увеличиваться.

Укажем, наконец, возможный механизм остановки лавинного процесса. Отметим, что в ПЖК-процессе участвуют 2 поверхности раздела: пар — жидкость и жидкость — кристалл. На первой из них кристаллизующий материал выделяется (назовем ее «питающей»), на второй — осаждается (назовем «потребляющей»), причем материал переносится от одной поверхности к другой посредством диффузии. Было показано <sup>(5)</sup>, что диффузионная стадия не является лимитирующей (в противном случае тонкие нитевидные кристаллы росли бы быстрее толстых). Следовательно, пересыщение на фронте роста зависит, при прочих равных условиях, от отношения площади питающей поверхности к площади потребляющей. Когда капля стягивается, это отношение увеличивается, причем такое изменение направлено против снижения пересыщения, характерного для стадии стягивания; наступит момент, когда эти противоположные процессы уравниваются и дальнейшее стягивание капли прекратится. При расширении капли процессы развиваются в обратном порядке.

Теперь, на основе этой модели автоколебаний, проанализируем некоторые из отмеченных выше экспериментальных фактов.

1) Чем выше пересыщение в паровой фазе, тем больше наклон начального участка графика зависимости  $v$  от  $d$  (см. рис. 5а в работе <sup>(5)</sup>), тем больше коэффициент обратной связи в автоколебательной системе, тем выше частота и больше амплитуда колебаний.

2) При повышении температуры уменьшается вязкость раствора — расплава, т. е. облегчается кинетика изменений формы капли.

3) При добавлении примеси  $AsCl_3$  уменьшается энергия границы жидкости — кристалл, следовательно, снижается роль изменений шероховатости и периодические колебания исчезают.

Дальнейшие исследования этого явления помогут объяснить многие необычные формы кристаллов такие, как геликоидальные <sup>(10)</sup>, закрученные <sup>(11)</sup> и изломанные <sup>(12)</sup> нитевидные кристаллы.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
24 XII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. S. Wagner, W. C. Ellis, Appl. Phys. Letters, v. 4, 89 (1964). <sup>2</sup> R. S. Wagner, C. J. Doherty, J. Electrochem. Soc., v. 115, 93 (1968). <sup>3</sup> Е. И. Гиваргизов, Ю. Г. Костюк, Сб. Рост кристаллов, «Наука», М., т. 9, 1972, стр. 242. <sup>4</sup> Е. И. Гиваргизов, N. N. Sheftal, J. Crystal Growth, v. 9, 326 (1971). <sup>5</sup> Е. И. Гиваргизов, А. А. Чернов, Кристаллография, т. 18, 147 (1973). <sup>6</sup> M. Drechsler, A. Piquet et al., Surf. Sci., v. 14, 457 (1969). <sup>7</sup> Е. И. Гиваргизов, N. N. Sheftal, Kristall und Technik, H. 7, 37 (1972). <sup>8</sup> А. А. Чернов, Сб. Физико-химические проблемы кристаллизации, Изд-во Казахск. гос. ун-та, Алма-Ата, 1969, стр. 8. <sup>9</sup> Б. В. Дерягин, ДАН, т. 51, 357 (1946). <sup>10</sup> S. S. Brenner, Acta met., v. 4, 62 (1956). <sup>11</sup> A. Addamiano, J. Crystal Growth, v. 11, 351 (1971). <sup>12</sup> R. Blaschke, O. W. Flörke, Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl., B. 4/2, 489 (1971).