

## Влияние температуры на скорость роста нитевидных нанокристаллов диоксида олова, сформированных методом физического осаждения из парогазовой фазы

© В.В. Симаков, И.В. Синёв, А.В. Смирнов, А.И. Гребенников

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012 Саратов, Россия  
e-mail: viatcheslav.simakov@gmail.com

(Поступило в Редакцию 24 декабря 2014 г. В окончательной редакции 28 мая 2015 г.)

Представлены результаты исследований влияния температуры на скорость вертикального роста функциональных наноразмерных структур диоксида олова, сформированных методом физического осаждения из парогазовой фазы. Предложена модель процесса формирования нанокристаллов диоксида олова, которая адекватно описывает экспериментально наблюдаемые закономерности влияния температуры зоны осаждения в исследуемом диапазоне на скорость роста нанокристаллов. Получена аналитическая связь между скоростью роста нитевидного нанокристалла, его геометрическими параметрами, свойствами материала нанокристалла и подложки, технологическими параметрами процесса формирования. Установлено, что скорость роста кристаллов возрастает при увеличении температуры в зоне осаждения, что может быть обусловлено активационным характером процессов нуклеации и транспорта массы прекурсора по поверхности подложки и боковой поверхности нанокристаллов.

### Введение

Технология формирования самоорганизующихся одномерных полупроводниковых наноструктур вызывает повышенный интерес в связи с тенденцией к миниатюризации электронных устройств, ограничениями процессов литографии, повышенной термической стабильностью, уникальностью физико-химических свойств таких структур, широкими возможностями управления их геометрическими параметрами, а также появлением ряда новых сфер применения [1–5]. Полупроводниковые оксиды металлов обладают рядом специфических физико-химических свойств, которые обуславливают их широкое использование в качестве катализаторов процессов окисления, активных слоев сенсоров газа, прозрачных проводящих покрытий и т.д. [6–8]. В качестве материала для формирования наноструктур особый интерес представляет диоксид олова — широкозонный полупроводник *n*-типа, находящий широкое применение в качестве активных слоев газочувствительных мультисенсорных микросистем [9,10], систем детектирования излучения ультрафиолетового диапазона [11], а также при изготовлении прозрачных проводящих покрытий [12].

Одним из наиболее распространенных методов формирования нитевидных нанокристаллов (ННК) на основе оксидов металлов является темплатный метод, который обеспечивает удовлетворительный контроль размерности получаемых образцов, одномерную морфологию и заданные геометрические характеристики [13]. Однако этот метод формирования ННК имеет ряд существенных недостатков: наноразмерные структуры, полученные с помощью пористых шаблонов, как правило, формируются поликристаллическими; получение обособленных нанокристаллов на подложке требует проведения про-

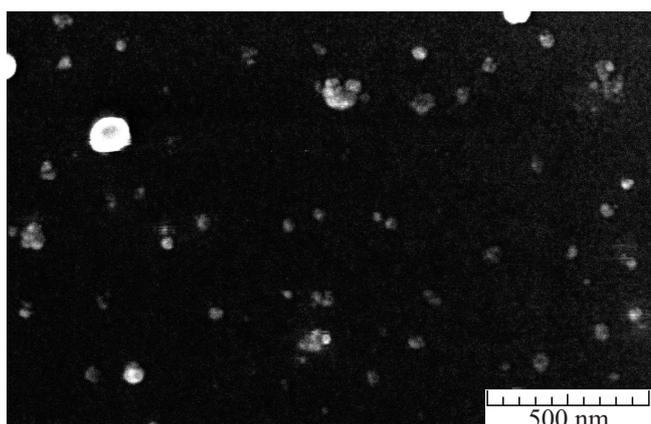
цесса удаления шаблона; полученные образцы загрязнены растворителем, применяющимся при растворении шаблонов; полученные ННК имеют несовершенства в виде шероховатости поверхности и неравномерности диаметра, которые возникают вследствие дефектности шаблона [14].

Альтернативой темплатному методу является безшаблонный метод физического осаждения из парогазовой фазы [15,16], который позволяет получать однородные ННК с воспроизводимыми физико-химическими свойствами и геометрическими параметрами; открывает возможность контролируемого нанесения ННК на отдельные участки подложки; лишен недостатков темплатного метода, связанных с технологическими операциями удаления шаблона.

Как правило, целевым параметром процесса выращивания ННК является скорость их роста, которая определяет время формирования ННК с заданными геометрическими характеристиками. Одним из ключевых технологических параметров, влияющих на скорость роста нитевидных нанокристаллов, является температура в зоне осаждения (температура подложки). Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния температуры в зоне осаждения на скорость роста ННК диоксида олова, сформированных методом физического осаждения из парогазовой фазы, и построение модели, учитывающей влияние температуры на механизм транспорта массы материала ННК в зону их роста.

### 1. Методика эксперимента и образцы

В данной работе ННК диоксида олова формировались методом сублимации навески оксида олова (II)



**Рис. 1.** Электронная микрофотография зародышей на поверхности кремниевой пластины.

массой 0.5 г из керамической лодочки при температуре 1040°C с последующим переносом вещества в зону осаждения (на подложку). Время осаждения диоксида олова не превышало времени полной сублимации материала оксида олова (II) из источника и составляло 60 min.

Транспорт массы в парогазовой фазе осуществлялся в потоке инертного газа-носителя (аргона) с расходом 100 sccm. При температурах порядка 400°C происходит процесс диспропорционирования оксида олова по схеме  $2\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$ , и в парогазовой фазе образуются кластерные структуры (частицы прекурсора) диоксида олова нестехиометричного состава  $\text{SnO}_x$ , которые затем осаждаются на подложку и поверхность формирующихся нановолокон. Поэтому к потоку газа-носителя добавлялся кислород с расходом 0.5 sccm, который обеспечивал стехиометрический состав формируемых ННК:  $2\text{SnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SnO}_2$ . Общее давление смеси  $\text{Ar}/\text{O}_2$  в рабочей камере составляло 30 kPa.

Температура зоны осаждения варьировалась в диапазоне 800–1050°C в зависимости от условий эксперимента и контролировалась с помощью термопары S-типа (платинородий-платина).

В качестве подложки для формирования наноразмерных структур диоксида олова использовалась кремниевая пластина, предварительно обработанная в плазме тлеющего разряда. В результате обработки на поверхности пластины были сформированы дефекты, которые служили центрами возникновения зародышей новой фазы диоксида олова (рис. 1).

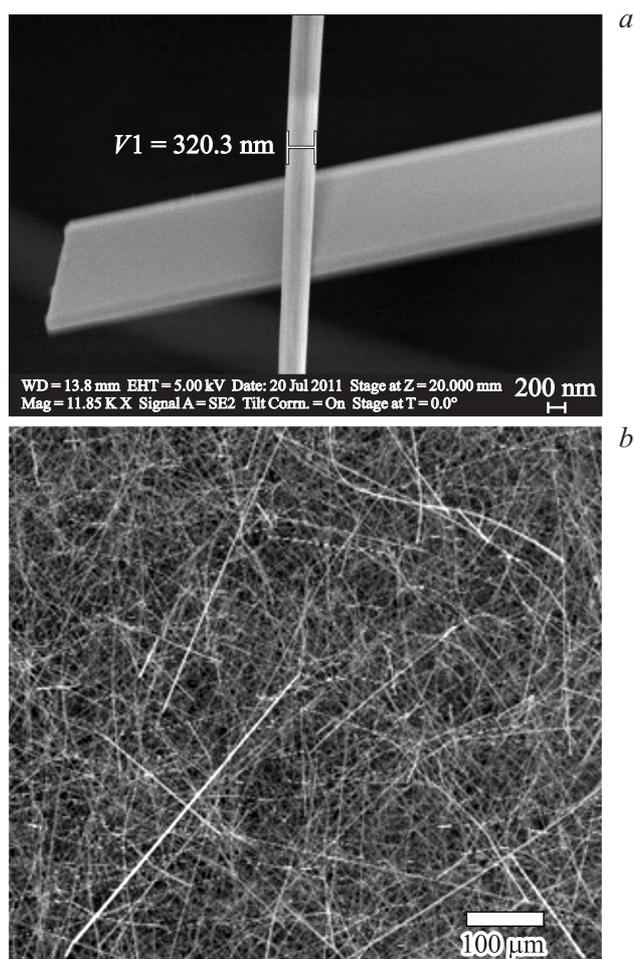
После формирования ННК образцы исследовались с помощью растрового электронного микроскопа „Tescan Mira II LMU“. Измерение геометрических параметров сформированных ННК производилось с помощью предустановленного программного обеспечения микроскопа. Результаты микроскопических исследований показали, что торцевая поверхность нитевидных нанокристаллов диоксида олова не содержала посторонних включений и имела хорошо ограниченную форму (рис. 2, a). Средний

радиус ННК диоксида олова во всех экспериментах составлял 150–450 nm, а длина достигала долей миллиметра (рис. 2, b). Известно, что присутствие посторонних включений на торцевой поверхности растущих кристаллов указывает на механизм роста пар–жидкость–кристалл, поэтому ввиду их отсутствия было сделано заключение, что выращенные в данной работе ННК формировались по механизму пар–кристалл.

Скорость роста ННК диоксида олова при осаждении частиц прекурсора только на торцевую поверхность с учетом того, что вся масса сублимируемого материала переносится на подложку и идет на формирование кристалла, может быть оценена из соотношения:

$$S_{nw0} = \frac{\pi R^2}{\rho} m_p s_0 \nu \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT_p}\right), \quad (1)$$

где  $R$  — радиус ННК;  $\rho$  — плотность диоксида олова;  $m_p$  — масса частицы оксида олова;  $s_0$  — площадь, занимаемая частицей  $\text{SnO}$  на его поверхности;  $\nu \approx 10^{13} \text{ (s}^{-1}\text{)}$  — характерная частота фонона;  $\Delta H \approx -2.96 \text{ eV}$  — энтальпия образования  $\text{SnO}$ ;  $k$  —



**Рис. 2.** a — электронная микрофотография торцевой поверхности ННК диоксида олова; b — электронная микрофотография массива ННК диоксида олова.

постоянная Больцмана;  $T_p = 1040^\circ\text{C}$  — температура сублимации оксида олова (II).

Результаты численных расчетов скорости роста ННК на основе соотношения (1) показали, что для всего исследуемого диапазона температур зоны осаждения ННК процесс прямого осаждения кластеров прекурсора из парогазовой фазы на верхнюю торцевую поверхность не может обеспечить экспериментально наблюдаемую скорость роста (100–200 nm/s), которая на 2 порядка больше расчетной скорости роста (1 nm/s).

## 2. Модель формирования нитевидных нанокристаллов диоксида олова

Для объяснения экспериментально наблюдаемой аномально высокой скорости роста ННК диоксида олова была сформулирована модель, учитывающая процессы прямого осаждения частиц прекурсора из газовой фазы на торцевую поверхность растущих кристаллов, а также диффузионный транспорт кластеров прекурсора к торцевой поверхности растущего нановолокна по его боковой поверхности и по поверхности подложки (рис. 3).

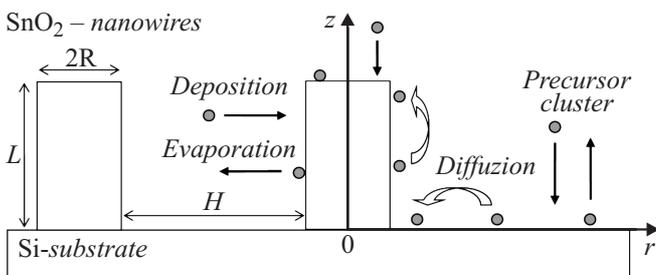
Скорость роста нановолокон постоянного радиуса может быть оценена с помощью изменения их массы ( $m$ ) при нуклеации кластеров прекурсора на верхней торцевой поверхности:

$$S_{nw} = \frac{\partial L}{\partial t} = \frac{1}{\pi R^2 \rho} \frac{\partial m}{\partial t}. \quad (2)$$

Изменение массы ННК с течением времени связано с поступлением кластеров прекурсора на их торцевую поверхность из газовой фазы и за счет диффузионного потока по боковой поверхности:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = m_p (\pi R^2 F_p + 2\pi R \phi_w(L)), \quad (3)$$

где  $\phi_w(L)$  — диффузионный поток по боковой поверхности ННК на его торцевую поверхность;  $F_p = n\sqrt{kY_p/2\pi m_p}$  — поток частиц прекурсора из газовой фазы;  $n$  — концентрация кластеров прекурсора в парогазовой фазе.



**Рис. 3.** Схема процессов формирования ННК диоксида олова методом физического осаждением из парогазовой фазы (здесь  $L$  — длина,  $R$  — радиус кристалла,  $H$  — расстояние между соседними кристаллами).

Из анализа соотношений (2) и (3) следует, что скорость роста ННК зависит от его длины, радиуса и параметров технологического процесса:

$$S_{nw} = \frac{m_p}{\rho} \left( F_p + \frac{2\phi_w(L)}{R} \right). \quad (4)$$

Для оценки диффузионного потока массы прекурсора по боковой поверхности были сформулированы стационарные уравнения непрерывности для концентрации прекурсора на поверхности подложки (индекс  $s$ ) и на боковой поверхности кристалла (индекс  $w$ ):

$$\lambda_s^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) - C_s + F_p \tau_s = 0, \quad (5)$$

$$\lambda_w^2 \frac{\partial^2 C_w}{\partial z^2} - C_w + F_p \tau_w = 0, \quad (6)$$

где  $\lambda_{s(w)} = \sqrt{D_{s(w)} \tau_{s(w)}}$  — характерная диффузионная длина;  $D_{s(w)} = D_{s(w)}^0 \exp(-A/kT)$  — коэффициент диффузии;  $A$  — энергия активации диффузии;  $C_{s(w)}$  — количество кластеров прекурсора на единице поверхности;  $\tau_{s(w)} = \nu^{-1} \exp(Q_{s(w)}/kT)$  — среднее время жизни кластера прекурсора на поверхности ННК;  $Q$  — теплота адсорбции кластера на поверхности ННК;  $T$  — температура зоны осаждения (подложки).

Граничные условия формулировались с учетом непрерывности концентрации и диффузионных потоков прекурсора на границе раздела кристалл/подложка:

$$C_s(R) = C_w(0), \quad (7)$$

$$-D_s \frac{\partial C_s(R)}{\partial r} + \left( -D_w \frac{\partial C_w(0)}{\partial z} \right) = 0. \quad (8)$$

Предполагалось, что процесс нуклеации кластеров прекурсора происходит только на торцевой поверхности ННК, поэтому граница торцевой поверхности является стоком для кластеров прекурсора:

$$C_w(L) = 0. \quad (9)$$

При известном расстоянии между кристаллами в силу симметрии задачи:

$$-D_s \frac{\partial C_s(H/2)}{\partial r} = 0. \quad (10)$$

Результаты анализа уравнений предложенной модели (4)–(10) показывают, что скорость роста ННК на конечном этапе их формирования ( $L \gg \lambda_w$ ) определяется радиусом нановолокон, концентрацией и технологическими параметрами процесса (температурой источника материала ННК, концентрацией кластеров прекурсора в газовой фазе, температурой зоны осаждения):

$$S_{nw} = F_p \frac{m_p}{\rho} \left( 1 + \frac{2\lambda_w}{R} \right). \quad (11)$$

Следовательно, зависимость скорости формирования ННК от температуры в зоне осаждения определяется

соотношением между энергией активации диффузии по боковой поверхности кристалла и теплотой адсорбции кластеров на поверхности ННК:

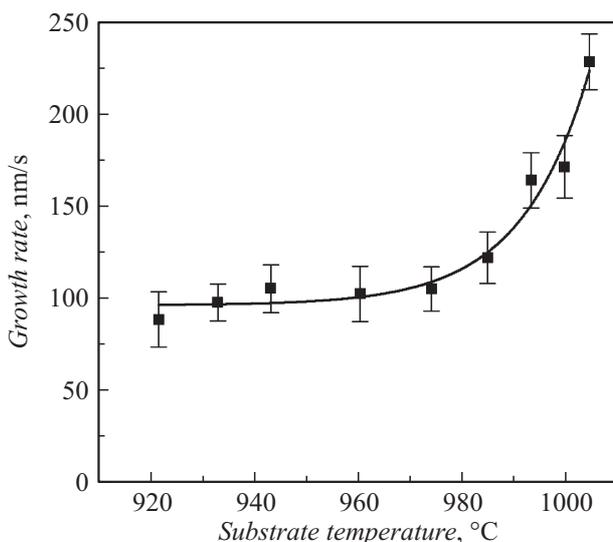
$$S_{nw}(T) = S_{nw}^0 \left( 1 + \frac{2\lambda_0}{R} \exp\left(-\frac{W}{2kT}\right) \right), \quad (12)$$

где  $S_{nw}^0 = F_p m_p / \rho$  — скорость роста ННК за счет осаждения из газовой фазы;  $\lambda_0 = \sqrt{D_w^0 / v}$  — характерная диффузионная длина кластера прекурсора по боковой поверхности ННК;  $W = (A - Q_w)$  — эффективная энергия активации диффузии кластеров по боковой поверхности ННК.

Таким образом, предложенная модель позволяет анализировать зависимость скорости роста ННК от температуры зоны осаждения и определять на основании соотношения (12) параметры транспорта массы частиц прекурсора: эффективную энергию активации диффузии и характерную диффузионную длину.

### 3. Обсуждение результатов

На рис. 4 представлена зависимость скорости роста ННК диоксида олова от температуры зоны осаждения (маркеры — экспериментальные данные, сплошная линия — результаты расчета по предложенной модели). Коэффициент корреляции между экспериментальными данными и результатами расчета по предложенной модели составлял  $r^2 = 0.9985$ . Из рисунка видно, что зависимость носит активационный характер: в диапазоне температур 920–970°C наблюдается слабая зависимость скорости роста от температуры подложки, а в диапазоне 985–1020°C скорость роста ННК резко возрастает с повышением температуры подложки.



**Рис. 4.** Зависимость скорости роста ННК диоксида олова от температуры зоны осаждения (маркеры — экспериментальные данные, сплошная линия — результаты расчета по предложенной модели).

Такой характер температурной зависимости скорости роста ННК может быть обусловлен наличием активационного барьера для диффузии частиц прекурсора по поверхности подложки и боковой поверхности формируемых ННК. При пониженных температурах вклад диффузионной составляющей потока материала на торцевую поверхность ННК несущественен, и скорость формирования кристаллов определяется осаждением прекурсора из газовой фазы. В области повышенных температур преобладает диффузионный перенос массы по боковой поверхности кристалла. Из результатов проведенных расчетов следует, что энергия активации диффузии выше, чем теплота десорбции частиц с поверхности ННК.

### Заключение

Таким образом, в работе показана возможность формирования функциональных наноразмерных структур диоксида олова с различными геометрическими характеристиками методом физического осаждения из парогазовой фазы. Полученные в работе структуры представляли собой массив нитевидных нанокристаллов радиусом 150–450 nm и длиной 300–600  $\mu\text{m}$  в зависимости от температуры зоны осаждения (800–1050°C). Экспериментально установлен активационный характер зависимости скорости роста ННК от температуры в зоне осаждения.

Предложенная в работе модель количественно описывает экспериментально наблюдаемую зависимость скорости роста ННК диоксида олова от температуры зоны осаждения. Полученная аналитическая связь между скоростью роста и геометрическими параметрами, материалом ННК и поверхности подложки, технологическими параметрами процесса формирования (концентрацией частиц прекурсора и температурой зоны осаждения) позволяет оптимизировать технологический процесс формирования наноструктур диоксида олова.

Работа поддержана грантом № А/13/73708 (11.9202.2014) совместной программы „Михаил Ломоносов“ Министерства образования и науки Российской Федерации и Немецкой службы академических обменов (DAAD), грантом № 13–08–00678 Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грантом СП-677.2015.4 президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых.

### Список литературы

- [1] Wang X., Wang Z.M. Nanoscale Thermoelectrics. NY: Springer, 2014. 519 p.
- [2] Wang Z. One-Dimensional Nanostructures. NY: Springer, 2008. 330 p.
- [3] Сякина С.Д., Синёв И.В., Смирнов А.В., Симанков В.В. // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 10. С. 52–56.

- [4] Смирнов А.В., Гребенников А.И., Грибов А.Н. и др. // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 2. С. 53–56.
- [5] Симаков В.В., Якушева О.В., Гребенников А.И. и др. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 2. С. 1–7.
- [6] Tang Z., Sheng P. Nanoscale Phenomena. Basic Science to Device Applications. NY: Springer, 2008. 248 p.
- [7] Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Борсякова О.И. // Нано- и микросистемная техника. 2001. № 7. С. 14–18.
- [8] Ladewig B., Jiang S.P., Yan Y. Materials for Low-Temperature Fuel Cells. Wiley-VCH, 2014. 248 p.
- [9] Синев И.В., Смирнов А.В., Гребенников А.И. и др. // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 1. С. 52–55.
- [10] Carpenter M.A., Mathur S., Kolmakov A. Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors. NY: Springer, 2013. 548 p.
- [11] Vaseashta A., Mihailescu I.N. Functionalized Nanoscale Materials, Devices and Systems. NY: Springer, 2008. 489 p.
- [12] Martins R., Fortunato E., Barquinha P., Pereira L. Transparent Electronics. From Materials to Devices. Wiley-VCH, 2012. 312 p.
- [13] Consonni V., Feuillet G. Wide Band Gap Semiconductor Nanowires for Optical Devices. Wiley-VCH, 2014. 352 p.
- [14] Adachi M., Lockwood D. Self-Organized Nanoscale Materials. NY: Springer, 2006. 318 p.
- [15] Solid State Gas Sensing / Ed. by E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri. NY: Springer, 2009. 280 p.
- [16] Симаков В.В., Синев И.В., Смирнов А.В. и др. // Нанотехника. 2011. № 3 (27). С. 45–46.