

Диффузионный механизм роста нановискеров GaAs и AlGaAs в методе молекулярно-пучковой эпитаксии

© Г.Э. Цырлин*[†], В.Г. Дубровский[†], Н.В. Сибирев*, И.П. Сошников[†], Ю.Б. Самсоненко*[†],
А.А. Тонких*[†], В.М. Устинов[†]

* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190103 Санкт-Петербург, Россия

[†] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 сентября 2004 г. Принята к печати 12 октября 2004 г.)

Проведены теоретические и экспериментальные исследования процессов формирования методом молекулярно-пучковой эпитаксии нановискеров GaAs и AlGaAs на поверхности GaAs(111)В, активированной Au. Экспериментально показана возможность получения нановискеров длиной, на порядок превосходящей эффективную толщину осажденного GaAs. Обнаружено, что экспериментальная зависимость длины нановискера L от его диаметра D может иметь вид, качественно отличный от наблюдаемого при росте по механизму пар-жидкость-кристалл. Полученные в работе зависимости $L(D)$ показывают уменьшение L при увеличении D . Обнаруженные эффекты связаны с наличием диффузионного транспорта атомов с поверхности на вершину вискера, который приводит к существенному увеличению скорости роста тонких вискеров. Развита теоретическая модель формирования нановискеров при молекулярно-пучковой эпитаксии, объединяющая механизм пар-жидкость-кристалл и диффузионную модель роста и качественно объясняющая полученные экспериментальные результаты.

1. Введение

Нитевидными нанокристаллами, или нановискерами (НВ), называют кристаллы с поперечным размером D порядка 10–100 нм и длиной L , на порядок и более превосходящей поперечный размер. Уникальные свойства НВ связаны прежде всего с высокими значениями отношения L/D в нанометровом диапазоне размеров [1]. НВ различных полупроводниковых материалов (Si, GaAs, InP) имеют большие перспективы для применений в микро- и оптоэлектронике [2–5], а также во многих других областях (многоострийные катоды, зонды для туннельных микроскопов, газовые анализаторы и т.д.). Структурные свойства НВ (длина, размер, поверхностная плотность) во многом определяются способом подготовки поверхности и ростовым процессом. Для создания ансамблей НВ с контролируемыми структурными свойствами необходимо детальное исследование процессов формирования НВ. В настоящее время НВ в основном выращиваются методом газофазной эпитаксии (ГФЭ) [2–4, 6–8] и реже — методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [5, 9–11] на поверхностях, активированных каталитическим веществом. Однако метод МПЭ имеет ряд преимуществ по сравнению с ГФЭ, связанных с более неравновесными условиями роста при МПЭ [12] и, как следствие, возможностью получения существенно более высоких значений L/D при меньших поперечных размерах.

Начало активных исследований процессов формирования и структурных свойств нитевидных кристаллов (вискеров), выращиваемых на активированных поверхностях, было положено работой Вагнера и Элліса, посвященной выращиванию вискеров Si на поверхно-

сти Si(111), активированной Au [13]. В России прогресс в данной области связан прежде всего с работами Гиваргизова [14]. Уже в середине 1970-х годов сформировались основные представления о механизме роста вискеров пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [14], которые в дальнейшем были перенесены на область нанометровых размеров и используются до сих пор [1, 15]. Процесс формирования полупроводниковых вискеров обычно происходит в 3 этапа [1]: 1) нанесение тонкой пленки катализатора (в нашем случае Au) на поверхность полупроводника (GaAs), 2) разогрев поверхности для получения жидких капель раствора (Au–GaAs) и 3) эпитаксиальный рост полупроводникового материала (например, GaAs, AlGaAs). Классический механизм роста ПЖК состоит в следующем. При разогреве активированной поверхности на ней образуются капли жидкого раствора Au–GaAs. В процессе эпитаксиального роста за счет адсорбции полупроводникового материала из газообразной фазы на поверхности капли раствор становится пересыщенным и происходит кристаллизация на поверхности под каплей. В результате растет нитевидный кристалл под каплей с поперечным размером, примерно равным диаметру капли, а сама капля движется вверх. Более высокая скорость роста кристалла из жидкого раствора по сравнению с процессом на неактивированной поверхности при этом может объясняться двумя причинами [1, 13–15]: 1) лучшей адсорбцией материала на поверхности капли и 2) более высокой скоростью нуклеации двумерных зародышей на границе жидкость-кристалл по сравнению с границей газ-кристалл. Очевидно, что в описанном классическом механизме роста ПЖК максимальная скорость роста нитевидного кристалла определяется потоком вещества на поверхность. Поэтому длина нитевидного кристалла, растущего по механизму ПЖК, не может превосходить (в общем случае) эффектив-

[†] E-mail: cirlin@beam.ioffe.ru

ную толщину осажденного материала, т.е. количество материала, поступившего на поверхность в течение ростового процесса.

В связи с тем, что поперечный размер кристалла определяется диаметром капли жидкого раствора, зависящего от толщины пленки Au, способа разогрева поверхности (характера образования и коалесценции капель), ранее были исследованы зависимости скорости роста нитевидного кристалла от диаметра капли [10,14,15]. Большинство полученных экспериментальных зависимостей как в методе ГФЭ [14,15], так и в МПЭ [10] имеет вид возрастающей функции D . Для объяснения полученных зависимостей Е.И. Гиваргизов и А.А. Чернов предложили феноменологическую модель формирования вискеро́в по механизму ПЖК, которая дает для скорости вертикального роста $V_L = dL/dt$ квадратичную зависимость от $1/D$: $V_L \propto (A - B/D)^2$ (теория ГЧ) [14]. Константы A и B определяются условиями эпитаксиального роста и межфазовой энергией на границе газ–кристалл. Данная зависимость в теории ГЧ является следствием размерного эффекта Гиббса–Томсона, связанного с конечной кривизной поверхности вискера [16]. Теория ГЧ объясняет, в частности, существование некоторого минимального диаметра капли, меньше которого при данных условиях эпитаксиального процесса вискеро́в не растут, что многократно наблюдалось в экспериментах [14,15]. Более детальная кинетическая модель роста НВ по механизму ПЖК, развитая авторами настоящей работы [17–19], обобщает теорию ГЧ. В частности, было показано, что зависимость скорости роста от D имеет более сложный вид, однако в определенной области диаметров капли может быть аппроксимирована формулой ГЧ. При этом был найден кинетический коэффициент кристаллизации из жидкого раствора. Было показано, что отношение скоростей роста на активированной и неактивированной поверхности примерно равно $(1/3)(\alpha_{vs}/\alpha_{ls})^2$ для “тонких” и $(\alpha_{vs}/\alpha_{ls})^2$ для “широких” НВ (α_{vs} и α_{ls} — межфазовые энергии границ раздела газообразной (v) и твердой (s), жидкой (l) и твердой (s) фаз соответственно). Построенная модель позволяет объяснить более высокую скорость роста НВ на активированной поверхности по сравнению с ростом на неактивированной части поверхности. Однако и она предсказывает возрастающую с диаметром капли скорость роста НВ и максимальную скорость роста, равную скорости осаждения материала. Таким образом, можно сформулировать основные отличительные черты роста НВ по механизму ПЖК: 1) широкие вискеро́в растут быстрее тонких, 2) скорость роста НВ при некотором $D = D_{\min}$ обращается в нуль, а при больших D стремится к предельному значению, определяемому скоростью осаждения материала.

Вместе с тем очевидно, что для метода МПЭ характерна большая диффузионная длина адатомов на кристаллической поверхности (для GaAs порядка 1–10 мкм). При определенных условиях диффузионное движение атомов с поверхности подложки по боковой поверхности НВ в каплю может существенно увеличивать пересыщение в капле и, следовательно, скорость

вертикального роста кристалла. Для этого необходимо, чтобы пересыщение в капле было меньше, чем пересыщение адатомов на поверхности подложки. Механизм роста нитевидных кристаллов, при котором вершина кристалла в силу определенных причин активирована диффузией адатомов и является их стоком, называется диффузионным [14]. Теоретический и экспериментальный анализ диффузионного роста нитевидных кристаллов был проведен Диттмаром и Нойманом еще до открытия механизма роста ПЖК и изложен, например, в работах [20,21]. В рамках некоторых приближений теоретическая зависимость скорости роста от диаметра при диффузионном механизме имеет вид $V_L \propto A + B/D$, где константы A и B определяются условиями роста, длиной вискера и коэффициентом диффузии атомов по его поверхности (модель ДН). Следовательно, при диффузионном росте скорость роста убывает с увеличением диаметра, т.е. тонкие вискеро́в растут быстрее, что и наблюдается в эксперименте [14,20,21]. Таким образом, механизм ПЖК и диффузионный механизм роста вискеро́в имеют качественно различные зависимости скорости вертикального роста от диаметра. Кроме того, в диффузионном механизме скорость роста вискера отнюдь не лимитирована скоростью осаждения материала из газообразной фазы. Как показывают результаты работы [9], посвященной росту в методе МПЭ НВ Si на поверхности Si (111), активированной Au, при МПЭ диффузионный механизм роста НВ может доминировать. Полученная в [9] экспериментальная зависимость $L(D)$ отвечает чисто диффузионному механизму роста, который авторы связывали с диффузией адатомов по боковой поверхности на вершину вискера. Однако теоретического описания данного эффекта предложено не было. Для системы AlGaAs/{GaAs (111)В–Au} аналогичные данные отсутствуют.

Цель настоящей работы — проведение теоретических и экспериментальных исследований процессов формирования НВ GaAs и AlGaAs, выращиваемых методом МПЭ на поверхности GaAs (111)В, активированной золотом. Данная работа является продолжением наших экспериментальных [10,11] и теоретических [18,19] исследований процессов формирования и структурных свойств НВ при МПЭ. Работа направлена прежде всего на изучение зависимости скорости роста НВ GaAs и AlGaAs от их диаметра и условий роста в методе МПЭ при достаточно больших эффективных толщинах осажденного материала (500 нм и более), а также на установление механизма роста НВ в методе МПЭ. При этом особое внимание уделяется процессу диффузионного движения адатомов с поверхности подложки по боковой поверхности НВ в каплю и его вкладу в результирующую скорость роста.

2. Эксперимент

Рост НВ GaAs и AlGaAs осуществлялся в установке МПЭ ЭП1203 на подложках GaAs (111)В, на которые предварительно был напылен слой Au в установке

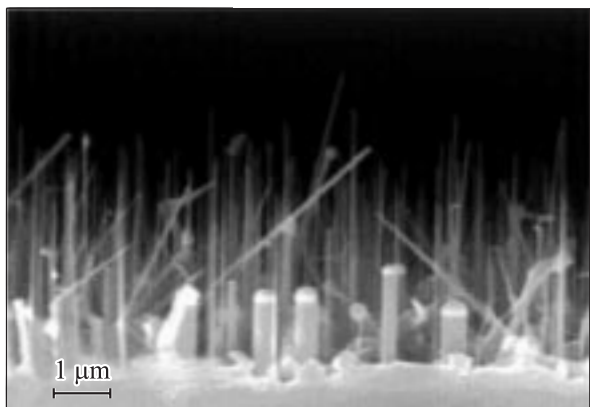


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности в геометрии поперечного сечения образца с НВ GaAs на поверхности GaAs (111)В.

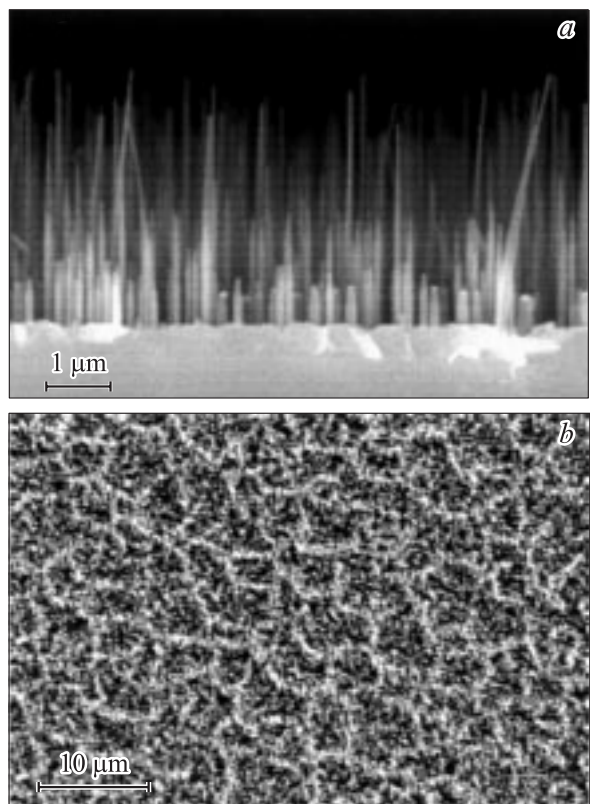


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности в геометрии поперечного сечения (а) и в планарной геометрии (б) образца с НВ AlGaAs на поверхности GaAs (111)В.

ВУП-5. Используемый трехстадийный метод формирования вискероов детально изложен в [10]. В указанном методе особо следует отметить этап, который в данной работе был модифицирован. На стадии, непосредственно предшествующей росту НВ, с поверхности подложки, активированной Au, необходимо удалить оксидный слой. В методе [10] это осуществлялось следующим способом: подложка нагревалась в ростовой камере установки МПЭ до температуры 630°C и выдерживалась при

данной температуре в течение 5 мин. В настоящей работе с целью уменьшения размера эвтектических капель (при данной толщине нанесенного слоя Au), формирующихся при разогреве поверхности, была исключена стадия 5-минутной выдержки, а температура образца повышалась за достаточно короткое время (общая длительность цикла нагрева до 630°C ограничивалась временем 5 мин). Для образца 1 толщина напыленного слоя золота была равна 2.5 нм, для образца 2 — 1.25 нм. В образце 1 производилось осаждение GaAs эффективной толщиной 1000 нм со скоростью осаждения 1 монослой в 1 с (1 МС/с). В образце 2 наносился слой $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ эффективной толщиной 725 нм со скоростью осаждения 1.4 МС/с. Для обоих образцов осаждение материала осуществлялось на подложку, нагретую до 585°C . После выращивания НВ температура резко понижалась до комнатной и образцы извлекались из ростовой камеры для проведения исследования структурных параметров методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе CamScan S4-90FE с полевым катодом в режиме регистрации вторичной электронной эмиссии. Энергия зондирующего пучка была равна 20 кэВ. Типичные РЭМ-изображения образцов 1 и 2 с НВ представлены на рис. 1 и 2 соответственно. На изображениях в планарной геометрии видно, что НВ с меньшими поперечными размерами, как правило, группируются в виде неправильной сетки, а в центре „ячеек сетки“ располагаются НВ с большими размерами. При этом отмечается, что сетка совпадает с границами микрокристаллических блоков. Такой характер распределения НВ, по-видимому, связан с особенностями процессов коалесценции Au на поверхности образца.

Анализ РЭМ-изображений образцов 1 и 2 позволяет получить экспериментальные зависимости высоты НВ L от их поперечного размера D . На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость $L(D)$ для образца 1. Из рисунка видно, что наибольшая высота, которой

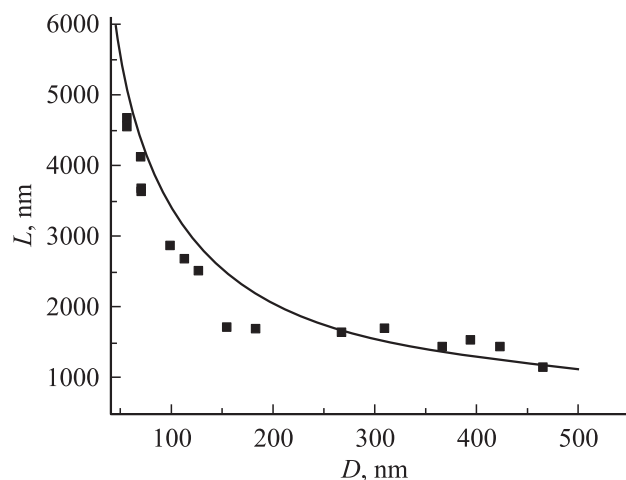


Рис. 3. Экспериментальная зависимость длины НВ GaAs от их диаметра для образца 1 (точки). Сплошная линия — теоретическая зависимость $L(D)$, рассчитанная на основе модели, изложенной в теоретической части работы.

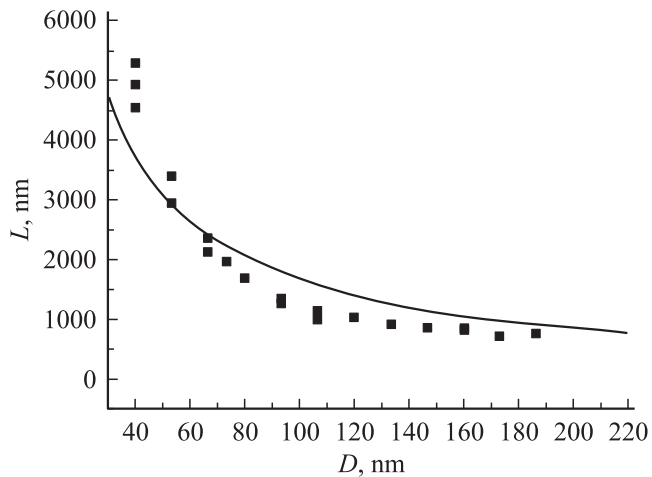


Рис. 4. Экспериментальная (точка) и теоретическая (сплошная линия) зависимости длины НВ AlGaAs от их диаметра для образца 2.

достигают НВ GaAs, составляет ~ 4500 нм, т.е. в 4.5 раз превосходит эффективную толщину осажденного GaAs. Кроме того, видно, что высота максимальна для самых тонких вискеро́в (при $D \approx 55$ нм). При увеличении D высота НВ стремительно убывает и достигает величины ~ 1600 нм уже при $D \approx 150$ нм. Соотношение L/D в данном образце изменяется от 100 для самых тонких до 2.5 для самых широких вискеро́в. На рис. 4 приведена экспериментальная зависимость $L(D)$ для образца 2. В данном случае поперечный размер НВ меньше, чем в образце 1, что объясняется меньшей толщиной слоя Au. Максимальная высота НВ AlGaAs составляет ~ 5300 нм, т.е. более чем в 7 раз превосходит эффективную толщину осажденного AlGaAs. Как и для образца 1, экспериментальная кривая $L(D)$ представляет собой быстро убывающую функцию диаметра. Быстрее всех растут тонкие НВ с диаметром $D \approx 40$ нм, уже при $D \approx 100$ нм скорость роста уменьшается в 5 раз. Соотношение L/D для образца 2 меняется от 130 до 3 при увеличении диаметра D . Следует также отметить, что при одинаковом способе разогрева поверхности диаметр НВ в образце 2 меньше, чем в образце 1, что связано с меньшим количеством напыленного Au и, как следствие, меньшим размером капель.

Приведенные на рис. 3 и 4 экспериментальные кривые $L(D)$ качественно отличны от соответствующих зависимостей в механизме роста ПЖК. В соответствии с изложенным во Введении обе зависимости указывают на то, что для исследуемых НВ доминирующим является диффузионный механизм роста. Во-первых, максимальная высота НВ GaAs и AlGaAs по порядку величины превосходит эффективную толщину осажденного материала. Во-вторых, в обоих случаях тонкие НВ растут гораздо быстрее. В-третьих, в проведенных экспериментах мы не наблюдали уменьшения высоты НВ с уменьшением их диаметра, т.е. нет свидетельства в пользу существования минимального диаметра капли,

при котором скорость роста обращается в нуль. Все эти данные свидетельствуют о наличии диффузионного дрейфа атомов с поверхности подложки по боковой грани НВ к его вершине. (Отметим, что высота НВ, выращенных из чистого AlAs, из-за того, что диффузионная длина атома Al мала — почти в 50 раз меньше по сравнению с атомом Ga, не превышала эффективной толщины осажденного материала и, следовательно, диффузионная составляющая не являлась основной). Этот эффект на порядок величины увеличивает скорость роста тонких НВ и кардинально меняет зависимость $L(D)$. Наблюдаемый эффект не может быть объяснен с позиций теории ПЖК роста НВ [14,18,19] и требует учета процессов, связанных с диффузионным движением атомов по поверхности. Следует также отметить, что полученные нами ранее экспериментальные результаты для коротких НВ (при эффективной толщине осажденного GaAs < 400 нм) и традиционного способа отжига (с 5-минутной выдержкой при температуре 630°C) [10,18] давали возрастающую зависимость $L(D)$ и вполне укладывались в модифицированную модель роста ПЖК [18,19]. Следовательно, при увеличении длины и уменьшении поперечных размеров НВ происходит смена механизма формирования вискеро́в с ПЖК на диффузионный. Для объяснения наблюдаемого эффекта необходимо развитие теории, которая должна учитывать вклады обоих механизмов и их конкуренцию в различных условиях роста при МПЭ.

3. Теория

Для учета диффузионного вклада в скорость роста НВ рассмотрим модель роста НВ при МПЭ, изображенную на рис. 5. Данная модель учитывает как классический рост НВ по механизму ПЖК за счет адсорбции атомов

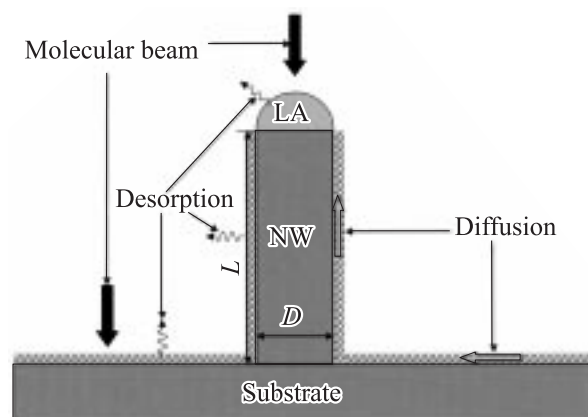


Рис. 5. Схематическое изображение процессов на поверхности при росте НВ в методе МПЭ: LA — капля жидкого раствора, NW — цилиндрический вискеро́в диаметром D и высотой L . Показаны процессы адсорбции из молекулярного пучка на поверхности капли и подложки, диффузии адатомов по поверхности подложки и по боковой поверхности НВ, десорбции с поверхности подложки и с боковой поверхности.

на поверхности капли [14,18,19], так и диффузионный рост за счет поступления атомов в каплю с поверхности подложки через боковую поверхность НВ. На данном этапе мы не учитываем образование двумерных зародышей из адатомов, диффундирующих по боковой грани. Рассмотрим отдельно процессы, происходящие на подложке, боковой грани НВ и в капле на вершине вискера. Соответственно введем пересыщение адатомов на поверхности подложки $\sigma = N/N_{\text{eq}} - 1$ (N, N_{eq} — текущая и равновесная поверхностные плотности адатомов на поверхности подложки), пересыщение адатомов на боковой грани НВ $\eta = n/n_{\text{eq}} - 1$ (n, n_{eq} — текущая и равновесная поверхностные плотности адатомов на боковых гранях) и пересыщение жидкого раствора $\xi = C/C_{\text{eq}} - 1$ (C — текущая объемная концентрация раствора, C_{eq} — равновесная концентрация раствора). Пересыщение раствора считаем не зависящим от координаты в пределах капли.

Поверхность подложки. Учитываются: а) поступление материала из молекулярного пучка $k_{vs}J$, где J — плотность потока вещества на поверхность, k_{vs} — коэффициент адсорбции из газообразной фазы (v) на поверхности подложки (s); б) десорбция $-(\sigma + 1)N_{\text{eq}}/\tau_s$, где τ_s — среднее время жизни адатома на поверхности подложки; в) диффузия по поверхности подложки $N_{\text{eq}}D_s\Delta\sigma$, где D_s — коэффициент диффузии адатома по поверхности подложки, Δ — оператор Лапласа, и г) поток вещества с подложки на боковые грани НВ j_{sf} . В стационарном режиме кинетическое уравнение для пересыщения адатомов на подложке имеет вид

$$\frac{k_{vs}J}{N_{\text{eq}}} - \frac{(\sigma + 1)}{\tau_s} + D_s\Delta\sigma = 0. \quad (1)$$

Предполагая, что на больших расстояниях от центра вискера r диффузия прекращается, получим граничное условие на бесконечности:

$$\sigma(r \rightarrow \infty) = \frac{k_{vs}J\tau_s}{N_{\text{eq}}} - 1. \quad (2)$$

Второе условие получим из требования баланса вещества на границе с вискером:

$$\left. \frac{\partial\sigma}{\partial r} \right|_{r=R} D_s N_{\text{eq}} 2\pi R = j_{sf}, \quad (3)$$

где R — радиус вискера. Естественно считать, что поток j_{sf} пропорционален разности пересыщений на подложке и боковой поверхности НВ [22]:

$$j_{sf} = \frac{2\pi R}{l_s t_{sf}} [\sigma(R) - \eta(0)], \quad (4)$$

где l_s — среднее расстояние между атомами на поверхности, t_{sf} — время перескока адатома с поверхности подложки на боковую грань НВ.

Боковая поверхность нановискера. Учитываются: а) десорбция $-(\eta + 1)n_{\text{eq}}/\tau_f$, где τ_f — среднее время

жизни адатома на боковой поверхности НВ; б) диффузия по боковой поверхности НВ $n_{\text{eq}}D_f\Delta\eta$, где D_f — коэффициент диффузии адатома по боковой поверхности; в) поток вещества с подложки на боковую поверхность НВ j_{sf} и г) поток вещества с боковых граней НВ в каплю j_{fd} . Следует отметить, что в методе МПЭ практически отсутствует адсорбция на боковой поверхности вертикально стоящих НВ, что отличает рассматриваемый случай от ГФЭ [14] и модели ДН [20,21]. Аналогично (1) имеем уравнение для пересыщения адатомов на боковой поверхности НВ:

$$-\frac{(\eta + 1)}{\tau_f} + D_f \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} = 0. \quad (5)$$

Граничные условия получим из требования баланса вещества на границе с подложкой и каплей:

$$-\left. \frac{\partial\eta}{\partial z} \right|_{z=0} D_f n_{\text{eq}} 2\pi R = j_{sf}, \quad (6)$$

$$-\left. \frac{\partial\eta}{\partial z} \right|_{z=L} D_f n_{\text{eq}} 2\pi R = j_{fd}. \quad (7)$$

Поток вещества с боковых граней НВ в каплю (j_{fd}) пропорционален разности пересыщений на боковой поверхности НВ и в капле

$$j_{fd} = \frac{2\pi R}{l_f t_{fd}} [\eta(L) - \xi], \quad (8)$$

l_f — среднее расстояние между атомами на поверхности боковой грани вискера, t_{fd} — время перехода с боковой поверхности в каплю, L — длина вискера.

Капля. Для простоты считаем контактный угол капли равным 90° , тогда кривизна НВ равна кривизне капли. Учитываются: а) поступление вещества из пучка $k_{vl}J\pi R^2$, где k_{vl} — коэффициент адсорбции атомов газообразной фазы на поверхности жидкой капли; б) десорбция вещества из капли $-(\xi + 1)r_l 2\pi R^2 C_{\text{eq}}/\tau_l$, где τ_l — среднее время жизни молекулы в поверхностном слое жидкости, r_l — среднее межатомное расстояние в жидкой фазе; в) отток молекул из капли за счет кристаллизации НВ $\pi R^2 V_L/\Omega_s$, где Ω_s — объем, приходящийся на один атом в твердой фазе, и г) поток вещества с боковых граней НВ в каплю j_{fd} .

Для определения скорости роста НВ воспользуемся результатом работы [18], справедливым в случае моноцентрического зарождения, т.е. для малых диаметров НВ, когда родившийся на его поверхности двумерный зародыш успевает зарастить всю грань до появления нового зародыша. Это предположение является оправданным для учета диффузионного вклада в скорость роста, существенную именно для тонких вискеров. На это указывают как изложенные выше экспериментальные результаты, так и следующее теоретическое рассуждение: все диффузионные вклады должны „вымирать“ пропорционально $1/D$, при увеличении диаметра поскольку поступление атомов с боковой поверхности

в каплю пропорционально D , а вклад от пришедших в каплю с поверхности атомов в скорость роста пропорционален D^2 . В случае моноцентрического зарождения V_L определяется радиусом вискера (R) и скоростью нуклеации двумерных зародышей на его поверхности из жидкой фазы (I) [18]:

$$V_L = \pi R^2 h I, \quad (9)$$

$$I(\xi) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{\Omega_l C_{\text{eq}}}{l_s^2 t_l} (\xi + 1) \sqrt{\Delta\mu} \exp[-F(\Delta\mu)], \quad (10)$$

$$\Delta\mu = \ln(\xi + 1) - \frac{R_0}{R}. \quad (11)$$

Здесь Ω_l — объем, приходящийся на один атом в жидкой фазе, h — высота монослоя, $a = \pi l_s^2 (\alpha_{ls}/k_B T)^2$, t_l — среднее время между двумя последовательными процессами встраивания молекул в моноатомную ступень кристалла из жидкой фазы, $\Delta\mu$ — эффективное пересыщение раствора с учетом размерного эффекта Гиббса-Томсона [14], $R_0 = 2(\Omega_s \gamma_{sv} - \Omega_l \gamma_{lv})/k_B T$ — величина теории ГЧ, имеющая размерность длины и определяемая разностью удельных поверхностных энергий на границе кристалл-газ (γ_{sv}) и жидкий раствор-газ (γ_{lv}), $F(\Delta\mu) = a/\Delta\mu$ — активационный барьер нуклеации двумерных зародышей из жидкой фазы на поверхности НВ, α_{ls} — межфазовая энергия границы жидкость-кристалл на единицу длины, k_B — постоянная Больцмана. Типичные численные значения энергетической константы $a \sim 10$.

Таким образом, уравнение для пересыщения в капле имеет вид

$$\pi R^2 k_{vl} J - 2\pi R^2 \frac{r_l C_{\text{eq}}}{\tau_l} (\xi + 1) - (\pi R^2)^2 \frac{h}{\Omega_s} I(\xi) + j_{fd} = 0, \quad (12)$$

где скорость нуклеации $I(\xi)$ определяется уравнениями (10) и (11). Очевидно, для замыкания уравнения (12) нужно определить поток j_{fd} . Для этого необходимо решение системы уравнений (1)–(8), что попутно позволит найти координатную зависимость пересыщения адатомов. Приведем лишь окончательный результат, представляющий собой сомасогласованное уравнение для ξ в безразмерной форме:

$$U - \xi = \frac{bd^2}{(1 + g_1/d)} \varphi(\xi). \quad (13)$$

Здесь $d = R/R_0$ — безразмерный радиус НВ, выраженный в единицах характерного размера теории ГЧ. Параметр

$$b = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{R_0^2}{l_s^2} \frac{\Omega_l}{\Omega_s} \frac{h}{r_l} \frac{\tau_l}{t_D} \sim \left(\frac{R_0}{l_s}\right)^2 \frac{\tau_l}{t_l} \quad (14)$$

по порядку величины равен квадрату характерного размера теории ГЧ в единицах постоянной решетки, умноженному на отношение времени жизни атома в жидкости к диффузионному времени в жидкости, и, следовательно, при $T = 585^\circ\text{C}$ имеет значения $\sim (10^5 - 10^6)$.

Функция

$$\varphi(\xi) = (\xi + 1) \sqrt{\ln(\xi + 1) - 1/d} \exp\left[-\frac{a}{\ln(\xi + 1) - 1/d}\right] \quad (15)$$

есть безразмерная скорость нуклеации двумерных зародышей на вершине НВ. Величина U в левой части (13) по физическому смыслу — это эффективное пересыщение газообразной фазы с учетом диффузии атомов с поверхности в каплю:

$$U = (\Phi + 1) \frac{1 + g_0/d}{1 + g_1/d} - 1. \quad (16)$$

Здесь $\Phi = k_{vl} J \tau_l / 2r_l C_{\text{eq}} - 1$ есть истинное пересыщение газовой фазы, определяемое балансом процессов адсорбции-десорбции на плоской поверхности раствора. Оно увеличивается при увеличении потока вещества на поверхность и при понижении температуры поверхности. Входящие в (13) и (16) величины g_0 и g_1 находятся из решения диффузионных задач на поверхности подложки и боковой поверхности НВ. Они являются функциями отношения длины НВ к диффузионной длине адатома на его боковой поверхности, $\lambda = L/\sqrt{D_f \tau_f}$, и отношения диаметра НВ к диффузионной длине адатома на поверхности подложки, $\rho = R/\sqrt{D_s \tau_s}$. Полученные из (1)–(8) выражения для g_0 и g_1 имеют вид

$$g_0(\rho, \lambda) = \frac{cc_0 f(\rho)}{f(\rho) \sinh \lambda + \alpha \cosh \lambda + \beta f(\rho) \cosh \lambda + \alpha \beta \sinh \lambda}, \quad (17)$$

$$g_1(\rho, \lambda) = \frac{c[f(\rho) \cosh \lambda + \alpha \sinh \lambda]}{f(\rho) \sinh \lambda + \alpha \cosh \lambda + \beta f(\rho) \cosh \lambda + \alpha \beta \sinh \lambda}.$$

Функция $f(\rho)$ определяется согласно выражению

$$f(\rho) = \frac{Y(1, \rho) N_{\text{eq}} \sqrt{D_s / \tau_s}}{Y(1, \rho) N_{\text{eq}} \sqrt{D_s / \tau_s} + Y(0, \rho) / l_s \tau_{sf}}, \quad (18)$$

где $Y(v, \rho)$ — функция Бесселя 2-го рода. Входящие в (17), (18) константы α , β , c_0 , c определяются выражениями

$$\alpha = l_s \tau_{sf} n_{\text{eq}} \sqrt{\frac{D_f}{\tau_f}}; \quad \beta = l_f \tau_{fd} n_{\text{eq}} \sqrt{\frac{D_f}{\tau_f}}; \quad (19)$$

$$c_0 = 2 \frac{\tau_s}{\tau_l} \frac{r_l C_{\text{eq}}}{N_{\text{eq}}}; \quad c = \frac{n_{\text{eq}}}{r_l C_{\text{eq}}} \frac{\tau_l}{\tau_f} \frac{\sqrt{D_f \tau_f}}{R_0}.$$

Скорость роста НВ оказывается пропорциональной разности эффективного пересыщения газообразной среды и пересыщения раствора:

$$V_L = V_0 (1 + g_1/d) (U - \xi), \quad (20)$$

где $V_0 = 2r_l \Omega_s C_{\text{eq}} / \tau_l$. Отметим, что зависимость скорости роста от диаметра НВ входит в функции g_0 и g_1 через функцию $f(\rho)$, которая при малых ρ равна 1, а при больших ρ стремится к константе. Поэтому при

больших d диффузионный вклад пропадает и уравнения (13), (20) при $d \rightarrow \infty$ и $U \rightarrow \Phi$ в точности сводятся к полученным в [18]. В общем случае скорость роста НВ зависит от 4 безразмерных констант d , Φ , a и b , а также от вида зависимости g_0 и g_1 от λ и ρ . Кроме того, в формулу для скорости роста (20) входит величина $V_0 \propto x_{\text{eq}}h/\tau_l$, где x_{eq} — равновесная удельная концентрация раствора. При $x_{\text{eq}} \sim 0.1$ и ростовых температурах МПЭ типичные значения $V_0 \sim 10^{-3}$ нм/с. Для перехода от безразмерного радиуса d к R требуется еще величина R_0 , ее типичные значения порядка нескольких нм [14,18].

Аналитические и численные исследования изложенной модели показывают, что в зависимости от значений физических параметров, длины НВ и условий роста мы можем получить режимы роста НВ, близкие к классическим режиму ПЖК и диффузионному режиму, а также комбинированный режим, в котором скорость роста НВ имеет максимум при определенном диаметре капли. Возможны и другие, более тонкие эффекты. Детальное изложение теоретических результатов для всех режимов роста НВ выходит за рамки настоящей работы и будет приведено в отдельном сообщении. Далее мы лишь опишем диффузионно-контролируемый режим роста НВ, вытекающий из изложенной модели как один из предельных случаев и наблюдавшийся в экспериментальной части работы. По физическим условиям задачи диффузионная длина адатома на поверхности для типичных при МПЭ температур достаточно велика. Согласно данным работ [23,24], диффузионная длина атомов Ga по поверхности GaAs(111)В при температуре 585°C составляет несколько микрометров, на боковой поверхности GaAs(110) порядка 10 мкм. Для AlGaAs с содержанием AlAs 30% диффузионная длина адатома в среднем равна $\sim 30\%$ от таковой для чистого GaAs [23]. Поэтому для исследуемых диаметров НВ всегда можно считать $\rho < 0.05$ и $f(\rho) \approx 1$. Что касается зависимости от длины НВ, то мы имеем случай $\lambda \ll 1$ для низких НВ и $\lambda \sim 1$ для самых высоких НВ в несколько микрометров. Далее учтем, что при МПЭ, в отличие от ГФЭ, пересыщение газообразной среды Φ обычно достаточно велико (порядка нескольких десятков). Считая в формуле (19) для оценки коэффициента c_0 $\tau_s \sim \tau_l$, получим $c_0 \sim x_{\text{eq}}/\theta_{\text{eq}}$, где θ_{eq} — равновесная заполненность адатомами поверхности кристалла. Принимая для оценки $x_{\text{eq}} \sim 0.1$ и $\theta_{\text{eq}} \sim (10^{-4}-10^{-5})$, получаем $c_0 \sim (10^3-10^4)$. В тех же предположениях коэффициент c в (19) при $\sqrt{D_f \tau_f} \sim 10$ мкм и $R_0 \sim 5$ нм будет $\sim (0.1-1)$. Ввиду (17) следует, что при длине НВ, много меньшей или сопоставимой с диффузионной длиной адатома ($\lambda \ll 1$ или $\lambda \sim 1$), $g_0 > g_1$ или даже $g_0 = c_0 g_1 \gg g_1$. Тогда из (16) можно заключить, что для всех диаметров $U > \Phi \gg 1$. Из (17) очевидно, что при $d \rightarrow \infty$ $U \rightarrow \Phi$ независимо от λ , а при $d \rightarrow 0$ и $\lambda \rightarrow 0$ $U \rightarrow c_0(\Phi + 1) \gg \Phi$. При этом можно утверждать, что для всех d , существенно превосходящих минимальный диаметр d_{min} (соответствующий обращению в нуль скорости роста [18]), решение (13) удовлетворяет условию

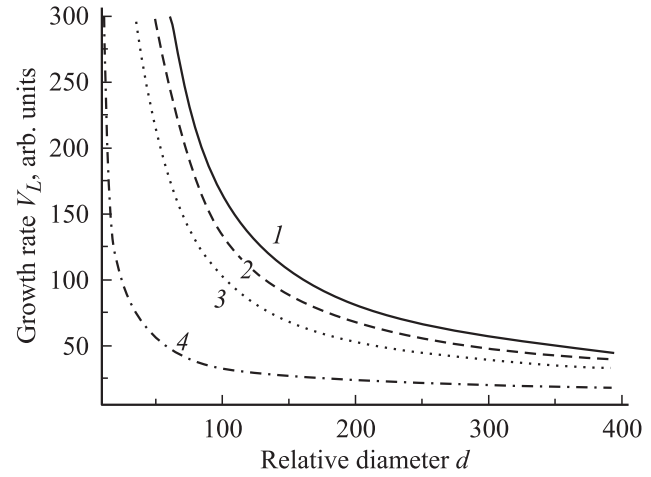


Рис. 6. Чисто диффузионная зависимость скорости роста НВ от диаметра при $\lambda = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 2 (4).

$\xi \ll \Phi$. Минимальный диаметр капли находится из уравнения $d_{\text{min}} = \ln[U(d_{\text{min}}) + 1]$, которое при $\Phi \gg 1$ имеет решение $d_{\text{min}} = 1/\ln[(g_0/g_1)(\Phi + 1)] \ll 1$. Поэтому минимальный размер при МПЭ может уходить в область очень малых диаметров, существенно меньших реально существующих на поверхности капель, и не наблюдаться в эксперименте.

При $U > \Phi \gg \xi$ и $\rho \ll 1$ из (13), (16)–(18) и определений для Φ и V_0 следует приближенное выражение для скорости роста НВ

$$V_L = k_{vl}hV \left[1 + \frac{g_0(\lambda)}{d} \right], \quad (21)$$

где V — скорость осаждения материала в МС/с. Зависящая от длины НВ функция $g_0(\lambda)$ при сделанных предположениях имеет вид

$$g_0(\lambda) = \frac{cc_0}{(\alpha + \beta) \cosh \lambda + (1 + \alpha\beta) \sinh \lambda}. \quad (22)$$

Выражение (21) отвечает чисто диффузионному механизму роста НВ и по виду совпадает с формулой модели ДН, однако содержит зависимость $g_0(\lambda)$ другого типа. Зависимости $V_L(d)$ при различных значениях λ приведены на рис. 6. Очевидно, при $\lambda \ll (\alpha + \beta)$ $g_0 \approx cc_0/(\alpha + \beta)$ и скорость роста НВ не зависит от его длины. Формулы (21) и (22) также показывают, что при $c_0 \gg 1$ скорость роста тонких висковеров может намного превосходить скорость осаждения материала на поверхность.

Численные расчеты зависимостей $V(D)$ проводились на основе модельных уравнений (13), (15)–(18). Длина вискера рассчитывалась путем интегрирования скорости роста по времени. Полученные расчетные значения L при различных D сравнивались с экспериментальными результатами для образцов 1 и 2. Расчетные значения параметров были следующие: образец 1 — $\Phi = 25$, $a = 10$, $b = 10^5$, $c = 0.1$, $c_0 = 10^3$, $R_0 = 3$ нм, $\sqrt{D_f \tau_f} = 6$ мкм,

$V_0 = 0.007$ нм/с, $\alpha = \beta = 0.4$; образец 2 — $\Phi = 35$, $c = 0.08$, $\sqrt{D_f \tau_f} = 1.8$ мкм, остальные параметры те же. Время роста равнялось 2800 с для образца 1 и 1700 с для образца 2. Расчетные зависимости $L(D)$, представленные сплошными кривыми на рис. 3 и 4, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными.

4. Заключение

Таким образом, в работе показано, что при выращивании НВ GaAs и AlGaAs методом МПЭ на подложках GaAs (111)В, активированных золотом, при описанных условиях эксперимента доминирует диффузионный механизм роста. Экспериментальная зависимость скорости роста НВ от диаметра представляет собой убывающую функцию, что качественно отличает ее от аналогичной зависимости в случае механизма роста ПЖК. Отметим, что полученные нами ранее результаты [10,11,17,18], наряду с изложенными выше, свидетельствуют о возможности реализации как механизма ПЖК, так и диффузионного механизма роста при МПЭ, а также комбинированных режимов роста в зависимости от условий эксперимента. Предложена теоретическая модель, объединяющая механизм ПЖК и диффузионный механизм роста НВ, которая содержит чисто диффузионную зависимость $L(D)$ как предельный случай и дает удовлетворительное описание полученных в работе экспериментальных результатов.

Авторы выражают свою признательность В.М. Бусову и С.И. Трошковой за проведенные РЭМ-исследования и В.П. Улину за помощь при подготовке подложек GaAs (111)В.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке научными программами Министерства промышленности, науки и технологии РФ и РФФИ (грант № 05-02-16495). Г.Э. Цырлин выражает благодарность фонду Гумбольдта (Германия), А.А. Тонких выражает благодарность Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Список литературы

- [1] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi. *J. Appl. Phys.*, **77** (2), 447 (1995).
- [2] X. Duan, J. Wang, C.M. Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **76** (9), 1116 (2000).
- [3] Y. Cui, C.M. Lieber. *Science*, **91**, 851 (2000).
- [4] K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma, K. Ogawa. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 745 (1992).
- [5] B.J. Ohlsson, M.T. Björk, M.H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (20), 3335 (2001).
- [6] T.I. Kamins, X. Li, R. Stanley Williams. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 263 (2003).
- [7] J. Westwater, D.P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**, 554 (1997).
- [8] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L.J. Lauhon, K.-H. Kim, C.M. Lieber. *Science*, **294**, 1313 (2001).
- [9] L. Schubert, P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, F.M. Kolb, L. Long, U. Gösele, T.Y. Tan. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4968 (2004).
- [10] А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоенко, И.П. Сошников, В.М. Устинов. *ФТП*, **38** (10), 1256 (2004).
- [11] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, G.E. Cirilin, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, N.V. Sibirev, V.M. Ustinov. *Phys. Status Solidi (B)*, **241** (7), R30 (2004).
- [12] A.Y. Cho, J.R. Arthur. *Progr. Sol. St. Chem.*, **10**, 157 (1975).
- [13] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4** (5), 89 (1964).
- [14] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [15] D.N. McIlroy, A. Alkhateeb, D. Zhang, D.E. Aston, A.C. Marcy, M.G. Norton. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R415 (2004).
- [16] Е.И. Гиваргизов, А.А. Чернов. *Кристаллография*, **18**, 147 (1973).
- [17] Н.В. Сибирев, В.Г. Дубровский. *Письма ЖТФ*, **30** (18), 79 (2004).
- [18] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин. *Письма ЖТФ*, **30** (16), 41 (2004).
- [19] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys. Rev. E*, **70** (3), 031 604 (2004).
- [20] W. Dittmar, K. Neumann. In: *Growth and perfection of crystals*, ed. by R.H. Doremus, B.W. Roberts, D. Turnbull and N.Y. John (Wiley, 1958) p. 121.
- [21] W. Dittmar, K. Neumann. *Z. Elektrochem.*, **64**, 297 (1960).
- [22] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. *Современная кристаллография*, т. 3: *Образование кристаллов* (М., Наука, 1980).
- [23] S. Koshiha, Y. Nakamura, M. Tsuchiya, H. Noge, H. Kano, Y. Nagamune, T. Noda, H. Sakaki. *J. Appl. Phys.*, **76** (7), 4138 (1994).
- [24] T. Takebe, M. Fujii, T. Yamamoto, K. Fujita, T. Watanabe. *J. Appl. Phys.*, **81** (11), 7273 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

A diffusional mechanism of GaAs and AlGaAs nanowhiskers in method of molecular-beam epitaxy

G.E. Cirilin*†, V.G. Dubrovskii†, N.V. Sibirev†, I.P. Soshnikov†, Yu.B. Samsonenko*†, A.A. Tonkikh*†, V.M. Ustinov†

* Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Science,
190103 St. Petersburg, Russia
† Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia