

Нуклеация на боковой поверхности и ее влияние на форму нитевидных нанокристаллов

© В.Г. Дубровский^{*†¶}, Н.В. Сибирев[§], Г.Э. Цырлин^{**§}, В.М. Устинов^{*+}, J.C. Harmand^{*}

^{*} Научно-образовательный центр „Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр РАН“, 194021 Санкт-Петербург, Россия

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

[§] Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 190103 Санкт-Петербург, Россия

^{*} CNRS-LPN, Marcoussis, France

(Получена 10 января 2007 г. Принята к печати 7 февраля 2007 г.)

Предложена теоретическая модель нуклеации на боковой поверхности нитевидных нанокристаллов при молекулярно-пучковой эпитаксии и других высоковакуумных технологиях осаждения. Получено модельное решение, позволяющее рассчитывать форму нитевидных нанокристаллов в зависимости от значения диффузионного потока адатомов с поверхности подложки к основанию кристаллов. Теоретически исследована температурная зависимость эффекта и показано, что при понижении температуры поверхности нуклеация на боковых стенках приводит к конусообразной форме кристаллов и уменьшению их длины. Проведено качественное сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными по нитевидным нанокристаллам GaAs, выращиваемым методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности GaAs(111)B, активированной Au, в интервале температур 400–600°С.

PACS: 61.46.Nk, 68.35.Fx, 68.70.+w, 81.10.Aj

1. Введение

Нитевидные нанокристаллы (ННК), перпендикулярные поверхности подложки (иначе — нановискеры), являются весьма перспективными для разнообразных применений в микроэлектронике [1], оптоэлектронике [2] и для создания высокочувствительных наносенсоров [3]. Традиционным методом выращивания ННК различных полупроводниковых материалов (Si, Ge, A^{III}B^V и A^{II}B^{VI}) является рост на поверхности подложки, активированной каплями — катализаторами роста, и нагретой до температуры выше эвтектической температуры плавления раствора катализатора и полупроводника [4]. Обычно в качестве катализатора для роста Si, GaAs, InAs, InP и некоторых других ННК используется Au. Технологии осаждения включают в себя различные модификации газофазной эпитаксии [1–5] и молекулярно-пучковую эпитаксию (МПЭ) [6–8]. В процессе роста ННК частицы полупроводникового материала сначала переходят из газообразной в жидкую фазу, а затем — из жидкой в кристаллическую фазу. Такой механизм роста называется механизмом „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) [9,10]. Одним из преимуществ роста на активированных поверхностях является возможность контроля морфологии ННК путем создания ансамблей начальных капель с необходимыми свойствами. Так, радиус ННК в оптимальных условиях осаждения равен радиусу капли, а скорость роста ННК при заданных условиях обычно определяется исключительно его радиусом [4]. Создавая с помощью электронной литографии регулярные ансамбли капель, можно получать пространственно-упо-

рядоченные массивы ННК одинакового радиуса и длины, что важно, например, при использовании ННК в качестве проводящих каналов полевых транзисторов [11].

Фундаментальные аспекты ростовых процессов, протекающих при формировании ННК, представляют сегодня большой интерес [5–8] и не до конца изучены. Сравнительно недавно было экспериментально подтверждено, что доминирующим процессом роста ННК методом МПЭ по механизму ПЖК в системах Si/Si(111)–Au [6] и Ga(Al)As/GaAs(111)B–Au [7,8,12,13] при радиусах ~ 10–100 нм является диффузия адатомов с поверхности подложки через боковую поверхность ННК в каплю. Теория диффузионного роста ННК с учетом процессов, происходящих на поверхности подложки, была построена в работе [14]. Однако и в этой модели, и в предшествующих теоретических работах [12,15] не учитывалась возможность нуклеации на боковой поверхности, приводящей к латеральному росту ННК. Данный процесс в большинстве случаев нежелателен технологически, поскольку приводит к плохо контролируемой конусообразной форме ННК, их расширению и уменьшению длины. Конусообразные ННК наблюдались в ряде экспериментов, например при росте GaAs-ННК методом магнетронного осаждения [16]. При этом конусовидные ННК следует отличать от заостренных. Последние экспериментально наблюдались, в частности, в системе GaAs/GaAs(111)B–Au [8]. Была предложена модель, впоследствии развитая в [15], которая объясняет механизм заострения. Согласно [8], ННК растут с постоянным радиусом до тех пор, пока их длина не превосходит диффузионную длину адатома на боковой поверхности (примерно 3 мкм для атома Ga на поверх-

¶ E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

ности GaAs(110) при 580°C). При увеличении длины ННК частицы начинают десорбироваться с их боковой поверхности, что приводит к уменьшению размера капли и, как следствие, к заострению ННК. При наличии нуклеации на боковой поверхности растущие ННК с самого начала имеют форму конуса, причем радиус основания ННК может многократно превосходить радиус капли, из которой начинался рост по механизму ПЖК.

Процесс латерального роста ННК известен в литературе уже достаточно давно [10]. Там же было указано, что нуклеация на боковой поверхности обычно наблюдается при низких ростовых температурах. Однако, насколько нам известно, никаких теоретических моделей для объяснения и описания данного эффекта предложено не было. Цель настоящей работы — построение феноменологической модели нуклеации на боковой поверхности при росте ННК методом МПЭ или другими методами высоковакуумного осаждения, когда основным механизмом роста является диффузия с поверхности подложки. Модель позволяет исследовать зависимость характера нуклеации и результирующей формы ННК от условий роста. Проведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными для GaAs-ННК, выращенных методом МПЭ при различных температурах поверхности.

2. Теоретическая модель

Рассмотрим ННК переменного радиуса R , который является функцией координаты z по оси, перпендикулярной поверхности подложки и отсчитанной от высоты H выросшего на поверхности эпитаксиального слоя, а также времени t (рис. 1, *a*). В стационарном приближении скорости вертикального и латерального роста ННК не зависят явно от времени. В этом же приближении радиус начальной капли постоянен во времени: $R_d = \text{const}$. Для скоростей вертикального роста dL/dt (L — длина ННК в момент времени t) и латерального роста $dR(z, t)/dt$ ($R(z, t)$ — радиус ННК на высоте z в момент времени t) в стационарном случае справедливы уравнения

$$\frac{dL(t)}{dt} = V_L(L), \quad L(t=0) = 0; \quad (1)$$

$$\frac{dR(z, t)}{dt} = V_R(z, L), \quad R(z, L(t) = z) = R_d, \quad (2)$$

где V_R — скорость латерального роста ННК, V_L — скорость вертикального роста. Смысл начальных условий к уравнениям (1), (2) иллюстрируется на рис. 1, *a*. Поскольку в правых частях уравнений время не содержится в явном виде, радиус вискера R можно рассматривать как функцию переменных z и L , где длина вискера L однозначно связана с t . Тогда для $R(z, L)$ из (1) и (2) следует

$$R(z, L) = R_d + \int_z^L dL' \frac{V_R(z, L')}{V_L(L')}. \quad (3)$$

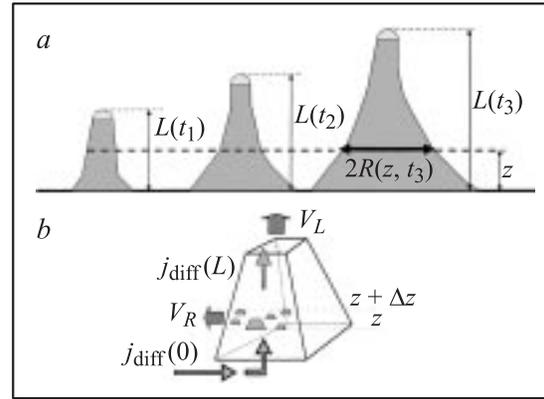


Рис. 1. Иллюстрация модели: *a* — ННК переменной формы при трех различных временах t_1, t_2 и t_3 , $L(t)$ — длина ННК в момент времени t , $R(z, t_i)$ — радиус ННК на высоте z в момент времени t ; *b* — полицентрическая нуклеация на боковой поверхности ограниченного ННК, $j_{\text{diff}}(0)$ — диффузионный поток адатомов с поверхности к основанию ННК, $j_{\text{diff}}(L)$ — диффузионный поток на вершину, V_R — скорость латерального роста, V_L — скорость вертикального роста.

В частном случае, когда V_R не зависит от L , уравнение (3) упрощается:

$$R(z, L) = R_d + V_R(z) [t(L) - t(z)], \quad (4)$$

где

$$t(L) = \int_0^L \frac{dL'}{V_L(L')}. \quad (5)$$

Физический смысл уравнений (4) и (5) очевиден: если функция V_R в данной точке зависит только от z , то утолщение ННК есть скорость латерального роста, умноженная на время роста, которое равно $t(L) - t(z)$, где $t(L)$ — время выращивания ННК длины L с момента начала осаждения (см. рис. 1, *a*).

Дальнейшее исследование требует выбора определенных моделей для скоростей вертикального и латерального роста. В настоящей работе используется обычная модель диффузионного роста ННК в высоковакуумных условиях [7]. Считается, что скорость вертикального роста равна сумме скорости осаждения материала за вычетом десорбции из капли и скорости роста неактивированной поверхности и диффузионного потока на вершину ННК [7,14]:

$$V_L(L) = (\varepsilon - \gamma)V + \frac{\Omega}{\pi R_d^2} j_{\text{diff}}(L). \quad (6)$$

Здесь $\varepsilon = (V - V_s)/V$ есть относительная разность скоростей осаждения материала V и роста неактивированной поверхности V_s , предполагаемая примерно постоянной в процессе роста. Величина $\gamma = 2C\Omega r_1/V\tau_1$ есть относительная скорость десорбции из капли, $\Omega = h\sigma$ — объем атома в кристалле, h — высота монослоя,

σ — площадь, занимаемая атомом на поверхности, $r_l \approx h \approx \sigma^{1/2}$ — межмолекулярное расстояние в жидкой фазе, τ_l — среднее время жизни частиц полупроводникового материала в капле. Поток частиц, поступающих за единицу времени на вершину ННК за счет диффузии с боковой поверхности, равен

$$j_{\text{diff}}(L) = -2\pi R_d D \left. \frac{dn}{dz} \right|_{z=L}, \quad (7)$$

где n — поверхностная концентрация адатомов на боковой поверхности и D — их коэффициент диффузии. В рассматриваемом случае высоковакуумного осаждения, когда длина свободного пробега частиц в газообразной фазе велика и поток направлен перпендикулярно поверхности, адсорбция непосредственно на боковой поверхности будет мала. Тогда поток на вершину висера состоит из частиц, осажденных на поверхность подложки, мигрирующих к основанию ННК и через его боковую поверхность — в каплю (рис. 1, *b*). В дальнейшем считается заданным диффузионный поток к основанию ННК (при $z = 0$) на единицу длины периметра основания, причем считается, что он не зависит от радиуса основания $R_0 = R(z = 0)$:

$$\left. \frac{j_{\text{diff}}(0)}{2\pi R_0} \right|_{z=0} = -D \left. \frac{dn}{dz} \right|_{z=0} = \text{const}. \quad (8)$$

Как показано в [14], выражение (8) справедливо, если эффективная диффузионная длина адатома на поверхности подложки много меньше или сравнима с R_0 . Тогда диффузионный поток просто пропорционален периметру основания и длина ННК зависит от его радиуса как $1/R$, что подтверждается рядом экспериментов для различных ННК из $A^{III}B^V$ [5,7] и Si [6].

Скорость латерального роста ННК будем рассчитывать в предположении о полицентрическом характере нуклеации [17]. Это означает, что на боковой поверхности возникает много двумерных островков, которые затем растут, сливаются друг с другом и образуют сплошной двумерный слой (рис. 1, *b*), а конечным размером грани можно пренебречь. Последовательное заполнение двумерных слоев и приводит к латеральному росту ННК. В стационарном случае скорость латерального роста за счет полицентрической двумерной нуклеации определяется известным выражением [17]:

$$V_R(\xi) = h [I(\xi)v^2(\xi)]^{1/3}. \quad (9)$$

Здесь скорость (или интенсивность) нуклеации I и скорость роста двумерных островков $v = dr/dt$ (r — радиус такого островка) зависят от пересыщения адатомов на боковой поверхности. Последнее определяется согласно соотношению

$$\xi = \frac{n}{n_{\text{eq}}} - 1,$$

где n_{eq} — равновесная концентрация адатомов на боковой поверхности при температуре роста T . В общем

случае ξ является функцией двух переменных, z и L . Влияние кривизны поверхности на характеристики процесса нуклеации в излагаемой модели не учитывается, что оправдано для случая ограненного ННК (рис. 1, *b*). Для функций $I(\xi)$ и $v(\xi)$ используются стандартные формулы классической теории нуклеации на кристаллической поверхности [15,17,18]:

$$I = \frac{1}{\sqrt{\pi} \sigma \tau_D} (\xi + 1) \ln^{1/2}(\xi + 1) \exp \left[-\frac{a}{\ln(\xi + 1)} \right], \quad (10)$$

$$a \equiv \pi \sigma \left(\frac{\chi}{k_B T} \right)^2, \quad (11)$$

$$v = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \xi. \quad (12)$$

Здесь χ — межфазовая энергия границы островка на единицу длины (по порядку величины χ можно оценивать как $\chi \approx \psi h$, где ψ — поверхностная энергия боковых граней), k_B — постоянная Больцмана. Выражения (11), (12) записаны для зародышей в форме дисков радиуса r и моноатомной высоты h . Кроме того, в (12) предполагается, что число атомов, присоединяющихся к островку за единицу времени, пропорционально его периметру. Характерное время роста островков $\tau_D \approx t_D/\theta_{\text{eq}}$, где

$$t_D = v_D^{-1} \exp \left(\frac{E_D}{k_B T} \right)$$

— время между диффузионными прыжками, v_D — предэкспоненциальный фактор, E_D — активационный барьер диффузии, $\theta_{\text{eq}} = \sigma n_{\text{eq}} = \exp(-\Lambda/k_B T)$ — равновесное заполнение боковой поверхности адатомами, Λ — скрытая теплота конденсации двумерного „пара“ адатомов.

Концентрация адатомов n подчиняется одномерному стационарному уравнению типа „диффузия + реакции“ на искривленной поверхности

$$-\frac{d}{dz} \left[2\pi R D \frac{dn}{dz} \right] = 2\pi R \left[J_{\text{eff}} - \frac{n}{\tau_A} - \frac{V_R}{\Omega} \right]. \quad (13)$$

В левой части здесь стоит изменение числа частиц за счет диффузии, а правая часть учитывает адсорбцию (J_{eff} — поток из газообразной фазы), десорбцию (τ_A — характерное время жизни адатома) и нуклеацию. Если радиус ННК как функция z меняется медленнее, чем концентрация n , то в первом приближении кривизну поверхности можно не учитывать, положив в уравнении (13) $R \approx \text{const}$. Для этого необходимо выполнение условия

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dz} \frac{dn}{dz} \ll \frac{d^2 n}{dz^2}.$$

На качественном уровне для справедливости приведенного далее рассмотрения нужно, чтобы оба члена были по крайней мере одного порядка. В соответствии со сказанным выше при МПЭ и других высоковакуумных технологиях осаждения можно положить

$J_{\text{eff}} \approx 0$. Кроме того, поскольку из эксперимента известно [19], что нуклеация на боковых гранях существенна при низких температурах (менее 500°C для системы GaAs/GaAs(111)В–Au), можно не учитывать и десорбцию адатомов, считая $\tau_A \rightarrow \infty$. В рамках сделанных упрощений уравнение (13) приобретает вид

$$Dn_{\text{eq}} \frac{d^2\xi}{dz^2} = \frac{V_R(\xi)}{\Omega}. \quad (14)$$

Скорость латерального роста в соответствии с (9), (10), (12) является нелинейной функцией пересыщения ξ . Как будет показано далее, упрощенное уравнение (14) уже допускает аналитическое исследование. Определяя пересыщение адатомов из решения (14), по формулам (9)–(12) рассчитывается скорость латерального роста. Затем по формуле (7) находится диффузионный поток на вершину ННК и по формуле (6) — скорость вертикального роста, откуда по формуле (3) можно рассчитать форму ННК заданной длины, что и является основной целью работы.

3. Условия на границе с подложкой

Для решения уравнения (14) требуется 2 граничных условия, одно из которых уже задано выражением (8), а именно фиксировано значение производной искомой функции при $z = 0$. Кроме того, будем считать, что фиксировано и само значение пересыщения на границе с подложкой $\xi_0 = \xi(z = 0)$. Численные значения характеристик на границе с подложкой и, главное, их зависимости от условий роста могут быть оценены исходя из следующих соображений. Как показано в [15], если диффузионный поток на единицу длины периметра основания ННК и островков не зависит от их радиуса, то простое рассмотрение материального баланса в системе дает оценки:

$$\frac{j_0}{2\pi R_0} = \frac{\varepsilon V}{\Omega P_W}, \quad (15)$$

$$\varepsilon = \frac{P_W}{P_I + P_W}. \quad (16)$$

Здесь $j_0 = j_{\text{diff}}(0)$, P_I — усредненный по времени формирования слоя периметр островков на поверхности подложки (с учетом их слияния), $P_W = 2\pi\langle R \rangle N_W$ — средний периметр основания ННК в процессе роста. Оба периметра отнесены к единице площади поверхности. При низких температурах поверхности вероятность миграции адатомов к ННК, как правило, уменьшается, поскольку на поверхности возникает больше островков [20]. Периметр P_I пропорционален квадратному корню из поверхностной плотности островков и зависит

от температуры T и потока V следующим образом [20]:

$$P_I \propto V \exp \left[\frac{3\Lambda_s/2 + E_{D_s}}{k_B T} \right]. \quad (17)$$

Смысл величин, входящих в правую часть (17), такой же, как и раньше, а индекс „s“ означает, что они относятся к поверхности подложки.

Для оценки пересыщения на границе с подложкой предположим, что скорость латерального роста при $z = 0$ примерно такая же, как и скорость вертикального роста самой подложки:

$$V_R(0) \approx V_s = (1 - \varepsilon)V. \quad (18)$$

Учитывая выражения (9), (10), (12) при $z = 0$, а также оценку (16), из (18) следует трансцендентное уравнение для ξ_0 . Его решение с логарифмической точностью можно записать в виде

$$\xi_0 \approx \exp \left[\frac{a}{3 \ln \left(\frac{h}{(1-\varepsilon)V\tau_D} \right)} \right]. \quad (19)$$

В показателе экспоненты при $1 - \varepsilon \approx 1$ стоит отношение двух больших величин — энергетической константы a (обычно — величина более 10 [17]) и логарифма отношения макроскопического времени осаждения моно-слоя h/V к микроскопическому времени роста островков τ_D . Полученные выражения (15), (19) позволяют оценить значения параметров, входящих в граничные условия к уравнению (14), а также определить их поведение при изменении T и V , что необходимо для исследования зависимости эффекта от условий осаждения.

4. Аналитическое решение задачи

Для аналитического исследования уравнения (14), в соответствии с теорией нуклеации [18], представим скорость латерального роста (9) в виде

$$V_R = V_R(0) \exp(-U). \quad (20)$$

Здесь

$$U = \frac{\Gamma}{3} \left(\frac{\xi_0 - \xi}{\xi_0} \right) \quad (21)$$

есть новая искомая функция, а параметр

$$\Gamma = \left(\frac{\xi_0}{\xi_0 + 1} \right) \frac{a}{\ln^2(\xi_0 + 1)} \approx i_c(\xi_0) \quad (22)$$

по порядку величины равен числу частиц в критическом зародыше i_c при пересыщении ξ_0 . Справедливость аппроксимации (20) обусловлена чрезвычайно резкой зависимостью скорости нуклеации (10) от пересыщения и, как следствие, сильным неравенством $\Gamma \gg 1$. Переходя

в (14) к функции U , приходим к задаче

$$\begin{cases} \frac{d^2U}{dx^2} = -\exp(-U), \\ U(x=0) = 0, \quad U'(x=0) = \sqrt{A}. \end{cases} \quad (23)$$

Здесь $x = z/L^*$ — безразмерная координата, L^* — характерная длина, \sqrt{A} — положительная величина, характеризующая значение потока к основанию ННК. Указанные величины равны

$$L^* = \left[\frac{3\Omega D n_{\text{eq}} \xi_0}{V_R(0)\Gamma} \right]^{1/2} \approx \left[\frac{3\Omega \xi_0}{4(1-\varepsilon)\Gamma V \tau_D} \right]^{1/2}, \quad (24)$$

$$\sqrt{A} = \frac{\Gamma}{2D n_{\text{eq}} \xi_0} \frac{j_{\text{diff}}(0)}{2\pi R_0} L^* \approx \frac{1}{L^* P_I}. \quad (25)$$

Здесь вначале указаны точные формулы, а приближенные выражения получаются из точных с использованием оценок, приведенных в разд. 3, с учетом простейшей аппроксимации коэффициента диффузии в решеточной модели $D \approx \sigma/4t_D$.

Уравнение (23) относится к классу точно интегрируемых. Умножение (23) на dU/dx с последующим интегрированием позволяет понизить порядок уравнения, а возникающий затем интеграл берется аналитически. Решение задачи (23) имеет вид

$$U(x) = 2 \ln \left[\frac{\text{sh}[\alpha(x+x_0)]}{\sqrt{2}\alpha} \right] \quad (26)$$

с параметрами

$$\alpha = \frac{\sqrt{A-2}}{2}, \quad x_0 = -\frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{\sqrt{1/2 + \alpha^2} - \alpha}{\sqrt{1/2 + \alpha^2} + \alpha} \right). \quad (27)$$

В данном случае пересыщение на боковых гранях не зависит от длины ННК, поэтому результат для радиуса ННК будет иметь вид (4). В безразмерных переменных решение для приведенного радиуса $\rho(x, l) = R(x, l)/R_d$, где $l = L/L^*$ есть приведенная длина ННК, в соответствии с (5), (7) и (21) определяется выражением

$$\rho(x, l) = 1 + \frac{1}{2} \exp[-U(x)] \int_x^l \frac{dx'}{dU/dx' + \beta}, \quad (28)$$

где

$$\beta = \frac{(\varepsilon - \gamma)VR_d}{2V_R(0)L^*}. \quad (29)$$

Учитывая, что, согласно (26), $\exp[-U(x)] = 2\alpha^2/\text{sh}^2[\alpha(x+x_0)]$ и $dU/dx = 2\alpha \text{cth}[\alpha(x+x_0)]$, то, беря интеграл в (28), после несложных вычислений получаем решение для приведенного радиуса ННК как

функцию параметров α и β :

$$\rho(x, l) = 1 + \frac{f(x, l)}{4 \text{sh}^2[\alpha(x+x_0)]}, \quad (30)$$

$$f(x, l) = \begin{cases} \frac{1}{1-\beta^2/4\alpha} \left\{ 2 \ln \left[\frac{\text{ch}(\varphi_l + \lambda)}{\text{ch}[(\varphi_x + \lambda)]} \right] - \beta(l-x) \right\}, & \beta < 2\alpha; \\ \alpha(l-x) - \frac{1}{2} (e^{-2\alpha(x+x_0)} - e^{-2\alpha(l+x_0)}), & \beta = 2\alpha; \\ \frac{1}{\beta^2/4\alpha - 1} \left\{ \beta(l-x) - 2 \ln \left[\frac{\text{sh} \varphi_l + \kappa}{\text{sh}(\varphi_x + \kappa)} \right] \right\}, & \beta > 2\alpha. \end{cases} \quad (31)$$

Здесь введены обозначения:

$$\varphi_l \equiv \alpha(l+x_0), \quad \varphi_x \equiv \alpha(x+x_0),$$

$$\lambda \equiv \text{arcth} \left(\frac{\beta}{2\alpha} \right), \quad \kappa \equiv \text{arcth} \left(\frac{2\alpha}{\beta} \right).$$

Если диффузионная составляющая скорости вертикального роста много больше адсорбционной, что обычно справедливо для достаточно тонких ННК [15], то в полученном решении можно перейти к пределу $\beta = 0$. Тогда форма ННК определяется лишь одним параметром α :

$$\rho(x, l) = 1 + \frac{1}{2 \text{sh}^2[\alpha(x+x_0)]} \ln \left[\frac{\text{ch}(\alpha(l+x_0))}{\text{ch}(\alpha(x+x_0))} \right]. \quad (32)$$

Как следует из (26), (30)–(32), профиль пересыщения на боковых гранях и определяемая им форма ННК при МПЭ существенно зависят от потока с основной поверхности к основанию ННК (параметр α). При этом существует критическое значение потока, отвечающее $A_c = 2$ и $\alpha_c = 0$, ниже которого диффузионный рост невозможен. Это соответствует нефизическим осцилляциям решения (26) с бесконечной амплитудой при мнимых значениях α . Анализ полученных результатов, численные оценки для модельной системы и их сопоставление с экспериментальными данными приведены в следующем разделе.

5. Результаты и их обсуждение

Для качественного анализа полученных решений будем считать, что диффузионный вклад в скорость роста ННК много больше адсорбционного, тогда форма ННК описывается упрощенной формулой (32). При больших значениях потока с поверхности к основаниям ННК ($\alpha \gg 1$) форма ННК, исключая, возможно, лишь очень малую область вблизи основания (так называемые „пьедесталы“), будет цилиндрической, т.е. нуклеация на боковых стенках пренебрежимо мала. Характерный

масштаб нуклеации $\sim 1/\alpha$ много меньше 1. При уменьшении диффузионного потока форма ННК будет меняться с цилиндрической на конусообразную. При этом все большая часть частиц, приходящих с поверхности подложки, будет встраиваться в растущую боковую поверхность ННК и не доходить до его вершины, в результате чего длина ННК будет уменьшаться. При достижении критического значения потока, соответствующего $A_c = 2$, решение (32) выходит на универсальную асимптотическую зависимость, которая получается из (32) при предельном переходе $\alpha \rightarrow 0$. Учитывая, что при $\alpha \rightarrow 0$ $x_0 \rightarrow \sqrt{2}$, из (32) получаем

$$\rho_c(x, l) = \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \left(\frac{l + \sqrt{2}}{x + \sqrt{2}} \right)^2. \quad (33)$$

Эта функция, соответствующая жирной пунктирной прямой на рис. 2, не зависит ни от каких параметров модели и определяется исключительно видом самих модельных уравнений. В пространстве внешних параметров, задающих условия роста (температура, скорость осаждения и т.д.) для данной системы материалов, кривая (33) на плоскости (ρ, l) , отделяет область допустимых форм ННК от нефизической области решений, в которой ННК вообще не могут расти диффузионно. Физической причиной этому служит чрезвычайно интенсивный захват адатомов за счет нуклеации на боковых гранях. Из (33) видно, что в асимптотическом режиме роста основание ННК данной длины $\rho(0, l)$ растет при больших l как l^2 , т.е. боковой рост доминирует над вертикальным. Поэтому для выращивания ННК конечной длины l требуется бесконечное время. Характерный масштаб нуклеации $\sim 1/\alpha$ стремится к бесконечности.

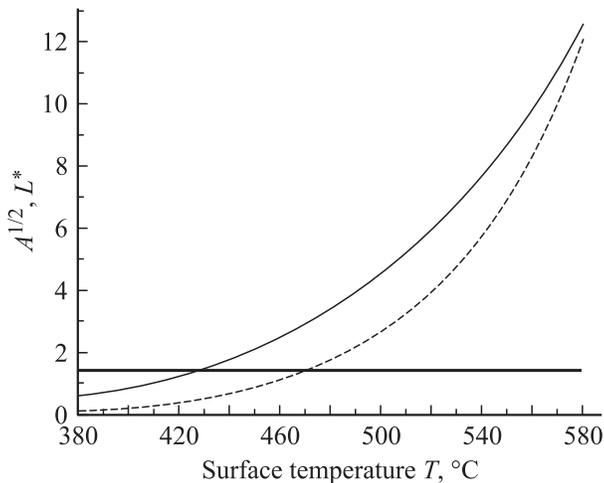


Рис. 2. Температурные зависимости диффузионного потока адатомов к основанию ННК $u'(0) = \sqrt{A}$ (сплошная линия) и характерной длины L^* в масштабе 1:10 (пунктирная линия) для параметров модели, перечисленных в основном тексте. Жирная прямая соответствует критическому значению потока, ниже которого диффузионный рост невозможен.

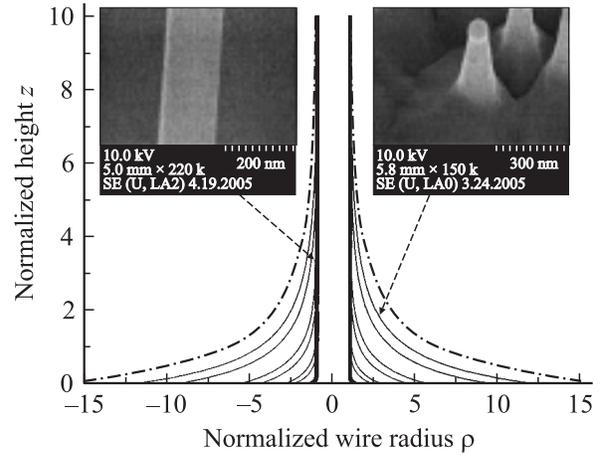


Рис. 3. Форма ННК при фиксированной безразмерной длине $l = 10$, рассчитанная по формуле (34) при $\sqrt{A} = 13$ (жирный цилиндр) и $\sqrt{A} = \sqrt{2}$ (критическая кривая, жирная штрих-пунктирная линия). Тонким сплошным линиям соответствуют значения \sqrt{A} (снизу вверх): 7.8, 4.5, 3.3, 2.4, 1.9, 1.5. На вставках — РЭМ-изображения GaAs-ННК, выращенных при $T = 550$ (слева) и 430°C (справа).

Рассмотрим теперь кратко соответствие результатов модели с экспериментальными данными. Ростовые эксперименты МПЭ по формированию GaAs-ННК на поверхности GaAs(111)В, активированной каплями Au, проводились в интервале ростовых температур $T = 400\text{--}600^\circ\text{C}$. Прочие условия роста поддерживались постоянными. Детали экспериментов можно найти, например, в [19]. Из анализа экспериментальных данных следует, что в интервале температур поверхности примерно $500\text{--}600^\circ\text{C}$ GaAs-ННК имеют привычную цилиндрическую форму с радиусом, равным радиусу начальной капли (до момента достижения длины $L \approx 3$ мкм, когда начинается заострение на вершине). При понижении температуры, в интервале примерно $400\text{--}500^\circ\text{C}$, ННК приобретают характерную конусообразную форму. Длина ННК при заданной толщине осаждения GaAs существенно уменьшается при понижении температуры. Типичные изображения GaAs-ННК в различных температурных диапазонах, полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), приведены на вставках к рис. 3. Отсюда можно сделать вывод, что при уменьшении T ниже 500°C нуклеация на боковых стенках становится существенной и определяет наблюдаемое изменение формы и длины ННК.

Для качественного сопоставления теории и эксперимента рассмотрим температурную зависимость модельных параметров на основе упрощенных выражений (24), (25). В соответствии с (24), при $\xi_0 \approx 1$ характерный масштаб $L^* \propto [(1 - \varepsilon)V\tau_D]^{-1/2}$, что при малых ε дает зависимость L^* от T и V вида

$$L^* \propto \frac{1}{\sqrt{V}} \exp \left[-\frac{(E_D + \Lambda)}{k_B T} \right]. \quad (34)$$

Масштаб L^* уменьшается при понижении ростовой температуры поверхности T в силу двух причин: замедления диффузии и уменьшения концентрации адатомов на поверхности. Используя результат (34), а также зависимость периметра островков P_l от условий осаждения (17) в соотношении (25), для безразмерного потока к основанию ННК получаем

$$\sqrt{A} \propto \frac{1}{\sqrt{V}} \exp \left[-\frac{(E_D + 2\Lambda)}{2k_B T} \right]. \quad (35)$$

При получении качественных зависимостей параметров роста от T и V мы считали $\varepsilon < 0.5$, $\xi_0 \approx 1$, а также предполагали равенство активационных барьеров диффузии и скрытой теплоты конденсации на поверхности подложки и на боковой поверхности ($E_D \approx E_{D,s}$; $\Lambda \approx \Lambda_s$). Таким образом, поток адатомов с поверхности к основанию ННК также уменьшается при понижении температуры роста, во-первых, из-за замедления диффузии и, во-вторых, вследствие увеличения поверхностной плотности островков на поверхности, что затрудняет миграцию на боковую поверхность ННК. Проведем теперь некоторые численные оценки для модельной системы, примерно соответствующей росту GaAs-ННК по методу МПЭ [7,20]. Пусть начальная температура поверхности $T_0 = 580^\circ\text{C}$, а скорость осаждения GaAs V фиксирована и равна 0.5 монослоев в секунду. Будем исходить из значения диффузионной длины атома Ga при 580°C $\lambda_0 = \sqrt{D_0 \tau_A^0} \approx 3$ мкм [8] и времени жизни $\tau_A^0 \approx 2$ с. Из решеточной аппроксимации $D = \sigma/4t_D$ получим оценку для диффузионного времени $t_D^0 \approx 10^{-8}$ с. При $v_D \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$ это дает разумную оценку для активационного барьера диффузии $E_D \approx 0.7$ эВ. Принимая равновесное заполнение поверхности адатомами равным $\theta_{\text{ср}}^0 \approx 6 \cdot 10^{-3}$, для скрытой теплоты фазового перехода на поверхности получаем $\Lambda \approx 0.38$ эВ. При данных значениях параметров характерное время присоединения частиц к островкам $\tau_D^0 \approx 1.7 \cdot 10^{-6}$ с. Значение безразмерного параметра $V\tau_D^0/h$ примерно равно $8 \cdot 10^{-7}$, откуда активационный барьер нуклеации $F_0(\xi_0)$, оцененный по формуле (19) при $\varepsilon_0 = 0.5$, равен 44. При значении энергетической константы $a_0 = 40$ это соответствует пересыщению $\xi_0 \approx 1.5$ и, в соответствии с классической теорией нуклеации критическому размеру $i_c(\xi_0) = 48$ частиц. Значение параметра Γ в (22) примерно равно 29. Для характерного масштаба нуклеации на боковой поверхности формула (24) дает $L_0^* \approx 20$ нм. Безразмерный диффузионный поток, оцененный по формуле (25) при плотности ННК $N_W^0 \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ и среднем радиусе ННК $\langle R \rangle \approx 50$ нм, равен $\sqrt{A_0} \approx 13$.

Температурные зависимости $\sqrt{A}(T)$ и $L^*(T)$, полученные по формулам (34), (35) при данных значениях модельных параметров, представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что диффузионный поток для рассматриваемых параметров модели достигает „опасного“ критического значения $\sqrt{2}$ при понижении температуры до $T_c = 425^\circ\text{C}$. Ниже этой температуры диффузионный

рост невозможен, поскольку абсолютное большинство адатомов захватывается центрами нуклеации на боковой поверхности и не может достигнуть вершины ННК. Заметим, что данное значение критической температуры выше температуры замерзания раствора Au–Ga $\sim 320^\circ\text{C}$ [19], поэтому срыв роста из-за нуклеации на боковой поверхности при МПЭ может наступать раньше, чем прекращение ПЖК-роста вследствие отвердевания капли. Форма ННК при различных температурах (диффузионных потоках), представленная на рис. 3, рассчитывалась следующим образом. Значения параметра \sqrt{A} вычислялись по формуле (35) для приведенных выше модельных параметров при температурах $T = 580, 540, 500, 480, 440, 430$ и 425°C , параметры α и x_0 рассчитывались в соответствии с их определением (27). Затем по формуле (32) рассчитывалась функция $\rho(x, l)$ при фиксированном значении $l = 10$. Видно, что при $T = 580^\circ\text{C}$ ($\sqrt{A} \approx 13$, рис. 2) форма ННК — цилиндрическая практически по всей его длине и вначале слабо изменяется при понижении T . Однако по мере приближения температуры к критическому значению, ННК начинают заметно уширяться вначале у основания, а затем и по всей длине. При $T \rightarrow T_c$ форма ННК приобретает асимптотический вид (33). Естественно, что в размерных переменных $R(z, l)$ конусообразные ННК будут гораздо короче цилиндрических.

6. Заключение

В работе построена феноменологическая модель нуклеации на боковой поверхности и латерального роста ННК при МПЭ и других высоковакуумных технологиях осаждения. Теоретически показано, что нуклеация на боковой поверхности сказывается при уменьшении ростовой температуры поверхности. Это качественно соответствует экспериментальным данным по росту GaAs-ННК по методу МПЭ на поверхности GaAs(111)В, активированной Au, где конусообразная форма ННК наблюдается в интервале $400\text{--}500^\circ\text{C}$. Продемонстрировано существование некоторого минимального значения диффузионного потока с поверхности подложки на ННК (соответствующего критической температуре), ниже которого диффузионный рост невозможен. Отметим, что упрощенная модель, исследованная в работе, не учитывает искривленную форму поверхности ННК, на которой осуществляется транспорт адатомов, а также попадание частиц из молекулярного пучка на конусообразную боковую поверхность. В частности, легко видеть, что условие $d \ln \rho / dx \ll d \ln (dU/dx) / dx$ гарантировано при $\alpha \gg 1$, но при приближении к критической кривой (33) заведомо не выполняется, поэтому полученные результаты при значительном латеральном росте ННК — лишь качественные. Включение указанных механизмов в рассмотрение позволит более точно рассчитать форму ННК при различных условиях осаждения, что и будет являться предметом дальнейших исследований.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, программами РАН и грантом Федерального агентства по науке и инновациям. Один из авторов (Н.В. Сибирев) благодарен фонду „Династия“ за финансовую поддержку работы.

Список литературы

- [1] A.B. Greytak, L.J. Lauhon, M.S. Gudixsen, C.M. Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4176 (2004).
- [2] M.T. Bjork, B.J. Ohlsson, T. Sass, A.I. Persson, C. Thelander, M.H. Magnusson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1058 (2002).
- [3] E. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, C.M. Lieber. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 14017 (2004).
- [4] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Hara-guchi, M. Koguchi. *J. Appl. Phys.*, **77**, 447 (1995).
- [5] J. Johansson, B.A. Wacaser, K.A. Dick, W. Seifert. *Nano-technology*, **17**, S355 (2006).
- [6] 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).
- [7] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B*, **71**, 205325 (2005).
- [8] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M.-N. Mérat-Combes, L. Travers, F. Glas. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203101 (2005).
- [9] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [10] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [11] T. Bryllet, L.-E. Wernerson, T. Löwgren, L. Samuelson. *Nano-technology*, **17**, S227 (2006).
- [12] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов. *ФТП*, **39** (5), 587 (2005).
- [13] M.C. Plante, R.R. LaPierre. *J. Cryst. Growth*, **286** (2), 394 (2006).
- [14] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Р.А. Сурис, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов, М. Tchernycheva, J.C. Harmand. *ФТП*, **40** (9), 1103 (2006).
- [15] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, J.C. Harmand, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. E*, **73**, 021603 (2006).
- [16] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, А.В. Веретеха, А.Г. Гладышев, В.М. Устинов. *ФТТ*, **48** (4), 737 (2006).
- [17] D. Kashchiev. *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Oxford, Butterworth Heinemann, 2000).
- [18] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys. Rev. E*, **70**, 031604 (2004).
- [19] M. Tchernycheva, J.C. Harmand, G. Patriarche, L. Travers, G.E. Cirlin. *Nanotechnology*, **17**, 4025 (2006).
- [20] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин. *ФТП*, **39** (11), 1312 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Nucleation on the sidewalls and the shape of vertical nanowires

V.G. Dubrovskii^{*+}, N.V. Sibirev[§], G.E. Cirlin^{*+§},
V.M. Ustinov^{*+}, J.C. Harmand[•]

^{*} St. Petersburg Physical Technological Centre
of the Russian Academy of Sciences
for Research and Education,

194021 St. Petersburg, Russia

⁺ Ioffe Physicotechnical Institute,

Russian Academy of Sciences,

194021 St. Petersburg, Russia

[§] Institute for Analytical Instrumentation,

Russian Academy of Sciences,

190103 St. Petersburg, Russia

[•] CNRS-LPN, Marcoussis, France

Abstract Theoretical model for nucleation on the nanowire sidewalls during molecular beam epitaxy and other high vacuum deposition techniques has been developed. A model solution for the wire geometrical shape has been obtained that enables the description of the process depending on the value of adatom diffusion flux from the substrate surface to the wire base. The substrate temperature dependence of the effect has been studied theoretically. It is demonstrated that nucleation becomes pronounced at low temperatures and changes the shape of growing wires to conical, while the overall length of the wire decreases. Theoretical results obtained are qualitatively compared to the available experimental data on the GaAs nanowires, grown by molecular beam epitaxy on the GaAs(111)B surface activated by Au seed drops within the temperature range from 400 to 600°C.