

01;05

Рост нанометровых нитевидных кристаллов по обобщенному механизму „пар—жидкость—кристалл“

© В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев

Научно-образовательный комплекс „Санкт-Петербургский физико-технический научно-образовательный центр РАН“
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru
Институт аналитического приборостроения РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 21 октября 2005 г.

Построена теоретическая модель роста нанометровых нитевидных кристаллов по обобщенному механизму „пар—жидкость—кристалл“, когда атомы попадают в каплю как непосредственно из газовой фазы, так и за счет диффузии с поверхности подложки и с боковых стенок кристалла. Получено выражение для длины нитевидного кристалла L в зависимости от радиуса капли R и толщины осажденного материала H . Показано, что в общем случае закон роста кристалла $L(H)$ линеен при малых и при больших H и содержит криволинейный участок на промежуточном этапе роста. Длина достаточно тонких кристаллов обратно пропорциональна его радиусу. Полученные результаты обобщают теоретические модели, предложенные ранее для случая роста нанометровых нитевидных кристаллов методами газофазной эпитаксии и молекулярно-пучковой эпитаксии.

PACS: 61.46.Nk. 81.10.-h

Полупроводниковые нанометровые нитевидные кристаллы (ННК) являются перспективными элементами для создания нового поколения микроэлектронных [1,2], оптоэлектронных [3] и аналитических [4] приборов. Современные ННК выращиваются методом газофазной эпи-

таксии (ГФЭ) или молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на поверхности, активированной каплями — катализаторами роста. Согласно общепринятым представлениям, ННК формируются по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК), описанному в 1964 г. Вагнером и Эллисом для интерпретации экспериментов по осаждению Si из SiH₄ на поверхности Si(111), активированной Au [5]. В ПЖК-механизме полупроводниковый материал сначала растворяется в капле, а затем кристаллизуется на границе раздела жидкость–кристалл под каплей. При классическом адсорбционно-стимулированном ПЖК росте материал попадает в каплю непосредственно из пара, при диффузионно-стимулированном ПЖК росте — за счет диффузии по боковым стенкам ННК. Эти механизмы по отдельности были ранее исследованы теоретически, соответствующие результаты можно найти в [6]. В действительности, однако, адсорбционный и диффузионный рост идут одновременно, причем адсорбция и диффузия атомов в общем случае происходят на поверхности подложки и на боковой поверхности ННК. Целью работы является построение теоретической модели обобщенного ПЖК роста, позволяющей определить длину ННК при наличии указанных процессов. Эта модель обобщает результаты, полученные ранее, и, в принципе, подходит для любой технологии осаждения материала.

Простейшее кинетическое уравнение баланса на вершине ННК, позволяющее определить скорость вертикального роста ННК dL/dt , имеет вид [7]

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \frac{dL}{dt} = \left(\frac{V - V_s}{\Omega_s} - \frac{2Cr_l}{\tau_l} \right) \pi R^2 + j_L. \quad (1)$$

Здесь R — радиус ННК, V — скорость осаждения (в nm/s), V_s — скорость вертикального роста неактивированной поверхности, C — объемная концентрация раствора в капле, r_l — межмолекулярное расстояние в жидкости, τ_l — время жизни атома в капле, Ω_s — объем атома в твердой фазе, j_L — диффузионный поток на вершину ННК (при $z = L$). Первое слагаемое в правой части (1) учитывает адсорбцию на поверхности капли, второе — рост неактивированной поверхности, третье — десорбцию из капли и четвертое — диффузию атомов с боковой поверхности [7]. Поток j_L рассчитывается по формуле

$$j_L = -D_f n_{eq}^f 2\pi R \left. \frac{d\eta}{dz} \right|_{z=L}. \quad (2)$$

Здесь D_f есть коэффициент диффузии атомов на боковой поверхности, n_{eq}^f — их равновесная поверхностная концентрация, $\eta = n^f/n_{eq}^f - 1$ —

пересыщение атомов на боковой поверхности. Пересыщение η в стационарном режиме подчиняется уравнению

$$L_f^2 \frac{d^2\eta}{dz^2} - \eta = -\eta_0. \quad (3)$$

Здесь $L_f = \sqrt{D_f \tau_f}$ — диффузионная длина атома на боковой поверхности, D_f — коэффициент диффузии, τ_f — среднее время жизни, $\eta_0 = (V/h)\tau_f \sin \alpha / \theta_f - 1$, V/h — скорость осаждения материала в монослоях в секунду (МС/с), $\theta_f = \sigma n_{eq}^f$ — равновесная заполненность боковой поверхности атомами, h — высота МС, σ — площадь, занимаемая атомом на поверхности, и α — угол падения пучка. В случае МПЭ обычно можно считать, что для вертикально стоящих ННК $\alpha \approx 0$, т.е. частицы из молекулярного пучка практически не попадают на боковую поверхность. Для случая ГФЭ, напротив, $\alpha \approx 90^\circ$, поскольку пар заполняет все пространство между ННК. Уравнение (3) учитывает: а) адсорбцию с вероятностью $V \sin \alpha$, б) десорбцию с вероятностью $1/\tau_f$ и в) диффузию по боковой поверхности ННК. Граничные условия к уравнению (3) имеют вид

$$-D_f n_{eq}^f 2\pi R \left. \frac{d\eta}{dz} \right|_{z=0} = j_0; \quad \eta(z=L) = \xi. \quad (4)$$

Граничное условие при $z=0$ выражает собой уравнение непрерывности: поток атомов с поверхности эпитаксиально растущего слоя к основанию ННК равен потоку на его боковую поверхность. Второе граничное условие при $z=L$ есть просто требование равенства пересыщений на вершине ННК и в капле, здесь $\xi = C/C_{eq} - 1$, C_{eq} — равновесная объемная концентрация раствора. Для оценки потока к основанию ННК предположим, что j_0 пропорционален периметру ННК, тогда $j_0 = \frac{R}{\langle R \rangle N_w} J_\Sigma$, где $\langle R \rangle$ — средний радиус ансамбля капель, N_w — их поверхностная плотность и J_Σ — полный поток на ННК с единицы площади поверхности. С другой стороны, при малой десорбции с поверхности эпитаксиального слоя разность в скорости осаждения материала V и скорости роста поверхности V_s обусловлена в основном уходом атомов на ННК, поэтому можно написать $J_\Sigma = \frac{V-V_s}{\Omega_s}$. Отсюда находим поток атомов к основанию ННК

$$j_0 = \frac{V}{\Omega_s} \frac{\varepsilon R}{\langle R \rangle N_w}, \quad (5)$$

где $\varepsilon = \frac{V-V_s}{V} = \frac{H-H_s}{H}$ есть относительная разность скоростей осаждения и роста неактивированной поверхности.

Используя (5) в (4), решая уравнение (3) для пересыщения с граничными условиями (4), вычисляя диффузионный поток по формуле (2) и подставляя результат в (1), получаем следующее выражение для скорости роста ННК:

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \frac{R_1 + R_2 \sinh(L/L_f)}{R \cosh(L/L_f)}. \quad (6)$$

Здесь $H = Vt$ есть эффективная толщина осажденного материала за время t , $\gamma = \frac{2C\Omega_s r_l}{V\tau_f} \cong \frac{2x_{eq}(\xi+1)}{(V/h)\tau_f}$ — десорбционный вклад, x_{eq} — равновесная процентная концентрация раствора при росте. Величины R_1 и R_2 размерности длины имеют вид

$$R_1 = \frac{\varepsilon}{\pi \langle R \rangle N_w}; \quad R_2 = 2L_f \left(\sin \alpha - \frac{\theta_f}{(V/h)\tau_f} (\xi + 1) \right). \quad (7)$$

Выражение (6) для скорости роста ННК содержит не зависящее от R слагаемое и слагаемое, обратно пропорциональное радиусу ННК, которое зависит также от отношения длины ННК L к диффузионной длине L_f . Первое слагаемое в (6) учитывает адсорбцию и задержки роста ННК, вызванные десорбцией с поверхности капли (γ) и ростом подложки (ε). Очевидно, что $\varepsilon - \gamma < 1$, поэтому при адсорбционно-стимулированном росте, который наблюдается для достаточно толстых вискеро́в, длина вискеро́в L всегда меньше эффективной толщины осаждения H . Второе слагаемое в (6) учитывает диффузию атомов, адсорбированных на поверхности подложки (R_1) и на боковой поверхности (R_2) на вершину ННК. Для численной оценки коэффициентов R_1 и R_2 возьмем следующие значения параметров: $\varepsilon \sim 0.5$, $\langle R \rangle \sim 50$ nm, $N_w \sim 10^9$ cm⁻², $(V/h)\tau_f \sim 1$, $\xi + 1 \sim 1$, $L_f \sim 3000$ nm, $\theta_f \sim 10^{-3}$. Тогда $R_1 \sim 300$ nm, а R_2 меняется от ~ -6 nm при отсутствии адсорбции на боковой поверхности ($\alpha = 0$) до ~ 6000 nm при $\alpha = 1$. Данный пример показывает, что для ННК с характерными радиусами $R \sim 10$ nm диффузионный вклад в скорость роста много больше адсорбционного. При отсутствии адсорбции на боковых стенках значение R_2 мало и отрицательно ($|R_2| \ll R_1$), тогда (6) переходит в уравнение МПЭ роста ННК, хорошо соответствующее экспериментальным зависимостям $L(R)$ для GaAs [7] и Si [8] ННК. При $\alpha = 1$ значение $R_2 \approx 2L_f$ обычно много больше R_1 , при этом (6) переходит в уравнение ГФЭ роста ННК, рассмотренное в [6]. В обоих случаях диффузионный вклад в

скорость роста ННК обычно много больше адсорбционного, поэтому длина достаточно тонких ННК во много раз превосходит толщину осаждения [7]. Пренебрегая членом $\varepsilon - \gamma$ в (6) и интегрируя, получаем зависимость $L(R, H)$ в явном виде

$$\sinh\left(\frac{L}{L_f}\right) = \frac{R_1}{R_2} \left[\exp\left(\frac{R_2 H}{R L_f}\right) - 1 \right]. \quad (8)$$

Выражение (8) содержит следующие режимы роста ННК по механизму ПЖК:

1) Линейный закон роста при МПЭ, который наблюдается при $L/L_f \ll 1$ (короткие ННК) и $R_2 H / R L_f \ll 1$ (малые R_2):

$$L \cong \frac{R_1}{R} H. \quad (9)$$

В этом случае длина ННК пропорциональна толщине осаждения и обратно пропорциональна радиусу ННК с коэффициентом пропорциональности R_1 [7,8].

2) Линейный закон роста при ГФЭ, который наблюдается при $L/L_f \gg 1$ (длинные ННК) и $R_2 H / R L_f \gg 1$ (большие R_2):

$$L \cong \frac{R_2}{R} H + \text{const.} \quad (10)$$

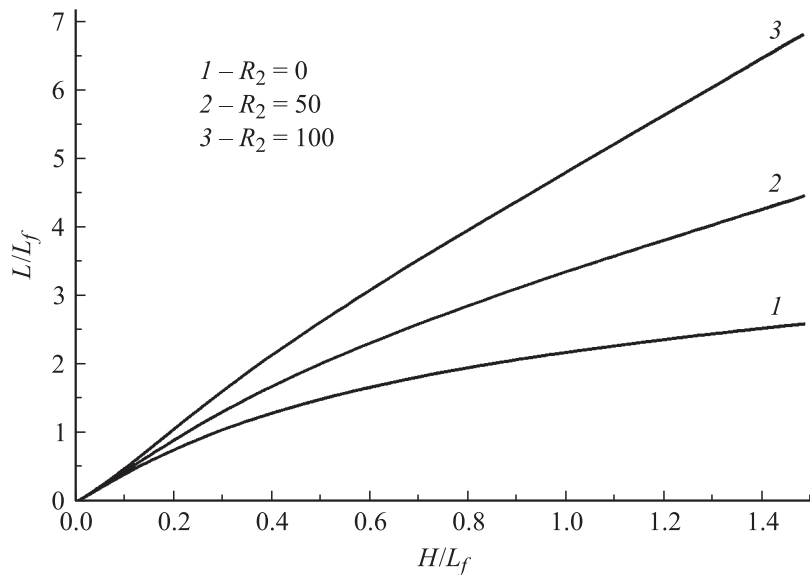
В этом случае линейная по H составляющая длины ННК обратно пропорциональна его радиусу с коэффициентом пропорциональности R_2 , при $\alpha = 90^\circ$ $R_2 \approx 2L_f$.

3) Экспоненциальный закон роста при ГФЭ, осуществляющийся на начальном этапе роста для достаточно коротких ННК ($L/L_f \ll 1$) и $R_2 H / R L_f \gg 1$ (большие R_2):

$$L \cong L_f \frac{R_1}{R_2} \exp\left(\frac{R_2 H}{R L_f}\right). \quad (11)$$

Линейный и экспоненциальный по H законы удлинения ННК обсуждались ранее в [6].

В общем случае зависимости $L(H)$ при фиксированном радиусе ННК имеют вид, изображенный на рисунке. Видно, что зависимость $L(H)$



Зависимость безразмерной длины ННК L/L_f от безразмерной толщины осажденного материала H/L_f , полученная интегрированием уравнения (6) при фиксированных $\varepsilon - \gamma = 0.1$, $R = 25$ nm, $R_1 = 100$ nm и трех различных R_2 .

имеет вид двух прямых (при малых и при больших L), соединенных между собой криволинейным участком на промежуточном этапе роста. В отличие от результатов, изложенных в [6], на начальном этапе роста зависимость $L(H)$ линейна. Полученные результаты позволяют рассчитывать и интерпретировать экспериментальные зависимости длины ННК от радиуса капли, толщины осаждения и условий выращивания при МПЭ и ГФЭ, а также получать информацию о физических параметрах системы. Например, измерение зависимостей $L(R, H)$ позволяет оценить диффузионную длину атомов на боковой поверхности ННК и скорость десорбции с поверхности капли.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке программой SANDiE и РФФИ в рамках грантов № 05-02-16495 и 05-02-08090-OFI.

Список литературы

- [1] Cui Y, Lieber C.M. // Science. 2001. V. 291. P. 851.
- [2] Bjork M.T., Ohlsson B.J., Thelander C., Persson A.I., Deppert K., Wallenberg L.R., Samuelson L. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 4458.
- [3] Duan X., Huang Y., Cui Y., Wang J., Lieber C.M. // Nature. 2001. V. 409. P. 66.
- [4] Cui Y., Wei Q., Park H., Lieber C.M. // Science. 2001. V. 293. P. 1289.
- [5] Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [6] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
- [7] Dubrovskii V.G., Cirlin G.E., Soshnikov I.P., Tonkikh A.A., Sibirev N.V., Samsonenko Yu.B., Ustinov V.M. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 205325.
- [8] Schubert L., Werner P., Zakharov N.D., Gerth G., Kolb F.M., Long L., Gösele U., Tan T.Y. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 4968.