

01;06

## Расчет функции распределения GaAs полупроводниковых наноигол по размерам

© А.Д. Большаков, В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский академический университет  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: acg1235@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 2011 г.

Проведен теоретический анализ эволюции во времени ансамбля GaAs полупроводниковых наноигол, выращиваемых на рассогласованных подложках (Si или сапфир). Расчет выполнен в предположении гауссового закона нуклеации наноиголки и постоянства ее формы в ходе дальнейшего роста. Определена функция распределения наноигол по размерам в различные моменты времени. Полученные результаты могут использоваться при оптимизации ростовых методик для получения ансамблей наноигол с заданной морфологией.

Рассогласование решеток различных полупроводниковых материалов является основной проблемой для монолитной интеграции, в частности для бездислокационного роста оптических III–V материалов на поверхности кремния [1–4]. Дислокации несоответствия, возникающие при увеличении толщины двумерного слоя выше некоторого критического значения (зависящего от рассогласования решеток), приводят к деградации оптических и транспортных свойств материала. Недавно в работах [5,6] было экспериментально продемонстрировано, что при эпитаксии GaAs на рассогласованных подложках Si и сапфира может происходить формирование ансамблей наноигол (НИ) GaAs — сильно анизотропных пирамидальных наноструктур, имеющих аспектное соотношение порядка 10 и заостренную вершину. В отличие от нитевидных нанокристаллов (ННК) GaAs, выращиваемых по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) [7–9], для которых характерен плохо контролируемый политипизм [9–11], НИ GaAs имеют чисто вюрцитную кристаллическую структуру [4–6]. Нуклеация НИ имеет спонтанный характер, что отличает рассматриваемый механизм роста от формирования полупроводниковых ННК по схеме ПЖК [7–9]. Поэтому возникает задача исследования функции распределения НИ по

размерам, характерной для спонтанной нуклеации (см., например, работы [12,13], посвященные решению аналогичной задачи для квантовых Странского–Крастанова). Цель настоящей работы — построение модели для расчетов функции распределения с использованием упрощенной теории нуклеации [14] и представлений об адсорбционно-диффузионном росте сильно анизотропных наноструктур [15–17].

Типичные изображения НИ GaAs, выращиваемых методом газофазной эпитаксии из металл-органических соединений (ГФЭМОС) на различных подложках, можно найти в работах [5,6,17]. НИ имеют форму пирамиды, в основании которой лежит правильный шестиугольник, и угол раскрытия пирамиды  $6-9^\circ$  в зависимости от условий роста. Направление роста НИ перпендикулярно плоскости подложки (111) (в обозначениях для кубической подложки Si(111)). Пирамидальная форма НИ не изменяется в процессе роста [17], что, по-видимому, объясняется энергетическими соображениями — минимумом активационного барьера нуклеации при определенном значении аспектного соотношения [4]. Примем следующую упрощенную картину нуклеации НИ. Считаем, что из опыта известна поверхностная плотность НИ; тогда площадь поверхности элементарной площадки, на которой происходит зарождение одной НИ, обратно пропорциональна указанной плотности. Ввиду диффузии большого числа осажденных частиц по подложке, наличия микрорельефа поверхности, флуктуаций температуры, потока и химического состава при ГФЭМОС, нуклеацию на каждой элементарной площадке будем считать случайным процессом. Нормально распределенная во времени скорость нуклеации на поверхности  $I(t)$  определяется гауссианом

$$I(t) \cong \frac{1}{C} \exp\left(-\frac{(t-t^*)^2}{2\Delta t_*^2}\right). \quad (1)$$

Здесь  $C$  — нормировочная константа,  $t^*$  — момент времени, при котором скорость нуклеации максимальна (или пересыщение максимально [14]),  $\Delta t_*$  — дисперсия функции  $I(t)$ , которая имеет значение порядка длительности стадии нуклеации [14].

Определим нормировочную константу  $C$ . Пусть  $N = \int_0^\infty dt I(t)$  — число островков на единице площади поверхности подложки по окончании стадии нуклеации. С другой стороны, данный интеграл сводится к

интегралу Гаусса, откуда следует

$$C = \frac{\sqrt{2\pi\Delta t_*^2}}{N}. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получаем выражение

$$I(t) = \frac{N}{\sqrt{2\pi\Delta t_*^2}} \exp\left(-\frac{(t-t_*)^2}{2\Delta t_*^2}\right), \quad (3)$$

содержащее три параметра — результирующую плотность НИ  $N$ , момент достижения максимума пересыщения  $t_*$  и дисперсию скорости нуклеации по времени  $\Delta t_*$ .

Перейдем к исследованию функции распределения НИ по размерам. Как показано в работе [17], при адсорбционно-диффузионном росте НИ GaAs за счет прямого попадания частиц на боковую поверхность НИ и диффузии адатомов с поверхности подложки выполняется соотношение

$$h = \frac{x}{a} - \frac{2\beta}{a^2} \ln\left(\frac{ax^2 + 4\beta x + 4\beta^2}{4\beta^2}\right) - \frac{2\beta(a-2)}{a^2\sqrt{a-1}} \left[ \arctg\left(\frac{ax + 2\beta}{2\beta\sqrt{a-1}}\right) - \arctg\left(\frac{1}{\sqrt{a-1}}\right) \right]. \quad (4)$$

Здесь  $h = (\chi_S V t)/\lambda$  есть величина, пропорциональная времени роста  $t$ ,  $\chi_S$  — эффективность пиролиза Ga прекурсора на поверхности подложки,  $V$  — скорость осаждения по Ga,  $x = L/\lambda$  — длина НИ  $L$  в вертикальном направлении, нормированная на диффузионную длину Ga на поверхности подложки  $\lambda$ ,  $\beta = L/(2R)$  — аспектное соотношение,  $R$  — радиус основания пирамиды,  $a = (\chi_w/\chi_S)\sqrt{(16\beta^2/3) - 1} - V_S/(\chi_S V)$ ,  $\chi_w$  — эффективность пиролиза прекурсора Ga на боковой поверхности НИ и  $V_S$  — скорость роста паразитного слоя на подложке. Пусть  $t_0$  — момент рождения НИ, длина которой в момент  $t$  составляет  $L$ . Выражая  $t_0$  через  $L$  и  $t$  из уравнения (4), получаем

$$t_0(L, t) = t - \frac{1}{\alpha} \left[ \frac{x(L)}{a} - \frac{2\beta}{a^2} \ln\left(\frac{ax^2(L) + 4\beta x(L) + 4\beta^2}{4\beta^2}\right) - \frac{2\beta(a-2)}{a^2\sqrt{a-1}} \left[ \arctg\left(\frac{ax(L) + 2\beta}{2\beta\sqrt{a-1}}\right) - \arctg\left(\frac{1}{\sqrt{a-1}}\right) \right] \right], \quad (5)$$

где  $\alpha = (\chi_S V)/\lambda$ .

По определению скорости нуклеации

$$I(t_0)dt_0 = dN(t_0), \quad (6)$$

где  $dN(t_0)$  есть число НИ на единичной площадке, родившихся за промежуток времени  $dt_0$ . С другой стороны, приращение  $dN(t_0)$  можно определить на основе (5) как число НИ в момент времени  $t$ , имеющих размер от  $L$  до  $L + dL$ . Как показано в работе [18], рост с не зависящей от  $L$  скоростью  $dL/dt$  является уникальным случаем, когда указанная связь не нарушается кинетическими флуктуациями (которые описываются второй производной по размеру в кинетическом уравнении Зельдовича). Величина  $dL$  следующим образом связана с промежутком времени  $dt_0$ :

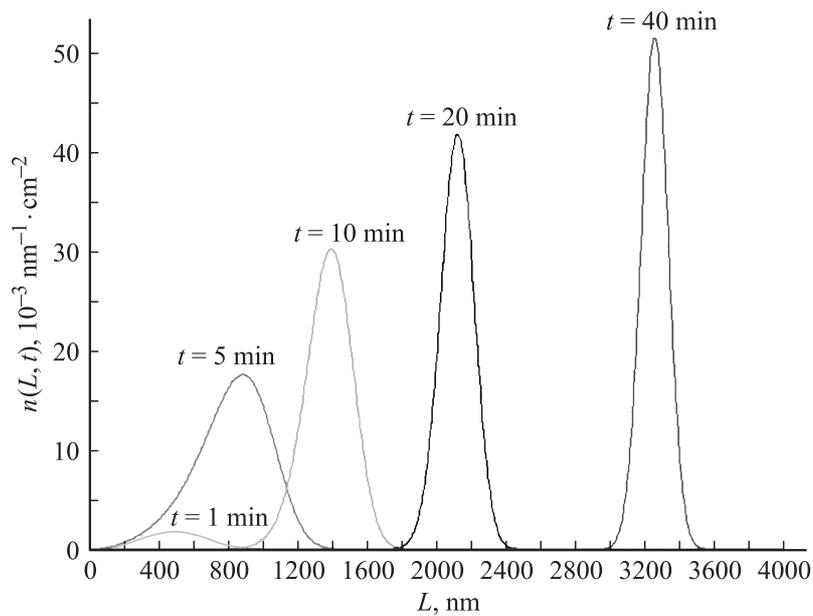
$$dt_0 = \frac{1}{a\alpha\lambda} \left[ 1 - \frac{2\beta}{a} \frac{\frac{2a}{\lambda}L + 4\beta}{\frac{a}{\lambda^2}L^2 + \frac{4\beta}{\lambda}L + 4\beta^2} - \frac{4\beta^2(a-2)}{4\beta^2(a-1) + \left(\frac{a}{\lambda}L + 2\beta\right)^2} \right] dL. \quad (7)$$

Объединив выражения (3), (5)–(7), найдем количество НИ высоты  $L$  в момент времени  $t$ , т. е. функцию распределения НИ по размерам:

$$n(L, t) = \frac{dN(L, t)}{dL} = \frac{I(t^*)}{a\alpha\lambda} \left[ 1 - \frac{2\beta}{a} \frac{\frac{2a}{\lambda}L + 4\beta}{\frac{a}{\lambda^2}L^2 + \frac{4\beta}{\lambda}L + 4\beta^2} - \frac{4\beta^2(a-2)}{4\beta^2(a-1) + \left(\frac{a}{\lambda}L + 2\beta\right)^2} \right] \exp\left(-\frac{(t_0(L, t) - t^*)^2}{2\Delta t_*^2}\right), \quad (8)$$

где  $I(t^*)$  определяется формулой (3) при  $t = t^*$ . Полученное представление (8) решает задачу об определении функции распределения НИ по размерам в произвольный момент времени при известной дисперсии начального распределения. Такое представление справедливо в том случае, когда можно пренебречь флуктуационным расплыванием спектра размеров на стадии роста (подробности см. в [14]).

Пользуясь данными работы [19], мы провели оценки величины дисперсии  $\Delta t_*$  распределения для ансамбля НИ GaAs, выращенных методом ГФЭМОС на сапфире, исходя из разброса по длине НИ. Типичные значения дисперсии составляют примерно 1.5 min. Поскольку интенсивная нуклеация требует достижения некоторого порогового значения пересыщения на подложке, величину  $t^*$  следует выбрать такой,



Расчетная функция распределения ансамбля нанопигл GaAs на сапфире при различных временах роста от 1 до 40 мин и значениях параметров, указанных в таблице.

Расчетные значения параметров роста НИ GaAs на сапфире

$I(t^*)$ , $\text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	$a$	$\alpha$ , $\text{min}^{-1}$	$\lambda$ , nm	$\beta$	$t^*$ , min	$\Delta t_*$ , min
$2.66 \cdot 10^6$	13.1	$7.25 \cdot 10^{-3}$	400	5.7	3	1.5

чтобы выполнялось условие  $I(0) \ll I(t^*)$ . Из приведенных соображений мы выбрали  $t^* = 3 \text{ min}$ . Значение поверхностной плотности НИ по окончании стадии нуклеации составляет значение порядка  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  [5]. Данные величины, а также расчетные значения  $a$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\lambda$  для случая ГФЭМОС роста НИ GaAs на сапфире, приведены в таблице. Используя данные значения, были построены графики функции распределения  $n(L, t)$  для моментов времени  $t = 1, 5, 10, 20$  и  $40 \text{ min}$ . Графики рас-

пределений представлены на рисунке. Видно, что при возрастании времени роста относительный разброс распределения НИ GaAs по размерам  $\Delta L/L_*$  уменьшается, что является важным преимуществом для приборных приложений ансамбля НИ.

В заключение, в работе построена теоретическая модель для расчета функции распределения НИ GaAs по размерам, позволяющая описывать кинетику роста ансамбля НИ в зависимости от условий осаждения и времени. Модель основана на предположениях о гауссовом характере нуклеации, неизменности формы НИ в процессе роста и отсутствии кинетических флуктуаций, приводящих к расплыванию спектра размеров [14]. В дальнейшем мы планируем постановку ростовых экспериментов по синтезу НИ в решеточно-рассогласованных системах материалов, проведение измерений спектров по размерам в различные моменты времени и более детальное сравнение с расчетными результатами.

Работа выполнена при финансовой поддержке научными программами РАН, грантами РФФИ и госконтрактами с Министерством образования и науки РФ.

## Список литературы

- [1] *Zou J., Cockayne J.H., Usher B.F.* // J. Appl. Phys. V. 1993. V. 73. P. 619.
- [2] *Hull R., Fischer-Colbrie A.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 851.
- [3] *Fang S.F., Adomi K., Iyer S.* et al. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. R31.
- [4] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Zhang X., Suris R.A.* // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 3949.
- [5] *Moewe M., Chuang L.C., Crankshaw S.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 023116.
- [6] *Chuang L.C., Moewe M., Kar W.N.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 123101.
- [7] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [8] *Гиваргузов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- [9] *Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М.* // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1585.
- [10] *Glas F., Harmand J.C., Patriarche G.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 146101.
- [11] *Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Sivirev N.V.* et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 1247.

- [12] *Osipov A.V., Schmitt F., Kukushkin S.A., Hess P.* // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 188. P. 156.
- [13] *Дубровский В.Г.* // ФТП. 2006. Т. 40. С. 1153.
- [14] *Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V.* // J. Chem. Phys. V. 132. P. 114507.
- [15] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E.* et al. // Phys. Rev. E. 2008. V. 77. P. 031606.
- [16] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E.* et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 205305.
- [17] *Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V., Chuang L.C.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 153113.
- [18] *Dubrovskii V.G.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 164514.
- [19] *Chuang L.C., Moewe M., Ng K.W.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 123101.