

Диффузионный механизм роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов с участием горячих атомов

© М.В. Гранкин[†], А.И. Бажин*, Д.В. Гранкин⁺

⁺ Приазовский государственный технический университет,
87500 Мариуполь, Украина

* Донецкий национальный университет,
83001 Донецк, Украина

(Получена 22 августа 2013 г. Принята к печати 25 сентября 2013 г.)

Развита кинетическая модель роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов за счет адсорбции из газовой среды, учитывающая наряду с поверхностной равновесной диффузией адатомов процессы неравновесной диффузии возбужденных („горячих“) атомов, образованных в актах адсорбции, и их релаксацию в результате аккомодации энергии возбуждения по электронному каналу на каплях катализатора. Проведено моделирование процессов на поверхности с помощью вероятностного метода Монте-Карло. Показано, что процессы релаксации горячих адатомов могут определять скорость роста нитевидных нанокристаллов. Найдены условия, когда реализуется рост нитевидных нанокристаллов по механизмам равновесной или неравновесной диффузии адатомов. Показано, что скорость роста нитевидных нанокристаллов зависит от диаметра наноклапеля, расстояния между ними и длины пробега возбужденных в актах адсорбции атомов.

1. Введение

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию процессов формирования и физических свойств полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) [1]. Массивы ННК полупроводниковых материалов из-за их уникальных свойств представляют интерес для создания полевых эмиттеров, одноэлектронных диодов и транзисторов [2], структур для микрохромотографии и наномеханики [3], химических сенсоров [4] и др. На основе ННК были построены полевые транзисторы [5] и нанолазеры [6]. Получены интересные результаты в исследовании и описании процессов формирования ННК [7]. Однако в существующих моделях не рассматриваются особенности состояния адатомов и поверхности в процессах поверхностного транспорта и кристаллообразования. Поэтому механизмы роста ННК до конца не построены.

Наиболее распространенными методами получения ННК являются метод молекулярно-лучевой эпитаксии [8], химического газотранспортного осаждения [9] и метод магнетронного осаждения [10–13]. Как правило, для стимулирования роста ННК поверхность полупроводника активируется металлическими каплями катализатора роста (например, Au). Формирование ННК может протекать либо по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [9], либо по диффузионному механизму, т.е. в результате поверхностной диффузии и встраивания атомов компонентов на границе капли-катализатора и ННК [8]. В зависимости от условий осаждения и радиуса капли возможно несколько режимов роста ННК. В [14] развита кинетическая модель роста полупроводниковых ННК по механизму ПЖК и диффузионному механизму. Рассматривается однокомпонентная модель (например, рост ННК Si на поверхности Si). Для диффузионного механизма диффузионный поток адатомов на вершину

ННК складывается из адатомов, адсорбированных непосредственно на боковых гранях ННК, и из адатомов, пришедших на боковые стенки с поверхности подложки [14]. В диффузионных моделях роста ННК предполагается равновесная диффузия адатомов по поверхности.

В последнее время большой интерес вызывают исследования по изучению реакционной способности так называемых горячих („hot“) атомов [15], образующихся на поверхности в экзотермических реакциях и обладающих избыточной для данной температуры энергией. Предполагается, что возбужденные атомы могут играть ключевую роль в гетерогенных реакциях, особенно в области низких температур. В работе [16] предложен новый механизм Харриса–Каземо наряду с общепринятыми диффузионным Ленгмюра–Хиншеллуда [17] и ударным Ридила–Или механизмами химической реакции атомов на поверхности [18]. В нем сначала в акте адсорбции образуется „горячий“ (возбужденный) атом, который в последующем может рассеивать свою энергию в процессе движения параллельно поверхности на длину пробега L_d и оставаться в высоковозбужденном колебательном состоянии, прежде чем аккомодирует на свободном месте адсорбции [16]. Так как горячие атомы обладают избыточной энергией, их диффузия по поверхности рассматривается как безактивационная неравновесная диффузия.

Процессы образования в актах адсорбции горячих адатомов и их диффузии по поверхности, а также процессы аккомодации их энергии (по различным каналам) в существующих моделях роста ННК не рассматриваются. Вместе с тем акты захвата атомных частиц поверхностью сопровождаются образованием новых связей и протекают с большим энерговыделением, что приводит к образованию горячих атомов (высоковозбужденных колебательных связей). После этого неравновесное колебательно-возбужденное состояние релаксирует, отдавая избыточную энергию на различные степени свободы твердого тела (процесс аккомодации).

[†] E-mail: theflint@gmail.com

Целью работы было построение механизма роста ННК, учитывающего процессы неравновесной диффузии горячих адатомов, образованных в актах адсорбции, по поверхности подложки и ННК, а также аккомодацию энергии горячих адатомов по электронному каналу на нанокляпях катализатора.

2. Кинетическая модель роста нитевидных нанокристаллов, учитывающая образование горячих атомов и их релаксацию по электронному каналу

При большой теплоте реакции адсорбции и обычных температурах Дебая твердых тел освобождающаяся в акте реакции энергия велика по сравнению с энергией фононов, так что обмен энергии возникших высоковозбужденных состояний на поверхности на фононы весьма затруднителен [19]. На поверхности в этом случае может образоваться долгоживущее (в масштабе жизни однофононных возбуждений) неравновесное колебательное состояние с временем жизни $\tau \gg 10^{-13}$ с. Это делает весьма вероятным распад возникающего колебательно-возбужденного состояния (КВС) до исходного состояния [20].

В общем случае КВС взаимодействует как с атомной, так и с электронной подсистемами кристалла с переводом соответствующей подсистемы в возбужденное состояние. Электронная аккомодация проявляется экспериментально и является основой таких явлений, как гетерогенная хемилюминесценция и хемоэмиссия электронов и ионов с поверхности [21]. В работе [22] было открыто новое явление — высокоэффективная электронная аккомодация (ВЭА) энергии КВС, образующихся в реакции, на поверхности электронно-возбужденных полупроводников. Явление заключается в увеличении в несколько раз скорости реакции при облучении образцов в ультрафиолетовом диапазоне и на несколько порядков скорости аккомодации энергии реакции по электронному каналу (например, для системы колебательно-возбужденная молекула $\text{H}_2^v\text{-ZnS}$ на 5 порядков величины). Эффект обусловлен электронами на мелких ловушках и связан с аккомодацией энергии колебательно-возбужденной молекулы (КВМ) по электронному каналу в результате колебательно-электронного перехода [23] (происходит заброс электрона с уровня мелкой ловушки в зону проводимости энергией КВМ — процесс аккомодации, в результате которого образуется стабильная молекула, являющаяся продуктом гетерогенной реакции). Высокоэффективная электронная аккомодация обусловлена также тем, что образованная КВМ на поверхности не локализована на центре, где произошла реакция, а движется по поверхности на большие длины пробега L_d (сотни нанометров) до заполнения электроном ловушки. В [24] показано, что еще бóльшая эффективность аккомодации

по электронному каналу будет происходить в металлах, так как в металле отсутствует запрещенная зона и электрон может принять любую порцию энергии от КВМ (резонансный колебательно-электронный переход).

Если на поверхности полупроводника или диэлектрика разместить наноточку из металла (каплю катализатора), а затем производить эпитаксиальный рост полупроводника, то, согласно явлению ВЭА, на каплях катализатора будет происходить релаксация КВС, возникающих в реакции на поверхности полупроводника, по электронному каналу со скоростью на несколько порядков больше, чем по фононному каналу на подложке (из полупроводника или диэлектрика). Реализуется механизм электронного релаксационного катализа. Катализ эпитаксиального роста каплей катализатора в этом случае обусловлен тем, что будет происходить эффективная релаксация КВС (горячих атомов) на поверхности капли катализатора в результате колебательно-электронного перехода [24]. Возникает градиент концентрации горячих атомов, направленный от наноточки, что приведет к потоку вещества к наноточке с площадки вокруг нее $S = \pi(r + L_d)^2 - \pi r^2$, где r — радиус наноточки. Это может привести к эпитаксиальному росту ННК под каплей катализатора. Здесь, так же как и в работе [14], предполагается, что лимитирует скорость роста ННК диффузия атомов (например, Si) к периметру капли катализатора, тогда как равновесная диффузия атома от периметра нанокляпки по латеральной границе кристалл—жидкость и процесс кристаллизации под нанокляпями не являются лимитирующими.

Механизм эпитаксиального роста в одноатомном приближении, учитывающий аккомодацию энергии реакции по электронному каналу, включает стадию экзотермической адсорбции с образованием горячего атома (R^vL). Каналы релаксации R^vL показаны на рис. 1. R^vL может распадаться до исходного состояния (процесс 1 на рис. 1), так как энергия, выделившаяся в акте адсорбции, равна энергии, необходимой для десорбции атома (безактивационная неравновесная десорбция атома). Стрелка 2 на рис. 1 обозначает релаксацию R^vL по фононному каналу, 3 — неравновесную диффузию горячих атомов по поверхности. При достижении горячим атомом периметра капли катализатора из металла (стрелка 4) происходит релаксация R^vL по электронному каналу. На вставке к рис. 1 приведена схема релаксации R^vL в приближении многоквантового колебательно-электронного перехода. Согласно многоквантовому колебательно-электронному ($v-e$) механизму [25], релаксация колебательно-возбужденной ангармоничной связи возможна сразу через несколько колебательных уровней с передачей энергии электронной подсистеме кристалла. Скорость многоквантового перехода $v-e$ [25] есть $\Gamma \approx A \exp(-EP/\hbar\omega_0)$, где $A \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\hbar\omega_0$ — максимальная энергия кванта в ангармоничной колебательно-возбужденной связи, уменьшенная в P раз из-за ангармонизма связи, $P = x \ln(x)/(x-1)$,

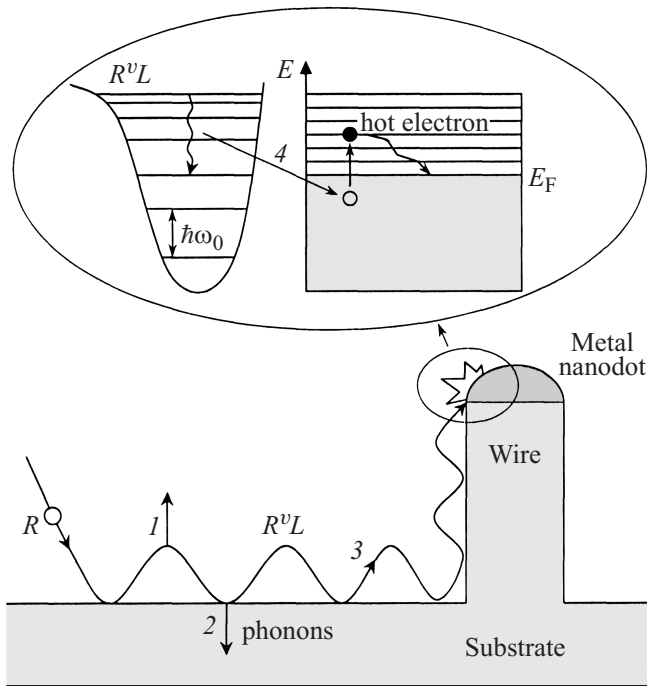


Рис. 1. Каналы диссипации энергии горячего атома на поверхности. 1 — неравновесная десорбция, 2 — релаксация по фонному каналу, 3 — неравновесная диффузия по поверхности подложки и ННК, 4 — релаксация по электронному каналу. На вставке — схема релаксации R^vL по механизму многоквантового колебательно-электронного перехода (пояснения в тексте); E_F — уровень Ферми.

E — энергия вертикального электронного перехода, $x = (4D + \hbar\omega_0)/(E + \hbar\omega_0)$, D — глубина ангармоничной связи. Для катализатора из металла происходит заброс электрона в спектр непрерывных свободных состояний, что сопровождается образованием „горячих“ электронов. Генерация „горячих“ электронов (с энергией 1–3 эВ) в металле энергией гетерогенной химической реакции обнаружена недавно (см. [26] и ссылки там) с помощью диода Шоттки с наноразмерным по толщине металлическим слоем (до 20 нм). В многоквантовом механизме $v-e$ нет ограничений на величину аккомодируемой энергии E в локальном акте (в отличие от фонного канала). При расстоянии переноса колебательной энергии до центра ВЭА $\sim 3 \text{ \AA}$ и $E < \hbar\omega_0$ вероятность аккомодации энергии R^vL по многоквантовому механизму $v-e$ близка к 1. Это делает более вероятным релаксацию R^vL по электронному каналу по сравнению с фонным (при наличии неравновесной диффузии R^vL к капле катализатора).

Кинетический механизм роста ННК на поверхности элементарного полупроводника с каплями катализатора, учитывающий возможность образования горячих атомов и их релаксацию, включает следующие стадии:

- I, $R + L \xrightarrow{\nu_1} R^vL$ — экзотермическая адсорбция атома;
- II, $R^vL \xrightarrow{\mu} R + L$ — неравновесная десорбция атома;

III, $R^vL + L_0 \xrightarrow{\Gamma_1} RL + L_0 + Ph$ — многофононная релаксация;

IV, $R^vL + L \xrightarrow{\Gamma_2} L + R^vL$ — неравновесная диффузия горячего атома;

V, $R^vL + M \xrightarrow{k_1} RL + M$ — высокоэффективная электронная аккомодация;

VI, $RL + L \xrightarrow{\Gamma_3} L + RL$ — равновесная диффузия адатома;

VII, $RL \xrightarrow{\nu'_1} R + L$ — равновесная десорбция;

VIII, $RL \xrightarrow{\nu} L$ — встраивание атома в решетку (рост полупроводника);

IX, $RL + M \xrightarrow{\Gamma_4} RL_m + M$ — диффузия адатомов от периметра капли катализатора по латеральной границе кристалл–жидкость;

X, $RL_m \xrightarrow{\nu_m} L_m$ — встраивание атома в решетку под каплей катализатора.

Необходимо учесть также адсорбционно-десорбционные процессы на капле катализатора, которые будут описываться по механизму ПЖК:

XI, XII, $R + M \xrightleftharpoons[\nu'_{m1}]{\nu_{1m}} RM$ — адсорбция атома на наноклапю и десорбция атомов;

XIII, $RM + M \xrightarrow{\Gamma_5} RL_m + M$ — диффузия адатома с поверхности под наноклапю.

Здесь ν_i, ν'_i, μ — отнесенные к единице времени вероятности протекания соответствующих процессов, k_1, Γ_i — константы скоростей соответствующих реакций; L, M — свободные места адсорбции на подложке и поверхности капли катализатора; RL, RM — адсорбированный атом на поверхности полупроводника и наноклапю соответственно, RL_m — атом на поверхности полупроводника под каплей катализатора, L_m — встроенный в решетку ННК под каплей катализатора атом. Кроме того, введем обозначения для концентраций в момент времени t : $[RL] \rightarrow N_1, [L] \rightarrow N, [R^vL] \rightarrow N^v, [M] \rightarrow N_m, [RM] \rightarrow N_{1m}, [RL_m] \rightarrow N_{1M}$. Учтем также, что $\nu_1, \nu_{1m} = \sigma_{1,1m}j$, где j — плотность потока атомов на поверхность, $\sigma_{1,1m}$ — сечение адсорбции атомов на поверхности полупроводника и наноклапю соответственно. Величина $\Gamma_3 = \Gamma_{30} \exp(-E_3/kT)$, где E_3 — энергия активации диффузии атома по поверхности полупроводника, тогда как неравновесная диффузия горячих атомов безактивационна и Γ_2 не зависит от T .

3. Результаты и их обсуждение

В соответствии с моделью скорости роста эпитаксиального слоя полупроводника, ν , и ННК, ν_V , равны соответственно

$$\nu = \nu N_1, \quad \nu_V = \nu_m N_{1M}. \tag{1}$$

Здесь величины N_1 и N_{1M} находятся из решения системы уравнений, вытекающих из стадийной модели (стадии I–XIII).

Рассмотрим случай, когда скорость многофононной релаксации горячих атомов на поверхности много больше скорости релаксации атомов, определяемой ВЭА ($\Gamma_1 N_0 \gg k_1 N_m$). При этом условии и при малой концентрации капле катализатора подложку можно рассматривать как квазиоднородную, скорость эпитаксиального роста на ней будет определяться стадиями I–III, VII, VIII и может быть найдена из решения системы кинетических уравнений, соответствующих модели:

$$\begin{cases} \dot{N}_1 = \Gamma_1 N_0 N_1^v - (\nu + \nu'_1) N_1 \\ \dot{N}_1^v = \nu_1 N - (\mu + \Gamma_1 N_0) N_1^v \\ N + N_1 = N_0. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь $N_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ — общее число мест адсорбции на единице поверхности полупроводника и учтено, что вследствие малого времени жизни τ горячих атомов на поверхности их концентрация $N_1^v \ll N, N_1$. Так как τ мало, то имеет место квазиравновесие $\dot{N}_1^v = 0$. Из второго уравнения системы имеем

$$N_1^v = \frac{\nu_1 N}{\mu + \Gamma_1 N_0}. \quad (3)$$

С учетом первого уравнения системы (2) коэффициент прилипания атомов есть

$$\theta = \Gamma_1 N_0 \sigma_1 N / (\mu + \Gamma_1 N_0).$$

Если скорость многофононной релаксации много больше скорости неравновесной десорбции ($\Gamma_1 N_0 \gg \mu$), то первое уравнение системы (2) с учетом (3) и выражение для θ имеют вид $\dot{N}_1 = \nu_1 N - (\nu + \nu'_1) N_1$, $\theta = \sigma_1 N$. Видно, что величины μ и N_1^v не вошли в \dot{N}_1 и θ , т.е. релаксационные процессы не влияют на скорость эпитаксиального роста на подложке в этих условиях, а ν и θ определяются только активационными процессами. По этой причине при $\Gamma_1 N_0 \gg \mu$ неравновесная диффузия горячих атомов к капле катализатора будет пренебрежимо мала по сравнению с равновесной диффузией ввиду малой концентрации горячих атомов на поверхности, так как они быстро релаксируют по эффективному при данных условиях фонному каналу аккомодации теплоты реакции адсорбции. В этих условиях рост НК будет определяться равновесной диффузией адатомов по механизму, описанному в [8,14].

В случае, когда многофононный канал аккомодации энергии экзотермической реакции малоэффективен, на поверхности возникают горячие атомы с большим τ [19]. Эти атомы за время τ могут пробежать большие расстояния по поверхности в результате неравновесной диффузии. Большое τ горячих атомов увеличивает также вероятность их неравновесной десорбции с поверхности так, что величина μ становится соизмеримой с величиной $\Gamma_1 N_0$ или превышает ее. При этом становится ощутимым перенос вещества и энергии реакции с подложки к капле катализатора и поверхность нельзя уже

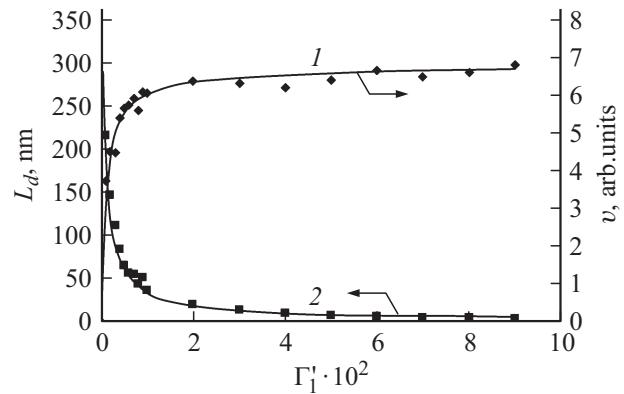


Рис. 2. Зависимости от вероятности релаксации горячего атома по фонному каналу скорости роста эпитаксиального слоя полупроводника на подложке без капле катализатора (1) и длины пробега горячих атомов по поверхности (2). $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$.

рассматривать как пространственно-однородную. Вследствие этого величины $N_{1,1M}$ нужно искать из решения системы дифференциальных кинетических уравнений в частных производных, вытекающей из общей кинетической модели (стадии I–XIII). Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений в частных производных для данной модели затруднительно. Для расчета во времени величин $N(t, x, y, z)$, $N_1(t, x, y, z)$, $N_1^v(t, x, y, z)$, $N_m(t, x, y, z)$, $N_{1m}(t, x, y, z)$, $N_{1M}(t, x, y, z)$ для различных участков пространственно-неоднородной поверхности необходимо использование стохастических методов решения. В работе разработан алгоритм и создана программа для моделирования процессов на поверхности полупроводников с НК вероятностным методом Монте-Карло, который позволяет рассчитать ν и ν_V в зависимости от расстояния между каплями катализатора l , их диаметра d , определить концентрации всех реагентов, описываемых в модели, а также получить длины пробега атомов $R^v L$ по поверхности подложки и НК в условиях эпитаксиального роста. Расчеты произведены для поверхности с $N'_0 = 10^6$ мест адсорбции и периодом решетки $d_0 = 0.5 \text{ нм}$. При плотности потока j средний интервал времени между последовательным падением атомов на подложку составляет $\Delta t = N_0 / (j N'_0)$ с и может сопровождаться образованием $R^v L$. В программе учтено условие квазистационарности, увеличивающее на несколько порядков скорость расчета. Вследствие того, что время жизни $\tau R^v L$ много меньше τ адатомов RL , сначала рассматривается полный сценарий поведения $R^v L$ (см. рис. 1), а затем проводится последовательный расчет поведения всех N_1 адатомов за время Δt . Изменение состояния каждого атома RL на поверхности в интервале Δt производится методом случайных чисел с учетом вероятностей возможных процессов (десорбция, диффузия по поверхности, рост подложки и др.).

На рис. 2 представлена зависимость скорости роста эпитаксиального слоя (ν) на подложке без капле

катализатора в зависимости от вероятности $\Gamma'_1 = \Gamma_1 N_0$ релаксации горячего атома по фононному каналу аккомодации энергии, пересчитанной на один шаг (смещение горячего атома на соседний атом поверхности), и L_d от Γ'_1 для случая, когда $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$. Здесь величина μ численно равна вероятности неравновесной десорбции горячего атома с поверхности подложки на один шаг (смещение на соседний атом поверхности). Величину μ можно получить из соотношения $\mu \leq d_0/L_d$. Например, для ZnS [24] $\mu \approx 1 \cdot 10^{-3}$, так как L_d составляет несколько сотен нм, а $d_0 \approx 0.4$ нм. Зависимость имеет два характерных участка. При $\Gamma'_1 \gg \mu$ скорость роста эпитаксиального слоя на подложке максимальна и практически не зависит от Γ'_1 . Длина пробега горячих атомов по подложке уменьшается с ростом Γ'_1 и при $\Gamma'_1 \gg \mu$ также практически не зависит от Γ'_1 . Таким образом, при $\Gamma'_1 \gg \mu$ процессы аккомодации энергии реакции адсорбции не влияют на скорость реакции эпитаксиального роста полупроводника и не лимитируют ее. При $\Gamma'_1 \gg \mu$ реализуется активационный катализ реакции эпитаксиального роста полупроводника.

При $\Gamma'_1 = 5 \cdot 10^{-2}$ величина L_d составила 4.5 нм, что $\ll h$ — длины ННК, поэтому горячие атомы никак не могут учитываться в формировании ННК в этих условиях. В этом случае рост ННК может происходить по известному механизму равновесной диффузии.

В другой области, где $\Gamma'_1 < 10\mu$ (рис. 2), наблюдалась резкая зависимость v и $L_d R^v L$ от вероятности релаксации горячих атомов по фононному каналу. Скорость реакции монотонно уменьшается с уменьшением Γ'_1 и стремится к нулю при $\Gamma'_1 \rightarrow 0$. В области, где $\mu < \Gamma'_1 < 10\mu$ (рис. 2), не только процессы активации физико-химических процессов на поверхности, но и процессы релаксации вновь образованных возбужденных связей влияют на скорость реакции.

При $\Gamma'_1 \leq \mu$ скорость роста эпитаксиального слоя на подложке определяется в основном релаксационными процессами. При малых Γ'_1 на несколько порядков возрастает величина L_d (до сотен нанометров). Такая величина L_d больше d , соизмерима с l и h . Если, как и в модели роста ННК за счет адсорбции из газовой фазы и поверхностной равновесной диффузии [14], транспорт атомов к капле катализатора лимитирует v_V , в таких условиях при образовании в актах адсорбции горячих атомов их неравновесная диффузия к капле катализатора и аккомодация энергии $R^v L$ по электронному каналу на ней в основном будет определять v_V . Таким образом, при $\Gamma'_1 \leq \mu$ процессы аккомодации энергии $R^v L$ в процессе неравновесной диффузии, но не активационные процессы, будут в основном определять скорость роста ННК.

На рис. 3 представлена зависимость скорости роста ННК под каплей катализатора при $\Gamma'_1 < \mu$ от d для случая, когда $L_d > l$, h ($L_d \leq 300$ нм, $l = 50$ нм). Скорость роста ННК зависит от d и растет с уменьшением d . С хорошей точностью $v_V \propto 1/d$. На вставке приведенная на рис. 3 зависимость, перестроена в координатах v_V от $1/d$ и видно, что точки хорошо укладываются на

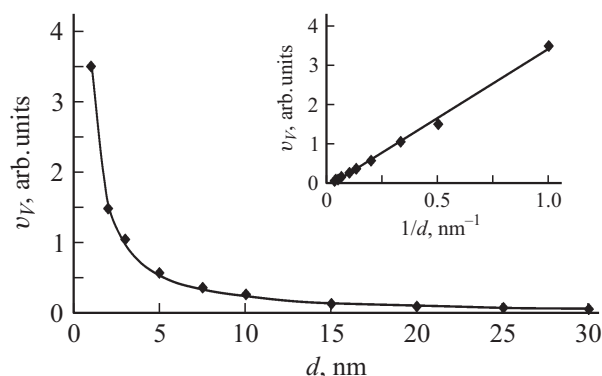


Рис. 3. Зависимость скорости роста ННК под каплей катализатора от диаметра капли катализатора при $L_d < l, h$. На вставке — зависимость скорости роста от $1/d$. $\Gamma'_1 = 1 \cdot 10^{-4}$, $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$, $l = 50$ нм, $L_d \leq 300$ нм.

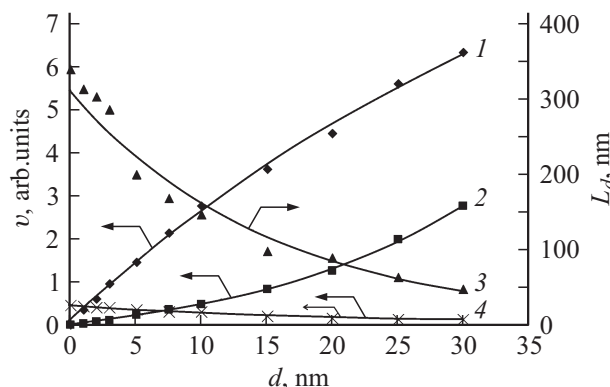


Рис. 4. Зависимости от диаметра капли катализатора: скорости релаксации горячих атомов за счет аккомодации энергии $R^v L$ по электронному каналу на периметре капли катализатора (1, 2), за счет аккомодации энергии адсорбции по фононному каналу на подложке (4) и длины пробега горячих атомов по подложке (3). $l = 50$ нм, $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$ (1, 3, 4) и $3.3 \cdot 10^{-2}$ (2).

прямую линию. Такая зависимость наблюдалась экспериментально в [11,12].

Скорость роста ННК при постоянном значении Γ'_1 уменьшается с уменьшением L_d . Рассчитанная для случая малой длины пробега горячего атома ($L_d < l$, $L_d = 10$ нм, $l = 50$ нм, $\mu = 3.3 \cdot 10^{-2}$) v_V была на порядок меньше, чем v_V для случая, представленного на рис. 3. В этом случае с уменьшением d v_V растет $\propto 1/d^{0.75}$.

На рис. 4 представлена зависимость скорости адсорбции атомов на подложку, определяемой фононным v_{ph} (на подложке) и электронным v_e (на периметре капли катализатора) каналами аккомодации энергии адсорбции, от d . На рисунке значения v_e , v_{ph} при $d = 0$ соответствуют подложке без нанокпель. Влияние ВЭА энергии реакции на скорость адсорбции велико при больших L_d (см. кривые 1 и 2 на рис. 4). На рис. 4 кривой 3 представлена зависимость L_d от d , полученная

в компьютерном эксперименте при условиях, соответствующих условиям для кривой 1. Нанесение капель катализатора увеличивает общую скорость адсорбции. Это происходит за счет появления составляющей, определяемой электронным каналом аккомодации энергии горячих атомов, достигших наноклапты в процессе неравновесной диффузии.

Скорость релаксации R^vL за счет аккомодации энергии по электронному каналу на периметре капли катализатора растет с ростом d (кривые 1, 2 на рис. 4) и сопровождается уменьшением L_d (кривая 3 на рис. 4). Возникающий перенос энергии реакции и вещества к капле катализатора уменьшает скорость релаксации R^vL (кривая 4 на рис. 4) и их концентрацию на подложке, что уменьшает v . Скорость роста ННК, когда преобладает неравновесная диффузия горячих атомов по сравнению с равновесной диффузией адатомов, больше на подложках с малыми значениями Γ'_1 , где велика L_d . В этих условиях сильнее сказывается перенос вещества к капле катализатора на скорости роста эпитаксиального слоя собственно на подложке (см. кривые 3, 4 на рис. 4). В расчетах вероятность релаксации горячего атома на капле катализатора бралась равной 1 вследствие высокой эффективности аккомодации энергии реакции по электронному каналу на металлах.

В компьютерных экспериментах при больших вероятностях Γ'_1 релаксация горячих атомов на подложке или боковой поверхности ННК происходит по фоновому каналу и неравновесная диффузия R^vL при этом не влияет на v_V (ввиду их малой концентрации и длины пробега). В этих условиях рост ННК происходит преимущественно за счет равновесной диффузии адатомов в соответствии с механизмом, предложенным в [14]. В моделировании в этих условиях v_V растет с уменьшением d ($\propto 1/d$). По виду зависимостей v_V от d , соотношению v_V и v трудно различить механизм, предложенный в [14], и механизм, учитывающий образование горячих атомов в актах адсорбции, или определить вклад каждого из них в формирование ННК. Можно произвести оценку из сравнения диффузионной длины d_d адатома и L_d горячего атома. В случае роста ННК на поверхности полупроводника, например GaAs, величина d_d адатома (Ga) составляет несколько мкм [27,28], тогда как L_d известна лишь для ограниченного числа систем [15]. Например, в случае неравновесной диффузии КВМ на поверхности ZnS L_d составляла несколько сотен нм [24]. Если для оценки взять такую L_d , то это, по видимому, может указывать на незначительный (например, на GaAs) вклад (до 10%) горячих атомов в v_V длинных (несколько мкм) ННК. Однако в случае, когда $h < L_d$ и выполняются условия $\Gamma'_1 < \mu$, неравновесная диффузия может определять v_V . Необходимо учитывать также, что адсорбция происходит через образование в первый момент времени горячих атомов, а следовательно, скорость аккомодации энергии реакции (по различным каналам) будет определять концентрацию адатомов,

участвующих в формировании ННК по механизму равновесной диффузии. Вклад горячих атомов по сравнению с адатомами возрастает с уменьшением температуры подложки, так как их диффузия безактивационна, а равновесная диффузия будет „заморожена“.

4. Заключение

Развита кинетическая модель роста полупроводниковых ННК за счет адсорбции атомов и поверхностной неравновесной диффузии (горячих адатомов). Показано, что процессы релаксации горячих адатомов могут определять скорость роста ННК. Найдены условия, когда реализуется рост ННК по механизму равновесной или неравновесной диффузии адатомов. В случае большой скорости аккомодации теплоты адсорбции атомов по фоновому каналу определяющим является процесс равновесной диффузии адатомов к капле катализатора по механизму, предложенному в [14], а в случае, когда вероятность многофононной релаксации горячих атомов мала и меньше вероятности неравновесной десорбции атомов и выполняется условие $h < L_d$, определяющим в росте ННК может стать неравновесная диффузия горячих атомов к капле катализатора.

Скорость роста ННК зависит от диаметра наноклапты катализатора (при $\Gamma'_1 < \mu$ растет $\propto 1/d$), а также от расстояния между каплями катализатора l и от длины пробега горячих атомов L_d . В свою очередь L_d зависит от концентрации наноклапты, их диаметра и уменьшается с их ростом. Нанесение наноклапты катализатора, согласно предложенному механизму, уменьшает скорость эпитаксиального роста на подложке за счет переноса вещества (горячих адатомов за счет неравновесной диффузии) и энергии реакции к капле катализатора.

Список литературы

- [1] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП, **43** (12), 1585 (2009).
- [2] Y. Cui, C.M. Lieber. Science, **291**, 851 (2001).
- [3] C. Lieber. Nature, **414**, 142 (2001).
- [4] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin. Appl. Phys. Lett., **84**, 3654 (2004).
- [5] O. Landre, C. Bourgeol, H. Renevier, B. Daudin. Nanotechnology, **20** (41), 415 602 (2009).
- [6] I.C. Johnson, H.J. Choi, K.P. Knutsen, R.D. Schaller, P. Yang, R.J. Saykally. Nature Mater., **1**, 106, (2002).
- [7] Н.В. Сибирев, М. Тchernycheva, Г.Э. Цырлин, Г. Patriarche, J.C. Harmand, В.Г. Дубровский. ФТП, **46** (6), 857 (2012).
- [8] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirilin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. Phys. Rev. B, **71**, 205 325 (2005).
- [9] Е.И. Гиваргизов. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара (М., Наука, 1977).
- [10] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, А.В. Веретеха, А.Г. Гладышев, В.М. Устинов. ФТТ, **48** (4), 737 (2006).
- [11] И.П. Сошников. Письма ЖТФ, **31** (15), 29 (2005).

- [12] И.П. Сошников, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, В.Т. Барченко, А.В. Веретеха, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. Письма ЖТФ, **32** (12), 28 (2006).
- [13] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. *J. Cryst. Growth*, **289**, 31 (2006).
- [14] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, М.А. Тимофеева. ФТП, **43** (9), 1267 (2009).
- [15] T. Zambelli, J.V. Barch, J. Wintterlin, G. Ertl. *Nature*, **390**, 495 (1997).
- [16] J. Harris, B. Kasemo. *Surf. Sci.*, **105**, L281 (1981).
- [17] I. Langmuir. *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 621 (1922).
- [18] G.A. Somorjai. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (N.Y., Wiley, 1994).
- [19] V.P. Zhdanov. *Elementary Physico-Chemical Process on Solid Surface* (N.Y., Springer Verlag, 2007).
- [20] Н.Н. Семенов, В.В. Воеводский. *Гетерогенный катализ в химической промышленности* (М., Госхимиздат, 1955).
- [21] В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин. *Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел* (М., Энергоатомиздат, 2003).
- [22] В.П. Гранкин. Письма ЖТФ, **20** (14), 27 (1994).
- [23] В.П. Гранкин. *Кинетика и катализ*, **37**, 863 (1996).
- [24] V.P. Grankin, V.Yu. Shalamov, N.K. Uzunoglu. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 10 (2000).
- [25] Ю.И. Тюрин. *Поверхность*, № 9, 115 (1986).
- [26] H. Nienhans. *Surf. Sci. Rep.*, **45**, 1 (2002).
- [27] S. Koshiba, V. Nakamura, M. Tsuchiva, H. Noge, H. Kano, Y. Nagamune, T. Noda, H. Sakaki. *J. Appl. Phys.*, **76**, 4138 (1994).
- [28] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Pere-Laperne, M.-N. Merat-Combes, L. Travers, F. Glas. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203 101 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Diffusion mechanism of semiconductor wire nanocrystals growth with participation of hot atoms

M.V. Grankin⁺, A.I. Bazhyn^{*}, D.V. Grankin⁺

⁺ Priazovskiy State Technical University,
87500 Mariupol, Ukraine

^{*} Donetsk National University,
83001 Donetsk, Ukraine

Abstract This paper presents a kinetic model of growth of semiconductor wire nanocrystals due to adsorption from a gas phase. The model takes into account surface equilibrium diffusion of adatoms along with processes of diffusion of excited („hot“) atoms generated in adsorption acts and their relaxation as a result of accommodation of excitation energy via electron channel on catalyst drops. We simulated processes on the surface using probabilistic Monte-Carlo method. It was shown that relaxation processes of hot adatoms can determine a growth rate of wire nanocrystals. We found conditions of growth of wire nanocrystals via mechanism of equilibrium or non-equilibrium diffusion of adatoms. It was shown that the rate of growth of wire nanocrystals depends on diameter of nano-drops, distance between them and track length of atoms excited in the acts of adsorption.