

08

Начальная стадия роста самоиндуцированных нитевидных нанокристаллов GaN

© А.А. Корякин, Н.В. Сибирев, В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский Академический университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: alexkorya@gmail.com

Поступило в Редакцию 5 февраля 2014 г.

Проведено теоретическое исследование начальной стадии роста самоиндуцированных нитевидных нанокристаллов (ННК) GaN на подложке AlN(0001)/Si(111). Расчеты произведены в рамках модели формирования квантовых точек по механизму Странского–Крастанова. Вычислена поверхностная плотность островков GaN, формирование которых предшествует образованию ННК. Рассчитана плотность ННК GaN как функция потока галлия и времени осаждения при росте методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

Широкозонные наногетероструктуры на основе GaN представляют большой интерес для создания электронных [1] и оптоэлектронных [2] устройств. При планарном росте GaN на подложках с большим рассогласованием решеток возникает значительное число дислокаций несоответствия (обычно порядка 10^{10} cm^{-2}) [3]. Рост GaN в виде ННК позволяет радикально уменьшить плотность структурных дефектов [4]. Управляемый синтез ННК GaN позволяет осуществлять контроль их электронных свойств, в том числе степени легирования *n*- и *p*-типа [5], и создавать ультрафиолетовые лазеры [6] и светодиоды [5] на поверхности кремния.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию начальной стадии нуклеации самоиндуцированных (или бескаталитических) ННК GaN. По сравнению с ростом по механизму „пар–жидкость–кристалл“ [4] данный метод позволяет избежать нежелательного встраивания металлического катализатора в ННК. Изучение процессов нуклеации самоиндуцированных ННК имеет важное фундаментальное и прикладное значение, однако теория их формирования

еще далека от завершения. Экспериментальные данные по изучению начальной стадии [7–9] показывают, что процесс образования ННК GaN происходит в два этапа: 1) нуклеация островков и формирование их распределения по размерам; 2) трансформация наноструктур в ННК. Описание первого этапа можно проводить в рамках модифицированных моделей формирования упругонапряженных квантовых точек Странского–Крастанова [10,11].

Для определения основных параметров модели использовались экспериментальные данные работы [7]. ННК GaN выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) при температуре $T = 750^\circ\text{C}$ на подложке AlN(0001)/Si(111). Скорость потоков составляла 0.3 ML/s для азота и 0.09 ML/s для галлия, т.е. лимитирующим являлся поток галлия V . Время t_* , соответствующее максимуму интенсивности зарождения островков, равнялось 200 с. Исследования морфологии методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволили определить форму островка в виде сферического сегмента с аспектным отношением высоты H к диаметру основания L ($\eta = H/L$), равным 0.11. ПЭМ-изображения также подтвердили наличие смачивающего слоя (СС), что указывает на механизм роста Странского–Крастанова [10,11]. В дальнейшем считается, что измеренная толщина СС (около 3 ML) приблизительно равна равновесной толщине h_{eq} [3]. Максимальная поверхностная плотность GaN островков N составила $780 \mu\text{m}^{-2}$.

Для определения свободной энергии образования островка [11] учитываем, что материал островка и СС обладает вюрцитной структурой [7], так что объем и площадь на поверхности, занимаемые парой GaN, равны $\Omega = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2c$ и $S = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2$ соответственно, где a и c — параметры решетки. После суммирования трех вкладов от поверхности, взаимодействия с подложкой и релаксации упругой энергии получаем [11]

$$\Delta F = Ai^{2/3} - B\xi i. \quad (1)$$

Здесь

$$A = \frac{\pi\alpha^2(a^2c)^{2/3}\eta^2\gamma}{k_B T} \quad \text{и} \quad B = \frac{\Omega w_{WL}h_{eq}(1 - Z(\eta))}{k_0 k_B T} \quad (2)$$

есть термодинамические константы модели, $\alpha = \left(\frac{6\sqrt{3}}{\pi(4\eta^2+3)\eta}\right)^{1/3}$ — геометрический фактор, i — число атомов галлия в островке, $\xi = h/h_{eq} - 1$ — перенапряжение, h — толщина СС, γ — поверхностная

энергия GaN, k_B — постоянная Больцмана, w_{WL} — плотность упругой энергии СС, $Z(\eta)$ — коэффициент релаксации упругой энергии, k_0 — коэффициент релаксации энергии притяжения к подложке.

Определение коэффициента упругой релаксации $Z(\eta)$ и упругой энергии w_{WL} требует отдельных вычислений. С этой целью мы задаем вид поля смещений в островке и минимизируем упругую энергию островка по параметрам выбранного поля. Как следует из работ [12,13], такой подход дает значения энергии островка, близкие к численным решениям уравнений линейной теории упругости. Вводим цилиндрическую систему координат, выбрав начало координат в центре основания островка и направив ось Oz по нормали к подложке. Поле смещений в островке имеет вид [13]

$$U_r = -(e_0 - e)r \exp\left(-\frac{z}{Hd}\right), \quad U_z = \left(CH + \frac{D}{H}r^2\right) \exp\left(-\frac{z}{Hd}\right), \quad (3)$$

где e_0 — рассогласование решеток GaN и AlN и C, D, d, e — модельные параметры. Упругая энергия островка является функцией от параметров поля смещения: $F_{elas}^{ISL} = F_{elas}^{ISL}(C, D, d, e)$. Упругую энергию подложки оцениваем по формуле [14]: $F_{elas}^{SUB} = \frac{\pi E_s L^3}{24J(1-\nu_s^2)} e^2$, где E_s, ν_s — модуль Юнга и коэффициент Пуассона для подложки, $J = 1.059$. Плотность энергии в СС w_{WL} находим, положив e равным нулю и минимизировав F_{elas}^{ISL} по переменным C, D и d при малых η . Чтобы определить коэффициент релаксации $Z(\eta) = (F_{elas}^{ISL} + F_{elas}^{SUB})/F_{elas}^{WL}$, где $F_{elas}^{WL} = w_{WL}i\Omega$, нужно минимизировать сумму $F_{elas}^{ISL}(C, D, d, e) + F_{elas}^{SUB}(e)$ по переменной e , при этом значения параметров C, D и d мы берем для случая $e = 0$ и $\eta = 0.11$. В результате получаем следующие значения: $Z(0.11) = 0.58$ и $w_{WL} = 2.9 \cdot 10^8 \text{ J/m}^3$. Далее, подставляя в (2) данные параметры, находим значения констант A и B : $A = 2.96, B = 0.65$.

Полное описание эволюции системы определяется функцией распределения островков по размерам. Для ее нахождения используется уравнение Зельдовича первого порядка [11] и уравнение материального баланса в виде

$$\int_0^t \chi V(t') dt' = h(t) + S \int_0^\infty d\rho \rho^{3/2} f(\rho, t). \quad (4)$$

В левой части уравнения стоит общее количество вещества, осажденного на единицу площади поверхности к моменту времени t , где χ —

коэффициент адсорбции. Первое слагаемое в правой части есть количество материала в СС, а второе — в островках, где $f(\rho, t)$ — функция распределения островков по размерами и $\rho = i^{2/3}$ — инвариантный размер для островков. Данная система уравнений решается самосогласованным методом, изложенным в работе [11]. В результате удается получить уравнение для нахождения максимального перенапряжения ξ_* в следующем виде:

$$6h_{eq} \frac{B}{A^{5/2}} \frac{1}{\xi_*^2(\xi_* + 1)} \left(\frac{2\Delta F(i_c, \xi_*)}{Q} \right)^{5/2} \exp(\Delta F(i_c, \xi_*)) = 1. \quad (5)$$

Поверхностная плотность островков определяется согласно

$$N = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{h_{eq}}{S} \frac{\xi_*}{\Delta F(i_c, \xi_*)} \left(\frac{2\Delta F(i_c, \xi_*)}{\xi_*^2 Q} \right)^{3/2}, \quad (6)$$

где

$$Q \equiv \frac{h_{eq}}{\chi V \tau} \quad (7)$$

есть кинетический контрольный параметр, τ — диффузионное время, i_c — размер островка, отвечающий максимуму функции ΔF при заданном перенапряжении ξ .

После численного решения уравнений (5) и (6) получаем следующие значения для величин ξ_* и Q : $\xi_* = 0.83$ и $Q = 3907$. Следовательно, максимальная толщина СС равна $h_* = h_{eq}(1 + \xi_*) = 5.5 \text{ ML}$, коэффициент адсорбции $\chi = h_*/(Vt_*) = 0.3$, время достижения равновесной толщины смачивающего слоя $t_{eq} = h_{eq}/(\chi V) = 109 \text{ s}$ и диффузионное время $\tau = 0.028 \text{ s}$. Константы χ и τ и критическая толщина h_{eq} зависят от температуры подложки и не зависят от скорости потоков вещества, поэтому формула (7) позволяет определить параметр Q при другой скорости осаждения V . Снова численно решая уравнение (5) при новом значении кинетического контрольного параметра, находим пересыщение ξ_* и по формуле (6) поверхностную плотность островков. Результаты вычислений представлены на рис. 1. Метод работы [11] также позволяет найти выражение для функции распределения островков по размерам в виде двойной экспоненты $f(\rho, t) = N\tilde{c} \exp(\tilde{c}x(\rho, t) - e^{\tilde{c}x(\rho, t)})$, где $x(\rho, t) = z(t) - \rho$, $\tilde{c} = \frac{2F(i_c, \xi_*)}{\xi_*^2 Q}$. Здесь $z(t)$ — размер островка, соответствующий максимуму функции распределения, который находится

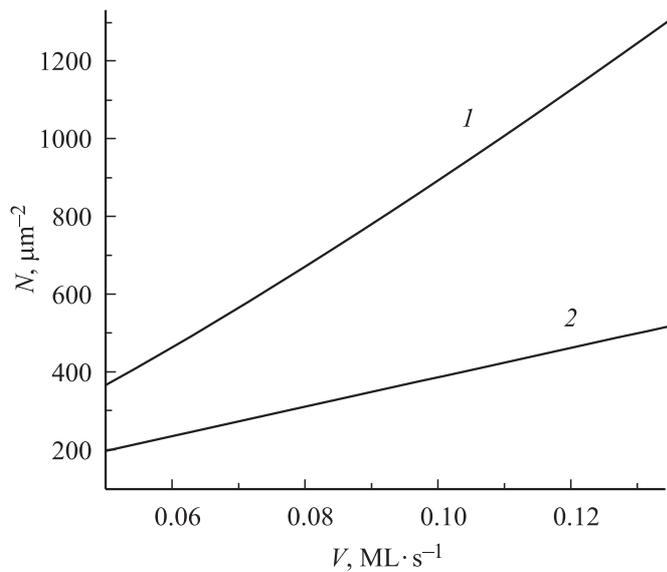


Рис. 1. Зависимость поверхностной плотности островков (I) и плотности ННК (2) от потока галлия V .

из уравнения материального баланса. Коэффициент \tilde{c} , определяющий дисперсию функции распределения, равен приблизительно 0.0097 при $V = 0.09$, что соответствует дисперсии $\Delta\rho$ около 100 ($\Delta L \approx 3$ nm).

Для определения поверхностной плотности ННК будем считать, что каждый островок, достигнув критического латерального размера L_c , трансформируется в ННК [9]. Следовательно, общее число островков и ННК на единице площади поверхности равно начальному числу островков N . Также предположим, что трансформация морфологии островков в ННК [15,16] происходит за пренебрежимо малый промежуток времени (по сравнению с характерным временем роста островков и ННК). Как известно, для трехмерных островков, растущих из смачивающего слоя, индекс роста m равен $3/2$ [17]. Скорость роста ННК слабо зависит от их размера [15,16], поэтому индекс роста ННК m_1 полагается равным 1. Тогда число атомов в островке i и в ННК i_1 можно записать соответственно как $i = z^m$ и $i_1 = z_1^{m_1}$ где z и z_1 есть инвариантные

размеры для островка и для ННК [17]. Инвариантный размер z подчиняется уравнению $\tau \partial z / \partial t = \xi$ [11]. Аналогичное уравнение запишем для инвариантного размера z_1 : $\tau_1 \partial z_1 / \partial t = \xi_1$, где τ_1 — диффузионное время, $\xi_1 = h/h_{eq1} - 1$ — перенапряжение и h_{eq1} — критическая толщина для ННК. Толщину СС h в уравнении материального баланса для системы островков и ННК ($h + H + H_1 = H_{tot}$, где H , H_1 и H_{tot} — количество вещества в островках, в ННК и общее количество осажденного материала) можно записать либо через пересыщение для островков ξ , либо через пересыщение для ННК ξ_1 .

Таким образом, получается 2 связанных уравнения для средних размеров z и z_1 :

$$\tau \frac{\partial z}{\partial t} + \frac{S}{h_{eq}} N(z) z^{3/2} + \frac{S}{h_{eq}} N_1(z) z_1 = \frac{V \chi t}{h_{eq}} - 1, \quad (8)$$

$$\tau_1 \frac{\partial z_1}{\partial t} + \frac{S}{h_{eq1}} N(z) z^{3/2} + \frac{S}{h_{eq1}} N_1(z) z_1 = \frac{V \chi t}{h_{eq1}} - 1. \quad (9)$$

Здесь

$$N(z) = \int_0^{z_c} f(\rho, z) d\rho \quad \text{и} \quad N_1(z) = \int_{z_c}^{\infty} f(\rho, z) d\rho \quad (10)$$

есть поверхностная плотность островков и ННК. Количество материала в островках и в ННК рассчитывается приближенно как произведение соответствующей поверхностной плотности на среднее число атомов в островке или в ННК. Такое упрощение возможно за счет малой дисперсии функции распределения $f(\rho, z)$. Начальные условия для уравнений (8) и (9) выбираются в виде $z(t_{eq}) = 0$ и $z_1(t_{eq}) = 0$. Критический размер островка z_c считается величиной порядка 600, что соответствует латеральному размеру ~ 20 nm [9]. Константы модели τ_1 и h_{eq1} варьировались. Решение системы уравнений (8) и (9) было проанализировано численно. По вычисленной зависимости $z(t)$, используя формулы (10), определялись плотности островков и ННК.

Анализ показывает, что наилучшее согласие кривых плотностей, полученных экспериментально в работе [7], удается получить при $\tau_1 = 8.5 \cdot 10^{-5}$ s и $h_{eq1} = 2.8$ (рис. 2). При временах $t \geq 1800$ s наблюдается более резкое уменьшение плотности островков, чем предсказываемое нашей моделью. Этот факт мы связываем с тем, что модель не учитывает некоторые эффекты, проявляющиеся на стадии

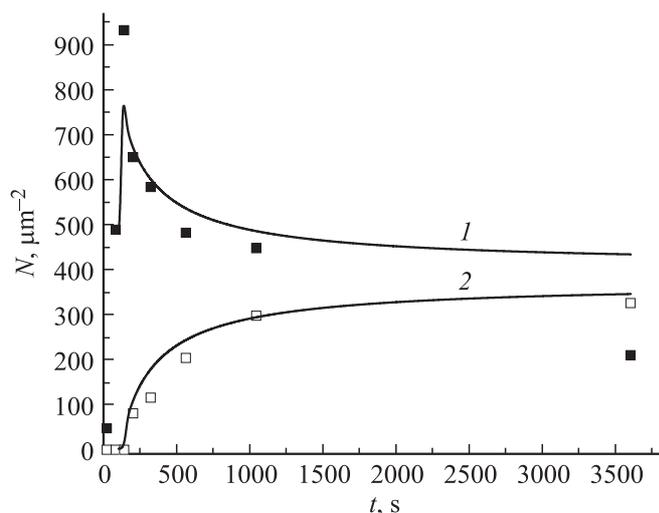


Рис. 2. Зависимость плотности островков GaN (1) и ННК (2) от времени осаждения вещества. Точки — данные эксперимента [7], сплошные линии — результат моделирования.

роста ННК, например „эффект затенения“ [15]. При временах порядка и более 1800 s ростовые эффекты могут приводить к уменьшению потока вещества в островки. В некоторый момент перенапряжение для островков может стать отрицательным, и островки начнут распадаться, отдавая материал в ННК. При этом, так как средний размер островков уменьшается, новых ННК образовываться не будет. Важно отметить, что с момента времени $t \sim 1500$ s плотность ННК практически не меняется, что соответствует экспериментальным данным (рис. 2). Найденное диффузионное время τ_1 и равновесная толщина h_{eq1} для ННК (как и в случае островков) не должны зависеть от потока галлия V , являясь функциями только температуры подложки. Поэтому после определения всех параметров модели на стадии формирования островков и на начальной стадии роста ННК можно определить зависимость плотности ННК при других значениях потока вещества V , как показано на рис. 1.

Таким образом, проведено моделирование начальной стадии роста бескаталитических ННК GaN. Определены морфологические параметры ансамбля островков GaN на стадии их независимого роста. Для

описания морфологического перехода „островок–ННК“ предложена модель, позволяющая рассчитывать поверхностную плотность ННК в зависимости от потока галлия и времени осаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках различных грантов РФФИ.

Список литературы

- [1] *Pearton S.J., Ren F.* // *Adv. Mater.* 2000. V. 12. P. 1571.
- [2] *Nakamura S., Fasol G.* // *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers.* New York: Springer-Verlag, 1997. P. 368.
- [3] *Дубровский В.Г.* Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: Физматлит, 2009. 352 с.
- [4] *Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М.* // *ФТП.* 2009. Т. 43. В. 12. С. 1585.
- [5] *Zhong Z., Qian F., Wang D.* et al. // *Nano Letters.* 2003. V. 3. P. 343–346.
- [6] *Choi H.J., Johnson J.C., He R.* et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 8721–8725.
- [7] *Landre O., Bougerol C., Renevier H.* et al. // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. P. 415 602.
- [8] *Songmuang R., Landre O., Daudin B.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 251 902.
- [9] *Consonni V., Knelangen M., Geelhaar L.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 085 310.
- [10] *Osipov A.V., Schmitt F., Kukushkin S.A.* et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2002. V. 188. P. 156.
- [11] *Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Ustinov V.M.* // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 075 409.
- [12] *Ertekin E., Greaney P.A., Chrzan D.C.* // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 114 325.
- [13] *Zhang X., Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* et al. // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. P. 5441–5448.
- [14] *Gill S., Cocks A.* // *Proc. R. Soc. A.* 2006. V. 462. P. 3523–3553.
- [15] *Dubrovskii V.G., Consonni V., Geelhaar L.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 153 101.
- [16] *Dubrovskii V.G., Consonni V., Trampert A.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 165 317.
- [17] *Dubrovskii V.G.* // *J. Chem. Phys.* V. 131. P. 164 514.