

01;08

Функция распределения полупроводниковых нитевидных нанокристаллов по длине

© В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский академический университет, Санкт-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 ноября 2015 г.

На основе адсорбционно-диффузионной модели роста проведен анализ функции распределения полупроводниковых нитевидных нанокристаллов по длине. Показано, что асимптотическое распределение имеет вид гауссиана. Если диффузионный поток на вершину осуществляется со всей боковой поверхности, то средняя длина как функция времени увеличивается экспоненциально, а среднее квадратичное отклонение пропорционально средней длине (экспоненциальный режим роста). Если диффузионный сбор адатомов происходит только с верхней части кристалла, то средняя длина увеличивается линейно, а среднее квадратичное отклонение равно квадратному корню из средней длины (линейный пуассоновский режим роста). В реальных системах переход от экспоненциального к пуассоновскому росту происходит при длинах порядка диффузионной длины адатомов. Фактически разброс распределения устанавливается на экспоненциальной стадии. Дана общая классификация распределений по длине различных кристаллов. Показано, что самоиндуцированные GaN- и Ga-каталитические III–V нитевидные нанокристаллы должны быть более однородны, чем Au-каталитические.

Синтез III–V и других полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) по каталитическому механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) позволяет создавать ансамбли упорядоченных нанообъектов, степень регулярности которых определяется положением капель катализатора на поверхности. Обычно считается, что и распределение по длине ННК будет достаточно узким — пуассоновским или даже субпуассоновским (подробнее см. обзор [1]). В отличие от

классического ПЖК-роста за счет адсорбции на поверхности капли [2], при выращивании ННК III–V методами молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) или газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМО) существенную роль играет поверхностная диффузия адатомов III группы [3–8], которая и определяет скорость удлинения. При этом диффузионная длина адатомов Ga при типичных ростовых температурах превышает $2\ \mu\text{m}$ [3]. Исключения составляют рост ННК GaN методом МПЭ в отсутствие катализатора (где диффузионная длина адатомов Ga равна $40\ \text{nm}$) [9,10] и Ga-каталитический рост ННК GaAs методом МПЭ, при котором скорость удлинения определяется потоком As [11,12]. Вопрос о функции распределения по длине ННК в режимах с диффузией ранее не исследовался (исключение составляет работа [12], посвященная, однако, специфическому случаю Ga-каталитического роста ННК GaAs без предварительного осаждения Ga-капель).

В данной работе мы покажем, что ожидаемая однородность по длине ННК отнюдь не является обязательным свойством ПЖК-роста. Напротив, при транспортно-лимитированном диффузионном росте распределение гораздо шире пуассоновского. Сужение распределения может происходить только в режимах роста, лимитированных моноцентрической нуклеацией с особым рода антикорреляцией индивидуальных актов нуклеации, описанных в [13–15]. Мы также покажем, что наименьшие разбросы по длине ожидаются при пуассоновском адсорбционном росте или в системах с малыми диффузионными длинами, тогда как большие диффузионные длины адатомов приводят к существенно более широким распределениям.

В настоящей работе рассматривается ПЖК-рост из предварительно созданных капель катализатора. Будем измерять длину ННК L в единицах монослоев (ML) высотой h , введя дискретную переменную $s = L/h = 0, 1, 2, \dots$, индекс „0“ относится к капле на поверхности (ННК с нулевой длиной). Скорость удлинения коротких ННК с $L < \lambda$ (где λ есть диффузионная длина адатомов на боковых поверхностях ННК) $ds/dt \equiv G$, равна [1,5]

$$G_s = \left(\chi + \frac{2\varphi h}{R} s \right) v \quad (1)$$

для любого $s = 0, 1, 2, \dots$. Здесь v есть скорость осаждения в ML/min, R — радиус ННК (предполагаемый постоянным), коэффициенты χ

и ϕ описывают геометрию пучка и капли в МПЭ или эффективности пиролиза в ГФЭМО. Первый член в (1) описывает адсорбцию элемента группы III, а второй — диффузию адатомов группы III, собираемых со всей длины ННК. В соответствии с результатами работы [3] пренебрегается диффузией с поверхности подложки. Также пренебрегаем эффектами, связанными с антикорреляцией последовательных актов нуклеации из капли [13–15] и изменением формы капли в процессе ПЖК-роста [16]. Для длинных ННК с $L > \lambda$ имеем [5–7]

$$G_s = \left(\chi + \frac{2\phi h}{R} s_{\max} \right) v, \quad (2)$$

где $s_{\max} = \lambda/h$. Таким образом, для коротких ННК скорость удлинения является линейной функцией s , а для длинных — не зависит от s [1].

Нормированные поверхностные концентрации $f_s(t)$ ННК ($\sum_{s \geq 0} f_s(t) = 1$), имеющих длину s в момент времени t , подчиняются следующим балансным уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{df_0}{dt} &= -G_0 n_0, \\ \frac{df_s}{dt} &= G_{s-1} f_{s-1} - G_s f_s, \quad s \geq 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Первое уравнение означает, что концентрация капель с течением времени только уменьшается при образовании первого слоя ННК за счет адсорбции из газовой фазы. Второе уравнение означает, что для любого $s \geq 1$ концентрация ННК длиной s увеличивается при образовании нового слоя на ННК длиной $s-1$ и уменьшается при образовании нового слоя на ННК длиной s . Отметим, что данные уравнения аналогичны линейной модели необратимого гетерогенного роста [17,18] в отсутствие макроскопической нуклеации [19].

Для G_s вида (1) или (2) могут быть получены точные решения (3) в виде распределения Пуассона и Пуассона соответственно [17,18]. Можно показать, что континуальная аппроксимация данных точных решений при больших s имеет вид распределения Гаусса

$$f(s, \langle s \rangle, \sigma) \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{(s - \langle s \rangle)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (4)$$

Средняя длина и среднеквадратичное отклонение от нее определяются выражениями

$$\langle s \rangle = a \left[\exp \left(\frac{\chi v t}{a} \right) - 1 \right], \quad \sigma^2 = \frac{\langle s \rangle^2}{a}, \quad \langle s \rangle < s_{\max}, \quad (5)$$

$$\langle s \rangle = s_{\max} + \left(1 + \frac{s_{\max}}{a} \right) \chi v (t - t_{\max}), \quad \sigma^2 = \frac{s_{\max}^2}{a} + \langle s \rangle - s_{\max}, \quad \langle s \rangle > s_{\max}. \quad (6)$$

Здесь t_{\max} есть момент времени, в который средняя длина ННК достигла диффузионной длины: $\langle s \rangle_{t_{\max}} = s_{\max}$. Параметр распределений a пропорционален радиусу

$$a = \frac{\chi R}{2\varphi h} \quad (7)$$

и составляет значения порядка нескольких сотен единиц при $\chi/(2\varphi) \sim 1$ ($R/h = 153$ для ННК GaAs радиусом 50 nm). Формула (6) получается в результате свертки гауссовой функции Грина для пуассоновского распределения с дисперсией $\sigma^2 = \langle s \rangle - s_{\max}$ и начального гауссова распределения с дисперсией $\sigma^2 = s_{\max}^2/a$, достигнутой к моменту окончания экспоненциальной стадии роста [1]. По известной теореме свертка двух гауссианов дает гауссиан, где складываются среднее значения и дисперсии первоначальных гауссианов.

Таким образом, для коротких ННК наблюдаются экспоненциальное возрастание средней длины и очень быстрое расплывание распределения по длине, существенно превосходящее пуассоновское ($\sigma \propto \langle s \rangle$). Напротив, при $L > \lambda$ распределение приобретает пуассоновский характер. Данные выводы иллюстрируются рис. 1 и 2. Расчеты проводились для модельных параметров Au-каталитических, $\langle 111 \rangle$ -ориентированных ННК GaAs ($h = 0.326$ nm) при $\chi/(2\varphi) = 4$, $R = 30$ nm и $\lambda = 1500$ nm, что соответствует $a = 368$, $s_{\max} = 4600$ и $t_{\max} = 16$ min. Рис. 1, b и 2 показывают, что разброс по длине ННК для данных параметров фактически определяется начальной экспоненциальной стадией, продолжающейся всего 16 min.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие общие выводы:

1. Согласно выражениям (5) и (7), ННК большего радиуса имеют более однородное распределение по длине.

2. ННК, растущие в диффузионном режиме, имеют больший разброс по длине. Соответственно Au-каталитические ННК III-V [6,7] при

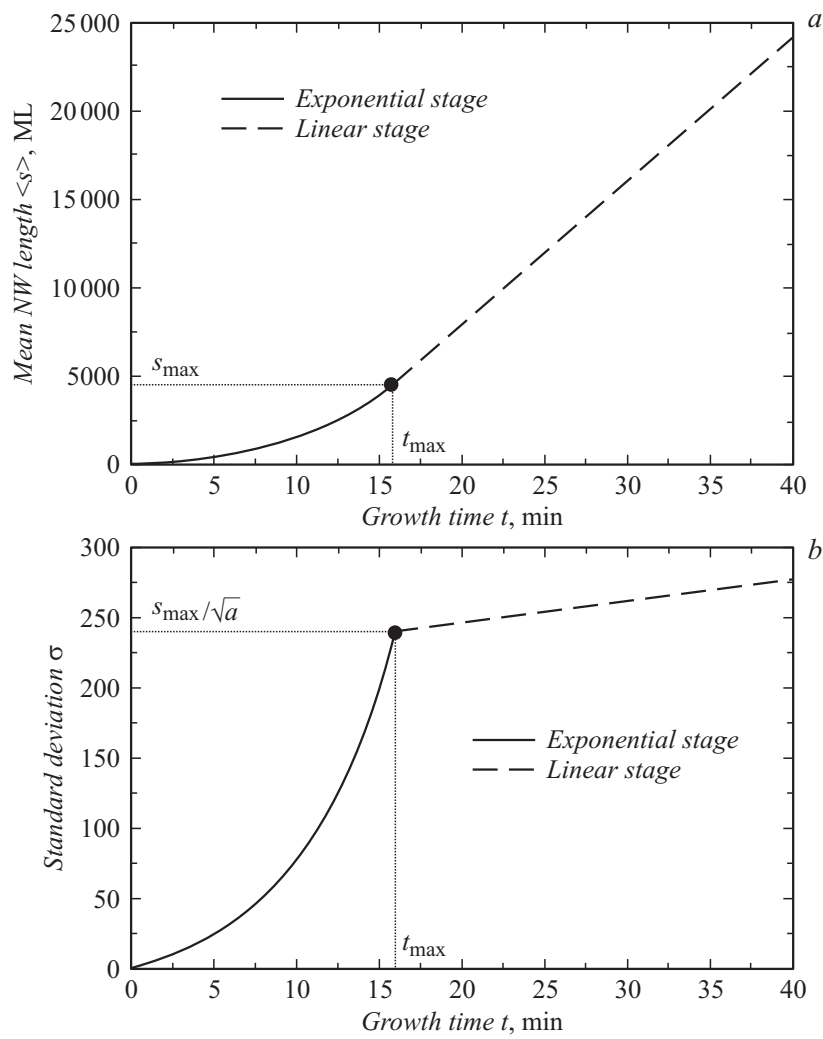


Рис. 1. Средняя длина (а) и среднеквадратичное отклонение (b) гауссовой функции распределения по длине Au-каталитических ННК GaAs в режимах экспоненциального и пуассоновского линейного роста. Для разумных длин ННК ($L = hs$ менее $8 \mu\text{m}$) разброс по длине s_{\max}/\sqrt{a} определяется экспоненциальной стадией при $t \leq t_{\max} = 16 \text{ min}$ и $s \leq s_{\max} = 4600$.

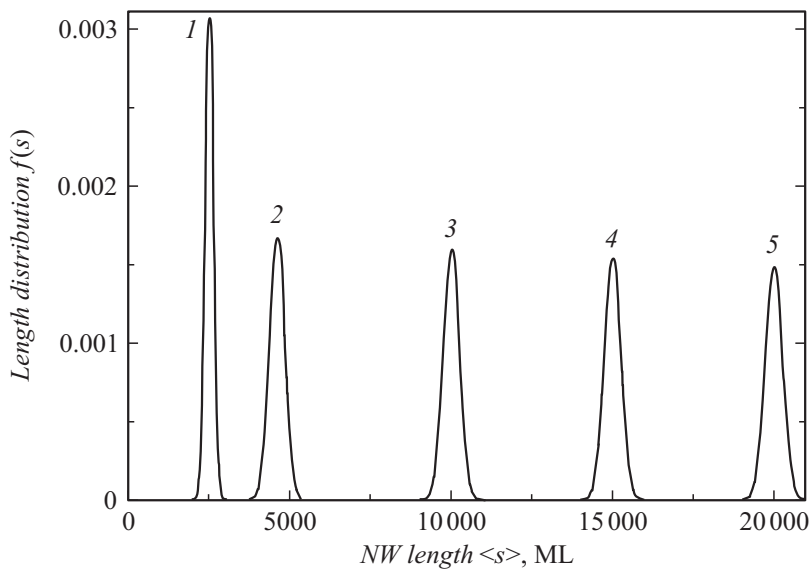


Рис. 2. Расплывание функции распределения по длине ННК в процессе роста: кривая 1 — $\langle s \rangle = 2500$, 2 — $\langle s \rangle = s_{\max} = 4600$ (окончание экспоненциальной стадии), 3 — $\langle s \rangle = 10\,000$, 4 — $\langle s \rangle = 15\,000$, 5 — $\langle s \rangle = 20\,000$.

прочих равных условиях имеют худшую однородность, чем самоиндуцированные ННК GaN [9,10]. Автокаталитические ННК GaAs, растущие из первоначально созданных Ga-капель [11], должны быть более однородны. Этот результат качественно подтверждается экспериментально [6,7,9–11].

3. Измерения средних длин и дисперсий экспериментальных функций распределения по длине ННК позволяют определить диффузионную длину адатомов группы III.

4. Подавление поверхностной диффузии (например, путем увеличения потока группы V в ГФЭМО) улучшает однородность по длине ННК.

Представляет интерес исследование ситуаций, когда радиус ННК возрастает в результате бокового роста [20], пересмотр детерминистических зависимостей длины от радиуса ННК [1] с учетом полученных результатов, а также количественное сравнение модели с экспериментальными данными. Это будет сделано в отдельном сообщении.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 14-22-00018.

Список литературы

- [1] *Dubrovskii V.G.* // Nucleation theory and growth of nanostructures. Heidelberg; N.Y.; Dordrecht; London: Springer, 2014.
- [2] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41.
- [3] *Harmand J.C., Glas F., Patriarche G.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 235 436.
- [4] *Fröberg L.E., Seifert W., Johansson J.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 153 401.
- [5] *Plante M.C., LaPierre R.R.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 114 304.
- [6] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Suris R.A.* et al. // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 4395.
- [7] *Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V.* et al. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 31.
- [8] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1992. V. 171. P. 345.
- [9] *Debnath R.K., Meijers R., Richter T.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 123 117.
- [10] *Consonni V., Dubrovskii V.G., Trampert A.* et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 155 313.
- [11] *Glas F., Ramdani M.R., Patriarche G.* et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 195 304.
- [12] *Matteini F., Dubrovskii V.G., Rüffer D.* et al. // Nanotechnology. 2015. V. 26. P. 105 603.
- [13] *Wen C.Y., Tersoff J., Hillerich K.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 025 503.
- [14] *Glas F.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 125 406.
- [15] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 195 426.
- [16] *Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Cirlin G.E.* et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2004. V. 241. P. R30.
- [17] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 042 408.
- [18] *Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 4. С. 79.
- [19] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Prog. Surf. Sci. 1996. V. 51. P. 1.
- [20] *Dubrovskii V.G., Consonni V., Geelhaar L.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 153 101.