

Радиальный рост и форма полупроводниковых нитевидных нанокристаллов

© В.Г. Дубровский*[†], М.А. Тимофеева*, М. Tchernycheva[‡], А.Д. Большаков*[¶]

* Санкт-Петербургский академический университет,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[†] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[•] Санкт-Петербургский государственный университет (физический факультет),
198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Россия

[‡] Institut d'Electronique Fondamentale UMR 8622 CNRS, Universite Paris-Sud,
91405 Orsay Cedex, France

(Получена 25 апреля 2012 г. Принята к печати 3 мая 2012 г.)

Посвящена теоретическому исследованию радиального роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов и его влияния на форму нитевидных нанокристаллов при диффузионном механизме формирования нанокристаллов. Найдены возможные типы зависимости концентрации адатомов на боковых гранях нитевидных нанокристаллов от вертикальной координаты. В линейной аппроксимации по концентрации адатомов построена самосогласованная модель, позволяющая описывать одновременно и вертикальный, и радиальный рост нитевидных нанокристаллов. В рамках построенной модели описаны формы, которые могут принимать нитевидные нанокристаллы в зависимости от условий роста, и проведено их сравнение с экспериментальными данными в различных системах материалов $A^{III}B^V$.

1. Введение

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК) — анизотропные наноструктуры с высоким значением аспектного соотношения: их длина достигает десятков микрометров, в то время как радиус может составлять лишь десятки нанометров [1]. Интерес к исследованиям полупроводниковых ННК вызван перспективами их применения в различных устройствах нанoeлектроники и нанофотоники [2–5]. Полупроводниковые ННК обычно выращиваются по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) на поверхности подложки, активированной жидкими каплями катализатора роста [6–7]. Полупроводниковый материал поступает в каплю катализатора и затем кристаллизуется на поверхности раздела твердой и жидкой фаз под каплей.

Обычно при моделировании роста ННК по механизму ПЖК предполагается, что сечение ННК определяется размером начальной капли катализатора и постоянно по всей его длине, а также во времени [6,7]. Однако, как показывают экспериментальные данные [7–11], во многих случаях латеральное уширение ННК существенно, и тогда считать поперечное сечение ННК постоянным уже нельзя. Этим объясняется необходимость развития теоретических моделей формирования ННК, рассматривающих одновременно и вертикальный, и радиальный (иначе — латеральный) рост ННК, чему и посвящена данная работа.

2. Теоретическая модель

Диффузионно-адсорбционная модель формирования ННК, развитая в работах [8,12–25], учитывает следующие кинетические процессы:

- адсорбция на боковых гранях ННК, поверхности капли катализатора и на поверхности подложки, зависящие от потока осаждения J ;
- десорбция с поверхности капли;
- сток адатомов с боковых граней ННК за счет десорбции и встраивания в ступени;
- диффузия адатомов на боковых гранях.

Уравнение диффузии адатомов на боковой поверхности можно представить в виде [24,26]

$$D_f \frac{\partial^2 n_f(z, L)}{\partial z^2} + \chi_f J \sin \alpha - \frac{n_f(z, L)}{\tau_f} = 0. \quad (1)$$

Здесь D_f — коэффициент диффузии на боковой поверхности ННК; z — координата, направленная вдоль оси ННК, точка $z = 0$ соответствует поверхности подложки, L — длина ННК; $n_f(z, L)$ — концентрация адатомов на боковой поверхности ННК в момент времени, когда длина ННК равна L ; J — поток; α — угол падения потока; χ_f — коэффициент адсорбции на боковой поверхности ННК; τ_f — характерное время жизни адатомов на боковой поверхности ННК. Упрощенные граничные условия для уравнения (1) в соответствии с [24] имеют вид:

$$\sigma_f n_f(z = 0) = \sigma_s n_s(r = R(z = 0)), \quad (2)$$

$$\sigma_f n_f(z = L) = \exp\left(\frac{\mu_l^\infty}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R_l}\right) = \theta_l^\infty \exp\left(\frac{R_{GT}}{R_l}\right), \quad (3)$$

где σ_s , σ_f — площади адсорбционных ячеек на поверхности подложки и на боковой поверхности ННК;

[¶] E-mail: acr1235@mail.ru

$n_s(r = R(z = 0))$ — концентрация адатомов на поверхности подложки вдоль периметра основания ННК; μ_l^∞ — химический потенциал жидкой фазы; R_{GT} — радиус Гиббса–Томсона, учитывающий изменение химического потенциала за счет искривления поверхности капли; R_l — радиус капли; θ_l^∞ — параметр, характеризующий активность адатомов в капле.

Как было показано в работах [26,27], при достаточно большой диффузионной длине адатома на поверхности подложки можно не рассматривать диффузионное уравнение для адатомов на этой поверхности. Мы будем считать концентрацию адатомов на подложке постоянной. Также будем считать, что радиус капли не изменяется в процессе роста ННК. Пренебрегая эффектом Гиббса–Томсона и приближенно считая, что $\sigma_s = \sigma_f$, граничные условия для уравнения (1), с учетом вышесказанного, могут быть записаны в виде:

$$n_f(z = 0) = \frac{\sigma_s}{\sigma_f} n_s \equiv n'_s = \text{const}, \quad (4)$$

$$n_f(z = L) = \frac{\theta_l^\infty}{\sigma_f} \exp\left(\frac{R_{GT}}{R_l}\right) \equiv n_{\text{top}} = \text{const}. \quad (5)$$

Тогда решением уравнения (1) будет следующая функция:

$$n_f(\xi, l) = n_f^0 \frac{\text{sh}(l) + a_{\text{top}} \text{sh}(\xi) + a_s \text{sh}(l - \xi)}{\text{sh}(l)}. \quad (6)$$

Здесь $\xi = z/\lambda_f$ — координата, нормированная на диффузионную длину $\lambda_f = \sqrt{D_f \tau_f}$; $l = L/\lambda_f$ — нормированная длина ННК; $n_f^0 = J \sin(\alpha) \chi_f \tau_f$, $a_{\text{top}} = n_{\text{top}}/n_f^0 - 1$, $a_s = n'_s/n_f^0 - 1$.

Определив распределение концентрации адатомов на боковых гранях, мы можем перейти к решению задачи о вертикальном и латеральном росте ННК. Запишем уравнение материального баланса в стационарном приближении [16,17]:

$$\frac{C_S R_0^2}{\Omega_s} \frac{d(L + H_s)}{dt} = C(\beta) R_0^2 J (1 - v_{\text{des}}) \cos \alpha - C_P R_0 D_f \left(\frac{\partial n_f(z, L)}{\partial z} \right)_{z=L}. \quad (7)$$

Первое слагаемое в правой части соотношения отвечает потоку частиц, адсорбируемых поверхностью капли катализатора, второе — диффузионному потоку в каплю. Здесь C_S — геометрический множитель, связывающий площадь вершины ННК с квадратом его радиуса; R_0 — радиус вершины ННК, который постоянен в случае роста по механизму „пар–жидкость–кристалл“; Ω_s — элементарный объем в твердой фазе; H_s — толщина слоя материала, осажденного на подложку; $C(\beta)$ — коэффициент, связанный с геометрией капли, зависящий от контактного угла β ; v_{des} — относительная скорость десорбции с поверхности катализатора, нормированная на величину $V = J \Omega_s \cos \alpha$; C_P — коэффициент, связывающий периметр вершины ННК с ее радиусом.

Вернемся к выражению (6) для определения диффузионного потока в правой части выражения (7):

$$\frac{\partial n_f(z, L)}{\partial z} \Big|_{z=L} = \frac{1}{\lambda_f} \frac{\partial n_f(\xi, l)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=l} = \frac{n_f^0}{\lambda_f} \frac{a_{\text{top}} \text{ch}(l) - a_s}{\text{sh}(l)}. \quad (8)$$

Подставим (8) в (7), с учетом $l = L/\lambda_f$:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{C_f V}{\lambda_f} \frac{\eta \text{sh}(l) - a_{\text{top}} \text{ch}(l) + a_s}{\text{sh}(l)}. \quad (9)$$

Здесь

$$\eta = \left(\frac{C(\beta)}{C_P} \right) \text{ctg}(\alpha) \left(\frac{R_0}{\lambda_f} \right) (1 - v_{\text{des}} - v_s) / \chi_f$$

— величина, определяющая отношение потоков ростового материала в каплю и на боковую поверхность ННК,

$$C_f = \left(\frac{C_P}{C_S} \right) \left(\frac{\lambda_f}{R_0} \right) \chi_f \text{tg}(\alpha).$$

Условием возможности начала роста ННК в рамках данной модели является положительное значение скорости роста (9) при нулевой длине ННК:

$$\frac{dl}{dt} \Big|_{l \rightarrow 0} \rightarrow \frac{C_f V}{\lambda_f \text{sh}(l)} (a_s - a_{\text{top}}). \quad (10)$$

Откуда следует необходимость выполнения условия $a_s > a_{\text{top}}$ на начальном этапе формирования ННК.

Перейдем к описанию процесса латерального роста. В рамках данной модели мы связываем латеральное уширение наноструктур со встраиванием адатомов, распределение концентрации которых на боковой поверхности ННК было найдено выше. Будем считать, что время жизни адатомов на боковой поверхности определяется двумя процессами: десорбцией с этой поверхности и встраиванием в ННК. Каждый из этих процессов может быть учтен независимо, так что $n_f/\tau_f = n_f/\tau_f^{\text{inc}} + n_f/\tau_f^{\text{des}}$, где первое слагаемое в правой части отвечает интенсивности встраивания, а второе — интенсивности десорбции. Тогда приращение объема ННК на высоте z от подложки в момент времени t за счет встраивания на боковой поверхности вдоль цилиндрического сегмента радиуса $R(z, t)$ и высоты dz за единичный промежуток времени dt связано с потоком встраивания следующим образом:

$$\frac{2C_S R(z, t) dR(z, t) dz}{\Omega_s} = \frac{n_f(z, L(t))}{\tau_f^{\text{inc}}} C_P R(z, t) dz dt. \quad (11)$$

Откуда следует уравнение для скорости латерального роста ННК:

$$\frac{\partial R(z, t)}{\partial t} = \frac{\Omega_s C_P}{2C_S \tau_f^{\text{inc}}} n_f(z, L(t)). \quad (12)$$

Проинтегрировав (12), с учетом $R(z, t_0(z)) = R_0$, $t_0(z)/L(t_0(z)) = z$, получим выражение для радиуса ННК на высоте z в момент времени t :

$$R(z, t) = R_0 + \frac{\Omega_s C_P}{2C_S \tau_f^{\text{inc}}} \int_{t_0(z)}^t n_f(z, L(t')) dt'. \quad (13)$$

Перейдем в формуле (13) к безразмерным переменным ξ и l , подставим выражение для значения концентрации адатомов (6) и заменим интегрирование по dt интегрированием по dl , воспользовавшись равенством (9). Окончательно формула (13) может быть представлена в виде

$$R(\xi, l(t)) = R_0 \times \left(1 + \frac{\tau_f}{2\tau_f^{\text{inc}}} \int_{\xi}^{l(t)} dx \frac{\text{sh}(x) + a_s \text{sh}(x - \xi) + a_{\text{top}} \text{sh}(\xi)}{\eta \text{sh}(x) - a_{\text{top}} \text{ch}(x) + a_s} \right). \quad (14)$$

Итак, в рамках разработанной модели получены новые выражения, описывающие рост ННК как вдоль его оси (формула (9)), так и латеральное уширение (формула (14)).

3. Исследование распределения концентрации адатомов на боковых гранях ННК

В зависимости от соотношений между параметрами n_{top} , n'_s и n_f^0 , входящими в состав выражения (6), возможно различное поведение функции $n_f(\xi)$. Исследуем зависимость (6) детально. Как было показано выше, выполнение неравенства $a_s > a_{\text{top}}$ является необходимым условием роста ННК. Производная $\frac{\partial n_f(\xi, l)}{\partial \xi}$ имеет вид

$$\frac{\partial n_f(\xi, l)}{\partial \xi} = n_f^0 \frac{a_{\text{top}} \text{ch}(\xi) - a_s \text{ch}(l - \xi)}{\text{sh}(l)}. \quad (15)$$

Значение этой функции отрицательно в любой точке, в любой момент времени при $a_{\text{top}} < 0$, $a_s > 0$.

Производная выражения (15) обращается в нуль в точке:

$$\xi^* = \text{Arcth} \left[\frac{\text{ch}(l) - a_{\text{top}}/a_s}{\text{sh}(l)} \right]. \quad (16)$$

Отсюда следует, что $n_f(\xi)$ может иметь не более одного экстремума. Определим значение $n_f(\xi)$ в точке $\xi = \xi^*$:

$$n_f(\xi^*) = n_f^0 \left(1 + \frac{\sqrt{2a_s a_{\text{top}} \text{ch}(l) - a_s^2 - a_{\text{top}}^2}}{\text{sh}(l)} \right). \quad (17)$$

Очевидно, с ростом ННК значение второго слагаемого в (17) стремится к нулю, поэтому величина концентрации в экстремуме при $l \rightarrow \infty$ стремится к значению n_f^0 .

Рассмотрим теперь поведение производной (15) на границах рассматриваемого интервала:

$$\left. \frac{\partial n_f(\xi, l)}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = n_f^0 \frac{a_{\text{top}} - a_s \text{ch}(l)}{\text{sh}(l)}, \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial n_f(\xi, l)}{\partial \xi} \right|_{\xi=l} = n_f^0 \frac{a_{\text{top}} \text{ch}(l) - a_s}{\text{sh}(l)}. \quad (19)$$

Точка экстремума $\xi = \xi^*$ должна находиться на отрезке $[0; l]$. Это условие с учетом (16) запишется в следующем виде:

$$0 \leq \frac{\text{ch}(l) - a_{\text{top}}/a_s}{\text{sh}(l)} \leq \text{th}(l). \quad (20)$$

Из первого неравенства следует $\text{ch}(l) \geq a_{\text{top}}/a_s$. Отметим, что знак равенства в соответствии с (18) соответствует наличию экстремума в точке $\xi = 0$. Из второго неравенства получаем: $\text{ch}(l) \geq a_s/a_{\text{top}}$, здесь равенство (согласно (19)) означает наличие экстремума у верхней грани. Примечательно, что при малой длине ННК экстремум в распределении концентрации отсутствует, и концентрация строго убывает от основания ННК к верхней грани. Исследуем асимптотику функций (18) и (19) при $l \gg 1$:

$$n_f^0 \frac{a_{\text{top}} - a_s \text{ch}(l)}{\text{sh}(l)} \xrightarrow{l \rightarrow \infty} -a_s n_f^0, \quad (21)$$

$$n_f^0 \frac{a_{\text{top}} \text{ch}(l) - a_s}{\text{sh}(l)} \xrightarrow{l \rightarrow \infty} a_{\text{top}} n_f^0. \quad (22)$$

Экстремум в распределении концентрации $n_f(\xi)$ при большом значении длины l существует, если производные этой функции на границах рассматриваемого интервала (21) и (22) принимают значения разных знаков. В случае $0 < a_{\text{top}} < a_s$, (или, с учетом введенных обозначений, $n_f^0 < n_{\text{top}} < n'_s$) обсуждаемые производные принимают следующие значения: $\left. \frac{dn_f}{d\xi} \right|_{\xi=0} < 0$, $\left. \frac{dn_f}{d\xi} \right|_{\xi=l} > 0$, откуда следует, что функция $n_f(\xi)$ имеет минимум при $l \gg 1$. Если $a_{\text{top}} < a_s < 0$ (что аналогично $n_{\text{top}} < n'_s < n_f^0$), то $\left. \frac{dn_f}{d\xi} \right|_{\xi=0} > 0$, $\left. \frac{dn_f}{d\xi} \right|_{\xi=l} < 0$ при $l \gg 1$, и, следовательно, функция $n_f(\xi)$ имеет максимум.

Резюмируя вышесказанное, можно выделить три вида зависимостей $n_f(\xi)$ при различных соотношениях между параметрами a_{top} и a_s , или соответствующих им соотношений между n_{top} , n'_s и n_f^0 .

1) При $a_{\text{top}} < a_s < 0$, что аналогично $n_{\text{top}} < n'_s < n_f^0$, на начальной стадии роста концентрация адатомов на боковых гранях ННК строго убывает от основания к верхней грани, а при достижении длиной ННК значения $l = \text{Arcsch}(a_{\text{top}}/a_s)$ в распределении появляется максимум, который зарождается в основании и с ростом сдвигается от него. При этом максимальное значение концентрации с ростом стремится к величине n_f^0 . На рис. 1 (случай *a*) представлен пример распределения $n_f(\xi)$ в обсуждаемом случае.

2) Пусть $0 < a_{\text{top}} < a_s$, что эквивалентно $n_f^0 < n_{\text{top}} < n'_s$. В этом случае, пока выполнено условие $l < \text{Arcsch}(a_s/a_{\text{top}})$, концентрация строго убывает от основания к верхней грани ННК. При дальнейшем росте у верхней грани зарождается минимум распределения, который со временем сдвигается от этой грани, а минимальное значение концентрации с ростом стремится

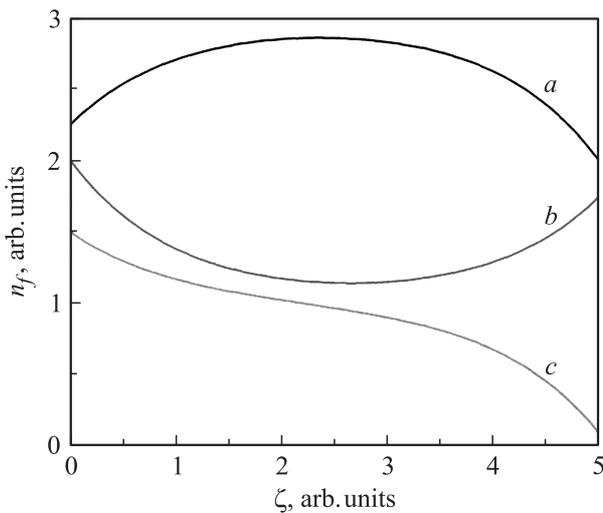


Рис. 1. Зависимости $n_f(\xi)$: a — при $n_f^0 = 3, n_s' = 2.25, n_{top} = 2, l = 5$; b — $n_f^0 = 1, n_{top} = 1.75, n_s' = 2, l = 5$; c — $n_f^0 = 1, n_{top} = 0.1, n_s' = 1.5, l = 5$.

к n_f^0 . Пример такого распределения представлен на рис. 1 (случай b).

3) Пусть $a_{top} < 0 < a_s$, или $n_{top} < n_f^0 < n_s'$. В данном случае производная концентрации (15) отрицательна в любой точке, при любой длине ННК. Таким образом, концентрация адатомов убывает от основания к верхней грани ННК в любой момент времени. Зависимость $n_f(\xi)$ в данном случае представлена на рис. 1 (случай c).

4. Форма ННК при различных режимах роста

Рассмотрим различные режимы вертикального роста и латерального уширения ННК и определим соответствующую каждому из режимов морфологию ННК. Начнем исследование с анализа выражения (9), описывающего вертикальный рост. Очевидно, первый множитель в правой части этого выражения всюду положителен, поэтому интерес для анализа представляет второй множитель. Для упрощения вынесем в нем η за скобки:

$$\text{sh}(l) - A_{top} \text{ch}(l) + A_s. \tag{23}$$

Здесь мы использовали следующие обозначения: $A_{top} = a_{top}/\eta, A_s = a_s/\eta$. Обратим внимание, что параметры a_{top}, a_s могут принимать любые значения больше -1 , а параметр η строго положителен, поэтому A_{top} и A_s могут принимать любые рациональные значения. Перепишем выражение (23), выразив гиперболические функции через экспоненты, и исследуем, при каких значениях параметров, входящих в него, выражение положительно:

$$\exp(-l) \left(\frac{1 - A_{top}}{2} \exp(2l) + A_s \exp(l) - \frac{1 + A_{top}}{2} \right) \geq 0. \tag{24}$$

Введем переменную $y = \exp(L) \Rightarrow y \geq 1$, тогда из (24) следует

$$\frac{1 - A_{top}}{2} y^2 + A_s y - \frac{1 + A_{top}}{2} \geq 0. \tag{25}$$

Исследуем поведение этого неравенства в зависимости от значений, принимаемых параметрами A_{top} и A_s . При $A_{top} < 1$ ветви параболы, задаваемой выражением (25), направлены вверх, координата центра параболы $y_0 = -\frac{A_s}{1 - A_{top}} < 1$, значение в точке $y = 1$, как и следовало ожидать, составляет $A_s - A_{top} > 0$. Поэтому можно заключить, что правее этой точки неравенство (25) выполнено. Если $A_{top} = 1$, то это неравенство также выполнено правее $y = 1$. В случае $A_{top} > 1$ ветви параболы будут направлены вниз, рост ННК при этом будет ограничен. Определив корни левой части выражения (25), можно показать, что условие (24) будет выполнено, когда

$$l < \ln \left[\frac{A_s + \sqrt{A_s^2 - A_{top}^2 + 1}}{A_{top} - 1} \right] = \ln \left[\frac{a_s + \sqrt{a_s^2 - A_{top}^2 + \eta}}{a_{top} - \eta} \right]. \tag{26}$$

Таким образом, мы показали, что существуют два принципиально различных режима вертикального роста ННК:

1) режим неограниченного роста, при котором длина ННК увеличивается со временем неограниченно, реализуется при выполнении условия $A_{top} \leq 1$, что эквивалентно $a_{top} \leq \eta$;

2) режим ограниченного роста, при котором длина ННК не может превысить значения $\ln \left[\frac{a_s + \sqrt{a_s^2 - A_{top}^2 + \eta}}{a_{top} - \eta} \right]$. Такой режим реализуется при $a_{top} > \eta$. Режим ограниченного роста был также теоретически предсказан в работах [24,27,28].

Перейдем к анализу зависимости $R(\xi, l(t))$, описываемой выражением (14). Продифференцируем эту функцию по переменной ξ :

$$\frac{\partial R(\xi, l)}{\partial \xi} = \frac{R_0}{2} \frac{\tau_f}{\tau_f^{inc}} \left(\int_{\xi}^l \frac{a_{top} \text{ch}(\xi) - a_s \text{ch}(x - \xi)}{\eta \text{sh}(x) - a_{top} \text{ch}(x) + a_s} dx - \frac{\text{sh}(\xi)(a_{top} + 1)}{\eta \text{sh}(\xi) - a_{top} \text{ch}(\xi) + a_s} \right). \tag{27}$$

В случае $a_{top} < 0 < a_s$ ($n_{top} < n_f^0 < n_s'$) значение этой производной отрицательно в любой точке, при любой длине. Значит, ННК в любой момент времени имеет сужающуюся от основания к верхней грани форму. Такой результат ожидаем с учетом проведенного анализа распределения концентрации адатомов. На рис. 2, a представлен пример сечения ННК в обсуждаемом случае.

Так как размер верхней грани в случае ПЖК роста фиксирован, интерес представляет изучение производ-

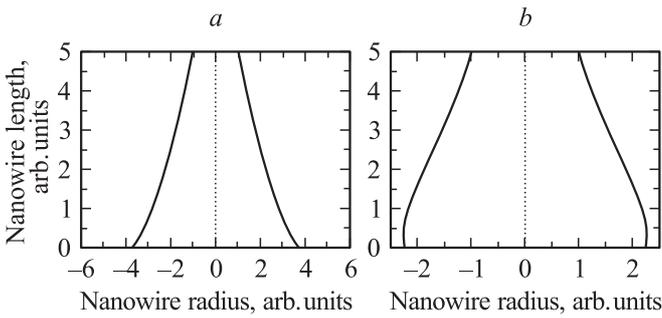


Рис. 2. Сечение нитевидного нанокристалла: *a* — при $n_f^0 = 2$, $n_{top} = 1$, $n_s' = 3$, $l = 5$, $\eta = 1\tau_f/2\tau_f^{inc} = 0.25$; *b* — при $n_f^0 = 3$, $n_s' = 2$, $n_{top} = 1$, $l = 5$, $\eta = 1$, $\tau_f/2\tau_f^{inc} = 0.25$.

ной латерального размера у основания:

$$\left(\frac{\partial R(\xi, l)}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} = \frac{R_0}{2} \frac{\tau_f}{\tau_f^{inc}} \int_0^l \frac{a_{top} - a_s \operatorname{ch}(x)}{\eta \operatorname{sh}(x) - a_{top} \operatorname{ch}(x) + a_s} dx. \quad (28)$$

На начальной стадии роста значение этой производной пропорционально разности $(a_{top} - a_s)$ и соответственно отрицательно, т.е. ННК сужается от основания к верхней грани. Это согласуется с результатами исследования поверхностной концентрации адатомов. Рассмотрим теперь асимптотику подынтегральной функции в (28) по слагаемым:

$$\frac{a_{top}}{\eta \operatorname{sh}(x) - a_{top} \operatorname{ch}(x) + a_s} \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} 0, \quad (29)$$

$$-\frac{a_s \operatorname{ch}(x)}{\eta \operatorname{sh}(x) - a_{top} \operatorname{ch}(x) + a_s} \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} -\frac{a_s}{\eta - a_{top,s}}. \quad (30)$$

Отсюда следует, что в случае $a_{top} < a_s < 0$ ($n_{top} < n_s' < n_f^0$) значение производной (28) при достижении определенной длины должно стать положительным, т.е. в какой-то момент у основания ННК появится максимум латерального размера, который будет двигаться вверх от основания в процессе роста. ННК приобретет сужающуюся вверх форму с локальным уширением в средней части. Данный вывод также согласуется с результатами проведенного исследования распределения концентрации адатомов. Сечение ННК в таком режиме роста изображено на рис. 2, *b*.

Наиболее сложным с точки зрения анализа является случай $0 < a_{top} < a_s$ ($n_f^0 < n_{top} < n_s'$). Значение производной (28) будет отрицательно в любой момент времени, т.е. сечение ННК всегда будет уменьшаться снизу-вверх вблизи основания. Как было показано выше, при выполнении условия $0 < a_{top} < a_s$ возможна реализация двух разных режимов роста: неограниченного ($a_{top} \leq \eta$) и ограниченного ($a_{top} > \eta$). Проанализируем детально первый случай. Покажем, что в сечении ННК может быть локальное сужение. Для этого рассмотрим случай $a_{top} \approx a_s$. Значение подынтегральной функции в (27)

обращается в нуль в точке $x \approx 2\xi$. Значит, в точке ξ интеграл в выражении (27) принимает максимальное значение при длине $l \approx 2\xi$:

$$\left.\frac{\partial R(\xi, l)}{\partial \xi}\right|_{l \approx 2\xi} \approx \frac{R_0}{2} \frac{\tau_f}{\tau_f^{inc}} \left(\int_{\xi}^{2\xi} \frac{\operatorname{ch}(\xi) - \operatorname{ch}(x - \xi)}{\eta' \operatorname{sh}(x) - \operatorname{ch}(x) + 1} dx - \frac{\operatorname{sh}(\xi)(1 + 1/a_{top})}{\eta' \operatorname{sh}(\eta) - \operatorname{ch}(\eta) + 1} \right), \quad (31)$$

где $\eta' = \eta/a_{top}$. Положим $\eta' \approx 1$. Результат расчета разности в скобках в (31) дает следующий результат:

$$\frac{1}{2} \left(\exp(\xi) \left(\xi - 2 - \frac{1}{a_{top}} \right) - 2 \exp(-\xi) \ln(\exp(\xi) + 1) - \frac{1}{a_{top}} \right). \quad (32)$$

Очевидно, данная функция имеет вещественный корень. Таким образом, мы показали, что при одновременном выполнении условий $0 < a_{top} < a_s$ и $a_{top} \leq \eta$ в некоторый момент времени форма ННК может иметь локальное сужение. Координата минимального латерального размера ННК может быть найдена из решения уравнения $\frac{\partial R(\xi, l)}{\partial \xi} = 0$.

В режиме ограниченного роста ($a_{top} > \eta$) длина ННК со временем будет стремиться к достижению максимального значения $\ln \left[\frac{a_s + \sqrt{a_s^2 - a_{top}^2 + \eta}}{a_{top} - \eta} \right]$, при этом будет наблюдаться неограниченное латеральное уширение ННК. Вопрос формы в таком режиме будет рассмотрен нами в отдельном сообщении.

Для полноты исследования отметим возможность реализации также следующих режимов роста: 1) $a_{top} \approx a_s \approx -1$ — в этом случае $R(\xi = 0, l) \approx R(\xi = l, l) = R_0$ и ННК имеет „бочкообразную“ форму, т.е. по всей длине ННК толще, чем в основании и у верхней грани; 2) $a_{top} \approx a_s \approx 0$, тогда

$$R(\xi, l) = R_0 \left(1 + \frac{\tau_f}{2\eta\tau_f^{inc}} (l - \xi) \right), \quad (33)$$

т.е. в этом режиме ННК имеет коническую форму в любой момент времени.

5. Интерпретация экспериментальных данных

Перейдем к сопоставлению некоторых экспериментальных данных по ПЖК росту полупроводниковых ННК с изложенными выше результатами теоретического моделирования. На рис. 3, *a* представлены изображения GaAs ННК, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) с Au-катализатором, по-

лученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для количественного сопоставления экспериментальных и теоретических данных о морфологии ННК проводился расчет зависимости $R(\xi, l(t))$ по формуле (14). На рис. 3, *b* приведены экспериментальные кривые и результаты теоретического моделирования формы ННК. Значения модельных параметров для данной системы, использованные в расчетах, приведены в подписи к рис. 3.

На рис. 4, *a* представлены РЭМ изображения InAs ННК, выращенных методом МПЭ с Au-катализатором. На рис. 4, *b* отображены экспериментальные и полученные теоретически результаты исследования формы этих ННК. Как можно видеть из рис. 3 и 4, приведенные экспериментальные данные могут быть с хорошей точностью описаны в рамках построенной теоретической модели, что свидетельствует о количественном согласии теории и эксперимента для рассмотренных случаев МПЭ роста GaAs и InAs ННК.

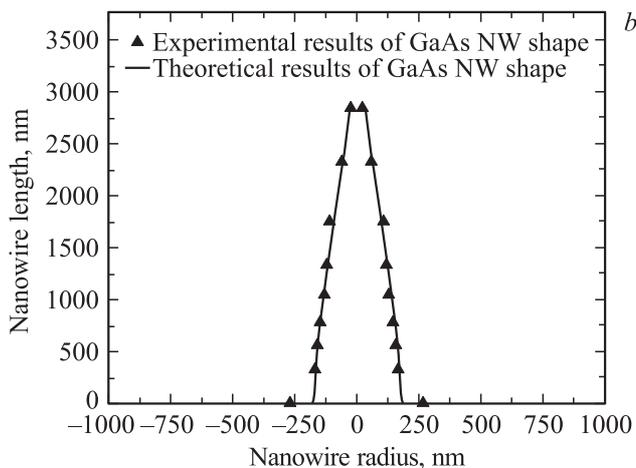
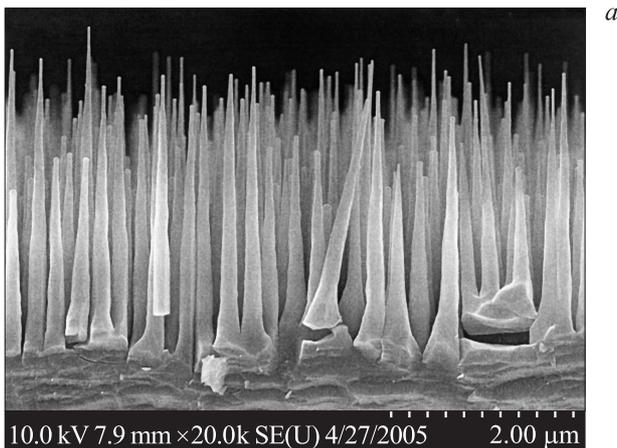


Рис. 3. *a* — РЭМ изображения GaAs нитевидного нанокристалла; *b* — сопоставление экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования формы GaAs нитевидного нанокристалла. Значения модельных параметров: $a_s = 0.01$, $a_{\text{top}} = 0.095$, $\eta = 0.04$, $\tau_f/\tau_f^{\text{inc}} = 0.9$, $R_0 = 20$ нм, $\lambda_f = 1$ мкм.

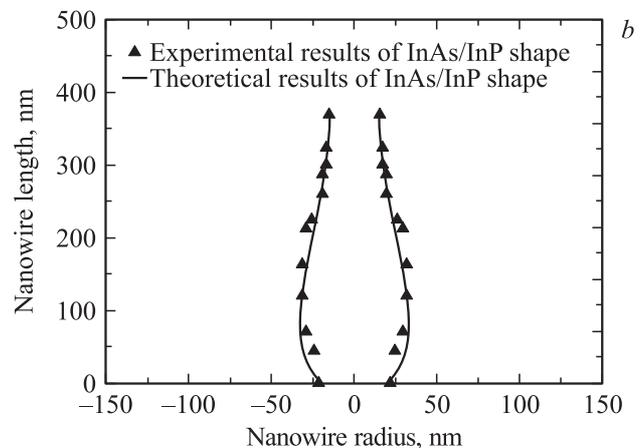
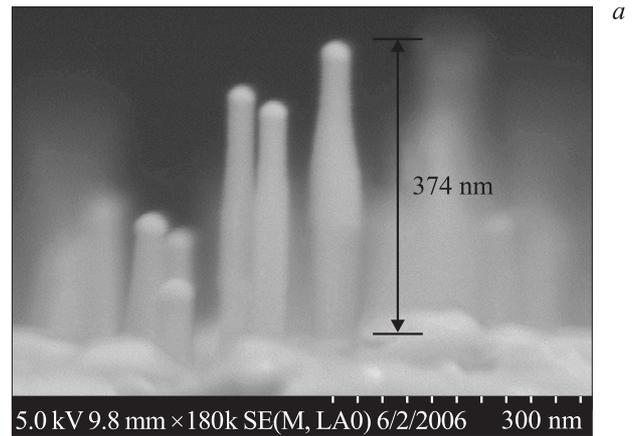


Рис. 4. *a* — РЭМ изображения InAs нитевидного нанокристалла; *b* — сопоставление экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования формы InAs нитевидного нанокристалла. Значения модельных параметров: $a_s = -0.9$, $a_{\text{top}} = -1$, $\eta = 0.5$, $\tau_f/\tau_f^{\text{inc}} = 0.9$, $R_0 = 15$ нм, $\lambda_f = 50$ нм.

Заключение

В работе построена теоретическая модель роста ННК, учитывающая их латеральный рост в условиях, когда скорость роста пропорциональна концентрации адатомов на боковых гранях ННК. Проведен теоретический анализ полученных аналитических выражений для концентрации адатомов, скоростей вертикального и латерального роста. Исследование первого из этих выражений дает три типа распределений концентрации адатомов на боковой поверхности ННК. В зависимости от соотношений между параметрами выделены два режима вертикального роста: неограниченный и ограниченный. Определены режимы латерального роста, отвечающие различным геометрическим формам ННК, связанным с типами стационарного распределения концентрации адатомов на боковых гранях. Выделено три основных формы: цилиндрическая, конусная и „бочкообразная“.

Полученные результаты позволяют не только качественно объяснить наблюдаемые экспериментально явления, но также получать важную количественную информацию о ростовом процессе из сопоставления экспериментальных и теоретических зависимостей длины ННК от времени, а также их диаметра от высоты. Таким путем могут быть найдены значения диффузионных длин, коэффициентов пиролиза на боковых гранях, скоростей адсорбции, вероятностей десорбции и встраивания на боковых гранях. Проведенное сравнение с экспериментальными данными по Au-каталитическому МПЭ росту GaAs и InAs ННК свидетельствует о хорошем количественном согласии теории и эксперимента. Полученные результаты показывают, как изменение условий роста влияет на морфологию получаемых ННК. Благодаря этому можно осуществлять контролируемый синтез полупроводниковых ННК с требуемыми физическими свойствами.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке в рамках различных грантов РФФИ, контрактов с Министерством образования и науки РФ, а также программ президиума РАН.

Список литературы

- [1] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, J.C. Harmand, F. Glas. *Phys. Rev. B*, **78**, 235 301 (2008).
- [2] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. *ФТП*, **43**, 1585 (2009).
- [3] T. Bryllert, L.-E. Wernersson, L.E. Fröberg, L. Samuelson. *IEEE Electron. Dev. Lett.*, **27** (5), 323 (2006).
- [4] H. Shingo, T. Nobuo, S. Shu, M. Kyosuke, I. Katsushiko, T. Hideo, K. Makoto. *J. Appl. Phys.*, **98**, 094 305 (2005).
- [5] S. Rerisanu, V. Gouttenoire, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, M. Bechelany, D. Cornu, S.T. Purcell. *Phys. Rev. B*, **77**, 165 434 (2008).
- [6] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [7] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [8] K.A. Dick, K. Deppert, T. Martensson, S. Mandl, L. Samuelson, W. Seifert. *Nano Lett.*, **5**, 761 (2005).
- [9] J.C. Harmand, M. Tchernycheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, G.E. Cirlin. *J. Cryst. Growth* **301–302**, 853 (2007).
- [10] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, M. Tchernycheva, J.C. Harmand, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. E*, **77**, 031 606 (2008).
- [11] C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, C. Chang-Hasnain. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 013 121 (2008).
- [12] W. Seifert, M. Borgström, K. Deppert, K.A. Dick, J. Johansson, M.W. Larsson, T. Mårtensson, N. Sköld, C.P.T. Svensson, B.A. Wacaser, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *J. Cryst. Growth*, **272**, 211 (2004).
- [13] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B*, **71**, 205 325 (2005).
- [14] M.C. Plante, R.R. LaPierre. *J. Cryst. Growth*, **286**, 394 (2006).
- [15] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов. *ФТП*, **39**, 587 (2005).
- [16] J. Johansson, C.P.T. Svensson, T. Martensson, L. Samuelson, W. Seifert. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13 567 (2005).
- [17] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, A.D. Bouravleuv, Yu.B. Samsonenko, D.L. Dheeraj, H.L. Zhou, C. Sartel, J.C. Harmand, G. Patriarche, F. Glas. *Phys. Rev. B*, **80**, 205 305 (2009).
- [18] T. Gotschke, T. Schumann, F. Limbach, T. Stoica, R. Calarco. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 103 102 (2011).
- [19] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, R.A. Suris, G.E. Cirlin, J.C. Harmand, V.M. Ustinov. *Surf. Sci.*, **601**, 4 395 (2007).
- [20] J.C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche. *Phys. Rev. B*, **81**, 235 436 (2010).
- [21] M. Moewe, L.C. Chuang, V.G. Dubrovskii, C. Chang-Hasnain. *J. Appl. Phys.*, **104**, 044 313 (2008).
- [22] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. *J. Cryst. Growth*, **289**, 31 (2006).
- [23] M.C. Plante, R.R. LaPierre. *J. Appl. Phys.* **105**, 114 304 (2009).
- [24] V. Consonni, V.G. Dubrovskii, L. Geelhaar, A. Trampert, H. Riechert. *Phys. Rev. B*, **85**, 155 313 (2012).
- [25] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M.-N. Mérat-Combes, L. Travers, F. Glas. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203 101 (2005).
- [26] V.G. Dubrovskii, T. Xu, Y. Lambert, J.-P. Nys, B. Grandidier, D. Stievenard, W. Chen, P. Pareige. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 105 501 (2012).
- [27] В.Г. Дубровский, М.В. Назаренко. *Письма в ЖТФ*, **38** (4), 18 (2012).
- [28] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, М.А. Тимофеева. *ФТП*, **43** (9), 1267 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

Lateral growth and shape of semiconductor nanowires

V.G. Dubrovskii^{*,+,*}, M.A. Timofeeva^{*},
M. Tchernycheva[≠], A.D. Bolshakov^{*}

St. Petersburg Academic University,
194021 St. Petersburg, Russia

+ Ioffe Physical Technical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* St. Petersburg State University,
199034 St. Petersburg, Russia

≠ Institut d'Electronique Fondamentale,
Universite Paris-Sud XI,

F91405 Orsay, France
CNRS-LPN, Route de Nozay,
91460 Marcoussis, France

Abstract We present a theoretical study of lateral growth of semiconductor nanowires and its influence ofn the nanowire shape during the diffusion-induced growth. Different types of adatom concentration distributions on the nanowire sidewalls are obtained and analyzed. We then develop a self-consistent growth model under the assumption of a linear dependence of the lateral growth rate on the adatom concentration. The model allows us to describe the vertical and lateral growth simultaneously. We find the typical shapes that nanowires adopt under differen growth conditions. We also present a comparison between the theoretical and experimental shapes of different III-V nanowires showing a good quantitative correlation with each other.