

08

## Направление диффузионного потока галлия при осаждении на поверхность с регулярными массивами отверстий

© В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 марта 2021 г.

В окончательной редакции 12 марта 2021 г.

Принято к публикации 22 марта 2021 г.

Автокаталитический рост нитевидных нанокристаллов GaAs и GaP часто осуществляется на поверхностях  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  с массивами литографически подготовленных отверстий. Капли Ga создаются в процессе предварительного осаждения в отсутствие потока As. Ранее считалось, что диффузионный поток Ga направлен с поверхности маски в отверстия. Нами показано, что направление диффузионного потока может быть различным в зависимости от параметров роста. Модель применима для описания времен инкубации капель и позволяет объяснить длительную задержку нуклеации капель и нитевидных нанокристаллов.

**Ключевые слова:** поверхностная диффузия, массивы отверстий, оксидный слой кремния, капли галлия.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51063.18765

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК), в особенности III–V ННК, являются перспективной платформой как для фундаментальных исследований в области нанофотоники и наноэлектроники, так и для приборных приложений [1]. Эффективная релаксация упругих напряжений за счет огромного аспектного соотношения позволяет подавить формирование дислокаций несоответствия в гетероструктурах на основе III–V ННК при их росте на подложке кремния [2,3], что невозможно в тонких пленках и даже в наноструктурах Странского–Крастанова [4]. Одним из интереснейших свойств III–V ННК является возможность их формирования в вюрцитной кристаллической фазе [5]. Большинство III–V ННК выращивается по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [6], исследованию которого посвящено большое число работ (см, например, обзор [7]). В качестве металлических катализаторов роста ПЖК чаще всего используются Au [6,8,9] или металлы группы III (Ga [10–12] или In [13]), в последнем случае рост ПЖК называют автокаталитическим.

Автокаталитический рост позволяет не только избежать возможного загрязнения Au, но и выращивать III–V ННК методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) в регулярных массивах литографически подготовленных отверстий в оксидном слое  $\text{SiO}_x$  на поверхности Si(111). Капли создаются путем предварительного осаждения Ga на поверхность  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$ ; Ga собирается в отверстиях за счет поверхностной диффузии. Рост по механизму селективной эпитаксии во многих случаях имеет характер автокаталитического [14]. Обычно предполагается [12–14], что диффузионный поток Ga направлен с поверхности маски в отверстия, однако это противоречит некоторым данным по медленному формированию капель и существенным задержкам нуклеации

ННК [12]. В настоящей работе мы исследуем процесс теоретически и определяем критерий для диффузии Ga в отверстия или из них, что также позволяет найти зависимости времен инкубации и роста капель от радиуса отверстий и расстояния между ними.

Геометрия задачи показана на рис. 1. Расстояние между центрами отверстий  $P = L + 2R$ , где  $L$  — расстояние между границами соседних отверстий,  $R$  — радиус отверстий. Двумерное стационарное уравнение диффузии для концентрации адатомов Ga на поверхности оксидной маски  $n$  имеет вид [7]:

$$D\Delta n + J - \frac{n}{\tau} = 0. \quad (1)$$

Здесь  $D$  — коэффициент диффузии Ga,  $J$  — газовый поток Ga,  $\tau$  — характерное время десорбции (рис. 1). В предположении симметрии по углу общее решение (1) есть

$$n = J\tau + AI_0(r/\lambda) + BK_0(r/\lambda), \quad (2)$$

где  $\lambda = \sqrt{D\tau}$  — диффузионная длина адатомов Ga, а  $I_0(x)$  и  $K_0(x)$  обозначают модифицированные функции Бесселя нулевого порядка. Из соображений симметрии граничное условие между отверстиями (при  $r = 0$ ) соответствует обнулению диффузионного потока:  $(dn/dr)_{r=0} = 0$ , откуда  $B = 0$ .

В дальнейшем мы предполагаем пространственно однородное значение поверхностной плотности адатомов Ga в отверстиях  $n_h$ , что справедливо при  $R \ll P$ . Тогда полный ток адатомов Ga внутрь отверстия или из отверстия на поверхность маски есть

$$\frac{dN_h}{dt} = \pi R^2 \left( J - \frac{n_h}{\tau_*} \right), \quad \frac{1}{\tau_*} = \frac{1}{\tau_h} + \frac{1}{\tau_g}. \quad (3)$$

Характерная скорость стока адатомов Ga  $1/\tau_*$  равна сумме скорости десорбции с поверхности кремния

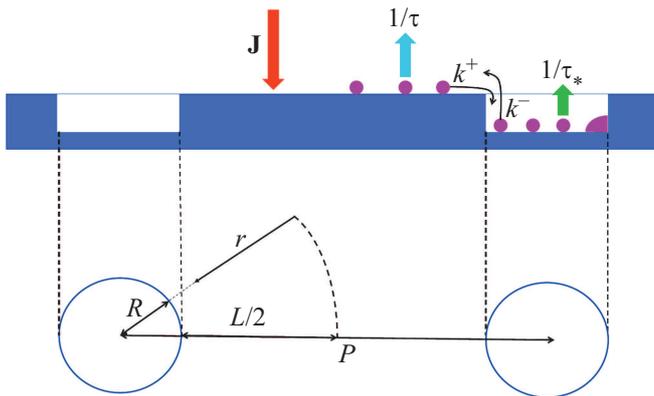


Рис. 1. Иллюстрация модели и основных параметров.

$1/\tau_h$  и скорости роста капли в линейном приближении  $1/\tau_g$  [15]. На стадии инкубации (до момента нуклеации капли) имеем просто  $1/\tau_* = 1/\tau_h$ . Из условия непрерывности потока на границе отверстия следует

$$2\pi RD \left( \frac{dn}{dr} \right)_{r=L/2} = \pi R^2 \left( J - \frac{n_h}{\tau_*} \right). \quad (4)$$

Для определения неизвестного значения  $n_h$  мы привлекаем еще одно граничное условие, следующее из соображений кинетического баланса [16] и использованное ранее в ряде работ по моделированию роста ННК [17–19]:

$$-D \left( \frac{dn}{dr} \right)_{r=L/2} = k^+ n(r=L/2) - k^- n_h. \quad (5)$$

Здесь  $k^+$  и  $k^-$  — константы скорости переходов адатомов с поверхности оксидного слоя в отверстие и наоборот (рис. 1). Из (4) и (5) находим

$$n_h = J \tau_* \frac{k^+ \tau + V}{k^- \tau_* + V}, \quad V = \frac{R}{2} \left[ 1 + \frac{k^+ \tau I_0(L/2\lambda)}{\lambda I_1(L/2\lambda)} \right], \quad (6)$$

где  $I_1(x)$  — модифицированная функция Бесселя первого порядка. В линейном приближении как время инкубации, так и характерное время роста капли Ga в отверстии обратно пропорциональны поверхностной плотности адатомов Ga

$$t_{inc} \propto \frac{1}{n_h}, \quad t_{growth} \propto \frac{1}{n_h}. \quad (7)$$

Исследование (6) приводит к следующим выводам. Из (6) и (3) легко получить  $dN_h/dt \propto k^- \tau_* - k^+ \tau$ ,  $dn_h/dR \propto k^- \tau_* - k^+ \tau$  и  $dn_h/dL \propto k^+ \tau - k^- \tau_*$ . Следовательно, возможны два режима диффузии адатомов Ga. При  $k^- \tau_* - k^+ \tau > 0$  имеем  $dN_h/dt > 0$ ,  $dn_h/dR > 0$  и  $dn_h/dL < 0$ . Диффузионный поток Ga направлен из отверстий на поверхность оксидной маски. Плотность адатомов Ga в отверстиях возрастает при увеличении их радиуса и убывает при увеличении расстояния

между отверстиями. В соответствии с (7) капли Ga формируются быстрее в отверстиях большего радиуса и для более плотных массивов отверстий. В противоположном случае  $k^- \tau_* - k^+ \tau < 0$  имеем  $dN_h/dt < 0$ ,  $dn_h/dR < 0$  и  $dn_h/dL > 0$ . Диффузионный поток Ga направлен внутрь отверстий, как и предполагалось ранее [12–14]. Плотность адатомов Ga выше в отверстиях меньшего радиуса и при больших расстояниях между отверстиями. Поэтому отверстия малого радиуса и плотности заполняются быстрее. Если диффузионный поток направлен в отверстия, то замедление формирования капель в более плотных массивах отверстий объясняется перекрытием зон питания различных отверстий [13].

Зависимости плотности адатомов Ga от радиуса отверстий  $R$  при фиксированном  $P$  изображены на рис. 2. На рис. 3 приведены аналогичные зависимости от  $P$  при фиксированном значении  $R$ . Рис. 2 и 3 наглядно демонстрируют различие между двумя режимами поверхностной диффузии Ga, приводящими к противоположным типам зависимости плотности адатомов от размера и расстояния между отверстиями.

Как уже указывалось, направление диффузионного потока с поверхности оксидной маски в отверстия кажется естественным, в особенности для глубоких отверстий с высокими значениями барьеров Эрлиха–Швобеля для диффузии адатомов из отверстий [20]. С другой стороны, адатомы Ga должны быть связаны гораздо слабее с поверхностью  $\text{SiO}_x$  в сравнении с Si на дне отверстий. Именно это свойство и обеспечивает селективность маски. Следовательно, должно быть выполнено неравенство  $\tau_* > \tau$  или даже  $\tau_* \gg \tau$ , что может привести к выполнению неравенства  $k^- \tau_* - k^+ \tau > 0$

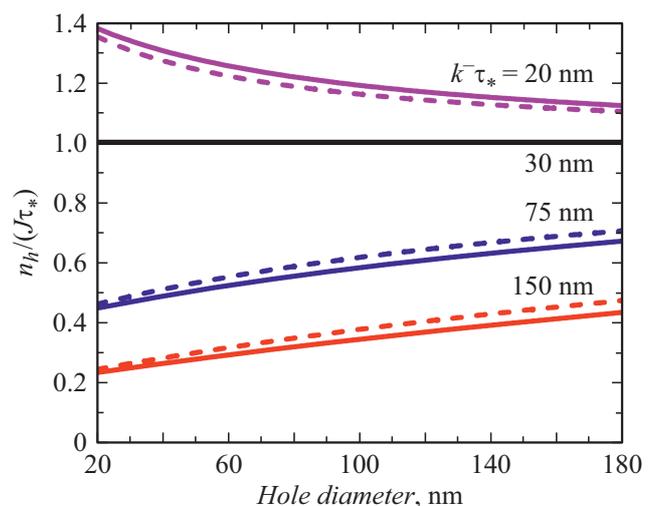
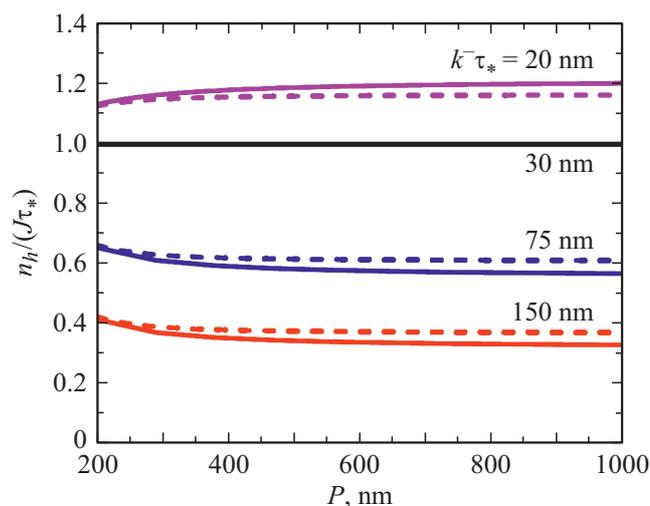


Рис. 2. Безразмерная плотность адатомов Ga в отверстии  $n_h/(J\tau_*)$  в зависимости от диаметра отверстий  $2R$ , полученная из уравнения (6) при фиксированном  $P = 520$  nm,  $k^+ \tau = 30$  nm,  $\lambda = 300$  nm (сплошные линии) и 50 nm (штриховые линии) для различных значений  $k^- \tau_*$ .



**Рис. 3.** То же, что на рис. 2, в зависимости от расстояния между отверстиями  $P$  при фиксированном  $R = 50$  nm.

даже при  $k^- < k^+$ . Поэтому осуществление необычного режима формирования капель Ga, при котором диффузионный поток направлен из отверстий, весьма вероятно. Данный эффект позволяет объяснить длительные времена инкубации капель и нуклеации GaAs в отверстиях при автокаталитическом МПЭ-росте НК GaAs в массивах отверстий на поверхностях  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  [12].

В заключение отметим, что в работе исследованы режимы поверхностной диффузии адатомов Ga на процессированных поверхностях  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  и показана возможность диффузии из отверстий на поверхность оксидной макси, что приводит к необычной возрастающей зависимости скорости формирования капель Ga от радиуса отверстий и их плотности. При этом значительная часть атомов Ga испаряется с поверхности маски, что и приводит к задержке формирования капель. Предложенная модель не является специфической для системы Ga– $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  и может применяться для моделирования нуклеации и роста различных капель в отверстиях, а также роста наноструктур методом селективной МПЭ.

### Благодарности

Автор признателен F. Glas, который получил соответствующие решения в одномерном случае, за полезные обсуждения.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 20-52-16301, 20-02-00351 и 18-02-40006.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A. Zhang, G. Zheng, C.M. Lieber, *Nanowires: building blocks for nanoscience and nanotechnology* (Springer, 2016).
- [2] F. Glas, Phys. Rev. B, **74**, 121302(R) (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.121302
- [3] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, X. Zhang, R.A. Suris, Cryst. Growth Design, **10**, 3949 (2010). DOI: 10.1021/cg100495b
- [4] G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, V.N. Petrov, N.K. Polyakov, N.P. Korneeva, V.N. Demidov, A.O. Golubok, S.A. Masalov, D.V. Kurochkin, O.M. Gorbenko, N.I. Komyak, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.R. Kovsh, M.V. Maximov, A.F. Tsatusul'nikov, B.V. Volovik, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, Semicond. Sci. Technol., **13**, 1262 (1998). DOI: 10.1088/0268-1242/13/11/005
- [5] M.H. Sun, E.S.P. Leong, A.H. Chin, C.Z. Ning, G.E. Cirlin, Yu.B. Samsonenko, V.G. Dubrovskii, L. Chuang, C. Chang-Hasnain, Nanotechnology, **21**, 335705 (2010). DOI: 10.1088/0957-4484/21/33/335705
- [6] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett., **4**, 89 (1964). DOI: 10.1063/1.1753975
- [7] V.G. Dubrovskii, F. Glas, in: *Fundamental properties of semiconductor nanowires*, ed. by N. Fukata, R. Rurali (Springer, 2021), p. 3. DOI: 10.1007/978-981-15-9050-4\_1
- [8] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, N.V. Sibirev, V.M. Ustinov, Phys. Status Solidi B, **241**, R30 (2004). DOI: 10.1002/pssb.200409042
- [9] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов, ФТП, **39** (5), 587 (2005).
- [10] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, A. Fontcuberta i Morral, Phys. Rev. B, **77**, 155326 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.155326
- [11] S. Plissard, G. Larrieu, X. Wallart, P. Caroff, Nanotechnology, **22**, 275602 (2011). DOI: 10.1088/0957-4484/22/27/275602
- [12] J. Vukajlovic-Plestina, W. Kim, V.G. Dubrovskii, G. Tütüncüoğlu, M. Lagier, H. Potts, M. Friedl, A. Fontcuberta i Morral, Nano Lett., **17**, 4101 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00842
- [13] M.T. Robson, V.G. Dubrovskii, R.R. LaPierre, Nanotechnology, **26**, 465301 (2015). DOI: 10.1088/0957-4484/26/46/465301
- [14] Q. Gao, V.G. Dubrovskii, P. Caroff, J. Wong-Leung, L. Li, Y. Guo, L. Fu, H.H. Tan, C. Jagadish, Nano Lett., **16**, 4361 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01461
- [15] V.G. Dubrovskii, Phys. Status Solidi B, **171**, 345 (1992). DOI: 10.1002/pssb.2221710206
- [16] P. Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec, Rev. Mod. Phys., **62**, 251 (1990). DOI: 10.1103/RevModPhys.62.251
- [17] P. Krogstrup, H.I. Jørgensen, E. Johnson, M.H. Madsen, C.B. Sørensen, A. Fontcuberta i Morral, M. Aagesen, J. Nygård, F. Glas, J. Phys. D: Appl. Phys., **46**, 313001 (2013). DOI: 10.1088/0022-3727/46/31/313001

- 
- [18] V.G. Dubrovskii, Yu.Yu. Hervieu, *J. Cryst. Growth*, **401**, 431 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.015
- [19] Yu.Yu. Hervieu, *J. Cryst. Growth*, **493**, 1 (2018). DOI: j.jcrysgro.2018.04.012
- [20] R.L. Schwoebel, *J. Appl. Phys.*, **37**, 3682 (1966). DOI: 10.1063/1.1707904