

# О роли поверхностной диффузии адатомов при формировании нанометровых нитевидных кристаллов

© В.Г. Дубровский<sup>†\*</sup>, Н.В. Сибирев<sup>‡</sup>, Р.А. Сурис<sup>\*</sup>, Г.Э. Цырлин<sup>†\*‡</sup>,  
В.М. Устинов<sup>†\*</sup>, М. Tcherysheva<sup>‡</sup>, J.C. Harmand<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Научно-образовательный комплекс

„Санкт-Петербургский физико-технический научно-образовательный центр“ Российской академии наук,  
195220 Санкт-Петербург, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>‡</sup> Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,  
190103 Санкт-Петербург, Россия

<sup>‡</sup> CNRS-LPN, Route de Nozay,  
91460 Marcoussis, France

(Получена 24 января 2006 г. Принята к печати 26 января 2006 г.)

Построена теоретическая модель формирования нанометровых нитевидных кристаллов на поверхностях, активированных каплями катализатора роста, учитывающая диффузию адатомов с поверхности подложки на боковую поверхность кристаллов. Получено точное решение диффузионной задачи для потока адатомов с поверхности на нанометровые нитевидные кристаллы и проанализированы его частные случаи для малых и больших эффективных диффузионных длин адатома  $\lambda_s$ . Дано общее выражение для длины нитевидного кристалла  $L$  в зависимости от его радиуса  $R$  и условий роста, применимое для широкого класса ростовых технологий. Теоретические результаты сравниваются с экспериментальными зависимостями  $L(R)$  в области размеров  $R = 20\text{--}250$  нм для нитевидных кристаллов GaAs, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности GaAs (111) В, активированной Au. Показано, что зависимость  $L(R)$  ведет себя в некоторой области параметров как  $1/R^2 \ln(\lambda_s/R)$ , что качественно отличается от классической диффузионной зависимости  $1/R$ .

PACS: 68.65.La, 68.55.Ac, 68.55.Jk, 81.15.Kk, 81.15.Ni

## 1. Введение

Полупроводниковые нанометровые нитевидные кристаллы (ННК) имеют большие перспективы применения в различных микроэлектронных, оптоэлектронных и аналитических приборах. На основе ННК можно создавать полевые транзисторы (Si [1] и Ge [2]), гетеробиполярные транзисторы и светоизлучающие устройства (III–V [3–5]), Si-биосенсоры [6], сверхбыстрые интегральные схемы [7], электрооптические наносистемы [8] и другие функциональные наноустройства [9]. Современные ростовые технологии позволяют выращивать ННК диаметром  $\sim 10$  нм и длиной  $\sim 10$  мкм [1–9]. Прогресс в данной области является результатом многих исследований процессов формирования и свойств нитевидных кристаллов, начатых более 40 лет назад [10–15]. В настоящее время ННК выращиваются в основном методами газофазной эпитаксии (ГФЭ) или молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на поверхностях, активированных каплями катализатора роста. Процесс формирования ННК состоит из следующих этапов [14]. На первом этапе на подготовленную поверхность полупроводника (например, Si (111) или GaAs (111)) наносится каталитическое вещество (например, Au). На втором этапе система нагревается до температуры выше эвтектики и на поверхности образуются капли раствора материала

подложки с катализатором (Au–Si или Au–Ga). На третьем этапе производится осаждение полупроводникового материала (Si или GaAs) на поверхность. При этом рост на поверхности под каплей происходит во много раз быстрее, чем на неактивированной поверхности, что и приводит к образованию одномерных ННК.

Общепринятым механизмом формирования ННК является предложенный Вагнером и Эллисом [10] и развитый Гиваргизовым [15] механизм роста „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК). В обобщенном механизме ПЖК считается, что материал, попадающий в каплю из газообразной фазы или с боковых стенок ННК, вначале растворяется в капле, а затем кристаллизуется на границе раздела жидкость–твердое тело под каплей. Сама капля, оставаясь жидкой в течение всего процесса роста, движется вверх со скоростью, равной вертикальной скорости роста ННК. Механизм ПЖК, предложенный вначале для описания роста микрометровых кристаллов [10], в дальнейшем был использован и для описания процессов формирования различных ННК [14,16]. Здесь следует отметить, что механизм ПЖК, являющийся наиболее распространенным, все же не исчерпывает все возможные технологические режимы роста ННК. Так, для ННК InAs с Au-катализатором экспериментально наблюдается рост при температуре ниже точки плавления, что привело к созданию модели роста по механизму „пар–кристалл–кристалл“ [17].

<sup>†</sup> E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Морфология ансамбля ННК в заданной системе материалов определяется, во-первых, начальным распределением капель по размерам и, во-вторых, условиями осаждения полупроводникового материала. Морфология ансамбля капель зависит от метода нанесения вещества—катализатора на поверхность и процесса ее разогрева, а условия осаждения зависят от параметров эпитаксиального процесса — ростовой температуры, скорости осаждения, толщины осажденного материала, соотношения потоков и т.д. Указанные параметры начального ансамбля капель и эпитаксиального процесса в дальнейшем будем называть в расширенном смысле условиями роста. Контролируемое создание ансамблей ННК с необходимыми структурными свойствами требует проведения детальных исследований процессов формирования ННК. Задачей теории здесь является построение моделей, позволяющих рассчитывать ростовую динамику ННК и предсказывать зависимость их структурных свойств от условий роста. Рассмотрим в качестве примера выращивание ННК Si или III–V при фиксированном соотношении потоков элементов III и V групп на сингулярных подложках, для которых направление роста ННК перпендикулярно поверхности. В этом случае условия роста ННК будут определяться радиусом капли  $R$ , плотностью капель  $N_{\text{drop}}$ , их средним радиусом  $\langle R \rangle$ , ростовой температурой поверхности  $T$ , скоростью осаждения  $V$  и толщиной осажденного материала  $H = Vt$ , где  $t$  — время роста. Требуется определить длину ННК  $L$  и его форму в зависимости от указанных параметров. В силу сложности и многообразия процессов, протекающих при росте ННК, эта задача еще далека от решения.

Теоретические модели формирования ННК, использующиеся в настоящее время, можно разбить на две большие группы. Первая группа моделей рассматривает классический рост ПЖК, стимулированный прямым попаданием частиц полупроводникового материала из газообразной фазы на поверхность капли. Исторически первой моделью роста ПЖК является эмпирическая модель Гиваргизова–Чернова [18], предсказывающая следующую зависимость скорости роста ННК  $dL/dt$  от его радиуса:  $dL/dt = k_1(\Delta\mu/k_B T - k_2/R)^2$ . Здесь  $\Delta\mu$  — пересыщение пара,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $k_1$  — коэффициент кристаллизации из пересыщенного жидкого раствора в капле,  $k_2 = 2\gamma_{vs}\Omega/k_B T$ , где  $\gamma_{vs}$  — поверхностная энергия на границе раздела газообразной и твердой фаз,  $\Omega$  — объем атома в твердой фазе. Зависящее от  $R$  слагаемое в формуле Гиваргизова–Чернова учитывает размерный эффект Гиббса–Томсона, связанный с конечной кривизной цилиндрического ННК радиуса  $R$  и увеличивающий равновесное давление паров над его поверхностью. Формула Кашиева для скорости роста ННК [19], учитывающая размерный эффект перехода от одноцентрического к полицентрическому зарождению при послыном росте кристаллической грани малого размера из пересыщенного раствора в капле, имеет вид  $dL/dt = a_1 R^2 / (1 + a_2 R^2)$ , где коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  известным образом [19] зависят от  $\Delta\mu/k_B T$  и не

зависят от  $R$ . Легко видеть, что обе модели приводят к возрастающей зависимости длины ННК  $L$  от его радиуса  $R$ . Это и наблюдалось в ряде экспериментов по росту в ГФЭ, например по росту нитевидных кристаллов Si на поверхности Si(111)–Au из паров SiCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> при  $T = 1000^\circ\text{C}$  в области диаметров 0.05–5 мкм [15,18], а также в некоторых экспериментах по росту достаточно толстых ННК III–V в МПЭ [20,21]. Обобщенная модель адсорбционно-стимулированного роста ПЖК, развитая в работах [21–23], учитывает оба указанных выше размерных эффекта, а также позволяет рассчитать кинетические коэффициенты кристаллизации на основе теории нуклеации при постоянном пересыщении раствора. Данная модель также приводит к возрастающей зависимости  $L(R)$  и позволяет обосновать формулу Гиваргизова–Чернова в некоторой области параметров.

Вторая группа моделей рассматривает рост ННК, стимулированный поверхностной диффузией адатомов к его вершине. В большинстве диффузионных моделей считается, что все атомы, пришедшие на вершину ННК, либо десорбируются, либо встраиваются в растущую грань, так что лимитирующей стадией ростового процесса является приход атомов на вершину ННК, а не нуклеация островков на растущей грани. Размерные эффекты типа эффекта Гиббса–Томсона или перехода от одноцентрического к многоцентрическому зарождению при таком рассмотрении становятся несущественными. Диффузионный рост нитевидных кристаллов теоретически исследовался в работах [24,25] еще до появления концепции роста ПЖК. Модель диффузионно-стимулированного роста ПЖК одиночного нитевидного кристалла с учетом диффузии адатомов по поверхности подложки и по боковым стенкам кристалла была разработана авторами [26]. Простейшая формула диффузионно-стимулированного роста ННК может быть получена из следующих элементарных соображений [27]. Поскольку поток частиц из газообразной фазы на каплю пропорционален площади ее поверхности ( $\propto R^2$ ), а диффузионный поток к вершине ННК пропорционален его периметру ( $\propto R$ ), для изменения объема ННК за единицу времени имеем  $R^2 dL/dt = c_1 R^2 + c_2 R$  с некоторыми коэффициентами  $c_1$  и  $c_2$ . Отсюда следует, что скорость роста  $dL/dt = c_1 + c_2/R$  содержит не зависящее от  $R$  слагаемое и слагаемое, обратно пропорциональное  $R$ , т.е. тонкие ННК растут быстрее толстых. Подобная зависимость от  $R$  является простейшим частным случаем моделей [26–30]. Она качественно соответствует экспериментальным зависимостям  $L(R)$  для роста ННК GaAs на поверхности GaAs(111)B–Au в МПЭ [28,29], роста ННК Si на поверхности Si(111)–Au в МПЭ [31], роста ННК GaAs, InAs, InP и GaP в ГФЭ [30], а также роста ННК GaAs на поверхности GaAs(111)B–Au в методе магнетронного распыления [32].

Что касается зависимости морфологии ансамблей ННК от других условий роста, в ряде работ [30,33] было показано, что длина ННК достигает максимума при определенной оптимальной температуре. В работе [34]

было экспериментально продемонстрировано, что ННК GaAs при МПЭ на поверхности GaAs (111) В–Au при  $T = 590^\circ\text{C}$  начинают заостряться, когда их длина достигает 3 мкм, что объясняется испарением адатомов Ga с боковых стенок при длине  $L$ , сравнимой с диффузионной длиной. В работе [35] была предложена модель, объясняющая заострение ННК. Однако все изложенные модели строились для конкретных ростовых технологий (МПЭ и ГФЭ) и использовали упрощенные представления для потока адатомов с поверхности подложки на ННК.

Цель настоящей работы — построение модели диффузионного роста ННК, пригодной для широкого класса ростовых технологий и более аккуратно, чем ранее, учитывающей роль поверхностной диффузии адатомов. В работе дано аналитическое решение диффузионной задачи для потока адатомов к основанию ННК. Получено общее выражение для скорости роста ННК с учетом диффузионных процессов на поверхности и на боковых стенках ННК. Проанализированы частные случаи, соответствующие малым и большим значениям эффективной диффузионной длины адатома на поверхности  $\lambda_s$ . Исследована зависимость длины ННК от его радиуса. Теоретические результаты сравниваются с экспериментальными зависимостями  $L(R)$  для ННК GaAs, выращенных методом МПЭ на поверхности GaAs (111) В, активированной каплями Au. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что при выполнении условия  $R \ll \lambda_s \ll 1/\sqrt{\pi N_W}$  ( $N_W$  — поверхностная плотность ННК) зависимость  $L(R)$  имеет вид  $1/[R^2 \ln(\lambda_s/R)]$ , т. е. качественно отлична от классической диффузионной зависимости  $1/R$ .

## 2. Теоретическая модель

Модель роста ННК, схематически показанная на рис. 1, учитывает следующие процессы: а) адсорбция на поверхности капли с интенсивностью  $J = V/\Omega$  ( $V$  — скорость осаждения полупроводникового материала,  $\Omega$  — объем атома в твердой фазе); б) десорбция

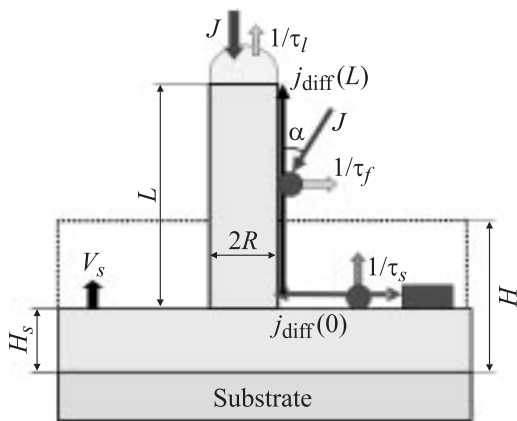


Рис. 1. Модель роста ННК и основные кинетические процессы на поверхности.

с поверхности капли с вероятностью  $1/\tau_l$ ; в) рост неактивированной поверхности со средней скоростью  $V_s$  и г) диффузионный поток адатомов на вершину ННК  $j_{\text{diff}}(L)$ . Этот диффузионный поток складывается из адатомов, адсорбированных непосредственно на боковых стенках ННК с интенсивностью  $J \sin \alpha$  ( $\alpha$  — эффективный угол падения потока), и из адатомов, пришедших на боковые стенки с поверхности подложки. В случае МПЭ адсорбция на боковых стенках вертикально стоящих ННК обычно мала ( $\alpha \approx 0$ ). В случае ГФЭ пары заполняют все пространство между ННК. Поэтому в моделях [15,24–26] считалось, что  $\alpha \approx 90^\circ$ , т. е. адсорбция на боковых стенках имеет ту же вероятность, что и на поверхности капли. Поток адатомов с поверхности подложки к основанию ННК равен  $j_{\text{diff}}(0)$ . Вероятность десорбции с боковых стенок равна  $1/\tau_f$ . Все ННК для простоты считаем цилиндрами радиуса  $R$  и длины  $L$ , которая отсчитывается от поверхности эпитаксиального слоя со средней толщиной  $H_s = V_s t$ , где  $t$  — время роста. Величина  $H_s$  может быть измерена экспериментально [31]. Капля на вершине ННК считается полусферой радиуса  $R$ . Нуклеацией на боковых стенках ННК пренебрегается. Поверхностную плотность ННК  $N_W$  считаем равной плотности капель:  $N_W = N_{\text{drop}}$ . На поверхности подложки учитываются процессы: а) адсорбция с интенсивностью  $J$ ; б) диффузия; в) нуклеация и рост двумерных слоев и г) десорбция (рис. 1). Процессы нуклеации и десорбции совместно определяют эффективное время жизни адатома на поверхности  $\tau_s$ . Все процессы считаются происходящими при одинаковой температуре поверхности  $T$ . Влияние скрытой теплоты конденсации, охлаждение ННК в процессе роста и прочие температурные эффекты не учитываются. Пренебрежение теплотой конденсации считается допустимым при исследовании ростовых процессов, когда пренебрегается теплотой перехода газ–кристалл, и, следовательно, тем более допустимо для перехода жидкость–кристалл [15]. Охлаждение ННК при росте в МПЭ может быть существенно для длинных (более 10 мкм) ННК, этот вопрос будет рассмотрен в отдельном сообщении.

В стационарном режиме роста концентрации адатомов на боковой поверхности ( $n_f$ ) и на поверхности подложки ( $n_s$ ) при учете указанных процессов подчиняются следующим диффузионным уравнениям:

$$D_f \frac{d^2 n_f}{dz^2} + J \sin \alpha - \frac{n_f}{\tau_f} = 0, \quad (1)$$

$$D_s \Delta n_s + J - \frac{n_s}{\tau_s} = 0. \quad (2)$$

Здесь  $D_f$  и  $D_s$  — коэффициенты диффузии адатома на боковой поверхности ННК и на поверхности подложки соответственно,  $\Delta$  — двумерный оператор Лапласа в плоскости поверхности подложки, координатная ось  $z$  направлена перпендикулярно поверхности. Диффузионную задачу на поверхности подложки предполагаем

радиально симметричной. Общее решение для концентраций имеет вид

$$n_f(z) = J\tau_f \sin \alpha + a_1 \cosh(z/\lambda_f) + a_2 \sinh(z/\lambda_f), \quad (3)$$

$$n_s(r) = J\tau_s + c_1 I_0(r/\lambda_s) + c_2 K_0(r/\lambda_s). \quad (4)$$

Здесь  $\lambda_f = \sqrt{D_f \tau_f}$  — диффузионная длина на боковой поверхности, лимитированная десорбцией,  $\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}$  — эффективная диффузионная длина адатома на поверхности подложки (обычно лимитированная нуклеацией),  $r$  — расстояние от центра ННК в плоскости поверхности подложки. Функции  $I_m$  и  $K_m$  здесь и далее есть модифицированные функции Бесселя порядка  $m$  в стандартных обозначениях,  $I$  — возрастающие,  $K$  — убывающие на бесконечности. Для определения 4 констант в (3), (4) необходимы 4 граничных условия, которые мы выберем следующим образом.

1) Обращение в нуль потока адатомов на границе питающей полосы радиуса  $R_W$ :

$$\left. \frac{dn_s}{dr} \right|_{r=R_W} = 0. \quad (5)$$

Для ансамбля ННК одинакового радиуса величина  $R_W = 1/\sqrt{\pi N_W}$  есть половина среднего расстояния между центрами ННК. В общем случае определение для  $R_W$  дано далее.

2) Условие равенства адатомов на границе ННК и подложки:

$$D_s \left. \frac{dn_s}{dr} \right|_{r=R} = -D_f \left. \frac{dn_f}{dz} \right|_{z=0}. \quad (6)$$

Это граничное условие выражает собой уравнение непрерывности: поток к основанию ННК с поверхности подложки должен быть равен потоку вверх при  $z = 0$ .

3) Условие непрерывности химических потенциалов адатомов на границе ННК и подложки:

$$\sigma_s n_s(R) = \sigma_f n_f(0). \quad (7)$$

Здесь  $\sigma_s$ ,  $\sigma_f$  — площади адсорбционных мест на основной и боковой поверхностях. В (7) учтено, что химический потенциал разреженной системы адатомов равен  $\ln(\sigma_s n_s)$ .

4) Условие обращения в нуль концентрации адатомов на границе с каплей:

$$n_f(L) = 0. \quad (8)$$

В действительности вид условия на вершине ННК не сильно сказывается на окончательных результатах. Например, замена (8) на условие равенства пересыщений [15], использованное в [29], приводит к сдвигу решения на несущественную малую константу.

Формулы (3)–(8) позволяют найти точные решения для концентраций адатомов на поверхности и на боковых стенках ННК. Интересующий нас диффузионный поток на вершину ННК  $j_{\text{diff}}(L)$  определяется согласно

$$j_{\text{diff}}(L) = -D_f 2\pi R \left. \frac{dn_f}{dz} \right|_{z=L}. \quad (9)$$

Затем результат для  $j_{\text{diff}}(L)$  подставляется в условие материального баланса на вершине ННК, что и дает скорость роста ННК  $dL/dt$ . В отсутствие задержек роста, вызванных размерными эффектами типа эффекта Гиббса–Томсона или одноцентрического зарождения, с учетом процессов, изображенных на рис. 1, уравнение для скорости роста ННК имеет вид [29]

$$\frac{\pi R^2}{\Omega} \frac{dL}{dt} = \left( \frac{V - V_s}{\Omega} - \frac{2C r_l}{\tau_l} \right) \pi R^2 + j_{\text{diff}}(L). \quad (10)$$

Здесь  $C$  — объемная концентрация раствора (предполагаемая постоянной),  $r_l$  — межмолекулярное расстояние в жидкости. Первое слагаемое в правой части учитывает адсорбцию на поверхности капли и рост неактивированной поверхности, второе слагаемое — десорбцию с поверхности капли и третье — диффузионный поток адатомов на вершину ННК.

После ряда вычислений получаем следующие точные результаты для плотности адатомов на поверхности подложки и для скорости роста ННК:

$$\frac{n_s}{J\tau_s} = 1 - \beta \left[ \frac{1 - (\tau_f \sigma_f / \tau_s \sigma_s) \sin \alpha [1 - \cosh(L/\lambda_f)]}{\beta U(R/\lambda_s) - U'(R/\lambda_s) \tanh(L/\lambda_f)} \right] \times U(r/\lambda_s), \quad (11)$$

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \frac{R_*(R/\lambda_s, R_W/\lambda_s, L/\lambda_f)}{R}. \quad (12)$$

Коэффициент  $\varepsilon = (V - V_s)/V \approx (H - H_s)/H$  учитывает рост подложки, а коэффициент  $\gamma = 2C_{\text{eq}} r_l \Omega / V \tau_l \approx 2x_{\text{eq}} / (V/h) \tau_l$  — десорбцию с поверхности капли ( $x_{\text{eq}}$  — равновесная процентная концентрация раствора,  $V/h$  — скорость осаждения в монослоях в секунду (MC/c)). Функция  $U(x)$  в (11) определена согласно

$$U(x) = K_1(R_W/\lambda_s) I_0(x) + I_1(R_W/\lambda_s) K_0(x). \quad (13)$$

Функция  $U'(R/\lambda_s)$  обозначает производную  $U$  по  $x$  при  $x = R/\lambda_s$ ;  $\beta = (\sigma_s \lambda_s D_f / \sigma_f \lambda_f D_s)$  — безразмерный параметр. Функция  $R_*$  с размерностью длины в (12) есть

$$R_* = 2\lambda_f \times \left[ \frac{(\lambda_s/\lambda_f)\beta + \sin \alpha [\cosh(L/\lambda_f) - 1 + \beta G \sinh(L/\lambda_f)]}{\beta G \cosh(L/\lambda_f) + \sinh(L/\lambda_f)} \right], \quad (14)$$

где

$$G \equiv -\frac{U(R/\lambda_s)}{U'(R/\lambda_s)} = \frac{I_1(R_W/\lambda_s) K_0(R/\lambda_s) + K_1(R_W/\lambda_s) I_0(R/\lambda_s)}{I_1(R_W/\lambda_s) K_1(R/\lambda_s) - K_1(R_W/\lambda_s) I_1(R/\lambda_s)}. \quad (15)$$

Заметим, что функция  $G$  всегда положительна при  $R < R_W$  и ее знаменатель обращается в нуль в нефизическом случае  $R = R_W$ , соответствующем касанию ННК

друг друга. В случае неодинаковых ННК для определения радиуса питающей полосы  $R_W$  необходимо привлечь условие непрерывности концентрации адатомов на границе питающей полосы для ННК с различными радиусами  $R$

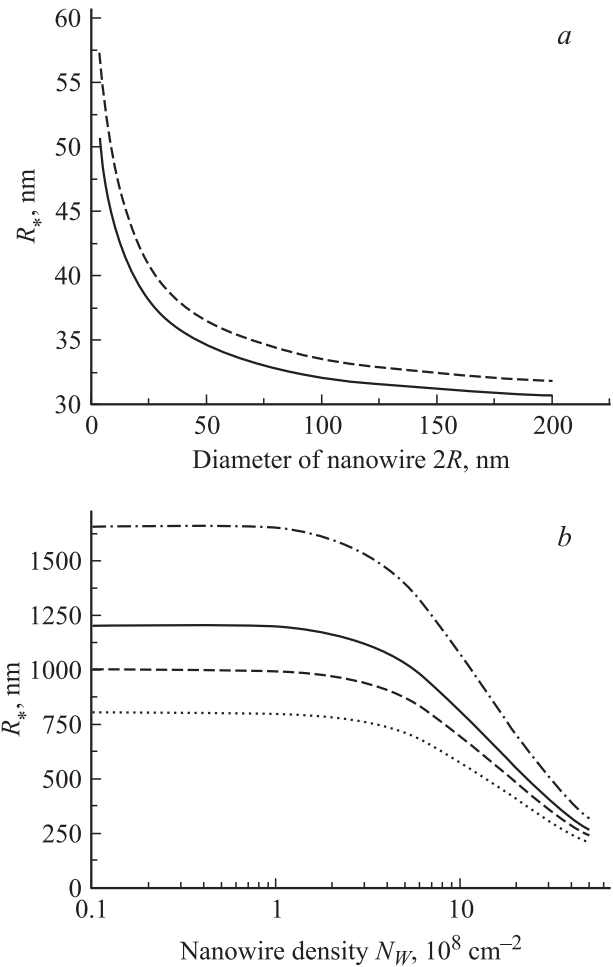
$$n_s(R, r = R_W) = n_s(\langle R \rangle, R_W = 1/\sqrt{\pi N_W}). \quad (16)$$

Здесь в правой части стоит среднее значение концентрации при среднем значении радиуса ННК  $\langle R \rangle$  и при среднем расстоянии между их центрами. Использование условия (16) в выражении (11) позволяет найти  $R_W$  как функцию  $N_W$ ,  $R$  и  $\langle R \rangle$ . Отметим, что, согласно (11), поле концентрации адатомов вокруг ННК длины  $L$  зависит от  $L$ . Единственным подгоночным параметром модели является диффузионная длина на поверхности  $\lambda_s$ , поскольку она зависит от характера эпитаксиального роста на подложке. Полученные результаты дают точное решение задачи о росте ННК в рамках диффузионной модели; далее мы рассмотрим различные предельные ростовые моды и некоторые физические следствия полученного решения.

### 3. Результаты и их обсуждение

Для достаточно длинных ННК ( $L/\lambda_f \gg 1$ ) и  $\alpha = 90^\circ$  формулы (12), (14) дают диффузионную зависимость  $L = (\varepsilon - \gamma + 2\lambda_f/R)H$ , использованную ранее для объяснения роста ННК III-V в ГФЭ за счет диффузии адатомов с боковой поверхности [30]. Далее отметим, что если бы в формуле (12) эффективный радиус  $R_*$  был постоянной величиной, то полученный результат перешел бы в простейшую зависимость  $L(R)$  при диффузионном росте ННК, обсуждавшуюся в работах [15,29-32]. Различные варианты диффузионной модели, описывающие зависимость  $R_*$  от приведенной длины ННК  $L/\lambda_f$ , рассмотрены в [15,24,25,28,29]. При учете диффузии с поверхности подложки, вообще говоря,  $R_*$  является функцией трех переменных:  $R_* = R_*(R/\lambda_s, R_W/\lambda_s, L/\lambda_f)$ . На рис. 2 приведены типичные зависимости функции  $R_*$  от диаметра ННК  $2R$  при фиксированной плотности ННК и от плотности ННК при фиксированном диаметре. На рис. 2, *a* показано, что функция  $R_*$  убывает с увеличением ширины ННК, выходя на некоторую постоянную величину при больших  $R$ . Для приведенного на рисунке примера  $R_*$  можно считать постоянным начиная с диаметра  $2R = 100$  нм, тогда как для более тонких ННК  $R_*$  быстро возрастает. Следовательно, тонкие ННК растут гораздо быстрее, чем это предсказывается классической диффузионной зависимостью  $1/R$ . Согласно рис. 2, *b*, при достаточно малой плотности ННК  $R_*$  также можно считать постоянным, однако при увеличении плотности (в приведенном примере до величины  $\sim 10^8$  см<sup>-2</sup>) начинает сказываться конкуренция захвата адатомов соседними ННК, в результате чего длина ННК уменьшается.

Рассмотрим асимптотику решения для  $R_*$  (14) при  $L/\lambda_f \ll 1$ , справедливую для достаточно коротких ННК.



**Рис. 2.** Зависимости функции  $R_*$  от диаметра ННК  $2R$  для двух значений плотности ННК (*a*) и от плотности ННК при различных радиусах  $R$  (*b*). *a* — параметры расчета:  $\langle R \rangle = 60$  нм,  $\lambda_s = 25$  нм,  $\lambda_f = 10\,000$  нм,  $\tau_s = 2.5$  с,  $\tau_f = 4000$  с,  $\sigma_s = 0.553$  нм<sup>2</sup>,  $D_f = 2.5 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_s = 2.5 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с,  $\beta = 0.3$ ,  $L = 1000$  нм,  $N_W = 3 \cdot 10^7$  (1) и  $5 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup> (2). *b* — параметры расчета:  $R = 10$  (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4) нм,  $\langle R \rangle = 20$  нм,  $\lambda_s = 200$  нм,  $\lambda_f = 10\,000$  нм,  $\tau_s = 160$  с,  $\tau_f = 4000$  с,  $\sigma_s = 0.553$  нм<sup>2</sup>,  $D_f = 2.5 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_s = 2.5 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с,  $\beta = 2.4$ ,  $L = 1000$  нм.

В этом случае

$$R_* = 2\lambda_s \frac{I_1(R_W/\lambda_s)K_1(R/\lambda_s) - K_1(R_W/\lambda_s)I_1(R/\lambda_s)}{I_1(R_W/\lambda_s)K_0(R/\lambda_s) + K_1(R_W/\lambda_s)I_0(R/\lambda_s)}. \quad (17)$$

В случае больших диффузионных длин,  $R/\lambda_s \ll 1$ , используя известные выражения для присоединенных функций Бесселя при малых значениях аргумента [36], из (12), (17) получаем

$$\frac{dL}{dH} \approx \varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_s^2}{R^2 [-\ln(R/\lambda_s) + K_1(R_W/\lambda_s)/I_1(R_W/\lambda_s)]}. \quad (18)$$

Если среднее расстояние между ННК намного меньше диффузионной длины ( $R_W/\lambda_s \ll 1$ ), то формула (18)

сводится к  $dL/dH \approx \varepsilon - \gamma + 4(R_W/R)^2$ . Для нахождения  $R_W$  используем асимптотику (11) при малых  $R/\lambda_s$  и  $R_W/\lambda_s$ , справедливую для не слишком больших отношений  $R_W/R$ :  $n_s(r) \approx (J\tau_s/2)(R_W/\lambda_s)^2 \ln(r/R)$ . Подстановка данного выражения в (16) позволяет приближенно найти  $R_W$  в явном виде через  $N_W$ ,  $R$  и  $\langle R \rangle$ . Окончательный результат для длины ННК не зависит от  $\lambda_s$ , поскольку в рассматриваемом случае поток адатомов с поверхности подложки на ННК лимитируется не диффузионной длиной, а средним расстоянием между ННК. Асимптотика (18) имеет вид

$$L \approx [\varepsilon - \gamma + 4X]. \quad (19)$$

Здесь величина  $X = (R_W/R)^2$  есть решение трансцендентного уравнения

$$X \ln X = \left( \frac{\langle R \rangle}{R} \right)^2 q \ln q, \quad (20)$$

где  $q = 1/\pi N_W \langle R \rangle^2$  — обратная величина доли поверхности, занятой ННК.

В противоположном случае, когда расстояние между ННК много больше диффузионной длины ( $R_W/\lambda_s \gg 1$ ), (18) переходит в формулу, не зависящую от плотности ННК  $N_W$ :

$$L \approx \left[ \varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_s^2}{R^2 \ln(\lambda_s/R)} \right]. \quad (21)$$

Рассмотрим теперь случай, когда эффективная диффузионная длина адатомов на поверхности мала по сравнению с расстоянием между ННК ( $R_W/\lambda_s \gg 1$ ), а соотношение между  $R$  и  $\lambda_s$  произвольно. Тогда формулы (12), (17) дают

$$L \approx \left[ \varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_s K_1(R/\lambda_s)}{R K_0(R/\lambda_s)} \right] H. \quad (22)$$

В пределе малых  $R/\lambda_s$  формула (22) переходит в (21), а при  $R/\lambda_s \gg 1$  дает классическую диффузионную зависимость  $1/R$ :

$$L \approx \left[ \varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_s}{R} \right] H. \quad (23)$$

Проведем теперь численные оценки диффузионных вкладов в длину ННК, описываемых формулами (19)–(23), для случая роста ННК GaAs в МПЭ на поверхности GaAs (111) В, активированной каплями Au, при ростовой температуре поверхности  $T = 590^\circ\text{C}$ . В данном случае диффузионная длина атомов Ga на боковой поверхности (110) составляет  $\sim 10$  мкм [37], поэтому для ННК длиной  $\sim 1$  мкм использование приближения  $L/\lambda_f \ll 1$  представляется оправданным. Диффузионная длина одиночного атома Ga на поверхности (111) составляет величину порядка нескольких мкм [38]. Однако активное зарождение островков и рост на поверхности подложки при МПЭ (по данным работ [23,28,29]

слой на подложке потребляет более 50% всего материала, осажденного на поверхность) существенно уменьшают значение  $\lambda_s$  [39]. Как уже указывалось, величина  $\lambda_s$  является подгоночным параметром модели, которую можно определить из сопоставления с экспериментальными кривыми  $L(R)$ . По данным работ [23,28,29,34] превышение длины самых тонких ( $R \approx 20$  нм) ННК  $L$  над эффективной толщиной осаждения  $H$  составляет не более 10 раз. При типичных значениях плотности ННК  $N_W = 10^9$  см $^{-2}$  среднее расстояние между ННК есть  $1/\sqrt{\pi N_W} = 180$  нм. Для того чтобы „работала“ асимптотика при  $R_W/\lambda_s \ll 1$  (19), в этом случае требуется значение  $\lambda_s$  не менее 500 нм. Однако тогда член  $4X \sim 4/\pi N_W R^2$  в (19) при  $R = 20$  нм дает отношение  $L/H > 300$ , т.е. нереально высокие ННК. Если же эффективная диффузионная длина  $\lambda_s$  составляет несколько десятков нм, то будет „работать“ асимптотика (22) при  $R_W/\lambda_s \gg 1$ , которая в обоих предельных случаях (21) и (23) дает разумные отношения  $L/H$ , порядка 1–10. Например, при  $\lambda_s = 40$  нм для ННК радиуса  $R = 20$  нм член  $2(\lambda_s/R)^2 / \ln(\lambda_s/R)$  в (21) равен 11.5, а член  $2\lambda_s/R$  в (23) при  $R = 100$  нм равен 0.8.

Диффузионный вклад в скорость роста ННК вида  $1/R^2 \ln(\lambda_s/R)$ , который имеет место при выполнении условия  $R \ll \lambda_s \ll 1/\sqrt{\pi N_W}$ , насколько нам известно, получен в настоящей работе впервые. Он ведет себя качественно отлично от классической диффузионной зависимости  $1/R$ . Можно ожидать, что при росте в методе МПЭ (когда всегда имеется рост на поверхности подложки и соответственно эффективная диффузионная длина вполне может быть много меньше расстояния между ННК) для достаточно тонких ННК возможно экспериментальное наблюдение зависимости  $L \propto 1/R^2 \ln(\lambda_s/R)$ , дающей гораздо более быстрое уменьшение длины ННК при увеличении их поперечного размера, чем это считалось ранее.

#### 4. Теория и эксперимент

Рост ННК GaAs проводился на установке МПЭ Riber-32P на легированных подложках  $n^+$ -GaAs (111) В, на которые в ростовой камере МПЭ предварительно наносился буферный слой GaAs толщиной 170 нм при температуре подложки  $640^\circ\text{C}$ . Далее без нарушения высоковакуумных условий на подготовленную подложку наносился слой Au некоторой толщины  $d_{\text{Au}}$ . После этого в ростовой камере установки МПЭ поверхность GaAs (111) В–Au нагревалась до температуры  $590^\circ\text{C}$  для образования эвтектических капель раствора Au–GaAs и проводилось осаждение GaAs из атомарного пучка Ga и молекулярного пучка As $_2$  с соотношением потоков  $f$ , эффективной толщиной  $H$  со скоростью осаждения  $V$  при ростовой температуре поверхности  $T$ . На рис. 3 приведено типичное изображение ансамбля ННК GaAs, выращенного при следующих условиях ростового эксперимента:  $d_{\text{Au}} = 2$  нм,  $f = 2$ ,

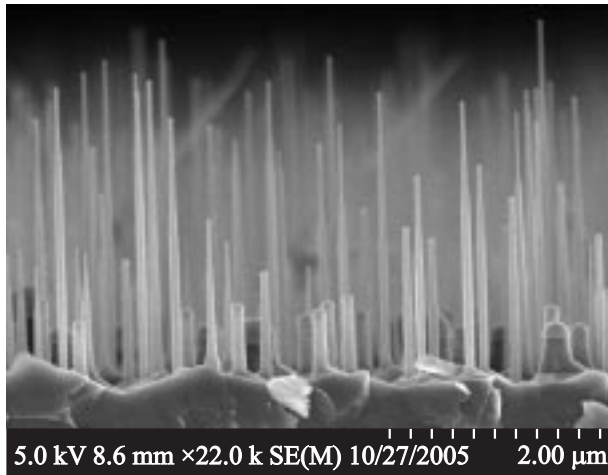


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности с ННК GaAs. Площадь сканирования  $5 \times 5$  мкм.

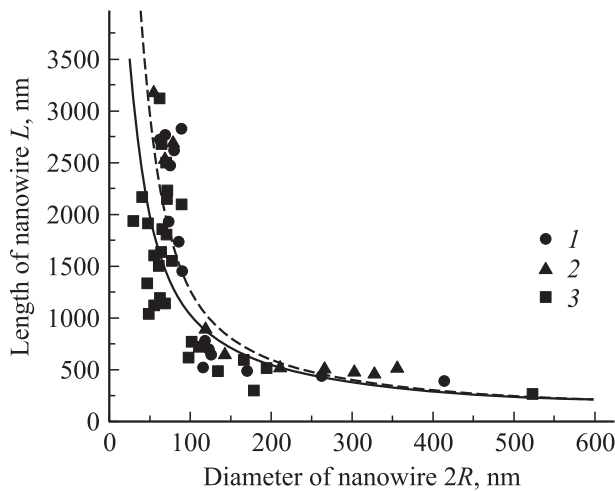


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) зависимости длины ННК от их диаметра  $2R$ . (1–3) — данные получены на основе анализа трех РЭМ-изображений ННК GaAs с различных участков поверхности. Сплошная кривая — расчет согласно (12) и (16) при  $\lambda_s = 25$  нм,  $\langle R \rangle = 60$  нм,  $H = 1000$  нм,  $N_w = 5 \cdot 10^8$  см $^{-2}$ ,  $\lambda_f = 10000$  нм,  $\tau_s = 2.5$  с,  $\tau_f = 4000$  с,  $\sigma_s = 0.553$  нм $^2$ ,  $\sigma_f = 0.45$  нм $^2$ ,  $\varepsilon = 0.24$ ,  $\gamma = 0.2$ ,  $D_f = 2.5 \cdot 10^{-10}$  см $^2$ /с,  $D_s = 2.5 \cdot 10^{-10}$  см $^2$ /с,  $\beta = 0.3$ . Штриховая линия — расчет согласно (22) при  $\lambda_s = 25$  нм.

$H = 1000$  нм,  $V/h = 1$  МС/с и  $T = 560^\circ\text{C}$ . Изображение получено методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Анализ РЭМ-изображений образца с различных участков поверхности позволил получить экспериментальную зависимость высоты ННК  $L$  от их поперечного размера  $2R$ , представленную на рис. 4. Этот размер для заостренных ННК брался как среднее арифметическое между диаметром их основания и вершины. Там же приведена расчетная зависимость длины ННК от диаметра, полученная на основе общего выражения (12) и приближенного выражения (22) из теоретической части работы.

Наилучшее согласие теории и эксперимента наблюдается при значении эффективной диффузионной длины адатома на поверхности  $\lambda_s = 25$  нм. Из рис. 4 видно, что для хорошего согласия с экспериментальными данными достаточно взять приближенное выражение (22), используя значение  $\lambda_s$  как единственный подгоночный параметр. Величина  $\varepsilon = (H - H_s)/H$  определялась на основе измеренного значения средней толщины эпитаксиального слоя на поверхности подложки  $H_s$  при известном  $H$ . Для представленного на рис. 3 образца  $\varepsilon = 0.23$ , т.е. средняя толщина слоя на поверхности подложки составляет  $\sim 77\%$  от толщины всего слоя осаждения, а 23% атомов ушло на ННК. Десорбционный вклад  $\gamma$  в (22) при известном  $\varepsilon$  определялся из условия совпадения теоретической кривой при  $R \rightarrow \infty$   $L = (\varepsilon - \gamma)H$  и экспериментальных точек для достаточно толстых ННК. Найденное значение  $\gamma$  для рассматриваемого образца оказалось равным 0.12, т.е. скорость испарения Ga из капли составляет  $\sim 12\%$  от скорости осаждения.

## 5. Заключение

В заключение отметим, что полученные результаты позволяют не только качественно объяснить наблюдаемые экспериментальные данные, но также и получить полезную количественную информацию о характере ростового процесса из сопоставления теоретических и экспериментальных зависимостей  $L(R)$ . Так, для рассмотренного выше примера эффективная диффузионная длина адатома на поверхности равна 25 нм, а скорость испарения полупроводникового материала из капли — 0.12 МС/с.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке программой SANDiE и РФФИ в рамках грантов № 05-02-16495 и 05-02-08090-OFI.

## Список литературы

- [1] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, C.M. Lieber. Adv. Mater., **16**, 1890 (2004).
- [2] A.B. Greytak, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, C.M. Lieber. Appl. Phys. Lett., **84**, 4176 (2004).
- [3] M.T. Bjork, B.J. Ohlsson, T. Sass, A.I. Persson, C. Thelander, M.H. Magnusson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. Appl. Phys. Lett., **80**, 1058 (2002).
- [4] Y. Cui, C.M. Lieber. Science, **291**, 851 (2001).
- [5] S. Gradecak, F. Quin, Y. Li, H.-G. Park, C.M. Lieber. Appl. Phys. Lett., **87**, 173 111 (2005).
- [6] E. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, C.M. Lieber. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **101**, 14017 (2004).
- [7] R.S. Friedman, M.C. McAlpine, D.S. Ricketts, D. Ham, C.M. Lieber. Nature, **434**, 1085 (2005).
- [8] Y. Huang, C.M. Lieber. Pure Appl. Chem., **76**, 2051 (2004).
- [9] D. Whang, S. Jin, C.M. Lieber. Jap. J. Appl. Phys., **43**, 4465 (2004).
- [10] R.S. Wagner, W.C. Ellis. Appl. Phys. Lett., **4**, 89 (1964).

- [11] E.I. Givargizov. *J. Cryst. Growth*, **31**, 20 (1975).
- [12] P.M. Petroff, A.C. Gossard, W. Wiegmann. *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 620 (1984).
- [13] R. Bhat, E. Kapon, S. Simhony, E. Colas, D.M. Hwang, N.G. Stoffel, M.A. Koza. *J. Cryst. Growth*, **107**, 716 (1991).
- [14] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Hara-guchi, M. Koguchi. *J. Appl. Phys.*, **77**, 447 (1995).
- [15] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [16] D.N. McIlroy, A. Alkhateeb, D. Zhang, D.E. Aston, A.C. Marcy, M.G. Norton. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R415 (2004).
- [17] A.I. Persson, M.W. Larsson, S. Stengstrom, B.J. Ohlsson, L. Samuelson, L.R. Wallenberg. *Nature materials*, **3**, 677 (2004).
- [18] Е.И. Гиваргизов, А.А. Чернов. *Кристаллография*, **18**, 147 (1973).
- [19] D. Kashchiev. *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Oxford, Butterworth Heinemann, 2000).
- [20] В.В. Мамутин. *Письма ЖТФ*, **25** (18), 55 (1999).
- [21] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys. Rev. E*, **70**, 031 604 (2004).
- [22] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин. *Письма ЖТФ*, **30** (16), 41 (2004).
- [23] V. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G. Cirlin, Y. Musikhin, I. Soshnikov, Y. Samsonenko, A. Tonkikh, V. Ustinov. *Proc. SPIE*, **5946**, 594 611 (2005).
- [24] G.W. Sears. *Acta Met.*, **3**, 367 (1955).
- [25] W. Dittmar, K. Neumann. In: *Growth and perfection of crystals*, ed. by R.H. Doremus, B.W. Roberts, D. Turnbull, N.Y. John (Wiley, 1958) p. 121.
- [26] V. Ruth, J.R. Hirth. *J. Chem. Phys.*, **41**, 31 (1964).
- [27] S. Bhunia, T. Kawamura, S. Fujikawa, Y. Watanabe. *Physica E*, **24**, 238 (2004).
- [28] 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).
- [29] 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).
- [30] W. Seifert, M. Borgstrom, K. Deppert, K.A. Dick, J. Johansson, M.W. Larsson, T. Martensson, N. Skold, C.P.T. Svensson, B.A. Wacaser, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *J. Cryst. Growth*, **272**, 211 (2004).
- [31] L. Schubert, P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, F.M. Kolb, L. Long, U. Gösele, T.Y. Tan. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4968 (2004).
- [32] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, G.E. Cirlin, N.V. Sibirev, V.M. Ustinov. *J. Cryst. Growth*, **289**, 31 (2006).
- [33] G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, I.P. Soshnikov, N.K. Polyakov, V.G. Dubrovskii, V.M. Ustinov. *Czech. J. Phys.*, **56** (1), 13 (2006).
- [34] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M.-N. Mérat-Combes, L. Travers, F. Glas. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203 101 (2005).
- [35] 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).
- [36] *Справочник по специальным функциям*, под ред. М. Абрамовица, И. Стиган (М., Наука, 1979).
- [37] T. Takebe, M. Fujii, T. Yamamoto, K. Fujita, T. Watanabe. *J. Appl. Phys.*, **81**, 7273 (1997).
- [38] S. Koshiba, Y. Nakamura, M. Tsuchiyya, H. Noge, H. Kano, Y. Nagamune, T. Noda, H. Sakaki. *J. Appl. Phys.*, **76**, 4138 (1994).
- [39] V.G. Dubrovskii. *Phys. Status Solidi B*, **171**, 345 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

## On the role of adatom surface diffusion in the formation of nanowires

V.G. Dubrovskii<sup>†\*</sup>, N.V. Sibirev<sup>∨</sup>, R.A. Suris<sup>\*</sup>,  
G.E. Cirlin<sup>†\*∨</sup>, V.M. Ustinov<sup>†\*</sup>, M. Tchernycheva<sup>‡</sup>,  
J.C. Harmand<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> St. Petersburg Physicotechnical Centre  
for Research and Education,  
Russian Academy of Sciences  
195220 St. Petersburg

\* Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>∨</sup> Institute of Analytical Instrumentation,  
Russian Academy of Sciences,  
190103 St. Petersburg, Russia

<sup>‡</sup> CNRS-LPN, Route de Nozay,  
91460 Marcoussis, France

**Abstract** A theoretical model of the nanowire formation on surfaces activated by drops of the growth catalyst has been developed. The model takes into account the surface diffusion of adatoms to the nanowire top from the substrate surface and from the nanowire sidewalls. An exact solution for the adatom diffusion flux from the substrate surface to nanowires is obtained and analyzed in the limiting cases of a very small and a very large diffusion length of the adatom  $\lambda_s$ . A general expression for the nanowire length  $L$  as a function of the drop radius  $R$  and the growth conditions is derived. This expression can be applied within a wide range of growth technologies. Theoretical results are compared to the experimental data of the  $L(R)$  dependence of the GaAs nanowires grown by the molecular beam epitaxy on the GaAs(111)B surface activated by Au, within the range  $R = 20\text{--}250$  nm. It is shown that within a certain range of parameters the  $L(R)$  curve exhibits the  $1/[R^2 \ln(\lambda_s/R)]$  dependence, which is qualitatively different from the classical diffusion-like  $1/R$  curve.