

О зависимости высоты нитевидных нанокристаллов GaAs от скорости осаждения

© Н.В. Сибирёв*[¶], В.Г. Дубровский*^{+,}, Г.Э. Цырлин*^{+,•},
В.А. Егоров*, Ю.Б. Самсоненко*^{+,•}, В.М. Устинов*^{+,}

* Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

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

[•] Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 190103 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 4 февраля 2008 г. Принята к печати 11 февраля 2008 г.)

Построена обобщенная модель роста нитевидных нанокристаллов на активированных поверхностях по механизму пар–жидкость–кристалл. Проведены экспериментальные исследования зависимости высоты нитевидных нанокристаллов GaAs, выращиваемых методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности GaAs(111)B, активированной Au, от скорости осаждения GaAs. Проведено сравнение теоретических и экспериментальных результатов и показано их хорошее соответствие. Показано, что зависимость высоты кристаллов от скорости осаждения имеет максимум, положение которого определяется прочими условиями осаждения и радиусом капли. В случае нитевидных нанокристаллов GaAs со средним радиусом порядка 20 нм указанный максимум соответствует скорости осаждения 0.5–0.6 монослоев в секунду.

PACS: 68.70.+w, 61.46.Nk, 68.55.Ac

1. Введение

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК) являются одномерными нанообъектами, перспективными для применений в различных микроэлектронных, оптоэлектронных и аналитических приборах. Современные ростовые технологии позволяют выращивать ННК, перпендикулярные поверхности подложки, с диаметром порядка 10 нм и длиной до нескольких десятков мкм. Прогресс в данной области является результатом многих исследований процессов формирования и свойств нитевидных кристаллов (вискеров), начатых более 50 лет назад [1,2]. В настоящее время ННК выращиваются в основном методами молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [3,4], газофазной эпитаксии (ГФЭ) [5,6] или магнетронного осаждения (МО) [7]. Общепризнанным механизмом формирования ННК считается рост по схеме пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [1,2,8–10]. В данном механизме полупроводниковый материал (например, Si или GaAs) осаждается на поверхность из газообразной среды (парагазовой смеси или молекулярных пучков), поступает в жидкую каплю пересыщенного раствора полупроводника и катализатора (Au–Si, Au–Ga) и кристаллизуется на поверхности раздела жидкость–кристалл под каплей. ПЖК рост может осуществляться лишь в определенной области условий роста и размеров капель. Установление взаимосвязи между морфологией ННК и технологически контролируруемыми параметрами эпитаксиального процесса (температура поверхности, скорость осаждения, соотношение потоков и т.д.) важно как для

развития ростовых технологий, так и для более глубокого понимания процессов формирования ННК.

Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию вопроса о зависимости скорости роста GaAs ННК от скорости осаждения GaAs V при фиксированном соотношении потоков, температуре подложки T и радиусе капли R . Предложена обобщенная теоретическая модель ПЖК роста ННК, позволяющая рассчитать зависимость длины ННК от скорости осаждения. Проведены ростовые эксперименты МПЭ по выращиванию GaAs ННК на поверхности GaAs(111)B, активированной Au. Полученные теоретические и экспериментальные зависимости сопоставлены друг с другом и показано их количественное соответствие.

2. Теоретическая модель и ее анализ

При построении модели ПЖК роста ННК будем учитывать следующие важные факты, установленные экспериментально.

1) Рост ННК достаточно малого радиуса существенно зависит от эффекта Гиббса–Томсона, увеличивающего химический потенциал жидкости в капле и твердого тела в ННК за счет кривизны поверхности [1,11].

2) Рост III–V ННК при МПЭ и ГФЭ контролируется диффузией адатомов с поверхности подложки через боковую поверхность на вершину ННК [4,6–9]. Отметим, что при достаточно большом разбросе капель по размерам может наблюдаться конкуренция эффекта Гиббса–Томсона и диффузионного роста, приводящая к немонотонной зависимости длины ННК от радиуса [12–14]. Поперечное сечение ННК далее считается

[¶] E-mail: NickSibirev@yandex.ru

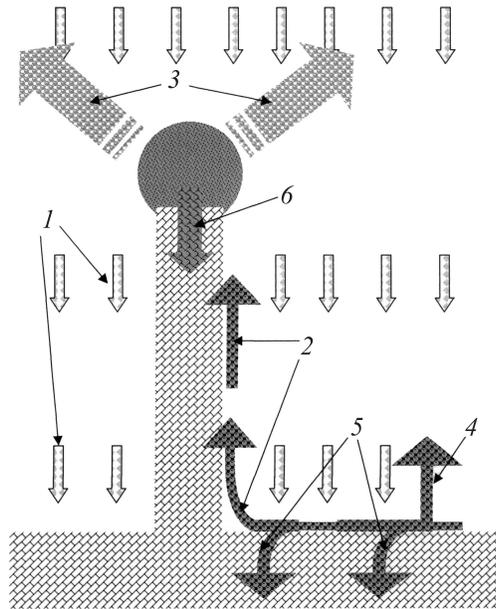


Рис. 1. Модель роста ННК: 1 — молекулярный пучок, доставляющий материал в каплю и на подложку, 2 — диффузия адатомов с поверхности в каплю, 3 — десорбция из капли, 4 — десорбция с поверхности подложки, 5 — рост подложки, 6 — рост ННК.

окружностью или правильным многоугольником, а поверхность капли — частью сферы. Кривизна боковой поверхности ННК и поверхности капли в контакте с паром характеризуется радиусом R (в случае многоугольника R есть радиус вписанной в него окружности). Температура в любой точке ННК и в капле считается постоянной и равной температуре поверхности T . Скорость осаждения материала на поверхность фиксирована и равна V монослоев в секунду (МС/с). Рассматривается стационарный рост одиночного ННК.

Модель роста ННК, схематически изображенная на рис. 1, учитывает следующие процессы.

1) Адсорбция на поверхности капли и на поверхности подложки со скоростью V .

2) Диффузия адатомов с подложки через боковую грань к вершине ННК со скоростью

$$V_{\text{diff}} = \epsilon V \frac{R_{\text{diff}}}{R}. \quad (1)$$

Здесь $\epsilon \approx \frac{V-V_s}{V}$ есть доля вещества, уходящего с поверхности ННК в каплю; N — поверхностная плотность ННК; V_s — скорость роста подложки; $R_{\text{diff}} = \frac{1}{\pi N \langle R \rangle}$ — диффузионный радиус сбора адатомов с поверхности; $\langle R \rangle$ — средний радиус ансамбля ННК [9,15].

3) Десорбция полупроводникового материала из капли со скоростью

$$V_{\text{des}} = \frac{2r_l C \sigma}{\tau_l}. \quad (2)$$

Здесь r_l — среднее межмолекулярное расстояние в жидкости, C — концентрация полупроводникового мате-

риала в капле, σ — площадь поверхности, занимаемая атомом, τ_l — среднее время жизни атома в жидкости.

4) Десорбция адатомов с поверхности подложки со скоростью θ/τ_A , где τ_A — среднее время жизни атома на подложке до десорбции, $\theta = n\sigma$ — заполнение поверхности адатомами, n — средняя концентрация адатомов.

5) Встраивание адатомов в двумерные островки на подложке со скоростью $V_s = (I_s v_s^2/3)^{1/3}$, где I_s — интенсивность нуклеации на поверхности подложки, v_s — латеральная скорость роста зародыша [10].

6) Вертикальный рост ННК со скоростью $V_{\text{NW}} = I\pi R^2$. Здесь I — интенсивность нуклеации из жидкого раствора капли [10,11].

Скорости указанных процессов подчиняются уравнению материального баланса в капле

$$V_{\text{NW}} = V - V_{\text{des}} + V_{\text{diff}} - V_s. \quad (3)$$

Для определения диффузионной составляющей скорости роста ННК на основе (3) воспользуемся формулой для V_s , полученной в работе [10]:

$$V_s = V_1 \Phi_s^{2/3} (1 + \Phi_s)^{1/3} \sqrt[6]{\Delta\mu_s} \exp\left[-\frac{b}{3\Delta\mu_s(\Phi_s)}\right]. \quad (4)$$

Здесь $b \equiv \pi\sigma(\gamma_{vs}/k_B T)^2$, γ_{vs} — межфазовая энергия границы пар–кристалл на единицу длины, $\Phi_s = V\tau_{AS}/\theta_{\text{eq}} - 1$ — пересыщение газовой фазы по отношению к подложке, $\Delta\mu_s = \ln(\Phi_s + 1)$ — разность химических потенциалов полупроводникового материала в составе адатомов и в твердой фазе, выраженная в единицах $k_B T$. Величина τ_{AS} , определенная согласно $\frac{1}{\tau_{AS}} = \frac{R_0}{\tau_{DS} l_D} + \frac{1}{\tau_A}$, по физическому смыслу равна среднему времени жизни адатома на поверхности подложки с учетом десорбции и ухода на боковую поверхность

ННК, l_D — длина диффузионного скачка, $V_1 = \frac{\theta_{\text{eq}}^{4/3}}{\tau_{DS}\pi^{1/6}}$, $\tau_{DS} = v_{\text{DS}}^{-1} \exp[(E_{\text{DS}} + E_{\text{BS}})/k_B T]$ — среднее время между двумя последовательными процессами встраивания молекул в монокристаллическую ступень, E_{DS} — активационный барьер диффузии адатомов по подложке, E_{BS} — активационный барьер для встраивания, v_{DS} — предэкспоненциальный фактор. Учитывая, что в обычных условиях $\Phi_s \gg 1$ и $\frac{\tau_{DS}}{\tau_A} \ll \frac{R_0}{l_D}$, формулу (4) можно записать в упрощенном виде

$$V_s \approx V \frac{R_{\text{diff}}}{l_D} \theta_{\text{eq}}^{1/3} \sqrt[6]{\frac{\Delta\mu_s}{\pi}} \exp\left[-\frac{b}{3\Delta\mu_s(\Phi_s)}\right]. \quad (5)$$

Так как пересыщение на поверхности достаточно велико, разность химических потенциалов с изменением скорости напыления меняется главным образом за счет экспоненциальной зависимости в (5), которую можно разложить в ряд и ограничиться линейным членом разложения:

$$V_s \approx V \frac{R_{\text{diff}}}{l_D} Q \exp[\Gamma V] \approx V \frac{R_{\text{diff}}}{l_D} Q(1 + \Gamma V). \quad (6)$$

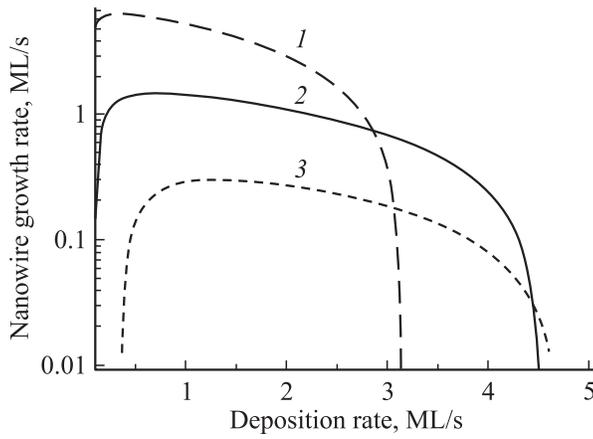


Рис. 2. Теоретические зависимости скорости роста ННК от скорости осаждения вещества для различных радиусов ННК, R , нм: 1 — 10, 2 — 40, 3 — 160. Расчет проводился по формуле (9) при $V_e = 0.2$ МС/с, $R_d = 5$ нм, $R_{diff} = 800$ нм, $Q = 4.5 \cdot 10^{-4}$, $l_D = 0.4$ нм, $\Gamma = 0.035$.

Параметры, входящие в (6), определены согласно

$$\Gamma = -\frac{b}{3 \ln^2(V_0 \tau_{AS} / \theta_{eq})} \frac{\theta_{eq}}{V_0 \tau_{AS}},$$

$$Q = \theta_{eq}^{1/3} \sqrt{\frac{\Delta\mu_s(V_0)}{\pi}} \exp\left[-\frac{b}{3\Delta\mu_s(V_0)} + \Gamma V_0\right],$$

где V_0 — средняя скорость роста, вблизи которой проводится разложение экспоненты в ряд. Оценки данных параметров для типичных условий ростового эксперимента при выращивании GaAs ННК будут даны далее. Для величины ε имеем приближенное представление $\varepsilon = 1 - \frac{R_a}{l_D} Q(1 - \Gamma V)$. Тогда диффузионная составляющая скорости роста ННК имеет вид

$$V_{diff} = \left(1 - \frac{R_{diff}}{l_D} Q(1 + \Gamma V)\right) V \frac{R_{diff}}{R}. \quad (7)$$

Для полного замыкания уравнения материального баланса (3) остается определить скорость десорбции. Концентрация полупроводникового материала в капле может быть определена из минимальной разности химических потенциалов, при которой возможен рост ННК $\Delta\mu_{ls} > 2\gamma_{lv}\Omega_l/R$ [1,14]. Учитывая, что $\ln(C/C_{eq}) = \Delta\mu_{ls}$, для скорости десорбции получаем

$$V_{des} = V_e \exp\left(\frac{R_e}{R}\right). \quad (8)$$

Здесь $V_e = \frac{2r_l\sigma}{\tau_l} C_{eq}$, $R_e = \frac{2\gamma_{lv}\Omega_l}{k_B T}$, Ω_l — элементарный объем в жидкой фазе. Подставляя (6), (7) и (8) в (3), получим выражение для скорости роста ННК в зависимости от V

$$V_{NW} = -V_e \exp\left(\frac{R_e}{R}\right) + V \left(1 + \frac{R_{diff}}{R}\right) \left(1 - \frac{R_{diff}}{l_D} Q\right) - V^2 \frac{R_{diff}}{l_D} Q \Gamma \left(1 + \frac{R_{diff}}{R}\right). \quad (9)$$

Типичный вид расчетной зависимости скорости роста ННК от V приведен на рис. 2. Из рисунка видно, что V_{NW} при малых V возрастает, поскольку увеличивается как адсорбционная, так и диффузионная составляющая скорости роста. Дальнейший рост V приводит к увеличению количества островков на подложке. При этом все большая часть адатомов захватывается поверхностными островками и не успевает достичь основания ННК. Поэтому зависимость $V_{NW}(V)$ достигает максимума при некотором значении V , зависящем от радиуса ННК, а затем начинает убывать. Убывающая ветвь зависимости $V_{NW}(V)$ соответствует прекращению диффузионного роста ННК. Для данной системы материалов ННК можно выращивать только в определенном диапазоне скоростей роста (V_{min}, V_{max}). При $V < V_{min}$ пересыщение газобразной среды недостаточно для преодоления эффекта Гиббса–Томсона [13,14], а случай $V > V_{max}$ соответствует зарастанию капель катализатора в результате быстрого роста подложки.

3. Эксперимент

Ростовые эксперименты проводились на установке МПЭ ЭП1203, оснащенной эффузионными источниками Ga и As₄. Активация поверхности Au осуществлялась в ростовой камере установки МПЭ без нарушения высоковакуумных условий. Для наблюдений за состоянием поверхности непосредственно во время роста использовалась система дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Образцы с ННК выращивались по следующей схеме. После удаления окисного слоя с поверхности легированной подложки GaAs(111) осаждался буферный слой GaAs толщиной примерно 100 нм при температуре подложки 600°C. После этого поверхность охлаждалась до температуры 550°C, при которой осаждался слой Au для формирования капель Au–Ga, используемых в качестве катализатора роста ННК. В процессе осаждения Au выключался поток As₄ на подложку. Затем поверхность выдерживалась при той же температуре в течение 1 мин при выключенном потоке As₄ для достижения более однородного распределения по размерам капель. Далее выращивались GaAs ННК с эффективной скоростью осаждения V , варьируемой от 0.2 до 0.8 МС/с для различных образцов. Температура подложки при росте ННК T была фиксирована и равнялась 560°C. Образование ННК контролировалось *in situ* с помощью анализа картин ДБЭО. ДБЭО исследования, в частности, показали, что для всех выращенных образцов наблюдается формирование гексагональной фазы ННК (вюрцит). Вюрцитная структура появляется по прошествии короткой инкубационной стадии роста ННК (в течение которой наблюдается преимущественно кубическая решетка типа цинковой обманки) и не исчезает до окончания роста. Данное наблюдение подтверждает полученные ранее экспериментальные [16,17] и теоретические [17,18] результаты о росте GaAs ННК в

Параметры исследуемых образцов с GaAs ННК

№ образца	Скорость осаждения V , МС/с	Время роста t , с	Количество осажденного материала H_{eff} , МС	Средняя высота ННК H_{NW} , нм	$H_{\text{NW}}/H_{\text{eff}}$	Плотность ННК N , см ⁻²
1	0.8	20	274	442	1.61	$1.71 \cdot 10^9$
2	0.6	30	308	572	1.86	$1.28 \cdot 10^9$
3	0.4	40	274	494	1.81	$5 \cdot 10^8$
4	0.3	54	277	427	1.54	$4.29 \cdot 10^8$
5	0.2	80	274	240	0.88	$1.34 \cdot 10^7$

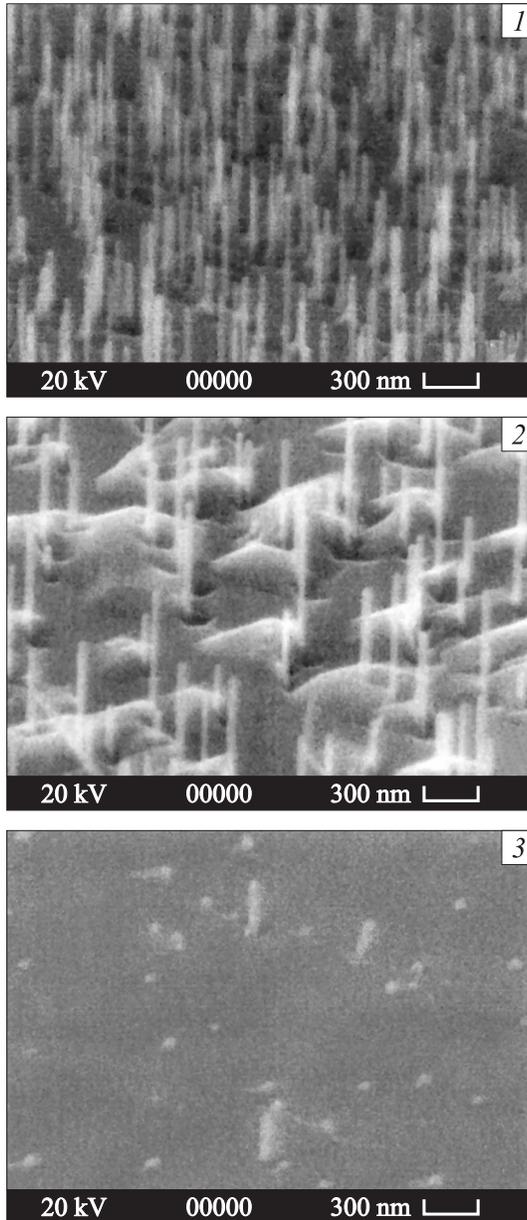


Рис. 3. РЭМ-изображения образцов, снятые под углом 30°: 1 — образец № 1, скорость осаждения 0.8 МС/с; 2 — образец № 3, скорость осаждения 0.4 МС/с; 3 — образец № 5, скорость осаждения 0.2 МС/с.

гексагональной фазе. Время роста ННК t для различных образцов выбиралось таким образом, чтобы эффективная толщина осажденного GaAs H_{eff} была постоянной (для исследуемой далее серии $H_{\text{eff}} = 270$ нм). Исследования поверхностной морфологии проводились методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе CamScan S4-90FE. Типичные РЭМ-изображения образцов приведены на рис. 3.

4. Результаты и обсуждение

Анализ полученных РЭМ изображений с различных образцов позволил построить экспериментальную зависимость средней высоты ННК от скорости осаждения. Основные морфологические характеристики образцов сведены в таблицу. Средний радиус ННК для всех образцов составляет 20 нм. Приведенные данные позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, для всех исследуемых образцов, кроме выращенного при минимальной скорости осаждения (0.2 МС/с), высота ННК превосходит толщину осаждения, что подтверждает преимущественный диффузионный механизм роста [9]. Во-вторых, поверхностная плотность ННК монотонно уменьшается при уменьшении V . Это объясняется влиянием эффекта Гиббса–Томсона, роль которого возрастает при уменьшении пересыщения газообразной среды. ННК формируются не на всех каплях, а только на каплях достаточно большого размера. В-третьих, экспериментальная зависимость высоты ННК от скорости осаждения имеет вид функции с максимумом при $V = 0.5–0.6$ МС/с, что качественно соответствует предсказаниям модели из теоретической части работы.

Для количественного сопоставления теоретической и экспериментальной кривых проводился расчет зависимости $H_{\text{NW}} = V_{\text{NW}}t$ по формуле (9). Использовались следующие значения параметров модели: $V_e = 0.48$ МС/с, $R_e = 0.4$ нм, $R = 20$ нм, $R_{\text{diff}} = 3200$ нм, $N_w = 5 \cdot 10^8$ см⁻², $Q = 1.217 \cdot 10^{-4}$, $l_D = 0.4$ нм, $\Gamma = 1.5 \cdot 10^{-2}$. Сравнение расчетной и измеренной зависимости, представленное на рис. 4, показывает хорошее количественное согласие теории и эксперимента для рассмотренного случая МПЭ роста GaAs ННК. Полученные результаты показывают, что при прочих равных условиях роста в заданной системе материалов всегда существует некоторая оптимальная

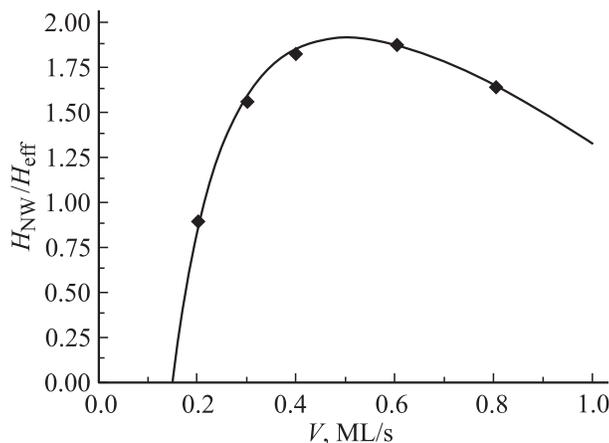


Рис. 4. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) зависимости длины GaAs ННК от скорости осаждения. Расчет по формуле (9) для параметров модели, приведенных в основном тексте.

скорость осаждения, позволяющая выращивать ННК максимальной длины и, следовательно, минимизировать затраты материала.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ и Федерального агентства по науке и инновациям. Н.В. Сибирев благодарит фонд „Династия“ за финансовую поддержку работы.

Список литературы

- [1] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [2] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, H. Kakibayashi. *J. Appl. Phys.*, **74**, 3162 (1993).
- [6] 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).
- [7] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. *J. Cryst. Growth*, **289**, 31 (2006).
- [8] 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).
- [9] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Р.А. Сурис, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов, М. Tchernycheva, J.C. Harmand. *ФТП*, **40**, 1103 (2006).
- [10] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев. *Письма ЖТФ*, **32** (24), 10 (2006).
- [11] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин. *Письма ЖТФ*, **30** (16), 41 (2004).

- [12] M.C. Plante, R.R. LaPierre. *J. Cryst. Growth*, **286**, 394 (2006).
- [13] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *J. Cryst. Growth*, **304**, 504 (2007).
- [14] L.E. Fröberg, W. Seifert, J. Johansson. *Phys. Rev. B*, **76**, 153 401 (2007).
- [15] 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).
- [16] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M.-N. Mérat-Combes, L. Travers, F. Glas. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203 101 (2005).
- [17] F. Glas, J.C. Harmand, J. Patriarche. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 146 101 (2007).
- [18] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys. Rev. B*, **77**, 035 414 (2008).

Редактор Л.В. Беляков

On the deposition rate dependence of the height of GaAs nanowires

N.V. Sibirev*, V.G. Dubrovskii*^{+,•}, G.E. Cirlin*^{+,•},
V.A. Egorov*, Yu.B. Samsonenko*^{+,•},
V.M. Ustinov*^{+,•}

* St. Petersburg Physical Technological Center for Research and Education, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia
+ Ioffe Physical Technical Institute Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia
• Institute for Analytical Instrumentation Russian Academy of Sciences, 190103 St. Petersburg, Russia

Abstract The model of catalyst-assisted nanowire growth by the generalized vapor–liquid–solid mechanism is developed. The experimental study of the dependence of nanowire height on the deposition rate during the Au-assisted MBE of GaAs nanowires on the GaAs(111)B substrates is performed. Theoretical and experimental results are compared to each other and a good quantitative agreement between them is demonstrated. It is shown that the nanowire height has a maximum at a certain growth rate, which position depends on the growth conditions and the nanowire radius. In the case of Au-assisted MBE of GaAs nanowires with the mean radius of 20 nm, this maximum is reached at the growth rate of GaAs of 0.5–0.6 monolayers per second.