

Нелинейные эффекты при росте полупроводниковых нитевидных нанокристаллов

© В.Г. Дубровский^{†*}, Н.В. Сибирёв^{*†}, М.А. Тимофеева[•]

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

^{*} Санкт-Петербургский физико-технический научно-образовательный центр Российской академии наук, 195220 Санкт-Петербург, Россия

[•] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 февраля 2009 г. Принята к печати 17 февраля 2009 г.)

Развита кинетическая модель роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов по механизму „пар-жидкость-кристалл“ за счет адсорбции из газообразной среды и поверхностной диффузии адатомов. Получено нелинейное уравнение для скорости роста нитевидного нанокристалла в стационарном режиме с учетом эффекта Гиббса–Томсона в капле. Показано, что в зависимости от условий процесса осаждения, радиуса кристалла и его начальной длины возможны шесть принципиально различных режимов роста, что связано с квадратичной нелинейностью уравнения роста. При заданных условиях осаждения длина нитевидного нанокристалла либо неограниченно увеличивается, либо стремится к некоторому конечному (в некоторых случаях нулевому) пределу.

PACS: 61.46.Nk, 68.70.+w, 81.10.Aj.

1. Введение

Вертикальными нитевидными нанокристаллами (ННК) называются анизотропные нанобъекты с поперечным размером 10–100 нм, перпендикулярные поверхности подложки. Уникальные свойства ННК во многом определяются большим значением отношения длины L к радиусу R [1]. При достаточно больших L/R ННК представляют собой одномерные квантово-размерные объекты, обладающие уникальными оптическими и электронными свойствами. ННК из Si, Ge, полупроводников III–V и II–VI являются весьма перспективными для применений в различных устройствах нанопотоники [2] и нанoeлектроники [3].

Морфологические свойства ансамблей ННК (длина, диаметр, форма, поверхностная плотность) определяются способом подготовки активированной поверхности и ростовым процессом. ННК выращиваются в основном методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) или газофазной эпитаксии (ГФЭ) на поверхностях, активированных металлическими каплями катализатора роста (например, Au) [1–4]. Общеизвестным механизмом формирования ННК считается рост по схеме „пар-жидкость-кристалл“ (ПЖК) [4–13]. В данном механизме полупроводниковый материал (например, Si или GaAs) осаждается на поверхность из газообразной среды (парогазовой смеси или молекулярных пучков), поступает в жидкую каплю пересыщенного раствора полупроводника и катализатора (Au–Si, Au–GaAs) и кристаллизуется на поверхности раздела жидкость-кристалл под каплей. Рост по механизму ПЖК может осуществляться лишь в определенной области условий роста и размеров капель.

Цель данной работы заключается в развитии кинетической модели роста ННК и исследовании вопроса о максимальной длине ННК с учетом различных нелинейных эффектов. Построенная модель позволяет классифицировать режимы формирования ННК методом МПЭ в зависимости от условий осаждения и радиуса капли, установить кинетические ограничения на длину ННК, а также качественно интерпретировать некоторые экспериментальные данные по росту различных ННК III–V.

2. Теоретическая модель

Кинетическая модель, сформулированная далее для случая роста ННК в методе МПЭ, учитывает следующие процессы [6] (см. рис. 1):

— адсорбция на поверхности капли с интенсивностью J ($J \cos \alpha = V/\Omega_s$ — плотность потока вещества на поверхность, α — угол падения молекулярного пучка, V — эффективная скорость осаждения, Ω_s — объем атома в твердой фазе);

— десорбция с поверхности капли;

— рост неактивированной поверхности;

— диффузионный поток адатомов на вершину ННК с поверхности подложки и боковых стенок ННК с плотностью потока $j_{\text{diff}}(L)$.

Рассматривается однокомпонентная модель, которая в случае ННК III-V относится к элементу III группы (Ga) в стабилизированных по элементу V группы (As) условиях роста. Предполагается, что ННК имеет цилиндрическую форму постоянного радиуса R , а капля — форму сферического сегмента. Исследуется рост вертикальных ННК на поверхности (111) (например, ННК Si

[†] E-mail: nicksibirev@yandex.ru

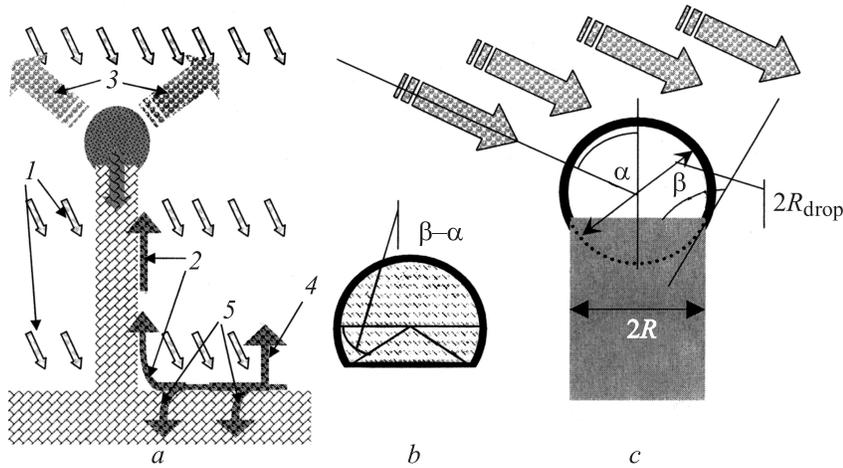


Рис. 1. *a* — модель роста ННК: 1 — поток частиц, приводящий к адсорбции на поверхности капли, подложки и боковых гранях; 2 — диффузия адатомов в каплю; 3 — испарение с поверхности капли; 4, 5 — десорбция адатомов с поверхности подложки и квазидвумерного слоя на подложке. *b* — эффективное сечение капли в контакте с молекулярным пучком. *c* — угол падения пучка α и контактный угол капли радиусом R_{drop} на вершине ННК β .

на поверхности Si(111) или ННК GaAs на поверхности GaAs(111)В) в направлении $\langle 111 \rangle$.

Для описания процесса адсорбции–десорбции на поверхности капли необходимо прежде всего найти площадь S_a пересечения поперечного сечения пучка с поверхностью капли, зависящую от угла падения α и контактного угла капли на вершине ННК β (см, рис. 1, *b*). Данная площадь, очевидно, равна $S_a = f_a(\beta, \alpha)\pi R^2$, где

$$f_a(\beta, \alpha) = \frac{1}{2\pi \sin^2 \beta} \times \begin{cases} \pi + 2(\beta - \alpha) + \sin[2(\beta - \alpha)], & \beta - \alpha < \pi/2 \\ 2\pi, & \beta - \alpha > \pi/2 \end{cases} \quad (1)$$

Количество атомов, адсорбированных за единицу времени непосредственно из газовой фазы, есть

$$j_a = J f_a(\beta, \alpha) \pi R^2. \quad (2)$$

Десорбция полупроводникового материала осуществляется с площади поверхности капли S_d , контактирующей с газовой фазой. Величина S_d равна площади поверхности сферического сегмента с контактным углом β : $S_d = f_d(\beta)\pi R^2$, где

$$f_d(\beta) = 2 \sin^{-2} \beta (1 - \cos \beta). \quad (3)$$

С учетом эффекта Гиббса–Томсона, увеличивающего химический потенциал полупроводникового материала в капле за счет кривизны поверхности [11,12], количество испарившихся за единицу времени атомов равно

$$j_{\text{des}} = J f_d(\beta) \pi R^2 \frac{\theta_l}{\theta_v}. \quad (4)$$

Здесь

$$\theta_l = \exp\left(\frac{\mu_l^\infty}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R}\right)$$

— активность жидкого раствора в капле,

$$R_{GT} = \frac{2\gamma_{lv}\Omega_l \sin \beta}{k_B T}$$

— радиус Гиббса–Томсона, характеризующий увеличение активности в капле с радиусом кривизны $R/\sin \beta$ [7], γ_{lv} — поверхностная энергия на границе газ–жидкость, Ω_l — элементарный объем в жидкой фазе, μ_l^∞ — химический потенциал в объемной жидкой фазе, k_B — постоянная Больцмана, T — температура поверхности, θ_v — активность газовой фазы. Последняя величина определяется условиями осаждения при МПЭ (температура поверхности, скорость осаждения, соотношение потоков) [11].

Для учета роста неактивированной поверхности будем считать, что любой адатом, находящийся на поверхности подложки, либо захватывается растущим поверхностным слоем, либо десорбируется. Используя модель одиночного ННК (малая поверхностная плотность капель), считаем, что на бесконечном удалении от рассматриваемого ННК вероятность ухода адатома на боковую грань другого ННК равна нулю. В этом случае средняя скорость вертикального роста подложки определяется выражением $V_s = V(1 - \theta_s/\theta_v)$ [11]. Здесь $\theta_s = J\tau_s\sigma_s \cos \alpha$ — активность адатомов на поверхности подложки, τ_s — среднее время жизни адатома на подложке с учетом нуклеации, $\sigma_s = \Omega_s/h$ — площадь адсорбционной ячейки, h — высота монослоя (МС). Поправка на скорость роста неактивированной поверхности, таким образом, равна

$$j_s = J \cos \alpha \pi R^2 (1 - \theta_s/\theta_v). \quad (5)$$

Диффузионный поток адатомов на вершину ННК складывается из адатомов, адсорбированных непосредственно на боковых гранях ННК с интенсивностью $J \sin \alpha$, и из адатомов, пришедших на боковые стенки с поверхности подложки. В стационарном режиме роста ($R = \text{const}$) концентрации адатомов на боковой поверхности (n_f) и на поверхности подложки (n_s) подчиняются диффузионным уравнениям типа [6]

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

$$D_s \Delta n_s + J \cos \alpha - \frac{n_s}{\tau_s} = 0. \quad (6)$$

Здесь D_f и D_s — коэффициенты диффузии адатома на боковой поверхности ННК и поверхности подложки соответственно, τ_f — среднее время жизни адатома на боковой поверхности (лимитированное десорбцией). Координатная ось z направлена вверх перпендикулярно поверхности подложки, а Δ — двумерный оператор Лапласа в плоскости подложки. Первые слагаемые левой части (6) описывают диффузию, вторые — адсорбцию, третьи — отток адатомов в результате нуклеации и (или) десорбции. Отличие данных уравнений от рассмотренных в [6] состоит в множителе $1/\pi$ в адсорбционном члене первого уравнения, так как поток, попадающий на боковые грани ННК, равен $2RLJ \sin \alpha$, а площадь боковой поверхности равна $2\pi RL$. Рассматриваемая задача на поверхности подложки является радиально-симметричной. Общее решение уравнений (6) имеет вид

$$n_f(z) = \pi^{-1} J \tau_f \sin \alpha + a_1 \cosh(z/\lambda_f) + a_2 \sinh(z/\lambda_f),$$

$$n_s(r) = J \tau_s \cos \alpha + c_1 I_0(r/\lambda_s) + c_2 K_0(r/\lambda_s). \quad (7)$$

Здесь $\lambda_f = \sqrt{D_f \tau_f}$ — диффузионная длина на боковой поверхности, лимитированная десорбцией, $\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}$ — диффузионная длина адатома на поверхности подложки (обычно лимитированная нуклеацией), r — расстояние от центра ННК в плоскости поверхности подложки, I_m и K_m — модифицированные функции Бесселя порядка m .

Для того чтобы определить четыре константы, входящие в (7), необходимо задать граничные условия, которые мы выбираем в виде

$$\left. \frac{dn_s}{dr} \right|_{r \rightarrow \infty} = 0,$$

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

$$\sigma_s n_s(R) = \sigma_f n_f(0),$$

$$\sigma_f n_f(z=L) = \theta_l. \quad (8)$$

Первое условие (8) представляет собой обращение в нуль потока адатомов на большом расстоянии от ННК. Второе условие есть требование непрерывности диффузионного потока у основания ННК. Третье условие

предполагает непрерывность химического потенциала адатомов у основания ННК, σ_f есть площадь адсорбционной ячейки на боковой поверхности (здесь и далее система адатомов считается идеальной, поэтому химический потенциал равен $\ln(\sigma n)$). Последнее условие есть требование равенства химических потенциалов полупроводникового материала на границе ННК (при $z=L$, где L — длина ННК) и капли. Условие на вершине ННК отличается от использованного ранее в [6], где предполагалось, что концентрация адатомов стремится к нулю при $z=L$.

После несложных, но длительных вычислений получаем точные решения задачи (7), (8) для концентраций в виде

$$\frac{\sigma_s n_s(r)}{\theta_s} = 1 + \frac{(\theta_l/\theta_s - \theta_f/\theta_s) + (\theta_f/\theta_s - 1) \cosh(L/\lambda_f)}{U'(L/\lambda_f)} \frac{K_0(r/\lambda_s)}{K_0(R/\lambda_s)}, \quad (9)$$

$$\frac{\sigma_f n_f(z)}{\theta_f} = 1 + \frac{(\theta_l/\theta_f - 1)U(z/\lambda_f) + (\theta_s/\theta_f - 1)v\delta \sinh[(L-z)/\lambda_f]}{U'(L/\lambda_f)}. \quad (10)$$

Для более компактной записи выражений в (9), (10) введены следующие обозначения: $\theta_f = \pi^{-1} J \tau_f \sigma_f \sin \alpha$ — активность адатомов на боковой поверхности ННК,

$$\delta = \frac{K_1(R/\lambda_s)}{K_0(R/\lambda_s)}, \quad v = \frac{D_s}{D_f} \frac{\sigma_f \lambda_f}{\sigma_s \lambda_s}$$

и $U'(\xi) = \cosh \xi + v\delta \sinh \xi$. Зная решение для $n_f(z)$, нетрудно найти диффузионный поток на вершину ННК:

$$j_{\text{diff}}(L) = -D_f 2\pi R \left. \frac{dn_f}{dz} \right|_{z=L}. \quad (11)$$

Дифференцируя (10) по z и полагая затем $z=L$, а также учитывая, что $\theta_f/\theta_s = (\tau_f \sigma_f \tan \alpha)/(\pi \tau_s \sigma_s)$, мы можем записать диффузионный поток в виде

$$j_{\text{diff}}(L) = 2\pi R J \cos \alpha \times \frac{(1 - \theta_l/\theta_f)(\lambda_f/\pi)U(L/\lambda_f) \tan \alpha + (1 - \theta_l/\theta_s)\lambda_s \delta}{U'(L/\lambda_f)}, \quad (12)$$

где $U(\xi) = \sinh \xi + v\delta[\cosh \xi - 1]$. Первое слагаемое в числителе правой части (12) учитывает поток адатомов с боковой поверхности, а второе — поток адатомов с поверхности подложки.

Уравнение баланса вещества в капле в стационарном режиме роста имеет вид

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \frac{dL}{dt} = j_a - j_{\text{des}} + j_{\text{diff}}(L) - j_s. \quad (13)$$

Подставляя в (13) выражения для соответствующих потоков (2), (3), (4) и (12), получаем общее выражение

для скорости роста ННК с учетом диффузии, адсорбции–десорбции и эффекта Гиббса–Томсона в капле:

$$\frac{dL}{dH} = A + \frac{2}{R} \times \frac{(1 - \theta_l/\theta_f)(\lambda_f/\pi)U(L/\lambda_f) \tan \alpha + (1 - \theta_l/\theta_s)\lambda_s \delta}{U'(L/\lambda_f)}. \quad (14)$$

Здесь $H = Vt$ — эффективная толщина осажденного материала в момент времени t . Функция A в правой части, определяемая в случае МПЭ формулой

$$A = \frac{1}{\cos \alpha} \left[f_a(\beta, \alpha) - f_d(\beta) \frac{\theta_l}{\theta_v} \right] - \left(1 - \frac{\theta_s}{\theta_v} \right), \quad (15)$$

описывает адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности капли и рост неактивированной поверхности, а второе слагаемое учитывает диффузионные потоки. В случае ГФЭ, когда капля окружена паро-газовой смесью, выражение (15) видоизменяется: $A = f_d(\beta)(1 - \theta_l/\theta_v) - (1 - \theta_s/\theta_v)$. Кроме того, в случае ГФЭ отсутствует множитель $1/\pi$ при λ_f в правой части (15).

Различные оценки для диффузионной длины λ_f адатома Ga на боковой поверхности ННК GaAs(110) при типичной ростовой температуре поверхности в процессе МПЭ $T = 580^\circ\text{C}$ составляют от 3 до 10 мкм [14,15]. Поэтому для ННК длиной ~ 1 мкм при МПЭ хорошим приближением является сильное неравенство $L/\lambda_f \ll 1$. Анализ диффузионного слагаемого в (14) показывает, что для учета всех не исчезающих при $L/\lambda_f \rightarrow 0$ членов достаточно заменить $U(L/\lambda_f)$ на $L/\lambda_f + \nu\delta(L/\lambda_f)^2/2$ и $U'(L/\lambda_f)$ на $1 + \nu\delta L/\lambda_f$. С учетом определения для параметра ν , приведенного выше, получаем приближенное выражение для скорости роста ННК в случае МПЭ:

$$\frac{dL}{dH} = \frac{a_0 + a_1 L/\lambda_s + a_2 (L/\lambda_s)^2}{1 + \chi\delta L/\lambda_s}. \quad (16)$$

Константа χ здесь определяется согласно $\chi = (D_s/D_f)(\sigma_f/\sigma_s)$. Коэффициенты a_i , зависящие от радиуса, энергетических констант рассматриваемой системы материалов, направления потока и условий осаждения, равны

$$\begin{aligned} a_0 &= A + \left(1 - \frac{\theta_l}{\theta_s} \right) \frac{2\lambda_s}{R} \delta, \\ a_1 &= A\chi\delta + \left(1 - \frac{\theta_l}{\theta_f} \right) \frac{2\lambda_s}{R} \frac{\tan \alpha}{\pi}, \\ a_2 &= \left(1 - \frac{\theta_l}{\theta_f} \right) \frac{\lambda_s}{R} \chi\delta \frac{\tan \alpha}{\pi}. \end{aligned} \quad (17)$$

Полученные выражения уточняют результаты работ [11,12], где не учитывались линейные и квадратичные по L/λ_s вклады в (16). Поскольку активность раствора в капле θ_l зависит от радиуса R в результате эффекта Гиббса–Томсона, значения коэффициентов a_i

(при положительном пересыщении газообразной среды) могут быть как положительными, так и отрицательными. Далее приводятся результаты теоретического анализа формул (16), (17), позволяющие сделать ряд общих выводов о характере роста ННК в зависимости от радиуса и условий осаждения, а также объяснить некоторые экспериментально наблюдаемые эффекты при росте ННК III–V.

3. Результаты и их обсуждение

Исследуя выражение (16), можно выделить различные режимы роста ННК (см. качественную иллюстрацию на рис. 2). Очевидно, знак коэффициента a_0 (скорость роста при $L = 0$) определяет, растут ли ННК из капель, лежащих на подложке. Знак $dL/dH = a_2 L/\lambda_s \chi \delta$ при $L \rightarrow +\infty$ определяет, могут ли достаточно длинные ННК расти неограниченно. В зависимости от знака коэффициентов a_0, a_2 и значений корней уравнения $dL/dH = 0$ существуют шесть возможных режимов роста ННК.

I. $a_0 > 0, a_2 > 0$, уравнение $dL/dH = 0$ не имеет положительных корней. В этом случае ННК любой начальной длины L_0 при $H = 0$ растут неограниченно (режим неограниченного роста).

II. $a_0 > 0, a_2 > 0$, уравнение $dL/dH = 0$ имеет два положительных корня: $L_a < L_r$, где L_a — притягивающая критическая точка (аттрактор), а L_r — отталкивающая критическая точка. В данном случае короткие ННК, с $L_0 < L_a$, достигают предельной длины L_a и прекращают рост. Достаточно длинные ННК, с $L_0 > L_r$, растут неограниченно. ННК с начальной длиной между L_a и L_r будут испаряться, пока не достигнут длины L_a (режим полуограниченного роста).

III. $a_0 > 0, a_2 < 0$, уравнение $dL/dH = 0$ имеет один корень L_a . Под всеми каплями образуются ННК длиной L_a (режим ограниченного роста).

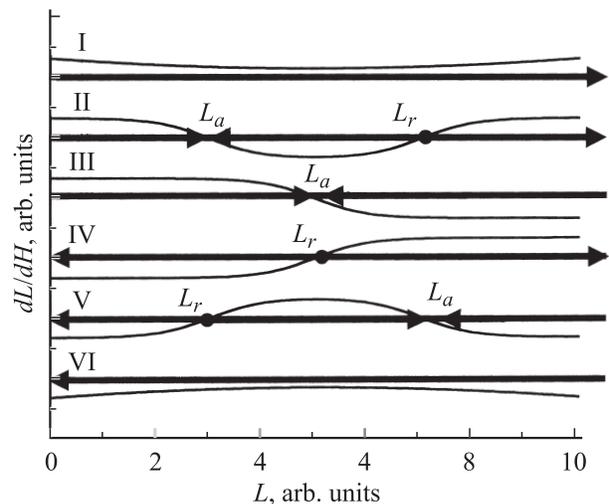


Рис. 2. Режимы роста ННК. L_a — притягивающая критическая точка, L_r — отталкивающая критическая точка.

IV. $a_0 < 0, a_2 > 0$, уравнение $dL/dH = 0$ имеет один корень L_r . Короткие ННК, с $L_0 < L_r$, исчезают, а длинные ННК, с $L_0 > L_r$, растут неограниченно (режим продолжающегося роста).

V. $a_0 < 0, a_2 < 0$, уравнение $dL/dH = 0$ имеет два положительных корня: $L_r < L_a$. Короткие ННК, с $L_0 < L_r$, исчезают. Длина ННК с $L_0 > L_r$ асимптотически стремится к L_a (режим усредняющего роста).

VI. $a_0 < 0, a_2 < 0$, уравнение $dL/dH = 0$ не имеет положительных корней. В этом формирование ННК невозможно, т.е. роста из капель на поверхности подложки не происходит, а имеющиеся на поверхности ННК распадаются (режим исчезновения ННК).

В рамках некоторых разумных предположений, детально изложенных далее, условия на коэффициенты можно заменить более прозрачными условиями на радиус ННК, значение которого и будет определять режим роста, наблюдаемый в эксперименте. Для определения указанных условий вначале исследуем вопрос, образуются ли новые ННК из капель, лежащих на подложке, ситуации I, II и III. Из выражения (17) для коэффициента a_0 следует, что неравенство $a_0 > 0$ эквивалентно

$$\omega \frac{dL}{dH} = \omega a + 2 \frac{R_{GT}}{R} - b \exp\left(\frac{R_{GT}}{R}\right) \left(\omega c + 2 \frac{R_{GT}}{R}\right) > 0. \quad (18)$$

Здесь

$$\omega = \frac{R_{GT}}{\lambda_s \delta}, \quad a = \frac{f_a(\beta, \alpha)}{\cos \alpha} - 1 + \frac{\theta_s}{\theta_v},$$

$$b = \frac{\theta_l^\infty}{\theta_s}, \quad c = \frac{\theta_s}{\theta_v} \frac{f_d(\beta)}{\cos(\alpha)},$$

где $\theta_l^\infty = \exp(\mu_l^\infty/k_B T)$ — активность объемной жидкости. При типичных значениях радиуса Гиббса–Томсона R_{GT} порядка нескольких нм [12] $\omega \ll 1$, а все остальные параметры порядка 1. Точка пересечения кривой, определяемой левой частью неравенства (18), с осью абсцисс определяет минимальное значение радиуса, необходимое для роста ННК. Данный радиус легко находится в пределе $\omega = 0$: $R_c = -R_{GT}/\ln b$, или

$$R_c = \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L \sin \beta}{k_B T \ln \theta_s - \mu_l^\infty}. \quad (19)$$

Фактически это условие означает, что активность атомов в капле должна быть меньше активности на подложке, что совпадает с результатом [11]. Неограниченный рост достаточно длинных ННК, режимы I, II и IV, имеет место при выполнении условия $a_2 > 0$. С учетом формулы (17) для a_2 это соответствует неравенству

$$R > R_i = \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L \sin \beta}{k_B T \ln \theta_f - \mu_l^\infty}. \quad (20)$$

Третий характерный радиус возникает из условия существования положительных корней уравнения $dL/dH = 0$. Как известно, квадратное уравнение

$a_0 + a_1 x + a_2 x^2 = 0$ имеет корни тогда и только тогда, когда его дискриминант $d = a_1^2 - 4a_0 a_2 \geq 0$. В соответствии с (17) значение d есть

$$d = A^2 \chi^2 \delta^2 - 4 \frac{\tan \alpha}{\pi} \frac{R_{GT}^2}{R^2 \omega^2} \times \left[2 \left(1 - \frac{\theta_l}{\theta_s} \right) \chi - \left(1 - \frac{\theta_l}{\theta_f} \right) \frac{\tan \alpha}{\pi \omega^2} \right] \left(1 - \frac{\theta_l}{\theta_f} \right). \quad (21)$$

Уравнение $d = 0$ в общем случае является трансцендентным и должно решаться численно. Аналогические решения получаются в предельных случаях малых и больших углов падения потока $\tan \alpha / \omega^2 \rightarrow 0$ и $\omega^2 \tan \alpha \rightarrow 0$. Первый случай более характерен для технологии МПЭ, второй — для ГФЭ. При малых углах падения в (21) можно пренебречь вторым слагаемым. Единственными корнями уравнения в данном случае будут $L/\lambda_s = -a_0/a_1$ и $L/\lambda_s = -a_1/a_2$. Следовательно, для существования положительного корня уравнения $dL/dH = 0$ необходимо, чтобы коэффициенты a_1 и a_0 или a_1 и a_2 были разного знака. Мы видели ранее, что коэффициент a_0 меняет знак при $R = R_c$. Коэффициент a_1 в приближении малых углов может быть записан в виде

$$a_1 \approx A \chi \delta = \chi \delta \left[f_a(\beta, \alpha) - 1 + \frac{\theta_s}{\theta_v} - f_a(\beta) \frac{\theta_l}{\theta_v} \right].$$

С учетом определения для θ_l отсюда следует, что условие $a_1 = 0$ соответствует значению радиуса ННК

$$R_d = R_{GT} / \ln \left(\frac{f_a(\beta, \alpha) - 1 + \theta_s/\theta_v}{f_d(\beta) \theta_l^\infty / \theta_v} \right). \quad (22)$$

В пределе $\omega^2 / \tan \alpha \rightarrow 0$ в формуле для дискриминанта (21) можно пренебречь первым слагаемым. Тогда уравнение $d = 0$ имеет два корня: R_i , определенный в (20), и R_d . Последний дается выражением

$$R_d = R_{GT} / \ln \left(\frac{2\chi\pi\delta^2 - \tan \alpha}{(\tan \alpha) \theta_l^\infty \theta_f^{-1} \pi \delta^2 - 2\chi \theta_l^\infty \theta_s^{-1} \pi \delta^2} \right). \quad (23)$$

Заменяя условия для коэффициентов a_i условиями на радиус ННК, получаем критерии рассмотренных выше режимов роста в следующем виде.

- I. Режим неограниченного роста: $R > \max(R_c, R_i, R_d)$.
- II. Режим полуограниченного роста: $R_d > R > \max(R_c, R_i)$.
- III. Режим ограниченного роста: $R_i > R > R_c$.
- IV. Режим продолжающегося роста: $R_c > R > R_i$.
- V. Режим усредняющего роста: $\min(R_i, R_c) > R > R_d$.
- VI. Режим исчезновения ННК: $\min(R_i, R_c, R_d) > R$.

Рассмотрим теперь типичные зависимости длины ННК L от эффективной толщины осаждения H (пропорциональной времени t). Проинтегрировав уравнение (16) в случае $a_0 > 0$, получим искомую связь в виде

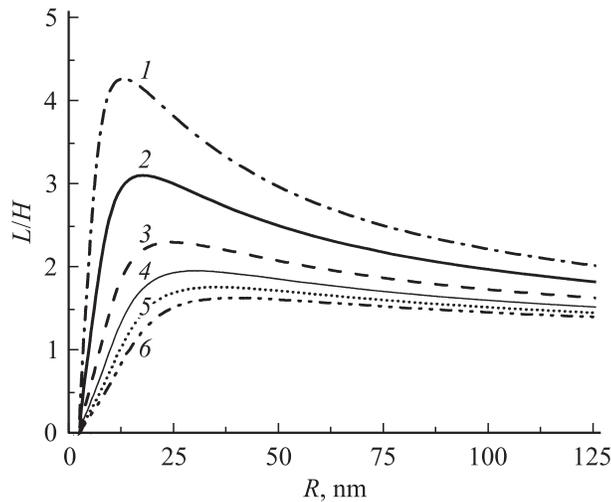


Рис. 3. Зависимость приведенной высоты ННК L/H от радиуса R при толщинах осаждения $H = 20$ (1), 40 (2), 80 (3), 120 (4), 160 (5) и 200 нм (6).

обратной зависимости $H(L)$:

$$H = \begin{cases} d > 0, & \frac{\lambda_s^2}{a_2 L_0} \left\{ \left[\frac{L_0 - L_1 + \gamma}{2\gamma} \right] \ln \left[\frac{L + L_1 - \gamma}{L_1 - \gamma} \right] \right. \\ & \left. + \left[\frac{L_1 - L_0 + \gamma}{2\gamma} \right] \ln \left[\frac{L + L_1 + \gamma}{L_1 + \gamma} \right] \right\} \\ d < 0, & \frac{\lambda_s^2}{a_2 L_0} \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[\frac{(L + L_1)^2 + \gamma^2}{L_1^2 + \gamma^2} \right] \right. \\ & \left. + \frac{L_0 - L_1}{\gamma} \left[\arctan \left(\frac{L + L_1}{\gamma} \right) - \arctan \left(\frac{L_1}{\gamma} \right) \right] \right\} \end{cases}, \quad (24)$$

где $\gamma^2 = |d| \lambda_s^2 / 4a_2^2$, $L_0 = \lambda_s / \chi \delta$, $L_1 = (a_1 / 2a_2) \lambda_s$. Данное решение дает описание первых трех режимов роста, когда возможно формирование ННК на каплях, лежащих на поверхности подложки. Рассмотрим асимптотики (24) при $H \rightarrow \infty$ в режимах I, II и III. В режиме неограниченного роста асимптотика зависимости $L(H)$ имеет экспоненциальный вид:

$$L = \sqrt{L_1^2 + \gamma^2} \exp\left(\frac{a_2 L_0 H}{\lambda_s^2}\right). \quad (25)$$

Следует, однако, отметить, что экспоненциальное возрастание длины ННК происходит только до тех пор, пока не начинает сказываться десорбция с боковой поверхности. В режиме полуограниченного роста уравнение $dL/dH = 0$ имеем два положительных корня: $L_a = -\gamma - L_1 < L_r = \gamma - L_1$. Предельная длина ННК $L_a = -\gamma - L_1$. В режиме ограниченного роста уравнение $dL/dH = 0$ имеет один корень $L_a = \gamma - L_1$. В режимах II и III асимптотическое решение для длины ННК есть

$$L = L_a \left[1 - \exp\left(-\frac{2\gamma |a_2| L_0 H}{(L_0 + L_a) \lambda_s^2}\right) \right]. \quad (26)$$

На рис. 3 изображены типичные зависимости длины ННК от радиуса при различных толщинах осаждения, полученные в результате численного интегрирования уравнения (16). Параметры модели примерно соответствуют случаю роста ННК GaAs в процессе МПЭ на поверхности GaAs(111)В, активированной Au, из димеров As_2 и атомарного Ga при температуре поверхности $T = 580^\circ\text{C}$ и скорости осаждения 1 МС/с: [11,16]: $\lambda_s = 100$ нм, $\mu_v = 0.3$ эВ, $\mu_i^\infty = 0.07$ эВ, $\sigma_s / \sigma_f = 0.6124$ при $\tau_s = \tau_f = 40$ с и $D_s = D_f$. Угол падения пучка Ga был принят равным 7.5° . Контактный угол капли $\beta = 120^\circ$ выбирался из экспериментально наблюдаемого диапазона 90 – 130° (после остановки роста) [11]. Значение радиуса Гиббса–Томсона $R_{GT} = 6.58$ нм при заданных значениях T и β соответствует концентрации Ga в жидком растворе Au–Са 40% с учетом $\gamma_v = 0.72$ Дж/м² для чистого Ga и 1.14 Дж/м² для чистого Au [17]. В рассматриваемом случае отношение длины ННК GaAs к эффективной толщине осажденного GaAs L/H монотонно убывает с увеличением H при любом R , т.е. с течением времени скорость роста ННК уменьшается. Критический радиус, ниже которого рост ННК невозможен, примерно равен 3.5 нм. При любом значении H зависимость длины ННК от радиуса имеет вид функции с одним максимумом, который устанавливается за счет конкуренции эффектов Гиббса–Томсона в капле и поверхностной диффузии адатомов на вершину ННК. Кривые $L(R)$ с максимумом ранее наблюдались экспериментально как при МПЭ ННК GaAs [18], так и при ГФЭ из металлоорганических соединений ННК InAs [12] (в обоих случаях с использованием Au в качестве катализатора). Отметим, что положение максимума кривых $L(R)$ зависит от времени роста, смещаясь примерно от 15 до 40 нм при увеличении H от 20 до 200 нм. Данный результат качественно отличается от предсказаний теоретических моделей, использованных в [11,12].

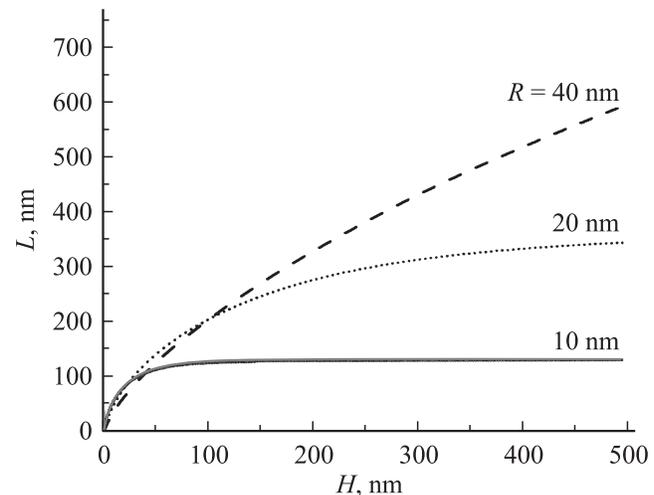


Рис. 4. Зависимости длины ННК L от эффективной толщины H для различных радиусов R (указаны).

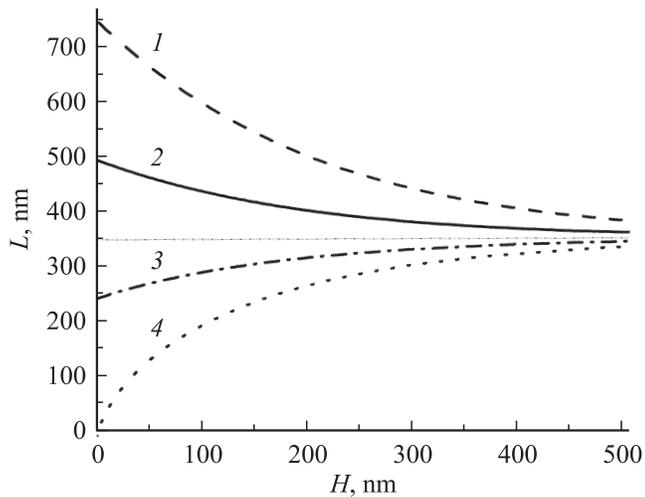


Рис. 5. Зависимости длины ННК L от H при постоянном $R = 20$ нм и начальных длинах $L_0 = 750$ (1), 500 (2), 250 (3), 0 нм (4). 357 нм — притягивающая критическая точка. Параметры модели приведены в тексте.

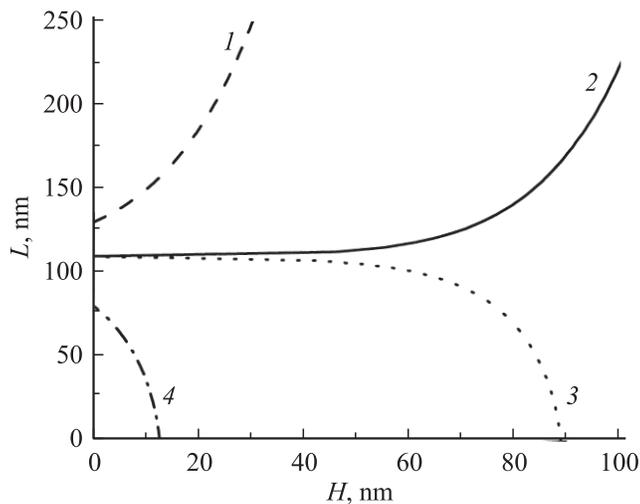


Рис. 6. То же, что на рис. 5, а, но при других параметрах модели (приведены в тексте) и $L_0 = 130$ (1), 110 (2), 109 (3), 80 нм (4). 109.6 нм — отталкивающая критическая точка.

На рис. 4 приведены зависимости длины ННК от эффективной толщины осаждения при тех же параметрах модели и различных радиусах: $R = 10, 20$ и 40 нм. Для рассматриваемых значений параметров рост из капель на подложке ограничен при радиусах < 109 нм; более широкие ННК растут неограниченно. Из рисунка видно, что значение предельной длины увеличивается с увеличением R . Кривые на рис. 5 отвечают различным значениям начальной длины ННК L_0 при постоянном радиусе $R = 20$ нм. Рис. 5 показывает, что предельная длина 357 нм является притягивающей критической точкой. Все ННК большей начальной длины испаряются, а ННК меньшей длины растут, достигая предельного значения длины при большом времени осаждения.

Изменение условий осаждения может приводить к качественно иному поведению, когда критическая точка становится отталкивающей (рис. 6). В расчете использованы следующие значения параметров: $T = 580^\circ\text{C}$, скорость осаждения 0.6 МС/с, $\lambda_s = 100$ нм, $\mu_v = 0.1$ эВ, $\mu_l^\infty = 0.06$ эВ, $\sigma_s/\sigma_f = 0.6124$ при $\tau_s = 3$ с, $\tau_f = 40$ с, $D_s = D_f$, $\alpha = 30^\circ$, $\beta = 120^\circ$, $R_{GT} = 6.58$ нм. В данном случае ННК достаточно большой начальной длины растут неограниченно, а короткие ННК распадаются. Данный результат позволяет качественно интерпретировать эксперименты по выращиванию ННК InP методом МПЭ с использованием Au в качестве катализатора [19]. В данной работе высокотемпературный рост осуществлялся на „затравочных“ ННК, полученных при пониженной температуре. Было показано, что наличие „затравок“ стимулирует дальнейший рост ННК, невозможный при $L_0 = 0$.

4. Заключение

Таким образом, построенная теоретическая модель позволяет сделать следующие выводы относительно кинетики роста ННК на этапе, когда десорбция с боковой поверхности ННК незначительна (что качественно соответствует случаю роста ННК GaAs с длиной до 3 мкм в типичных условиях эксперимента при МПЭ).

1) Зависимость длины ННК от времени осаждения является нелинейной.

2) В зависимости от радиуса, начальной длины ННК и условий осаждения возможны шесть режимов роста, что объясняется квадратичной нелинейностью полученного кинетического уравнения и возможностью изменения знака всех его коэффициентов.

3) В случае осаждения на поверхность с каплями ННК либо не растут совсем, либо достигают конечной предельной длины, либо растут неограниченно. Указанные режимы определяются радиусом ННК и условиями осаждения.

4) В случае осаждения на поверхность с изначально существующими ННК данной длины (например, выращенными при других условиях осаждения) в зависимости от этой длины ННК фиксированного радиуса либо растут неограниченно, либо исчезают, либо достигают конечной предельной длины.

5) Выращивание „затравочных“ ННК определенной длины в некоторых случаях позволяет осуществлять их дальнейший рост при условиях, в которых рост из капель невозможен.

6) В любом режиме роста зависимость длины ННК от радиуса имеет вид функции с одним максимумом (исключая случай пренебрежимо малых диффузионных потоков) и обращается в нуль при некотором минимальном радиусе, ниже которого формирование ННК не происходит.

7) Выводы 5) и 6) качественно соответствуют экспериментальным данным по выращиванию ННК GaAs, InAs и InP с использованием Au в качестве катализатора [12,18,19].

Количественное сравнение теории с экспериментом, требующее проведения более детальных исследований, даст возможность определения некоторых важных кинетических характеристик процесса роста полупроводниковых ННК (диффузионных длин, пересыщения и т.д.). Построенная модель может также применяться для изучения свойств гетероструктурных ННК [19] и атомной структуры ННК, в частности для решения задачи получения ННК III–V с одной кристаллической фазой [11,20–22]. Это будет являться предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям, различными грантами РФФИ, научными программами президиума РАН и президиума СПбНЦ РАН. Н.В. Сибирев благодарит фонд „Династия“ и совет по грантам Президента РФ за финансовую поддержку.

Авторы признательны Г.Э. Цырлину за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi. *J. Appl. Phys.*, **77**, 447 (1995).
- [2] Y. Cui, C.M. Lieber. *Science*, **91**, 851 (2001).
- [3] B.J. Ohlsson, M.T. Bjork, A.I. Persson, C. Thelander, L.R. Wallenberg, M.H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson. *Physica E*, **13**, 1126 (2002).
- [4] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [5] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [6] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Р.А. Сурис, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов, М. Tchernycheva, J.C. Harmand. *ФТП*, **40**, 1103 (2006).
- [7] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин. *Письма ЖТФ*, **30** (16), 41 (2004).
- [8] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев. *Письма ЖТФ*, **32** (5), 1 (2006).
- [9] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *J. Cryst. Growth*, **304**, 504 (2007).
- [10] 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**, 205325 (2005).
- [11] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, J.C. Harmand, F. Glas. *Phys. Rev. B*, **78**, 235301 (2008).
- [12] L.E. Fröberg, W. Seifert, J. Johansson. *Phys. Rev. B*, **76**, 153401 (2007).
- [13] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. *J. Cryst. Growth*, **289**, 31 (2006).
- [14] T. Takebe, M. Fujii, T. Yamamoto, K. Fujita, T. Watanabe. *J. Appl. Phys.*, **81**, 7273 (1997).
- [15] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M.-N. Mérat-Combes, L. Travers, F. Glas. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203101 (2005).
- [16] 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).
- [17] A. Zangwill. *Physics at surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).

- [18] 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).
- [19] M. Tchernycheva, G.E. Cirlin, G. Patriarche, L. Travers, V. Zwiller, U. Perinetti, J.C. Harmand. *Nano Lett.*, **7**, 1500 (2007).
- [20] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, А.А. Тонких, Ю.Б. Самсоненко, В.Г. Дубровский, В.М. Устинов, О.М. Горбенко, Д. Litvinov, D. Gerthsen. *ФТТ*, **47**, 2121 (2005).
- [21] F. Glas, J.C. Harmand, J. Patriarche. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 146101 (2007).
- [22] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys. Rev. B*, **77**, 035414 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Non-linear effects during the growth of semiconductor nanowires

V.G. Dubrovskii^{+,*}, N.V. Sibirev^{*}, M.A. Timofeeva[•]

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

^{*} Saint-Petersburg Physics and Technology Centre
for Research and Education,
Russian Academy of Sciences,
195220 St. Petersburg, Russia

[•] Saint-Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract We have developed a kinetic model of nanowire growth via the „vapor–liquid–solid“ mechanism due to the direct impingement and the surface diffusion of adatoms. Non-linear equation for the steady regime growth is obtained, that accounts for the Gibbs–Thomson effect in the drop. It is shown that, depending on the deposition conditions, the nanowire radius and its initial length, six possible growth modes are possible. This follows from the quadratic non-linearity of the growth equation. At given deposition conditions, the nanowire can either grow infinitely or asymptotically tend to a certain finite (in some cases, zero) length.