

Влияние диффузии с боковой поверхности на скорость роста нитевидных нанокристаллов GaN

© Н.В. Сибирёв^{*†¶}, М. Tchernycheva^{*×•}, Г.Э. Цырлин^{*‡^}, G. Patriarche[•], J.C. Harmand[•], В.Г. Дубровский^{*+^}

^{*} Академический университет,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

[×] Institute d'Electronique Fondamentale, Universite Paris-Sud
F91405 Orsay, France

[•] CNRS-LPN, Route de Nozay,
91460 Marcoussis, France

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

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

(Получена 21 ноября 2011 г. Принята к печати 28 ноября 2011 г.)

Проведены экспериментальные и теоретические исследования кинетики роста нитевидных нанокристаллов GaN на поверхности Si(111) в отсутствие катализатора. Безкаталитические нитевидные нанокристаллы GaN были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии с AlN-вставками, что позволяет определить их вертикальную скорость роста. Развита модель формирования нитевидных нанокристаллов GaN и получено выражение для скорости роста. Показано, что зависимость скорости роста от диаметра в общем случае имеет минимум. Значение диаметра, при котором наблюдается минимум скорости роста, монотонно возрастает с увеличением диффузионного потока Ga с боковой поверхности.

1. Введение

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию процессов формирования и физических свойств полупроводниковых нитридных нитевидных нанокристаллов (ННК) [1–8]. Интерес к ННК на основе нитридов III группы определяется их кристаллическим совершенством по сравнению со „стандартным“ (объемным) материалом, выращенным на гетероподложке (Si, сапфир и т.д.) [9,10]. Важным преимуществом ННК является эффективная релаксация упругих напряжений на боковых поверхностях, что облегчает создание в них гетероструктур [2,5,7]. На основе нитридных ННК были созданы полевые транзисторы [6,11] и нанолазеры [9,12]. Однако исследованию непосредственно процессов формирования нитридных ННК посвящено весьма ограниченное количество статей [5,6,8,13–15]. Главное отличие процесса роста нитридных ННК, полученных с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), от роста A^{III}B^V-ННК, состоит в отсутствии капли катализатора на вершине, поэтому классическое описание их роста по механизму „пар–жидкость–кристалл“ оказывается неприменимым [5,6,13,14]. Процесс формирования ННК принято разделять на 2 этапа: формирование зародыша и собственно рост [2,6,13]. На первом этапе на поверхности подложки могут формироваться наноструктуры [2,4,5] или Ga-капли [13,15], после чего начинается рост ННК. На втором этапе рост ННК происходит с почти неизменным диаметром, что как правило объясняют большой скоростью диффузии по

боковым стенкам ННК и высоким барьером зародышеобразования на них [5,13]. Данная работа посвящена исследованию кинетики квазистационарного роста ННК GaN с постоянным диаметром, полученных методом МПЭ с использованием специальной методики „маркирования“ сегментов роста с помощью вставок AlN.

2. Методика эксперимента

Ростовые эксперименты проводились на установке МПЭ Riber32, имеющей молекулярные источники Ga и Al, а также плазменный источник азота Adeon [4,16]. Была проведена серия ростовых экспериментов по выращиванию ННК GaN на кремнии с AlN-наноструктурами. Процессы роста контролировались с помощью методики дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Рост проводился на подложках Si(111), предварительно обработанных 5-процентным раствором плавиковой кислоты в течение 1 мин при температуре 850°C. Рост ННК начинался с осаждения нескольких нанометров Al на кремниевую подложку при температуре 650°C. Затем на 1 мин включался источник азота для формирования наноструктур на поверхности. После этого подложку нагревали до температуры 850°C, закрывали источник Al и открывали источник Ga, источник азота оставался включенным. При этом на подложке начиналось формирование ННК GaN. После 5 мин роста изначально линейчатые картины ДБЭО преобразовывались в объемные гексагональные.

С целью подробного исследования кинетики роста ННК, в частности, для определения зависимости длины

¶ E-mail: NickSibirev@yandex.ru

и диаметра ННК от времени, были выращены ННК GaN с AlN-маркерами. AlN-вставки получались переключением потока с Ga на Al. В наших экспериментах эффективное давление потоков составляло $7.2 \cdot 10^{-8}$ Торр для Ga и $2.6 \cdot 10^{-8}$ Торр для Al. Азотный источник работал при значении мощности 520 Вт с потоком $2.1 \text{ см}^3/\text{мин}$. В течение двух часов выращивалось GaN-основание ННК, длина которого составила примерно 320 нм. Потом потоки переключались в следующей последовательности: AlN(5 мин)/GaN(60 мин)/AlN(5 мин)/GaN(60 мин)/AlN(5 мин)/GaN(5 мин). Исследование поверхностной морфологии полученных образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Hitachi 4800. Типичное РЭМ-изображение полученных ННК GaN представлено на рис. 1. Видно, что подавляющее большинство ННК растут перпендикулярно подложке. Все ННК имеют форму гексагональной призмы. В среднем длина ННК составляет примерно 700 нм, соответствующая скорость роста равна 165 нм/ч. Длина получившихся сегментов определялась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL 4100. Для проведения ПЭМ-исследований ННК удалялись с поверхности подложки в ультразвуковой ванне и помещались на поверхность углеродных

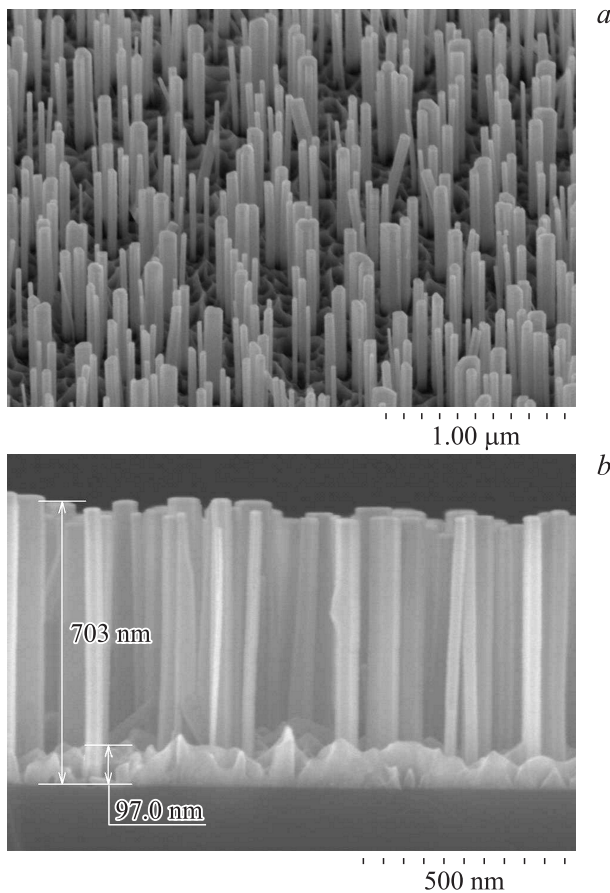


Рис. 1. РЭМ-изображения GaN-ННК: *a* — под углом 45° , *b* — поперечного сечения.

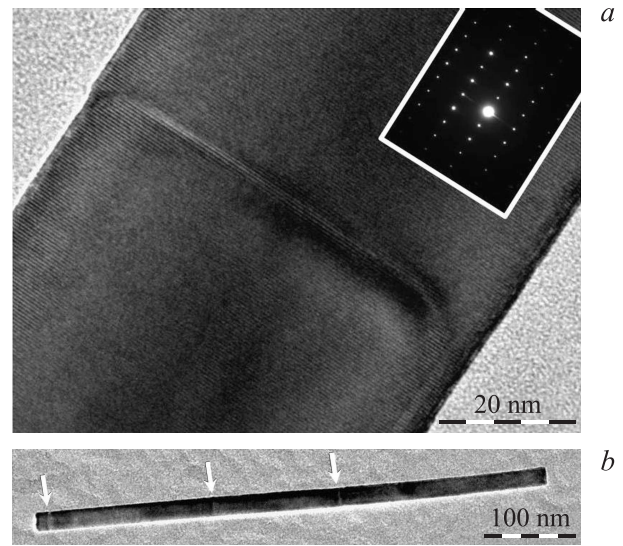


Рис. 2. *a* — увеличенное изображение границы двух различных сегментов в ННК. На вставке в правом верхнем углу приведена картина электронной дифракции; *b* — ПЭМ-изображение ННК-GaN. Вершина находится слева, стрелками отмечены AlN-вставки.

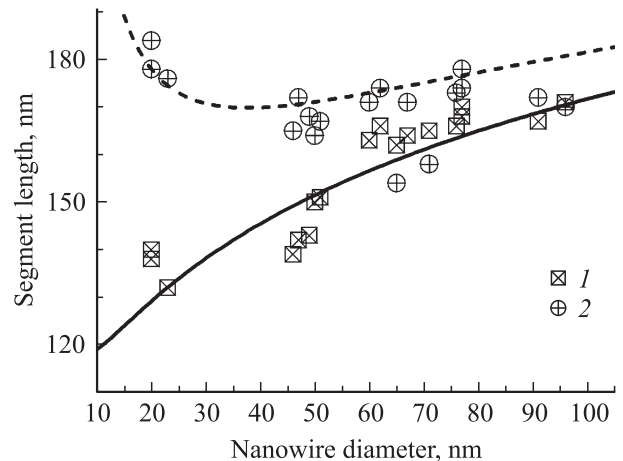


Рис. 3. Зависимости длин 1 и 2 сегментов от диаметра ННК; 1 — 1 сегмент, 2 — 2 сегмент. Сплошная линия — теоретическая зависимость для 1 сегмента. Штриховая линия — теоретическая зависимость для 2 сегмента. Теоретические зависимости рассчитаны по формуле (6) с параметрами, указанными в основном тексте.

пленок (holly-carbon) с порами субмикронного диапазона. Типичное ПЭМ-изображение, а также соответствующая картина электронной дифракции представлены на рис. 2.

3. Теоретическая модель и обсуждение результатов

Результаты изменения диаметра ННК и длины его сегментов представлены на рис. 3. Видно, что длина нижнего сегмента монотонно возрастает с диаметром,

тогда как длина верхнего сегмента имеет минимум в районе диаметра 35 нм.

Анализ ПЭМ-изображения (см. рис. 2, а) позволяет утверждать, что рост ННК происходит послойно [5]. Для роста ННК с малым диаметром D (~ 50 нм) и низкой скоростью V_L (~ 0.2 МС/с) характерно одноцентрическое зарождение [17]. Тогда скорость роста ННК описывается уравнением

$$V_L = \frac{3\sqrt{3}}{8} h D^2 I, \quad (1)$$

где h — высота монослоя, I — интенсивность зародышеобразования. Во всех расчетах мы считаем, что ННК имеют форму правильной гексагональной призмы. С другой стороны, скорость роста ННК может быть найдена из уравнения материального баланса:

$$\frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{D^2}{\Omega_s} V_L + \frac{3\sqrt{3}}{8} D^2 \frac{n}{\tau} = 3D j_{\text{diff}} + \frac{3\sqrt{3}}{8} D^2 J. \quad (2)$$

Левая часть уравнения учитывает расход материала с верхней грани, правая — приход на нее. Первое слагаемое в левой части дает расход материала в результате удлинения ННК, где Ω_s — объем GaN в твердой фазе. Второе слагаемое описывает десорбцию атомов с верхней грани, где n — концентрация адатомов на поверхности верхней грани, τ — время жизни атома до испарения. Первое слагаемое в правой части учитывает диффузию с боковых поверхностей ННК (формулу, связывающую диффузионный поток с условиями роста, длины и диаметром ННК, можно найти в работе [18]). Второе слагаемое правой части описывает прямое попадание вещества из молекулярного пучка на верхнюю грань, где J — поток вещества из пучка на единицу площади.

Как было показано в работе [19], система уравнений (1), (2) может быть переписана в терминах пересыщения адатомов на верхней грани $\xi = n/n_{\text{eq}} - 1$ (здесь n_{eq} — равновесная поверхностная концентрация адатомов) и „идеального пересыщения“ $\Phi = \tau J/n_{\text{eq}} - 1$ в виде

$$\Phi - \xi + \frac{\psi}{d} = d^2 f(\xi); \quad f(\xi) = (1 + \xi) \sqrt{\Delta\mu} \exp(-a/\Delta\mu). \quad (3)$$

Здесь $f(\xi)$ — безразмерная скорость нуклеации, $a \equiv \pi\sigma(\alpha_{ls}/k_B T)^2$ — безразмерная межфазовая энергия границы жидкость–кристалл, $\Delta\mu = \ln(\xi + 1)$ — безразмерная разность химических потенциалов двумерного газа адатомов и твердой фазы, $d = D/D_G$ — безразмерный диаметр ННК, $D_G = 8^{1/2} a^{-1/4} 3^{-1/4} \tau_D^{1/2} \tau^{-1/2} h^{-5/4} \Omega_s^{3/4}$ — характерный диаметр нуклеации [19], τ_D — среднее время между двумя последовательными процессами встраивания молекул в моноатомную ступень, $\psi = 4\tau j_{\text{diff}}/n_{\text{eq}} D_G$ — безразмерный диффузионный поток с боковых стенок

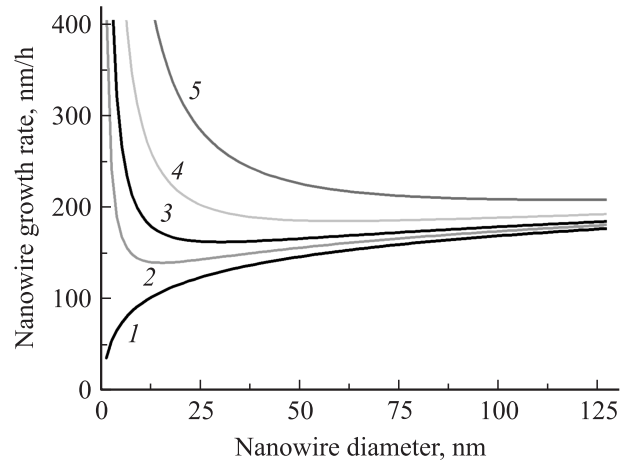


Рис. 4. Скорость роста ННК, рассчитанная по формуле (6) со следующими параметрами $V_0 = 270$ нм/ч, $D_G = 10^{-3}$ нм, $\Gamma = 15$, $f(\Phi) = 10^{-5}$, при различных значениях безразмерного диффузионного потока ψ : 1 — 0, 2 — 2000, 3 — 4000, 4 — 8000, 5 — 16000

на вершину ННК. При этом скорость роста ННК определяется выражением

$$V_L = V_0 \left(\Phi - \xi + \frac{\psi}{d} \right), \quad (4)$$

где $V_0 = \omega_s n_{\text{eq}}/\tau$. Низкая скорость роста ННК свидетельствует о малом идеальном пересыщении, поэтому мы можем предположить, что пересыщение газа адатомов слабо отличается от него, т.е. $\Phi \approx \xi$. Это позволяет воспользоваться резкой зависимостью скорости роста от пересыщения [17]. Для этого представим $f(\xi)$ в виде

$$f(\xi) = f(\Phi) \exp[-\Gamma(\Phi - \xi)], \quad (5)$$

где

$$\Gamma = a(\Phi + 1)^{-1} \ln^{-2}(\Phi + 1)$$

— большой параметр теории нуклеации, примерно равный количеству атомов в критическом зародыше. Используя приближение (5) в уравнениях (3) и (4), находим выражение для скорости роста ННК:

$$V_L = \frac{V_0}{\Gamma} W[\Gamma d^2 f(\Phi) \exp(\Gamma\psi/d)] \approx \frac{V_0}{\Gamma} \ln \left[\frac{\Gamma d^2 f(\Phi)}{\ln(\Gamma d^2 f(\Phi)) + \Gamma\psi/d} \right] + V_0 \frac{\psi}{d}. \quad (6)$$

Здесь $W(x)$ — W-функция Ламберта, определяемая как решение уравнения $x = W \exp(W)$, при больших значениях аргумента $W(x) \approx \ln(x) - \ln(\ln(x))$. Полученная функция всегда имеет минимум при $d = \psi\Gamma/2$, $D = D_G \psi\Gamma/2$, который при увеличении диффузионного потока сдвигается в сторону больших диаметров ННК (рис. 4).

На рис. 3 дано сравнение результатов теоретического моделирования и экспериментальных данных. Теоретические кривые $L(D)$ построены по формуле (6) со

следующими параметрами: $V_0 = 270$ нм/ч, $D_G = 10^{-3}$ нм, $\Gamma = 15$, $f(\Phi) = 10^{-5}$, $\psi_1 = 1000$, $\psi_2 = 5000$. Видно, что для нижнего сегмента теоретическая зависимость предсказывает минимум скорости роста при диаметре ННК, равном 7.5 нм. Столь малые диаметры не наблюдаются в эксперименте, поэтому измеренная зависимость монотонно возрастающая. Для верхнего сегмента минимум находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными в точке 37.5 нм, при этом для малых диаметров ННК наблюдается характерное диффузионное убывание.

4. Заключение

Таким образом, в работе показано, что при выращивании методом плазменной МПЭ GaN-ННК достаточно длинных и узких ННК диффузия адатомов по боковой поверхности дает заметный вклад в скорость их вертикального роста. Экспериментальная зависимость скорости роста ННК от диаметра вначале возрастающая. По мере удлинения ННК и увеличения диффузионного потока с боковых поверхностей возникает минимум скорости роста, что качественно отличает рассматриваемый случай от традиционных моделей роста „пар-жидкость–кристалл“ (ПЖК). Так, в обобщенной модели, учитывающей конкуренцию эффекта Гиббса–Томсона и диффузии [20], зависимость скорости роста от диаметра имеет максимум, в то время как для классического механизма ПЖК роста обычно наблюдаются монотонно возрастающие зависимости [7,15].

Работа выполнена при финансовой поддержке различными грантами РФФИ, научными программами РАН, а также государственными контрактами с Министерством образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita, K. Kishino. *Jpn. J. Appl. Phys.-2 lett.*, **36** (4B), L459 (1997).
- [2] M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F.J. Sanchez, F. Calle, E. Munoz, R. Beresford. *J. Cryst. Growth*, **183** (1–2), 23 (1998).
- [3] В.В. Мамутин, Н.А. Черкашин, В.А. Векшин, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов. *ФТТ*, **43** (1), 146 (2001).
- [4] M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Traves, G. Patriarche, J.C. Harmand, S. Dang Le, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou, F. Julien. *Nanotechnology*, **18** (38), 385 306 (2007).
- [5] R. Calarco, R.J. Meijers, R.K. Debnath, T. Stoica, E. Sutterand, H. Luth. *Nano Lett.*, **7** (8), 2248 (2007).
- [6] O. Landre, C. Bourgeol, H. Renevier, B. Daudin. *Nanotechnology*, **20** (41), 415 602 (2009).
- [7] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. *ФТП*, **43** (12), 1585 (2009).
- [8] V. Consonni, M. Knellen, A. Trampert, L. Geelhaar, H. Riechert. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 071 913 (2011).
- [9] J.C. Johnson, H.-J. Choi, K.P. Knutsen, R.D. Schaller, P. Yang, R.J. Saykally. *Nature Mater.*, **1**, 106 (2002).
- [10] E. Calleja, M.A. Sanchez-Garcia, F.J. Sanchez, F. Calle, F.B. Naranjo, E. Munoz, U. Jahn, K. Ploog. *Phys. Rev. B*, **62** (24), 16 826 (2000).
- [11] Yu Huang, X. Duan, Yi Cui, C.M. Lieber. *Nano Lett.*, **2** (2), 101 (2002).
- [12] M. Sakai, Y. Unose, K. Ema, T. Ohtsuki, H. Sekiguchi, A. Kikuchi, K. Kishino. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 151 109 (2010).
- [13] J. Ristic, E. Calleja, S. Fernández-Garrido, L. Cerytti, A. Trampert, U. Jahn, K.H. Ploog. *J. Cryst. Growth*, **310**, 4035 (2008).
- [14] V. Consonni, M. Knellen, L. Geelhaar, A. Trampert, H. Riechert. *Phys. Rev. B*, **81**, 085 310 (2010).
- [15] В.В. Мамутин. *Письма ЖТФ*, **25** (18), 55 (1999).
- [16] M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, L. Lagreau, O. Maugin, J.C. Harmand, L.S. Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou, F. Julien. *Phys. Status Solidi C*, **5** (6), 1556 (2008).
- [17] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирёв, Г.Э. Цырлин. *Письма ЖТФ*, **30** (16), 41 (2004).
- [18] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирёв, М.А. Тимофеева. *ФТП*, **43** (9), 1267 (2009).
- [19] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирёв. *Письма ЖТФ*, **32** (24), 10 (2006).
- [20] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, W.H. Chen, R. Larde, E. Cadel, P. Pareige, T. Xu, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stievenard, M. Moewe, L.C. Chyang, C. Chang-Hasnain. *Phys. Rev. B*, **79**, 205 316 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

The influence of sidewall diffusion on the growth rate of GaN nanowires

N.V. Sibirev^{*+}, M. Tchernycheva^{*×}, G.E. Cirlin^{**‡^}, G. Patriarche[•], J.C. Harmand[•], V.G. Dubrovskii^{*+^}

^{*} St.Petersburg Academic University,
194021 St. Petersburg, Russia

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

[×] Institut d'Eectribuque Fondamentale,
Universite Paris-Sud,
F91405 Orsay, France

[•] CNRS-LPN, Route de Nozay,
91460 Marcoussis, France

[‡] Institute for Analytical Instrumentation
of the Russian Academy of Sciences,
190103 St. Petersburg, Russia

[^] Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Kinetics of self-induced GaN nanowire formation has been studied experimentally and theoretically. The GaN nanowires are obtained by plasma-assisted MBE, where AlN markers are systematically inserted to measure the nanowire growth rate. The growth rate/diameter dependence with a minimum is obtained theoretically, which explains some of experimentally observed data. The diameter at which the minimum is reached increases with the Ga diffusion flux from the sidewalls.