

06:08

Модель селективного роста III–V нитевидных нанокристаллов

© В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский Академический университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
E-mail: Dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 9 июля 2015 г.

Предложена кинетическая модель роста нитевидных нанокристаллов полупроводниковых соединений III–V, включая нитридные, в отсутствие металлического катализатора, что соответствует методам селективной эпитаксии или самоиндуцированного роста. Получено стационарное решение для скорости удлинения нитевидного нанокристалла, показывающее, что рост может лимитироваться не только кинетикой элемента группы III с учетом поверхностной диффузии (как это считалось ранее), но и потоком элемента группы V. Разные режимы характеризуются принципиально различными зависимостями скорости удлинения от радиуса нитевидного нанокристалла. В условиях, обогащенных по мышьяку, наблюдается типичная зависимость с максимумом и убыванием при больших радиусах, лимитированным диффузией адатомов галлия. В условиях, обогащенных по галлию, происходит переход к фактически не зависящей от радиуса скорости роста, линейно возрастающей с увеличением потока мышьяка.

Рост III–V нитевидных нанокристаллов (ННК) методом селективной эпитаксии на процессированных подложках [1–5], а также самоиндуцированный рост ННК GaN [6–9] и других сильно анизотропных наноструктур [10,11] на подложках кремния происходит в отсутствие металлического катализатора. Механизмы селективного роста существенно отличаются от каталитического механизма „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) с Au [12–14] или Ga [15] каплей на вершине ННК. Обычно считается, что селективный рост контролируется поверхностной кинетикой элемента группы III (галлия), как при планарном росте. Это находят экспериментальные подтверждения в условиях, обогащенных по группе V (мышьяку) [3,6,7]. Вместе с тем селективный рост остается

мало изученным в сравнении с ПЖК-ростом. Поэтому в данной работе мы предлагаем, по существу, первую модель селективного роста, учитывающую кинетику обоих элементов, и исследуем различные режимы формирования ННК в зависимости от соотношения потоков V/III.

Кинетические уравнения для поверхностных концентраций атомов элементов группы III и V (n_3 и n_5 соответственно) на верхней грани ННК радиусом R в нашей модели имеют вид

$$\frac{dn_3}{dt} = I_3 \left[1 + \left(\frac{\Lambda_3}{R} \right)^p \left(1 - \frac{n_3}{I_3 \tau_3} \right) \right] - Dn_3n_5, \quad (1)$$

$$\frac{dn_5}{dt} = I_5 - \frac{n_5}{\tau_5} - Dn_3n_5. \quad (2)$$

Здесь I_3 , I_5 есть атомарные газовые потоки элементов группы III и V соответственно, τ_3 — характерное время жизни адатома группы III на боковой грани ННК, Λ_3 — эффективная диффузионная длина адатома галлия на боковой грани, индекс p зависит от механизма диффузионного транспорта и обычно равен 1 или 2 [14], τ_5 есть характерное время жизни адатома группы V на вершине ННК. Зависящий от R член в уравнении (1) описывает диффузию адатомов галлия с учетом обратного потока ($-n_3/I_3\tau_3$). Член $-n_5/\tau_5$ в уравнении (2) соответствует десорбции мышьяка. Как всегда пренебрегается десорбцией галлия и приходом мышьяка с боковой поверхности ННК [16].

Последний, квадратичный по концентрациям член в уравнениях (1) и (2) дает скорость удлинения ННК

$$\frac{dL}{dt} = \Omega_{35} D n_3 n_5 \quad (3)$$

в приближении необратимого роста (с критическим размером, близким к единице [17,18]), где Ω_{35} есть элементарный объем в твердом теле на пару III–V и D — некоторый эффективный коэффициент диффузии на верхней грани. Если предположить моноцентрический характер роста [19] и усреднить концентрации по достаточно длинному промежутку времени, соответствующему образованию нескольких монослоев ННК [20], коэффициент D будет пропорционален площади поверхности грани: $D = (\pi h \sigma_{35} D_5 / \Omega_{35}) R^2$. В последней формуле h есть высота монослоя, σ_{35} — безразмерный коэффициент „спаривания“ атомов галлия и мышьяка с образованием устойчиво растущего зародыша и D_5 — коэффициент диффузии мышьяка по верхней грани ННК.

Поскольку в нашей модели диффузия галлия на верхнюю грань ННК замедляется по мере возрастания концентрации n_3 , диффузионный поток галлия саморегулируется. В такой ситуации всегда существует стационарное решение уравнений (1)–(3), дающее скорость удлинения ННК в виде

$$\frac{dL}{dt} = v_3 F \frac{y}{1+y}, \quad (4)$$

$$y = \frac{1}{2} \left(\sqrt{b^2 + 4a} - b \right), \quad (5)$$

$$a = \frac{\alpha(1+\beta)}{\beta}, \quad b = 1 + \frac{\alpha}{\beta} F - a, \quad (6)$$

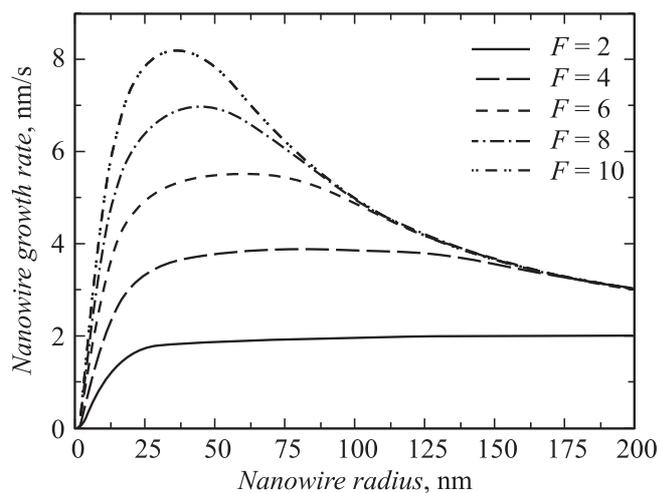
с зависящими от R коэффициентами

$$\alpha = \left(\frac{R}{R_*} \right)^2, \quad R_*^2 \equiv \frac{\Omega_{35}}{\pi h \sigma_{35} D_5 \tau_5 I_3 \tau_3}, \quad \beta = \left(\frac{\Lambda_3}{R} \right)^p \quad (7)$$

и соотношением потоков $V/\Pi F = I_5/I_3$. Очевидно, скорость удлинения как функция радиуса R при заданной скорости осаждения галлия $v_3 = I_3 \Omega_{35}$ зависит от трех величин: соотношения потоков F , эффективной диффузионной длины Λ_3 и характерного „нуклеационного радиуса“ R_* .

На рис. 1 показаны зависимости dL/dt от R при различных соотношениях потоков и фиксированных $v_3 = 1 \text{ nm/s}$, $\Lambda_3 = 400 \text{ nm}$, $p = 1$ и $R_* = 10 \text{ nm}$, полученные по формулам (4)–(7). Видно, что при малых F (кривые при $F = 2$ и 4) скорость удлинения слабо зависит от радиуса ННК при $R > 20 \text{ nm}$ и увеличивается пропорционально потоку мышьяка. Стремление dL/dt к нулю при малых R обусловлено малой вероятностью нуклеации на узких ННК. Такое поведение типично для Ga-стабилизированных условий и наблюдается при Ga-каталитическом росте GaAs ННК [15]. Дальнейшее увеличение F приводит к смене механизма роста на Ga-лимитированный. Скорость удлинения представляет собой функцию с одним максимумом и диффузионным убыванием при достаточно больших R . Данный диффузионный „хвост“ имеет одинаковый вид при различных F , поскольку определяется миграцией галлия. Такой вид зависимости характерен для Au-каталитического ПЖК-роста [14], а также для самокаталитических ННК в азот-обогащенных условиях [6,7].

4* Письма в ЖТФ, 2015, том 41, вып. 23



Зависимость скорости удлинения ННК от радиуса при различных соотношениях потоков F .

Следовательно, селективный рост ННК может приобретать различные черты в зависимости от соотношения потоков, что существенно влияет на морфологию. В частности, в условиях, обогащенных по группе III, длина ННК практически не зависит от их радиуса, и возможно получение однородных по длине ансамблей ННК без какой-либо предварительной подготовки капель. Напротив, лимитированный галлием рост приводит к существенному разбросу по длине.

Представляет интерес обобщение модели на случай классического механизма нуклеации Зельдовича [17], а также исследование нестационарных ситуаций, которые могут приводить к сегрегации галлия на вершине и переходу к Ga-каталитическому росту. Есть основания полагать, что начальная стадия нуклеации ННК в селективной эпитаксии также требует присутствия жидкого галлия на поверхности. Эти вопросы, а также сопоставление результатов модели с экспериментальными данными будут рассмотрены отдельно.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 14-22-00018.

Список литературы

- [1] *Hamano T., Hirayama H., Aoyagi Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2. 1997. V. 36. P. L286.
- [2] *Akabori M., Takeda J., Motohisa J.* et al. // Nanotechnology. 2003. V. 14. P. 1071.
- [3] *Noborisaka J., Motohisa J., Fukui T.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 213 102.
- [4] *Poole P.J., Lefebvre J., Fraser J.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 83. P. 2055.
- [5] *Gao Q., Saxena D., Wang F.* et al. // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 5206.
- [6] *Galopin E., Largeau L., Patriarche G.* et al. // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 245 606.
- [7] *Consonni V., Dubrovskii V.G., Trampert A.* et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 155 313.
- [8] *Dubrovskii V.G., Consonni V., Trampert A.* et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 165 317.
- [9] *Dubrovskii V.G., Consonni V., Geelhaar L.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 153 101.
- [10] *Ng K.W., Ko W.S., Tran D.T.T.* et al. // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 100.
- [11] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Zhang X.* et al. // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 3949.
- [12] *Цырлин Г.Э., Дубровский В.Г., Сибирев Н.В.* и др. // ФТП. 2005. Т. 39. С. 587.
- [13] *Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Cirilin G.E.* et al. // Phys. Stat. Sol. (B). 2004. V. 241. P. R30.
- [14] *Сибирев Н.В., Тимофеева М.А., Большаков А.Д.* и др. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1428.
- [15] *Priante G., Ambrosini S., Dubrovskii V.G.* et al. // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. P. 3976.
- [16] *Dubrovskii V.G.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 053 110.
- [17] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Prog. Surf. Sci. 1996. V. 51. P. 1.
- [18] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Stat. Sol. (B). 1992. V. 171. P. 345.
- [19] *Gil E., Dubrovskii V.G., Avit G.* et al. // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 3938.
- [20] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 195 426.