

01;06

Самосогласованная модель роста и кристаллической структуры нитевидных нанокристаллов с учетом диффузии адатомов

© М.В. Назаренко,¹ Н.В. Сибирёв,¹ В.Г. Дубровский^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: nz.phone@mail.ru

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 16 июня 2010 г.)

Предложена самосогласованная модель роста и структуры полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК). Исследуется вопрос о кристаллической фазе ННК полупроводниковых соединений III–V. Рассчитан критический радиус перехода от гексагональной вюрцитной (WZ) структуры к кубической структуре типа цинковой обманки (ZB) в зависимости от параметров системы материалов и пересыщения газообразной среды. Представленная модель применима как для газофазной, так и для молекулярно-пучковой эпитаксии и позволяет рассчитывать вероятности образования фаз WZ и ZB при различных условиях осаждения.

Вертикальные нитевидные нанокристаллы (ННК), в частности ННК полупроводниковых соединений III–V, представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1]. ННК имеют широкие перспективы для применения в наноэлектронике (полевые транзисторы, туннельные диоды, одноэлектронные устройства) [2], нанофотонике (светодиоды, лазеры, источники одиночных фотонов) [3], наноэлектромеханических системах [4], солнечной энергетике (фотоэлектрические преобразователи) [5] и некоторых других областях.

Как известно, все полупроводниковые материалы III–V (кроме нитридных) в объемной форме имеют кубическую структуру ZB. Тем не менее в экспериментальных работах [6–11] был обнаружен удивительный эффект — образование GaAs и других III–V ННК преимущественно в WZ-фазе. Имеющиеся теоретические модели [12–15] объясняют эффект характером нуклеации двумерных зародышей (нуклеация на тройной линии: когда часть боковой поверхности зародыша граничит с паром [13]) и меньшей поверхностной энергией некоторых граней WZ ННК [16–18].

Цель настоящей работы — развитие теории роста и кристаллической структуры ННК в двух аспектах:

1) самосогласованное определение пересыщения в жидкой капле на основе уравнения материального баланса полупроводникового материала.

2) учет диффузии адатомов с боковых стенок и поверхности подложки на вершину ННК. Как было показано, например в работах [19–23], диффузионный механизм роста является доминирующим при молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и магнетронном осаждении, а также в некоторых случаях — при газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС) [24,25]. В технологии ГФЭМОС, однако, поверхностная диффузия может почти полностью по-

давляться при понижении температуры поверхности, когда рост ННК в основном контролируется прямым попаданием материала из пара в каплю [9].

Рассматриваемая ниже модель относится к наиболее распространенному случаю роста ННК по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) на поверхностях, активированных металлическими каплями катализатора роста (Au) [26,27]. При ПЖК-росте полупроводниковый материал сначала переходит из пара в жидкую каплю раствора с веществом катализатора на вершине ННК, а затем кристаллизуется на поверхности раздела жидкость–кристалл под каплей (часть материала может десорбироваться обратно в газовую фазу). В рамках механизма ПЖК будем учитывать как прямое попадание в каплю из газовой фазы [9,26,27], так и диффузионный поток адатомов с боковых граней ННК и с поверхности подложки, т. е. частиц, осажденных вначале на кристаллической поверхности [19–25].

В стационарном режиме роста (при постоянном радиусе капли и ННК) полный поток частиц в каплю за вычетом потока десорбции равен изменению числа частиц в ННК в результате двумерной нуклеации [28]. Нуклеация при этом может происходить как вдали от края капли, так и на тройной линии (рис. 1), а также носить моноцентрический или полицентрический характер [29]. Помимо этого учитывается эффект Гиббса–Томсона [24,25], приводящий к увеличению химического потенциала в капле. Форма ННК в поперечном сечении предполагается правильной шестиугольной, а форма зародыша — треугольной (см. рис. 1). Диффузионный поток, десорбция из капли и скорость двумерной нуклеации на вершине ННК зависят от пересыщения раствора в капле. В нашей модели пересыщение вычисляется самосогласованно на основе уравнения баланса вещества в зависимости от параметров материалов, условий осаждения и радиуса ННК.

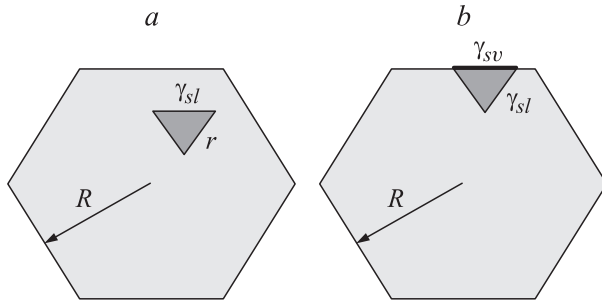


Рис. 1. Верхняя грань ННК в виде правильного шестиугольника и зародыши в виде правильного треугольника. *a* — нуклеация в центре; *b* — нуклеация на тройной линии. R — радиус окружности, вписанной в шестиугольник, r — сторона зародыша, γ_{sl} и γ_{sv} — поверхностные энергии границ „кристалл-жидкость“ и „кристалл-пар“.

Согласно модели [29], скорость роста V грани конечного радиуса может быть выражена через скорость роста малой грани в моноцентрическом режиме V_{mono} и скорость роста грани бесконечного радиуса в полицентрическом режиме V_{poly} :

$$V = \frac{V_{\text{mono}}}{(1 + V_{\text{mono}}/V_{\text{poly}})}.$$

С другой стороны, из условия постоянства полупроводникового материала в капле при стационарном росте, суммируя все вклады, приводящие к попаданию вещества в каплю, получим

$$V = \frac{\sigma_s h}{2\sqrt{3}R^2} (J_{\text{tot}} - J_{\text{des}}). \quad (1)$$

Здесь σ_s — площадь элементарной ячейки на верхней грани ННК, h — высота монослоя, R — радиус вписанной в поперечное сечение ННК окружности, J_{tot} — полный поток вещества в каплю (адсорбционный и диффузионный), J_{des} — десорбционный поток из капли. Таким образом, получаем самосогласованное уравнение на пересыщение ξ в капле

$$\frac{V_{\text{mono}}}{1 + V_{\text{mono}}/V_{\text{poly}}} = \frac{\sigma_s h}{2\sqrt{3}R^2} (J_{\text{tot}} - J_{\text{des}}). \quad (2)$$

Для нахождения V_{mono} и V_{poly} воспользуемся выражениями для скоростей двумерной нуклеации на вершине ННК [14]:

$$V_{\text{mono}} = \frac{Z}{\sigma_s t_g} \left[2\sqrt{3}(R - 0\sqrt{3}r_*/2)^2 \exp(-F_C) + 6r_*(R - \sqrt{3}r_*/4) \exp(-F_{TL}) \right];$$

$$V_{\text{poly}} = \frac{1}{t_g} \left(\frac{Z\xi^2}{4\sqrt{3}} \right)^{1/3} \exp(-F_C/3). \quad (3)$$

Здесь Z — фактор Зельдовича, t_g — микроскопическое время роста зародыша, r_* — радиус критического зародыша, F_C и F_{TL} — барьеры нуклеации в центре грани и

на тройной линии, явные выражения для которых даны в [30]. Отличие между F_C и F_{TL} связано с различной высотой барьеров нуклеации в данных случаях [13–15]. Выражения (1)–(3) записаны для однокомпонентного саждения. При рассмотрении II–V ННК предполагаем, что рост лимитируется кинетикой элемента III группы (Ga) [7,9,12,14].

Полный поток вещества, приходящий в каплю, в общем случае складывается из прямого попадания J_{dir} и диффузионного потока J_{dif} . При росте методом ГФЭМОС $J_{\text{dir}} = S(\beta)\chi_l J_{\text{eq}}(\Phi + 1)$, где $S(\beta)$ — площадь поверхности капли с контактным углом β , χ_l — вероятность пиролиза у поверхности капли, J_{eq} — плотность равновесного потока из пара в каплю бесконечного радиуса, Φ — пересыщение пара в ростовой камере. В случае МПЭ $J_{\text{dir}} = S(\alpha, \beta)J_{\text{eq}}(\Phi + 1)$, где $S(\alpha, \beta)$ — сечение захвата капель потока, падающего под углом к нормали α . Точные выражения для $S(\alpha, \beta)$ даны в [31]. Для нахождения J_{dif} решаются диффузионные уравнения для концентраций адатомов на поверхности подложки и боковых гранях ННК с граничными условиями, соответствующими постоянной концентрации адатомов вдали от ННК, непрерывности химического потенциала и потока у основания ННК, а также непрерывности химического потенциала на границе капли [12,19–21,24]. Диффузионный поток определяется выражением

$$J_{\text{dif}} = -4\sqrt{3}RD_f \left. \frac{dn_f(z)}{dz} \right|_{z=L},$$

где n_f и D_f — концентрация и коэффициент диффузии на боковых гранях ННК, z — вертикальная координата вдоль направления роста, L — длина ННК. С учетом эффекта Гиббса–Томсона [24,25] поток из капли J_{des} есть

$$J_{\text{des}} = S(\beta)J_{\text{eq}}(\xi + 1) \exp\left(\frac{R_{GT}}{R_d}\right),$$

где R_d — радиус кривизны капли,

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

— радиус Гиббса–Томсона, γ_{lv} — поверхностная энергия границы „жидкость–пар“, Ω_l — элементарный объем в жидкой фазе, k_B — постоянная Больцмана, T — температура поверхности при росте ННК [30].

Просуммировав полученные результаты, самосогласованному уравнению для пересыщения в капле можно придать вид, обобщающий результат [30] на случай диффузии адатомов:

$$\frac{V_{\text{mono}}}{1 + V_{\text{mono}}/V_{\text{poly}}} = \varepsilon \left(\Psi + 1 - \frac{S(\beta)}{S(\alpha, \beta)} (\xi + 1) \exp(R_{GT}/R_d) \right). \quad (4)$$

Правая часть содержит эффективное пересыщение, включающее диффузионный поток:

$$\begin{aligned} \Psi &= \Phi + \frac{1}{\varepsilon} J_{\text{dif}} \\ &= \Phi + 4\sqrt{3}R \frac{D_f \theta_f U(L/\lambda_f) + \theta_s \nu \delta(R/\lambda_s) - \theta_l U'(L/\lambda_f)}{\varepsilon \lambda_f \sigma_f U'(L/\lambda_f)}, \end{aligned} \quad (5)$$

а также кинетическую константу

$$\varepsilon = \frac{\sigma_s h}{R^2} \frac{\pi}{\sqrt{3}} \frac{(1 - \cos \beta)}{\sin^2 \beta} \chi_l J_{\text{eq}}.$$

Выражение для ε записано для случая ГФЭМОС, случай МПЭ отличается геометрическим коэффициентом, связанным с направленностью молекулярного пучка. Расшифровка параметров в (5) такая же, как в [12,24]: $\lambda_f = \sqrt{D_f \tau_f}$, $\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}$ — диффузионная длина адатомов на боковой поверхности ННК и на поверхности подложки с коэффициентами диффузии D_f , D_s и эффективным временем жизни τ_f , τ_s ; $\theta_f = \omega \chi_f J \tau_f \sigma_f \sin \alpha$ — активность адатомов на боковой поверхности, σ_f — площадь элементарной ячейки на боковой поверхности ННК, χ_f — вероятность пиролиза на боковой поверхности, $\omega = 1$ в случае ГФЭМОС и $1/2\pi$ при МПЭ; $\theta_s = \chi_s J \tau_s \sigma_s \cos \alpha$ — активность адатомов на поверхности подложки, χ_s — вероятность пиролиза на поверхности подложки; $\theta_l = \theta_{\text{eq}}(\xi + 1) \exp(R_{GT}/R)$ — активность жидкого раствора, R — радиус окружности, вписанной в сечение ННК.

Функции $U(x)$ и $U'(x)$ в (5) равны:

$$U(x) = \sinh(x) + \nu \delta [\cosh(x) - 1],$$

$$U'(x) \equiv dU/dx = \cosh(x) + \nu \delta \sinh(x),$$

где

$$\nu = \frac{\pi D_s \lambda_f \sigma_f}{2\sqrt{3} D_f \lambda_s \sigma_s}$$

и

$$\delta(R/\lambda_s) = K_1(R/\lambda_s)/K_0(R/\lambda_s); \quad K_i(R/\lambda_s)$$

— модифицированные функции Бесселя второго рода порядка i .

Зная условия эпитаксиального роста и задавшись некоторым значением радиуса ННК R , можно численно решить уравнение (4) с учетом (3) и (5) отдельно для WZ и ZB ННК и найти скорости роста ННК обеих фаз. Повторив указанную процедуру для ННК различных радиусов, можно определить критический радиус R_c , соответствующий равенству скоростей роста фаз WZ и ZB [30]. ННК с радиусом меньше R_c растут преимущественно в фазе WZ, а ННК с радиусом больше R_c — в фазе ZB. Далее можно вычислить зависимость R_c от значения пересыщения в ростовой камере. Типичные примеры таких графиков приведены на рис. 2.

Параметры осаждения в обоих случаях соответствуют росту GaAs ННК на поверхности GaAs(111)B с Au

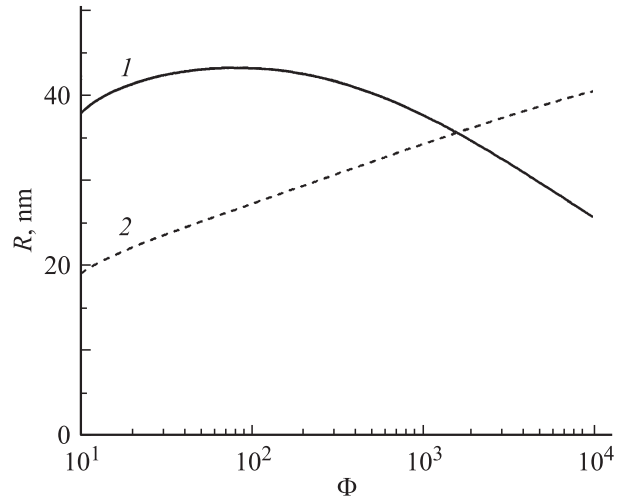


Рис. 2. Критический радиус кристаллографического фазового перехода WZ–ZB в зависимости от пересыщения газовой фазы в отсутствие диффузионного потока (случай ГФЭМОС, кривая 1) и с включенной диффузией адатомов (случай МПЭ, кривая 2).

катализатором (разница объемных энергий образования WZ–ZB = 24 meV на пару, поверхностная энергия боковых граней = 1.75 J/m для ZB и 1.3 J/m — для WZ фазы, поверхностная энергия границ „пар-жидкость“ и „жидкость-кристалл“ = 1.0 и 0.5 J/m соответственно). Эффективная диффузионная длина при включении соответствующих диффузионных потоков равна: $\lambda_s = 30$ nm (данная величина лимитирована встраиванием в растущий поверхностный слой [20,21]) и $\lambda_f = 3000$ nm. Ростовые температуры поверхности равны 460°C для случая ГФЭМОС (кривая 1) и 550°C — для случая МПЭ (кривая 2). Видно, что для одинаковых значений пересыщения наличие диффузионного потока в каплю заметно меняет поведение критического радиуса. Так, кривая 1 на рис. 2 в случае ГФЭМОС в отсутствие диффузии [9,30] дает большую вероятность WZ фазы при малых пересыщениях. Зависимость $R_c(\Phi)$ в данном случае не является монотонной и предсказывает убывание критического радиуса при высоких пересыщениях. В случае МПЭ (кривая 2 на рис. 2) зависимость $R_c(\Phi)$ оказывается монотонно возрастающей, что качественно соответствует результатам работ [13,14], приводящим к увеличению вероятности образования WZ ННК при увеличении пересыщения.

Таким образом, представленная модель применима как для ГФЭМОС, так и для МПЭ-технологий. Показано, что ННК малого диаметра растут в фазе WZ, а большого — в фазе ZB. Рассчитан критический радиус перехода от WZ к ZB в зависимости от пересыщения газовой фазы. Полученные результаты позволяют предсказывать кристаллическую фазу ННК при заданных условиях эпитаксиального роста. В частности, показано, что диффузия адатомов в большинстве случаев устраняет немонотонность в зависимости критического радиуса.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке различными грантами РФФИ, президиума РАН, а также программами Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1585.
- [2] Bryllert T., Wernersson L.-E., Fröberg L.E., Samuelson L. // IEEE Electron Device Letters. 2006. Vol. 27. N 5. P. 323.
- [3] Shingo H., Nobuo T., Shu S., Kyosuke M., Katsuhiko I., Hideo T., Makoto K. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 094 305.
- [4] Rerisanu S., Gouttenoire V., Vincent P., Ayari A., Choueib M., Bechelany M., Cornu D., Purcell S.T. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 165 434.
- [5] Tsakalacos L., Balch J., Fronheiser J., Korevaar B.A., Sulima O., Rand J. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 233 117.
- [6] Persson A.L., Larsson M.W., Stengstrom S., Ohlsson B.J., Samuelson L., Wallenberg L.R. // Nature Mater. 2004. Vol. 3. P. 677.
- [7] Harmand J.C., Patriarche G., Péré-Laperne N., Mérat-Combes M.-N., Travers L., Glas F. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 87. P. 203 101.
- [8] Сошников И.П., Цырлин Г.Э., Тонких А.А., Самсоненко Ю.Б., Дубровский В.Г., Устинов В.М., Горбенко О.М., Litvinov D., Gerthsen D. // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 2121.
- [9] Moewe M., Chuang L.C., Dubrovskii V.G., Chang-Hasnain C. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. P. 044 313.
- [10] Dick K.A., Caroff P., Bolinsson J., Messing M.E., Johansson J., Deppert K., Wallenberg R.L., Samuelson L. // Semicond. Sci. Technol. 2010. Vol. 25. P. 024 009.
- [11] Shtrikman H., Popovitz-Biro R., Kretinin A., Heiblum M. // Nano Lett. 2009. Vol. 9. P. 215.
- [12] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E., Bouravleuv A.D., Samsonenko Yu.B., Dheeraj D.L., Zhou H.L., Sartel C., Harmand J.C., Patriarche G., Glas F. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 066 940.
- [13] Glas F., Harmand J.C., Patriarche G. // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99. P. 146 101.
- [14] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Harmand J.C., Glas F. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 235 301.
- [15] Дубровский В.Г., Сибирев Н.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 8. С. 73.
- [16] Akiyama T., Sano K., Nakamura K., Ito T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2006. Vol. 45. P. L275.
- [17] Leitsmann R., Bechstedt B. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 063 528.
- [18] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 035 414.
- [19] Цырлин Г.Э., Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Сошников И.П., Самсоненко Ю.Б., Тонких А.А., Устинов В.М. // ФТП. 2005. Т. 39. С. 587.
- [20] Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Сурис Р.А., Цырлин Г.Э., Устинов В.М., Tchernycheva M., Harmand J.C. // ФТП. 2006. Т. 40. С. 1103.
- [21] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Suris R.A., Cirlin G.E., Harmand J.C., Ustinov V.M. // Surf. Sci. 2007. Vol. 601. P. 4395.
- [22] Plante M.C., LaPierre R.R. // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 286. P. 394.
- [23] Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V., Cirlin G.E., Ustinov V.M. // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 289. P. 31.
- [24] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E., Soshnikov I.P., Chen W.H., Larde R., Cadel E., Pareige P., Xu T., Grandidier B., Nys J.-P., Stievenard D., Moewe M., Chuang L.C., Chang-Hasnain C. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 205 316.
- [25] Fröberg L.E., Seifert W., Johansson J. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 153 401.
- [26] Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. Vol. 4. P. 89.
- [27] Гиваргизов Е.И., Чернов А.А. // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 147.
- [28] Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 16. С. 41.
- [29] Kaschiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
- [30] Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Тимофеева М.А. // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 2. С. 1267.
- [31] Glas F. // Phys. Stat. Sol. (b). 2010. Vol. 244. P. 254.