

01;05;06

## **Анализ распределения температуры по длине нитевидных нанокристаллов, выращиваемых в высоковакуумных условиях**

© Н.В. Сибирёв, И.П. Сошников, В.Г. Дубровский, Е. Аршанский

Институт аналитического приборостроения РАН, С.-Петербург  
Научно-образовательный комплекс „Санкт-Петербургский  
физико-технический научно-образовательный центр РАН“  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 4 октября 2005 г.

Предложена теоретическая модель для расчета распределения температуры по длине нитевидных нанокристаллов, выращиваемых в высоковакуумных условиях. В данных условиях охлаждение нанокристаллов связано с тепловым излучением, исходящим от их поверхности. Расчеты температурного поля необходимы для моделирования процессов роста и исследования свойств полупроводниковых нитевидных нанокристаллов, выращиваемых методом молекулярно-пучковой эпитаксии и магнетронного распыления. Проведено сравнение теоретических результатов и эксперимента в модельной системе и показано их количественное соответствие. Даны количественные оценки охлаждения GaAs ННК в зависимости от их длины. Показано, что при длине GaAs нитевидных нанокристаллов порядка  $15 \mu\text{m}$  и диаметре  $30 \text{nm}$  температура на вершине кристалла может примерно на  $30^\circ\text{C}$  отличаться от температуры подложки.

PACS: 73.22.-f

Нитевидными нанокристаллами (ННК), вертикальными нанопроволоками или нановискерами, называют кристаллы с поперечным размером  $D$  порядка  $10\text{--}100 \text{nm}$  и длиной  $L$ , на порядок и более превосходящей их поперечный размер. ННК обладают уникальными прочностными, геометрическими, электрическими и оптическими свойствами, в частности они ведут себя как одномерные кванто-размерные объекты [1–4]. Массивы полупроводниковых ННК имеют большие перспективы для применений в опто- и микроэлектронике, а также

для решения различных аналитических задач химии, биологии и биомедицины [2,5].

Выращивание ННК обычно осуществляется методами газофазной или молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на поверхностях, активированных каплями катализатора роста [3,4,1,5–7]. В зависимости от условий выращивания и способа подготовки каталитических капель, могут реализоваться различные механизмы роста ННК: рост по механизму „пар–жидкость–кристалл“ [3], рост по диффузионному механизму [6–8] или их комбинация. В работах [6,7,9] были проанализированы различные механизмы роста ННК. Было показано, что одной из важнейших характеристик ростового процесса, определяющей структуру и свойства ННК, является их температура. Однако все теоретические модели роста ННК до сих пор строились в предположении постоянства температуры по длине ННК, что справедливо для достаточно коротких ННК, но неочевидно для ННК с длиной порядка  $10\ \mu\text{m}$ . Целью настоящего сообщения является теоретическое исследование распределения температуры по длине ННК в условиях высоковакуумного осаждения. Теоретические результаты будут сопоставлены с экспериментальными данными, полученными для модельной системы. Затем будут проведены оценки эффекта охлаждения GaAs ННК в зависимости от их длины.

Так как для ННК всегда выполняется соотношение  $L \gg D$ , то мы будем считать постоянной температуру в поперечном сечении ННК. Тогда температура ННК  $T$  является лишь функцией расстояния от поверхности  $z$ :  $T = T(z)$ . Считая температурное поле стационарным, мы не учитываем зависимость температуры от времени. В условиях вакуумного осаждения возможными механизмами теплообмена являются: тепловое излучение с поверхности ННК в вакуум и теплообмен ННК с остаточной атмосферой. Оценка тепловых потоков, обусловленных остаточной атмосферой ( $P_{atm}$ ) и тепловым излучением ( $P_{rad}$ ) ( $P_{atm} < 1\ \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $P_{rad} \sim 10^4\ \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ , оценки проведены для типичных условий МПЭ роста ННК), показывает, что при давлениях ниже  $10^{-3}$  Торр при  $T = 550\text{--}600^\circ\text{C}$  поток тепла, вызванный остаточной атмосферой в ростовой камере, пренебрежимо мал. Поэтому в дальнейшем предполагаем, что основным механизмом теплопередачи является именно тепловое излучение с поверхности ННК. Поток тепла за счет излучения с элемента цилиндрической поверхности ННК диаметром  $D$  и длиной  $dz$  определяется законом Стефана–Больцмана  $P = \pi D \sigma (T^4 - T_\infty^4) \varepsilon(T) dz$ . Здесь  $\sigma$  — постоянная

Стефана–Больцмана,  $\varepsilon(T)$  — интегральная степень черноты,  $T_\infty$  — температура падающего излучения, в данном случае стенок вакуумной камеры. Эффект теплопередачи внутри ННК учитывается членом вида  $-\chi(T)\frac{d^2T}{dz^2}\frac{\pi D^2}{4}dz$ , где  $\chi(T)$  — теплопроводность. Считается, что температура основания ННК совпадает с температурой подложки  $T_0$ . Таким образом, уравнение теплового баланса ННК имеет вид

$$\begin{cases} \frac{\pi D^2}{4}\chi(T)\frac{d^2T}{dx^2} - \pi D\sigma(T^4 - T_\infty^4)\varepsilon(T) = 0, \\ T(x=0) = T_0, \\ -\frac{\pi D^2}{4}\chi(T)\frac{dT}{dx}(x=L) = \frac{\pi D^2}{2}\varepsilon(T)\sigma(T^4(L) - T_\infty^4). \end{cases} \quad (1)$$

Второе граничное условие при  $x=L$  учитывает, что тепловой поток к вершине ННК в стационарных условиях уравнивается излучением с полусферической поверхностью капли.

Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры может быть описана эмпирической формулой [10], где последнее выражение соответствует случаю GaAs при температуре  $T_0 = 585^\circ\text{C}$ :

$$\chi(T) = \chi_0 \left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha = \frac{2.271 \cdot 10^5}{T^{1.463}} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}. \quad (2)$$

Для большинства полупроводников излучение приближенно описывается моделью серого тела [11], т.е. зависимостью коэффициента черноты  $\varepsilon$  от температуры можно пренебречь.

Решение системы (1) с учетом температурной зависимости (2) может быть представлено в виде обратной зависимости  $z(T)$ :

$$z(T) = \int_T^{T_0} \frac{dT}{\sqrt{2C_1 + \frac{8\sigma\varepsilon T^{5+\alpha}}{(5+\alpha)D\chi_0 T_0^\alpha} - \frac{8\sigma\varepsilon T^{1+\alpha}}{(1+\alpha)D\chi_0 T_0^\alpha} T_\infty^4}}. \quad (3)$$

Константа интегрирования  $C_1$  определяется выражением

$$C_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{2\sigma\varepsilon(T_1^4 - T_\infty^4)T_1^\alpha}{\chi_0 T_0^\alpha} \right)^2 - \frac{4\sigma\varepsilon(T_1^4 - \frac{5+\alpha}{1+\alpha}T_\infty^4)T_1^{1+\alpha}}{(5+\alpha)D\chi_0 T_0^\alpha}. \quad (4)$$

Величина  $T_1 = T(L)$  в (4) есть температура на вершине ННК, которая может быть найдена как решение уравнения

$$L = \Lambda(T_1), \quad (5)$$

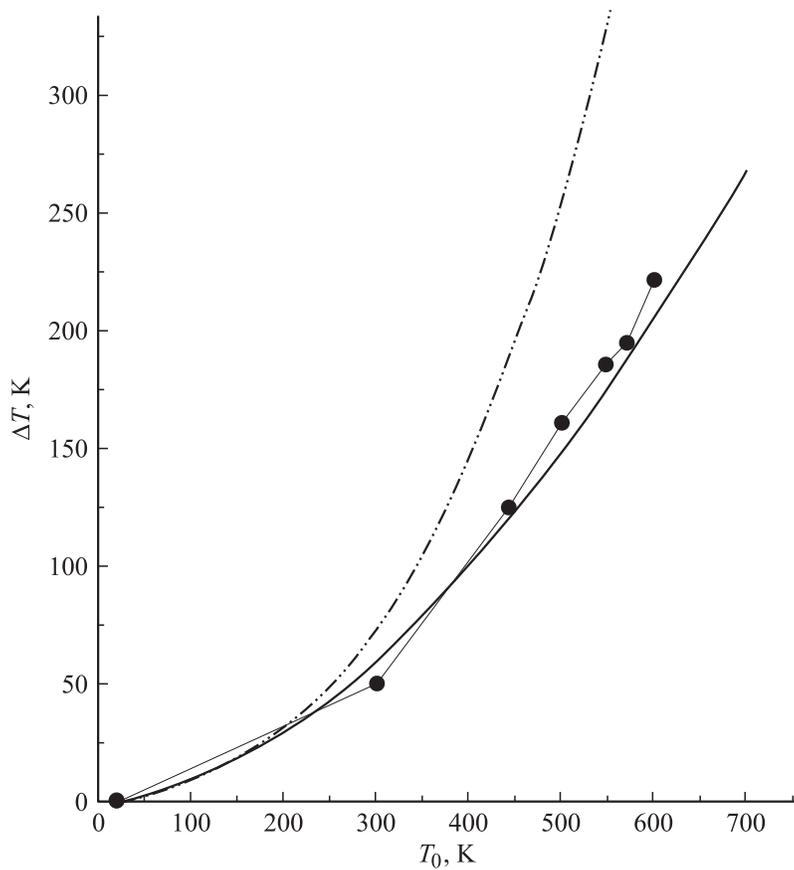
где  $\Lambda(T_1)$  — функция, которая по заданной температуре на вершине ННК определяет его длину  $L$ . Выражение в квадратурах для  $\Lambda(T_1)$  следует из (3), (4):

$$\Lambda(T_1) = \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{\sqrt{\left(\frac{2\sigma\epsilon(T_1^4 - T_\infty^4)T_1^\alpha}{\chi_0 T_0^\alpha}\right)^2 + \frac{8\sigma\epsilon(T_1^{5+\alpha} - T_1^{5+\alpha})}{(5+\alpha)D\chi_0 T_0^\alpha} - \frac{8\sigma\epsilon(T_1^{1+\alpha} - T_1^{1+\alpha})}{(1+\alpha)D\chi_0 T_0^\alpha} T_\infty^4}}}. \quad (6)$$

Полученные выражения (3)–(6) позволяют проводить численные расчеты распределения температуры по длине ННК  $T(z)$  при известных значениях температуры подложки  $T_0$ , константы Стефана–Больцмана  $\sigma$ , коэффициента черноты  $\epsilon$ , теплопроводности материала  $\chi_0$  и степенного показателя температурной зависимости теплопроводности  $\alpha$ . Это распределение зависит от диаметра ННК  $D$ .

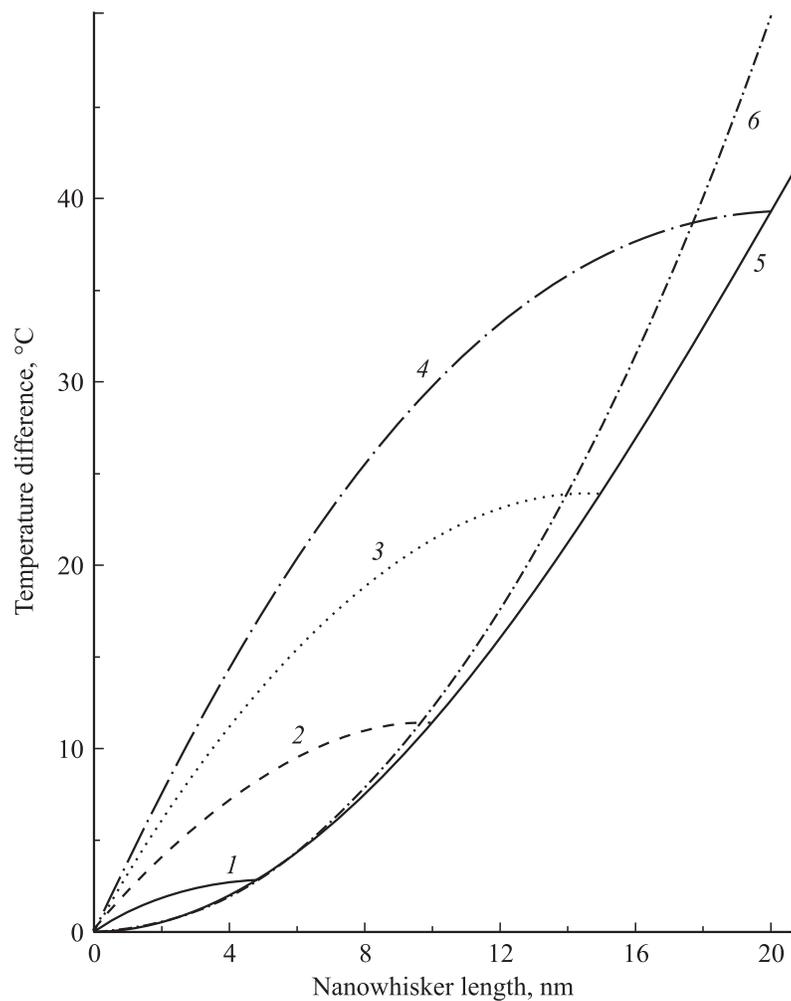
С целью экспериментальной проверки полученных выражений, были проведены модельные эксперименты на установке ВУП-5 при остаточном вакууме не хуже  $2 \cdot 10^{-6}$  Торр. Установка была оборудована специальным столиком образцов, обеспечивающим возможность контролируемого нагрева образцов до температуры  $T_0 \sim 700$  К. В качестве модельного объекта использовался стержень из стали диаметром 3 мм, закрепленный резьбой на столике образцов. При таком креплении температура основания стержня совпадает с температурой столика образцов. Длина выступающей части стержня составляла 50 мм. На вершине стержня была закреплена термопара хромель-алюмель. Измерение температуры свободного и закрепленного краев стержня осуществлялось через 30–60 мин после изменения температуры столика образцов. Результаты измерений разности температур на вершине и у основания стержня  $\Delta T = T_0 - T_1$  при различных значениях  $T_0$  приведены на рис. 1. Сопоставление экспериментальной зависимости и результатов моделирования, также представленных на рис. 1, демонстрирует количественное согласие между собой.

Результаты расчетов разности температур подложки и вершины GaAs ННК, проведенных по формулам (3)–(6) для параметров ма-



**Рис. 1.** График разности температур на конце стержня в зависимости от температуры подложки при  $L = 50$  mm,  $\chi = 38$  W · K<sup>-1</sup> · m<sup>-1</sup>,  $\alpha = 0$ ,  $\varepsilon = 0.2$ ,  $T_\infty = 20^\circ$ C. Точки — экспериментальные результаты, сплошная линия — решение уравнения (5), пунктирная линия — приближенное выражение (7).

териала GaAs, представлены на рис. 2. Расчеты показывают, что эта величина при типичных параметрах ННК  $D = 30$  nm,  $T_0 = 585^\circ$ C,  $L < 15$   $\mu$ m существенно меньше самой температуры вершины ННК ( $(T_0 - T_1)/T_0 \ll 1$ ), поэтому для оценки температуры вершины ННК



**Рис. 2.** График изменения температуры по длине ННК для GaAs ННК длиной: 1 — 5 μm; 2 — 10 μm; 3 — 15 μm; 4 — 20 μm; 5 — график температуры на конце ННК является огибающей этих кривых; 6 — приближенный расчет по формуле (7). Расчеты проведены при значениях параметров:  $D = 30$  nm,  $\epsilon = 0.7$ ,  $\chi_0 = 11.6$  W · K<sup>-1</sup> · m<sup>-1</sup> (при 585°C),  $\alpha = 1.463$ ,  $T_\infty = 18^\circ$  C.

можно пользоваться упрощенной формулой

$$T_1 = T_0 - \frac{2\varepsilon\sigma T_0^4}{D\chi} L^2 \cong 585^\circ\text{C} - 0.124L^2 \frac{^\circ\text{C}}{\mu\text{m}^2}. \quad (7)$$

Последняя из этих формул относится к случаю GaAs при температуре  $585^\circ\text{C}$ . Результаты расчета по формуле (7) также приведены на рис. 1 и 2.

Полученные оценки для разности температур на краях ННК составляют около  $30^\circ\text{C}$  при длине  $L = 15 \mu\text{m}$ . Сопоставление полученных величин с фазовыми диаграммами [12] показывает, что при температурах роста  $550\text{--}600^\circ\text{C}$  и малых потоках Ga (соответствующие малым пересыщениям в капле) эффекты охлаждения могут приводить к затвердеванию капли на достаточно длинных ННК и прекращению роста ННК по механизму „пар–жидкость–кристалл“. В то же время короткие ННК будут продолжать свой рост. Кроме того, изменение температуры по длине ННК может приводить к существенным изменениям скорости десорбции и диффузии материала из капли и с боковой поверхности ННК и, как следствие, изменять скорость роста ННК.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке научными программами РАН и РФФИ (гранты № 05-02-16495, 05-02-08090-OFI).

## Список литературы

- [1] Hiruma K., Yazawa M., Katsuyama T., Ogawa K., Haraguchi K., Koguchi M. // Appl. Phys. 1995. V. 77. P. 447.
- [2] Appell D. // Nature. 2002. V. 419. P. 553.
- [3] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- [4] Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Богдасаров Х.С., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980.
- [5] Ohlsson B.J., Björk M.T., Magnusson M.H., Deppert K., Samuelson L. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 3335.
- [6] Цырлин Г.Э., Дубровский В.Г., Сибирёв Н.В., Сошников И.П., Самсоненко Ю.Б., Тонких А.А., Устинов В.М. // ФТП. 2005. Т. 39 (5). С. 587.
- [7] Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Soshnikov I.P., Tonkikh A.A., Sibirev N.V., Samsonenko Yu.B., Ustinov V.M. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 205 325.

- [8] *Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Cirlin G.E., Tonkikh A.A., Samsonenko Yu.B., Sibirev N.V., Ustinov V.M.* // Phys. Stat. Sol. (b) 2004. V. 241. R30.
- [9] *Дубровский В.Г., Сибирёв Н.В., Цырлин Г.Э.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41.
- [10] *Жвавий С.П., Ивлев Г.Д., Садовская О.Л.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 1. С. 62.
- [11] *Kimerling L.C., Kolenbrander K.D., Michell J., Palm J.* // Sol. Stat. Phys. 2004. V. 50. P. 333.
- [12] Phase Diagrams of Binary Gold Alloys (Monograph series on alloy phase diagrams) / Ed. by H. Okamoto, T.B. Massalski. 1987.