

05;06

## Компьютерное моделирование роста нитевидных нанокристаллов GaAs с неоднородной кристаллической структурой

© М.Н. Лубов, Д.В. Куликов, Ю.В. Трушин

Академический физико-технологический университет РАН  
Санкт-Петербургский физико-технологический  
научно-образовательный центр РАН  
E-mail: trushin@theory.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 10 июля 2008 г.

Предложена физическая модель и проведены компьютерные расчеты роста нитевидных нанокристаллов GaAs с неоднородной кристаллической структурой при молекулярно-пучковой эпитаксии. Получены временные зависимости для скорости роста и высоты нитевидных нанокристаллов, рассчитаны момент времени переключения кристаллических фаз.

PACS: 64.70.Nd, 68.70.+w, 61.50.Ah, 81.10.-h

Нитевидные нанокристаллы (или нановискеры) — это полупроводниковые кристаллы с высоким отношением их длины  $L_W$  ( $1-10 \mu\text{m}$ ) к поперечному размеру  $D_W$  ( $10-100 \text{ nm}$ ) [1,2]. Они являются перспективными структурами для создания на их основе устройств микро- и оптоэлектроники.

Один из наиболее распространенных способов получения нитевидных нанокристаллов — выращивание методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхностях, активированных каплями-катали-

затомами [2,3]. Характерной особенностью роста таких кристаллических соединений  $A^3B^5$ , которые в объемном материале формируют кубическую кристаллическую структуру, является образование в них гексагональной кристаллической структуры [1,3,4].

Целью данной работы является теоретическое исследование процесса роста нитевидных нанокристаллов GaAs с неоднородной кристаллической структурой на поверхности (111) арсенида галлия (GaAs(111)). Для решения этой задачи использовались модель зародышеобразования Зельдовича [5] и метод балансных кинетических уравнений [6,7].

Ниже приводятся основные положения модели.

1. Содержание As в капле мало, около 0.4 wt.%, и в течение всего процесса роста остается практически неизменным [8]. Поэтому в дальнейшем в модели рассматривается изменение только концентрации Ga в капле и на поверхности.

2. Атомы Ga осаждаются на поверхность GaAs(111) ( $N_{Ga}(t)$  — поверхностная концентрация). Они могут испаряться, диффундировать к стокам (растущим нановискерам), присоединяться к подложке, приводя к ее росту.

3. Рост нитевидного нанокристалла происходит послойно путем образования двумерных зародышей кристаллической фазы (моноатомной высоты) и их дальнейшего латерального роста под каплей на поверхности нанокристалла за счет диффузии атомов из капли и их дальнейшего встраивания в моноатомную ступень, образованную границей зародыша. Считается, что происходит одноцентрическое зарождение, т. е. зародыш успевает зарастить верхнюю грань нитевидного нанокристалла до образования следующего зародыша [3].

4. Для образования зародыша необходимо, чтобы концентрация Ga в капле  $C_{Ga}(t)$  превышала ее равновесное значение  $C_{Ga}^{eq}$ . Изменение концентрации Ga происходит за счет осаждения на каплю, диффузии адатомов с подложки, испарения из капли и ухода на образование кристаллической фазы.

5. Капля-катализатор представляет собой шаровой сегмент, ее объем зависит от величины контактного угла  $\alpha$  [4], который может меняться в ходе роста.

На основании сформулированной модели запишем систему уравнений для процесса роста нитевидных нанокристаллов.

1. Подложка. Для поверхностной концентрации  $N_{\text{Ga}}(t)$  имеем:

$$\frac{dN_{\text{Ga}}(t)}{dt} = (g - q) - D_{\text{Ga}}N_{\text{Ga}}(t)k_{\text{Ga}}^{2W}, \quad (1)$$

где  $g$  — плотность потока осаждаемых атомов Ga,  $q$  — плотность потока адатомов, уходящих на рост подложки,  $D_{\text{Ga}}$  — коэффициент диффузии Ga по поверхности,  $k_{\text{Ga}}^{2W}$  — сила стока (сток представляет собой растущий нановискер),  $N_{\text{Ga}}^{eq}$  — равновесная концентрация адатомов Ga,  $t$  — текущее время.

2. Капля. Для концентрации галлия в капле  $C_{\text{Ga}}(t)$  имеем:

$$\frac{dC_{\text{Ga}}(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{n_{\text{Ga}}(t)}{V_d(t)} \right) = \frac{1}{V_d(t)} \frac{dn_{\text{Ga}}(t)}{dt} - \frac{C_{\text{Ga}}(t)}{V_d(t)} \frac{dV_d(t)}{dt}, \quad (2)$$

где  $n_{\text{Ga}}(t)$  — количество атомов Ga в капле,  $V_d(t)$  — объем капли-катализатора. Изменение количества атомов Ga в капле определяется согласно положению 4 модели:

$$\frac{dn_{\text{Ga}}(t)}{dt} = g\pi R_W^2 + D_{\text{Ga}}N_{\text{Ga}}(t) \frac{2\pi R_W}{a} - 2\pi R_W^2 r_l \frac{C_{\text{Ga}}(t)}{\tau^{ev}} - \pi R_W^2 I(t). \quad (3)$$

Здесь  $R_W$  — радиус нитевидного нанокристалла,  $a$  — длина диффузионного скачка,  $r_l$  — толщина поверхностного слоя, из которого происходит испарение,  $\tau^{ev}$  — среднее время жизни атома в поверхностном слое,  $I(t)$  — скорость зародышеобразования. Первое слагаемое в уравнении (3) — число атомов Ga, осаждаемых на каплю в единицу времени, второе — число атомов, приходящих в каплю с подложки, третье — количество испаряющихся атомов, четвертое — уход атомов из капли на кристаллизацию.

Согласно работе [9], скорость зародышеобразования для дискообразных зародышей задается формулой:

$$I_i(t) = \frac{\Omega_{\text{Ga}} C_{\text{Ga}}(t)}{a^2 \tau \sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{C_{\text{Ga}}(t)}{C_{\text{Ga}}^{eq}}} \exp\left(\frac{-\Delta F_i^*}{kT}\right). \quad (4)$$

Здесь  $\Omega_{\text{Ga}}$  — объем, приходящийся на один атом галлия в капле,  $\tau$  — среднее время встраивания молекулы GaAs в моноатомную ступень,  $\Delta F_i^*$  — величина барьера образования зародыша критического размера определенной кристаллической структуры  $i$  ( $i = c$  — для

кубического зародыша,  $i = h$  — для гексагонального зародыша),  $T$  — температура капли-катализатора,  $k$  — постоянная Больцмана. При этом  $\Delta F_i^* = F(n_c)$ , где  $F(n_c)$  — свободная энергия зародыша критического размера, содержащего критическое число  $n_c$  частиц. Свободную энергию дискообразного зародыша  $F$  можно представить в виде суммы двух слагаемых [10]. Первое слагаемое определяет выигрыш в объемной свободной энергии  $F_v$  при переходе их жидкой фазы в твердую, второе слагаемое — энергия  $F_s$ , затраченная на образование границы зародыша. Выигрыш в объемной энергии зависит от разности химических потенциалов жидкой и твердой фазы. Разность химических потенциалов определяется пересыщением в капле с учетом размерного эффекта Гиббса–Томсона [11]. Энергия, затраченная на образование границы зародыша, определяется удельными поверхностными энергиями его граней.

Высота нитевидного нанокристалла задается суммой по повторяющимся индексам:

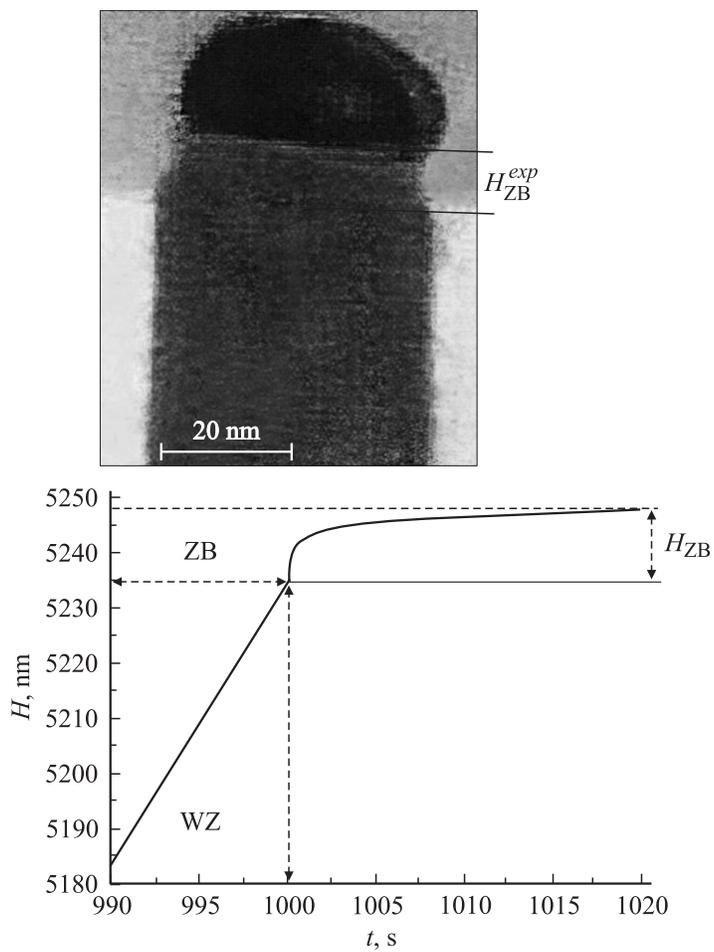
$$H_W(t) = h \int_0^t S_i I_i(t') dt', \quad (5)$$

где  $h$  — высота боковой грани зародыша,  $S_i$  — площадь области, в которой идет зародышеобразование.

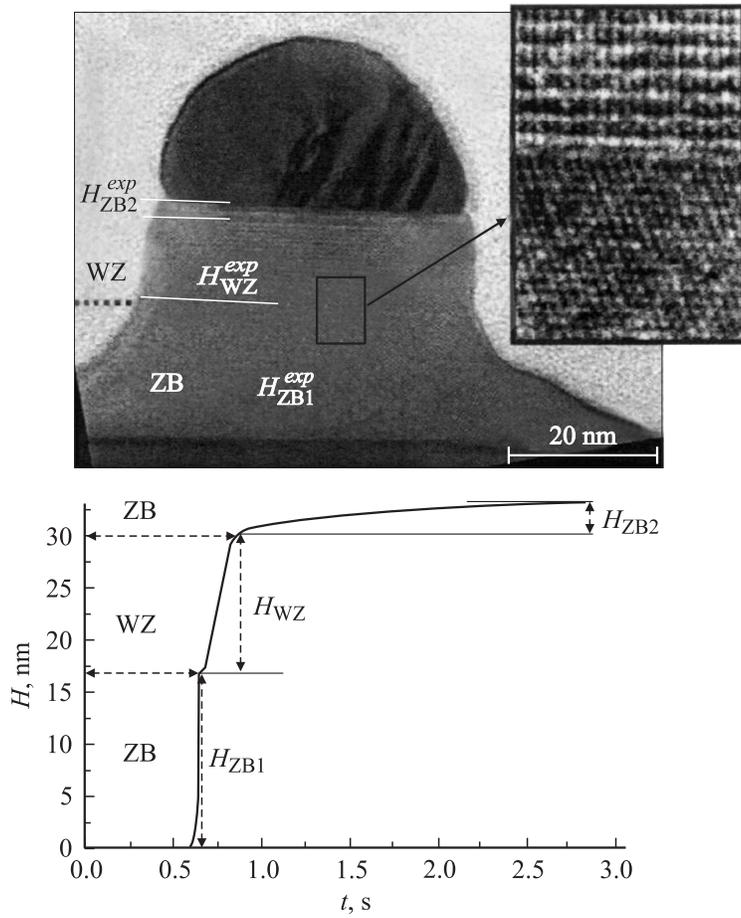
Решая численно полученную систему уравнений (1)–(5), можно рассчитать эволюцию кристаллической структуры нанокристалла (смену фаз), а также вычислить скорость его роста и высоту. Для этого используются следующие параметры:  $a = 5.64 \cdot 10^{-8}$  см,  $h = 3.26 \cdot 10^{-8}$  см,  $T = 585^\circ\text{C}$  [2],  $D_{\text{Ga}} = 5.5 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>.

На рис. 1 и 2 представлены электронно-микроскопические изображения нитевидных нанокристаллов [3,4] и результаты расчетов их высот для значений радиусов 25 и 20 nm. Скорость осаждения составляла 1 [3] и 0.4 ML/s, а время осаждения 1000 [3] и 0.8 s [4] соответственно, после чего источник галлия выключался и рост шел только за счет галлия, накопленного в капле.

Формирование кубической структуры в нанокристалле на начальной стадии роста обусловлено двумя причинами: низким значением концентрации Ga в капле и типом кристаллической структуры подложки. Для образования зародыша необходимо, чтобы выигрыш в свободной энергии  $F_v$  при переходе атомов из жидкой фазы (капля) в твердую (зародыш) превышал энергию, затрачиваемую на образование его границ  $F_s$ . Поскольку подложка имеет кубическую структуру, то условие



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение нитевидного нанокристалла GaAs, с радиусом 20 nm (слева) [3] и зависимость его высоты от времени (справа), рассчитанная для условий эксперимента [3]. Верхняя часть нановискера имеет кубическую структуру (ZB), нижняя часть — гексагональную (WZ).



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение нитевидного нанокристалла GaAs с радиусом 25 nm (слева) [4] и зависимость его высоты от времени (справа), рассчитанная для условий эксперимента [4]. Нижняя часть нановисера имеет кубическую структуру, средняя — гексагональную, верхняя — кубическую.

образования зародыша выполняется только для зародыша этой же структуры. В течение времени растет концентрация галлия в капле, и становится энергетически более выгодным образование зародышей гексагональной фазы. При этом зародышеобразование идет на краю верхней грани нановискера, когда  $S_c \approx S_h$ , и с некоторой высоты формируется гексагональная структура. Выключение потока галлия на конечной стадии приводит к снижению его концентрации в капле. Тогда в верхней части нитевидного нанокристалла снова формируется кубическая структура.

Сравнение результатов расчетов и электронно-микроскопических данных, представленных на рис. 1 и 2, показывает, что предложенная модель воспроизводит все основные этапы роста нитевидных нанокристаллов с неоднородной кристаллической структурой: образование кубической структуры на начальной стадии роста, формирование гексагональной структуры начиная с некоторой высоты и на конечной стадии образование кубической структуры при отключении потока галлия. Рассчитанные значения высот с различной кристаллической структурой демонстрируют хорошее согласие с экспериментом. Для нитевидного нанокристалла с радиусом 20 nm (рис. 1) высота верхней части (кубическая структура) составляет: в эксперименте  $H_{ZB}^{\text{exp}} = 13.6$  nm, а расчет дает  $H_{ZB} = 13.2$  nm. При этом рассчитанная полная высота нитевидного нанокристалла  $H = 5248$  nm лежит в диапазоне экспериментальных значений 4500–5500 nm, полученных в работе [2].

Для нитевидного нанокристалла с радиусом 25 nm (рис. 2) значения высот составляют:

— нижняя часть (кубическая структура): эксперимент  $H_{ZB1}^{\text{exp}} = 17.6$  nm, расчет  $H_{ZB1} = 17.2$  nm;

— средняя часть (гексагональная структура): эксперимент  $H_{WZ}^{\text{exp}} = 13.5$  nm, расчет  $H_{WZ} = 13$  nm;

— верхняя часть (кубическая структура): эксперимент  $H_{ZB2}^{\text{exp}} = 3$  nm, расчет  $H_{ZB2} = 3$  nm.

Таким образом, построена модель роста нитевидных нанокристаллов GaAs со сменой кристаллических фаз. Рассчитаны значения высот различных кристаллических фаз в нитевидном нанокристалле. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Также предложенная модель позволяет объяснить все основные этапы роста нитевидного нанокристалла GaAs со сменой кристаллических фаз на поверхности (111) арсенида галлия.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 07-02-01052-а программы поддержки ведущих научных школ, а также научной программы СПбНЦ РАН.

Авторы выражают благодарность Дубровскому В.Г. и Сибиреву Н.В. за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] *Koguchi M., Kakibayashi H., Yasawa M., Hiruma K., Katsuyama T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 2061.
- [2] *Цырлин Г.Э., Дубровский Г.Э., Сибирев Н.В., Сошников И.П., Самсоненко Ю.Б., Тонких А.А., Устинов В.М.* // ФТП. 2005. Т. 39. С. 587.
- [3] *Сошников И.П., Цырлин Г.Э., Тонких А.А., Самсоненко Ю.Б., Дубровский Г.Э., Устинов В.М., Горбенко О.М., Litvinov D., Gerthsen D.* // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 2121.
- [4] *Glas F., Harmand J.C., Patriarche G.* // PRL. 2007. V. 99. P. 146101.
- [5] *Зельдович Я.Б.* // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
- [6] *Трушин Ю.В.* Радиационные процессы в многокомпонентных материалах (теория и компьютерное моделирование). СПб, 2002. 384 с.
- [7] *Куликов Д.В., Харламов В.С., Трушин Ю.В.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2006. Т. 70. С. 789.
- [8] *Person A.I., Larsson M.W., Stenstroem S., Ohlson B.J., Samuelson L., Wallenberg L.R.* // Nature Mater. 2004. V. 3. P. 677.
- [9] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Prog. Surf. Sci. 1996. V. 51. P. 1.
- [10] *Хирс Д., Паунд Г.* Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966.
- [11] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.