

05

Квазипериодические структуры в нитевидных нанокристаллах GaAs, активированные каплями золота

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

Санкт-Петербургский физико-технологический
научно-образовательный центр РАН
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Академический физико-технологический университет РАН,
Санкт-Петербург
E-mail: trushin@theory.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2008 г.

Предложена физическая модель формирования квазипериодических структур в нитевидных нанокристаллах арсенида галлия под каплями золота. Проведены расчеты роста таких нанокристаллов при молекулярно-пучковой эпитаксии с учетом флуктуаций концентрации галлия в капле-катализаторе. Получена зависимость от времени высоты нитевидного нанокристалла и рассчитаны толщины слоев кубической и гексагональной фаз, коррелирующие с экспериментом.

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

При росте нитевидных нанокристаллов GaAs в некоторых из них наблюдается образование квазипериодических структур, состоящих из чередующихся слоев кубической и гексагональной фаз [1–4]. Изменение структуры нитевидных нанокристаллов влияет на свойства материала, а значит, и на характеристики создаваемых из них электронных устройств. Поэтому важно понять причины образования таких квазипериодических структур.

Целью данной работы являются формулировка физической модели процесса смены кристаллических фаз в нитевидных нанокристаллах, растущих на поверхности GaAs(111) под каплями жидкого Au при молекулярно-лучевой эпитаксии, и результаты расчетов толщин слоев формирующихся кристаллических структур.

Основные положения модели:

1. Содержание мышьяка в капле мало [4]. Рост нитевидного нанокристалла определяется концентрацией галлия в капле-катализаторе [3,5] и происходит послойно путем образования двумерных зародышей моноатомной толщины с их дальнейшим латеральным ростом под каплей-катализатором. Причем для нанокристаллов малых размеров (10–100 nm) зарастание верхней грани идет быстрее, чем образуется следующий зародыш [5]. Зародыш формируется, если концентрация галлия в капле $C_{\text{Ga}}(t)$ (t — время) превышает ее равновесное значение $C_{\text{Ga}}^{\text{eq}}$. Она меняется за счет осаждения атомов на каплю, диффузии адатомов с подложки, испарения из капли и присоединения к зародышу на верхней грани нитевидного нанокристалла. Содержание золота в капле остается неизменным на всем протяжении процесса роста.

2. Изменение концентрации галлия идет до тех пор, пока не устанавливается стационарный рост нитевидного нанокристалла. На этом этапе в нанокристалле формируется гексагональная кристаллическая структура при постоянной скорости зародышеобразования и при этом концентрация галлия в капле достигает величины $C_{\text{Ga}}^{\text{st}}$ [6].

3. Флуктуации концентрации галлия в капле выводят систему из стационарного состояния и могут достигать $0.15 C_{\text{Ga}}^{\text{st}}$ [4]. Именно они приводят к изменению формирующейся кристаллической структуры σ или σ' ($\sigma, \sigma' = 1$ — кубическая, 2 — гексагональная) в нитевидном нанокристалле.

4. Удельная поверхностная энергия $\gamma_k^{\sigma j}$ зародыша в слое k от границы смены фаз зависит не только от кристаллической структуры растущего нанокристалла σ , σ' и структуры поверхности под каплей-катализатором j , j' ($j, j' = 1$ — кубическая, 2 — гексагональная), но и от кристаллической структуры нижележащих слоев растущей фазы. В полупроводниках взаимодействие между слоями убывает экспоненциально [7]:

$$\gamma_k^{\sigma j} = \gamma_1^{\sigma' j'} \exp\left(-\frac{k-1}{k_0}\right), \quad (1)$$

где k_0 — число слоев, на котором энергия взаимодействия убывает в e раз, $\sigma = j$, $\sigma' \neq j'$.

Высота нитевидного нанокристалла $H_W(t)$ определяется как сумма высот всех слоев в нем. Высота слоя $H_\sigma(t)$ с кристаллической структурой

рой σ равна

$$H_{\sigma}(t) = h_{\sigma} S_{\sigma} \int_0^t I_{\sigma}(t') dt', \quad (2)$$

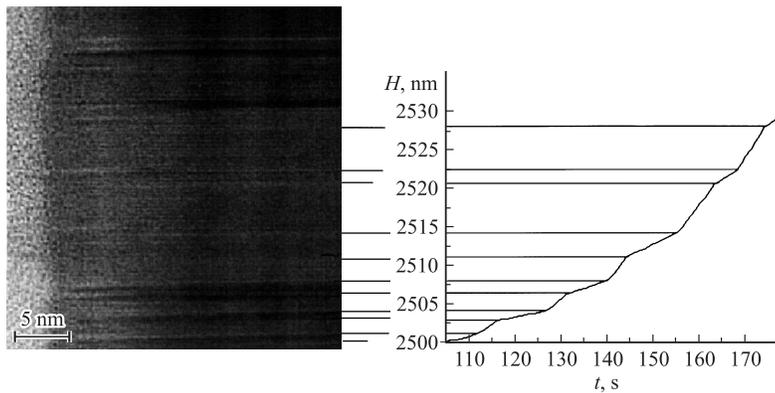
где h_{σ} — моноатомная высота боковой грани зародыша кристаллической структуры σ ; S_{σ} — площадь области, в которой идет зародышеобразование кристаллической структуры σ ; $I_{\sigma}(t')$ — скорость зародышеобразования слоя структуры σ ; t' — время. Область зародышеобразования кристаллической структуры, как и в работе [8], зависит от местоположения зародыша. При формировании зародыша на границе нитевидный нанокристалл–пар–жидкая капля область зародышеобразования представляет кольцо, а при его формировании по всей верхней грани нитевидного нанокристалла — круг.

Согласно работе [5], скорость зародышеобразования равна:

$$I_{\sigma}(t) = \frac{\Omega_{\text{Ga}} C_{\text{Ga}}(t)}{a^2 \tau_{\sigma} \sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{C_{\text{Ga}}(t)}{C_{\text{Ga}}^{eq}}} \exp\left(\frac{-\Delta F_{\sigma}^*}{kT}\right). \quad (3)$$

Здесь Ω_{Ga} — объем, приходящийся на один атом галлия в капле, τ_{σ} — среднее время присоединения молекулы GaAs к моноатомной ступени кристаллической структуры σ ; a^2 — площадь, приходящаяся на один атом на верхней грани нитевидного нанокристалла; $C_{\sigma}(t)$ — концентрация галлия в капле над кристаллической структурой σ ; T — температура капли-катализатора; k — постоянная Больцмана. Величина барьера образования критического зародыша ΔF_0^* определенной кристаллической структуры σ , содержащего критическое число n_c молекул, равна свободной энергии этого зародыша, которую можно представить в виде суммы двух слагаемых [9], где первое слагаемое — выигрыш в свободной энергии при переходе из жидкой фазы в твердую, а второе — энергия, затраченная на образование границ зародыша. Выигрыш в энергии при переходе из жидкой фазы в твердую зависит от разности химических потенциалов $\Delta\mu$ этих фаз. Разность химических потенциалов зависит от пересыщения в капле и размерного эффекта Гиббса–Томсона [5]:

$$\Delta\mu = kT \left[\ln\left(\frac{C_{\text{Ga}}(t)}{C_{\text{Ga}}^{eq}}\right) - \frac{R_c}{R_w} \right]. \quad (4)$$



Электронно-микроскопическое изображение нитевидного нанокристалла GaAs с радиусом $R = 25$ nm (слева) [2] и зависимость его высоты от времени (справа), рассчитанная для условий эксперимента [2]. На электронно-микроскопическом изображении темные полосы соответствуют кубической структуре ($\sigma = 1$), светлые — гексагональной ($\sigma = 2$).

Здесь R_c — характеристический радиус, определяемый разностью удельных поверхностных энергий на границе нитевидный кристалл–пар, жидкая капля–пар, R_w — радиус капли-катализатора.

На основании предложенной модели записывается система кинетических уравнений для концентраций галлия на подложке и в капле-катализаторе совместно с уравнениями (2), (3). Такая система позволяет описать рост нитевидного нанокристалла с квазипериодическими структурами, состоящими из чередующихся слоев кубической ($\sigma = 1$) и гексагональной ($\sigma = 2$) фаз. Решая эту систему уравнений, можно рассчитать смену кристаллических структур в нитевидном нанокристалле в зависимости от флуктуации галлия в капле. Основные используемые параметры взяты из работы [6].

Моделирование влияния флуктуаций проводилось на стационарном этапе роста нитевидного нанокристалла, когда скорость роста была постоянной, и в нитевидном нанокристалле формировалась гексагональная кристаллическая структура.

На рисунке представлены результаты расчета зависимости высоты квазипериодической структуры в нем от времени и электронно-микроскопическое изображение нитевидного нанокристалла [2].

Результаты расчетов показывают, что уменьшение концентрации галлия в капле на 5–10% за счет флуктуации приводит к установлению автоколебательного режима роста нитевидного нанокристалла, смене кристаллической фазы с гексагональной на кубическую и формированию квазипериодической структуры, состоящей из чередующихся слоев кубической и гексагональной фаз. Такая смена обусловлена тем, что при снижении концентрации галлия в капле энергетически более выгодно образование зародышей кубической фазы [9]. При этом энергия границы раздела зародыш–нитевидный нанокристалла повышается, что приводит к увеличению значения поверхностной свободной энергии. Объемная же свободная энергия снижается из-за уменьшения размера капли и концентрации галлия в ней. В результате возрастает величина барьера образования критического зародыша ΔF_0^* . Тогда скорость роста нитевидного нанокристалла падает. Поскольку количество атомов галлия, поступающих в каплю, остается неизменным, а количество галлия, уходящего на рост нитевидного нанокристалла, уменьшается, то концентрация галлия в капле начинает резко возрастать. По мере увеличения этой концентрации растет размер капли и спадает энергия взаимодействия между слоями различной кристаллической структуры. В результате в некоторый момент времени более выгодным становится образование гексагональной фазы. При этом концентрация галлия в капле становится выше стационарного значения C_{Ga}^{st} , и скорость роста нитевидного нанокристалла увеличивается. Поэтому количество атомов галлия, уходящих на рост нитевидного нанокристалла, превышает количество атомов галлия, поступающих в каплю. Тогда концентрация галлия снижается ниже своего стационарного значения C_{Ga}^{st} , и вновь становится энергетически более выгодным образование кубической фазы. Система переходит в автоколебательный режим. С течением времени система снова приходит в стационарное состояние, так как автоколебательный режим роста является неустойчивым.

Сравнение результатов расчетов и электронно-микроскопических данных, представленных на рисунке, показывает, что предложенная модель роста нитевидного нанокристалла позволяет рассчитывать формирование в нем квазипериодических структур, состоящих из чередующихся гексагональной и кубической фаз.

Таким образом, построена модель роста нитевидных нанокристаллов GaAs с учетом влияния флуктуаций концентрации галлия в капле-катализаторе, приводящих к образованию квазипериодических структур, которые состоят из чередующихся слоев различных фаз. Рассчитаны

значения высот этих фаз в нитевидном нанокристалле. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют подбирать оптимальные режимы роста нитевидных нанокристаллов требуемой структуры.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ 07-02-01052-а, 08-02-01337-а, программы поддержки ведущих научных школ, а также Научной программы СПбНЦ РАН.

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

Список литературы

- [1] *Ohlsson B.J., Bjork M.T., Magnusson M.H., Deppert K., Samuelson L., Wallenberg L.R.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 20.
- [2] *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.
- [3] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E., Harmand J.C., Ustinov V.M.* // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. P. 021603.
- [4] *Person A.L., Larsson M.W., Stenstroem S., Ohlson B.J., Samuelson L., Wallenberg L.R.* // Nature Mater. 2004. V. 3. P. 677.
- [5] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41.
- [6] *Лубов М.Н., Куликов Д.В., Трушин Ю.В.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 3. С. 1.
- [7] *Muller P., Kern R.* // Appl. Surf. Sci. 1993. V. 292. P. 123.
- [8] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Harmand J.C., Glas F.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 235301.
- [9] *Glas F., Harmand J.C., Patriarche G.* // PRL. 2007. V. 99. P. 146101.