

01;05

Рост полупроводниковых нитевидных нанокристаллов при больших диффузионных длинах

© В.Г. Дубровский, М.В. Назаренко

Санкт-Петербургский академический университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: NazarenkoMV@gmail.com

Поступило в Редакцию 4 октября 2011 г.

Найдена универсальная асимптотика для закона роста нитевидного нанокристалла (ННК) в случае, когда диффузионная длина адатомов на поверхности подложки много больше радиуса ННК, а диффузионная длина на боковой поверхности много больше длины ННК. Определены основные стадии роста, характеризующиеся различными зависимостями длины ННК от радиуса и времени осаждения. Рассмотрены возможные асимптотические режимы эпитаксиального роста ННК: экспоненциальный рост и ограниченный рост до некоторой критической толщины, зависящие от направления диффузионного потока на боковой поверхности ННК.

В подавляющем большинстве случаев рост III–V, Si и других полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) [1–3] происходит за счет диффузии адатомов с поверхности подложки и боковых стенок на вершину ННК [2–20]. Поскольку механизмы диффузии влияют как на скорость роста, так и на морфологию ННК, их исследованию уделяется большое внимание [4–20]. По-видимому, наиболее общая форма диффузионной модели была построена в работах [15,16]. Данная модель основана на двух стационарных диффузионных уравнениях для концентраций адатомов на поверхности и боковых стенках с четырьмя граничными условиями: 1) постоянства поверхностной концентрации вдали от границы ННК; 2) равенства диффузионных потоков на границе ННК с подложкой; 3) равенства химических потенциалов адатомов на границе ННК с подложкой; 4) равенства химических потенциалов адатомов и жидкости на границе с каплей. Химический потенциал раствора в капле увеличивается при уменьшении ее размера за счет эффекта

Гиббса–Томсона [2,3,5,15]. Кроме того, пересыщение в капле зависит от радиуса в результате динамического баланса между приходом адатомов на вершину ННК и их стоком за счет двумерной нуклеации [17]. В результате химический потенциал раствора является функцией размера.

В общем случае диффузионное уравнение роста ННК является нелинейным [2–4,7,9,15,16–20]. Поэтому в зависимости от используемой эпитаксиальной технологии, условий осаждения и длины ННК, выделяют различные режимы роста, например линейное и экспоненциальное удлинение [2,3,11]. Нелинейная зависимость длины InAsP ННК от времени экспериментально продемонстрирована, например, в работе [18]. Диффузионная модель роста допускает точное решение [15,16], которое успешно использовалось для описания экспериментальных данных по синтезу различных III–V и Si ННК [15–17, 18–20]. Однако данное решение имеет достаточно сложную форму, что затрудняет физическую интерпретацию полученных результатов. В работе [18], а затем и в [19] было отмечено, что экспериментальные зависимости хорошо соответствуют пределу бесконечно большой диффузионной длины адатомов на боковой поверхности λ_f , в котором результат моделирования перестает зависеть от λ_f . Цель настоящей работы — нахождение универсального асимптотического закона роста при больших диффузионных длинах. Мы покажем, что искомое выражение для длины ННК непосредственно следует из решения [15,16] в рассматриваемом пределе. Полученная формула имеет простой аналитический вид, удобный для сравнения с экспериментом и вместе с тем предсказывает более сложную кинетику роста, чем это считалось ранее [3–13].

Модель роста иллюстрируется рис. 1. Рассматривается одиночный цилиндрический ННК постоянного радиуса R , растущий перпендикулярно поверхности подложки по механизму ПЖК из капли на вершине, в результате чего увеличивается длина L . Поток из газовой фазы J направлен под углом α к нормали к поверхности. Точное решение для скорости роста [15,16] имеет вид

$$\frac{dL}{dH} = A + \frac{BU + C}{dU/dt}. \quad (1)$$

Здесь $H = Vt$ есть эффективная толщина осаждения, $V = I\Omega_s \cos \alpha \times t$ — эквивалентная скорость роста, Ω_s — элементарный объем в твердой фазе, t — время, $l = L/\lambda_f$ — приведенная длина ННК. Кинетический коэффициент A описывает прямое попадание на

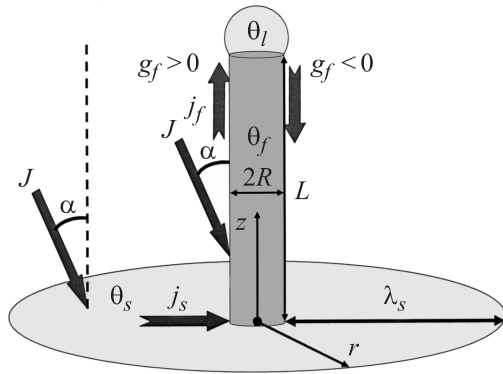


Рис. 1. Иллюстрация модели роста ННК с параметрами, расшифрованными в основном тексте; j_s — диффузионный поток на поверхности подложки, j_f — диффузионный поток на боковой поверхности, направление которого зависит от знака g_f .

каплю и десорбцию из нее, а также рост поверхностного слоя на подложке [15]. Коэффициенты B и C дают диффузионные вклады от адатомов, мигрирующих в каплю с боковой поверхности ННК и поверхности подложки соответственно (рис. 1):

$$B = \omega \frac{2\chi_f \lambda_f \tan \alpha}{R} \left(1 - \frac{\theta_l}{\theta_f}\right); \quad C = \frac{2\chi_s \lambda_s}{R} \delta \left(\frac{R}{\lambda_s}\right) \left(1 - \frac{\theta_l}{\theta_s}\right). \quad (2)$$

Здесь ω — геометрический фактор ($\omega = 1/\pi$ в случае молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ)), χ — коэффициенты аккомодации (учитывающие эффективность распада прекурсоров при газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС)), $\lambda = \sqrt{D\tau}$ — диффузионные длины адатомов, D — коэффициенты поверхностной диффузии, τ — эффективные времена жизни на поверхности подложки (s) и на боковой поверхности (f) соответственно, $\delta(R/\lambda_s) = K_1(R/\lambda_s)/K_0(R/\lambda_s)$ и K_i — модифицированные функции Бесселя порядка i . Величина θ_l есть зависящая от R активность раствора в капле. Величины θ_f и θ_s , относящиеся к адатомам на боковой поверхности и на поверхности

подложки, определяются выражениями [15,16,18]

$$\theta_f = \omega \chi_f J \sigma_f \tau_f \sin \alpha; \quad \theta_s = \chi_s J \sigma_s \tau_s \cos \alpha, \quad (3)$$

где σ — элементарные площади поверхности соответствующих плоскостей. Очевидно, значения θ есть максимальные степени заполнения поверхности адатомами в отсутствие диффузии. Функция U в (1) есть

$$U(l) = \sinh(l) + b \frac{\lambda_f}{\lambda_s} \delta \left(\frac{R}{\lambda_s} \right) [\cosh(l) - 1], \quad (4)$$

где $b = (D_s \sigma_f) / (D_f \sigma_s)$ есть величина порядка единицы. Из (3) и определений b и λ следует:

$$\theta_f = \frac{\omega \chi_f b \tan \alpha}{\chi_s} \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_s} \right)^2 \theta_s. \quad (5)$$

В случае ГФЭМОС в приведенных выражениях нужно положить $\omega = 1$ и считать все тригонометрические функции равными единице, поскольку (в отличие от МПЭ) поток J не имеет направленного характера.

Если диффузионная длина на подложке удовлетворяет условию $\lambda_s \gg R$, то площадь диффузионного сбора существенно больше площади поверхности капли (рис. 1). Тогда в (1) можно отбросить коэффициент A , после чего интегрирование (1) с начальным условием $L(H=0) = 0$ дает [16]

$$U = \frac{C}{B} \left[\exp \left(\frac{BH}{\lambda_f} \right) - 1 \right]. \quad (6)$$

Согласно (2), коэффициент B пропорционален λ_f , а C не зависит от λ_f . Поэтому экспоненциальный член в правой части (5) не зависит от λ_f , а множитель C/B обратно пропорционален λ_f . Следовательно, универсальная, не зависящая от λ_f асимптотика (6) при $\lambda_f \gg L$ получается заменой $\sinh(L/\lambda_f)$ на L/λ_f и $\cosh(L/\lambda_f) - 1$ на $L^2/(2\lambda_f^2)$ в (4). При таком разложении U обратно пропорционально λ_f . Результат для L имеет вид

$$L + \frac{b}{2} \delta \left(\frac{R}{\lambda_s} \right) \frac{L^2}{\lambda_s} = \frac{\lambda_s}{a} \delta \left(\frac{R}{\lambda_s} \right) \frac{g_s(R)}{g_f(R)} \left[\exp \left(\frac{2a g_f(R) H}{R} \right) - 1 \right], \quad (7)$$

где $a = \omega \tan \alpha$ — геометрический параметр (равный 1 при ГФЭМОС). В (7) также введены обозначения $g_f = 1 - \theta_l/\theta_f$ и $g_s = 1 - \theta_l/\theta_s$. Очевидно, функции g ответственны за влияние активности капли на

величину и даже направление диффузионных потоков; в (7) подчеркнута их зависимость от R .

Ввиду сделанного предположения $\lambda_s \gg R$, когда только и можно пренебречь прямым попаданием на поверхность капли, асимптотика $\delta(R/\lambda_s)$ имеет вид $\delta(R/\lambda_s) \cong \lambda_s/[R \ln(\lambda_s/R)] \gg 1$ [9]. При этом член с L^2 в левой части (7) становится много больше L при $L \gg [2 \ln(\lambda_s/R)/b]R$, т.е. уже начиная с длины ННК порядка R . Пренебрегая линейным членом в левой части (7), получаем

$$L = \lambda_s \sqrt{\frac{2g_s}{abg_f} \left[\exp\left(\frac{2ag_f H}{R}\right) - 1 \right]}. \quad (8)$$

Выражение (7) и его упрощенный вариант (8) являются искомыми асимптотическими представлениями для длины ННК при больших диффузионных длинах. Их анализ приводит к следующим выводам.

1. Формула

$$L = \frac{2\lambda_s}{R} \delta\left(\frac{R}{\lambda_s}\right) g_s H, \quad (9)$$

использованная ранее во многих работах (см. обзор [3]), следует из (7) при формальном предельном переходе $L \rightarrow 0$, $H \rightarrow 0$. Она дает линейный по времени закон удлинения ННК. Однако выражение (9) имеет очень узкую область применимости, поскольку на начальном этапе несправедлива сама стационарная модель роста.

2. Как следует из (5), активность адатомов на боковой поверхности при больших λ_f , как правило, много больше их активности на подложке, откуда $g_f > g_s$. Обратное неравенство $g_f < 0 < g_s$ всегда имеет место при МПЭ с направлением пучка, строго параллельным оси роста ННК (при $\alpha = 0$). Уменьшение θ_f и g_f может способствовать и малое значение χ_f , вызванное низкой эффективностью пиролиза на боковой поверхности при ГФЭМОС или рассеянием атомов при МПЭ с малыми углами падения пучка.

3. Приближенная формула (8) достаточно хорошо описывает кинетику роста ННК. Сравнение расчета для модельной системы по формулам (7) и (8) представлено на рис. 2.

4. Проведенное исследование кинетики роста ННК в стандартном случае $g_s > 0$, $g_f > 0$ позволяет выделить следующие стадии роста (вытекающие из (8), (9)):

1) инкубационный этап при $H \rightarrow 0$, на котором длина ННК описывается выражением (9);

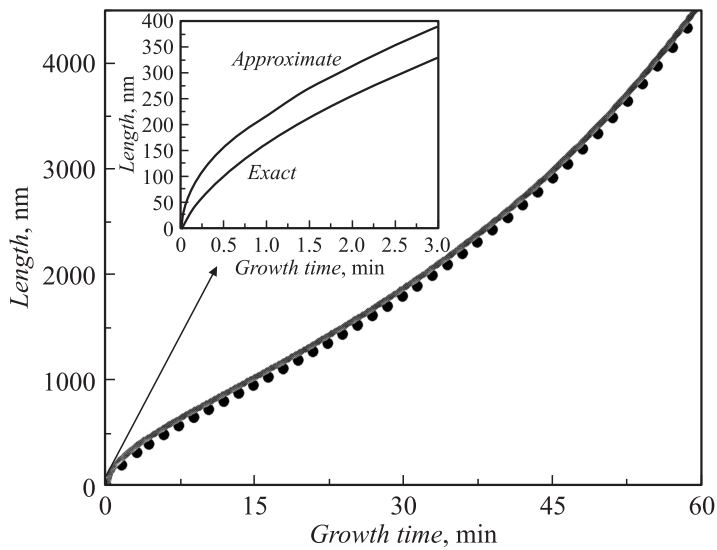


Рис. 2. Зависимости длины ННК от времени при $V = 0.17$ nm/s, $\lambda_s = 200$ nm, $g_s = 1$, $b = 1$, $2R = 70$ nm и $a = 0.184$, полученные на основе уравнения (7) и его приближенного варианта (8). На вставке показаны те же зависимости на начальном этапе, где отличия наиболее существенны.

2) начальный этап при $1ag_fH/R \ll 1$, на котором длина ННК ведет себя как

$$L \cong 2\lambda_s \sqrt{\frac{g_s H}{bR}}; \quad (10)$$

3) экспоненциальный рост, продолжающийся до тех пор, пока $L \ll \lambda_f$:

$$L \cong \lambda_s \sqrt{\frac{2g_s}{abg_f}} \exp\left(\frac{ag_f H}{R}\right). \quad (11)$$

Выражение (10) дает не обсуждавшуюся ранее корневую зависимость длины ННК от времени осаждения и обратную корневую зависимость от радиуса. Линейное, корневое, а затем экспоненциальное поведение L как функции H явно видно из экспериментальных результатов по динамике роста одиночного InAsP ННК с модулированным составом [18].

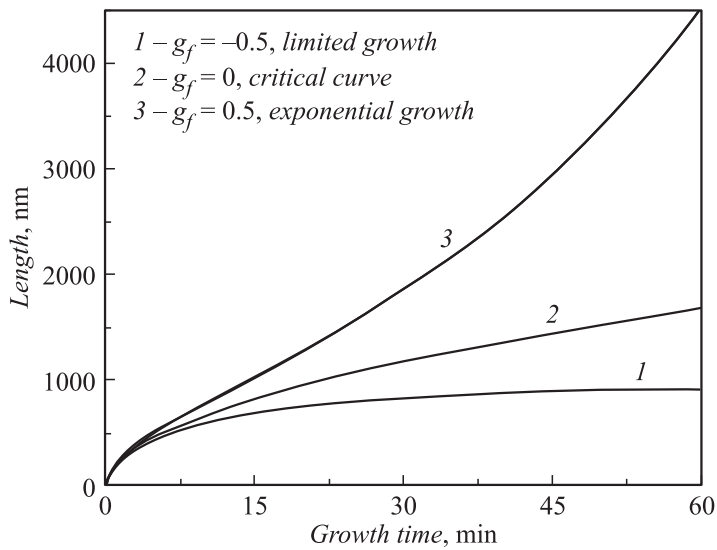


Рис. 3. Зависимости длины ННК от времени в случаях ограниченного, критического и бесконечного роста ($g_f = -0.5$ и 0.5 соответственно).

Нуклеация ННК на поверхности подложки возможна только при $g_s > 0$. Дальнейший рост ННК существенно зависит от направления диффузионного потока на боковой поверхности [16] (рис. 1). Если $g_f > 0$, то рост происходит по стандартному механизму, изложенному выше. Если же $g_f < 0$, то инкубационная и начальная стадии описываются формулами (9), (10), а затем длина ННК стремится к конечному критическому значению

$$L \rightarrow \lambda_s \sqrt{\frac{2g_s}{ab|g_f|}}. \quad (12)$$

Режимы бесконечного и ограниченного роста разделены между собой критической кривой при $g_f = 0$, соответствующей поведению (10) при всех, а не только при малых H . Различные режимы роста ННК иллюстрируются кривыми $L(H)$ на рис. 3, полученными из (8) при $V = 0.17$ nm/s, $\lambda_s \sqrt{g_s/b} = 200$ nm, $2R = 70$ nm и $a = \sin 35^\circ/\pi = 0.184$.

Таким образом, в работе получены новые теоретические результаты по росту ННК при больших диффузионных длинах, и предска-

ны некоторые новые эффекты. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными будет являться предметом отдельных сообщений.

Работа выполнена при финансовой поддержке различными грантами РФФИ, президиума РАН, контрактами с Министерством образования и науки РФ, а также программами EU SOBONA и FUNPROBE.

Список литературы

- [1] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [2] *Гиваргизов Е.И.* // Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М: Наука, 1977.
- [3] *Дубровский В.Г., Цирлин Г.Э., Устинов В.М.* // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1585.
- [4] *Ruth V., Hirth J.R.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 31.
- [5] *Seifert W., Borgstrom M., Deppert K. et al.* // J. Cryst. Growth. 2004. V. 272. P. 211.
- [6] *Schubert L., Werner P., Zakharov N.D. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 4968.
- [7] *Цырлин Г.Э., Дубровский В.Г., Сибирев Н.В. и др.* // ФТП. 2005. Т. 39. С. 587.
- [8] *Johansson J., Svensson C.P.T., Martensson T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 13567.
- [9] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Сурис Р.А. и др.* // ФТП. 2006. Т. 40. С. 1103.
- [10] *Plante M.C., LaPierre R.R.* // J. Cryst. Growth. 2006. V. 286. P. 394.
- [11] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 5. С. 1.
- [12] *Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V. et al.* // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 31.
- [13] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Suris R.A. et al.* // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 4395.
- [14] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E. et al.* // Phys. Rev. E. 2008. V. 77. P. 031606.
- [15] *Dubrovskii V.G., Sivirev N.V., Cirlin G.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205316.
- [16] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 205305.
- [17] *Назаренко М.В., Сибирев Н.В., Дубровский В.Г.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. С. 153.
- [18] *Harmand J.C., Glas F., Patriarche G.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 235436.
- [19] *Zhang X., Dubrovskii V.G., Sibirev N.V. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 5. P. 1692.
- [20] *Galopin E., Largeau L., Pareiarche G. et al.* // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 245606.