

05;06

Формирование гетероструктур в нитевидных нанокристаллах по диффузионному механизму

© М.В. Назаренко, Н.В. Сибирёв, Г.Э. Цырлин, G. Patriarche,
J.-C. Harmand, В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербургский физико-технологический
научно-образовательный центр РАН
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
LPN CNRS, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France
E-mail: nz.phone@mail.ru

Поступило в Редакцию 1 февраля 2008 г.

Рассматривается формирование осевых гетероструктур в нитевидном нанокристалле на основе диффузионной модели двухкомпонентного роста. Получено выражение для толщины гетерограницы, находящейся в согласии с экспериментальными результатами. При обычных условиях роста толщина зоны диффузионного размытия гетерограницы составляет значение порядка одного монослоя, что обеспечивает высокое качество гетерограниц в нитевидных нанокристаллах.

PACS: 68.70.+w, 61.46.+w, 73.40.Kp

Нанометровыми нитевидными кристаллами (ННК), или нановискерами, называют одномерные кристаллы, перпендикулярные поверхности подложки, с поперечными размерами порядка 10 нм. Для применений полупроводниковых ННК в наноэлектронике (гетеробиполярные транзисторы, туннельные диоды), нанофотонике (светодиоды и лазеры) и других областях актуальна задача создания гетероструктур внутри ННК. Благодаря чрезвычайно эффективной релаксации упругих напряжений на боковой поверхности, в ННК возможно выращивание когерентных гетероструктур осевого типа в сильно рассогласованных системах материалов, что качественно отличает ННК от двумерных слоев и квантовых точек [1]. Если радиус ННК меньше критического значения (уменьшающегося с ростом рассогласования), то формирование

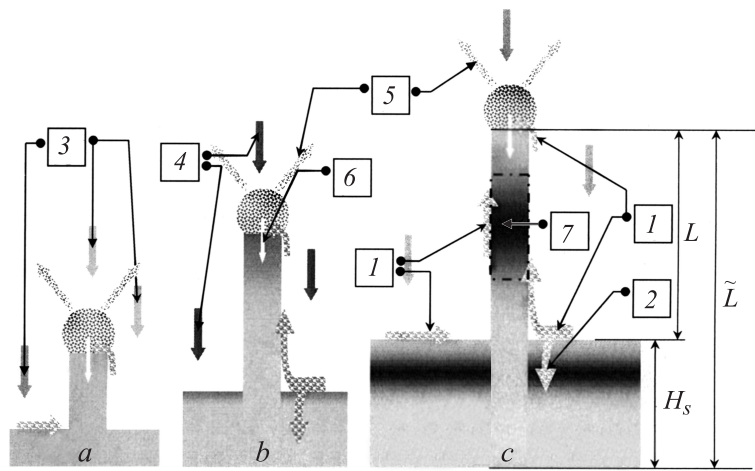


Рис. 1. Модель диффузионного роста гетероструктурного ННК: 1 — диффузия материала с поверхности подложки через боковую грань в каплю, 2 — рост подложки, 3, 4 — адсорбция 1-го и 2-го материала на поверхности капли и подложки, 5 — десорбция материала из капли, 6 — рост ННК, 7 — гетероструктурная вставка; *a*, *b* и *c* — три последовательных стадии роста гетероструктуры при $t < 0$, $0 < t < t_g$, $t_g < t$ (t_g — время роста вставки).

дислокаций несоответствия не наблюдается даже при бесконечной толщине слоя [2]. Следовательно, энергетических препятствий для формирования гетероструктур нет, и качество последних определяется кинетикой роста. В работе теоретически исследуется вопрос о качестве гетерограницы и определяется толщина переходной диффузионной зоны в гетероструктурном ННК осевого типа.

Общепринятым механизмом роста ННК на активированных поверхностях в современных технологиях является диффузионный механизм роста [1,3–6]. Согласно модели (рис. 1), рост ННК контролируется диффузионным потоком адатомов с поверхности подложки в каплю через боковую грань ННК. Материал, осажденный на подложку, частично кристаллизуется на поверхности (с характерным временем встраивания τ_s), частично расходуется на рост ННК. В рост ННК дает вклад также прямое попадание в каплю (поток J). Часть материала десорбируется из капли обратно с характерным временем жизни в капле τ_l .

В процессе формирования ННК существует иерархия временных масштабов: время установления стационарного распределения адатомов на боковой поверхности существенно меньше характерного времени роста ННК. Поэтому при рассмотрении скорости роста ННК распределение адатомов на боковых гранях в каждый момент времени можно считать установившимся. Радиус ННК ниже предполагается постоянным. Десорбцией с боковой поверхности ННК пренебрегается. Для исследования кинетики формирования гетероструктуры осевого типа (рис. 1) будем считать, что в начальный момент времени $t = 0$, соответствующий известной длине ННК, скачкообразно меняются потоки двух веществ, поступающие с подложки на боковую грань ННК. В этом состоит основное упрощение модели, так как в действительности скачком могут меняться лишь соответствующие потоки осаждения на поверхность.

Граничные условия к уравнениям диффузии для обоих компонентов полностью совпадают с использованными в [6,7]. У основания ННК считается известным поток адатомов на боковую грань, а на вершине ННК концентрации адатомов обращаются в ноль, что означает быстрое поглощение адатомов каплей. Для определенности считаем, что поток первого компонента полностью выключается при $t = 0$. В результате имеем:

$$\left. \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right|_{z=0} = 0; \quad (1)$$

$$\left. \frac{\partial \xi_2}{\partial z} \right|_{z=0} = - \frac{j_{20}}{D_2 n_2^{(0)} 2\pi R}; \quad (2)$$

$$\xi_i \Big|_{z=L} = 0. \quad (3)$$

Здесь и далее $\xi_i = n_i/n_i^{(0)}$ есть безразмерная концентрация i -го компонента на боковой грани ННК ($n_i^{(0)}$ — соответствующая равновесная концентрация), D_i — коэффициент диффузии i -го компонента по боковой поверхности, z — координата вдоль оси роста ННК, отсчитываемая от подложки, j_{10} — поток адатомов первого компонента (при $t < 0$) на боковую поверхность ННК, j_{20} — поток адатомов второго компонента (при $t > 0$), L — длина и R — радиус ННК. В момент времени $t = 0$ распределение n_1 концентрации для 1-го компонента считается квазистационарным; в отсутствие десорбции оно линейно

по z . Концентрация n_2 второго компонента в начальный период времени считается равной нулю, откуда

$$\xi_1|_{t=0} = -\frac{j_{10}}{D_1 n_1^{(0)} 2\pi R} (z - L); \quad (4)$$

$$\xi_2|_{t=0} = 0. \quad (5)$$

Концентрации компонентов подчиняются стационарным уравнениям диффузии

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 \xi_i}{\partial z^2}. \quad (6)$$

Уравнение (6) для 1-го компонента решается с условиями (1), (3), (4), а для второго — с условиями (2), (3) и (5). Интересующий нас диффузионный поток j_i i -ого компонента в каплю определяется формулой

$$j_i = -D_i n_i^{(0)} 2\pi R \frac{\partial \xi_i}{\partial z} \Big|_{z=L}. \quad (7)$$

Используя преобразование Фурье с соответствующими граничными условиями, после несложных вычислений получаем решения для потоков в виде

$$j_1 = j_{10} \frac{4}{\pi} \sum_{n \geq 0} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-D_1 \frac{(\frac{\pi}{2} + \pi n)^2}{L^2} t\right); \quad (8)$$

$$j_2 = j_{20} \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n \geq 0} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-D_2 \frac{(\frac{\pi}{2} + \pi n)^2}{L^2} t\right)\right). \quad (9)$$

Рассчитав зависимость диффузионных потоков от времени, можно получить решения для концентраций соответствующих компонентов в ННК. При качественном анализе достаточно рассмотреть лишь первые члены рядов, что справедливо через время порядка L^2/D_i с момента включения второго источника. Для формализации понятия толщины зоны диффузионного размытия гетерограницы введем три времени t_1 , t_2 и t_3 , определяемые равенствами

$$\frac{j_2(t_1) + j_{2a}}{j_1(t_1) + j_2(t_1) + j_{2a}} = 0.1, \quad \frac{j_2(t_2) + j_{2a}}{j_1(t_2) + j_2(t_2) + j_{2a}} = 0.5$$

и

$$\frac{j_2(t_3) + j_{2a}}{j_1(t_3) + j_2(t_3) + j_{2a}} = 0.9.$$

Здесь $j_{2a} = V\pi R^2/\Omega_s$ — прямой поток 2-го вещества в каплю, V — эффективная скорость осаждения в nm/s , Ω_s — объем атома в твердой фазе. Время t_1 определяет начало формирования зоны гетероперехода, t_3 — ее окончание и t_2 — середину. Разность $t_3 - t_1$ представляет собой время образования зоны перехода. Значения t_i могут быть найдены численно.

Для нахождения диффузионного размытия гетерограницы требуется найти, насколько вырастет ННК за время перехода. Для этого запишем уравнение для скорости роста ННК относительно неактивированной поверхности, используемое в диффузионной модели [1]:

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \frac{dL}{dt} = \left(\frac{V - V_s}{\Omega_s} - \frac{2Cr_l}{\tau_l} \right) \pi R^2 + j(t). \quad (10)$$

Здесь V_s — скорость вертикального роста неактивированной поверхности в nm/s , C — объемная концентрация раствора в капле, r_l — межмолекулярное расстояние в жидкости, $j(t)$ — диффузионный поток адатомов с боковой поверхности. Первое слагаемое правой части учитывает адсорбцию на поверхности капли, второе — рост неактивированной поверхности, третье десорбцию из капли и четвертое — диффузию атомов с боковой поверхности. Если обозначить абсолютную длину ННК как \tilde{L} , то $\tilde{L} = L + H_s$ (рис. 1). Тогда интегрирование (10) приводит к формуле для толщины зоны перехода $\Delta\tilde{L}$:

$$\Delta\tilde{L} = Vt - \frac{2Cr_l\Omega_s}{\tau_l}t + \frac{\Omega_s}{\pi R^2} \int_0^t j(t')dt'. \quad (11)$$

Выражение (11) с учетом (8), (9) может быть преобразовано к виду

$$\Delta\tilde{L} = V\Omega_s t - \frac{2Cr_l\Omega_s}{\tau_l}t + \frac{\Omega_s j_{10}}{R^2} f\left(\frac{\pi^2 D_1 t}{4 L^2}\right) + \frac{\Omega_s j_{20}}{R^2} \left[\frac{r}{\pi} - f\left(\frac{\pi^2 D_2 t}{4 L^2}\right) \right], \quad (12)$$

где $f(x) = \frac{4}{x\pi} \sum_{n \geq 0} \frac{(-1)^{n+1}}{(2n+1)^3} (\exp[-x(2n+1)^2] - 1)$. Выражение (12) показывает, что при диффузионном механизме роста толщина переходной зоны вблизи гетерограницы прямо пропорциональна скорости напыления, обратно пропорциональна квадрату радиуса и возрастает с увеличением длины ННК.

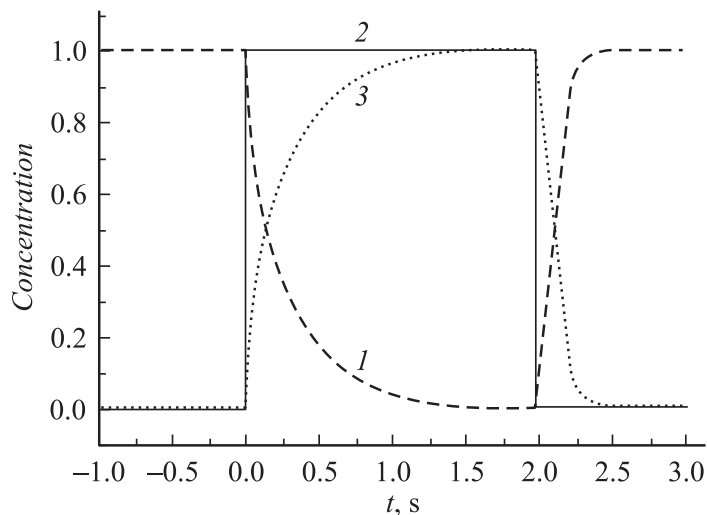


Рис. 2. Зависимость концентраций компонентов от времени при $L = 1 \mu\text{m}$, $R = 30 \text{ nm}$, $j_{10} = j_{20}$, $D_1 = 1.36 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_2 = 5.45 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 1 — концентрация 1-го компонента, 2 — скачкообразное изменение потока 2-го компонента, 3 — концентрация 2-го компонента.

На рис. 2 представлен расчет концентраций различных компонентов внутри ННК, полученный на основе общих выражений (8), (9) для указанных параметров. На рис. 3, *a* приведено изображение экспериментальной гетероструктуры InAs/InAsP/InP, полученное методом электронной микроскопии. Гетероструктурные ННК выращивались следующим образом [8]. После сгона окисла с подложки InP(111)В выращивался буферный слой InP толщиной 100 nm при температуре подложки 500°C для получения атомарно-гладкой поверхности. Далее температура подложки опускалась до 420°C и напылялось золото толщиной $\sim 1 \text{ nm}$. После этого температура подложки фиксировалась при 390°C и инициировалось формирование InP ННК. После роста InP ННК в течение 20 min открывалась заслонка As на 30 s для формирования InAsP вставки. Далее заслонка As перекрывалась и вновь производилось выращивание InP (верхняя часть InP/InAsP/InP ННК). На обоих интерфейсах прерывание роста не применялось.

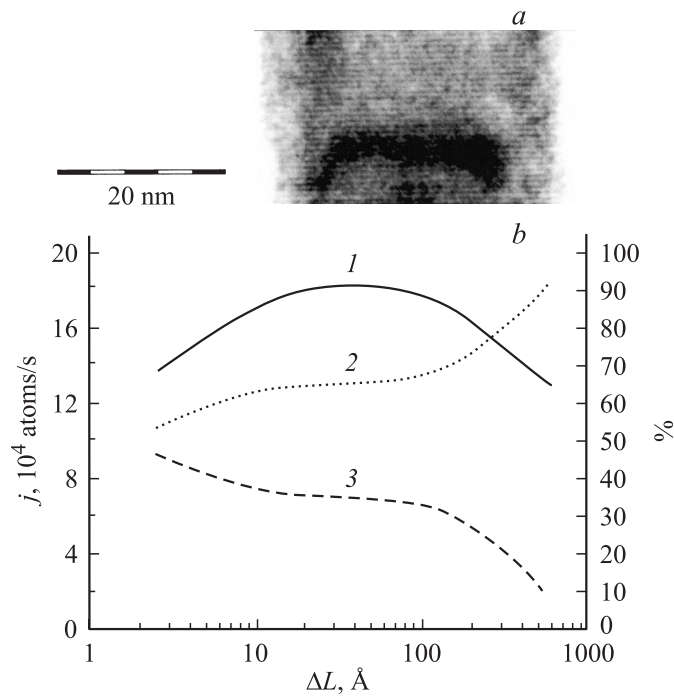


Рис. 3. Трансмиссионное электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения области перехода InAsP/InP в ННК. *b* — изменение концентраций компонентов в процессе формирования гетероструктуры: *1* — суммарный поток обоих компонентов на вершину ННК, *2* — процентное содержание As в гетероструктуре, *3* — процентное содержание P в гетероструктуре.

С учетом данных [9] для параметров системы получаем значения диффузионных коэффициентов $D_1 = 4.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ для P и $D_2 = 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ для As. При длине ННК $L = 1 \mu\text{m}$ формула (11) дает толщину зоны перехода около 6 nm, что соответствует экспериментальным результатам. На рис. 3, *b* представлены результаты расчета концентраций 1- и 2-го компонентов в гетероструктурном InAs/InAsP ННК в зависимости от вертикальной координаты. Следовательно, при типичных условиях роста толщина переходной зоны порядка 2 монослоев, что обеспечивает резкую границу в гетероструктуре.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м. н. И.П. Сошникову за ценные замечания и обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы“ различных программ президиума РАН, президиума СПбНЦ РАН и грантов РФФИ. Н.В. Сибирёв выражает благодарность фонду „Династия“.

Список литературы

- [1] *Dubrovskii V.G., Cirlin G.E., Soshnikov I.P., Tonkikh A.A., Sibirev N.V., Samsonenko Yu.B., Ustinov V.M.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 205325.
- [2] *Glas F.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 121302.
- [3] *Seifert W., Borgstrom M., Deppert K., Dick K.A., Johansson J., Larsson M.W., Martensson T., Skold N., Svensson C.P.T., Wacaser D.A., Wallenberg L.R., Samuelson L.* // J. Cryst. Growth. 2004. V. 272. P. 211.
- [4] *Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V., G.E. Cirlin, V.M. Ustinov* // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 31.
- [5] *Дубровский В.Г., Сибирёв Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 5. С. 1–7.
- [6] *Дубровский В.Г., Сибирёв Н.В., Суриц Р.А., Цырлин Г.Э., Устинов В.М., Tchernycheva M., Harmand J.C.* // ФТП. 2006. Т. 40. В. 9. С. 1103–1111.
- [7] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 304. P. 504.
- [8] *Tchernycheva M., Cirlin G.E., Patriarache G., Travers L., Zwiller V., Perinetti U., Harmand J.C.* // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 1500.
- [9] *Law D.C., Sun Y., Li C.Y., Visbeck S.B., Chen G., Hicks R.F.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 045314.