

01;08

Моделирование роста и формы нитевидных нанокристаллов в отсутствие катализатора

© А.Д. Большаков, М.А. Тимофеева, В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский академический университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный университет, Старый Петергоф
E-mail: acg1235@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 января 2014 г.

Проведено теоретическое исследование роста и морфологии полупроводниковых нитевидных нанокристаллов, получаемых в отсутствие катализатора роста. Построена самосогласованная модель, описывающая одновременно как вертикальный, так и радиальный рост нитевидных нанокристаллов. Показано, что скорость вертикального роста нелинейно зависит от времени на начальном этапе и стремится к постоянному значению на асимптотической стадии. Дана классификация возможных форм нитевидных нанокристаллов в зависимости от условий осаждения. Проведено сравнение результатов с экспериментальными данными по морфологии GaN нитевидных нанокристаллов, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности кремния.

Нитевидные нанокристаллы (ННК) полупроводниковых соединений A₃B₅ и наногетероструктуры на их основе являются весьма перспективными для интеграции микро- и оптоэлектроники, так как ННК могут быть выращены на поверхностях Si без образования дислокаций несоответствия [1–3]. При формировании ННК методом „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) рост происходит в присутствии капли металлического катализатора, например Au [4]. В данном случае нельзя гарантированно избежать нежелательного встраивания атомов катализатора в кристаллическую решетку ННК [5].

Альтернативой механизма ПЖК, позволяющей исключить использование постороннего металла, является бескаталитический рост ННК (или рост в отсутствие внешнего катализатора). Различные варианты бескаталитического роста нашли широкое применение в технологиях синтеза A₃B₅ ННК [6–8]. С его помощью можно получать структуры

высокого кристаллического совершенства даже на сильно рассогласованных подложках [9], в том числе упорядоченные массивы ННК заданного радиуса [10,11]. Эксперименты показывают, что бескаталитические ННК могут иметь сужающуюся или, что более неожиданно, расширяющуюся от основания форму [12–14]. В данной работе мы теоретически исследуем кинетику и морфологию бескаталитических ННК на этапе анизотропного роста. Стадия нуклеации (образования и изотропного роста наноостровков GaN), предшествующая данному этапу, была подробно изучена в работах [15,16].

Рассмотрим формирование ННК без капли катализатора на вершине, считая его форму цилиндрической осью, нормальной к подложке. Следуя [17], для определения скорости латерального роста рассматривается стационарное уравнение диффузии для концентрации адатомов на боковой поверхности. Как и в [17], концентрацию адатомов на подложке будем считать постоянной, что дает первое граничное условие к уравнению диффузии. Второе граничное условие определяется концентрацией адатомов на верхней грани, размер которой может меняться со временем. Следовательно, необходимо также искать распределение концентрации адатомов на этой грани, зависящее от времени. Таким образом, необходимо решить одновременно два уравнения диффузии на верхней грани и боковой поверхности ННК.

Известно, что вертикальный рост ННК осуществляется послойно [18]. Данный факт требует учета нуклеации на верхней грани при решении уравнения диффузии. Будем считать нуклеацию моноцентрической, а ее скорость пропорциональной квадрату максимального значения концентрации на грани (как в моделях необратимого роста). Тогда имеем

$$D_{top}\Delta n_{top}(r) + \chi_{top}J - \frac{n_{top}(r)}{\tau_{top}} - \frac{\sigma_{inc}(n_{top}^R)^2}{\tau_{top}} = 0. \quad (1)$$

Здесь D_{top} — коэффициент диффузии адатомов на верхней грани, $n_{top}(r)$ — концентрация адатомов на расстоянии r от центра грани, χ_{top} — коэффициент адсорбции, J — газовый поток, τ_{top} — характерное время десорбции, $R = R(t)$ — радиус грани, зависящий от времени, σ_{inc} — константа, отвечающая за скорость нуклеации, $n_{top}^R \equiv n_{top}^R(t) = n_{top}(r)|_{r=R(t)}$. Последнюю величину будем определять путем сшивки граничных условий. С учетом ограниченности концентрации в центре верхней грани решение уравнения (1) содержит

модифицированную функцию Бесселя нулевого порядка (I_0):

$$n_{top}(r) = \frac{\sigma_{inc}(n_{top}^R)^2 + n_{top}^R - n_{top}^j}{I_0(R/\lambda_{top})} I_0(r/\lambda_{top}) + n_{top}^j - \sigma_{inc}(n_{top}^R)^2, \quad (2)$$

где $n_{top}^j = \chi_{top} J \tau_{top}$, $\lambda_{top} = \sqrt{D_{top} \tau_{top}}$ — диффузионная длина адатомов на верхней грани. Согласно [17], концентрация адатомов на боковой поверхности определяется выражением

$$n_f(\xi, l) = n_f^j \frac{\sinh(l) + a_{top}(l) \sinh(\xi) + a_s \sinh(l - \xi)}{\sinh(l)}. \quad (3)$$

Здесь ξ, l — вертикальная координата z и длина L ННК соответственно, нормированные на диффузионную длину λ_f на боковой поверхности, $a_{top}(l) = \frac{n_f^{top}(l)}{n_f^j} - 1$, $a_s = \frac{n_s}{n_f^j} - 1$, $n_f^{top}(l) = n_f(\xi = l, l)$, $n_f^j = \chi_f J \tau_f$ и $n_s = n_f(\xi = 0, l) = \text{const}$. Принимая во внимание непрерывность химического потенциала, имеем $n_f^{top} = C_\mu n_{top}^R$, где константа C_μ равна отношению площадей адсорбционных ячеек на верхней грани и боковой поверхности. Теперь запишем условие непрерывности диффузионного потока вдоль границы вершины ННК, которое с учетом (2) и (3) принимает вид

$$\begin{aligned} & \frac{D_{top}}{\lambda_{top}} \left(\sigma_{inc}(n_{top}^R)^2 + n_{top}^R - n_{top}^j \right) \frac{I_1(R/\lambda_{top})}{I_0(R/\lambda_{top})} \\ & = -n_f^j \frac{D_f}{\lambda_f} \frac{(C_\mu n_{top}^R / n_f^j - 1) \cosh(l) - a_s}{\sinh(l)}, \end{aligned} \quad (4)$$

где D_f есть коэффициент диффузии на боковой поверхности. Будем считать, что диффузионная длина на верхней грани мала по сравнению с радиусом грани. Отсюда следует $I_1(R/\lambda_{top})/I_0(R/\lambda_{top}) \approx 1$. Используя (4), находим в явном виде зависимость $n_{top}^R(l)$:

$$\begin{aligned} n_{top}^R(l) &= \frac{1}{2\sigma_{inc}} \left(\sqrt{(1 + C_\mu \coth(l))^2 + 4\sigma_{inc} \left(n_{top}^j + \frac{a_s + \cosh(l)n_f^j}{b \sinh(l)} \right)} \right. \\ & \quad \left. - 1 - C_\mu \coth(l) \right) \stackrel{def}{=} \frac{1}{2\sigma_{inc}} f(l), \end{aligned} \quad (5)$$

где $C'_\mu \equiv C_\mu/b$, $b \equiv D_{top}\lambda_f/\lambda_{top}D_f$.

Следующей задачей является исследование режимов роста ННК и определение возможных типов их морфологии. Согласно (1) и (5), скорость вертикального роста имеет вид

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\Omega_s \sigma_{inc} (n_{top}^R)^2}{\lambda_f \tau_{top}} = \frac{\Omega_s}{4\sigma_{inc} \lambda_f \tau_{top}} f^2(l). \quad (6)$$

Анализ показывает, что на начальном этапе скорость роста ННК должна нелинейно меняться со временем, а на бесконечности иметь постоянное значение, поскольку

$$n_{top}^R(l) \xrightarrow{l \rightarrow 0} n'_s + 2 \frac{n_{top}^j - n'_s - \sigma_{inc} (n'_s)^2}{C'_\mu + (1 + 2\sigma_{inc} n'_s) l} l,$$

$$n_{top}^R(l) \xrightarrow{l \rightarrow \infty} \frac{1}{2\sigma_{inc}} \left(\sqrt{(1 + C_\mu)^2 + 4\sigma_{inc} \left(n_{top}^j + \frac{n_f^j}{b} \right)} - 1 - C_\mu \right). \quad (7)$$

Следуя подходу, изложенному в работе [17], будем считать, что скорость радиального роста пропорциональна концентрации адатомов на боковой поверхности ННК. Тогда радиус ННК длиной l на расстоянии ξ от подложки определяется выражением

$$r(\xi, l) = R_0 + 2\sigma_{inc} n_f^j \rho F_r(\xi, l), \quad (8)$$

где

$$F_r(\xi, l)^{def} = \frac{C_\mu}{2\sigma_{inc} n_f^j} \left(\int_0^\xi f(x)^{-1} dx + \int_\xi^l \frac{\sinh(\xi)}{f(x) \sinh(x)} dx \right) + \int_\xi^l \frac{\sinh(x) - \sinh(\xi) + a_s \sinh(x - \xi)}{f^2(x) \sinh(x)} dx,$$

где R_0 — начальный радиус ННК, $\rho \equiv C_g \frac{\tau_{top}}{\tau_{inc}} \lambda_f$, C_g — фактор формы ННК, τ_{inc}^f — характерное время жизни адатома на боковой поверхности до встраивания. Продифференцируем (8), чтобы определить, какие типы

морфологии ННК предсказывает построенная модель:

$$\frac{\partial r(\xi, l)}{\partial \xi} = 2\sigma_{inc} n_f^j \rho \left(\int_{\xi}^l \frac{(C_{\mu} f(x)/2\sigma_{inc} n_f^j - 1) \cosh(\xi) - a_s \cosh(x - \xi)}{f^2(x) \sinh(x)} dx \right). \quad (9)$$

Анализ данной формулы приводит к следующим выводам:

1) Если $C_{\mu} f(x)/2\sigma_{inc} n_f^j - 1 < 0$ при любых x и $a_s \geq 0$, то $\partial r(\xi, l)/\partial \xi < 0$ при любых ξ , то ННК сужается от основания к верхней грани (конусообразная форма). На рис. 1, *a* представлено полусечение ННК, полученное из (8) для набора параметров, удовлетворяющего описанным условиям;

2) Если $C_{\mu} f(x)/2\sigma_{inc} n_f^j - 1 > 0$ и $a_s \leq 0$, то $\partial r(\xi, l)/\partial \xi > 0$ при любых значениях ξ и ННК расширяется от основания к верхней грани. На рис. 1, *b* представлено полусечение ННК для подходящего набора модельных параметров;

3) Возможно также немонотонное изменение радиуса ННК. В случае $\partial r(\xi, l)/\partial \xi|_{\xi=0} < 0$ и $\partial r(\xi, l)/\partial \xi|_{\xi \rightarrow l} > 0$ существует минимальный радиус ННК. Данный режим реализуется, если диффузионные потоки с подложки и верхней грани направлены на боковую поверхность ННК. На рис. 1, *c* представлено полусечение ННК для рассматриваемого режима;

4) По аналогии с предыдущим случаем, при выполнении условий $\partial r(\xi, l)|_{\xi=0} > 0$ и $\partial r(\xi, l)/\partial \xi|_{\xi \rightarrow l} < 0$ имеется локальный максимум радиуса ННК. На рис. 1, *d* представлено полусечение ННК для такого режима.

Таким образом, модель предсказывает пять типов морфологии, которые могут принимать бескаталитические ННК (включая ННК постоянного радиуса).

Как было отмечено выше, эксперименты по росту GaN ННК на подложках Si, покрытых слоем SiN или AlN, демонстрируют возможность получения кристаллов, уширенных от основания (рис. 2). Используя выражение (8), было проведено моделирование геометрии ННК такого типа, рост которых описан в работе [13] (рис. 3). Значения использованных модельных параметров приведены в подписи к рисунку. Видно, что модель позволяет с хорошей точностью описать форму GaN ННК. В дальнейшем мы планируем провести моделирование формы ННК в различные моменты времени [19], что позволит уменьшить

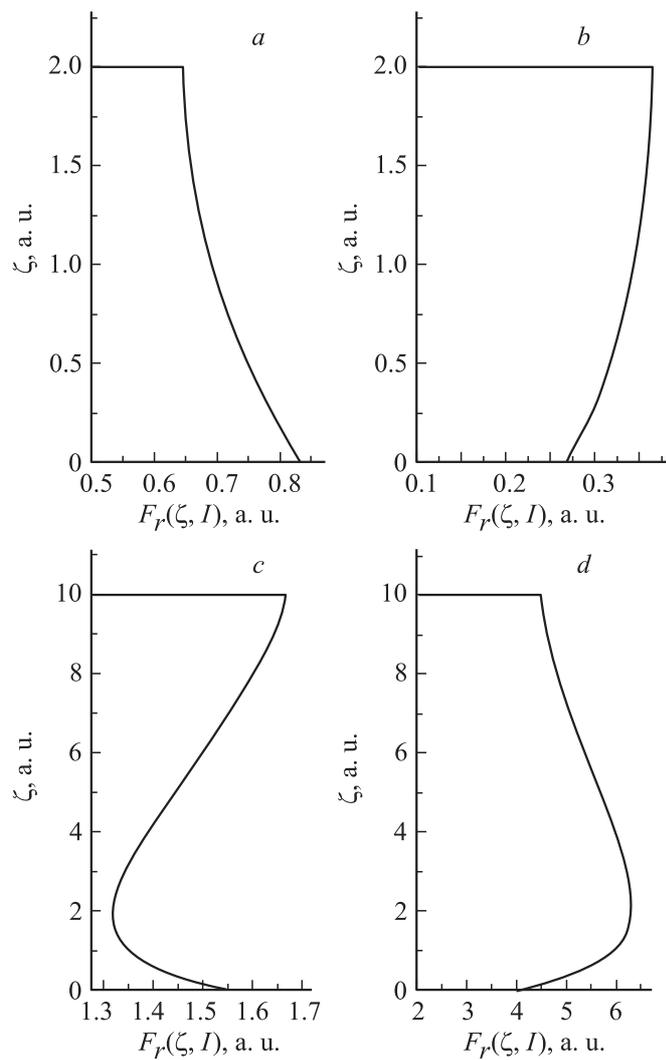


Рис. 1. Результаты моделирования полусечения ННК при $a - a_s = 0$, $\sigma_{inc} n_f^j = C_\mu = b = 1$, $l = 2$, $n_{top}^j = n_f^j$; $b - a_s = 0$, $\sigma_{inc} n_f^j = C_\mu = b = 1$, $l = 2$, $n_{top}^j = 4n_f^j$; $c - a_s = 0.4$, $\sigma_{inc} n_f^j = C_\mu = b = 1$, $l = 10$, $n_{top}^j = 4.23n_f^j$; $d - a_s = -0.5$, $\sigma_{inc} n_f^j = C_\mu = b = 1$, $l = 10$, $n_{top}^j = 0.5n_f^j$.

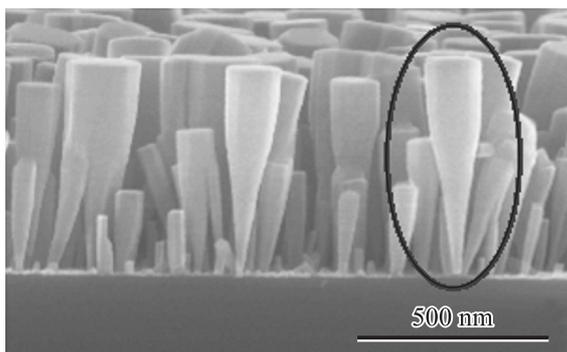


Рис. 2. СЭМ-изображения GaN ННК, выращенных на подложке Si [13]. Форма выделенного ННК была промоделирована на основе выражения (8) (рис. 3).

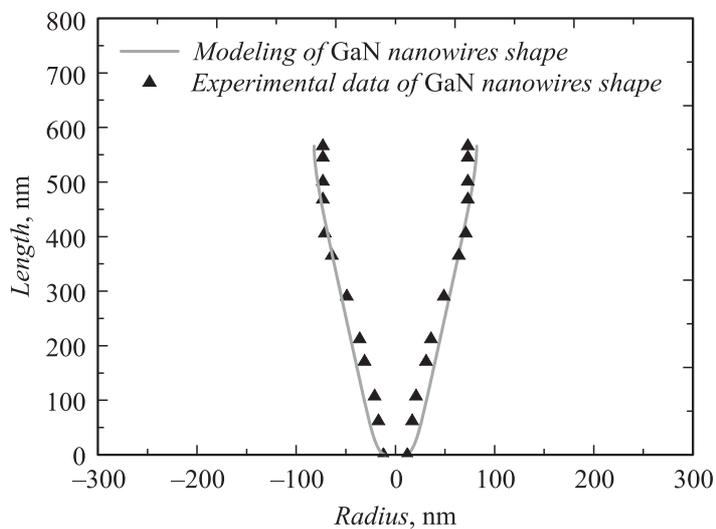


Рис. 3. Форма GaN ННК на Si. Экспериментальные данные [13] и результаты теоретического моделирования. Используемые значения модельных параметров: $a_s = -0.6$, $\sigma_{inc} n_f^j = 0.01$, $n_{top}^j = 10n_f^j$, $C_\mu = b = 1$, $\lambda_f = 50$ nm, $R_0 = 10$ nm, $\rho = 30$ nm.

число подгоночных параметров и более точно определить важные кинетические величины. Кроме того, следует провести учет эффекта затенения [15], который может оказывать существенное влияние на геометрию нижней части ННК.

В заключение, нами предложена диффузионная модель роста ННК в отсутствие катализатора. Получено решение для концентрации адатомов на боковой поверхности и верхней грани ННК. Определена скорость вертикального роста в зависимости от длины ННК, выделено два основных режима роста: нелинейный (при малых длинах ННК) и линейный (асимптотический), определены основные типы морфологии ННК: цилиндрическая, конусообразная, обратный конус, „выпуклая“ и „вогнутая“. Проведенное сравнение с экспериментальными данными по росту GaN ННК на Si свидетельствует о хорошем количественном согласии теории и эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках различных грантов РФФИ, контактов с Минобрнауки, программ президиума РАН и Совета по грантам президента РФ.

Список литературы

- [1] *Thelander C., Agarwal P., Brongersma S. et al. // Mater. Today. 2006. V. 9. N 10. P. 28–35.*
- [2] *Rao C.N.R., Deepak F.L., Gundiah G. et al. // Prog. Solid State Chem. 2003. V. 31. P. 5–147.*
- [3] *Li Y., Qian F., Xiang J. et al. // Mater. Today. 2006. V. 9. N 10. P. 18–27.*
- [4] *Wu Y., Yang P. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. N 13. P. 3165–3166.*
- [5] *Tambe M.J., Ren S., Gradečak S. // Nano Lett. 2010. V. 10. N 11. P. 4584–4589.*
- [6] *Wei W., Bao X.-Y., Soci C. et al. // Nano Lett. 2009. V. 9. N 8. P. 2926–2934.*
- [7] *Songmuang R., Landré O., Daudin B. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. N 25. P. 251 902.*
- [8] *Noborisaka J., Motohisa J., Fukui T. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. N 21. P. 213 102.*
- [9] *Guo W., Zhang M., Banerjee A. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. N 9. P. 3355–3359.*
- [10] *Mandl B., Stangl J., Hilner E. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. N 11. P. 4443–4449.*
- [11] *Hersee S.D., Sun X., Wang X. // Nano Lett. 2006. V. 6. N 8. P. 1808–1811.*

- [12] Bertness K.A., Roshko A., Sanford N.A. et al. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 287. P. 522–527.
- [13] Galopin E., Largeau L., Patriarche G. et al. // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 245 606.
- [14] Bouravleuv A.D., Sibirev N.V., Statkute G. et al. // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 1676.
- [15] Dubrovskii V.G., Consonni V., Gelhaar L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 153 101.
- [16] Dubrovskii V.G., Consonni V., Trampert A. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 165 317.
- [17] Дубровский В.Г., Тимофеева М.А., Тчернычева М. и др. // ФТП. 2013. Т. 47. С. 47–53.
- [18] Calarco R., Meijers R.J., Debnath R.K. et al. // Nano Lett. 2007. V. 7. N 8. P. 2248–2251.
- [19] Consonni V., Dubrovskii V.G., Trampert A. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 155 313.