

01;08

Особенности формирования гетероперехода в нитевидном нанокристалле

© Н.В. Сибирев

Санкт-Петербургский Академический университет
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
E-mail: NickSibirev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 9 сентября 2014 г.

Рассмотрен процесс образования осевых гетероструктур в нитевидных нанокристаллах на основе модели роста по механизму пар–жидкость–кристалл. Предложено объяснение причин возникновения осцилляций состава вблизи гетерограниц. На основе полученных фактов объяснены некоторые экспериментальные данные.

Исследования наноструктур комбинированной размерности активно развиваются в настоящее время. Возникающие в таких системах уникальные свойства позволяют создавать новые приборы нано- и оптоэлектроники [1]. Одним из направлений этих исследований является создание и исследование свойств связанных систем квантовых точек (КТ) и нитевидных нанокристаллов (ННК) [1–10]. Подобные системы могут быть получены осаждением КТ на полученный ранее ННК [10] и во время роста ННК [2–6].

Общепринятым механизмом роста ННК на активированных поверхностях является рост по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) [1,2,11–14]. Рост ННК по этому механизму происходит за счет попадания материала в каплю и кристаллизации пересыщенного жидкого раствора на поверхности „жидкость–кристалл“. Капля может выступать в роли химического [1,2,11] или физического катализатора [11–14]: снижать поверхностную энергию [11–13] или ускорять релаксацию горячих атомов [14].

При исследовании процессов образования гетеропереходов в ННК необходимо учитывать 2 типа процессов: транспортировки материала

из газовой среды или молекулярного пучка в каплю и кристаллизации на границе капля–кристалл.

При выращивании ННК на основе тройных растворов первый процесс является определяющим для состава ННК. В работе [15] экспериментально показано, что при постоянном отношении потоков In и Ga отношение их концентраций в ННК InGaAs может меняться более чем в 5 раз. Однако данный процесс проявляется только при достаточно больших изменениях длины ННК [4,16].

С другой стороны, использование катализатора, хуже растворяющего материал ННК, улучшает качество гетерограниц [8,9]. Последнее хорошо согласуется с давно установленным фактом, что гетероструктуры в ННК GaAsP и InAsP имеют резкую гетерограницу [1,2,4]. Следовательно, для описания формирования гетеропереходов главным процессом является кристаллизация вещества ННК под каплей катализатора.

Данная работа посвящена описанию процесса кристаллизации на границе капля–кристалл во время образования гетероперехода. Для описания рассматриваемого эффекта воспользуемся модификацией метода электрогидравлических аналогий. В нашем случае аналогом напряжения будет выступать разность химических потенциалов, аналогом тока — поток кристаллизующегося вещества в ННК. При этом послыйный состав слоев в ННК может рассматриваться как запись процессов роста ННК во времени, так же как древесные годовичные кольца являются записью изменения состава атмосферы.

Капля в нашем случае может рассматриваться как емкость (конденсатор), кристаллизация на границе капля–кристалл — как сопротивление потоку вещества, а влияние упругих свойств предыдущего монослоя — как индуктивность (см. рис. 1). Полученная электрическая схема является схемой колебательного RLC -контура, в котором при удачно подобранных параметрах возможно возникновение колебаний.

Для простоты описания будем считать, что в процессе формирования участвуют 3 вещества: катализатор C и 2 элемента, из которых состоит ННК A и B , причем эти элементы образуют непрерывный ряд твердых растворов. Примером могут служить ННК SiGe, выращенные с использованием золотого катализатора. Рост ННК, как правило, происходит послойно, в моноцентрическом режиме, при этом размер зародыша следующего слоя заметно меньше диаметра ННК [1,2,12,17,18]. При небольших скоростях роста ННК время формирования следующего

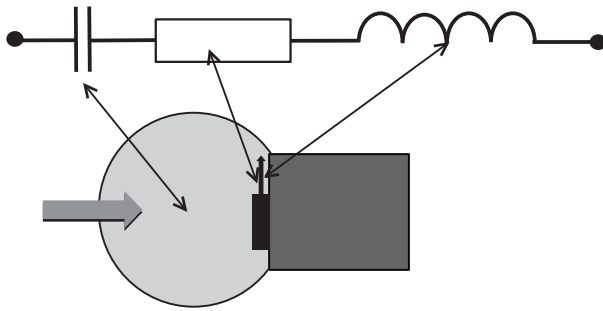


Рис. 1. Электрическая аналогия процессов формирования гетероструктуры в ННК.

монослоя много меньше, чем время между двумя последовательными актами образования монослоев [19]. Это позволяет считать процесс формирования монослоя мгновенным [18,20] и не учитывать, как в это время меняется состав капли. Так как и кремний, и германий плохо испаряются из капли, мы можем записать уравнение изменения состава капли между двумя последовательными актами нуклеации

$$C_i(k+1) = C_i(k) + (z_i - x_i(k))3 \frac{h_M}{\Omega_i D}. \quad (1)$$

Здесь $C_i(k)$ — концентрация i -го компонента в капле после образования k монослоев, z_i — доля i -го компонента в поступающем потоке вещества в каплю, h_M — высота монослоя, D — диаметр ННК, Ω_i — объем атома в жидкой фазе, $x_i(k)$ — доля i -го элемента в k -м слое и $i = A, B$. Состав нового монослоя определяется процессами встраивания в бегущую ступень, скорость движения которой в простейшем приближении линейно зависит от концентрации вещества в жидкой фазе [21]

$$v_i = \Omega_i \beta (C_i(k) - C_i^{eq}(k)). \quad (2)$$

Здесь v_i — скорость движения ступени за счет встраивания в нее i -го компонента, $C_i^{eq}(k)$ — равновесная концентрация i -го компонента в капле, β — геометрический фактор. Тогда состав монослоя может быть найден из уравнения (3)

$$x_i(k+1) = \frac{v_i}{v_A + v_B}. \quad (3)$$

Следует отметить, что, хотя состав монослоя определяется процессами встраивания в ступень, скорость аксиального роста ННК определяется процессами зародышеобразования. Равновесная концентрация i -го компонента в капле зависит от состава уже выросших слоев ННК. Как правило, чем выше концентрация i -го компонента $x_i(k)$ в предыдущем слое, тем легче ему встроиться в кристаллическую решетку ННК и соответственно тем меньше равновесная концентрация. В простейшем случае уравнение для равновесной концентрации может быть записано в следующем виде:

$$C_i^{eq}(k) = C_{i0}^{eq} + b_i(1 - x_i(k)). \quad (4)$$

Здесь C_{i0}^{eq} — равновесная концентрация i -го компонента ННК в растворе над поверхностью ННК, состоящего только из этого компонента, а $b_i = \partial C_i^{eq} / \partial x_i|_{x=z}$. Если поток элемента A мал, $v_B \gg v_A$, то система уравнений (1)–(4) может быть переписана в виде

$$\begin{aligned} \frac{v_B}{\Omega_A \beta} (x_A(k+1) - x_A(k)) &= C_A(1) - C_{A0}^{eq} - b_A(1 - z_A) \\ &- \frac{v_B}{\Omega_A \beta} x_A(k) + b_A(x_A(k) - z_A) - 3 \frac{h_M}{\Omega_A D} \sum_{l=1}^{k-1} (x_A(l) - z_A). \end{aligned} \quad (5)$$

Если считать, что количество материала A , уходящего из капли при каждом акте нуклеации, мало и этот процесс происходит часто, то сумму можно поменять на интеграл

$$\sum_{l=1}^{k-1} (x_A(l) - z_A) \approx \int_1^k (x_A(l) - z_A) dl,$$

а разницу составов при двух последовательных актах нуклеации — на дифференцирование $dx_A/dk \approx x_A(k+1) - x_A(k)$, тогда уравнение (5) примет вид обычного уравнения колебаний маятника с затуханием

$$\begin{aligned} \frac{v_B}{\Omega_A \beta} \frac{dy_A}{dk} &= C_A(1) - C_{A0}^{eq} - b_A(1 - z_A) + \frac{v_B}{\Omega_A \beta} z_A \\ &- \frac{v_B}{\Omega_A \beta} y_A(k) + b_A y_A - 3 \frac{h_M}{\Omega_A D} \int_1^k y_A dk, \end{aligned} \quad (6)$$

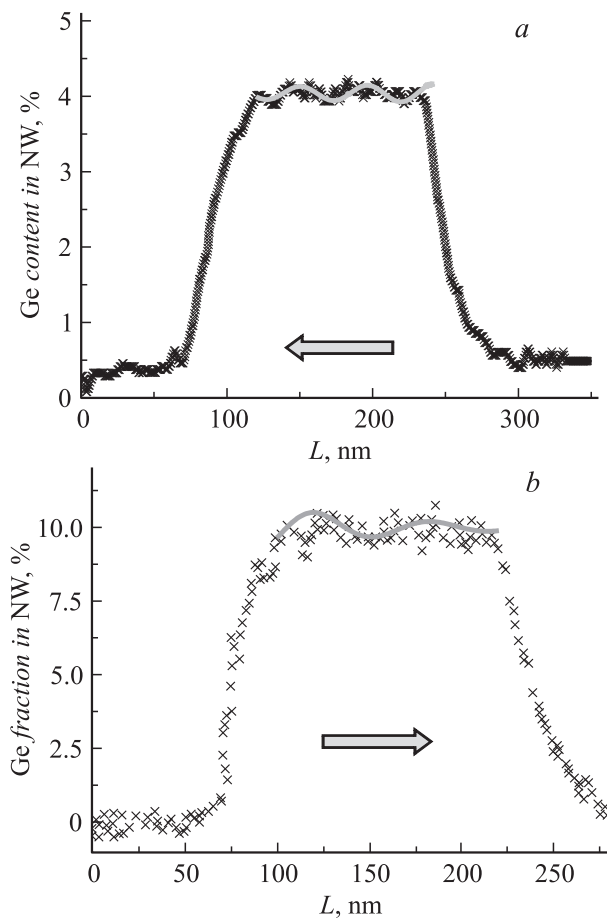


Рис. 2. Доля германия в составе НК Si/Ge в областях гетероперехода $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, экспериментальные данные — крестики: $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_{0.96}\text{Ge}_{0.04}$ по данным работы [5], $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ по данным работы [7], $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_{0.17}\text{Ge}_{0.83}$ по данным работы [22]; сплошные линии — теоретические кривые, полученные из уравнения (6) с параметрами: $1 - b_A \frac{\Omega_{A\beta}}{v_B} = 2.1 \cdot 10^{-3}$ и $\frac{h_M \beta}{D v_B} = 2.1 \cdot 10^{-4}$ (a), $1 - b_A \frac{\Omega_{A\beta}}{v_B} = 9.2 \cdot 10^{-3}$ и $\frac{h_M \beta}{D v_B} = 1.2 \cdot 10^{-4}$ (b), $1 - b_A \frac{\Omega_{A\beta}}{v_B} = 0.011$ и $\frac{h_M \beta}{D v_B} = 6.3 \cdot 10^{-5}$ (c). Стрелками отмечено направление роста НК.

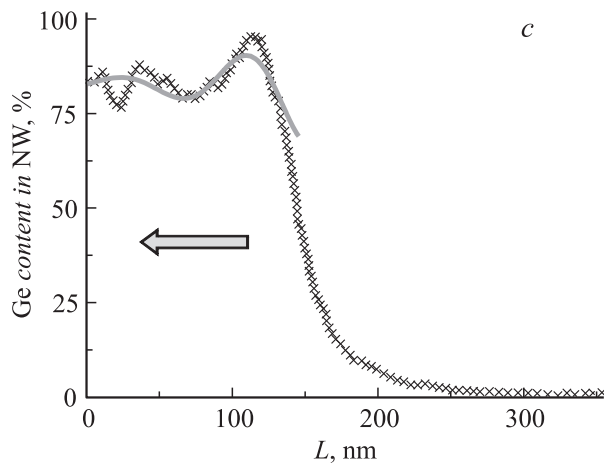


Рис. 2 (продолжение).

$$\frac{d^2 y_A}{dk^2} + \left(1 - b_A \frac{\Omega_A \beta}{v_B}\right) \frac{d}{dk} y_A + 3 \frac{h_M \beta}{D v_B} y_A = 0,$$

где $y_A = x_A - z_A$ — отклонение состава от равновесного значения.

Полученное уравнение (6) позволяет легко объяснить часто наблюдаемые экспериментально осцилляции состава в области гетероперехода [5–7]. На рис. 2 представлено сравнение экспериментальных данных для гетероперехода $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, полученных в работах [5,7,22], с численным моделированием из уравнения (6). Следует отметить, что указанные осцилляции наблюдались только при значениях концентрации германия в гетеропереходе, больших 80% [22] или малых значениях $< 20\%$ [5,7]. Работ, где подобные осцилляции наблюдались бы при 50%-й концентрации Ge, не найдено. Для точного описания изменения состава ННК в области гетероперехода необходимо учесть, что зависимость равновесной концентрации от состава подложки не является линейной, скорость встраивания вещества нелинейно зависит от концентрации вещества в капле [21,22], а также учесть изменение состава капли во время движения ступени [17,18,20].

Таким образом, в работе показано, что наблюдающиеся иногда во время роста осцилляции состава ННК могут не только быть погрешностью измерений, но и объективно существовать.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-22-00018).

Автор признателен профессору В.Г. Дубровскому и Р. Periwal за советы и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] *Dubrovskii V.G.* // Nucleation theory and growth of nanostructures. Heidelberg–New York–Dordrecht–London: Springer, 2014. 601 p.
- [2] *Seifert W., Borgstrom M., Deppert K., Dick K.A., Johansson J., Larsson M.W., Martensson T., Skold N., Svensson C.P.T., Wacaser B.A., Wallenberg L.R., Samuelson L.* // J. Cryst. Growth. 2004. V. 272. P. 211.
- [3] *Bleszynski-Jayich A.C., Fröberg L.E.* et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 245 327.
- [4] *Назаренко М.В., Сибирёв Н.В., Цырлин Г.Э., Patriarche G., Harmand J.-C., Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 17. С. 52.
- [5] *Clark T.E., Nimmatoori P., Lew K.-K., Pan L., Redwing J.M., Dickey E.C.* // Nano Lett. 2008. V. 8. Iss. 4. P. 1246.
- [6] *Paladugu M., Zou J., Guo Y.-N., Zhang X., Kim Y., Joyce H.-J., Gao Q., Hoe Tan H., Jagadish C.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 101 911.
- [7] *Li N., Tan T.Y., Gösele U.* // Appl. Phys. A. 2008. V. 90. P. 591.
- [8] *Perea D.E., Li N., Dickerson R.M., Misra A., Picraux S.T.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 3117.
- [9] *Chou Y.C., Wen C.Y., Reuter M.C., Su D., Stach E.A., Ross F.M.* // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 6407.
- [10] *Хребтов А.И., Талалаев В.Г., Самсоненко Ю.Б., Werner P., Руцкая В.В., Артемьев М.В., Цырлин Г.Э.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 13. С. 36.
- [11] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
- [12] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 5. С. 1.
- [13] *Сибирёв Н.В., Тимофеева М.А., Большаков А.Д., Назаренко М.В., Дубровский В.Г.* // ФТП. 2010. Т. 52. В. 7. С. 1428.
- [14] *Гранкин М.В., Бажин А.И., Гранкин Д.В.* // ФТП. 2014. Т. 48. В. 6. С. 845.
- [15] *Kim Y., Joyce H.J., Gao Q., Hoe Tan H., Jagadish C., Paladugu M., Zou J., Suvorova A.A.* // Nano Lett. 2006. V. 6. N 4. P. 599.
- [16] *Dubrovskii V.G., Xu T., Lambert Y., Nys J.-P., Grandidier B., Stievenard D., Chen W., Pareige P.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 105 501.
- [17] *Sibirev N.V., Nazarenko M.V., Zeze D.A., Lubrovskii V.G.* // J. Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 51.
- [18] *Сибирёв Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 14. С. 77.

- [19] *Wen C.-Y., Tersoff J., Reuter M.C., Stach E.A., Ross F.M.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 195 502.
- [20] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 195 426.
- [21] *Чернов А.А.* // УФН. 1961. Т. LXXIII. В. 2 С. 277.
- [22] *Periwal P., Sibirev N.V., Patriarche G., Salem B., Bassani F., Dubrovskii V.G., Baron T.* // Nano Lett. 2014. V. 14. Iss. 9. P. 5140.