

Начальный этап роста нитевидных нанокристаллов

© Н.В. Сибирёв^{*,†}, М.В. Назаренко^{*}, Г.Э. Цырлин^{+,*,×}, Ю.Б. Самсоненко^{+,*,×}, В.Г. Дубровский^{+,*}

^{*} Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр Российской академии наук, 195220 Санкт-Петербург, Россия

[†] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

[×] Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 190103 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 апреля 2009 г. Принята к печати 30 апреля 2009 г.)

Теоретически и экспериментально исследован вопрос о начальном этапе образования полупроводниковых нитевидных нанокристаллов по механизму „пар–жидкость–кристалл“. Показано, что капли малого размера либо зарастают, либо „всплывают“ вместе с поверхностью двумерного эпитаксиального слоя. Рассчитана геометрическая форма нитевидных нанокристаллов на начальном этапе роста. Приведены экспериментальные данные по образованию GaAs-нанокристаллов методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs(111)В, активированных Au.

Вертикальные нитевидные нанокристаллы (ННК) Si, Ge, а также полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ представляют большой интерес как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения. ННК могут быть использованы в наноэлектронике (полевые транзисторы, туннельные диоды, одноэлектронные устройства) [1], нанофотонике (светодиоды, лазеры, источники одиночных фотонов) [2], нано-электромеханических системах [3] и солнечной энергетике (фотоэлектрические преобразователи) [4]. Обычно полупроводниковые ННК выращиваются по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) [5–8]. В данном механизме полупроводниковый материал поступает в жидкую каплю раствора с металлическим катализатором (Au) из газовой среды и кристаллизуется на поверхности раздела „жидкость–кристалл“ под каплей. Для наблюдения эффектов размерного квантования, выращивания ННК на рассогласованных подложках и т.д. представляет интерес получение ННК возможно меньшего диаметра, который определяется начальным этапом роста. Цель данной работы заключается в исследовании данного этапа, уточнении ранее полученных результатов о минимальном размере капли, из которой возможно образование („прорастание“) ННК, а также расчете геометрии ННК у поверхности подложки.

Уже давно известно [5], что ННК образуются только на достаточно больших каплях. Это объясняется влиянием размерного эффекта Гиббса–Томсона [5,8–10], конкуренцией роста ННК и подложки [7] и замедлением скорости нуклеации на грани малого размера [10]. Обозначим через r_c минимальный радиус ННК, который может образоваться по механизму ПЖК при данных условиях осаждения. Выражение для r_c можно найти в указанных выше работах; в дальнейшем значение r_c предполагается известным. Например, влияние эффекта Гиббса–Томсона приводит к следующему выражению

для r_c :

$$r_c = \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L \sin \alpha_t}{\Delta\mu_{LS}^\infty}. \quad (1)$$

Здесь γ_{LV} — поверхностная энергия раздела „жидкость–пар“; Ω_L — объем, занимаемый атомом в жидкой фазе; α_t — краевой угол капли, находящейся на вершине ННК (см. рис. 1, а); $\Delta\mu_{LS}^\infty$ — разность химических потенциалов в жидкости и на поверхности твердого тела. Однако величина r_c в перечисленных выше работах определялась для капли, которая находится на вершине ННК при стационарном росте (тогда радиус основания капли равен радиусу ННК и постоянен во времени), а не на поверхности подложки. Такое рассмотрение не совсем корректно, поскольку ПЖК-рост начинается именно из капли, лежащей на поверхности.

Очевидно, что капли на вершине ННК и на поверхности находятся в разных условиях. Силы поверхностного натяжения в них направлены по-разному, поэтому капли имеют разные краевые углы, которые мы обозначим α_b и α_t соответственно (рис. 1). При ПЖК-росте всегда верно неравенство $\alpha_t > \alpha_b$. Предположим, что объем V капли на подложке и на вершине ННК одинаков, а также что капля имеет форму шарового сегмента. Выражая радиус основания капли r через объем V и краевой угол α , получаем

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{\pi f(\alpha)}}. \quad (2)$$

где

$$f(\alpha) = \frac{(1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha)}{\sin^3 \alpha}. \quad (3)$$

Так как в силу сделанных предположений при появлении ННК объем капли V сохраняется, а краевой угол меняется с α_b на α_t , должен измениться радиус основания капли. Обозначим радиус основания капли на

[†] E-mail: NickSibirev@yandex.ru

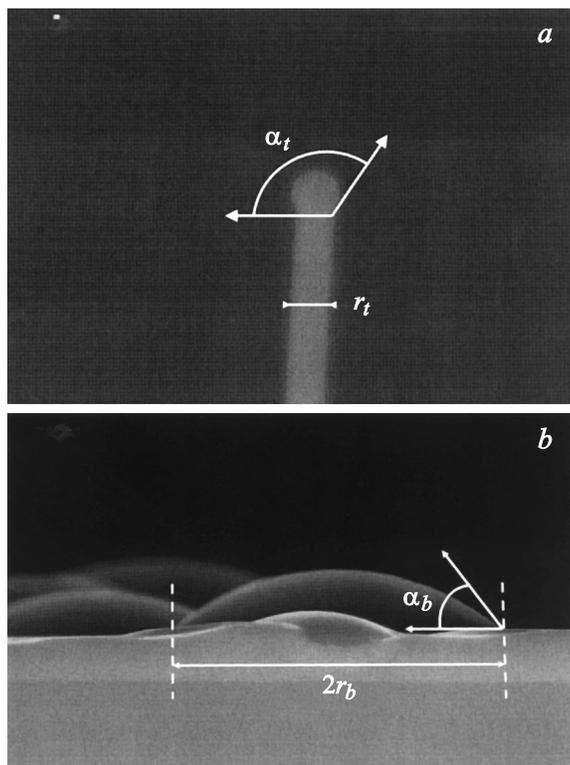


Рис. 1. *a* — капля катализатора на вершине GaAs-ННК; r_t — радиус капли на вершине; α_t — краевой угол капли на вершине ННК. *b* — капля катализатора Au–Ga на поверхности подложки GaAs(111)B; r_b — радиус капли на поверхности подложки, α_b — краевой угол капли на поверхности подложки.

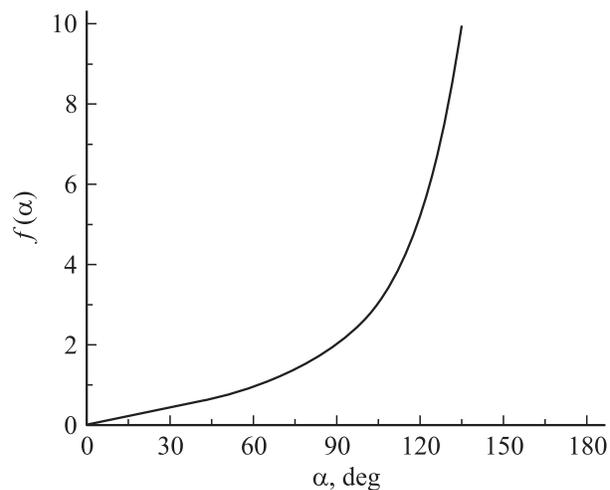


Рис. 2. График функции $f(\alpha)$.

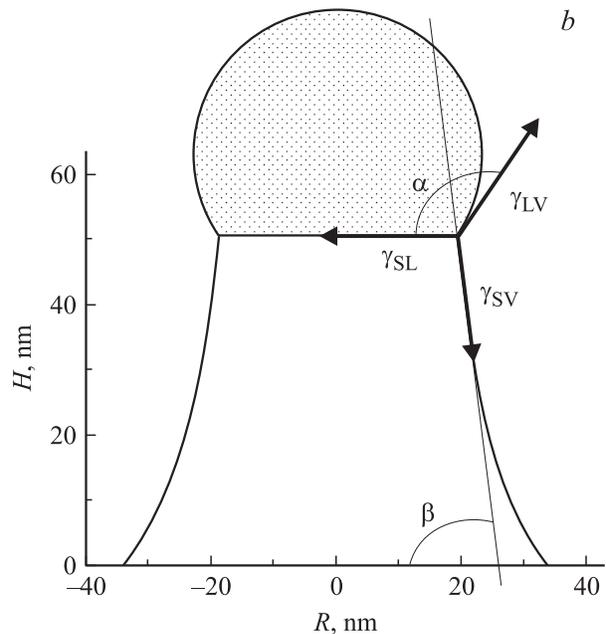
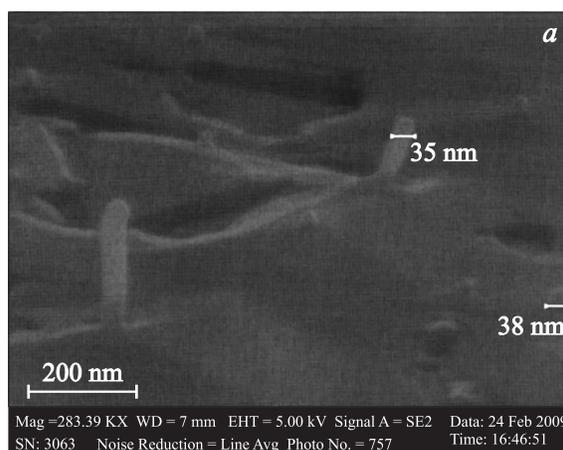


Рис. 3. *a* — GaAs-ННК и капли катализатора Au-Ga на поверхности подложки GaAs(111)B. *b* — форма ННК, рассчитанная численным интегрированием уравнения (8).

вершине ННК r_t , а на подложке r_b (рис. 1). Используя (2) и (3), получим выражение для r_t :

$$r_t = \sqrt[3]{\frac{3V}{\pi f(\alpha_t)}} = r_b \left(\frac{f(\alpha_b)}{f(\alpha_t)} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

При физических значениях краевого угла α (от 0 до π) функция $f(\alpha)$ монотонно возрастает (рис. 2). Тем самым из $\alpha_b < \alpha_t$ следует $r_b > r_t$, т.е. при образовании ННК радиус основания капли уменьшается. Соответственно радиус ННК будет меньше радиуса основания капли на его вершине. Если после образования ННК итоговый радиус основания капли на его вершине окажется меньше критического радиуса r_c , необходимого для стационарного роста ННК, то дальнейший рост ННК окажется невозможен.

Если радиус основания капли на плоской поверхности меньше r_c ($r_b < r_c$), то капля окажется покрытой нарастающим поверхностным слоем. Если же начальный радиус основания капли больше r_c , но радиус основания капли на вершине ННК меньше r_c ($r_b > r_c > r_t$), то будет наблюдаться эффект „всплывания“ капли вместе с растущей поверхностью подложки (рис. 3, *a*). Из рисунка видно, что радиус самого тонкого проросшего ННК

(35 нм) меньше, чем размер самой большой капли, всплывающей вместе с поверхностью (38 нм).

Таким образом, необходимым условием для роста ННК по механизму ПЖК является неравенство для начальной капли вида

$$r_b > r_c \left(\frac{f(\alpha_t)}{f(\alpha_b)} \right)^{1/3} \equiv r_m. \quad (5)$$

Это неравенство сильнее классического условия $r_b > r_c$ и накладывает более жесткие требования на условия осаждения при эпитаксиальном выращивании ННК малого радиуса. Таким образом, если начальный размер капли больше минимального радиуса (5) ($r_b > r_m$), то из нее образуется устойчиво растущий ННК. Если же размер начальной капли меньше минимального радиуса (5), но больше критического радиуса ННК ($r_m > r_b > r_c$), то капля остается на поверхности. Капли с размером меньше критического ($r_c > r_b$) полностью зарастают растущим слоем.

Ростовые эксперименты проводились на установке молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) ЭП1203, оснащенной эффузионными источниками галлия, мышьяка, золота. Образцы с ННК выращивались по следующей схеме. После удаления окисного слоя с поверхности легированной подложки GaAs(111) осаждался буферный слой арсенида галлия толщиной ~ 100 нм при температуре подложки 600°C . После этого температура подложки понижалась до 550°C , при которой осаждался слой Au для формирования эвтектических капель Au–Ga. При этом в процессе осаждения золота выключался поток As_4 на подложку. Затем поверхность выдерживалась при той же температуре в течение 1 мин при выключенном потоке мышьяка. GaAs-ННК выращивались при скорости осаждения 0.2 монослоя в секунду и температуре подложки 580°C . Время роста ННК составляло 15 минут. Исследования полученных образцов проводились методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Zeiss SUPRATM 25.

На рис. 3,а видно наличие „пьедесталов“ под непроросшими каплями и уменьшение радиуса основания ННК. Для определения формы ННК на начальном этапе роста воспользуемся дифференциальным уравнением, следующим из (2):

$$\frac{d\alpha}{dr} = -\frac{3}{r} \frac{f(\alpha)}{f'(\alpha)}. \quad (6)$$

Пусть угол наклона поверхности, примыкающий к капле, равен β , а H есть высота ННК (рис. 3,б). Из геометрических соображений ясно, что $\text{tg}\beta = -dH/dr$. Из соотношения Юнга [11] следует

$$\gamma_{sv} \sin\beta = \gamma_{lv} \sin\alpha,$$

а также

$$\gamma_{sv} \cos\beta = \gamma_{lv} \cos\alpha + \gamma_{sl},$$

где γ_{sv}, γ_{sl} — поверхностные энергии раздела кристалл–пар и кристалл–жидкость соответственно.

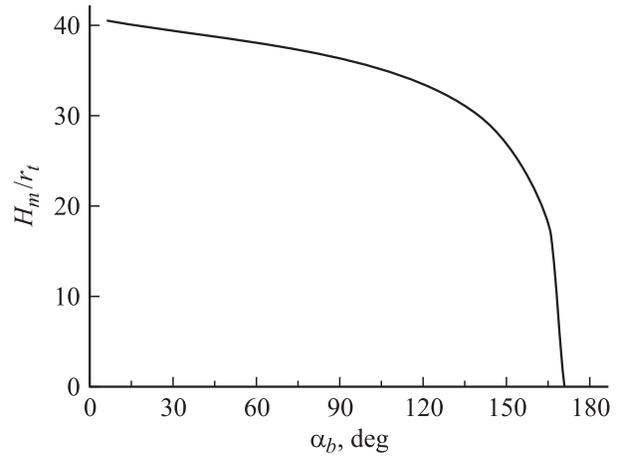


Рис. 4. График зависимости максимального значения отношения H_m/r_t от угла α_b .

Отсюда получаем дифференциальное соотношение

$$\frac{dr}{dH} = -\frac{\cos\alpha + \gamma_{sl}/\gamma_{lv}}{\sin\alpha}. \quad (7)$$

Из уравнений (2), (6) и (7) следует дифференциальное уравнение на форму ННК в виде зависимости $\alpha(H)$

$$r_b \frac{d\alpha}{dH} = \left(\cos\alpha + \frac{\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \right) (\cos\alpha + 2) \sqrt[3]{\frac{f(\alpha)}{f(\alpha_b)}} \quad (8)$$

с начальным условием $\alpha(H=0) = \alpha_b$. Данное уравнение можно проинтегрировать численно. Заметим, что форма ННК зависит лишь от отношения γ_{sl}/γ_{lv} . На рис. 3,б показана форма ННК, вычисленная из уравнения (8) в случае $\gamma_{sl}/\gamma_{lv} = 0.37$, что соответствует параметрам GaAs-ННК $\gamma_{sl} = 0.55$ Дж/м², $\gamma_{lv} = 1.5$ Дж/м² [12]. Легко видеть, что по мере осаждения материала (при $H \rightarrow \infty$) контактный угол капли стремится к $\alpha_\Gamma = \arccos(-\gamma_{sl}/\gamma_{lv})$, если $\gamma_{sv}/\gamma_{sl} < 1$, или к 2π , если $\gamma_{sv}/\gamma_{sl} > 1$. Второй случай маловероятен, так как для образования капель требуется выполнение условия $\gamma_{sl} + \gamma_{lv} > \gamma_{sv}$ [11], а для роста ННК по ПЖК-механизму необходимо условие $\gamma_{sl} < \gamma_{sv}/\sqrt{3}$ [10]. Оценим длину ННК, на которой существенно изменяется его радиус и контактный угол капли. Для этого обозначим длину ННК, на которой радиус отличается от радиуса ННК при стационарном росте на 5%, через H_m . Ясно, что величина H_m зависит от α_b и α_Γ . Несложно численно сосчитать максимальное значение отношения H_m/r_t в зависимости от α_Γ при фиксированном α_b . Проведя подобные вычисления при различных значениях α_b , мы получим график, приведенный на рис. 4. Эти расчеты показывают, что при любых значениях α_b и α_Γ в диапазонах $0 < \alpha_b < 19\pi/20$ и $\pi/20 < \alpha_\Gamma < 19\pi/20$, на высотах, больших $H_m = 45r_t$, радиус практически перестает изменяться. Разумеется, при конкретных значениях α_b и α_Γ радиус может стабилизироваться и заметно раньше.

Таким образом, в работе показано, что минимальный размер капли r_m , из которой может быть выращен ННК, больше минимального радиуса ННК при стационарном росте r_c . При этом r_m и r_c связаны соотношением (5). Следовательно, существуют капли катализатора, которые всплывают вместе с растущей поверхностью подложки. Теоретически рассчитана форма ННК на начальном этапе роста. Показано, что площадь сечения ННК при его длине больше $45r_t$ не изменяется для любых материалов. Теоретические результаты находятся в качественном соответствии с экспериментальными данными по выращиванию GaAs-ННК методом МПЭ на поверхности GaAs(111)В, активированной Au.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям, различными грантами РФФИ, научными программами РАН и президиума СПбНЦ РАН. Н.В. Сибирёв благодарит совет по грантам Президента РФ за финансовую поддержку.

Авторы признательны И.П. Сошникову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] T. Bryllert, L.-E. Wernersson, L.E. Fröberg, L. Samuelson. IEEE Electron. Dev. Lett., **27** (5), 323 (2006).
- [2] Shingo Hirano, Nobuo Takeuchi, Shu Shimada, Kyosuke Masuya, Katsuhiko Ibe, Hideo Tsunakawa, Makoto Kuwabara. J. Appl. Phys., **98**, 094 305 (2005).
- [3] S. Perisanu, V. Gouttenoire, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, M. Bechelany, D. Cornu, S.T. Purcell. Phys. Rev. B, **77**, 165 434 (2008).
- [4] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B.A. Korevaar, O. Sulima, J. Rand. Appl. Phys. Lett., **91**, 233 117 (2007).
- [5] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [6] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирёв. Письма ЖТФ, **32** (5), 1 (2006).
- [7] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирёв. Письма ЖТФ, **32** (24), 10 (2006).
- [8] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. J. Cryst. Growth, **304** (2), 504 (2007).
- [9] L.E. Fröberg, W. Seifert, J. Johansson. Phys. Rev. B, **76**, 153 401 (2007).
- [10] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, J.C. Harmand, F. Glas. Phys. Rev. B, **78**, 235 301 (2008).
- [11] T. Young. *An Essay on the Cohesion of Fluids* (London, Phil. Trans. R. Soc. Lond) p. 1805.
- [12] *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series*, ed in Chief W. Martienssen. *Group III: Condensed Matter*, v. 42. *Physics of Covered Solid Surfaces*, ed. by H.P. Bonzel (Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002).

Редактор Т.А. Полянская

Initial stage of nanowire growth

N.V. Sibirev*, M.V. Nazarenko*, G.E. Cirlin^{+,*,×},
Yu.B. Samsonenko^{+,*,×}, V.G. Dubrovskii^{+,*}

* St. Petersburg Physics and Technology Centre for Research and Education,
Russian Academy of Sciences,
195220 St. Petersburg, Russia
+ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
× Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
190103 St. Petersburg, Russia

Abstract Initial stage of nanowire formation by „vapor–liquid–crystal“ growth mechanism is considered. It is shown that small droplets either get covered by substrate growth or stay on the growing surface. Geometrical shape of nanowires during initial growth stage is calculated. Experimental data for molecular-beam epitaxy GaAs nanowire growth on Au activated GaAs(111)B surface is presented.