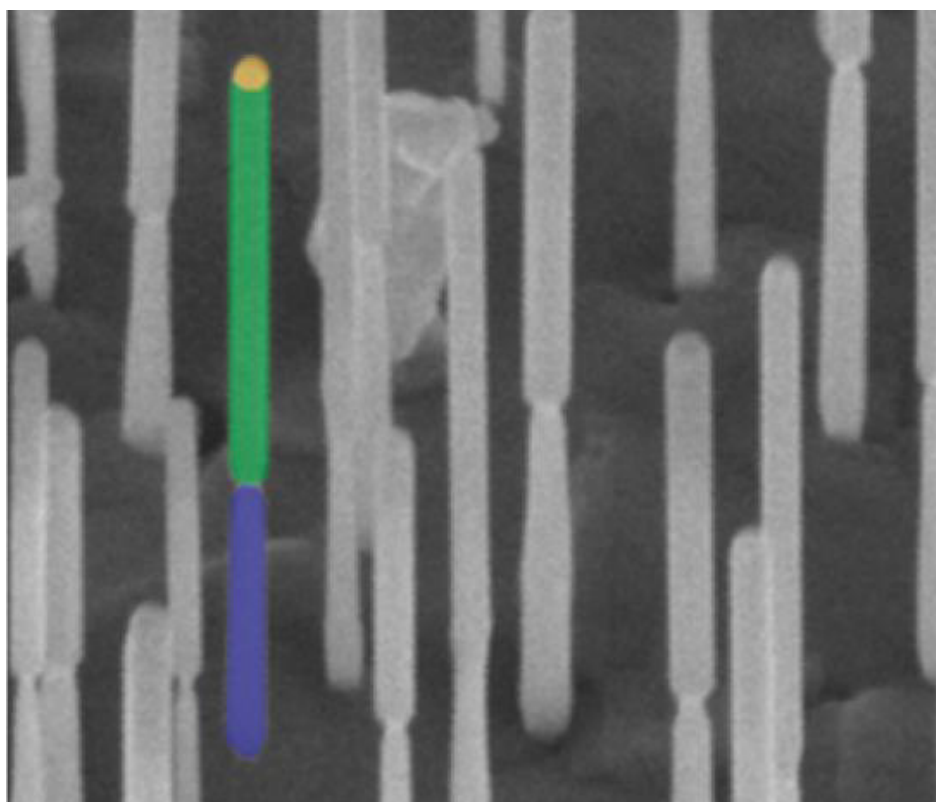


В.Г. Дубровский, Г. Э. Цырлин

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НИТЕВИДНЫЕ
НАНОКРИСТАЛЛЫ: РОСТ, ФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЯ**



**Санкт-Петербург
2019**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В. Г. Дубровский, Г. Э. Цырлин

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НИТЕВИДНЫЕ
НАНОКРИСТАЛЛЫ: РОСТ, ФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЯ**

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

**РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки (специальности) «16.04.01 техническая физика»
в качестве пособия для реализации основных профессиональных
образовательных программ высшего образования бакалавриата
(магистратуры, специалитета)**

Санкт-Петербург

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

2019

В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: рост, физические свойства и приложения. – СПб: Университет ИТМО, 2019. – 128 с.

Рецензенты: Сибирев Н. В., к.ф.-м.н., научный сотрудник, Университет ИТМО.

В настоящем учебном пособии дано введение в современное состояние исследований полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК), в особенности, ННК полупроводниковых соединений III-V. Изложены физические основы выращивания ННК по механизму «пар-жидкость-кристалл» и основные эпитаксиальные технологии синтеза ННК. Детально рассмотрены термодинамические и кинетические факторы, определяющие морфологические свойства, состав и кристаллическую структуру ННК. Изложены основные теоретические модели роста и структуры ННК. Приведены данные по физическим свойствам ННК и возможностям их применений в нанофотонике, наноэлектронике и нанобиотехнологии. Учебное пособие предназначено для магистров, обучающихся по направлению подготовки «16.01.04 техническая физика».



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2019

©Дубровский В. Г., Цырлин Г. Э., 2019

Содержание

Введение.....	4
Глава I. Процессы роста нитевидных нанокристаллов	7
1.1. Механизм роста «пар-жидкость-кристалл».....	7
1.2. Альтернативные механизмы роста ННК	11
1.3. Роль размерных эффектов	13
1.4. Роль поверхностной диффузии	16
1.5. Релаксация упругих напряжений	19
1.6. Кристаллическая структура III-V ННК	20
Вопросы для самоконтроля.....	24
Глава II. Морфология и структура III-V нитевидных нанокристаллов	25
2.1. Условия роста ННК	25
2.2. Зависимость скорости роста от радиуса	28
2.3. Температурная зависимость морфологии ННК	31
2.4. Изменение формы ННК	34
2.5. Условия формирования гексагональной фазы.....	37
Вопросы для самоконтроля.....	41
Глава III. Свойства и применения нитевидных нанокристаллов	42
3.1. Оптические свойства нитевидных нанокристаллов и излучатели на их основе.....	42
3.2. Электрофизические и транспортные свойства нитевидных нанокристаллов и приборы на их основе	46
3.3. Магнитные свойства нитевидных нанокристаллов	47
3.4. Полевые эмиттеры на основе нитевидных нанокристаллов.....	48
3.5. Фотоэлектрические преобразователи	48
3.6. Наносенсоры	51
Вопросы для самоконтроля.....	53
Список литературы	54
Подписи к рисункам.....	60
Приложение I. Рисунки.....	66

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в технологических методах выращивания и диагностики наноструктур различного типа, достигнутый в последнее время, продолжает буквально на наших глазах преобразовать информационный мир и повседневную жизнь человека. Фундаментальные и прикладные исследования методов создания и свойств наноструктур в конденсированных средах принято объединять общим термином «наноматериалы и нанотехнологии». В некотором смысле понятие нанотехнологии даже шире традиционного подразделения областей знаний – физики, химии, биологии и других дисциплин, поскольку управление свойствами системы на атомарном уровне стирает различия между объектами исследования. Полупроводниковые гетероструктуры, впервые синтезированные в 1960-х годах, быстро нашли применение в оптоэлектронных устройствах и высокоскоростной СВЧ электронике. Затем были созданы наноструктуры с одномерным (квантовые ямы), двумерным (квантовые проволоки) и трехмерным (квантовые точки) ограничением носителей заряда, приводящим к квантованию спектра энергетических состояний. Уникальные транспортные, электрические, оптические, адсорбционные и иные характеристики ансамбля наноструктур определяются их размером и морфологией. Наличие нетривиальной связи между физическими характеристиками частиц и их геометрией делает актуальной задачу контролируемого выращивания наноструктур с заданным размером, плотностью и формой.

В настоящем учебном пособии рассматриваются фундаментальные и прикладные аспекты синтеза, свойств и применений одномерных полупроводниковых наноструктур, перпендикулярных поверхности подложки. Такие наноструктуры называются нитевидными нанокристаллами (ННК), иначе – нановискерами. Полупроводниковые ННК обычно выращиваются на предварительно подготовленных поверхностях. В большинстве случаев используется активация поверхности металлическими каплями – катализаторами роста. Исследования ростовых процессов и свойств ННК процессов в настоящее время привлекают большой интерес. Это объясняется, в первую очередь, перспективными применениями ННК в различных областях микроэлектроники, оптоэлектроники, наномеханики и нанобиотехнологии. На основе ННК можно создавать полевые и гетеробиполярные транзисторы, светоизлучающие устройства со сверхнизким энергопотреблением, различные типы сенсоров, зонды для атомно-силовых микроскопов, автоэмиссионные катоды, туннельные диоды, одноэлектронные транзисторы, однофотонные излучатели и т.д. Чрезвычайно эффективная релаксация упругих напряжений на боковой поверхности позволяет выращивать бездислокационные ННК в сильно рассогласованных гетероэпитаксиальных системах, что невозможно в двумерных пленках. Ансамбли полупроводниковых ННК также представляют собой уникальный

объект для проведения фундаментальных исследований процессов роста и свойств одномерных наноструктур. К наиболее интересным фундаментальным вопросам относятся: физика нуклеации в системах пониженной размерности, модификация свободной энергии за счет поверхностных эффектов, кристаллографическая структура ННК, одномерный транспорт носителей, эффекты размерного квантования, большие отношения объема к площади поверхности, высокая чувствительность проводимости к управлению полем и к модификации поверхности кристалла. Одномерность объектов, сосуществование нескольких фаз вещества при формировании ННК, наличие нетривиальных размерных эффектов делает актуальной задачу моделирования процессов роста и физических свойств ННК.

В 2005 г. ННК вышли на первое место по числу публикаций в области физики (более 500 статей в год), далеко обогнав ставшие уже традиционными нанообъекты: квантовые точки, горизонтальные квантовые проволоки и т.д. Дислокационный рост одномерных кристаллов был открыт еще в 1950-х годах, а первая работа Р.Вагнера и В.Эллиса по выращиванию Si вискером из паров SiCl_4 и H_2 на поверхности Si(111), активированной Au, датируется 1964 г. В нашей стране прогресс в данной области связан с работами Е.И.Гиваргизова. Уже к середине 1970-х годов было достигнуто удовлетворительное понимание основных ростовых процессов, и появилась исторически первая модель роста по механизму «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК). Затем в данной теме последовало некоторое «затишье», а в начале 2000-х годов интерес к ННК возобновился на качественно новом уровне. Развитие методик подготовки активированной поверхности, ростовых технологий и методов диагностики сегодня позволяет создавать и исследовать ансамбли ННК с диаметром порядка 10 нм, контролируемой длиной, формой и плотностью, получать регулярные массивы ННК, выращивать осевые и радиальные гетероструктуры в ННК и т.д.

Несмотря на значительный технологический прогресс в области синтеза и диагностики полупроводниковых ННК, достигнутый благодаря работам групп Ч.Либеры (Гарвардский университет, США), Л.Самуэльсона (университет г. Лунда, Швеция), П.Янга (Университет Беркли, США) и многих других исследователей, физика полупроводниковых ННК является развивающейся, а не завершенной областью нанотехнологии. Поэтому целью учебного пособия является не только описание достигнутых результатов, но и анализ наиболее актуальных проблем на уровне подготовки магистров по направлению подготовки «16.04.01 техническая физика». В целом, развитие исследований в области полупроводниковых ННК в России необходимо для решения важнейшей задачи: создания новых материалов с контролируемыми свойствами на основе непланарных нанообъектов. Следует подчеркнуть, что ННК формируются не в результате процессов самоорганизации, как, например, квантовые точки при росте по механизму Странского-Крастанова, а за счет каталитического роста на

предварительно подготовленной поверхности. Возможность прецизионного контроля диаметра, высоты, формы, плотности, структуры и состава ННК является, на наш взгляд, главным преимуществом, позволяющим существенно улучшить свойства материала и создать новое поколение функциональных наноустройств с качественно новыми характеристиками.

Учебное пособие «Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: рост, физические свойства и приложения» является углубленным и дополненным изложением раздела, посвященного нитевидным нанокристаллам (ННК), в рамках курса «Теоретические основы эпитаксии наноструктур». Курс читается магистраном второго года обучения по МОП «Материалы фотоники» в Университете ИТМО. Овладев материалом, изложенным ниже, обучающиеся получают знания, необходимые для успешной профессиональной деятельности и выполнения самостоятельной научной работы. Работа включает в себя освоение теории, приобретение навыка использования ее аппарата, приобретение практических знаний в области эпитаксии наногетероструктур на основе полупроводниковых ННК для различных приложений, в том числе разработки технологии и производства эпитаксиальных структур для излучателей и детекторов излучения, а также сверхскоростных оптических межсоединений.

Для успешного освоения учебного пособия студентам необходимо обладать знаниями по физике твердого тела, статистической физике, физико-химии поверхности, различным разделам высшей математики.

Предметом изучения являются следующие объекты:

- Полупроводниковые соединения типа III-V и их физико-химические свойства.
- Методы синтеза и выращивания ННК полупроводниковых соединений III-V.
- Механизм роста «пар-жидкость-кристал».
- Наногетероструктуры на основе соединений III-V и их физико-химические свойства.
- Основы технологии молекулярно-пучковой эпитаксии и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений.
- Одномерные наногетероструктуры и эффекты размерного квантования в них.
- Механизмы релаксации упругих напряжений в ННК, выращиваемых на рассогласованных подложках.
- Методы контроля кристаллической фазы и политипизма в III-V ННК.
- Лазерные и светодиодные структуры на основе ННК.

В результате изучения учебного пособия студенты должны приобрести следующие знания:

- Основные понятия, законы и модели физики твердого тела.

- Физико-химические свойства, особенности зонной структуры полупроводниковых соединений III-V.

- Типовые технологические процессы получения полупроводниковых материалов.

- Различные методики синтеза полупроводниковых нанобъектов:

- Молекулярно-пучковая эпитаксия
- Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений.

- Знание типового научно-технологического оборудования для эпитаксиального синтеза полупроводниковых структур.

- Знание основных методов синтеза и свойств ННК.

- Знание фундаментальных и прикладных аспектов синтеза, свойств и применений одномерных полупроводниковых наноструктур.

- Представление об основных приборных применениях ННК.

В результате изучения дисциплины слушатели должны приобрести следующие умения и навыки:

• Знать принципы работы с оборудованием синтеза полупроводниковых структур и нанобъектов.

• Владеть методами молекулярно-пучковой эпитаксии.

• Правильно обосновывать критерии выбора вариантов технологии.

• Уметь моделировать свойства полупроводниковых ННК.

Глава I. ПРОЦЕССЫ РОСТА НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

1.1. Механизм роста «пар-жидкость-кристалл»

Концепция одномерных квантово-размерных структур – квантовых проволок – была предложена Х.Сакаки в 1980 г. [1]. В дальнейшем были разработаны экспериментальные методы формирования квантовых проволок в плоскости подложки, использующие рост в V-образных канавках, осаждение на вицинальные поверхности и т.д. Возможность выращивания вертикальных нитевидных кристаллов (вискеров) на поверхностях, активированных каплями катализатора роста, была впервые продемонстрирована в 1964 г. Р.Вагнером и В.Эллисом [2]. В данной работе проводилось газофазное химическое осаждение Si из паров SiCl_4 и H_2 на подложку Si(111) при температуре поверхности примерно 1000°C . В качестве катализаторов использовались частицы Au с размером порядка 1 мкм. Было показано, что в тех местах поверхности, где была расположена частица Au, происходит вертикальный рост нитевидного кристалла в направлении $\langle 111 \rangle$ с радиусом, примерно равным радиусу начальной капли, а рост на неактивированной поверхности практически отсутствует. В результате на поверхности формируется одномерный кристалл, перпендикулярный поверхности подложки, длина которого определяется скоростью и временем осаждения. Значение работы [2] было осознанно немедленно, и работы по выращиванию и

исследованию свойств вискеро́в различных материалов стали развиваться многими исследовательскими группами [3–6]. В нашей стране большой вклад в развитие данного направления сыграли работы группы Е.И. Гиваргизова и написанная на их основе книга [3]. Структурные исследования показали высокое кристаллографическое совершенство вискеро́в, прочность, близкую к теоретической, и многие другие уникальные свойства. В 1960-х и 1970-х годах характерный латеральный размер вискеро́в находился в микронном диапазоне. В дальнейшем развитие ростовых технологий и методов диагностики привели к созданию ННК с характерным радиусом порядка 10 нм и длиной до нескольких десятков мкм. Всплеск интереса к полупроводниковым ННК, возникший в начале 2000-х годов, связан, прежде всего, с работами Ч.Либеры [7–20], Л.Самуэльсона [21–34] и П.Янга [35–42] с сотрудниками. Были разработаны воспроизводимые технологии формирования ансамблей ННК с контролируемой морфологией и предложен ряд новых перспективных применений ННК в различных наноприборах и наноустройствах. К ним относятся: использование ННК в качестве проводящего канала полевых транзисторов [8,9,19,40], транзисторов с высокой подвижностью электронов [13], создание высокоэффективных светоизлучающих устройств [14,22,24,38,41], фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии [39], наносенсоров для диагностики различных биологических и химических соединений [11,15,16,18], автоэмиссионных катодов [43], одноэлектронных элементов памяти [32,33], других функциональных наноустройств с высокой степенью интеграции [8,10,20]. Важным направлением исследований является возможность объединения оптоэлектронных и микроэлектронных компонентов на кремниевой платформе [20,37,44]. Свойства и применения полупроводниковых ННК будут рассмотрены ниже. Современные ростовые технологии синтеза ННК включают различные варианты химической газофазной эпитаксии (ГФЭ) [6,7,29,33,37,44], молекулярно-пучковую эпитаксию (МПЭ) [46–58], химическую высоковакуумную эпитаксию [34,45], магнетронное осаждение (МО) [59,60] и некоторые другие методы. В большинстве случаев используется активация поверхности частицами (каплями) металлического катализатора роста и классический механизм ПЖК [2,3], к описанию которого мы и переходим.

Выращивание ННК обычно производится в три этапа (Рис.1) [6]. На первом этапе происходит нанесение буферного эпитаксиального слоя материала (например, Si или GaAs) на поверхность для выравнивания шероховатостей и неоднородностей подложки. Поскольку ННК имеют преимущественное направление роста $\langle 111 \rangle$, для получения кристаллов, перпендикулярных поверхности, используются подложки ориентации (111) (например, Si(111) или GaAs(111)В). На втором этапе формируются капли катализатора роста. В простейшем случае для этого на поверхность напыляют тонкую пленку Au толщиной порядка 1 нм. Для создания регулярных массивов ННК используются

более сложные способы подготовки частиц катализатора: электронную литографию [27,37,61], “nanoimprint” литографию [28], осаждение монодисперсных коллоидных частиц [44]. На третьем этапе поверхность разогревают до температуры выше эвтектической температуры плавления раствора соответствующего полупроводникового материала с Au. В результате на поверхности образуются капли насыщенного жидкого раствора катализатора и полупроводникового материала (Au-Si, Au-GaAs). Затем производится осаждение полупроводникового материала. Эффект активации частицами катализатора заключается в том, что рост на поверхности под каплей происходит во много раз быстрее, чем на неактивированной поверхности.

Объяснение направленного роста кристаллов по механизму ПЖК, впервые предложенное Р. Вагнером и В. Эллисом [2], в современном изложении заключается в следующем. Пусть раствор имеет простую фазовую диаграмму, как в случае Au-Si, представленном на Рис.2: в твердом состоянии вещества совсем не смешиваются, а в жидком образуют однородный раствор с равновесной концентрацией полупроводникового материала, зависящей от температуры. В начальный момент времени на поверхности располагаются жидкие капли насыщенного раствора, находящиеся в равновесии с подложкой. В результате осаждения часть полупроводникового материала попадает в каплю. Поступление в каплю может осуществляться различными путями: 1) прямое попадание из газообразной фазы (пара); 2) диффузия адатомов, осажденных на боковой поверхности, на вершину ННК и 3) диффузия адатомов с поверхности подложки через боковые стенки на вершину ННК. В любом случае происходит переход материала из пара в жидкость, в результате чего раствор становится пересыщенным (см. Рис. 2) и кристаллизуется на поверхности под каплей. При стационарном росте пересыщение поддерживается постоянным за счет динамического баланса процессов адсорбции-десорбции, диффузии и вертикального роста ННК. Рост происходит в результате двумерной нуклеации кристаллических островков из пересыщенного раствора. В результате под каплей растет кристаллический столбик с латеральным размером, примерно равным диаметру капли, а сама капля движется вверх со скоростью, равной скорости роста ННК. Более высокая скорость роста ННК из капли по сравнению с неактивированной поверхностью может объясняться двумя факторами: 1) увеличением скорости химической реакции у поверхности капли [2,3,21] и 2) «сбором» материала с боковых стенок и с поверхности подложки за счет диффузионных потоков, направленных в каплю [29,49,52]. В первом случае капля играет роль химического, а во втором – физического катализатора роста. Таким образом, при формировании ННК полупроводниковый материал претерпевает два фазовых превращения: переход пар-жидкость и переход жидкость-кристалл, что и объясняет название механизма ПЖК.

На основании изложенного можно сформулировать несколько общих требований, предъявляемых к катализатору роста:

1) Катализатор в жидком состоянии не должен смачивать полупроводниковую поверхность, что необходимо для образования трехмерных затравочных капель и нуклеации ННК.

2) Раствор катализатора с полупроводником должен иметь разумную температуру плавления (ниже типичных ростовых температур при эпитаксиальном росте).

3) Раствор не должен смешиваться в твердом состоянии, что соответствует кристаллизации чистого полупроводникового материала без проникновения катализатора в объем ННК.

Примеры изображения ансамбля GaAs ННК, полученного методом МПЭ на поверхности GaAs(111)В, активированной Au, и одиночного ННК, даны на Рис.3 [62]. На вершинах ННК отчетливо видны капли, из которых происходил рост. На Рис. 4 схематически показаны основные кинетические процессы, приводящие к росту ННК [63]. Термодинамической движущей силой ростового процесса является пересыщение газообразной среды $\Phi = \exp(\Delta\mu_{VS} / k_B T) - 1$, где $\Delta\mu_{VS} = \mu_V - \mu_S$ – разность химических потенциалов пара (V) и подложки (S), T – ростовая температура поверхности и k_B – постоянная Больцмана. Движущей силой нуклеации на вершине ННК является эффективное пересыщение раствора $\zeta = \exp(\Delta\mu_{LW} / k_B T) - 1$, где $\Delta\mu_{LW} = \mu_L - \mu_W$ – разность химических потенциалов жидкости (L) и ННК (W) с учетом кривизны поверхности капли. Условия роста задаются температурой T , скоростью осаждения материала V , эффективной толщиной осаждения H_0 , радиусом капли R , соотношением потоков (в случае осаждения двух и более материалов) и методом осаждения (химическое газофазное, высоковакуумное, магнетронное распыление и т.д.). Распределение по размерам и положение капель определяются способом активации поверхности. В простейшем случае получения капель при отжиге слоя Au размер и плотность капель зависит от толщины слоя d_{Au} и от способа его разогрева [3,48]. Уменьшение d_{Au} приводит к уменьшению среднего размера и увеличению однородности. Среди процессов, определяющих длину, форму и кристаллическую структуру ННК, основную роль играют: адсорбция-десорбция на поверхности капли, подложки и боковых стенках, двумерная нуклеация на вершине ННК, диффузия на вершину ННК, десорбция с боковых стенок, диффузия и рост на поверхности подложки. Кроме того, необходимо учитывать различные размерные эффекты роста: кривизну поверхности капли и ННК радиуса R , конечный размер грани и моноцентрический характер нуклеации, вклад поверхностных энергий в полную энергию формирования ННК.

Метод ПЖК в современных эпитаксиальных технологиях имеет следующие особенности:

1) Положение и поверхностная плотность ННК определяются структурой начального ансамбля капель.

2) Радиус ННК при оптимальных условиях роста примерно равен радиусу капли, а длина ННК определяется условиями осаждения, временем роста и радиусом.

3) Рост на специально подготовленных однородных и упорядоченных массивах капель позволяет формировать регулярные ансамбли ННК с одинаковым радиусом, длиной и формой.

Примеры регулярных III-V ННК приведены на Рис. 5. Возможность прецизионного контроля морфологии ННК является несомненным преимуществом в приборных приложениях.

1.2. Альтернативные механизмы роста ННК

Механизм ПЖК является хотя и наиболее распространенным, но не единственным способом формирования полупроводниковых ННК. Имеющиеся в литературе данные позволяют выделить следующие альтернативные механизмы:

Механизм роста «пар-кристалл-кристалл» (ПКК) [30,33]. ННК некоторых полупроводниковых материалов выращиваются при температуре ниже точки плавления раствора с катализатором. Типичным примером являются InAs ННК с Au катализатором с температурным диапазоном роста 380–430°C [33,66], что ниже минимальной эвтектической точки раствора Au-In, равной 454.3°C [67]. Поэтому в работах [30,33] был предложен механизм ПКК, согласно которому рост происходит из твердого раствора на вершине ННК. Принимая во внимание сложный состав и малый размер капли, ответ на вопрос о фазовом состоянии катализатора неочевиден. Во-первых, фазовая диаграмма может существенно изменяться за счет поверхностной энергии капли. Во-вторых, при росте III-V ННК необходимо рассматривать не бинарный, а тройной раствор (Au-InAs). В-третьих, состав раствора при росте зависит от кинетических факторов. Для более подробного исследования фазового состояния в работе [66] были проведены измерения картин дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) от поверхности InAs(111)В с частицами Au в ростовой камере МПЭ. После осаждения слоя Au толщиной ~ 1 нм проводился отжиг при температуре 460°C в потоке As₂. Затем поверхность охлаждалась со скоростью ~ 10°/мин и проводилась запись картин ДБЭО. При температурах выше 380°C наблюдались только (2×2) линейчатые рефлексии, характерные для дифракции от поверхности InAs. При $T = 360 \pm 20^\circ\text{C}$ появлялись дополнительные точечные рефлексии, расположенные вне линейчатых сигналов и, следовательно, не связанные с отражением от поверхности. Наличие точечных рефлексии показывает, что часть электронного пучка отражается от объемной кристаллической фазы раствора: по крайней мере, часть капель находится в твердом состоянии. При разогреве поверхности до $425 \pm 20^\circ\text{C}$ объемные рефлексии полностью исчезают.

Циклическое изменение температуры поверхности дает повторяемые результаты. Полученные данные свидетельствуют о фазовом переходе в области между 360 и 425°C, где состояние раствора зависит от истории образца. Ниже 360°C все капли находятся в твердом, а выше 425°C – в жидком состоянии. Поскольку область гистерезиса перекрывается с температурным диапазоном роста, однозначного ответа о фазе катализатора дать нельзя, однако жидкое состояние не исключается.

Рост III-нитридных ННК без внешнего катализатора. Наличие металлической капли (Au) на вершине ННК не всегда желательно с технологической точки зрения, поскольку миграция Au на боковую поверхность и в объем ННК создает глубокие примесные центры и ухудшает свойства материала, особенно в случае Si и нитридов III группы. В работах [54–56,68] было продемонстрировано, что III-нитридные ННК можно выращивать в отсутствие внешнего катализатора. Роль центров зарождения ННК, по-видимому, играют частицы In [68], Al [54] или Ga [55,56], образованные на поверхности на начальном этапе осаждения. В работах [55,56] GaN ННК выращивались на поверхности Si(111) методом плазмо-индуцированной молекулярно-пучковой эпитаксии при температуре поверхности ~ 800°C. Следует отметить, что различные *ex situ* исследования (насколько нам известно), ни разу не позволили зарегистрировать наличие металлических капель ни на вершине ННК, ни на поверхности подложки. Возможно, что капли Ga исчезают при выдержке образцов в потоке азота после остановки роста, и для их наблюдения необходимо привлечение различных вариантов *in situ* диагностики [55]. Для начала вертикального роста необходимо образование анизотропных зародышей GaN. В рассматриваемом случае в процессе участвует сегрегированный на поверхности Ga, поэтому естественно говорить о гетерогенной нуклеации. Наличие Ga снижает активационный барьер нуклеации, и зародыши образуются преимущественно в областях, обогащенных Ga. Согласно результатам [55], для низких значений потока Ga в процессе осаждения GaN наблюдается постоянное во времени зарождение новых ННК. При увеличении потока Ga нуклеация происходит только на начальном этапе роста. Вертикальный рост за счет прямого попадания на вершину ННК и последующей нуклеации двумерных слоев может осуществляться только при условии $\mu_v > \mu_{ip} > \mu_s$, где μ_v – химический потенциал газообразной среды, μ_{ip} – химический потенциал адатомов на вершине вискера и μ_s – химический потенциал кристаллической фазы подложки. Первое неравенство необходимо для адсорбции на вершинной грани, второе – для кристаллизации адатомов; оба условия в сильно неравновесных условиях МПЭ должны быть выполнены. Для диффузии с поверхности подложки (или смачивающего слоя) через боковые грани на вершину требуется выполнение неравенств $\mu_v > \mu_A > \mu_{ip}$, где μ_A – химический потенциал адатомов на поверхности. Величина разности $\mu_A - \mu_{ip}$ определяет диффузионный поток и диффузионную составляющую скорости роста ННК. По-видимому, условие

$\mu_A > \mu_{tip}$ легче осуществимо в случае гетероэпитаксии, так как при автоэпитаксиальном росте в отсутствие капли вершина ННК и поверхность подложки представляют собой одну и ту же грань.

Формирование ННК методом селективной эпитаксии на предварительно обработанных поверхностях без катализатора. Данное направление представлено, в частности, работами группы Т. Фукуи [69–72]. На Рис. 6 (а) представлены основные стадии роста GaAs ННК [69]. На первой стадии на поверхность GaAs(111)В наносится слой SiO₂ толщиной 20 нм. Затем с помощью стандартных процедур электронной литографии и жидкофазного химического травления на поверхности создаются упорядоченные расположенные отверстия (Рис. 6 (b)). Диаметр отверстий d_0 варьируется от 50 до 200 нм, а шаг решетки a – от 0.4 до 3 мкм. Латеральный размер ННК определяется диаметром отверстия. Осаждение GaAs на поверхность с отверстиями осуществляется стандартным методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМО) из паров триметилгаллия и арсина при температуре подложки $T=750^\circ\text{C}$. Типичные изображения GaAs ННК, полученных по изложенной методике, приведены на Рис. 7. Видно, что ННК перпендикулярны поверхности (111) и имеют сечение в форме правильного шестиугольника, так что боковая поверхность ННК состоит из шести эквивалентных граней $\{110\}$. ННК, приведенные на Рис. 7 (а), имеют диаметр 200 нм и длину 2.8 мкм, а ННК на Рис. 7 (b) – диаметр 60 нм и длину 5 мкм. Поскольку условия осаждения и время роста (20 мин.) для обоих образцов были одинаковыми, Рис. 7 показывает, что уменьшение размера отверстий приводит к увеличению скорости роста ННК. Аналогичный метод используется для создания регулярных ансамблей InGaAs [73] и InP [74] ННК.

1.3. Роль размерных эффектов

В связи с малыми размерами катализатора размерные ростовые эффекты оказывают существенное, часто – определяющее влияние на морфологию и кристаллическую структуру ННК. Рассмотрим основные R – зависимые эффекты, обсуждаемые в литературе.

1. Эффект Гиббса-Томсона увеличивает значение химического потенциала в капле и в кристалле за счет кривизны поверхности [3,34,45,63,75–77]. Данный эффект связан с лапласовскими поверхностными давлениями $P_L=2\gamma_{LV}/R_L$ и $P_W=\gamma_{WV}/R$, действующими в сферически искривленной капле и цилиндрически искривленном кристалле (с радиусами кривизны R_L и R соответственно). Здесь γ_{LV} есть поверхностная энергия на границе жидкость (L) – пар (V) и γ_{WV} – поверхностная энергия на боковой границе ННК (W) с паром для кристалла. В случае ограненного ННК с поперечным сечением в форме правильного многоугольника R есть радиус окружности, вписанной в многоугольник. Рассмотрим в качестве примера случай МПЭ GaAs ННК с Au катализатором.

Поскольку As хорошо растворим в Au и присутствует в капле лишь в небольшой концентрации [51], поверхностная энергия капли, граничащей с вакуумом, должна заключаться между соответствующими значениями для чистого Au и Ga (1.14 и 0.72 Дж/м² [78]). Отсюда при $R=10$ нм получаем колоссальное значение для лапласовского давления в капле $P \sim 0.14-0.23$ ГПа. Учитывая, что поверхностная энергия боковых граней кубического GaAs $\gamma_{\{110\}} = 1.5$ Дж/м² [79], лапласовское давление в ННК $P \sim 0.15$ ГПа. Кривизна поверхности приводит к модификации эффективных химических потенциалов в капле и в ННК:

$$\mu_L = \mu_L^\infty + \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L}{R_L}; \quad \mu_w = \mu_w^\infty + \frac{2\gamma_{wV}\Omega_S}{R} \quad (1)$$

Здесь μ_L^∞ , μ_w^∞ – химические потенциалы в объемной жидкой фазе и в кристаллической фазе ННК (которая может отличаться от кристаллической фазы подложки), Ω_L – элементарный объем в жидкой фазе и Ω_S – элементарный объем в кристалле. Коэффициент 2 во второй формуле (1) соответствует случаю вертикально растущего ННК.

Исторически первая теоретическая модель ПЖК роста нитевидных кристаллов, предложенная Гиваргизовым и Черновым [75], учитывает влияние кривизны боковой поверхности на скорость роста кристалла. Рассматривается рост за счет прямого попадания частиц из пара на поверхность капли и последующей кристаллизации пересыщенного жидкого раствора на поверхности «жидкость-кристалл» под каплей, что соответствует условиям высокотемпературного ГФЭ роста. Скорость роста кристалла считается пропорциональной квадрату эффективного пересыщения пара по отношению к ННК с учетом эффекта Гиббса-Томсона. Данное предположение соответствовало большинству экспериментальных данных 1960–1970-х годов. Для скорости вертикального роста $V_L = dL/dt$ в [75] было предложено выражение

$$\frac{dL}{dt} = K \left[\frac{\Delta\mu_{vw}^\infty}{k_B T} - \frac{2\Omega_S \gamma_{wV}}{k_B T R} \right]^2 \quad (2)$$

Здесь $\Delta\mu_{vw}^\infty = \mu_v - \mu_w^\infty$ есть разность химических потенциалов в паре и в объемной кристаллической фазе ННК, K – коэффициент кристаллизации, зависящий от скорости нуклеации, коэффициента адсорбции на поверхности капли и т.д. Из выражения (2) следуют три важных вывода. Во-первых, скорость роста возрастает с увеличением радиуса R . Во-вторых, при данных условиях осаждения существует минимальный радиус капли, $R_{\min} = 2\Omega_S \gamma_{wV} / \Delta\mu_{vw}^\infty$, при котором скорость роста обращается в ноль; на каплях меньшего размера ННК не растут. В-третьих, зависимость $\sqrt{V_L}$ от $1/R$ должна быть линейной. Используя экспериментальные графики $\sqrt{V_L} = f(1/R)$, можно получить значения

кинетического коэффициента кристаллизации K и пересыщения пара (при известном значении поверхностной энергии γ_{wv}), или, наоборот, значение γ_{wv} при известном $\Delta\mu_{wv}$, а также минимальный размер капли R_{min} [3,68].

2. Моноцентрический режим нуклеации на грани малого размера [77,80,81] существенно влияет на скорость роста, морфологию и структуру ННК. Суть эффекта заключается в том, что при послойном росте грани достаточно малого радиуса в каждом слое успевает возникнуть только один зародыш. В стационарном режиме (при постоянном пересыщении в капле) скорость вертикального роста грани произвольного размера зависит от скорости нуклеации $I=I(\zeta)$, скорости латерального роста двумерного зародыша $v=v(\zeta)$ и радиуса грани R : $V_L = V_L(I, R, v)$. Точные выражения для скорости роста известны только для предельных случаев очень малой и очень большой грани [80,82]. Время, необходимое зародышу для заравнивания всей грани, очевидно, равно R/v . Время между двумя последовательными процессами зарождения на грани есть $1/(\pi R^2 I)$ (предполагается, что зародыши возникают с одинаковой вероятностью во всех точках границы жидкость-кристалл). Отношение двух характерных времен дает безразмерный параметр $\alpha = \pi R^3 I / v$, численное значение которого определяет режим роста. При $\alpha \ll 1$ (малый размер грани) осуществляется моноцентрический режим. Скорость вертикального роста грани равна $h\pi R^2 I$ (h – высота монослоя) и не зависит от v . В случае $\alpha \gg 1$ (большой размер грани) рост идет по механизму полицентрической нуклеации, когда на поверхности образуется много зародышей и сплошной слой формируется за счет их слияния. Скорость вертикального роста в данном случае равна $h(\pi I v^2)^{1/3}$ и не зависит от R .

В общем случае для V_L справедливо выражение $V_L = h\pi R^2 I F(\alpha)$, где функция $F(\alpha)$ описывает переход от моноцентрического к полицентрическому режиму нуклеации при увеличении размера грани. Она должна обладать правильным асимптотическим поведением в известных частных случаях: $F(\alpha) \rightarrow 1$ при $\alpha \rightarrow 0$ и $F(\alpha) \rightarrow \alpha^{-2/3}$ при $\alpha \rightarrow \infty$. Различные варианты аппроксимаций для $F(\alpha)$ рассматривались в работах [77,83] и [81]. Наиболее простой вид имеет модель Кашиева $F(\alpha) = 1/(1 + \alpha^{2/3})$ [81], приводящая к выражению для скорости роста ННК вида

$$\frac{dL}{dt} = \frac{h\pi R^2 I}{1 + (\pi R^3 I / v)^{2/3}} \cdot \quad (3)$$

В соответствии с (1), скорости нуклеации I и латерального роста v могут зависеть от R в результате модификации эффективного пересыщения в капле за счет эффекта Гиббса-Томсона [77]. Формула (3) также предсказывает увеличение скорости роста ННК при увеличении радиуса, поскольку при прочих равных условиях полицентрический рост быстрее моноцентрического.

На Рис. 9 приведена экспериментальная возрастающая зависимость длины GaAs ННК от диаметра $2R$, полученная в работе [48]. Теоретические расчеты проводились на основе формулы (2) при $K=2.5$ МС/сек $R_{GC} = 2\gamma_{wv}\Omega_s/k_B T = 5.2$ нм, $\Delta\mu_{wv}/k_B T = 0.37$: по формуле (3) при $I = 42$ мкм²сек⁻¹ и $v = 34$ нм/сек, а также на основе модели [77], учитывающей как эффект Гиббса-Томсона, так и моноцентрический характер нуклеации. Результаты моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментом, однако, кривая (3) не описывает прекращение роста ННК на каплях малого размера.

3. Нуклеация на тройной линии (ТЛ) сосуществования кристаллической, жидкой и газообразной фаз (см. Рис. 8) рассматривалась в работе [84], посвященной образованию вюрцитной кристаллической фазы в III-V ННК с объемной структурой типа цинковой обмаки. Ранее на ТЛ нуклеации при формировании GaP ННК указывалось в [30] в связи с малой растворимостью фосфора в золоте. Предположим, что объемные вклады в свободную энергию Гиббса образования зародыша, связанные с изменением химического потенциала $\mu_L - \mu_w$, одинаковы. Эффективная поверхностная энергия боковой границы зародыша $\Gamma = \gamma_{SL}$ в случае нуклеации в центре (С) и $\Gamma = (1-x)\gamma_{SL} + x(\gamma_{wv} - \gamma_{LV} \sin \beta)$ в случае нуклеации на тройной линии (ТЛ). В последнем выражении x есть доля границы зародыша, лежащей на тройной линии, β – контактный угол капли на вершине ННК (Рис. 8). Вычитание слагаемого $x\gamma_{LV} \sin \beta$ соответствует уничтожению изначально существовавшей поверхности жидкость-пар в результате образования зародыша. Сравнение поверхностных вкладов в энергию образования ΓhA (A – площадь поверхности зародыша) показывает, что ТЛ нуклеация выгодна при выполнении условия

$$\gamma_{wv} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \sin \beta < 0, \quad (4)$$

а нуклеация в положении С – при выполнении противоположного неравенства. Отметим, что нуклеация в положении ТЛ является размерным эффектом, связанным с малым радиусом ННК. Зарождение островка на ТЛ возможно только в кольце с шириной порядка критического размера [80], а нуклеация С – в любой точке грани, поэтому при $R \rightarrow \infty$ (реально уже для вискероов микронных диаметров) эффект пропадает.

1.4. Роль поверхностной диффузии

При высокотемпературном ГФЭ росте, характерном для ранних экспериментов [2,3], осуществляется адсорбционный рост вискероов за счет прямого попадания из пара в каплю. Скорости адсорбции и диффузионные длины адатомов на поверхности подложки и на боковых гранях малы, поэтому малы и соответствующие диффузионные потоки. В современных эпитаксиальных

технологиях выращивания ННК, напротив, роль диффузии адатомов является определяющей. В случае роста GaAs ННК при температуре поверхности $T=580^{\circ}\text{C}$, диффузионная длина одиночного атома Ga (лимитированная десорбцией) на поверхности GaAs(111)В составляет примерно 6 мкм [85], а на боковой поверхности GaAs(110), по разным оценкам, от 3 [51] до 10 [86] мкм. Следовательно, для ННК с длиной до нескольких мкм адатомы, мигрирующие к основанию ННК, затем достигают вершины и увеличивают скорость вертикального роста. При оптимальных условиях роста капля является центром сбора адатомов с поверхности подложки и с боковых граней, играя роль химического или физического катализатора диффузионного процесса. Диффузионный характер роста Si, различных III-V и II-VI ННК при МПЭ [46,49,50,58], ГФЭ из металлоорганических соединений (ГФЭМС) [29], химической эпитаксии из молекулярных пучков [34,45], магнетронном осаждении [59] подтверждается следующими экспериментально установленными фактами:

- 1) Длина ННК в несколько раз (до 15) превышает эффективную толщину осажденного материала;
- 2) В большинстве случаев зависимость длины L от радиуса R ННК имеет убывающий вид.

Отметим, что диффузионный рост экспериментально наблюдался и для GaN ННК на поверхности кремния в отсутствие внешнего катализатора [55]. В данном случае источником притяжения адатомов является, по-видимому, верхняя грань ННК.

На Рис. 10, 11 приведены результаты, свидетельствующие о диффузионном механизме роста ННК в системах Si/Si(111)-Au [46] и GaAs/GaAs(111)В-Au [49] при МПЭ. Максимальная длина тонких ННК в обоих случаях превосходит толщину осаждения (в 3 раза для Si и в 7 раз для GaAs). Экспериментальные кривые $L(R)$ имеют вид, качественно отличный от изображенного на Рис. 9, и удовлетворительно описываются выражением $L(R) \cong const + R_*/R$, где R_* – эффективная диффузионная длина (или радиус диффузионного сбора) адатомов. Подобная зависимость $L(R)$ была теоретически обоснована в ранних работах по диффузионному росту вискеро́в [88–90]. В диффузионном режиме роста число атомов, попадающих на поверхность капли из пара, пропорционально площади поверхности капли (R^2), а диффузионный поток на вершину пропорционален периметру ННК (R_*R). Оба процесса вносят вклад в скорость удлинения ННК ($R^2 dL/dt$), откуда после деления на R^2 и интегрирования при $R_*=const$ следует приведенная формула для L .

Более подробный анализ [45,91–96] показывает, что диффузионный радиус R_* не является постоянной величиной, а зависит от процессов на подложке, диффузионных длин, высоты, плотности ННК и т.д. Чисто диффузионный рост ННК осуществляется в случае, если пересыщение в капле много меньше пересыщения пара и адатомов на подложке [96]. Тогда рост лимитируется не

нуклеацией, а транспортом частиц на вершину ННК. Размерные задержки роста, рассмотренные выше, становятся несущественными. Выражение для dL/dH ($H=Vt$ – толщина осаждения в момент времени t), полученное в [91] на основе решения стационарных диффузионных уравнений для концентрации адатомов на подложке и на боковой поверхности ННК, имеет вид

$$\frac{dL}{dH} = \alpha_{surf} - \alpha_{des} + \frac{R_*(R/\lambda_s, R_w/\lambda_s, L/\lambda_f)}{R}. \quad (5)$$

Здесь H – эффективная толщина осаждения, $\alpha_{surf} = 1 - V_s/V \cong 1 - H_s/H$ – величина, учитывающая рост подложки со скоростью V_s , которая может быть измерена экспериментально по средней толщине поверхностного слоя H_s , α_{des} – скорость десорбции из капли в единицах V . Функция R_* зависит от отношения радиуса ННК к эффективной диффузионной длине на подложке λ_s с учетом поверхностной нуклеации, отношения среднего расстояния между ННК $R_w \sim 1/\sqrt{N_w}$ (N_w – поверхностная плотность ННК) к λ_s и отношения длины ННК к диффузионной длине на боковых гранях λ_f (лимитированную десорбцией). Точная формула для R_* приведена в [91]. В случае $L \gg \lambda_f$ общее выражение сводится к виду

$$L = \left(\alpha_{surf} - \alpha_{des} + \frac{2\lambda_f \tan \theta}{R} \right) H, \quad (6)$$

где θ – угол падения потока (при ГФЭ $\tan \theta = 1$). Когда длина ННК значительно превосходит диффузионную длину на боковых гранях, рост происходит за счет частиц, адсорбированных на расстоянии $\sim \lambda_f$ от вершины. Все адатомы, поступившие на боковые грани с поверхности подложки, десорбируются и не дают вклада в скорость роста ННК. В противоположном случае $L \ll \lambda_f$, а также при $R_w \gg \lambda_s$, длина ННК определяется формулой

$$L \cong \left[\alpha_{surf} - \alpha_{des} + \frac{2\lambda_s K_1(R/\lambda_s)}{R K_0(R/\lambda_s)} \right] H. \quad (7)$$

Здесь и далее $K_i(x)$ обозначают модифицированные функции Бесселя порядка i . В данном режиме рост происходит, в основном, за счет диффузии адатомов с поверхности подложки на вершину ННК. Диффузионный радиус по порядку величины равен эффективной диффузионной длине адатома на подложке (обычно лимитированной нуклеацией). При $R \gg \lambda_s$ выражение (7) переходит в классическую диффузионную зависимость

$$L \cong \left(\alpha_{surf} - \alpha_{des} + \frac{2\lambda_s}{R} \right) H. \quad (7a)$$

При $R \ll \lambda_s$ из (7) следует формула

$$L \cong \left[\alpha_{surf} - \alpha_{des} + \frac{2\lambda_s^2}{R^2 \ln(\lambda_s / R)} \right], \quad (7b)$$

то есть длина ННК возрастает примерно пропорционально $1/R^2$ при уменьшении радиуса. При диффузионно-контролируемом росте зависящие от R вклады в выражениях (4)–(6) много больше адсорбционного вклада $\alpha_{surf} - \alpha_{des}$. С учетом роста подложки последний, вообще говоря, не обязательно положителен, поэтому очень большие капли могут зарастиваться поверхностным слоем. Детальное сравнение экспериментальных данных с результатами диффузионной модели будет рассмотрено ниже.

1.5. Релаксация упругих напряжений

Для создания оптоэлектронных приборов, диодов, гетеробиполярных транзисторов и некоторых других приложений необходимо формировать гетероструктуры внутри ННК [13,14,17,22–24,54,97]. В большинстве случаев речь идет о системах материалов с большим рассогласованием по параметру решетки. [44,54,55,98]. Различают два основных типа гетероструктур: осевые, когда тонкие слои различных материалов располагаются вдоль оси вискера, и радиальные, когда один материал окружает другой. Примеры осевых гетероструктур в полупроводниковых ННК представлены на Рис. 12. ННК являются весьма перспективными объектами для формирования бездислокационных (когерентных) напряженных гетероструктур, поскольку имеют свободные (ненапряженные) поверхности не только на вершине, но и сбоку. По аналогии с квантовыми точками [99], можно ожидать, что наличие свободных поверхностей будет способствовать эффективной релаксации упругих напряжений, позволяющей выращивать когерентные слои с большей толщиной, чем в двумерной геометрии.

Расчет критической толщины формирования дислокаций несоответствия h_c в гетероструктурных ННК осевого типа в зависимости от радиуса ННК R и рассогласования решеток ε_0 был проведен в работе [100] с использованием некоторых идей работ [101–104]. Полученные результаты можно сформулировать следующим образом:

1. Для данного рассогласования ε_0 , критическая толщина увеличивается при уменьшении радиуса ННК.

2. При $R \rightarrow \infty$ значение h_c переходит в критическую толщину для двумерных слоев.

3. Критическая толщина обращается в бесконечность при некотором критическом радиусе $R_c(\varepsilon_0)$, уменьшающемся при увеличении ε_0 .

Последний результат означает, что при данном значении ε_0 существует критический радиус ННК, ниже которого возможно выращивание когерентных слоев бесконечной толщины. При достаточно малых радиусах энергия

дислоцированного слоя всегда превосходит упругую энергию когерентного слоя, что означает энергетический запрет на пластическую релаксацию через образование дислокаций несоответствия. Теоретические кривые на Рис. 13 демонстрируют эффект возрастания критической толщины в результате релаксации упругих напряжений на боковой поверхности. На рисунке также приведены некоторые экспериментальные результаты по выращиванию гетероструктур в ННК с различным рассогласованием. Следует отметить, что в отсутствие энергетических препятствий к формированию когерентных гетероструктур на первый план выходят чисто кинетические факторы, связанные с диффузионным размытием гетерограницы, вариациями состава и т.д., которые требуют отдельного исследования.

Критическая толщина формирования дислокаций несоответствия в осевых гетероструктурах в первом приближении совпадает с критической толщиной когерентного роста ННК на рассогласованных подложках. Наличие критического радиуса особенно важно для роста полупроводниковых соединений III-V на поверхности Si(111). На Рис. 14 и 15 представлены результаты работы [44], посвященной исследованию роста III-V ННК на различных подложках. ННК выращивались методом ГФЭМС в системах с различным рассогласованием решеток между материалом ННК и подложкой. Частицы Au создавались путем осаждения на поверхность предварительно подготовленных монодисперсных суспензий капель различного диаметра. Рисунок 14 показывает, что рост в системе InP/Si(111) с рассогласованием 8.1% при диаметре капель Au 20 нм приводит к формированию эпитаксиальных цилиндрических ННК; структурные исследования показывают отсутствие дислокаций по всей длине ННК. Рост на каплях диаметром 60 нм приводит к образованию неупорядоченных дислоцированных структур. Аналогичные результаты получены для системы InAs/Si(111) (рассогласование 11.6%) и InP/GaAs(111)В (рассогласование 4.1%). Критический диаметр для роста эпитаксиальных ННК уменьшается с увеличением рассогласования решеток (Рис. 15) и составляет 26 нм для системы InAs/Si, 36 нм для системы InP/Si и 96 нм для системы InP/GaAs. ННК GaP на подложке Si (рассогласование 0.4%) растут когерентно при любых диаметрах капель, по крайней мере, в области размеров до 200 нм. Расчет критических диаметров по формуле Гласа [100] дает согласие с экспериментом в пределах 10%.

1.6. Кристаллическая структура III-V ННК

Известно, что все полупроводниковые соединения III-V, кроме нитридных, в объемной форме имеют стабильную кубическую (CUB) кристаллическую решетку типа цинковой обманки (Рис. 16). Образование гексагональной (HEX) вюрцитной решетки (Рис. 16) в обычных условиях невозможно; для преодоления разности объемных энергий образования требуется приложение колоссальных

давлений. В качестве примера, для GaAs разность энергий образования HEX и CUB кристалла ψ_{HEX} составляет, по разным оценкам, величину от 16.6 [108] до 24 [109] meV на пару при нулевом давлении. HEX фаза GaAs становится стабильной при давлении среды более 100 GPa; ее наблюдение в объемном материале само по себе считается уникальным экспериментальным результатом [110].

Одним из наиболее удивительных свойств III-V ННК является их преимущественное формирование в HEX фазе. Данный эффект наблюдается для большинства III-V ННК (GaAs, InAs, GaP, InP и т.д.) в различных ростовых технологиях, как при каталитическом росте на частицах Au [26,30,51,66,111], так и в отсутствие катализатора [70], на подложках III-V и Si(111) [98, 124]. Примеры вюрцитной структуры III-V ННК, подтверждаемые анализом изображений просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения и картин электронной дифракции, приведены на Рис. 17 и 18. Недавно алмазоподобная HEX фаза была экспериментально обнаружена в Si ННК, выращенных на поверхности Si(111) методом ГФЭМО с Au катализатором [112]. Во многих случаях HEX структура не является стабильной; наблюдаются спонтанные переброки кристаллической фазы и образование двойников, приводящие к дефектам упаковки [51,111], что отрицательно сказывается на качестве материала. Поэтому контроль кристаллической фазы в настоящее время рассматривается как одна из главных проблем на пути практического использования полупроводниковых ННК. С другой стороны, HEX структуры соединений III-V и Si представляют собой, по существу, новые материалы, которые могут привести к открытию новых эффектов, свойств и приложений.

Установленные на сегодняшний день экспериментальные и теоретические факты по кристаллической структуре III-V ННК сводятся к следующему:

- 1) III-V ННК на поверхностях (111) формируются преимущественно в вюрцитной фазе при радиусах до 100 нм [30,51,66,70,98,111,124].
- 2) В области микронных диаметров HEX фаза не наблюдается [3].
- 3) Образование HEX структуры в ННК не специфично для III-V соединений [70], не зависит от ростовой технологии (ГФЭ или МПЭ) и, по-видимому, является общим свойством кубических материалов, связанным с геометрией и особенностями роста ННК при осаждении из газообразной среды.
- 4) В некоторых случаях в GaAs ННК экспериментально наблюдается формирование политипа 4Н с последовательностью слоев АВАСАВАС... [113].
- 5) Эффект не может быть объяснен влиянием лапласовского поверхностного давления в капле и/или ННК, которое по крайней мере на два порядка меньше (см. приведенные выше оценки для GaAs) давления объемного фазового перехода.
- 6) Образование HEX фазы и/или кристаллографических политипов объясняется меньшей поверхностной энергией боковых граней вюрцитного ННК

по сравнению с кубическим кристаллом [84, 108,113–116], возможно, с учетом влияния углов, разделяющих боковые поверхности.

7) Равновесное рассмотрение баланса объемного и поверхностного вкладов в свободную энергию образования ННК естественно приводит к наличию критического радиуса перехода от CUB фазы к HEX или политипу [108,116], который, однако, на порядок меньше экспериментально наблюдаемых значений (порядка 10 нм для GaAs).

8) GaAs ННК формируются в фазе CUB в начале [84] и в конце (после прекращения осаждения Ga) роста [30,111], и преимущественно в фазе HEX в стационарном режиме [30,111,116], что наглядно демонстрирует влияние ростовой кинетики на структуру ННК (см. Рис. 17 и 19).

Рассмотрим подробнее факты 6) и 7), относящиеся к ростовой термодинамике ННК. Свободная энергия Гиббса образования ННК длины L и радиуса R однородного фазового состава (политип, включая чистые CUB и HEX фазы как частные случаи) из пара в предположении постоянства концентрации полупроводникового материала в капле может быть представлена в виде [116]

$$\Delta G_{PT} = -\frac{\pi R^2 L}{\Omega_s} (\Delta \mu_{VS} + \psi_{PT}) + 2\pi R L \gamma_{PT}. \quad (8)$$

Здесь $\psi_{PT} \geq 0$ есть разность химических потенциалов политипа и CUB фазы, γ_{PT} – поверхностная энергия боковых граней политипного ННК, перпендикулярных поверхности (111). В случае CUB кристалла боковая поверхность обычно состоит из шести эквивалентных граней (110) или (211), в случае HEX фазы боковая поверхность ограничена шестью гранями {1-100}. Для анализа (8) удобно ввести следующие параметры:

$$\alpha = \psi_{PT} / \psi_{HEX}; \quad \tau = \gamma_{PT} / \gamma_{CUB}; \quad R_0 = \gamma_{CUB} \Omega_s / \psi_{HEX}. \quad (9)$$

Величина α по физическому смыслу – коэффициент гексагональности [117], в первом приближении равный отношению слоев HEX ориентации к общему числу слоев. Очевидно, $\alpha_{CUB}=0$ и $\alpha_{HEX}=1$. Коэффициент поверхностной энергии τ есть отношение поверхностной энергии боковых граней политипного и кубического ННК ($\tau_{CUB}=1$). Образование ННК из пара возможно только при $\Delta G_{PT} < 0$. Для того, чтобы рост гексагональной структуры был энергетически выгоден по сравнению с объемной CUB фазой, требуется выполнения условия $\Delta G_{PT} < \Delta G_{CUB}$. Данные условия определяют диапазон радиусов, отвечающий преимущественному формированию политипных ННК [116]:

$$R_{\min} \equiv \frac{2\tau}{(\Delta \mu / \psi_{HEX} - \alpha)} R_0 < R < \frac{2(1-\tau)}{\alpha} R_0 \equiv R_C. \quad (10)$$

Наличие минимального радиуса связано с эффектом Гиббса-Томсона для ННК. Нижнее ограничение (10) эквивалентно критерию Гиваргизова – Чернова [75]. Критический радиус перехода от CUB к политипной фазе в термодинамической

модели не зависит от условий роста и определяется только значениями коэффициентов τ , α и характерным радиусом R_0 . Переход возможен только в случае $\tau < 1$, когда имеется выигрыш в поверхностной энергии, компенсирующий разность объемных энергий образования.

Таблица 1. Характерный радиус R_0 для III-V и Si НКК

Материал	Элементарный объем Ω_S [nm ³]	Тип грани	Поверхностная энергия γ_{CUB} [J/m ²]	Разность объемных энергий ψ_{HEX} [meV]	R_0 [nm]
AlSb	0.0567	(110)	1.3	18.6-19	24-27
GaSb	0.0567	(110)	1.1	19.4-19.8	20
InSb	0.068	(110)	0.75	16-16.4	20
AlAs	0.0451	(110)	1.8	11.3-16.4	31-45
GaAs	0.0451	(110)	1.5	16.6-24	18-25
InAs	0.0567	(110)	1	10.3-10.6	33-50
AlP	0.0398	(110)	2.4	7.1-11.4	52-83
GaP	0.040	(110)	2	11.6-18.3	27-43
InP	0.0506	(110)	1.3	6.8-7	60
Si	0.0200	(110)	1.43-1.7	10-11.72	15-21
Si	0.0200	(211)	1.31	10-11.72	14-16

Простейшее объяснение уменьшения поверхностной энергии гексагональных НКК иллюстрируется Рис. 20. Подсчет числа оборванных связей в плоскости, перпендикулярной поверхности (111), дает значение $4/3$ для CUB фазы и 1 для HEX и 4Н политипа; аналогичным образом анализируются и другие известные политипы между CUB и HEX. Предполагая, в первом приближении, что коэффициент поверхностной энергии равен отношению числа оборванных связей, получаем $\tau_{HEX} = \tau_{4H} = 3/4$. Данная оценка применима только для некоторых типов поверхностей и, по-видимому, дает минимальное значение τ среди существующих моделей [84,108,114–116]. Поскольку $\alpha_{HEX} = 1$ и $\alpha_{4H} = 1/2$, для критического радиуса перехода от CUB к HEX фазе из (10) получаем $R_c = R_0/2$ и в два раза большее значение для политипа 4Н. В Таблице 1 приведены оценки характерного радиуса R_0 для различных бинарных соединений III-V и для Si. В расчетах использованы данные работ [108,109,120] для ψ_{HEX} и [79, 118,119] для γ_{CUB} . Значения ψ_{HEX} и элементарного объема Ω_S даны для 1 атома в случае Si и для III-V пары в случае бинарных соединений. Данные таблицы 1 подтверждают вывод 7): равновесный радиус перехода от CUB к HEX фазе в GaAs НКК (9–12.5 нм) оказывается на порядок меньшим, чем экспериментально наблюдаемый.

Вопросы для самоконтроля

1. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК). Механизм роста «пар-жидкость-кристалл». Фазовые диаграммы. Применения нановискеров. Кинетические процессы, приводящие к формированию ННК. Адсорбционный рост. Модели Гиваргизова-Чернова и Кащикова.

2. Диффузионный рост нитевидных нанокристаллов. Теоретическая модель диффузионного роста. Зависимость длины нановискеров от их радиуса. Зависимость морфологии ННК от условий осаждения. Системы GaAs/GaAs-Au и Si/Si-Au. Комбинированный рост нановискеров.

3. Форма ННК. Заострение GaAs ННК при росте методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Нуклеация на боковой поверхности и ее влияние на форму ННК. Наноспирали.

4. Кубическая решетка типа цинковой обманки и гексагональная вюрцитная решетка полупроводниковых соединений III-V. Кристаллографические политипы. Индексы Жданова. Свободная энергия образования кристалла. Поверхностная энергия кристалла. Понятие о кристаллических фазовых переходах.

Глава II. МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА III-V НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

2.1. Условия роста ННК

При исследовании процессов формирования ННК и построении теоретических моделей роста, морфологии и кристаллической структуры полупроводниковых ННК необходимо учитывать следующие факторы:

- 1) Эффект Гиббса-Томсона в капле [29,45] и ННК [3,75-77] с искривленной поверхностью.
- 2) Характер нуклеации из пересыщенного раствора в капле, приводящей к послойному росту на вершине ННК в моноцентрическом режиме [3,77,84].
- 3) Диффузионный транспорт адатомов с поверхности подложки на вершину ННК [29,34,45,46,49,50,55,58,66,91-93,121].
- 4) Возможность образования вюрцитной HEX фазы в III-V ННК [30,51,66,70, 84,111,116].

Рассмотрим ПЖК рост одиночного III-V ННК на поверхности (111)В в V-стабилизированных условиях, когда ростовая кинетика лимитирована транспортом атомов III группы. В соответствии с фактами (3) и (4), материал в общем случае может находиться в пяти фазовых состояниях: пар (V) с химическим потенциалом μ_V , адатомы на поверхности подложки (A) с химическим потенциалом μ_A , жидкость (L) с химическим потенциалом μ_L , кристаллическая фаза ННК (W) с химическим потенциалом μ_W и подложка (S) в фазе CUB с химическим потенциалом μ_S . Термодинамической движущей силой ростового процесса является разность химических потенциалов пара и подложки, определяемая технологически контролируемыми значениями температуры T и скорости осаждения V : $\Delta\mu_{VS} = E_A + \Lambda - k_B T \ln(v_A/V)$ [120,122]. Здесь, где E_A есть активационный барьер десорбции, Λ – скрытая теплота конденсации на поверхности, v_A – предэкспоненциальный фактор в скорости десорбции. Для химического потенциала адатомов вдали от ННК используется выражение $\Delta\mu_{AS}^\infty = \Delta\mu_{VS} - 2k_B T \ln(\lambda_s^0 / \lambda_s)$, где λ_s^0 – диффузионная длина одиночного адатома на поверхности подложки (лимитированная десорбцией) и λ_s – эффективная диффузионная длина с учетом нуклеации. Модельные выражения для λ_s приведены в работах [92,93]. Типичные температурные зависимости $\Delta\mu_{VS}$ and $\Delta\mu_{AS}^\infty$ представлены на Рис. 21. При расчете использовались параметры поверхности GaAs(111)В при МПЭ из атомарного Ga и димеров As₂ при соотношении потоков V/III=3 и фиксированной эквивалентной скорости роста $V=0.2$ монослоев в секунду (МС/сек): $E_A=1.8$ eV, $\Lambda=0.22$ eV, $v_A=10^{10}$ s⁻¹, $\lambda_s^0=1.5$ мкм при $T=550^\circ\text{C}$ [79,86], а также аррениусовская температурная

зависимость $\lambda_s^0 \propto \exp[(E_A - E_D)/2k_B T]$ с активационным барьером диффузии $E_D=0.4$ eV [79]. Для расчета λ_s использовалось модельное выражение [93]

$$\left(\frac{\lambda_s^0}{\lambda_s}\right)^2 = 1 + \frac{2\pi N_* \lambda_*^2}{V_*^2} V^2 \exp\left[\frac{3\Lambda + E_A + E_D}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*}\right)\right].$$

Здесь $\lambda_* = \lambda_s^0(T_*)$ и $N_* = N(T_*, V_*)$ есть значения диффузионной длины Ga и средней поверхностной плотности двумерных островков при температуре T_* и потоке V_* ($T_*=550^\circ\text{C}$, $V_*=1$ МС/сек, $N_*=10^8$ см⁻²). Согласно Рис. 21, $\Delta\mu_{VS}$ линейно убывает с ростом T . Поведение $\Delta\mu_{AS}^\infty$ в высокотемпературной области такое же, как и $\Delta\mu_{VS}$, поскольку роста подложки нет и химический потенциал адатомов равен химическому потенциалу пара. В области больших пересыщений пара (низкие T и высокие V) $\Delta\mu_{AS}^\infty$ много меньше $\Delta\mu_{VS}$ за счет поверхностной нуклеации, скорость которой возрастает с уменьшением T (и увеличением V) [123]. В результате зависимость $\Delta\mu_{AS}^\infty(T)$ имеет максимум при определенной температуре. В рассматриваемом случае МПЭ GaAs при $V=0.6$ ML/s максимум достигается при $T=570^\circ\text{C}$. Значения $\Delta\mu_{VS}$ и $\Delta\mu_{AS}^\infty$ при росте НК в любой ростовой технологии контролируются условиями осаждения.

Диффузионный рост НК возможен только при выполнении условия $\mu_A^\infty > \mu_L(P_L)$, когда диффузионный поток направлен с поверхности в каплю. Учитывая модификацию химического потенциала в капле за счет эффекта Гиббса-Томсона (первая формула (1)) и приведенное выше выражение для μ_A^∞ , первое условие формирования НК имеет вид ограничения сверху на пересыщение раствора $\Delta\mu_{LS}^\infty = \mu_L^\infty - \mu_S$ [120]:

$$\Delta\mu_{LS}^\infty < \Delta\mu_{VS} - 2k_B T \ln\left(\frac{\lambda_s^0}{\lambda_s}\right) - \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L \sin\beta}{R} \equiv \Delta\mu_{\max}, \quad (11)$$

где учтено геометрическое соотношение между радиусами кривизны капли и НК $R_L = R/\sin\beta$.

Второе условие формирования НК следует из рассмотрения активационных барьеров нуклеации на вершине НК из жидкого раствора и на поверхности подложки из адатомов. Можно показать, что свободная энергия Гиббса образования зародыша линейного размера r , монослойной высоты h , площади $A = c_1 r^2$ и периметра $P = c_2 r$ из жидкого раствора капли при постоянной температуре, давлении в капле и числе частиц в системе «капля – зародыш» равна

$$\Delta G_{WIRE} = -\left[\Delta\mu_{LS}^\infty - \psi - \frac{2\gamma_{LV}(\Omega_S - \Omega_L) \sin\beta}{R}\right] \frac{c_1 r^2 h}{\Omega_S} + \Gamma c_2 r h. \quad (12)$$

Первый, объемный вклад содержит величину ψ , связанную с кристаллической фазой ($\psi=0$ для CUB фазы и ψ_{HEX} для HEX фазы; политипные структуры ниже не рассматриваются), а также поправку на изменение элементарного объема при переходе из жидкого в твердое состояние. Эффективная поверхностная энергия зародыша с учетом возможности нуклеации на тройной линии определяется выражением $\Gamma = (1-x)\gamma_{SL} + x(\gamma_{wv} - \gamma_{LV} \sin \beta)$, приведенным в п. II.3. Согласно результатам п. II.6, поверхностная энергия боковых граней ННК γ_{wv} для фазы HEX ниже, чем для CUB. Поверхностная энергия границы кристалл-жидкость γ_{SL} , по-видимому, не зависит от кристаллической фазы в связи с идентичной атомной структурой поверхности [84,120]. Формула (12) обобщает результат [84] на случай $\Omega_L \neq \Omega_S$. Энергия образования зародыша на поверхности подложки равна

$$\Delta G_{SURFACE} = -c_1 \frac{hr^2}{\Omega_S} \Delta \mu_{AS}^{\infty} + c_2 hr \gamma_{SV}, \quad (13)$$

где $\gamma_{SV} = \gamma_{CUB}$ – поверхностная энергия боковых граней CUB ННК. Максимумы функций (12) и (13) по r определяют соответствующие барьеры нуклеации

$$\Delta G_{WIRE}^* = \frac{c_2^2}{4c_1} \frac{\Gamma^2 h \Omega_S}{(\Delta \mu_{LS}^{\infty} - \psi - 2\gamma_{LV}(\Omega_S - \Omega_W) \sin \beta / R)};$$

$$\Delta G_{SURFACE}^* = \frac{c_2^2}{4c_1} \frac{\gamma_{SV}^2 h \Omega_S}{\Delta \mu_{AS}^{\infty}}. \quad (14)$$

Очевидно, анизотропный рост с $R=\text{const}$ возможен только в случае, когда скорость вертикального роста ННК dL/dt превосходит скорость роста неактивированной поверхности dH_S/dt . Поскольку достаточно тонкие ННК всегда формируются по моноцентрическому механизму (см. п. II.3), $dL/dt \propto (1/\tau_L)(R/l_0)^2 \exp(-\Delta G_{WIRE}^* / k_B T)$, где τ_L есть характерное время роста островка из жидкой фазы и l_0 – постоянная решетки. Подложка всегда растет по полицентрическому механизму, поэтому $dH_S/dt \propto (1/\tau_A) \exp(-\Delta G_{SURFACE}^* / 3k_B T)$, где τ_A – характерное время роста островка из пара адатомов. Считая, в первом приближении, предэкспоненты приведенных выражений одинаковыми по порядку величины, получаем второе условие формирования ННК в виде $\Delta G_{WIRE}^* < \Delta G_{SURFACE}^* / 3$. С учетом выражений (14) это приводит к ограничению снизу на допустимые значения пересыщения раствора при росте ННК:

$$\Delta \mu_{LS}^{\infty} > 3 \left(\frac{\Gamma}{\gamma_{SV}} \right)^2 \Delta \mu_{AS}^{\infty} + \frac{2\gamma_{LV}(\Omega_S - \Omega_L) \sin \beta}{R} + \psi \equiv \Delta \mu_{\min} \quad (15)$$

Критерий (15) может выполняться только при достаточно низких значениях поверхностной энергии островка на вершине ННК $\Gamma/\gamma_{sv} < 1/\sqrt{3}$, что соответствует результату [77].

Таким образом, рост ННК возможен в области пересыщений раствора $\Delta\mu_{\min} < \Delta\mu_{LS}^{\infty} < \Delta\mu_{\max}$. Значение $\Delta\mu_{LS}^{\infty}$ должно быть, с одной стороны, достаточно велико для увеличения скорости нуклеации из раствора по сравнению с неактивированной поверхностью (капля – катализатор). С другой стороны, $\Delta\mu_{LS}^{\infty}$ должно быть достаточно мало для обеспечения диффузионного транспорта с поверхности (капля – центр сбора адатомов). Величина $\Delta\mu_{\min}$ зависит от условий осаждения через $\Delta\mu_{AS}^{\infty}$ и от структуры ННК через γ_{wv} и ψ , в то время как $\Delta\mu_{\max}$ не зависит от кристаллографии и определяется исключительно условиями осаждения.

2.2. Зависимость скорости роста от радиуса

В соответствии с результатами, изложенными в п. II.3 и II.4, размерные эффекты Гиббса-Томсона и моноцентрического режима нуклеации из раствора в капле приводят к уменьшению, а диффузия адатомов – к увеличению скорости роста ННК при малых R . Большинство наблюдаемых в эксперименте зависимостей имеют диффузионный вид, соответствующий выражению (5) или его частным случаям (6)–(7). На качественном уровне длина ННК L при диффузионном росте пропорциональна либо $1/R$, либо $1/R^2$, в зависимости от диапазона радиусов и характера роста на неактивированной поверхности (определяющего значения α_{surf} и λ_s). Наблюдаются также переходные режимы, описываемые зависимостью (7). Несколько конкретных примеров сопоставления экспериментальных результатов с диффузионными моделями представлено ниже.

В работах [91,92] было проведено детальное экспериментальное и теоретическое исследование зависимостей $L(R)$ в случае МПЭ роста GaAs и AlGaAs ННК на поверхностях GaAs(111)В, активированных Au. Приведем результаты для двух образцов. Образец 1 с AlGaAs ННК выращивался на установке ЭП1203 из пучков атомарного Ga и As₄ на подготовленной подложке (буферный слой GaAs толщиной ~ 300 нм), на которую был предварительно нанесен слой Au толщиной $d_{Au}=1.25$ нм. Затем образец переносился через атмосферу в ростовую камеру и нагревался до температуры 630°C. Общая длительность цикла нагрева была равна 5 мин. После этого проводилось осаждение слоя Al_{0.3}Ga_{0.7}As эффективной толщины 725 нм с эквивалентной скоростью роста $V=1.4$ МС/сек. Температура поверхности T при росте ННК была равна 585°C. Исследования морфологии проводились методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Рост GaAs вискером (образец 2) проводился на установке МПЭ Riber-32P на n⁺-легированных подложках GaAs(111)В, на

которые в вакуумной части установки МПЭ предварительно наносился буферный слой GaAs толщиной 170 нм при температуре подложки 640⁰С. Далее, без нарушения высоковакуумных условий, на подготовленную подложку наносился слой Au с толщиной $d_{Au}=2$ нм. В ростовой камере установки МПЭ поверхность нагревалась до температуры 590⁰С, и проводилось осаждение GaAs из атомарного пучка Ga и молекулярного пучка As₂ с соотношением потоков $V/III=2$, эффективной толщиной 1000 нм со скоростью осаждения $V=1$ МС/сек при ростовой температуре поверхности $T=560^{\circ}\text{C}$. Исследования морфологии образцов проводились методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). На Рис. 22, 23 показаны РЭМ изображения ННК и соответствующие экспериментальные зависимости длины от радиуса, а также результаты расчетов по формулам диффузионной модели. Видно, что в обоих случаях экспериментальные кривые хорошо укладываются на зависимость типа $(\lambda_s/R)^2$ при значениях эффективных диффузионных длин порядка нескольких десятков нм. Скорость десорбции из капли составляет 5–7% от скорости осаждения. Максимальная длина ННК превосходит эффективную толщину осаждения в 7 раз для образца 1 и в 3.2 раза для образца 2.

На Рис. 24 приведено РЭМ изображение и зависимость $L(R)$ для GaN ННК, выращенных методом МПЭ на поверхности Si(111) при температуре поверхности 800⁰С в отсутствие внешнего катализатора [55]. Убывание длины ННК при увеличении радиуса подтверждает диффузионный характер роста. В данном случае экспериментальная кривая описывается зависимостью $L = H(1 + \lambda_s/R)$ при $H=470$ нм и $\lambda_s=40$ нм. Образование смачивающего слоя GaN на поверхности Si не наблюдается. Представленные результаты показывают, что эффект Гиббса-Томсона не оказывает влияния на рост ННК при МПЭ, по крайней мере, в рассмотренных условиях осаждения и диапазонах радиусов.

Обобщенный механизм роста ННК при наличии как поверхностной диффузии, так и эффекта Гиббса-Томсона в области малых размеров, был рассмотрен в работе применительно к ГФЭМС росту InAs ННК [45]. Уточненное выражение для скорости роста может быть получено на основе диффузионной модели с учетом первого условия формирования ННК (11). Вклад в суммарную скорость роста ННК дают процессы диффузии с поверхности подложки, адсорбции-десорбции на поверхности капли и рост неактивированной поверхности. Для определения диффузионного потока рассматривается стационарная диффузионная задача для концентрации адатомов на поверхности подложки $D_s \Delta n + J - n/\tau_s = 0$. Ее решение имеет вид $n(r) = J\tau_s + C K_0(r/\lambda_s)$, где r – расстояние до центра ННК и C – постоянная, зависящая от граничного условия в основании ННК. В простейшем приближении бесконечно быстрого перемещения адатомов от основания до вершины ННК химический потенциал адатомов у основания ННК равен химическому потенциалу в капле:

$\Delta\mu_{AS}(r=R) = \Delta\mu_{LS}$. Десорбцией и нуклеацией на боковой поверхности при этом пренебрегается, что справедливо для достаточно коротких ННК [96,126]. Учитывая модификацию $\Delta\mu_{LS}$ за счет кривизны поверхности капли, а также $\Delta\mu_{AS}(r) = k_B T \ln[n(r)/n_{eq}]$ (n_{eq} – равновесная концентрация адатомов), нетрудно определить константу C . Диффузионный поток находится затем по стандартной формуле $j_{diff} = 2\pi R D_s (dn/dr)_{r=R}$. Диффузионный вклад в скорость роста равен $(\pi R^2 / \Omega_s) j_{diff}$. При расчете адсорбционно-десорбционного вклада необходимо учесть увеличение скорости десорбции α_{des} за счет эффекта Гиббса-Томсона, эквивалентное увеличению равновесного значения потока (давления насыщенного пара) над искривленной поверхностью жидкости: $\alpha_{des} = \alpha_{des}^\infty \exp(R_{GT} / R)$ [125]. Характерный радиус R_{GT} определяется выражением

$$R_{GT} = \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L \sin \beta}{k_B T} \quad (16)$$

Величина $\alpha_{surf} = 1 - V_s / V$ в случае одиночного ННК равна вероятности испарения с поверхности подложки, откуда $\alpha_{des} = (\lambda_s / \lambda_s^0)^2$. Суммирование всех вкладов дает результат

$$\frac{1}{V} \left(\frac{dL}{dt} \right) = \left[1 - \exp \left(\frac{\Delta\mu_{LS}^\infty - \Delta\mu_{AS}^\infty}{k_B T} + \frac{R_{GT}}{R} \right) \right] \left[\frac{1}{\sin^2 \beta} \exp \left(\frac{\Delta\mu_{AS}^\infty - \Delta\mu_{VS}}{k_B T} \right) + \frac{2\lambda}{R} \frac{K_1(R/\lambda)}{K_0(R/\lambda)} \right] \quad (17)$$

Правая часть (17) равна отношению скорости роста ННК к скорости осаждения, а после интегрирования по времени – отношению длины ННК к эффективной толщине осаждения. Первый сомножитель в правой части (17) положителен при выполнении условия диффузионного роста (11) и отрицателен при обратном неравенстве, когда ННК испаряется за счет диффузии из капли на поверхность подложки и десорбции в газообразную среду.

Анализ выражения (17) показывает, что зависимость dL/dt от радиуса имеет вид функции с одним максимумом. Типичные расчетные зависимости при фиксированной скорости осаждения и различных температурах показаны на Рис. 25. При расчетах использовались приведенные выше параметры для МПЭ GaAs ННК. Для неизвестного пересыщения жидкости в (17) была выбрана аппроксимация $\Delta\mu_{LS}^\infty = 0.75\Delta\mu_{AS}^\infty + 0.15[(\Delta\mu_{AS}^\infty)^2 / \Delta\mu_{VS}]$, что обеспечивает нахождение $\Delta\mu_{LS}^\infty$ внутри ростового диапазона (неравенства (11) и (15)). В области малых R рост лимитирован эффектом Гиббса-Томсона и длина ННК увеличивается при увеличении радиуса. В области $R_{GT} R \ll 1$ рост контролируется диффузией адатомов и зависимость $L(R)$ переходит в рассмотренную в п. II.4. Максимум достигается в результате конкуренции эффекта Гиббса-Томсона и

поверхностной диффузии. Минимальный радиус, при котором возможен эпитаксиальный рост ННК, определяется выражением $R_{\min} = (2\gamma_{LV}\Omega_L \sin \beta) / (\Delta\mu_{AS}^{\infty} - \Delta\mu_{LS}^{\infty})$. На Рис. 26 приведена комбинированная зависимость длины от латерального размера InAs ННК, выращенных методом ГФЭМС на подложках InAs(111)В с использованием Au катализатора. Расчет по формуле типа (17) (сплошная линия) дает хорошее согласие с экспериментом. Минимальный радиус в данном случае примерно равен 8 нм, а максимум зависимости $L(R)$ достигается в диапазоне 14-16 нм.

2.3. Температурная зависимость морфологии ННК

При исследовании зависимости длины и формы ННК от температуры подложки обычно предполагается, что температура по всей длине ННК постоянна и равна температуре подложки. Как показано в работах [127,128] применительно к случаю высоковакуумного осаждения, данное предположение оправдано при длине примерно до 10 мкм. Для более высоких ННК становится существенным охлаждение вершины ННК (и капли) за счет теплового излучения Стефана-Больцмана. Аналогичные оценки получены в [129] для случая ГФЭ при учете теплопередачи между ННК и паро-газовой средой. Полученные в [128,129] результаты позволяют сформулировать несколько общих выводов о распределении температуры по длине ННК:

1) Температура вершины вискера уменьшается при увеличении длины. Можно показать, что при $L \rightarrow \infty$ T_L не убывает неограниченно, а стремится к предельному значению, примерно равному $T_{\infty} = (\varepsilon/2)^{1/4} T_s$, где T_s – температура подложки и ε – интегральная степень черноты.

2) Зависимость температуры от расстояния до подложки $T(z)$ всегда является убывающей.

3) При фиксированном расстоянии до подложки z , температура в данной точке убывает по мере увеличения длины ННК.

Для типичных условий ростового эксперимента, в частности, МПЭ GaAs ННК при температуре $T_s=550^{\circ}\text{C}$, $R=10$ нм и $L=15$ мкм, разность температур на вершине вискера и у его основания не превосходит 10 градусов (Рис. 27).

Считая $T=T_s=\text{const}$, теоретические зависимости скорости роста от температуры при диффузионном механизме формирования ННК можно рассчитать на основе выражения (17). Типичный вид теоретических кривых при фиксированной скорости осаждения и различных R показан на Рис. 28. При расчете использовались приведенные выше параметры МПЭ GaAs ННК на поверхности GaAs(111)В, активированной Au. Видно, что зависимости $L(T)$ имеют вид функций с одним максимумом, положение которого зависит от R . Температурный диапазон роста сужается с уменьшением радиуса ННК. Минимальное значение температуры, при которой скорость роста обращается в

ноль, может быть значительно выше эвтектической точки плавления. Поэтому низкотемпературная граница не обязательно связана с замерзанием капли. Прекращение роста может происходить в результате интенсивной нуклеации на неактивированной поверхности, препятствующей диффузионному движению адатомов к основанию ННК. Высокотемпературная граница ростового диапазона для достаточно тонких ННК объясняется уменьшением эффективного пересыщения в капле.

Экспериментальные зависимости $L(T)$ при МПЭ [52,66,92] и ГФЭМС [6,29,34,130] различных III-V ННК в целом соответствуют рассмотренному поведению. Температурные диапазоны роста зависят от ростовой технологии и существенно различаются для различных систем материалов. На Рис. 29 представлены экспериментальные кривые для GaAs, GaP и InAs ННК, полученных методом ГФЭМС [29]. Подложки ориентации (111) были активированы аэрозольными частицами Au радиуса ~ 25 нм с поверхностной плотностью $\sim 10^8$ см⁻². Подложки отжигались в течение 10 мин. в атмосфере H₂/AsH₃ (H₂/PH₃) с давлением 10 кПа при температуре 580⁰С для GaAs, InAs и 650⁰С для GaP. В течение отжига происходила десорбция окисного слоя и образование жидких капель раствора Au с полупроводниковым материалом. Затем подложки охлаждались до ростовой температуры T и включались потоки триметилгаллия (TMG) или триметилиндия (TMI). Приведенные на рисунке графики соответствуют одинаковой молярной доле TMG (TMI) прекурсоров равны $1.2 \cdot 10^{-5}$. Максимум длины GaAs ННК наблюдается в диапазоне $T=450$ – 475^0 С, что примерно соответствует результатам работ [131]. Максимум длины GaP ННК лежит в том же диапазоне, тогда как для InAs наблюдается существенный сдвиг максимума в область низких температур. Температурный диапазон формирования InAs в методе ГФЭМС заметно уже, чем для GaAs; скорость роста InAs ННК меньше во всем исследованном диапазоне.

В работе [52] были проведены детальные исследования температурной зависимости морфологии GaAs ННК при МПЭ на подложках GaAs(111)В с Au катализатором. Образцы выращивались по описанной выше трехстадийной методике из пучков атомарного Ga и димеров As₂, при толщине слоя Au=1 нм. Отжиг поверхности в потоке As₂ производился в течение 5 мин. при температуре 550⁰С, после чего подложка охлаждалась. Исследование поверхности после отжига методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показало образование сферических капель с размерами 10–50 нм. При $T=520^0$ С картины дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) показывали реконструкцию с (1×1) на (2×2), что типично для чистой поверхности GaAs(111)В (Рис. 30а). Наличие капель в картинах ДБЭО не проявлялось. Однако, при дальнейшем охлаждении до 340⁰С, в картинах ДБЭО появлялись дополнительные точечные рефлексы (Рис. 30 б), наложенные на рефлексы (2×2) и лежащие вне поверхностных линий. При повышении T до 400⁰С дополнительные рефлексы исчезали. При циклическом

изменении температуры картина воспроизводилась. Указанные точечные рефлексы, очевидно, соответствуют дифракции от трехмерных твердых частиц катализатора, видимых на АСМ изображениях, а их исчезновение – плавлению капель. Таким образом, *in situ* диагностика методом ДБЭО показывает, что капли являются твердыми при $T < 340^\circ\text{C}$ и жидкими при $T > 400^\circ\text{C}$. В промежуточной области наблюдается гистерезис, характерный для фазового перехода жидкость - твердое тело. Точка кристаллизации $T = 340^\circ\text{C}$ близка к двум нижним эвтектическим точкам объемного раствора Au-Ga (339 и 349°C [67]). Осаждение GaAs при фиксированной скорости $V = 0.2$ нм/сек и различных температурах поверхности приводит к следующим результатам. При $T = 300^\circ\text{C}$ все частицы Au зарастаются шероховатым слоем GaAs; роста ННК не наблюдается (Рис. 31 а). В области гистерезиса ($T = 370^\circ\text{C}$, Рис. 31 б) ННК формируются, однако их рост нестабилен из-за случайного образования новых кристаллов, растущих на вершине и боковых поверхностях ННК в различных направлениях. Это, по-видимому, связано с неустойчивостью фазового состояния капли. В диапазоне $T \sim 420\text{--}620^\circ\text{C}$ наблюдается регулярный рост ННК. При низких температурах ($T = 420^\circ\text{C}$, Рис. 31 с) форма ННК коническая, причем размер основания больше размера начальной капли, что объясняется нуклеацией на боковой поверхности (см. п. III.4). При повышении температуры ($T = 580^\circ\text{C}$, Рис. 31 d) форма ННК становится цилиндрической (при длине менее 3 мкм), а их длина возрастает. В области $T > 620^\circ\text{C}$ (Рис. 31 е) образование ННК не наблюдается. Усредненные по ансамблю ННК различного радиуса зависимости скорости роста от температуры, полученные в результате анализа РЭМ изображений, приведены на Рис. 32. Таким образом, температурный диапазон роста GaAs ННК методом МПЭ составляет примерно $420\text{--}620^\circ\text{C}$ с максимумом в области $550\text{--}580^\circ\text{C}$. Прекращение роста в высокотемпературной области объясняется сменой знака диффузионного потока адатомов, а в низкотемпературной – либо обращением диффузионного потока, либо замерзанием капли (в зависимости от размера последней).

Как в случае ГФЭМС, температурный диапазон МПЭ роста у InAs ННК более узкий, чем у GaAs [66]. Ростовые эксперименты [329] проводились на установке МПЭ Ribier 32P, оснащенной твердотельными источниками мономеров In и димеров As₂.

Рост проводился на подложках InAs(111)В. Слой Au толщиной ~ 1 нм осаждался в вакуумной камере МПЭ при температуре поверхности 430°C , достаточной для формирования эвтектических капель Au-In. Характерный размер капель составлял 20–40 нм. Скорость осаждения равнялась 0.2 нм/сек, отношение потоков V/III равнялось 3, значения T варьировались. При данных условиях рост ННК наблюдается в диапазоне от 350 до 430°C . Анализ СЭМ изображений (Рис. 33) приводит к зависимости dL/dt от T , представленной на Рис. 34. Данная кривая по виду совпадает с теоретической кривой на Рис. 28. Максимальная скорость роста, равная 1.75 нм/сек, достигается при температуре примерно 410°C .

Отметим, что форма низкотемпературных InAs ННК – не цилиндрическая: при достижении некоторой характерной длины наблюдается ступенчатое изменение радиуса (Рис. 33 а). Ростовые температуры лежат ниже минимальной температуры плавления объемного раствора Au-In = 454.3°C [67], что соответствует результату [33] для случая ГФЭМС.

2.4. Изменение формы ННК

В классическом механизме ПЖК [2,3] считается, что радиус ННК определяется размером начальной капли катализатора и постоянен по длине ННК. Имеется, однако, несколько процессов, приводящих к модификации радиуса и изменению формы ННК в процессе роста.

1. Заострение вершины наблюдается как при МПЭ [51,96], так и при ГФЭМС [29] для достаточно длинных ННК. В работе [51] экспериментально продемонстрировано, что GaAs ННК при $T=590^\circ\text{C}$ растут с постоянным радиусом первые 3 мкм длины; заострение со скоростью ~ 25 нм на 1 мкм длины начинается при достижении критического значения $L_c=3$ мкм (Рис. 35). РЭМ изображения заостренных GaAs ННК приведены на Рис. 5. Объяснение эффекта заострения, данное в [51] и теоретически рассмотренное в рамках нестационарной модели роста [96], заключается в следующем. При выращивании ННК в высоковакуумных условиях, когда длина свободного пробега в газообразной фазе велика и поток примерно перпендикулярен поверхности, основным механизмом роста является диффузия адатомов с подложки на вершину ННК. При постоянных условиях осаждения, считая температуру ННК равной температуре подложки, любую систему материалов можно характеризовать определенным значением диффузионной длины на боковой поверхности λ_f . Величина λ_f в отсутствие бокового роста лимитирована исключительно десорбцией. В случае роста GaAs на GaAs(111) речь идет о диффузионной длине атомов Ga на поверхности GaAs(110) или (211). До тех пор, пока λ_f много больше L , все частицы, пришедшие на боковую поверхность, достигают вершины. Концентрация полупроводникового материала в капле, а значит – и размер капли, остаются постоянными. Вертикальный рост ННК протекает в стационарном режиме, и форма остается цилиндрической. Когда длина ННК становится сравнимой с λ_f , начинает сказываться испарение с боковой поверхности. Диффузионный поток в каплю уменьшается, что приводит к уменьшению концентрации раствора в капле, уменьшению размеров самой капли и, как следствие – заострению вершины. Система, состоящая из капли, ННК и среды, переходит из первоначального стационарного состояния при $\lambda_f \ll L$ к новому устойчивому состоянию, в котором концентрация раствора регулируется исключительно прямым попаданием частиц в каплю. Данное состояние установится при $L/\lambda_f \gg 1$, когда диффузионный поток с поверхности в каплю обратится в ноль.

2. Боковой рост, приводящий к конической форме ННК и уменьшению их длины, экспериментально наблюдался при МПЭ росте в системах GaAs/GaAs(111)В-Au [52], GaP/GaP(111)-Au [126] и при ГФЭМС росте в системе InAs/InAs(111)-Au [33]. РЭМ изображения конических GaAs ННК, полученных при $T=420^{\circ}\text{C}$, приведены на Рис. 31 с. Переход от цилиндрической к конической форме GaAs ННК наблюдается при температурах менее 500°C . Это же относится к МПЭ росту GaP ННК. InAs ННК, выращиваемые методом ГФЭМО, приобретают характерную коническую форму при понижении температуры до 460°C (Рис. 37). Можно сделать вывод, что боковой рост начинается при достаточно низких температурах поверхности. Данный эффект отмечался ранее в монографии [3]. Физической причиной возникновения бокового роста является уменьшение диффузионного потока с поверхности подложки к границе ННК, увеличение пересыщения на боковых гранях и, следовательно, возрастание вероятности нуклеации островков. Латеральное уширение ННК от вершины к основанию связано, во-первых, с большим временем роста и, во-вторых, с большими значениями пересыщения у основания.

На Рис. 38–39 приведены некоторые результаты моделирования морфологии ННК на основе нелинейной модели диффузии по искривленной боковой поверхности с учетом двумерной нуклеации. В простейшем случае двухпараметрическое модельное уравнение имеет вид [126]

$$\begin{aligned} d^2U / dz^2 &= -\exp(-U) + b \\ U(z=0) &= 0; U'(z=0) = j \end{aligned} \tag{18}$$

Здесь $U(z)$ – функция, связанная с пересыщением адатомов на боковой поверхности, $z=Z/L^*$ – нормированная вертикальная координата вдоль оси роста, L^* – характерная диффузионная длина пробега на боковой поверхности (лимитированная нуклеацией), b – безразмерная скорость адсорбции на боковую поверхность (пропорциональная углу падения потока), j – безразмерный диффузионный поток с поверхности к основанию ННК. Кинетическая ростовая диаграмма (Рис.38) показывает, что ННК могут формироваться только в области выше критической кривой $j_c = \sqrt{2(1-\beta + \ln \beta)}$, где вертикальный рост быстрее латерального. Область ниже критической кривой соответствует преимущественно латеральному росту. Все адатомы, приходящие к основанию ННК в результате диффузионного движения по подложке, захватываются растущими боковыми гранями и не успевают достичь вершины. В результате на поверхности образуется шероховатая пленка материала, и капли катализатора зарастают. Для пучка, направленного строго перпендикулярно подложке, критическое значение диффузионного потока равно $\sqrt{2}$. Диффузионный поток уменьшается при понижении температуры поверхности, поскольку при низких T увеличивается скорость нуклеации и число островков на подложке [92,123].

Форма ННК получается из $U(z)$ на основе выражения для безразмерного радиуса ННК $\rho = R/R_{drop}$ (R_{drop} – радиус капли)

$$\rho(z, l) = 1 + \frac{e^{-U(z)}}{2} \int_z^l \frac{dz'}{dU/dz' + \nu}. \quad (19)$$

Здесь $l = L/L_*$ – длина ННК, ν – вклад в скорость роста от адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности капли. На Рис. 39 показано изменение формы ННК при понижении уменьшении j от 13 до $\sqrt{2}$ (при $\beta=0$), что примерно соответствует уменьшению температуры от 560 до 420⁰С в случае МПЭ GaAs ННК. Форма, изображенная штрих-пунктирной линией, отвечает критическому значению диффузионного потока, минимальной температуре и максимально широким ННК. В терминах безразмерных переменных критическая форма определяется автомоделным выражением

$$\rho_c(z, l) = \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \left(\frac{l + \sqrt{2}}{z + \sqrt{2}} \right)^2. \quad (20)$$

Сравнение расчетов морфологии ННК с экспериментальными данными [126] показывает, что значения диффузионной длины пробега на боковой поверхности L_* для конических GaAs и GaP ННК составляют 100–200 нм, что на порядок меньше диффузионной длины Ga в отсутствие латерального роста (~ нескольких мкм).

Отметим, что форма III-V ННК зависит также от соотношения потоков. В частности, InP ННК, выращиваемые методом ГФЭМС на подложках Si(111), активированных Au, при $T=470^0$ С [44,98], имеют цилиндрическую форму при соотношении потоков $V/III=67$ и коническую форму при $V/III>180$ за счет бокового роста.

3. В некоторых системах материалов и ростовых технологиях, например, при МПЭ InAs и InP ННК, наблюдается ступенчатое изменение радиуса. Изображения низкотемпературных InAs ННК с примерно постоянным радиусом верхней и нижней части даны на Рис. 33 а. Детальное исследование ростовой кинетики [66] показывает, что на начальном этапе имеет место только вертикальный рост; однако после достижения некоторой длины ННК начинается расширение нижней части с постоянной по длине скоростью.

4. Периодическое фасетирование радиуса была впервые отмечено для Si ННК, выращенных методом высоковакуумной химической эпитаксии [131]. Соответствующие изображения и иллюстрации представлены на Рис. 40. Амплитуда колебаний увеличивается с увеличением радиуса ННК. Фасетирование, по-видимому, может наблюдаться для любых кубических III-V ННК, растущих в направлении $\langle 111 \rangle$, поскольку кубический кристалл не имеет стабильной кристаллографической плоскости в направлении роста.

Гексагональные ННК, напротив, имеют энергетически разрешенные плоскости, строго параллельные направлению $\langle 0001 \rangle$.

Различие атомной структуры поверхности кубических и гексагональных ННК иллюстрируется Рис. 41 из работы [84], посвященной исследованию кристаллических фаз III-V ННК. На рисунке изображены различные варианты структуры боковой поверхности ННК при образовании зародыша на тройной линии (TL). Ограничимся случаем низкоэнергетических поверхностей, содержащих не более одной невертикальной оборванной связи, а также стехиометрического зародыша GaAs. Если островок CUB ориентации имеет атом Ga на TL, боковая граница ННК (и зародыша) с паром представляет собой наклонную фасетку типа $\{111\}A$ [Рис.41 (a)]. Зародыш в положении HEX имеет атом As на тройной линии, поэтому возникающая фасетка вертикальна и имеет вюрцитный тип $\{10\bar{1}0\}$ [Рис. 41 (b)]. Поскольку образование HEX фазы требует повторяемого образования монослоев соответствующей ориентации, последнее условие должно выполняться также для атомов Ga на TL. Таким образом, HEX ННК с шестью симметричными боковыми гранями $\{10\bar{1}0\}$ имеет поверхность, параллельную направлению роста. В случае CUB зародыша с атомом As на TL формируется наклонная фасетка типа $\{111\}B$ [Рис. 41 (c)], тогда как в HEX положении зародыш имеет атом Ga на границе и образует вертикальную фасетку $\{10\bar{1}0\}$, то есть ситуация аналогична Рис. 139 (a). В применении к атомным слоям углы между гранями боковой поверхности кубического ННК [Рис. 41 (a) и (c)] и направлением роста равны $\pm 19.5^\circ$. Наблюдаемое в эксперименте фасетирование CUB ННК зависит, разумеется, от кинетики роста и может иметь период, превосходящий 1 монослой.

Отметим, что рассмотренное фасетирование боковой поверхности кристаллографическими гранями отличается от описанных в литературе колебаний размера капли в процессе роста [132–135] или при отжиге [136], когда наблюдается плавное изменение радиуса ННК. Неустойчивость размера капли на вершине ННК может объясняться различными причинами: частичным замерзанием раствора, периодическим изменением контактного угла, релеевской нестабильностью капли, а также миграцией Au из капли.

2.5. Условия формирования гексагональной фазы

Рассмотренный в п. II.6 эффект образования вюрцитной HEX фазы в III-V ННК с объемной CUB структурой типа цинковой обманки зависит от условий роста, радиуса, химического состава ННК, катализатора, материала и ориентации подложки и т.д. Как уже отмечалось, необходимым условием для кристаллографического фазового перехода является уменьшение эффективной поверхностной энергии боковых граней в HEX ННК (неравенство $\tau < 1$) [26,84,116,136]. Некоторые общие закономерности кристаллических фаз можно

сформулировать на основе общих условий формирования ННК, изложенных в п. III.1. Для этого удобно ввести нормированный химический потенциал раствора $f = \Delta\mu_{LS} / \psi_{HEX}$ и адатомов $a = \Delta\mu_{AS} / \psi_{HEX}$, где ψ_{HEX} – разность объемных энергий образования HEX и CUB фазы (см. Таблицу 1). Выраженные в единицах $k_B T$ барьеры нуклеации зародышей (14) для CUB и HEX фазы принимают вид

$$g_{CUB} = Q \frac{\varepsilon^2}{f - (\omega - 1)\delta / \rho};$$

$$g_{HEX} = Q \frac{(\varepsilon\eta)^2}{f - (\omega - 1)\delta / \rho - 1}. \quad (21)$$

Соответствующие значения критических размеров равны

$$\rho^*_{CUB} = \frac{c_2}{4\sqrt{3}c_1} \frac{\varepsilon}{(f - (\omega - 1)\delta / \rho)};$$

$$\rho^*_{HEX} = \frac{c_2}{4\sqrt{3}c_1} \frac{\varepsilon\eta}{(f - (\omega - 1)\delta / \rho - 1)}. \quad (22)$$

Параметр $Q = (c_2^2 / 24c_1) (\gamma_{CUB} R_0 h / k_B T)$ зависит от формы островка, поверхностной энергии боковых граней CUB кристалла, характерного радиуса R_0 (см. Таблицу 1) и температуры. Остальные коэффициенты в (21), (22) определены согласно: $\varepsilon \equiv \sqrt{3}\Gamma_{CUB} / \gamma_{CUB}$; $\eta \equiv \Gamma_{HEX} / \Gamma_{CUB}$; $\delta \equiv 2\gamma_{LV}\Omega_L / \gamma_{CUB}\Omega_S$, $\omega = \Omega_S / \Omega_L$, где Γ_{CUB} – эффективная поверхностная энергия островка в положении CUB и Γ_{HEX} – в положении HEX. Рост ННК возможен только в случае $\varepsilon < 1$. Коэффициент η зависит от характера нуклеации (С или TL, см. Рис. 8), равен 1 при нуклеации С и меньше 1 при нуклеации TL. Условие $g_{CUB}(f_{CR}) = g_{HEX}(f_{CR})$ определяет критическое значение химического потенциала жидкой фазы, разделяющего области преимущественного формирования CUB ($f < f_{CR}$) и HEX ($f > f_{CR}$) ННК.

Минимальный, критический и максимальный химические потенциалы жидкой капли, в соответствии с (11), (14), (15) имеют вид [137]:

$$f_{\min}^{CUB} = a\varepsilon^2 + \frac{(\omega - 1)\delta}{\rho};$$

$$f_{\min}^{HEX} = 1 + a(\eta\varepsilon)^2 + \frac{(\omega - 1)\delta}{\rho};$$

$$f_{CR} = \frac{1}{1 - \eta^2} + \frac{(\omega - 1)\delta}{\rho};$$

$$f_{\max} = a - \frac{\delta}{\rho}. \quad (23)$$

Значение f_{\min} зависит от кристаллической фазы ННК (CUB или HEX). Выражение (23) для f_{CR} имеет смысл только при нуклеации в положении TL

($\eta_{TL} < 1$). Максимальный химический потенциал f_{max} определяется исключительно условиями роста. Поправка на эффект Гиббса-Томсона в капле $-\delta/\rho$ одинакова для всех химических потенциалов и поэтому не оказывает влияния на кристаллическую структуру.

Для эффективных поверхностных энергий островка используются выражения п. II.3: $\Gamma_{CUB} = (1-x)\gamma_{SL} + x(\gamma_{CUB} - \gamma_{LV} \sin \beta)$; $\Gamma_{HEX} = (1-x)\gamma_{SL} + x(\tau\gamma_{CUB} - \gamma_{LV} \sin \beta)$. Поверхностная энергия латеральной поверхности кристалл-жидкость может быть, в принципе, оценена из соотношения Юнга на латеральной границе кубического кристалла: $\gamma_{CUB} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \varphi$, при измеренном контактном угле φ . Если считать угол β постоянным для обеих фаз, для коэффициентов ε и τ зародыша в положении С и TL получим

$$\varepsilon_C = \sqrt{3} \left(1 - \frac{\gamma_{LV} \cos \varphi}{\gamma_{CUB}} \right); \quad \eta_C = 1 \quad (24)$$

$$\varepsilon_{TL} \cong \varepsilon_C - \sqrt{3}x \frac{\gamma_{LV}}{\gamma_{CUB}} (\sin \beta - \cos \varphi); \quad \eta_{TL} \cong \frac{\varepsilon_{TL} - \sqrt{3}x(1-\tau)}{\varepsilon_{TL}}. \quad (25)$$

Оценки типичных значений параметров для МПЭ в системе GaAs/GaAs(111)В-Au дают следующие результаты. При $\gamma_{CUB}=1.5$ Дж/м², $\gamma_{LV}=1$ Дж/м² [78], $\Omega_S=0.0451$ нм³ на GaAs пару в кристалле и $\Omega_L=0.038$ нм³ в жидкости [79] значения $\delta = 1.12$ и $\omega = 1.19$. Для контактного угла капли $\beta=100^\circ$ (лежащего в экспериментально наблюдаемом диапазоне $90^\circ < \beta < 125^\circ$ [84]), с учетом условия формирования ННК $\varepsilon_C < 1$ при $\gamma_{LV}/\gamma_{CUB}=2/3$, допустимые значения φ лежат в области от 0° до 50° . Среднее значение $\varphi=25^\circ$ приводит к оценкам $\gamma_{SL}=0.594$ Дж/м² и $\varepsilon_C=0.686$. Для зародыша в форме правильного треугольника, одна из сторон которого лежит на TL [84] ($x=1/3$, $c_1 = \sqrt{3}/4$, $c_2=3$), величина $\varepsilon_{TL}=0.656$. Значения η_{TL} при данном τ получаются из второй формулы (25). При $\psi_{HEX}=24$ мэВ значение характерного радиуса R_0 равно 17 нм. Параметр Q в (21) равен 1294 при $T=570^\circ\text{C}$ (для $h=0.325$ нм). Из Рис. 21 при $T=570^\circ\text{C}$ оцениваем значение химического потенциала адатомов $\Delta\mu_{AS}^\infty = 230$ мэВ, откуда $a_{max}=9.6$ (в оптимальных условиях осаждения).

В соответствии с выражениями (23) для случая С нуклеации ($\eta_C=1$), кривая f_{min}^{CUB} всегда ниже f_{min}^{HEX} , что соответствовало бы формированию CUB ННК. Однако для рассматриваемых значений параметров TL нуклеация оказывается энергетически выгодной как для CUB, так и для HEX зародышей. В данном случае необходимо сравнивать кривые $f_{min}^{CUB,TL}$, f_{CR} и f_{max} . Структурные диаграммы в плоскости (ρ, f) , полученные на основе выражений (23)-(26) при $a=8$ и $\tau=0.875$, приведены на Рис Fig. 42. В общем случае, CUB фаза доминирует между кривыми $f_{min}^{CUB,TL}(\rho)$ и $f_{CR}(\rho)$, а HEX фаза – между $f_{CR}(\rho)$ и $f_{max}(\rho)$. Это объясняет изложенные в п. II.6 экспериментальные результаты: при данном ρ , CUB ННК формируются при низких, а HEX ННК – при высоких значениях

пересыщения в капле. Комбинация кинетических и энергетических факторов позволяет определить области образования чистых фаз. Очевидно, CUB фаза не может наблюдаться при выполнении условия $f_{CR}(\rho) < f_{\min}^{CUB}(\rho)$, отвечающего $\eta_{TL} < \sqrt{1-1/(a\varepsilon_{TL})^2}$ и $\tau < 0.82$. HEX фаза не образуется в случае $f_{CR}(\rho) > f_{\max}(\rho)$, что при $\rho \gg 1$ сводится к неравенству $\eta_{TL} > \sqrt{1-1/a}$, примерно соответствующему $\tau > 0.93$.

Исследование вероятностей образования CUB и HEX фаз (P_{CUB} и P_{HEX} , соответственно) позволяет учесть различные механизмы роста, барьеры нуклеации, определить области переброски между CUB и HEX структурой. В первом приближении, P_{CUB} и P_{HEX} можно вычислять по формулам [137]

$$P_{CUB} = P_{CUB,C} + P_{CUB,TL} ; P_{HEX} = P_{HEX,C} + P_{HEX,TL} , \quad (26)$$

где $P_k = I_k / \sum_{k=1}^4 I_k$ есть нормированные вероятности “ростовых сценариев” $k=(CUB,C)$, (CUB,TL) , (HEX,C) и (HEX, TL) . Скорости нуклеации I_k пропорциональны $\exp(-g_k)$ с активационными барьерами g_k вида (21), где η и ε зависят от «сценария» k . Кроме того, необходимо учесть конечные размеры ННК и зародыша. Нуклеация в положении С возможна на всей площади верхней грани за вычетом кольца критического радиуса, тогда как TL нуклеация возможна только в кольце критического радиуса: $I_C = \rho^2 \exp(-g_C) \Theta(k_C \rho - \rho_C^*)$;

$$I_{TL} = (2\rho\rho_{TL}^* - \rho_{TL}^{*2}) \exp(-g_{TL}) \Theta(k_{TL}\rho - \rho_{TL}^*) . \quad (27)$$

Здесь $\Theta(x)=1$ при $x>0$ и $\Theta(x)=0$ при $x<0$ – функция ступени, k_C и k_{TL} – геометрические коэффициенты, для которых $k_C\rho$ и $k_{TL}\rho$ – максимально возможные размеры зародыша ρ в положении С и TL в форме правильной шестиугольной пирамиды NW и треугольного зародыша $k_C=3/2$ и $k_{TL}=1$.

На Рис. 43 даны вероятности образования CUB и HEX ННК, полученные на основе формул (26), (27) для рассматриваемых значений параметров. Вероятности построены в зависимости от пересыщения f при данном $\rho=1.14$, соответствующем $R=20$ нм для GaAs ННК, и различных τ . Видно, что ННК формируются в CUB фазе во всем ростовом диапазоне практически со 100% вероятностью при $\tau > 0.97$. Кривые при $\tau = 0.95$ отвечают появлению HEX фазы только при больших f с вероятностью $\sim 20\%$. Кривые при $\tau = 0.91$ и $\tau = 0.875$ дают перемешивание фаз в области промежуточных пересыщений (50% смешивание при $f=6.4$ для $\tau = 0.91$ и при $f=4.5$ для $\tau = 0.875$). В таких случаях наиболее вероятно появление двойников и дефектов упаковки. В области низких пересыщений ННК растут в CUB фазе, а при высоких пересыщениях – в HEX фазе. Уменьшение коэффициента поверхностной энергии до значения $\tau = 0.83$ приводит к тому, что CUB фаза

образуется только при низких ($f < 4$) пересыщениях, а НЕХ структура доминирует в остальном ростовом диапазоне.

В заключении отметим, что при увеличении диаметра ННК краевой эффект ТЛ нуклеации уменьшается. Кроме того, не гарантирован моноцентрический характер роста. Поэтому кристаллическая структура ННК зависит от латерального размера. Результаты работы [138] показывают, что InP ННК, выращиваемые методом ГФЭМС на поверхности GaAs(111)В с использованием Au катализатора, имеют гексагональную структуру по всей длине при диаметре 12 нм. Увеличение диаметра до 45 нм при неизменных условиях осаждения приводит к появлению двойников и дефектов упаковки, связанных со спонтанной переборской фаз СUB-НЕХ.

Вопросы для самоконтроля

1. Модели формирования гексагональной вюрцитной фазы в нитевидных кристаллах III-V. Роль поверхностной энергии. Роль пересыщения в растворе капли. Нуклеация на тройной линии. Критический радиус кристаллографического фазового перехода.

2. Оптические наногетероструктуры на основе гетероструктурированных вертикальных нитевидных нанокристаллов. Эффекты размерного квантования. Оптические свойства. Осевые и радиальные гетероструктуры. Примеры конкретных систем.

3. Тройные твердые растворы, осевые гетероструктуры в III-V нитевидных нанокристаллах.

4. Роль поверхностной энергии при росте нитевидных нанокристаллах. Эффект Гиббса-Томсона.

Глава III. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

3.1. Оптические свойства нитевидных нанокристаллов и излучатели на их основе

К настоящему времени имеется достаточно большое количество работ, посвященных оптическим свойствам различных полупроводниковых ННК. Интерес к оптическим свойствам ННК появился с развитием технологических методов формирования ННК, позволяющих создавать объекты, имеющие характерные размеры порядка длины волны де-Бройля в объемном материале. Первые работы, посвященные исследованию оптических свойств ННК на основе GaAs, появились в середине 90-х годов [139]. В работе исследовались спектры фото- и электролюминесценции (ФЛ и ЭЛ) для p-n GaAs ННК, полученных методом ГФЭМС. Несмотря на то, что диаметр ННК составлял ~ 30 нм, авторы наблюдали коротковолновый сдвиг на величину 10–13 мэВ максимума сигнала ФЛ для ансамбля ННК по отношению к объемному материалу вплоть до комнатной температуры. Данное отличие было объяснено наличием эффекта квантования электронов в GaAs ННК, окруженном бесконечным барьером (вакуум). Важным наблюдением, полученным в данной работе, явилось обнаружение поляризации излучения при снятии спектров ЭЛ в направлениях, параллельных и перпендикулярных ННК. При этом интенсивность сигнала ЭЛ, снятого в направлении роста ННК превышала в ~ 1.5 раза интенсивность ЭЛ, снятого в направлении, параллельном подложке.

Позже было установлено, что увеличить эффективность излучения ННК возможно путем наращивания ННК более широкозонным материалом. Использовалась система GaAs/AlGaAs ННК. Важным в данном случае является тот факт, что более тугоплавкий твердый раствор AlGaAs повторяет геометрию GaAs ННК таким образом, что рост происходит в латеральном направлении [140]. При этом происходит эффективное снижение плотности поверхностных состояний, связанных с GaAs, и интенсивность экситонной реплики существенно возрастает по отношению к GaAs ННК.

В работах [98,141] методом локальной микро-ФЛ были идентифицированы отдельные ННК в системе InP/Si. На рис. 44. приведен спектр микро-ФЛ, снятый при 10К, с площади $\sim 10 \mu\text{m}^2$. На спектре различимы 5 пиков от индивидуальных ННК с энергиями в диапазоне 1.445–1.476 meV. Таким образом, сдвиг линии ФЛ по отношению к объемному InP, составил 25–56 meV за счет эффектов размерного квантования. На основе проведенных расчетов с помощью метода эффективных масс [142], были получены диаметры индивидуальных ННК в диапазоне 15–50 нм. В работе [98] наблюдались отдельные ННК, у которых энергия уровня квантования отличалась на 178 meV по отношению к объемному InP, при этом ширина линии на полувысоте (FWHM) составляла лишь 1.4 meV.

Важным результатом работы [141] явилось установление факта малой скорости поверхностной рекомбинации носителей заряда, полученной с помощью метода время-разрешающей ФЛ. При 4К величина времени затухания ФЛ составила 2.6ns, однако уже при 27К безызлучательная поверхностная рекомбинация термически активировалась, что приводило к уменьшению времени затухания ФЛ до 1.1 ns.

Отметим, что InP ННК, полученные в работах [98,141], были выращены на кремниевой подложке, при этом наблюдалась интенсивная ФЛ вплоть до комнатной температуры. В ряде других работ сообщалось об успешной реализации InAsP/Si(111) ННК методом ГФЭМС без использования внешнего катализатора (золота) [143], GaAs/Si(111) ННК, полученных методами МПЭ [144] и магнетронного напыления [60], для которых также была зарегистрирована интенсивная ФЛ при 300 К от ННК. Указанные результаты позволяют прогнозировать развитие технологии III-V светоизлучающих элементов на основе ННК на кремниевой базе.

Важным этапом в развитии технологии ННК являлась демонстрация возможности встраивания более узкозонного материала нанометрового диапазона в матрицу широкозонного ННК. В работе [145] рассмотрены технологические особенности при МПЭ росте, структурные и оптические свойства ННК в системе InP/InAsP/InP, при этом характерные размеры нано-включений InAsP составляли ~ 20 нм. На рис. 45,а приведено типичное ПЭМ изображение высокого разрешения InAsP вставки в InP ННК. Следует отметить, что, в отличие от случая GaAs ННК, при оптимизированных условиях роста не наблюдается эффекта смены кристаллографических фаз [111], а структура ННК является чисто гексагональной. Оказалось, что данная система – типа «квантовая точка в ННК» – обладает высокой эффективностью ФЛ. На рис. 45,б приведены спектры ФЛ, снятые при 300К, ансамблей InP/InAs_xP_{1-x}/InP ННК, в которых включения были выращены при различных соотношениях элементов V группы (As/P=1 и As/P=1.5), при этом композиционный состав при данных соотношениях потоков варьировался в пределах (35–50)% по As. На спектрах ФЛ, помимо высокоэнергетического пика InP (1.35 eV), присутствуют пики ФЛ от нановключений (с максимумами при 1.25 eV и 0.8 eV для x = 0.35 и 0.50, соответственно). Следует отметить, что данный спектральный диапазон покрывает технологически важный сегмент для телекоммуникаций. В работе были также исследованы оптические свойства одиночных InP/InAs_xP_{1-x}/InP ННК. На рис. 45,с приведен спектр микро-ФЛ, снятый при 10 К для индивидуальной ННК, имеющих 2 нано-включения, различающихся временем роста квантовых точек (30 и 45 секунд). Ширина линий ФЛ оказалась порядка 0.12 meV, что является, во-первых, свидетельством нуль-мерного характера включений, а во-вторых, рекордной величиной для всех ННК в системе III-V.

В последнее время появилось достаточно большое количество работ по оптическим свойствам ННК на основе азота. Интерес к данному типу ННК связан, во-первых, с возможностью получения излучения в широком диапазоне длин волн, от инфракрасного до ультрафиолетового, а во-вторых, с возможностью получения ННК без металла-катализатора и, в том числе, на кремнии. Еще одним важным преимуществом ННК на основе нитридов является отсутствие эффекта изменения кристаллографических фаз. В работе [146] приводятся результаты по оптическим свойствам InN ННК, полученных методом радио-частотной МПЭ на поверхности Si(111). Было установлено, что максимум излучения приходится на длину волны в диапазоне 730–750 meV, а концентрация свободных электронов в нелегированных ННК составляет $(8 \times 10^{17} - 6 \times 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$. Также было установлено, что основная доля кристаллических дефектов (точечные дефекты и дефекты упаковки) сосредоточена на интерфейсе «подложка-ННК». Подобного эффекта не наблюдалось для GaN ННК, полученных тем же методом [54]. На рис. 46 приведены спектры микро-католюминесценции, снятые в различных частях одиночного GaN ННК. Изменение в интенсивности излучения составило ~ 3 раза при измерении точки наблюдения от вершины к основанию, что значительно меньше, чем наблюдалось в работах [147, 148] для GaN ННК, полученных методом ГФЭМО или ZnO ННК, полученных методом МПЭ. В работе [54] приведены также спектры ФЛ при комнатной температуре для ансамбля GaN ННК (FWHM составила 85 meV), а также для микро-ФЛ для одиночных ННК (7meV).

Исследовалось влияние лазерного излучения на структуру и отражательные свойства GaAs ННК [149]. Было показано, что характер спектральных зависимостей отражательной способности наноструктур определяется формой нанокристаллов: наноструктуры с каплевидной и остроугольной вершиной по-разному взаимодействуют с электромагнитным излучением. Выявлено спектрально-селективное воздействие лазерного излучения с плотностью мощностью 100 mW/mm^2 на массив ННК, что приводит к изменению высоты ННК и «спеканию» вершук наноструктур, изменяя отражательную способность образца. При очень мощном или длительном воздействии наноструктуры могут быть окончательно разрушены и сформирован слой, имеющий высокую отражательную способность (близкую к отражательной способности подложки). Этот процесс может быть использован при формировании каналов, дорожек и площадок в массиве ННК для решения различного рода задач, в том числе при создании сенсоров на основе ННК.

Развитие технологии создания ННК в различных системах, а также установление взаимосвязи между структурными и оптическими свойствами ННК, создание гетероструктурированных ННК, привело к созданию первых светоизлучающих приборных структур на их основе. В частности, были реализованы фотоприемники и светодиоды на основе различных материалов:

гибридных фотодиодов на основе InP ННК, выращенных на ITO [150], светодиоды на основе ZnO [151]. На рис. 47 приведены типичные I-V характеристики светодиода на основе ZnO/GaN ННК, полученных методом ГФЭМС. Максимум длины волны излучения составила 440 nm, что делает подобные структуры перспективными для излучателей в видимом (синем) диапазоне.

Важным этапом создания светоизлучающих приборов на основе ННК явилась реализация светодиодов на основе одиночных ННК. В работе [152] сообщается о демонстрации n-InP/InAsP/p-InP светодиода, содержащего одиночную квантовую точку. В этом случае после выращивания методом ГФЭМС ННК удалялись с подложки и помещались на поверхность SiO₂/Si. Далее с помощью метода электронной литографии формировались омические контакты к n- и p-областям. На рис. 48 приведены РЭМ изображение, спектры ФЛ и ЭЛ для подобной структуры. При оптимизированных условиях роста спектры микро-ФЛ (рис. 48, b) подтверждают нуль-мерный характер InAsP нановключения.

Несомненным успехом стала демонстрация лазерного излучения от одиночных ННК. Так, в работах [153,154] сообщается о лазерной генерации при оптической накачке для CdS и ZnO ННК, соответственно. В работе [14] анализируются спектры лазерной генерации для GaN ННК. На рис. 49 представлены спектры ФЛ, снятые при различной плотности возбуждения. При увеличении плотности возбуждения одиночных ННК длиной 13 мкм излучение концентрировалось на концах ННК, в связи с чем был сделан вывод о том, что ННК является эффективным волноводом. Наблюдаемый длинноволновый сдвиг и характерная периодичность интенсивности спектра свидетельствовало о наличии естественного Фабри-Перо резонатора. Пороговая плотность мощности составила 22 kW/cm².

В настоящее время ведутся активные работы по исследованию возможности реализации лазеров на ННК с токовой накачкой. Сложности в этом направлении объясняются тем, что до сих пор не удается получить контролируемо легированные ННК, обладающие высоким кристаллическим качеством. Одна из проблем состоит в возникновении бокового роста при изменении типа легирования. Очевидным достоинством излучателей на ННК является простая по своей природе (но не простая технологически) возможность реализации однофотонных излучателей. Недавно был продемонстрирован прототип подобного прибора в [155]. Рассматривались InP квантовые точки, помещенные в GaAsP ННК. На основании проведенных корреляционных измерений был сделан вывод о возможности наблюдения излучения одиночного фотона для подобных гетероструктурированных ННК. И в данном направлении ведутся активные исследования.

3.2. Электрофизические и транспортные свойства нитевидных нанокристаллов и приборы на их основе

Значительный интерес наблюдается к изучению электрофизических и транспортных свойств ННК, а также созданию прототипов приборов на их основе. Это объясняется тем, что на базе единичных ННК возможно создание ультрамалых электронных устройств, размеры которых определяются диаметром и длиной ННК. В частности, в работе [22] рассмотрены электрофизические характеристики одиночных InAs ННК, а также транспортные свойства InAs ННК с аксиальными вставками InP. На рис. 50(g) приведены типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ) одиночного InAs ННК, полученных методом ГФЭМО. Оказалось, что даже преднамеренно нелегированные ННК обладают n-типом проводимости, а в зависимости от приложенного напряжения на затворе проводимость может быть изменена на 5 порядков. В этой же работе исследовались InAs/InP/InAs ННК, ширина барьера составляла 80 nm. Как и ожидалось, ВАХ данных ННК были сугубо нелинейные вследствие туннелирования через барьер. Измеренная высота барьера составила 0.6 eV.

На основании проведенных исследований были реализованы вертикальные полевые транзисторы на основе InAs ННК [27]. На Рис. 51 приведены РЭМ изображения различных стадий изготовления приборной структуры и ее схематическое изображение (Рис. 51, а). Технология изготовления состояла из следующих стадий: а) рост регулярных InAs ННК с помощью электронной литографии. На данной стадии создавались регулярные золотые затравки на поверхности подложки, которые определяли диаметр и места роста ННК (Рис. 51, б); б) осаждение SiN_x для создания диэлектрического слоя для затвора частичное его удаление у вершины ННК (Рис. 51, с), в) осаждение контактного слоя затвора (100 nm Ti/50 nm Au) (Рис. 51, d), г) создание общего контакта для массива ННК (е). Типичные ВАХ массива, содержащего 120 ННК, приведены на Рис. 51, f.

В работе [156] рассмотрен другой тип полевого транзистора на основе ННК. После выращивания ZnO ННК были диспергированы на поверхность Si/SiO₂ и приведены Au контакты как для случая затвора со стороны подложки, так и сверху ННК. Схематически изображения приборов приведены на рис. 51. В результате проведенных измерений было установлено, что второй вариант реализации приборной структуры (затвор сверху) является предпочтительным для всех основных характеристик прибора.

К настоящему времени известны также работы по изготовлению полевых транзисторов на основе Si, Ge и AlGa_n/Ga_n ННК [8,9,17], а также транзисторов с высокой подвижностью электронов на основе AlGa_n/Ga_n ННК [13]. Тем не менее, основной проблемой, сдерживающей данное направление, является проблема контролируемого легирования. Действительно, вследствие эффекта изменения кристаллографических фаз в ННК возможно встраивание атомов легирующей примеси в подрешетку катионов. В этом случае одна и та же примесь

может служить как донором, так и акцептором, поэтому понимание процессов, влияющих на минимизацию смены фазы, является одним из ключевых вопросов для приборных приложений ННК.

3.3. Магнитные свойства нитевидных нанокристаллов

Наличие сильной анизотропии по одному из направлений роста ННК, способность контролировать геометрические размеры и структуру индивидуальных ННК, а также их расположение, могут предоставить уникальные возможности по созданию систем с заданными магнитными свойствами. Область потенциального применения подобных систем простирается от медицинских приложений до принципиально новых приборов как нано- и оптоэлектроники, так и спинтроники. При этом, несмотря на то, что большинство коммерчески доступных на сегодняшний день приборов спинтроники основано на использовании магнитных металлов, полупроводниковая спинтроника обладает рядом существенных преимуществ. Во-первых, она принципиально совместима с существующими технологиями полупроводниковой микроэлектроники. Во-вторых, магнитные свойства полупроводниковых материалов могут контролироваться путем приложения внешнего электрического поля. Кроме того, некоторые магнитные явления в полупроводниках (например, эффекты спиновой поляризации) проявляются намного сильнее. Одной из главных проблем в данной области является поиск новых материалов, которые могут быть получены с помощью существующих эпитаксиальных нанотехнологий и при этом имеют температуру Кюри выше или порядка комнатной. К таким материалам относятся полупроводниковые ННК на основе магнитных материалов.

В частности, в работах [157,158] методом МПЭ были получены магнитные ННК на основе Ge и MnP. Для роста Ge ННК катализатором являлись кластеры на основе Mn. Рост MnP ННК был осуществлен на поверхности подложек InP(100), а также GaAs(111)В без использования внешнего катализатора. Следует отметить, что были получены как MnP, так и Mn₂P ННК. Исследования магнитных свойств с помощью сверхпроводящего квантового интерференционного магнетометра (СКВИД) показали, что образцы с Ge и MnP ННК проявляют ферромагнитные свойства вплоть до комнатной температуры. На Рис. 52 представлены зависимости намагниченности образцов с MnP ННК, свидетельствующие о достаточно высокой пиковой температуре образцов (280 К) и величине коэрцитивности (3000 Ое). Полученные результаты позволяют рассматривать данные структуры в качестве перспективных материалов для создания магнитных ячеек памяти.

Кроме того, с помощью МПЭ были синтезированы ННК на основе GaAs:Mn в условиях сегрегации MnAs фазы [159]. В данной работе были получены температурные и полевые зависимости намагниченности. Ферромагнитные свойства образцов с ННК вплоть до температур 170К, по-видимому,

определяются формированием тонкого слоя (GaMn)As, образующегося во время роста ННК, а резкое возрастание намагниченности при температурах ниже 30К обусловлено наличием нанокластеров MnAs, встроенных в ННК.

3.4. Полевые эмиттеры на основе нитевидных нанокристаллов.

В последнее время появился ряд работ, посвященных исследованию эмиссионных свойств ННК. В работе [43] рассматривались GaAs ННК, полученные прямым травлением подложки GaAs. Типичные латеральные размеры массива ННК варьировались в диапазоне 15–100 nm, что сопоставимо с ННК, полученными эпитаксиальными методами. Измерения электронной эмиссии производились в вакуумной камере на образцах площадью 40 mm² в приложении внешнего поля до 5 kV. Типичный пример полученных ВАХ приведен на Рис. 53. На вставке к рисунку дана соответствующая зависимость в координатах Фаулера-Нордгейма (ФН). Несмотря на то, что теория ФН была разработана для эмиссии из металлов, оказалось, что в случае ННК она может быть применена и для полупроводниковых материалов, а линейный характер в координатах ФН свидетельствует о туннельном характере эмиссии электронов из GaAs ННК через барьер в вакуум. Типичные значения величины отсечки поля при 1 mA/cm², полученные из данных эксперимента, составили 6.5 V/mkm, что превышает аналогичные значения для квази-планарных полевых эмиттеров.

Для формирования электронных эмиттеров на основе ННК были также использованы оксид индия, легированный цинком [160], Ni₃₁Si₁₂ [161], Si ННК, выращенные на углеродных волокнах [162]. Для последнего случая было установлено, что с помощью метода осаждения силана на обработанные золотом углеродных волокна возможно получение различной плотности ННК. На рис. 54, а,в приведены типичные РЭМ изображения ННК высокой (образец А) и низкой (образец В) поверхностной плотности соответственно. На рис. 54, с приведены типичные ВАХ для 2 типов образцов. При этом для образца с малой плотностью ННК были получены рекордные на сегодняшний день значения отсечки поля при 1 mA/cm², (0.7 V/mkm), что, наряду с относительной дешевизной изготовления данных ННК, делает этот метод весьма привлекательным для изготовления эффективных полевых эмиттеров.

3.5. Фотоэлектрические преобразователи

В ряде недавних работ рассматривались возможности применения полупроводниковых ННК (Si [163], CdSe [164], ZnO [165–167], GaAs [168]), выращенных на различных подложках, в качестве оптических элементов фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечной энергии. Большинство имеющихся на сегодняшний день коммерческих солнечных батарей основано на использовании поликристаллического Si. Солнечные батареи второго поколения используют тонкие слои различных материалов [169]. Наиболее современные

концепции ФЭП солнечной энергии третьего поколения с высоким отношением КПД/цена требуют применения наноструктур различного типа [170]. Устройства, основанные на ННК, имеют следующие потенциальные преимущества перед стандартными планарными конструкциями [168]:

- 1) низкая цена за счет уменьшения расхода материала;
- 2) увеличение фототока (или фотонапряжения) за счет горячих носителей или многоэкситонных эффектов [171,172], а также усиления поглощения света [173];
- 3) возможность роста на рассогласованных подложках, что радикально повышает возможности комбинации материалов с различной шириной запрещенной зоны.

Одной из первых демонстраций использования ННК с р-п переходом в качестве ФЭП является работа [163]. Оценки [163] приводят к возможным значениям коэффициента преобразования солнечной энергии 15–18% для Si ННК, в зависимости от размеров и морфологии ННК. Si ННК выращиваются стандартным методом ГФЭМО на различных подложках (стекло, металлическая фольга, р-легированный Si). На Рис. 55 представлена функциональная схема устройства на фольге из нержавеющей стали и типичное РЭМ изображение солнечного элемента. Изготовление устройства начинается с очистки подложки, на которую методом магнетронного осаждения наносится слой пленки Ta₂N толщиной 100 нм. Пленка Ta₂N является нижним омическим контактом, а также создает барьер для диффузии частиц при росте ННК. Синтез р-легированных Si:B ННК диаметра 110±30 нм и длиной примерно 16 мкм осуществляется по механизму ПЖК с использованием Au катализатора. После этого образец подвергается процессированию (с использованием стандартных процедур оксидации, нанесения фоторезиста и его частичного удаления ионным травлением) для создания диэлектрического изолирующего слоя между ННК. Затем производится рост тонкой (~ 40 нм) аморфной пленки п-легированного кремния *a*-Si:H методом плазменного химического осаждения. Такой метод создания р-п перехода одновременно позволяет понизить поверхностную рекомбинацию на ННК. Следующим этапом является осаждение прозрачного проводящего слоя (ITO), создающего электрический контакт между ННК. Точечные омические контакты создаются путем нанесения металлов Ti(50 нм)/Al(2000 нм).

Результаты исследования оптических свойств данного ФЭП приведены на Рис. 56. Сравнение спектрального коэффициента отражения с планарным р-і-n Si ФЭП (Рис. 56 а) показывает значительное уменьшение отражения во всем световом диапазоне 300-1000 нм. Данное свойство, связанное, по-видимому, с геометрическими особенностями ННК, наглядно подтверждается Рис. 56 б: солнечный элемент с ННК визуально выглядит более темным, чем планарный. Оптико-электрические характеристики устройства (при освещении в условиях

АМ 1.5), представленные на Рис. 57 (а), позволяют сделать следующие выводы. ФЭП на основе Si ННК площадью 1.8 см^2 демонстрируют генерацию мощности за счет фотовольтаического эффекта с фототоком $\sim 3 \text{ мА}$. Типичное значение напряжения разомкнутой цепи составляет 130 мВ. Несмотря на низкий интегральный коэффициент преобразования ($\sim 0.1\%$), внешний квантовый выход (EQE) ФЭП имеет широкую спектральную характеристику (Рис.57 (b)), показывающую, что фотовольтаический эффект связан с поглощением света в массиве Si ННК. Максимальное значение EQE, равное 12%, достигается при длине волны 690 нм.

В работе [168] для создания прототипа ФЭП солнечной энергии использовались GaAs ННК с р-п переходом радиального типа, когда р-легированный материал окружает н-легированный. GaAs ННК выращиваются методом МПЭ на н-легированных подложках GaAs(111)В с Au катализатором по стандартной методике ПЖК. Для н-легирования используется Те из эффузионной ячейки GaTe; для р-легирования используется Ве. Номинальные уровни легирования, определенные по сателлитным планарным образцам, составляют $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ по Те и $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ по Ве. После роста легированных ННК ФЭП изготавливаются по следующему методике. На массив ННК методом плазмохимического осаждения наносится слой оксида SiO_x толщиной примерно 200 нм. Затем образец покрывается фоторезистом Shipley S1808, проникающим в пространство между ННК. Ионное травление образца в кислородной плазме в течение 2 мин приводит к удалению верхнего слоя фоторезиста над оксидным слоем. Используя фоторезиста в пространстве между ННК в качестве маски травления, оксид удалялся с вершин ННК. Данная процедура приводит к электрической изоляции вершин ННК и контактов к тонкой пленке между ННК. Верхний контактный слой изготавливается путем осаждения металлической пленки, состоящей из 50 нм Ti, 100 нм Pt и 1 мкм Au методом электронного испарения через маску, обеспечивающую точечные контакты диаметра 800 мкм. В некоторых случаях создаются прозрачные контакты из слоя ITO толщиной $\sim 1.2 \text{ мкм}$. Нижний электрической контакт создается путем осаждения 25 нм Ni, 50 нм Ge и 120 нм Au электронным испарением. Затем образцы отжигаются при температуре 400°C в течение 30 сек и с помощью эпоксидного клея с Ag присоединяются (со стороны подложки) к медному проводнику для измерения вольт-амперных характеристик.

Ниже на Рис. 58 на Рис. 58–60 приводятся результаты измерений для 4 образцов, выращенных при идентичных условиях осаждения (толщина слоя золота = 1 нм, температура поверхности при росте ННК = 550°C , соотношение потоков $\text{As}_2/\text{Ga}=4.7$, скорость осаждения GaAs = 1 мкм/час). Варьировались только времена Те- и Ве- легирования (см. Таблицу 2); во всех случаях общее время роста ННК составляло 25 мин. Исследования морфологии ННК производились методом РЭМ. Оптоэлектрические характеристики ФЭП

определяются при освещении устройства симулятором солнечного света Newport 96000 с фильтром AM 1.5 G с плотностью мощности ~ 260 мВт/см² (~ 2.6 солнца). КПД ФЭП определялся по формуле $\eta = I_m V_m / P_{sun}$, где I_m , V_m – значения тока и напряжения в точке максимума выходной мощности на кривой I - V , P_{sun} – оптическая мощность излучателя.

Результаты [168], представленные на Рис. 58–60, позволяют сделать следующие выводы:

- 1) Осаждение Те для n-легирования увеличивает радиальную скорость роста GaAs ННК, что, по-видимому, связано с уменьшением диффузионной длины адатомов на боковых гранях ННК за счет сегрегации Те. Данное свойство позволяет получить радиальный p-n переход.
- 2) Увеличение времени осаждения Те приводит к уменьшению КПД ФЭП за счет теневого эффекта и перераспределения концентраций легирующих элементов.
- 3) Увеличение КПД в точках, расположенных ближе к краю образцов, может объясняться локальным увеличением температуры поверхности и уменьшением влияния Те как поверхностного сурфактанта.
- 4) Наивысшее значение КПД, достигнутое на образце А с осаждением Те в течение 5 мин., составляет 0.38%.

В этой же работе сообщается, что на краю образца (более высокая температура роста) значение КПД достигает 0.83%.

Таблица 2. Времена осаждения Те- и Ве- легированного GaAs для образцов А-Д

Образец	Время осаждения Те, мин.	Время осаждения Ве, мин.
А	5	20
В	10	15
С	12.5	12.5
Д	15	10

3.6. Наносенсоры

В работах [11,15,16,18] исследовались возможности применения полупроводниковых ННК в качестве активного элемента наносенсоров для экспресс-диагностики различных химических и биологических объектов. В частности, в [11] Si ННК использовались для электрического детектирования одиночных вирусов. Как известно [174], вирусы являются одним из наиболее распространенных источников заболеваний человека; в последнее время увеличивается опасность их применения в биологическом оружии и при террористических атаках. Имеющиеся методы анализа, описанные в [175-177], не обеспечивают детектирование вирусов в малых концентрациях и часто требуют

сложных манипуляций с образцами, что неудобно для инфицированных проб. Одним из перспективных новых подходов является прямой анализ электрических сигналов от ННК, изменяющих сопротивление при адсорбции заряженных макромолекул на рецепторах, присоединенных к поверхности.

Использованные в [11] легированные Si ННК были выращены методом ГФЭМО по механизму ПЖК с каплями Au диаметром 20 нм. Стандартными методами фотолитографии данные ННК были затем сконфигурированы как планарные полевые транзисторы с Ni омическими контактами на подложках Si с окисным слоем толщиной ~ 600 нм. Для изоляции контактов производилось осаждение ~ 50 нм Si_3N_4 . Расстояние между электродами (длина ННК) составляло 2 нм. Поверхность ННК модифицировалась специфическими к исследуемым вирусам антителами (например, анти-гемагглютинин для гриппа А) путем специальной реакции в растворе. Поверхностная плотность антител зависела от времени реакции. Жидкие пробы с растворенными в различных концентрациях вирусами (грипп А и некоторые другие) доставлялись к устройству через микрофлюидные каналы. Схематическое изображение процесса детектирования демонстрирует на Рис. 61. Связывание вируса со специфическим антителом на поверхности ННК приводит к скачку проводимости от базового значения; отрыв вируса от антитела соответствует обратному скачку. Для ННК с проводимостью р-типа проводимость уменьшается при положительном и увеличивается при отрицательном поверхностном заряде вируса. Проводимость второго ННК в отсутствие вируса остается неизменной. При регистрации сигналов от одиночных ННК сенсор позволяет проводить одновременное детектирование нескольких вирусов с разрешением в реальном времени.

Результаты исследований вирусов гриппа А позволяют сделать следующие выводы [11]. Во-первых, измерения проводимости двух ННК из приборного массива (Рис. 62 А) регистрируют хорошо разрешенные во времени дискретные скачки в процессе протекания раствора, содержащего примерно 100 вирусов на 1 мл. Во-вторых, амплитуда и длительность пиков специфичны для данного ННК, что свидетельствует о воспроизводимости электрических характеристик и равномерной по поверхности плотности антител. В-третьих, имеется оптимальная концентрация антител, повышение которой сопровождается потерей разрешения электрических сигналов, а понижение – потерей чувствительности. В-четвертых, скачки проводимости от двух ННК в микрофлюидном канале не коррелированы во времени, что подтверждает стохастический характер процесса связывания вирусов. Наконец, число регистрируемых импульсов оказывается прямо пропорциональным концентрации вирусов (см. вставку на Рис. 62. А). Измеренные зависимости от рН (Рис. 62 В) показывают увеличение разности проводимости при увеличении рН раствора с нулевой точкой между 6.5 и 7 рН. Сравнение электрических измерений с независимой оптической диагностикой вирусов с флюоресцентной меткой (Рис. 62 С) доказывает, что каждое изменение

проводимости в точности соответствует связыванию и отрыву вируса на поверхности ННК.

Вопросы для самоконтроля

1. Химические потенциалы для роста III-V нитевидных нанокристаллов. Бинарные и тройные растворы. Примеры.

2. Релаксация упругих напряжений в нитевидных нанокристаллах, выращиваемых на рассогласованных подложках. Критический радиус для когерентного роста.

3. Автокаталитический рост III-V ННК. Примеры.

4. III-V ННК в регулярных массивах на процессированных поверхностях SiO_x/Si(111).

Список литературы

- [1] H. Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys., **19**, L735 (1980)
- [2] R.S.Wagner, W.C.Ellis. Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964).
- [3] Е.И.Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*. М.:Наука, 1977.
- [4] P.M.Petroff, A.C.Gossard, and W.Wiegmann. Appl. Phys. Lett. **45**, 620 (1984).
- [5] R.Bhat, E.Kapon, S.Simhony, E.Colas, D.M.Hwang, N.G.Stoffel, and M.A.Koza. J. Cryst. Growth **107**, 716 (1991).
- [6] K.Hiruma, M.Yazawa, T.Katsuyama, K.Ogawa, K.Haraguchi and M.Koguchi. J. Appl. Phys. **77**, 447 (1995).
- [7] Y.Cui, C.M. Lieber. Science **91**, 851 (2001).
- [8] G.Zheng, W.Lu, S.Jin and C.M.Lieber. Adv. Mater. **16**, 1890 (2004).
- [9] A.B.Greytak, L.J.Lauhon, M.S.Gudixsen and C.M.Lieber. Appl. Phys. Lett. **84**, 4176 (2004).
- [10] Y.Huang and C.M.Lieber. Pure Appl. Chem. **76**, 2051 (2004).
- [11] E.Patolsky, G.Zheng, O.Hayden, M.Lakadamyali, X.Zhuang and C.M.Lieber. Proc. Nat. Acad. Sci. USA **101**, 14017 (2004).
- [12] R.S.Friedman, M.C.McAlpine, D.S.Ricketts, D.Ham and C.M.Lieber. Nature **434**, 1085 (2005).
- [13] Y.Li, J.Xiang, F.Qian, S.Gradecak, Y.Wu, H.Yan, H.Yan, D.A.Blom, C.M.Lieber. Nano Lett. **6**, 1468 (2006).
- [14] S. Gradecak, F.Qian, Y.Li, H.G.Park, C.M.Lieber. Appl. Phys. Lett. **87**, 173111 (2005).
- [15] F.Patolsky, G.F.Zheng, C.M.Lieber. Analytical Chemistry **78**, 4260 (2006).
- [16] O.Hayden, G.F.Zheng, P.Agarwal, C.M.Lieber. Small **3**, 2048 (2007).
- [17] J. Xiang, W.Lu, Y.J.Hu, Y.Wu, H.Yan, C.M.Lieber. Nature **441**, 489 (2006).
- [18] F.Patolsky, G.Zheng, C.M.Lieber. Nanomedicine **1**, 51 (2006).
- [19] G.C.Liang, J.Xiang, N.Kharche, G.Klimeck, C.M.Lieber, M.Lundstrom. Nano Lett. **7**, 642 (2007).
- [20] W. Lu, W, C.M.Lieber. Nature materials **6**, 841 (2007).
- [21] B.J.Ohlsson, M.T.Björk, M.H.Magnusson, K.Deppert, L.Samuelson. Appl.Phys.Lett. **79**, 3335 (2001).
- [22] M.T.Bjork, B.J.Ohlsson, T.Sass, A.I.Persson, C.Thelander, M.H.Magnusson, K.Deppert, L.R.Wallenberg and L.Samuelson. Appl. Phys.Lett. **80**, 1058 (2002).
- [23] M.T.Bjork, B.J.Ohlsson, C.Thelander, A.I.Persson, K.Deppert, L.R.Wallenberg, L.Samuelson. Appl. Phys. Lett. **81**, 4458 (2002).
- [24] B.J.Ohlsson, M.T.Bjork, A.I.Persson, C.Thelander, L.R.Wallenberg, M.H.Magnusson, K.Deppert and L.Samuelson. Physica E **13**, 1126 (2002).
- [25] K.A.Dick, K.Deppert, M.W.Larsson, T.Martensson, W.Seifert, L.R.Wallenberg, L.Samuelson. Nature Mater. **3**, 380 (2004).

- [26] J.Johansson, L.S.Karlsson, C.P.T.Svensson, T.Martensson, B.A.Wacaser, K.Deppert, L.Samuelsan, W.Seifert. *Nature Materials* **5**, 574 (2006).
- [27] T.Bryllert, L.E.Wernersson, T.Lowgren, L.Samuelsan. *Nanotechnology* **17**, S227 (2006).
- [28] T.Martensson, P.Carlberg, M.Borgstrom, L.Montelius, W.Seifert, L.Samuelsan. *Nano Lett.* **4**, 699 (2004).
- [29] W.Seifert, M.Borgstrom, K.Deppert, K.A.Dick, J.Johansson, M.W.Larsson, T.Martensson, N.Skold, C.P.T.Svensson, B.A.Wacaser, L.R.Wallenberg, L.Samuelsan. *J. Cryst. Growth* **272**, 211 (2004).
- [30] A.I.Persson, M.W.Larsson, S.Stengstrom, B.J.Ohlsson, L.Samuelsan, L.R.Wallenberg. *Nature Mater.* **3**, 677 (2004).
- [31] C.Thelander, H.A.Nilsson, L.E.Jensen, L.Samuelsan. *Nano Lett.* **5**, 635 (2005).
- [32] H.A.Nilsson, C.Thelander, L.E.Froberg, J.B.Wagner, L.Samuelsan. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163101 (2006).
- [33] K.A.Dick, K.Deppert, T.Martensson, S.Mandl, L.Samuelsan, W.Seifert. *Nano Lett.* **5**, 761 (2005).
- [34] A.I.Persson, L.E.Froberg, S.Jeppesen, M.T.Bjork, L.Samuelsan. *J. Appl. Phys.* **101**, 034313 (2007).
- [35] D.Li, Y.Wu, P.Kim, P Yang, A.Majumdar. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3186 (2003).
- [36] D.Li, Y.Wu, P.Kim, L.Shi, P Yang, A.Majumdar. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2934 (2003).
- [37] A.I.Hochbaum, R.Fan, R.He, and P.Yang. *Nano Lett.* **5**, 457 (2005).
- [38] P.J.Pauzauskie, P.Yang. *Materials Today* **9** (10), 36 (2006).
- [39] M. Law, L. E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, P. Yang. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22652, 2006.
- [40] R. Fan, P. Yang, *Nano. Lett.* **6**, 973, 2006.
- [41] P. Pauzauskie, D. Sirbulys, P. Yang. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 143903, 2006.
- [42] Y. Nakayama, P. J. Pauzauskie, A. Radenovic, R. M. Onorato, R. J. Saykally, J. Liphardt, P. Yang. *Nature* **447**, 1098, 2007.
- [43] C.Y.Zhi, X.D.Bai, E.G.Wang. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 213108 (2005).
- [44] L.C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, C. Chase, N.P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 043115 (2007).
- [45] L. E. Fröberg, W. Seifert, and J. Johansson, *Phys. Rev. B* **76**, 153401 (2007).
- [46] L. Schubert, P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, F.M. Kolb, L. Long, U. Gösele, T.Y. Tan, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4968 (2004).
- [47] B.Fuhrmann, H.S.Leipner, H.-R.Hoche, L.Shubert, P.Werner, and U. Gösele, *Nano Lett.* **5**, 2524 (2005).
- [48] А.А.Тонких, Г.Э.Цырлин, Ю.Б.Самсоненко, И.П.Сошников, В.М.Устинов. *ФТП* **38**, 1217 (2004).
- [49] V.G.Dubrovskii, G.E.Cirlin, I.P.Soshnikov, A.A.Tonkikh, N.V.Sibirev, Yu.B.Samsonenko, V.M.Ustinov. *Phys.Rev.B* **71**, 205325 (2005).

- [50] Г.Э.Цырлин, В.Г.Дубровский, Н.В.Сибирев, И.П.Сошников, Ю.Б.Самсоненко, А.А.Тонких, В.М.Устинов. ФТП **39**, 587 (2005).
- [51] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M.-N. Mérat-Combes, L. Travers, and F. Glas, Appl. Phys. Lett. **87**, 203101 (2005).
- [52] J.C.Harmand, M.Tchernycheva, G.Patriarche, L.Travers, F.Glas, G.Cirlin. J.Cryst.Growth **301-302**, 853 (2007).
- [53] A.A.Tonkikh, G.E.Cirlin, V.G.Dubrovskii, N.V.Sibirev, I.P.Soshnikov, Yu.B.Samsonenko, N.K.Polyakov, V.M.Ustinov. Phys. Stat. Sol. (a) **203**, 1365 (2006).
- [54] M.Tchernycheva, C.Sartel, G.Cirlin, L.Travers, G.Patriarche, J.-C.Harmand, Le Si Dang, J Renard, B.Gayral, L.Nevou, F.Julien. Nanotechnology **18**, 385306 (2007).
- [55] R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco and H. Lüth. Appl. Phys. Lett. **90**, 123117 (2007).
- [56] R. Meijers, T. Richter, R. Calarco, T. Stoica, H. P. Vochem, M. Marso and H. Lüth. J. Cryst. Growth **289**, 381 (2006).
- [57] M.C. Plante, R.R. LaPierre. J. Cryst. Growth **286** (2), 394 (2006).
- [58] G.E.Cirlin, A.A.Tonkikh, Yu.B.Samsonenko, I.P.Soshnikov, N.K.Polyakov, V.G.Dubrovskii, V.M.Ustinov. Czechoslovak J.Phys., **56**, 13 (2006).
- [59] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. J. Cryst. Growth. **289**, 31 (2006).
- [60] И.П.Сошников, В.Г.Дубровский, Н.В.Сибирев, Б.Т.Барченко, А.В.Вертеха, Г.Э.Цырлин, В.М.УСТИНОВ. Письма в ЖТФ **32** (12), 28 (2006).
- [61] H.T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y.P. Chen, M. Meuyappan, Nano Lett. **4** (2004) 1247.
- [62] V.G.Dubrovskii, I.P.Soshnikov, G.E.Cirlin, A.A.Tonkikh, Yu.B.Samsonenko, N.V.Sibirev, V.M.Ustinov. Phys.Stat.Sol.(b) **241**, R30 (2004).
- [63] V.G.Dubrovskii, N.V.Sibirev. J.Cryst.Growth **304**, 504 (2007).
- [64] T.Bryllert, L.-E.Wernersson, L.E.Froberg and L.Samuelsan. IEEE Electron Device Letters **27** (5), 323 (2006).
- [65] Г.Э.Цырлин, М.Тchernycheva, С.Сartel, J.Patriarche, L.Vila, J.C.Harmand. Труды X Международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника». Н.Новгород, ИФМ РАН, 211 (2007).
- [66] M. Tchernycheva, L. Travers, G. Patriarche, J.C. Harmand, G.E. Cirlin and V.G. Dubrovskii. J. Appl. Phys. **102**, 094313 (2007).
- [67] T. B. Massalski (ed.), "Binary alloy phase diagrams", 2nd edn, Vol. 1, 369, ASM International, Metals Park, Ohio (1990).
- [68] В.В.Мамутин. Письма в ЖТФ **25** (18), 55 (1999).
- [69] J. Noborisaka, J. Motohisa, and T. Fukui. Appl. Phys. Lett. **86**, 213102 (2005).
- [70] P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui. Nanotechnology **16**, 2903 (2005).
- [71] J. Noborisaka, J. Motohisa, S.Hara, and T. Fukui. Appl. Phys. Lett. **87**, 093109 (2005).
- [72] J. Motohisa and T. Fukui. Proc. SPIE **6370**, 63700B (2006).

- [73] M.Akabori, J.Takeda, J.Motohisa, and T.Fukui. *Nanotechnology* **14**, 1071 (2003).
- [74] M. Inari, J. Takeda, J. Motohisa, and T. Fukui. *Physica E* **21**, 620 (2004).
- [75] Е.И.Гиваргизов, А.А.Чернов. *Кристаллография* **18**, 147 (1973).
- [76] В.Г.Дубровский, Н.В.Сибирев, Г.Э.Цырлин. *Письма в ЖТФ* **30** (16), 41 (2004).
- [77] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys.Rev.E* **70**, 031604 (2004).
- [78] A.Zangwill. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [79] *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds*, edited by U.Rössler, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 41, Part A, Springer, Berlin, 2006.
- [80] D.Kashchiev. *Nucleation: Basic Theory with Applications*. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
- [81] D.Kashchiev. *Cryst. Growth and Design* **6**, 1154 (2006).
- [82] А.А.Чернов и др. *Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов*. Под ред. Б.К.Вайнштейна. М.: Наука, 1980.
- [83] Н.В.Сибирев, В.Г.Дубровский. *Письма в ЖТФ* **30** (18), 79 (2004).
- [84] F. Glas, J.C. Harmand, and J. Patriarche, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 146101 (2007).
- [85] S.Koshiba, Y.Nakamura, M.Tsuchiya, H.Noge, H.Kano, Y.Nagamune, T.Noda, H.Sakaki, *J. Appl. Phys.* **76**, 4138 (1994).
- [86] T.Takebe, M.Fujii, T.Yamamoto, K.Fujita, T.Watanabe, *J. Appl. Phys.* **81**, 7273 (1997).
- [88] W.Dittmar, K.Neumann, in: *Growth and perfection of crystals*. Eds. R.H.Doremus, B.W.Roberts, D.Turnball, N.Y.John, Wiley, 121 (1958).
- [89] J.M.Blakely and K.A.Jackson. *J. Chem. Phys.* **37**, 428 (1962).
- [90] V.Ruth, J.R.Hirth. *J. Chem. Phys.* **41**, 31 (1964).
- [91] В.Г. Дубровский, Н.В.Сибирев, Р.А.Сурис, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов, М. Tchernycheva, J.C. Harmand. *ФТП* **40**, 1103 (2006).
- [92] V.G.Dubrovskii, N.V.Sibirev, R.A.Suris, G.E.Cirlin, J.C.Harmand and V.M.Ustinov. *Surf. Sci.* **601**, 4395 (2007).
- [93] V.G.Dubrovskii, N.V.Sibirev. *J.Cryst.Growth* **304**, 504 (2007).
- [94] J. Johansson, C. P. T. Svensson, T. Mårtensson, L. Samuelson, and W. Seifert, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13567 (2005).
- [95] W. Miller, S. Succi, *Phys. Rev. E* **76**, 031601 (2007).
- [96] V.G.Dubrovskii, N.V.Sibirev, G.E.Cirlin, J.C.Harmand, and V.M.Ustinov. *Phys. Rev. E* **73**, 021603 (2006).
- [97] M.T.Björk, B.J.Ohlsson, T.Saas, A.I.Persson, C.Thelander, M.H.Magnusson, K.Deppert, L.R.Wallenberg, L.Samuelson. *Nano Lett.* **2** (2), 87 (2002).
- [98] L. C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, and C. Chang-Hasnain, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 013121 (2008).
- [99] V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, A.Yu. Egorov, N.A. Maleev. *Quantum dot lasers*. New York: Oxford University Press, 2003.
- [100] F.Glas. *Phys. Rev. B* **74**, 121302 (2006).
- [101] M.V.Barton. *J. Appl. Mech.* **8**, A97 (1941).

- [102] E.A.Fitzgerald. Mater. Sci. Rep. **7**, 87 (1991).
- [103] I.A.Ovid'ko. Phys. Rev. Lett. **88**, 046103 (2002).
- [104] B.J.Spencer and J.Tersoff. Appl. Phys. Lett. **77**, 2633 (2000).
- [105] C.P.T. Swensson, W.Seifert, M.W.Larsson, L.R.Wallenberg, J.Strangl, G.Bauer, and L.Samuelsen. Nanotechnology **16**, 936 (2005).
- [106] M.A.Verheijen, G.Immink, T.de Smet, M.T.Borgstrom and E.P.A.M.Bakkers. J. Am. Chem. Soc. **128**, 1353 (2006).
- [107] E.Ertekin, P.A.Greaney and D.C.Chrzan. J. Appl. Phys. **97**, 114325 (2005).
- [108] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L275 (2006).
- [109] C.-Y.Yeh, Z.W.Lu, S.Froyen, and A.Zunger, Phys. Rev. B **46**, 10086 (1992).
- [110] M. I. McMahon and R. J. Nemes, Phys. Rev. Lett. **95**, 215505 (2005).
- [111] И.П.Сошников, Г.Э.Цырлин, А.А.Тонких, Ю.Б.Самсоненко, В.Г.Дубровский, В.М.Устинов, О.М.Горбенко, D.Litvinov, D.Gerthsen. ФТТ **47**, 2121 (2005).
- [112] A. Fontcuberta i Morral, J. Arbiol, J. D. Prades, A. Cirera, J.R. Morante, Adv. Mater. **19**, 1347 (2007).
- [113] И.П.Сошников, Г.Э. Цырлин, Н.В. Сибирёв, В.Г. Дубровский, Ю.Б. Самсоненко, D. Litvinov, D. Gerthsen, Письма в ЖТФ **34** (12), 88 (2008).
- [114] T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, Phys. Rev. B **73**, 235308 (2006).
- [115] R. Leitsmann and F. Bechstedt, J. Appl. Phys. **102**, 063528 (2007).
- [116] V.G.Dubrovskii and N.V.Sibirev, Phys. Rev. B **77**, 035414 (2008).
- [117] I.T. Steinberger, Progr. Cryst. Growth and Charact. **7**, 7 (1983).
- [118] D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, and D. C. Jacobson, Phys. Rev. Lett. **70**, 1643 (1993).
- [119] A. A. Stekolnikov and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **72**, 125326 (2005).
- [120] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, and A. Fontcuberta i Morral. Phys. Rev. B **77**, 155326 (2008).
- [121] В.Г.Дубровский, Н.В.Сибирев, Письма в ЖТФ **32** (5), 1 (2006).
- [122] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, УФН **168**, 1083 (1998).
- [123] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, ФТП **39**, 1312 (2005).
- [124] S.-G. Ihn, J.-I. Song, Y.-H. Kim and J. Y. Lee, Appl. Phys. Lett. **89**, 053106 (2006).
- [125] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. М.:Наука, 1964.
- [126] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, M. Tchernycheva, J.C. Harmand and V.M. Ustinov, Phys. Rev. E **77**, 031606 (2008).
- [127] Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, В.Г. Дубровский, Е. Аршанский, Письма в ЖТФ **32** (7), 28 (2006).
- [128] F. Glas and J.C.Harmand. Phys. Rev. B **73**, 155320 (2006).
- [129] А.Т. Галисултанов, И.А. Фёдоров, И.П. Сошников, Н.В. Сибирёв, В.Г. Дубровский, Письма в ЖТФ **34** (12), 34 (2008).

- [130] M. Borgström, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, J. Crystal Growth **260**, 18 (2004).
- [131] F. M. Ross, J. Tersoff, and M. C. Reuter, Phys. Rev. Lett. **95**, 146104 (2005).
- [132] E. I. Givargizov, J. Cryst. Growth **31**, 20 (1975).
- [133] H. Z. Zhang, D. P. Yu, Y. Ding, Z. G. Bai, Q. L. Hang, and S. Q. Feng, Appl. Phys. Lett. **73**, 3396 (1998).
- [134] F. M. Kolb, H. Hofmeister, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gosele, D. D. Ma, and S.-T. Lee, J. Electrochem. Soc. **151**, G472 (2004).
- [135] J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross, and R. M. Tromp. Nature **440** (2), 69 (2006).
- [136] H.Y. Peng, N. Wang, W. S. Shi, Y. F. Zhang, C. S. Lee, and S. T. Lee, J. Appl. Phys. **89**, 727 (2001).
- [137] . V.G.Dubrovskii, N.V.Sibirev, J.C.Harmand and F.Glas, Phys. Rev. B **78**, 235301 (2008).
- [138] M. Moewe, L. C. Chuang, V. G. Dubrovskii, and C. Chang-Hasnain. J. Appl. Phys. **104**, 044313 (2008).
- [139] K.Haraguchi, T.Katsuyama, K.Hiruma. J.Appl.Phys. **75**, p. 4220 (1994).
- [140] Z.H.Wu, M.Sun, X.Y.Mei, H.E.Ruda. Appl.Phys.Lett. **85**, 657 (2004).
- [141] S.Reitzenstain, S.Muench, C.Hoffmann, A.Forchel, S.Crankshow, L.C.Chuang, M.Moewe, C.Chang-Hasnain. Appl.Phys.Lett. **91**, 091103 (2007).
- [142] M.S.Gudiksen, J.Wang, C.Lieber. J.Phys.Chem. B **106**, 4036 (2002).
- [143] M.Mattila, T.Hakkarainen, H.Lipsanen, H.Jiang, E.I.Kauppinen. Appl.Phys.Lett. **89**, 063119 (2006).
- [144] Ю.Б.Самсоненко, Г.Э.Цырлин, В.А.Егоров, Н.К.Поляков, В.П.Улин, В.Г.Дубровский, ФТП **42**, 1478 (2008).
- [145] M.Tchernycheva, G.E.Cirlin, G.Patriarche, L.Travers, V.Zwiller, U.Perinetti, J.-C.Harmand, Nano Lett. **7**, 1500 (2007).
- [146] T.Stoica, R.J.Meijers, R.Calarco, T.Richter, E.Suttr, H.Lüth. Nano Lett. **6**, 1541 (2007).
- [147] Y.S.Park, S-H.Lee, J-E.Ob, C-M.Park, T-W.Kang. J.Cryst. Growth **282**, 313 (2005).
- [148] B.Peichal, J.Yoo, A.Elshaer, A. Che Mofor, G-C.Yi, A.Bakin, A.Waag, F.Donatini, Le Si Dang. Phys.Stat.Sol. b **244**, 1458 (2007).
- [149] О.А.Неучева, А.А.Евстрапов, Ю.Б.Самсоненко, Г.Э.Цырлин. Письма в ЖТФ **33** (21), 56 (2007).
- [150] C. J. Novotny, E.T. Yu, P.K.L. Yu, Nano Lett. **8**, 775 (2008).
- [151] S.-H. Park, S.-H. Kim, S.-W. Han, Nanotechnology **18**, 055608 (2007).
- [152] E.D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J. A.van Dam, L. P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M.T. Borgstrom, O. Wunnicke, M.A.Verheijen, E.P.A.M. Bakkers. Nano Lett. **7**, 367(2007).

- [153] M.H.Huang, S.Mao, H.Feick, H.Yan, Y.Wu, H.Kind, E.Weber, R.Russo, P.Yang, *Science* **292**, 1897 (2001).
- [154] X.Duan, Y.Huang, R.Agarwal, C.M.Lieber, *Nature (London)* **421**, **17** (2003).
- [155] C.Ellstrom, W.Seifert, C.Pryor, L.Samuels, M.-E.Pistol. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 295211 (2007).
- [156] H.-J. Kim, C.-H. Lee, D.-W. Kim, G. Chul. *Nanotechnology* **17**, S327 (2006).
- [157] A.D.Bouravleuv, K.Minami, T.Ishibashi, K.Sato. *Phys.Stat.Sol.(a)* **203**, 2793 (2006).
- [158] A.D. Bouravleuv, S. Mitani, Re. M.Rubinger, M.C. do Carmo, N.A.Sobolev, T. Ishibashi, A. Koukitu, K. Takanashi, K. Sato. *Physica E* **40**, 2037 (2008).
- [159] J.Sadowski, P.Dłuzewski, S.Kret, E.Janik, E.Łusakowska, J.Kanski, A.Presz, F.Terki, S.Charar, D.Tang, *Nano Lett.* **7**, 2724 (2007).
- [160] Q.Wan, P.Feng, T.H.Wang. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 123102 (2006).
- [161] C.-Y. Lee, M.-P. Lu, K.-F. Liao, W.-W. Wu, L.-J. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113109 (2008).
- [162] B. Zeng, G. Xiong, S. Chen, W. Wang, D.Z.Wang, Z.F.Ren. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 033112 (2007).
- [163] L.Tsakalacos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima and J. Rand. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 233117 (2007).
- [164] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, *Science* **295**, 2425 (2002).
- [165] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, *Nat. Mater.* **4**, 455 (2005).
- [166] J. B. Baxter and E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 053114 (2005).
- [167] J. B. Baxter, A.M. Walker, K. van Ommering, and E. S. Aydil, *Nanotechnology* **17**, S 304 (2006).
- [168] J.A. Czaban, D.A. Thompson, and R.R. LaPierre. *Nano Lett.* **9**, 148 (2009).
- [169] A. Shah, P. Torres, R. Tscherner, N. Wyrsh, and H. Keppner, *Science* **285**, 692 (1999).
- [170] M.A. Green, *Proceedings of the Fourth World Conference Photovoltaic Energy Conversion 2006*, Vol. 1, p. 15.
- [171] A. Luque, A. Marti, A.J. Nozik, *MRS Bull.* **32**, 236 (2007).
- [172] R.D. Schaller, V.M. Agranovich, V.I. Klimov, *Nat. Phys.* **1**, 189 (2005).
- [173] L. Hu, G. Chen, *Nano Lett.* **7**, 3249 (2007).
- [174] E. Strauss, J. Strauss, and E.G. Strauss, in *Viruses and Human Disease*, eds. Strauss, J. & Strauss, E. (Academic, San Diego), pp. 1–365 (2001).
- [175] G.A. Storch, ed., in *Essentials of Diagnostic Virology* (Churchill Livingstone, Edinburgh), pp. 1–25 (1999).
- [176] E.M. Elnifro, A.M. Ashshi, R.J. Cooper, and P.E. Klapper, *Clin. Microbiol. Rev.* **13**, 559 (2000).
- [177] I.M. Mackay, K.E. Arden, and A. Nitsche, (2002) *Nucleic Acids Res.* **30**, 1292 (2002).

Подписи к рисункам

Рис. 1. Трехэтапная методика формирования ННК по механизму ПЖК (пример МПЭ GaAs ННК): 1 этап – осаждение буферного слоя GaAs на поверхность GaAs(111)В, 2 этап – напыление тонкой пленки Au, 3 этап - отжиг поверхности при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ для формирования капель и осаждение GaAs при ростовой температуре T .

Рис.2. ПЖК рост Si вискеро́в при высокотемпературной ГФЭ из паров SiCl_4 и H_2 на капле Au катализатора (а), (b); упрощенная фазовая диаграмма раствора Au-Si (с), $C_E(T)$ – равновесная концентрация Si в жидком растворе, C_L – неравновесная концентрация Si при росте вискеро́в,

C_V – концентрация раствора в равновесии с паром в заданных условиях осаждения [3].

Рис. 3. Изображения ансамбля GaAs ННК (а) и одиночного ННК (b), полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). ННК выращивались при следующих условиях МПЭ: $T=550^\circ\text{C}$, $V=0.5$ МС/сек, $H_0=500$ нм, $d_{Au}=2$ нм, соотношение потоков $\text{As}_4/\text{Ga}=1$.

Рис. 4. Процессы, происходящие при росте ННК: 1 – прямое попадание в каплю, 2 – десорбция из капли, 3 – диффузия частиц с боковых граней, 4 – десорбция с боковых граней, 5,6 – диффузия с поверхности на боковые грани и через боковые грани на вершину, 7 – рост подложки (H_s – средняя высота слоя). На вставке показана нуклеация из пересыщенного раствора капли, приводящая к удлинению ННК со скоростью $V_L=dL_0/dt$ (L_0 – длина ННК, отсчитанная от подложки, t – время).

Рис. 5. Регулярные массивы III-V ННК, выращенных на упорядоченных массивах Au капель: InAs (слева) [64] и GaAs (справа) [65].

Рис. 6. Изображение основных стадий селективной эпитаксии ННК (а) и электронно-микроскопическое изображение поверхности с отверстиями (b).

Рис.7. GaAs ННК, выращенные на поверхностях GaAs(111)В при $a = 1$ мкм, $d = 200$ нм (а) и 50 нм (b).

Рис. 8. Нуклеация в центре (С) и на тройной линии (TL). На рисунке показаны поверхностные энергии на границе жидкость-пар (γ_{LV}), латеральной границе кристалл-жидкость (γ_{SV}), ННК – пар (γ_{wv}) и эффективная поверхностная энергия зародыша Γ .

Рис. 9. РЭМ изображение GaAs ННК, выращенных на поверхности GaAs(111)В методом МПЭ с Au катализатором при $T= 550^\circ\text{C}$, $V=0.4$ МС/сек и $H_0=200$ нм. $G=V_L/h$ (а). Сплошная линия – формула (3) [81], точечная линия – формула (2), пунктирная линия – обобщенная модель работы [77].

Рис. 10. СЭМ изображение и зависимость длины от диаметра Si ННК, выращенных при $T=525^\circ\text{C}$ и эффективной толщине осаждения $H_0=360$ нм.

Рис. 11. СЭМ изображение и зависимость длины от диаметра GaAs ННК, выращенных при $T=585^\circ\text{C}$ и эффективной толщине осаждения $H_0=500$ нм.

Рис. 12. Гетероструктурные вставки InAs в InP ННК (а) [97] и AlN в GaN ННК (b)

Рис.13. Зависимость критической толщины от радиуса ННК для различных значений ε_0 . Расчет проводился для 60° дислокаций для простой кубической решетки. Вертикальные асимптотики соответствуют критическому радиусу, а горизонтальные – соответствующим критическим толщинам для двумерных слоев. Точками показаны характеристики когерентных (сплошные символы) и дислоцированных (полые символы) гетероструктур в вискерах, выращенных при $\varepsilon_0=0.9\%$ [105] (круг), 3.2% [97] (треугольник), 3.7% [106] (перевернутый треугольник) и 7.1% [6] (ромб).

Рис. 14. Структура поверхности в системе InP/Si(111) при диаметре капель Au 20 нм (вверху) и 100 нм (внизу) [341].

Рис. 15. Критический радиус эпитаксиального роста ННК в зависимости от ε_0 [44]. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных зависимостей для систем InAs/Si, InP/Si, InP/GaAs, пунктир – расчет на основе моделей [107] и [100]

Рис. 16. CUB решетка типа цинковой обманки ABCABC... (слева) and и HEX вюрцитная решетка ABAB... (справа) бинарных полупроводниковых соединений III-V. Третий слой A HEX ориентации отличается от CUB слоя C поворотом на угол, кратный 60°

Рис. 17. ПЭМ изображения $\langle 111 \rangle$ GaAs ННК на поверхности Si(111), полученных методом МПЭ [125], демонстрирующие преимущественное формирование HEX вюрцитной фазы. На изображении видны области со спонтанной переброской в CUB фазу (в частности, под каплей), которая сопровождается дефектами упаковки.

Рис. 18. HEX структура InAs ННК, выращенного методом МПЭ на поверхности InAs(111)В с Au катализатором; а) – ПЭМ изображение и картина электронная дифракция; б) – огранка боковой поверхности ННК шестью эквивалентными плоскостями $\{1-100\}$. Типичная длина HEX областей составляет более 0.5 мкм [66].

Рис. 19. Переход от CUB к HEX фазе в GaAs ННК на начальной (слева) [116] и конечной (справа) [111] стадии МПЭ роста на поверхности GaAs(111)В, активированной Au. На вставках показаны ПЭМ изображения высокого разрешения (b, d) и электронные дифрактограммы от выделенных областей (c, e на правом рисунке а) с CUB (b, c) и HEX (d, e) структурой.

Рис.20. Структура вюрцитного, кубического и 4Н III-V ННК (вид сбоку). Звездочками показаны оборванные связи на боковых гранях. Число оборванных связей = 1 на монослой для HEX и 4Н ННК и $4/3$ для CUB ННК [116].

Рис.21. Зависимости $\Delta\mu_{VS}$ и $\Delta\mu_{AS}^\circ$ от T при $V=0.6$ ML/s (а) для значений параметров, приведенных в основном тексте.

Рис.22. Экспериментальная (квадраты) и теоретические (линии) зависимости длины AlGaAs ННК от R . На вставке показано РЭМ изображение образца 1. Пунктирная линия – $1/R$ зависимость, сплошная линия – формула (7b) при $\lambda_s=43$ нм, $\alpha_{surf}=0.32$, $\alpha_{des}=0.07$.

Рис. 23. То же, что на Рис.22, для образца 2 с GaAs ННК. Квадраты, треугольники и круги соответствуют измерениям с различных участков поверхности. Сплошная линия – формула (7b), пунктирная линия – формула (7) при $\lambda_s=35$ нм, $\alpha_{surf}=0.15$, $\alpha_{des}=0.05$.

Рис. 24. РЭМ изображение GaN ННК на поверхности Si(111), экспериментальная зависимость $L(R)$ и ее теоретическая аппроксимация [55].

Рис. 25. Расчетные зависимости $(dL/dt)/V$ от R для случая МПЭ GaAs ННК при $V=0.6$ МС/сек для трех различных температур поверхности.

Рис. 26. InAs ННК, полученные методом ГФЭМО с Au катализатором на поверхности InAs(111)В (модель роста показана на вставке) и комбинированная зависимость длины от диаметра [45].

Рис.27. Расчеты зависимостей $T(z)$ для GaAs ННК при $T_s=550^\circ\text{C}$, коэффициенте теплопроводности = 20 Вт/(м*К), $R=10$ нм, $\varepsilon=0.3$; слева – короткие, справа – длинные ННК. Пунктирные кривые соответствуют температуре на вершине $T_h=T(L)$, сплошные кривые дают распределения температуры по длине ННК при различных длинах h .

Рис. 28. Теоретические зависимости $(dL/dt)/V$ от T для параметров, приведенных в основном тексте, при $V=0.6$ МС/сек; $R=15, 25$ и 40 нм.

Рис. 29. Температурные зависимости скорости роста GaAs, GaP и InAs ННК в методе ГФЭМО [29].

Рис. 30. Картины ДБЭО от поверхности GaAs(111)В с каплями Au: (a) – $T=500^\circ\text{C}$ после отжига, (b) – $T=300^\circ\text{C}$ после отжига. Дополнительные точечные рефлексы от твердых трехмерных частиц раствора Au-Ga показаны стрелками на Рис. 30 (b).

Рис. 31. РЭМ изображения поверхности при $T = 300$ (a), 370 (b), 420 (c), 580 (d) и 630°C (e) [52].

Рис. 32. Зависимость скорости роста GaAs ННК от T . Пунктиром показана постоянная для всех образцов скорость осаждения GaAs.

Рис. 33. InAs ННК, выращенные при $T=390^\circ\text{C}$ (a), $T=410^\circ\text{C}$ (b) и $T=430^\circ\text{C}$ (c) с одинаковым временем роста $t=20$ мин.

Рис. 34. Зависимость скорости роста InAs ННК от T , горизонтальная пунктирная линия соответствует эквивалентной скорости осаждения.

Рис.35. Зависимость диаметра GaAs ННК от длины [51], демонстрирующая эффект заострения при $L>3$ мкм (a); иллюстрация эффекта заострения (b).

Рис 36. РЭМ изображения GaP ННК, выращенных методом МПЭ при температуре 420°C (под углом 45°) (a) и 580°C (вид сбоку) (b) [126].

Рис. 37. РЭМ изображения (под углом 45°) поверхности, после осаждения InAs при $T=420$ (a), 460 (b) 480 (c) и 500°C (d) [33].

Рис. 38. Кинетическая ростовая диаграмма, критическая кривая разделяет области вертикального и бокового роста.

Рис.39. Форма ННК $\rho(z,l)$ при $l=10$ и различных $j = 13$ (цилиндр), 7.8, 4.5, 3.3, 2.4, 1.9, 1.5 и $\sqrt{2}$ (штрих-пунктир). Уменьшение j приводит к расширению ННК. На вставках показаны РЭМ изображения GaAs ННК при $T = 420$ и 560°C .

Рис. 40. ПЭМ изображения Si ННК, выращенных при $T=600^\circ\text{C}$ и давлении дисилана 10^{-6} Торр из капли раствора Au-Si: [(a) – (c)]. Отчетливо видны фасетирование радиуса и асимметрия контактного угла капли в ННК достаточно большого радиуса (c). Трехмерная кристаллическая структура ННК дана на рисунке (d). Рисунок (e) – увеличенное изображение ННК, p – период, h – амплитуда колебаний [131].

Рис. 41. Вид сверху и сбоку на островки (a) - в положении CUB с атомом Ga (b) – в положении HEX и (c) - в положении CUB с атомом As на боковой поверхности. Граница ННК с паром на верхних рисунках отмечена стрелкой, на нижних – буквой V. Пунктирные линии обозначают оборванные связи [84].

Рис. 42. Структурные диаграммы в случае TL нуклеации при значении $a=8$ и $\tau=0.875$. Заштрихованные области, разделенные кривой $f_{CR}(\rho)$, соответствуют преимущественному росту CUB и HEX фазы.

Рис. 43. Вероятности формирования CUB (убывающие кривые) и HEX (возрастающие кривые) в зависимости от пересыщения f при фиксированном радиусе $\rho=1.14$; $\tau = 0.95$ – сплошные линии, $\tau = 0.91$ – штрих - пунктирные линии, $\tau = 0.875$ – пунктирные линии и $\tau = 0.83$ – штрихованные линии.

Рис. 44. Спектры микро-ФЛ индивидуальных ННК (NW1 – NW5) в системе InP/Si, снятые при 10К (Данные взяты из работы [141]).

Рис.45. а) – ПЭМ изображение высокого разрешения InP/InAs_xP_{1-x}/InP ННК, б) – Спектры ФЛ, снятые при комнатной температуре, образцов, содержащих нановключения InAs_xP_{1-x}/InP с различным составом ($x = 35\%$ - прерывистая линия, $x = 50\%$ - сплошная линия), в) – Спектр микро-ФЛ, снятый при 10К, InP/InAs_xP_{1-x}/InP ННК, содержащих 2 нановключения.

Рис. 46. Спектры микро- катодолюминесценции, снятые при 6К, для одиночного GaN ННК, снятых в различных точках. На вставке обозначены места, где снимались спектры.

Рис. 47. I-V характеристики n-ZnO/p-GaN светодиода, снятые на в темноте (сплошная линия) и при освещении галогеновой лампой. На вставке – схема измерения приборной структуры.

Рис. 48. а) РЭМ изображение светодиодной структуры на основе одиночного n-InP/InAsP/p-InP ННК, в) спектры ФЛ, снятые при 10К для ННК, выращенных при различных давлениях As; при оптимальных условиях роста (размер вставки 12 nm, центральная узкая линия) образуется квантовая точка, с) ЭЛ спектры при 10К.

Рис. 49. ФЛ спектры GaN одиночных ННК, снятые при плотностях возбуждения 4 kW/cm^2 (a), 16 kW/cm^2 (b) и 66 kW/cm^2 (c). Микро-ФЛ спектр, снятый на конце ННК при плотностях возбуждения 4 kW/cm^2 и 18 kW/cm^2 на конце ННК (d), свидетельствующие о наличии резонансных мод Фабри-Перо с периодом 1.1 nm.

Рис. 50 Схематическое изображение структуры полевого транзистора на основе вертикальных InAs ННК (a); СЭМ изображения (b) регулярного массива ННК, (c) ННК с нанесенным слоем SiN_x , (d) после нанесения контактного металлического слоя, (e) итоговой приборной структуры. (f) – типичные ВАХ для структуры, содержащей 120 ННК. (g) ВАХ одиночных InAs ННК. На вставке приведено РЭМ изображение измеряемого образца. ВАХ измерялись в зависимости от приложенного напряжения с обратной стороны подложки (затвор не указан на РЭМ изображении).

Рис. 51. Схематическое и РЭМ изображения полевых транзисторов на основе горизонтальных ZnO ННК. (a,b) - затвор со стороны подложки, (c,d) – затвор сверху ННК.

Рис. 52. (a) – Температурная зависимость намагниченности измеренная в приложенном магнитном поле величиной 100 Oe после охлаждения образца как без приложения внешнего магнитного поля (1), так и с включенным магнитным полем (2). (b) – Полевые зависимости намагниченности измеренные при температурах 295 К (1); 220 К (2) и 15 К (3) соответственно.

Рис. 53. Типичные ВАХ для GaAs ННК. На вставке – та же зависимость, построенная в координатах ФН.

Рис. 54. РЭМ изображения Si ННК, выращенных на углеродных волокнах. a) высокая плотность ННК, образец А, b) низкая плотность ННК, образец В, c) ВАХ для образцов А и В.

Рис. 55. Структура ФЭП солнечной энергии на основе Si ННК: (a) – Функциональная схема устройства; (b) – РЭМ изображения (вид сверху) Si ННК на фольге из нержавеющей стали [163].

Рис. 56. Оптические характеристики ФЭП солнечной энергии на основе Si ННК: (a) – Спектральное распределение коэффициента отражения (нижняя кривая) в сравнении с планарным p-i-n a-Si ФЭП (верхняя кривая) в логарифмическом масштабе, показывающее существенное снижение коэффициента отражения; (b) – Внешний вид ФЭП на основе ННК (справа) и планарного ФЭП (слева) [163].

Рис. 57. Оптоэлектрические характеристики ФЭП солнечной энергии на основе Si ННК: (a) – Темновая (верхняя кривая) и световая (нижняя кривая) вольт-амперная характеристика; (b) – Спектральное распределение EQE [163].

Рис. 58. РЭМ изображение образца D (масштабная метка = 100 нм), демонстрирующее заострение ННК внизу (слева) и модель, иллюстрирующая теневой эффект при заданном угле падения молекулярного пучка (справа).

Рис. 59. КПД ФЭП на основе образцов А-D, более высокие значения эффективности соответствуют точкам на периферии образцов.

Рис. 60. Вольт-амперная характеристика полученный на образце А в темновых условиях и при освещении.

Рис. 61. Модель детектирования одиночных вирусов с помощью ННК, модифицированных специфическими антителами. Слева – связывание и отрыв

вируса от поверхности ННК 2, справа – соответствующий скачок проводимости [11].

Рис. 62. Селективное детектирование вирусов. А – временные зависимости проводимости двух ННК после введения раствора с вирусами гриппа А, на вставке дана зависимость частоты пиков от концентрации вирусов. В – зависимость разности проводимости модифицированного и немодифицированного ННК от рН раствора. С – электрическое (вверху) и оптическое (внизу) детектирование вирусов; точки 1-6 на графиках соответствуют приведенным оптическим изображениям 1-6, где вирус виден в виде темного пятна.

Приложение I
Рисунки

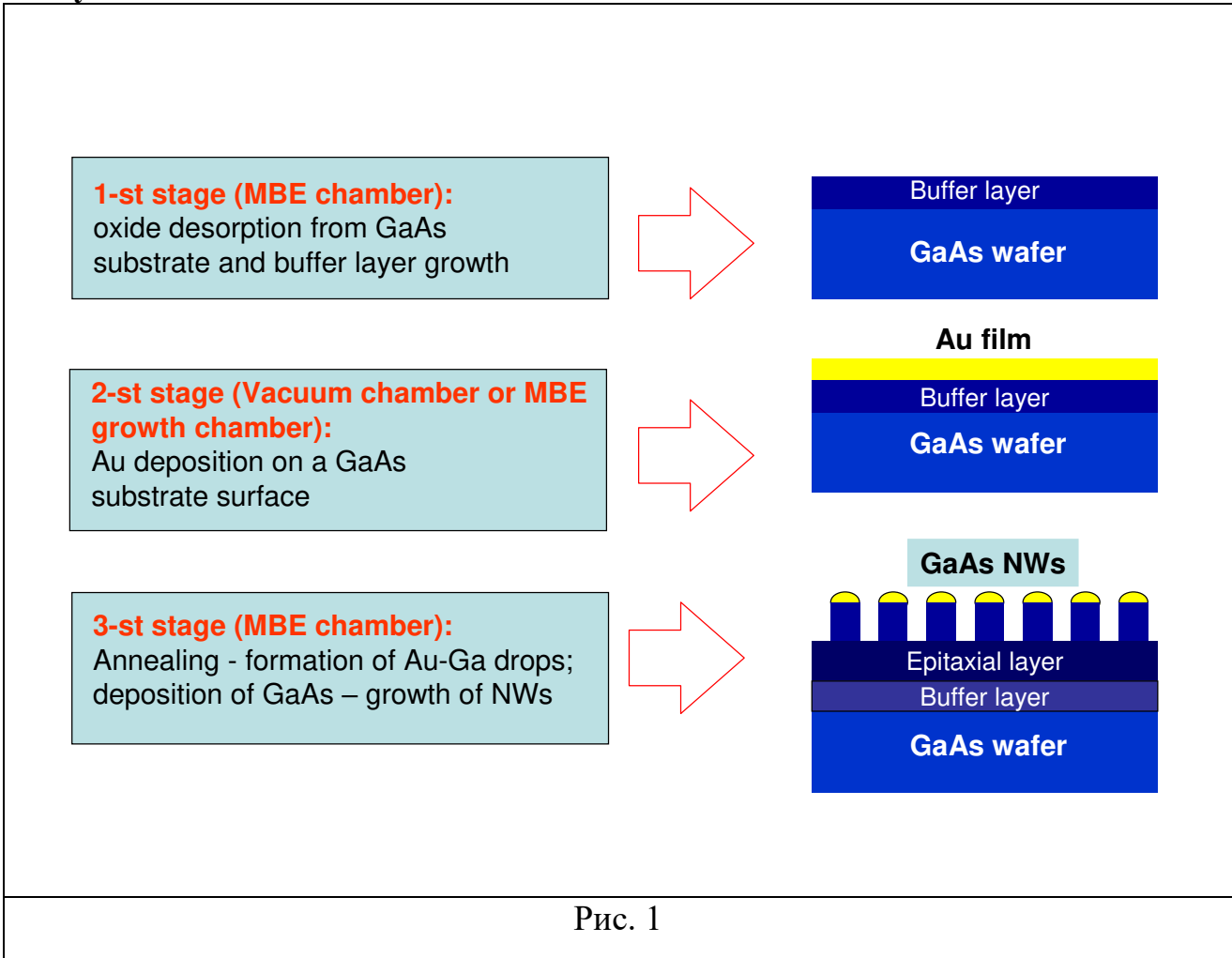


Рис. 1

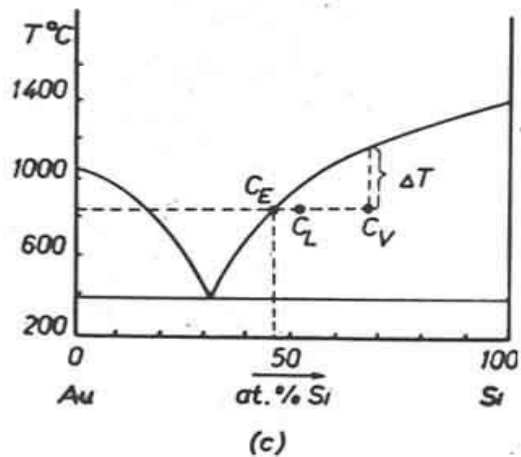
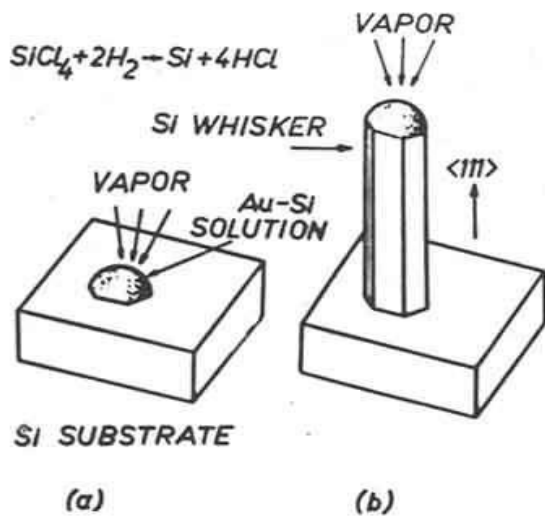
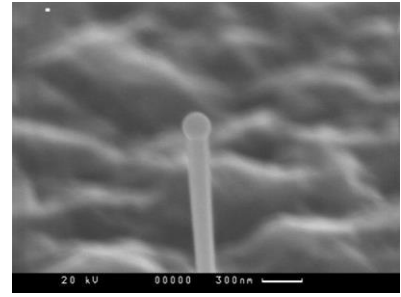
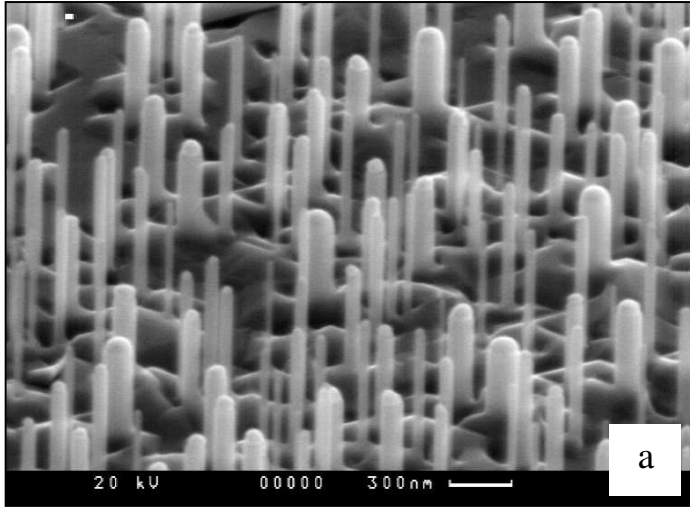
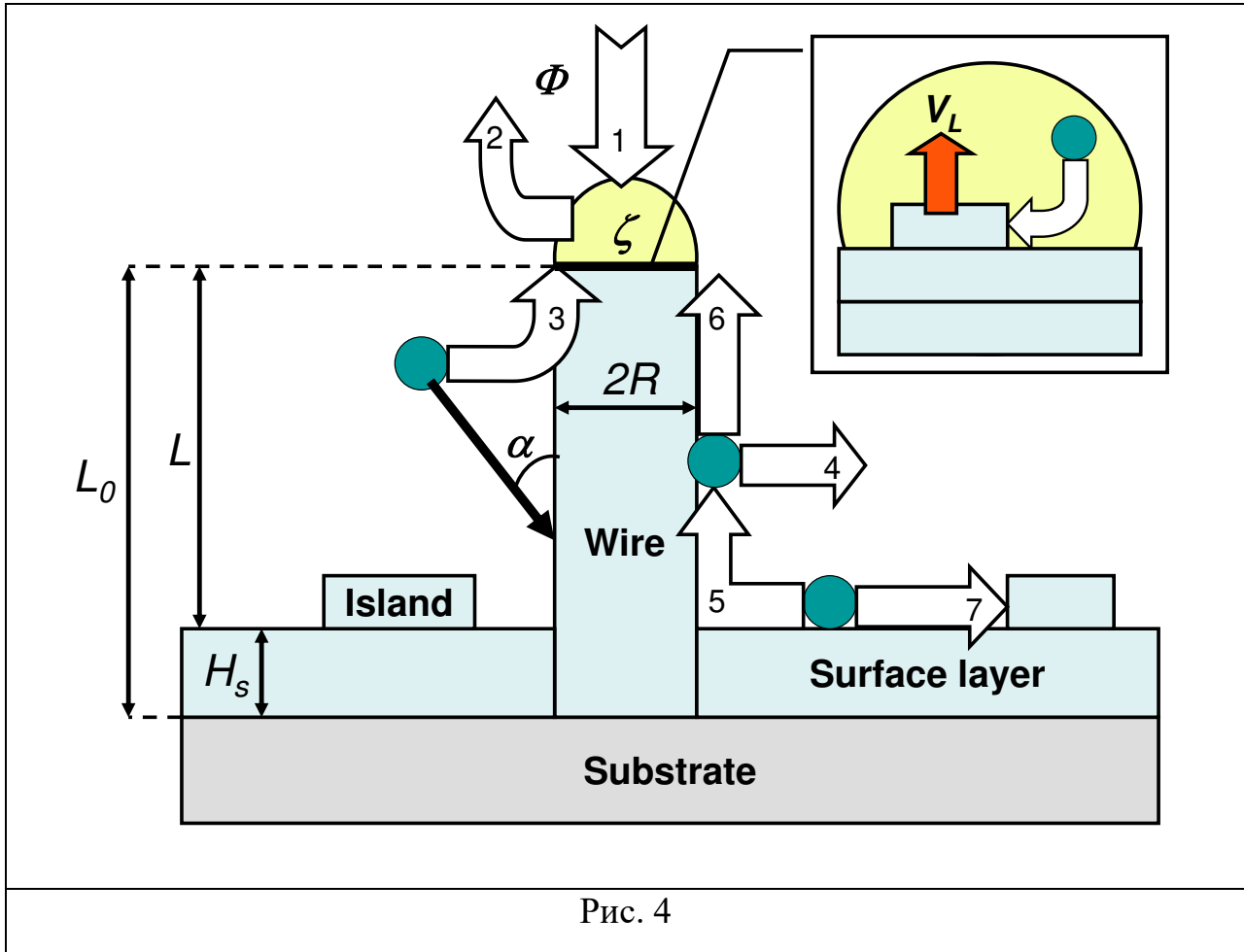


Рис.2



b

Рис. 3



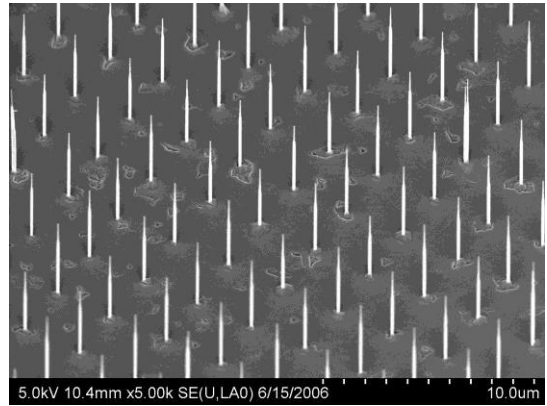
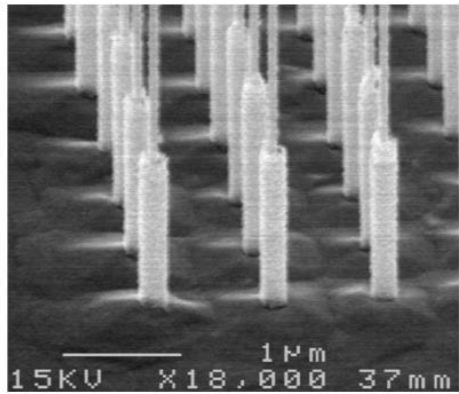


Рис. 5

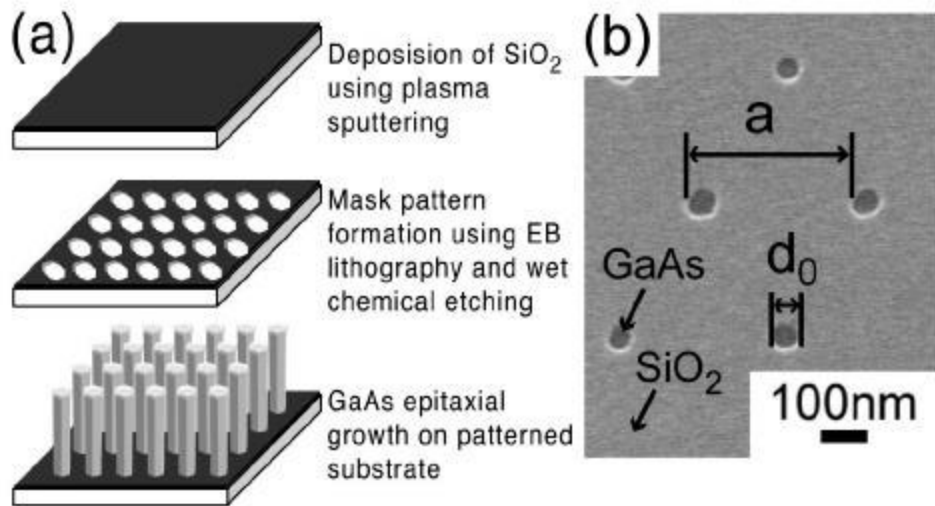
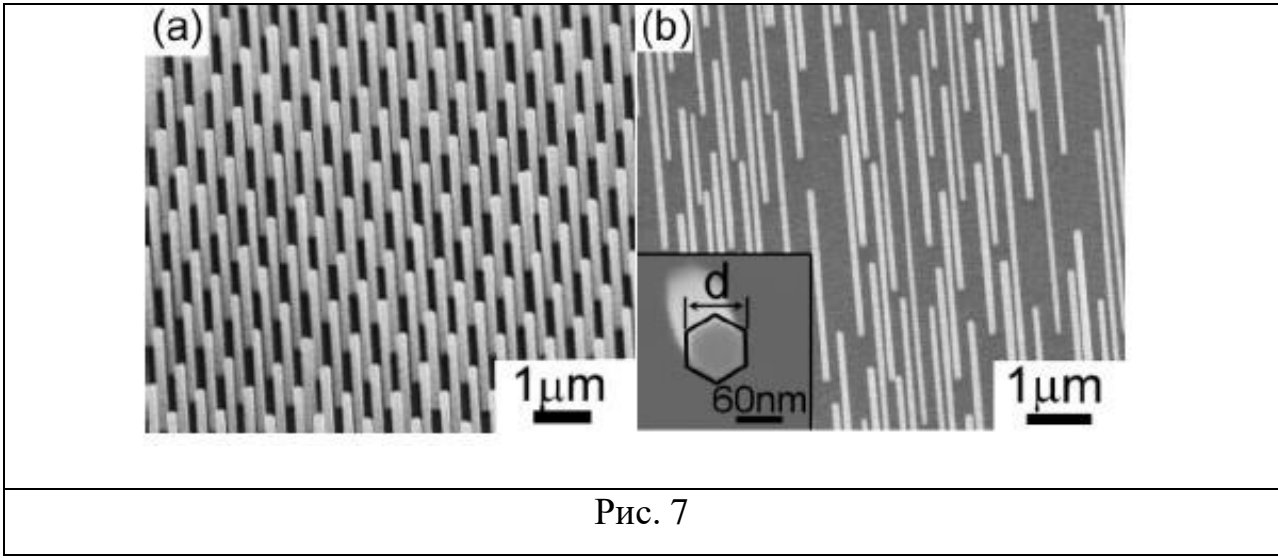


Рис. 6



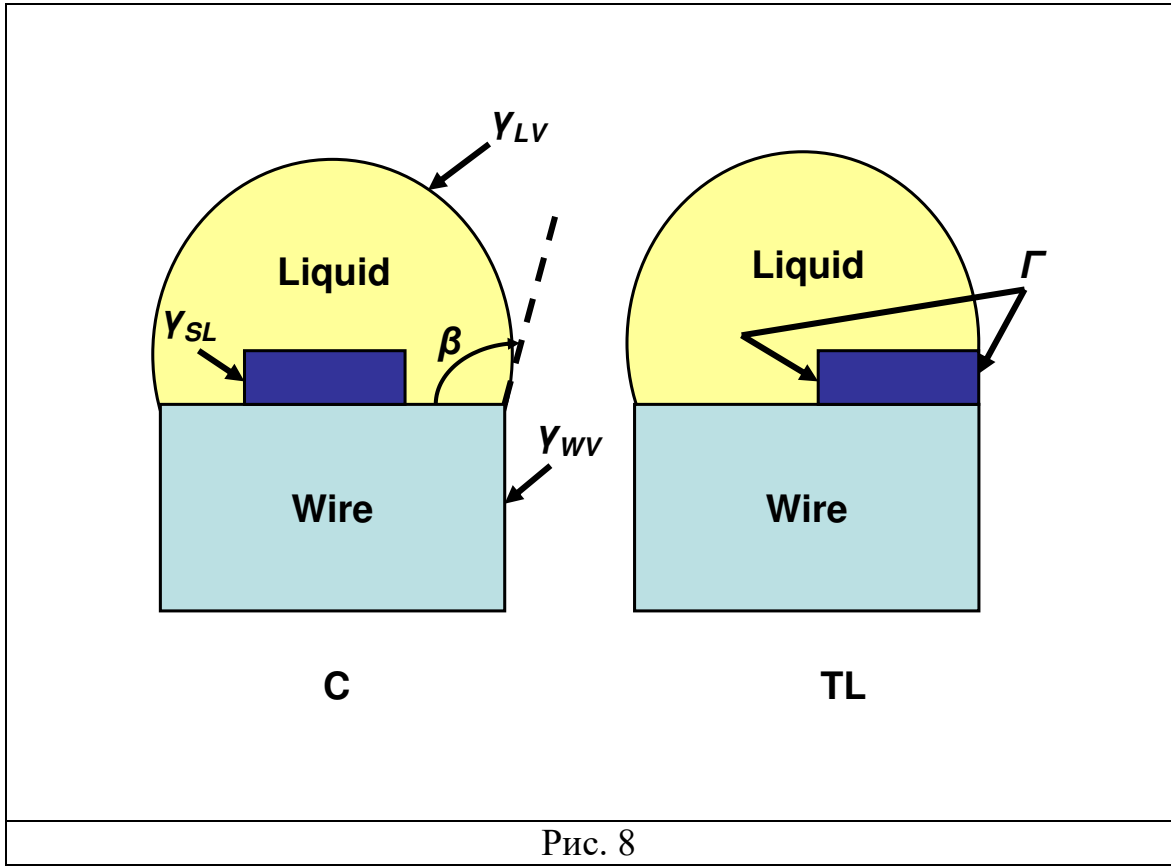
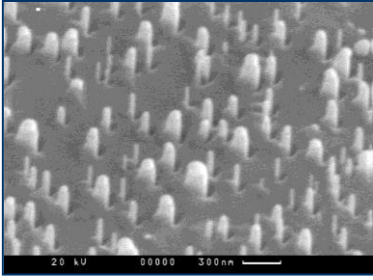
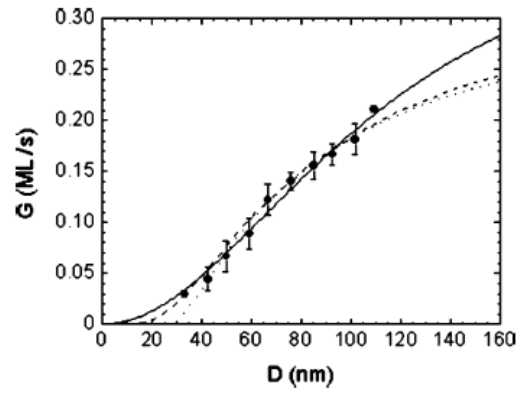


Рис. 8



a



b

Рис. 9

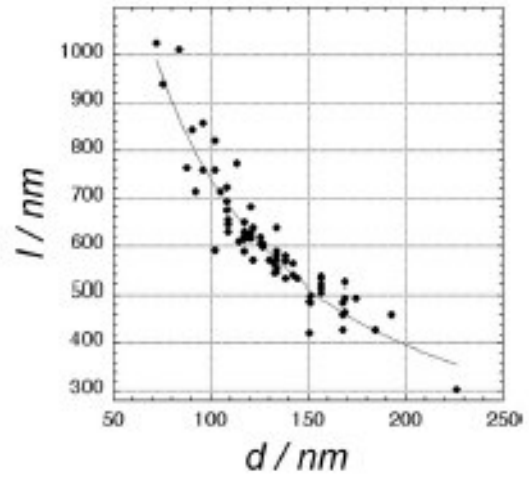
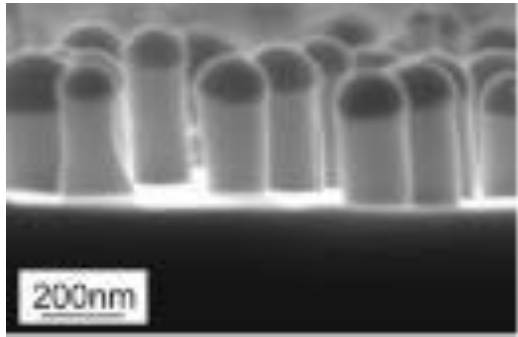


Рис. 10

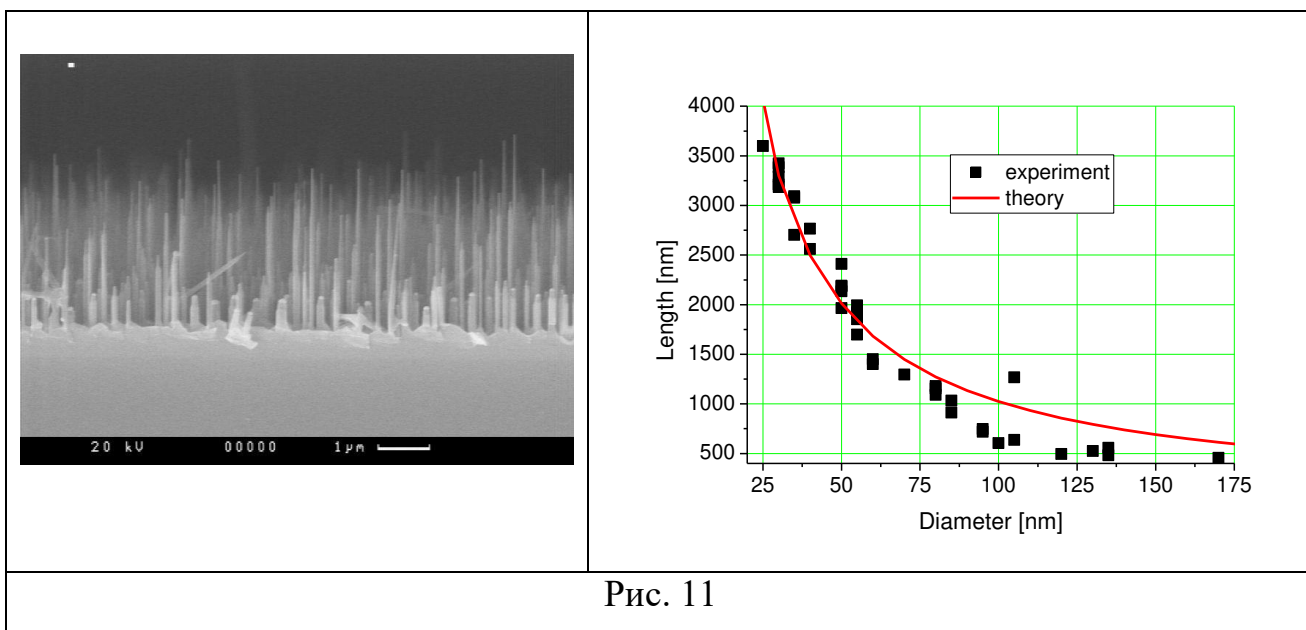


Рис. 11

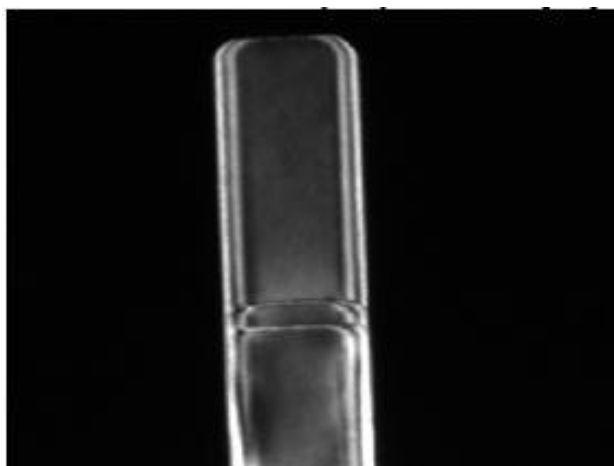
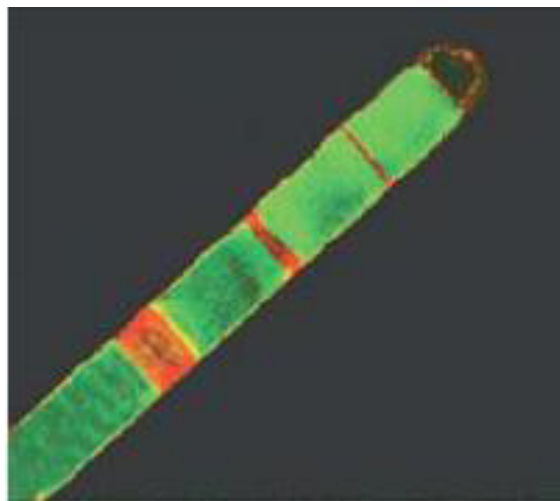


Рис. 12

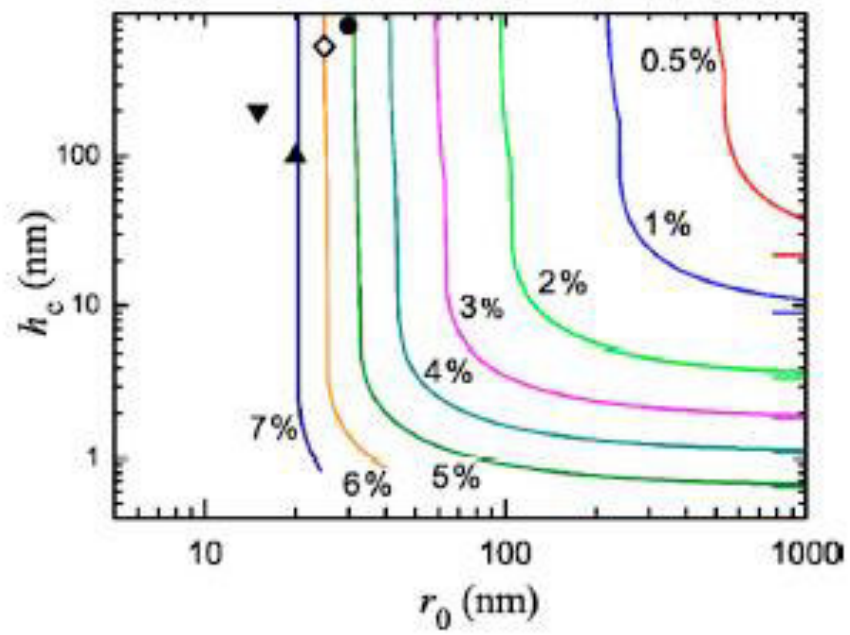


Рис.13

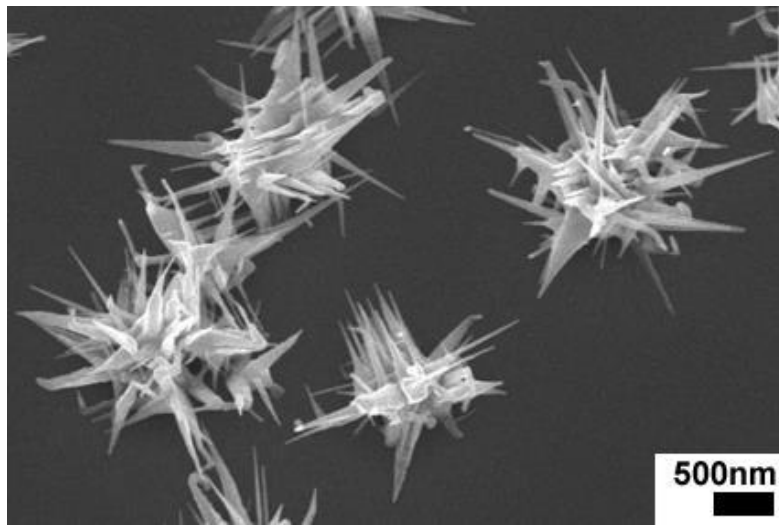
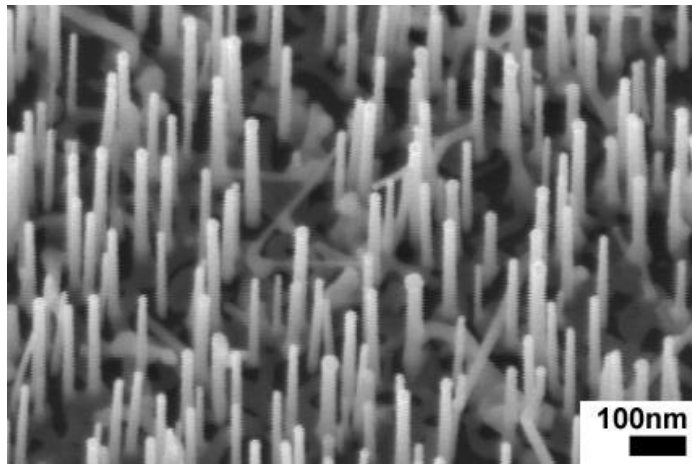


Рис. 14

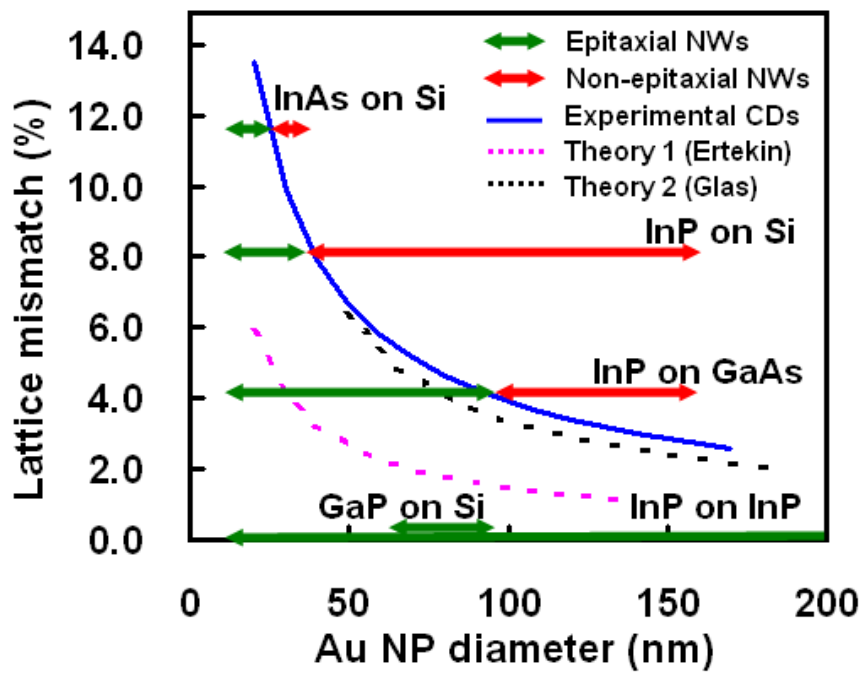


Рис. 15

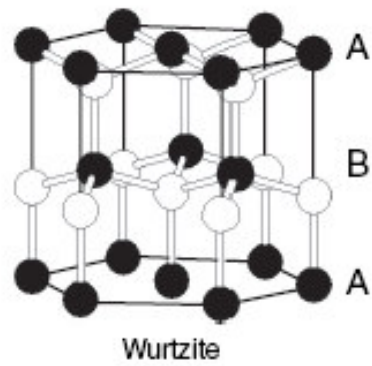
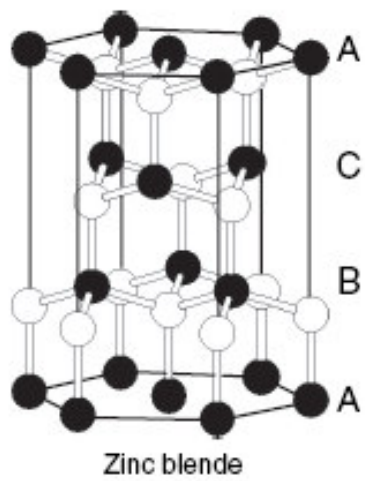


Рис. 16

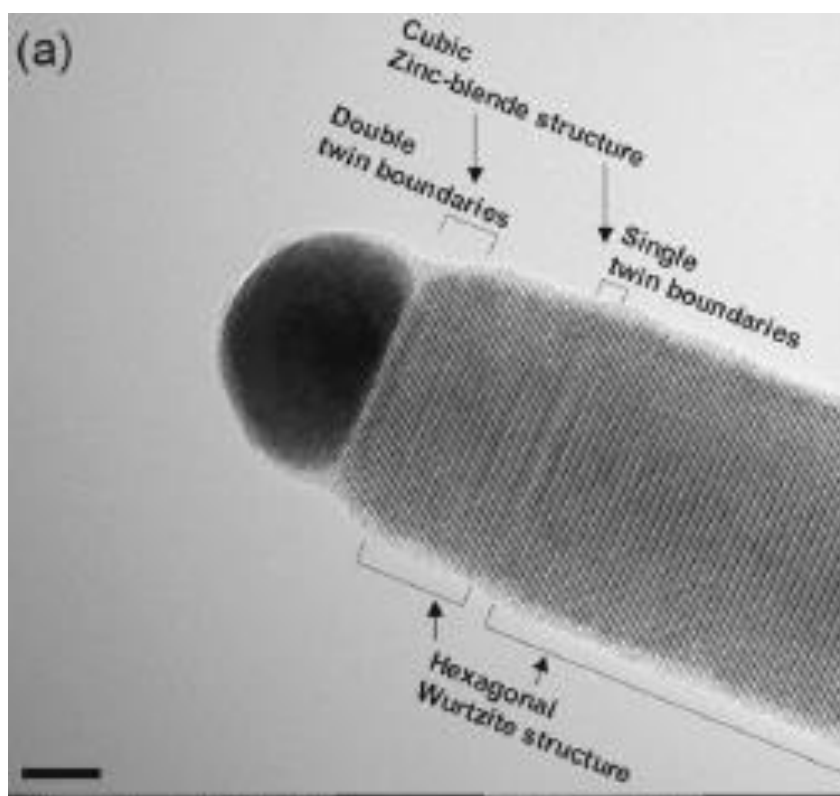


Рис. 17

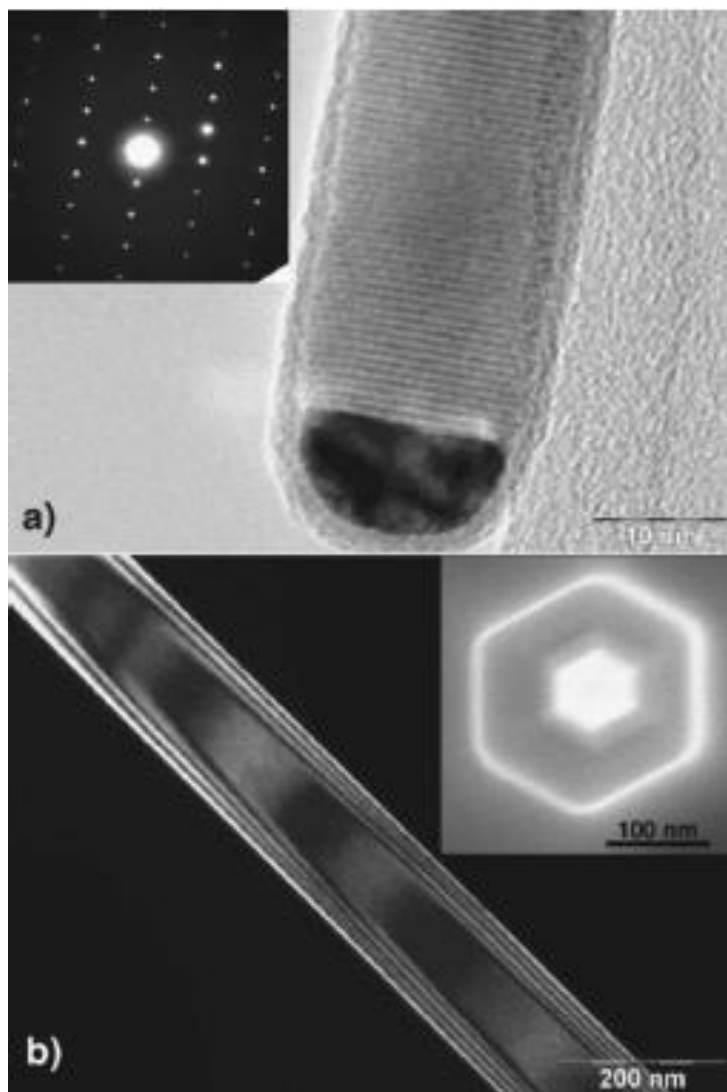


Рис. 18

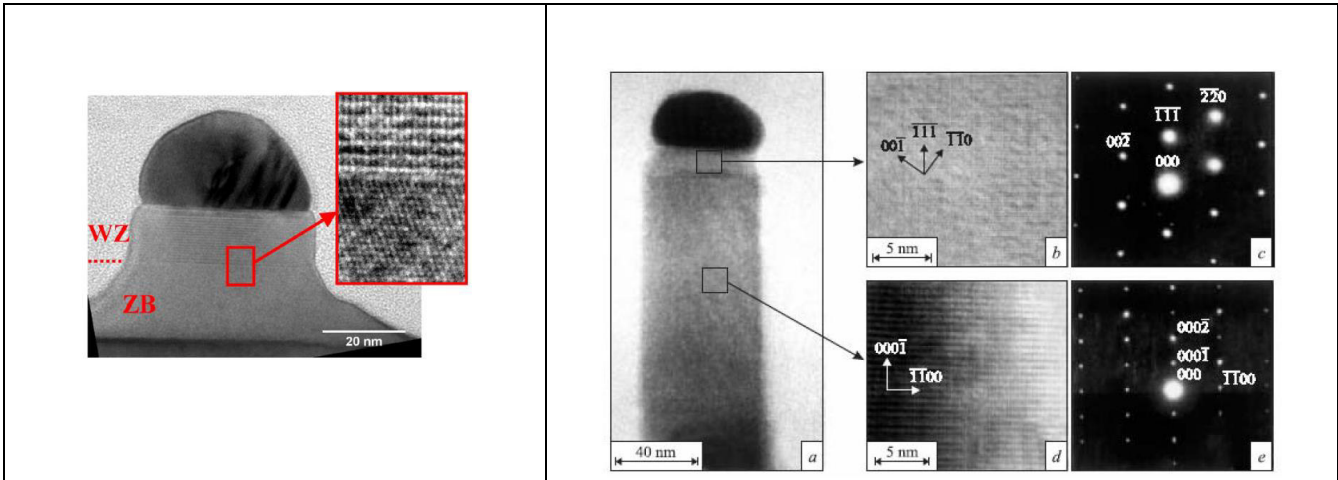
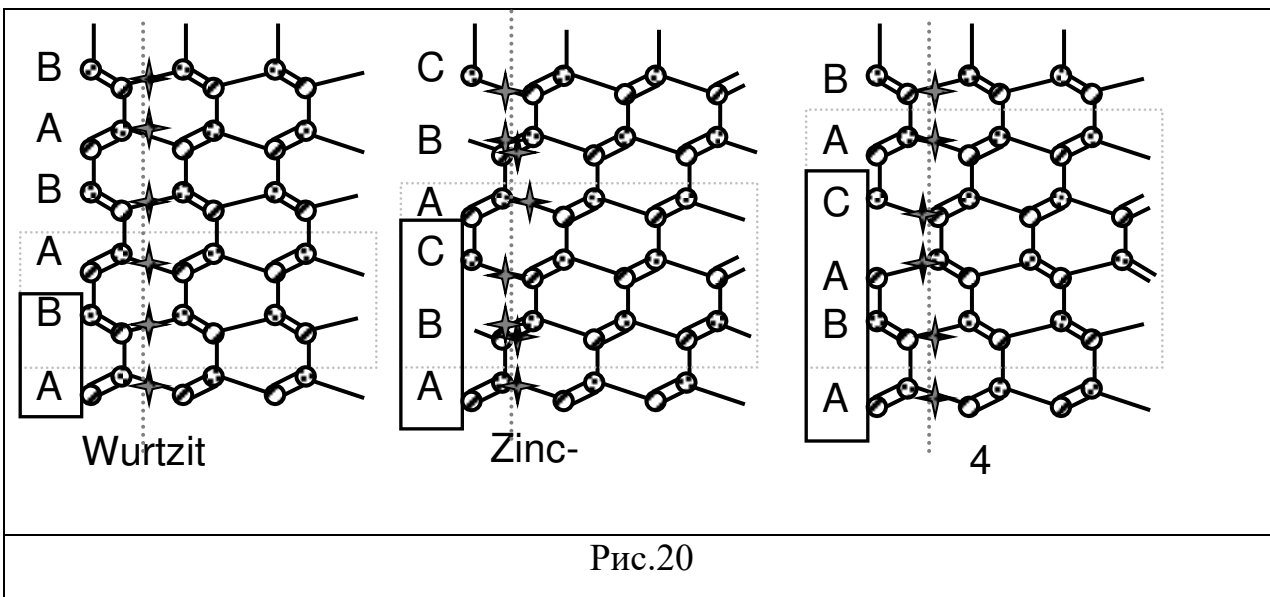


Рис. 19



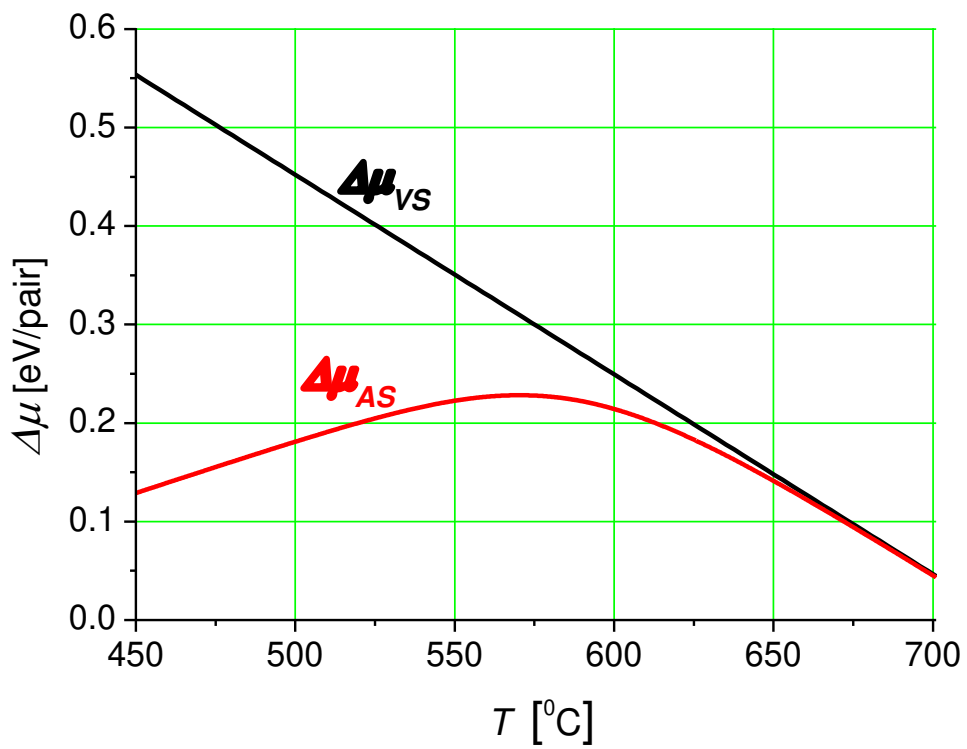


Рис.21

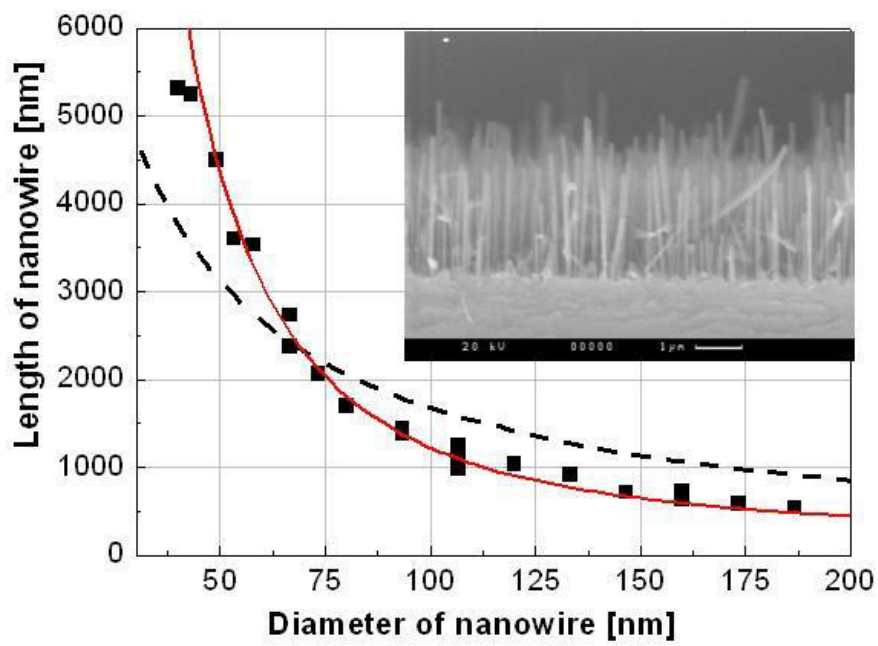


Рис.22

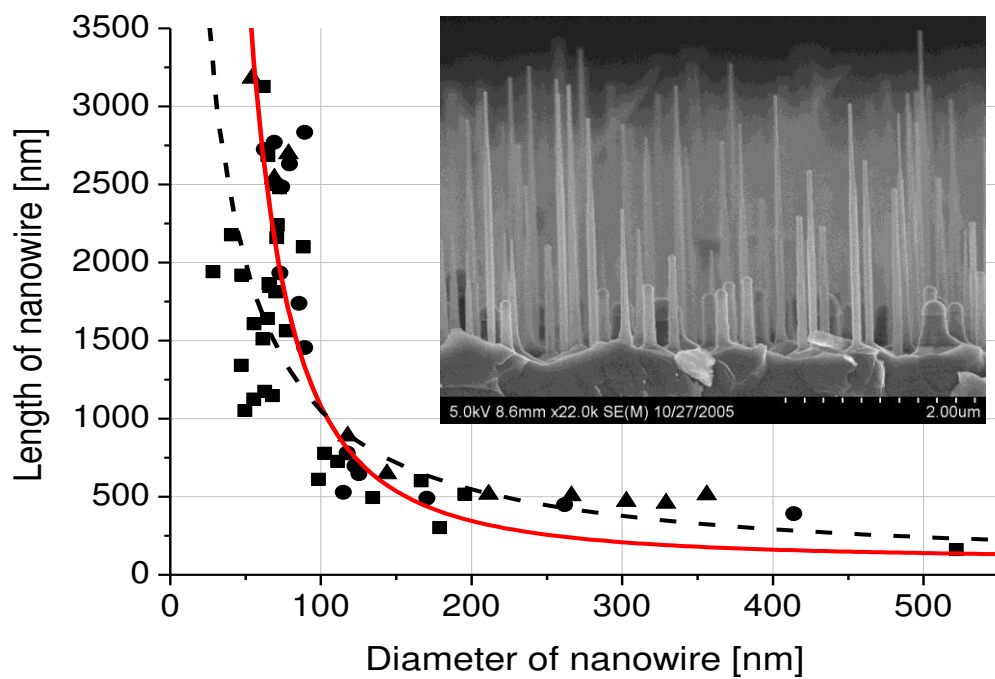


Рис. 23

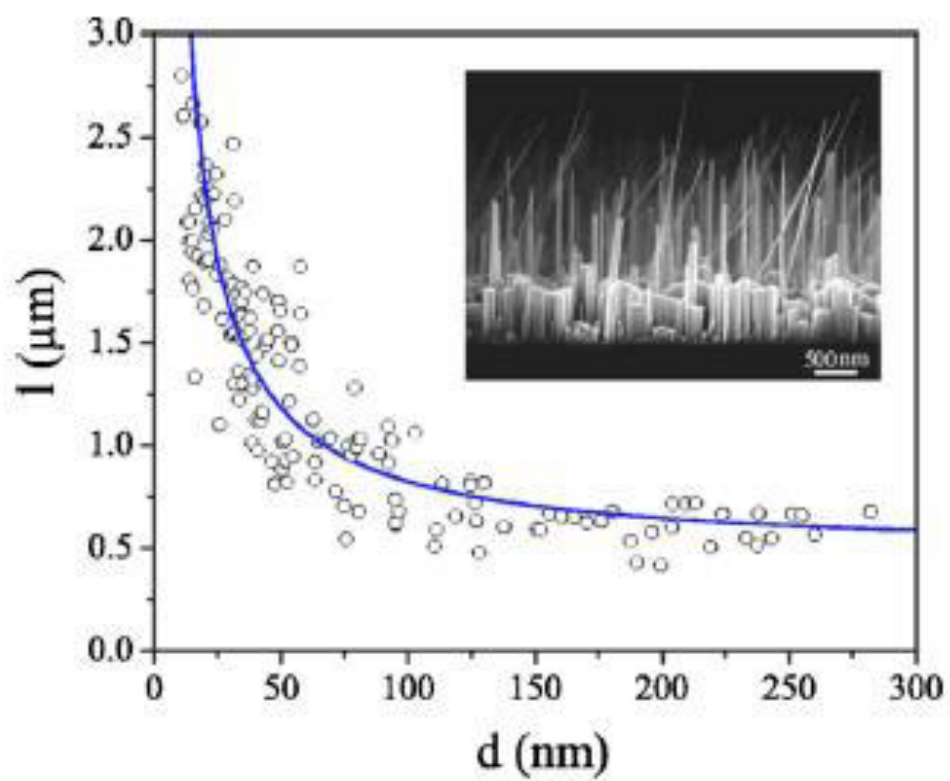


Рис. 24

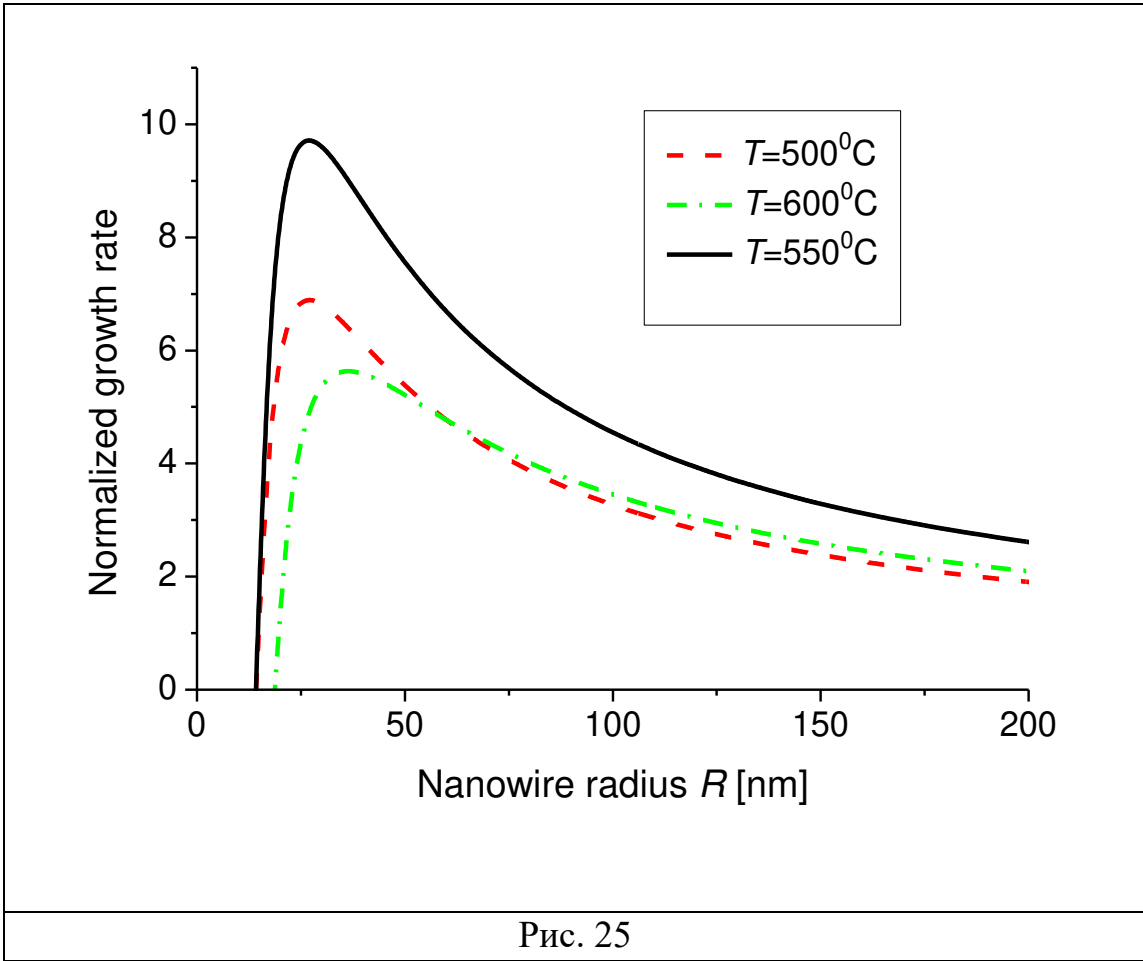


Рис. 25

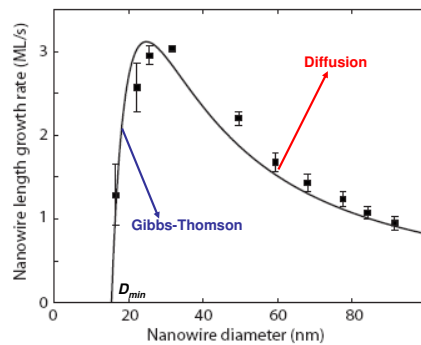
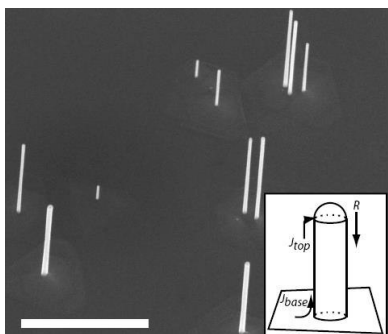


Рис. 26

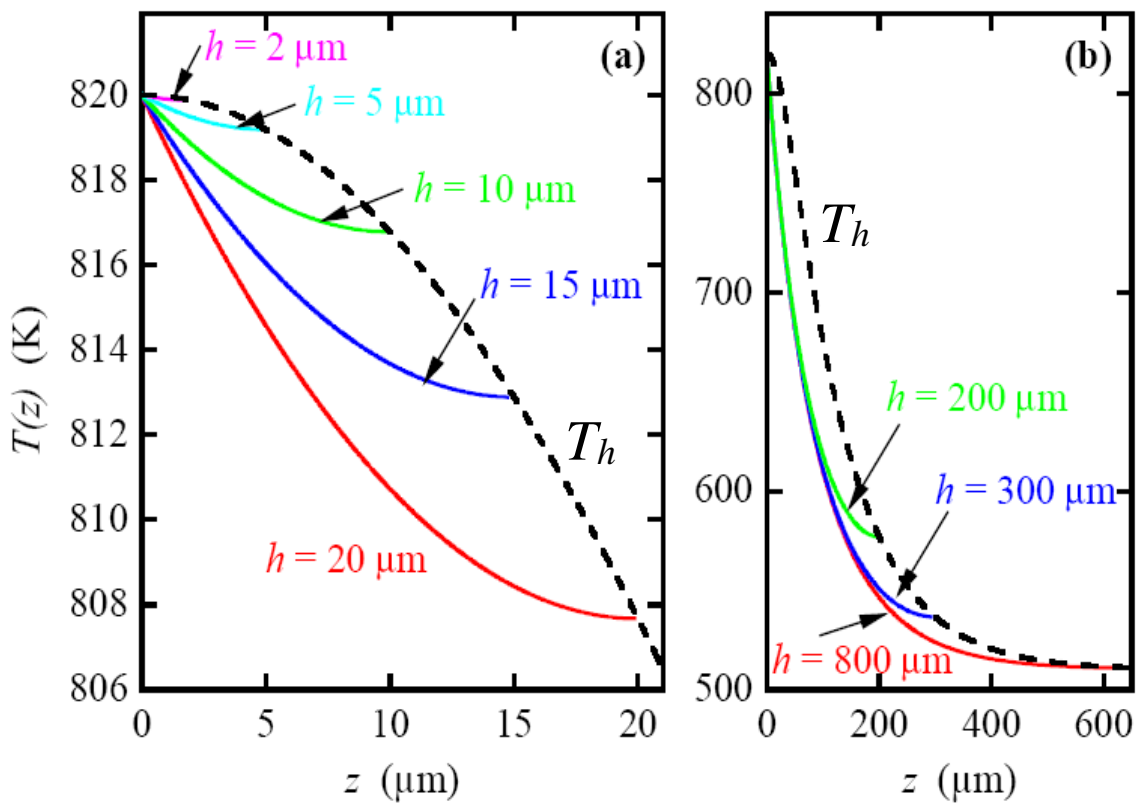


Рис.27

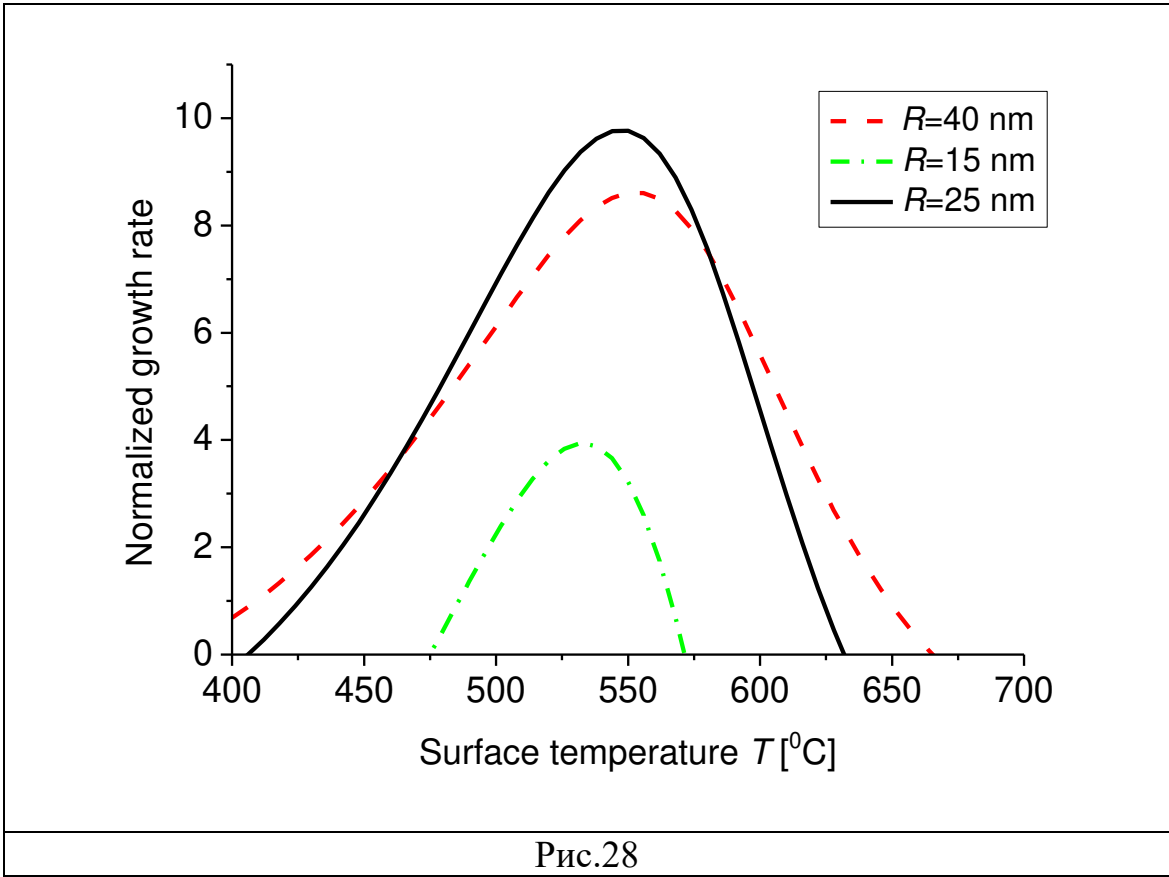


Рис.28

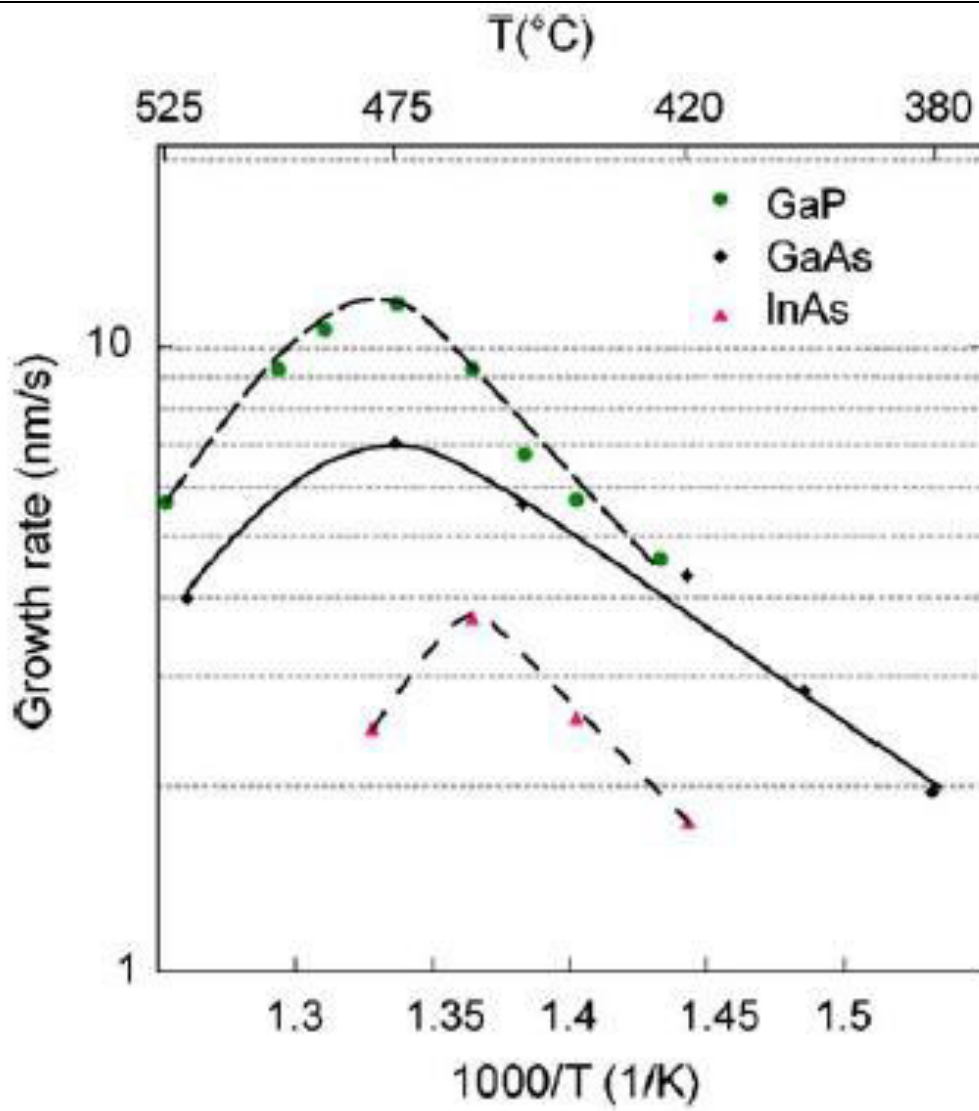


Рис. 29

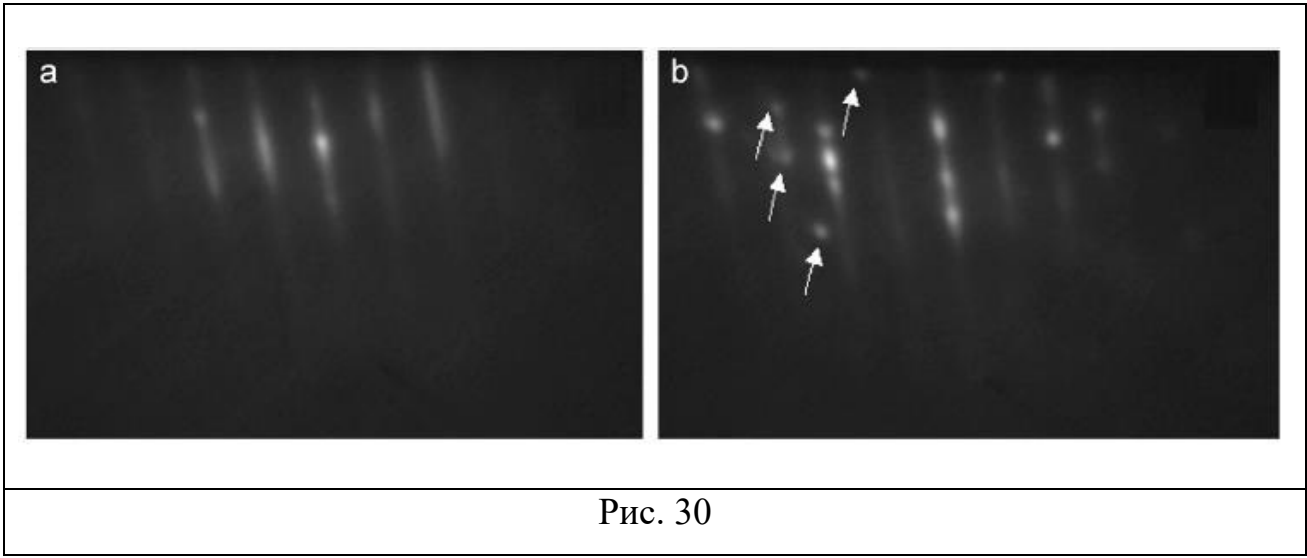


Рис. 30

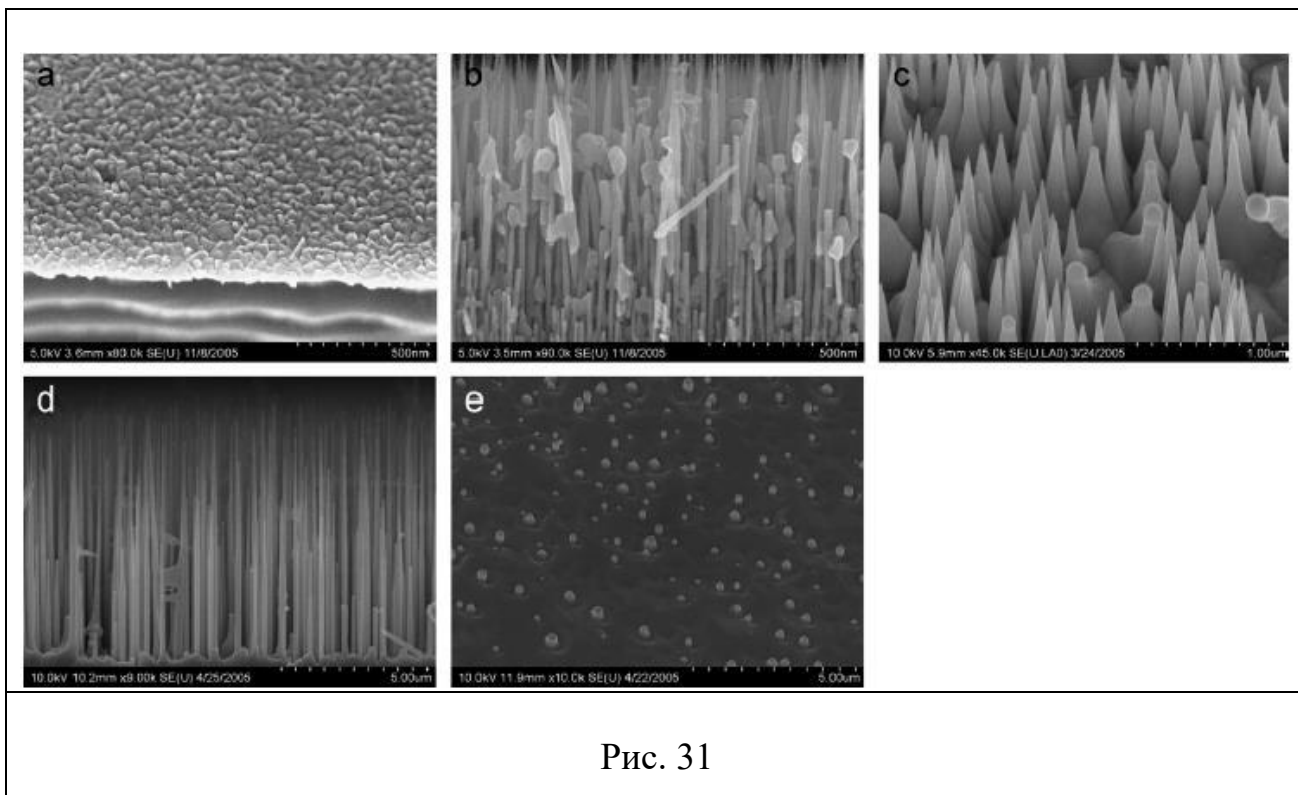


Рис. 31

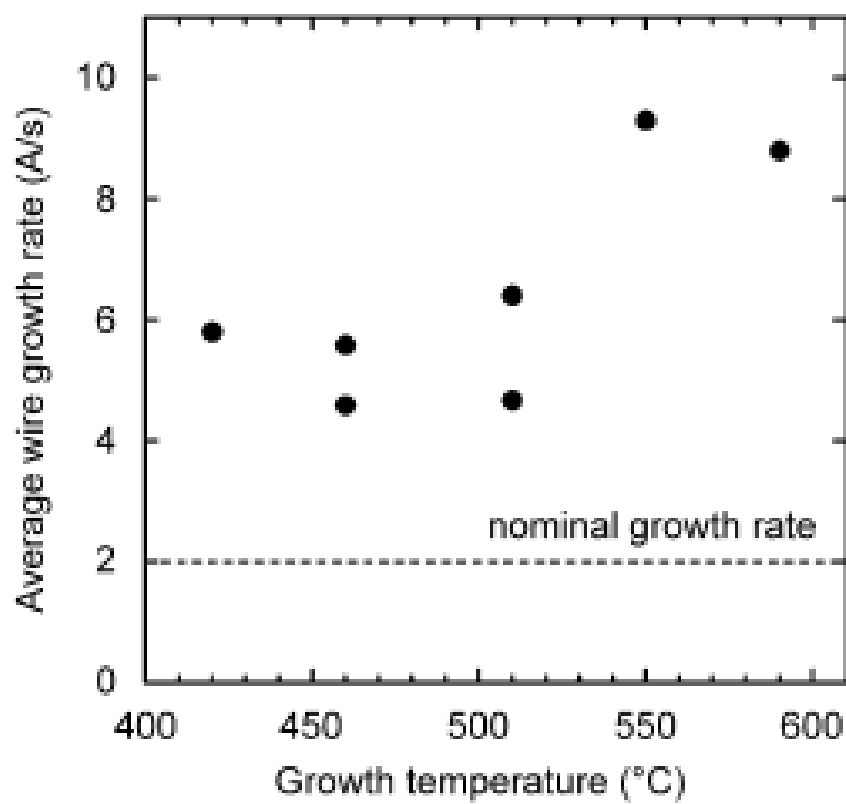


Рис. 32

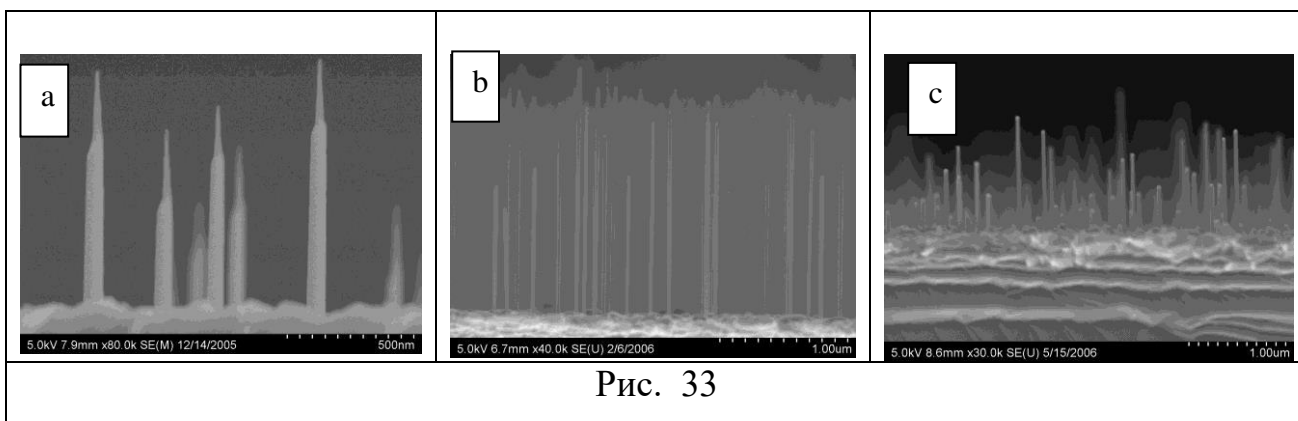


Рис. 33

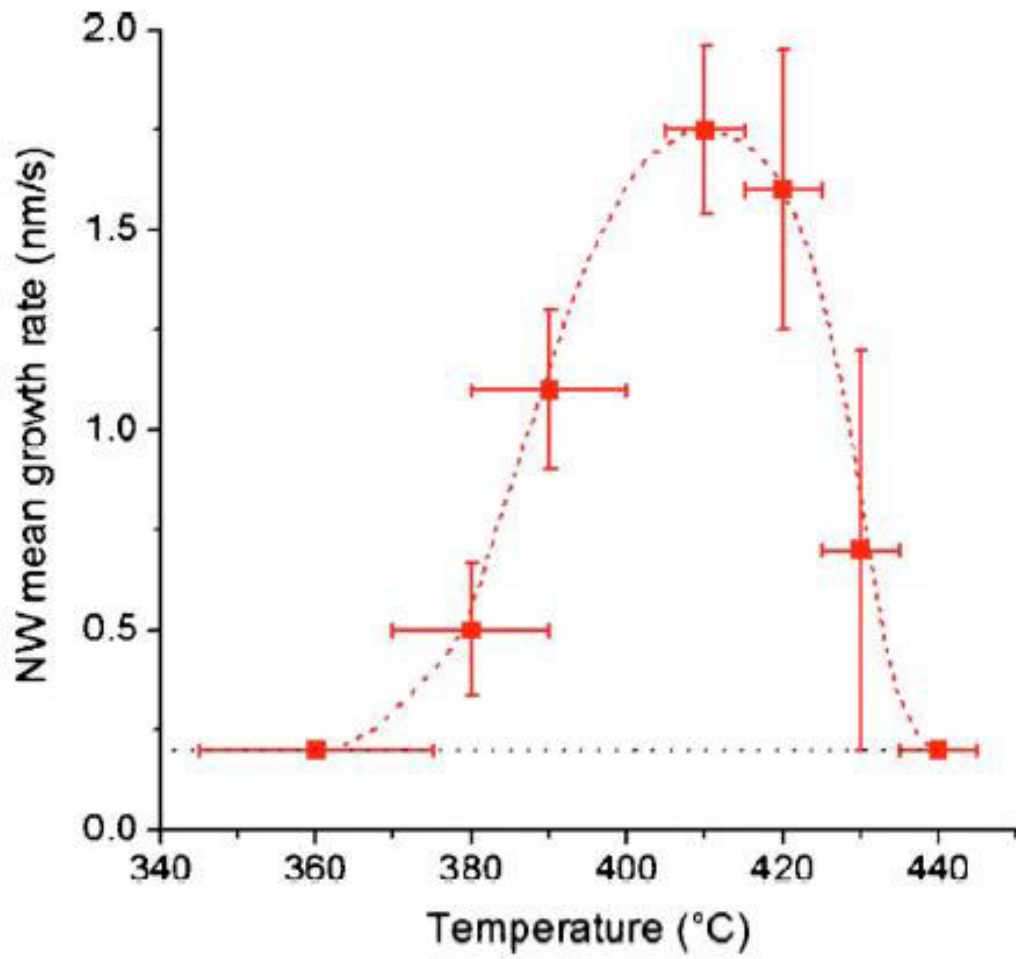


Рис. 34

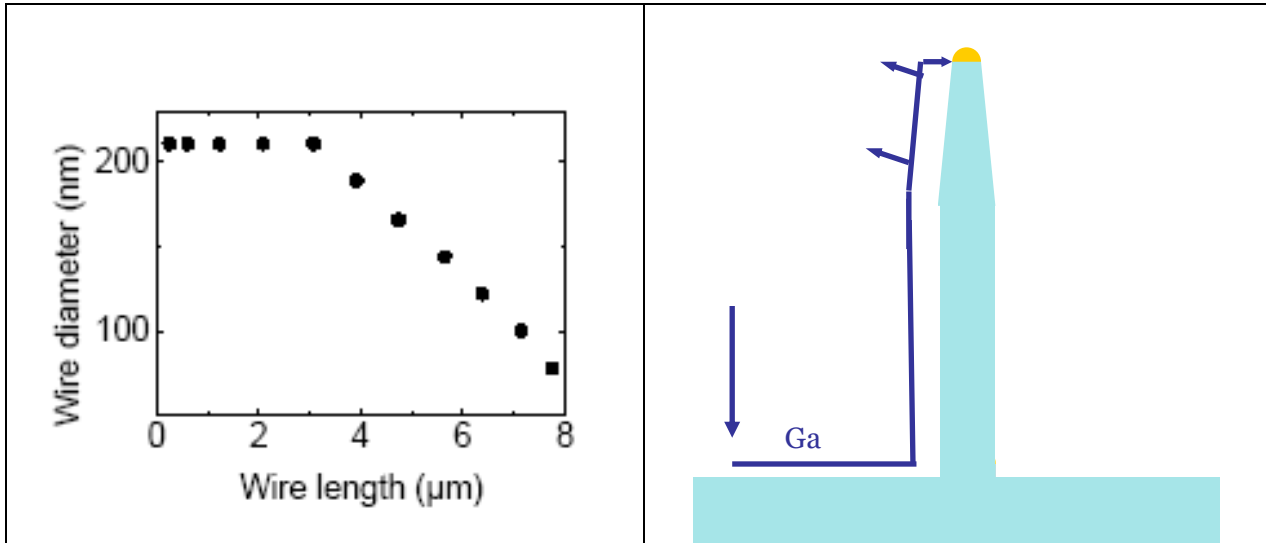


Рис.35

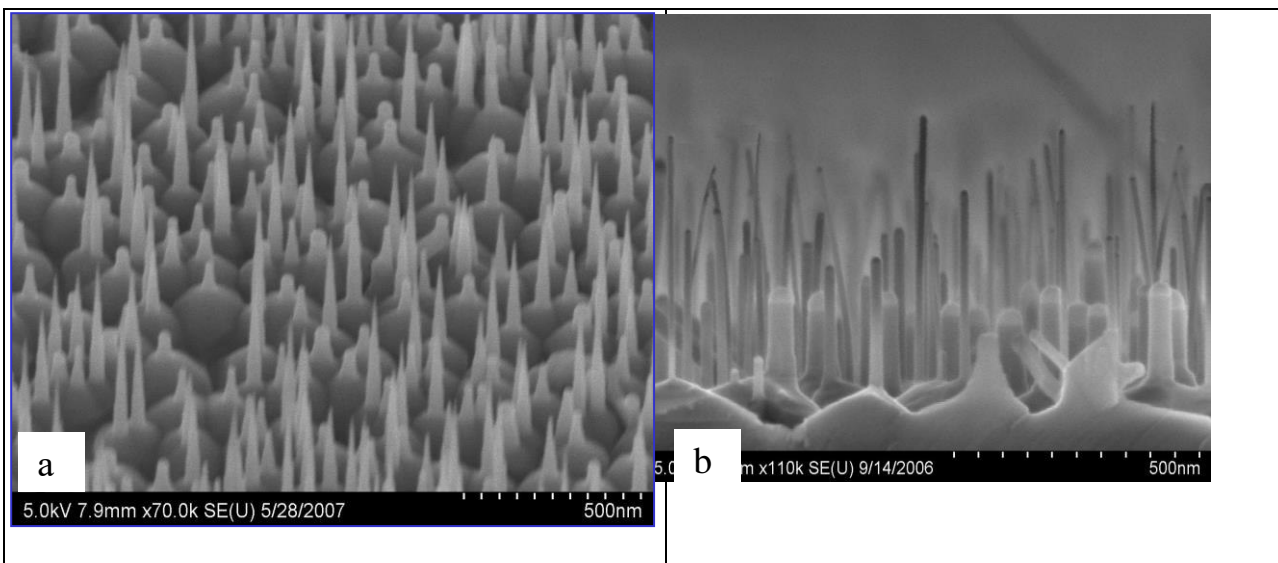


Рис 36

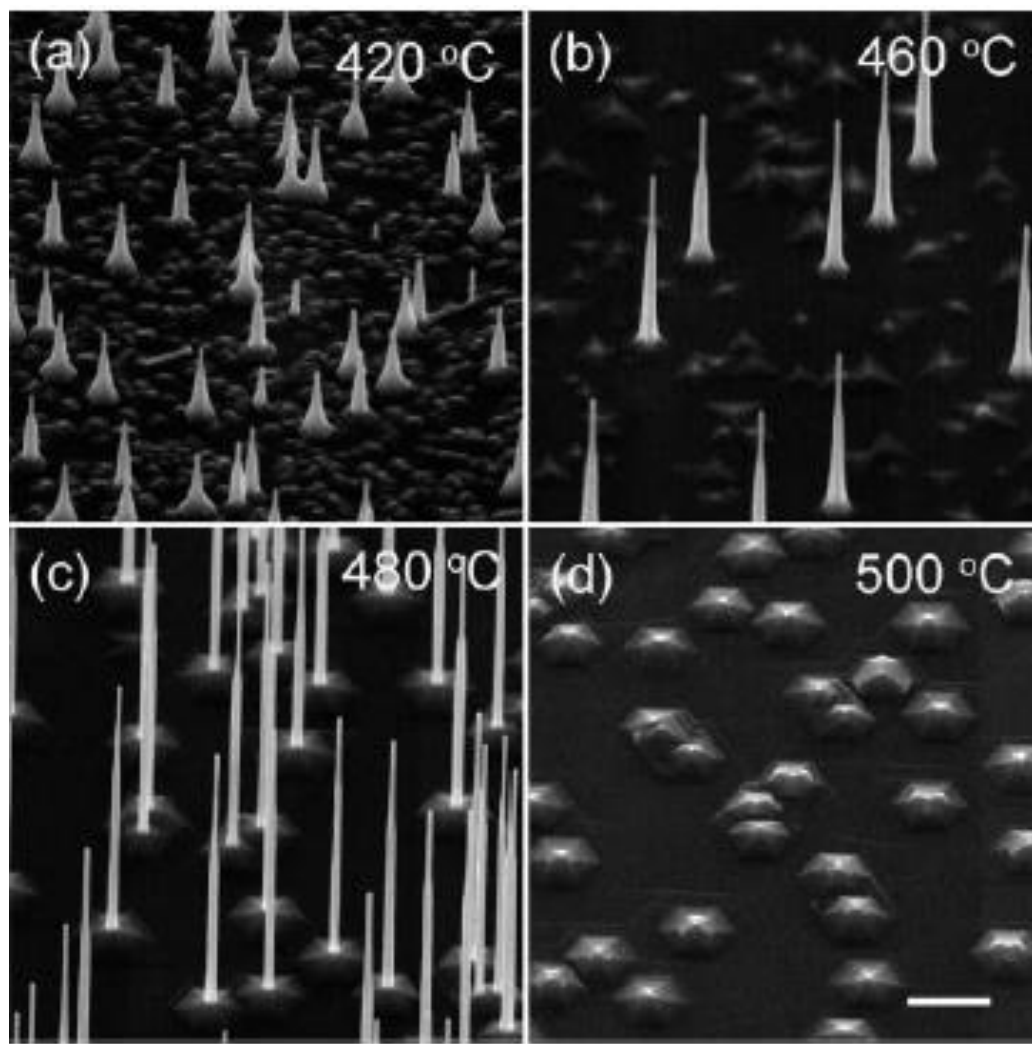


Рис. 37

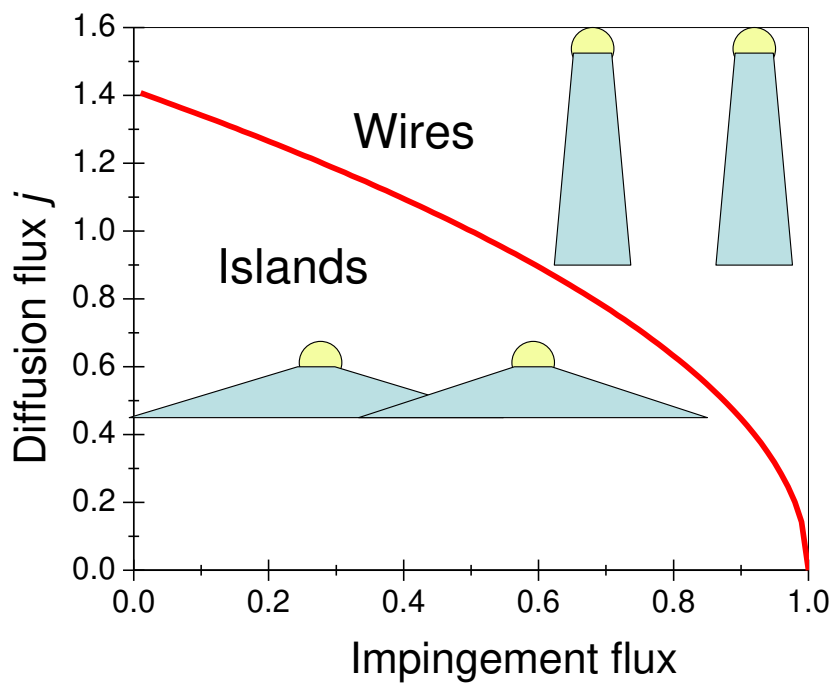


Рис. 38

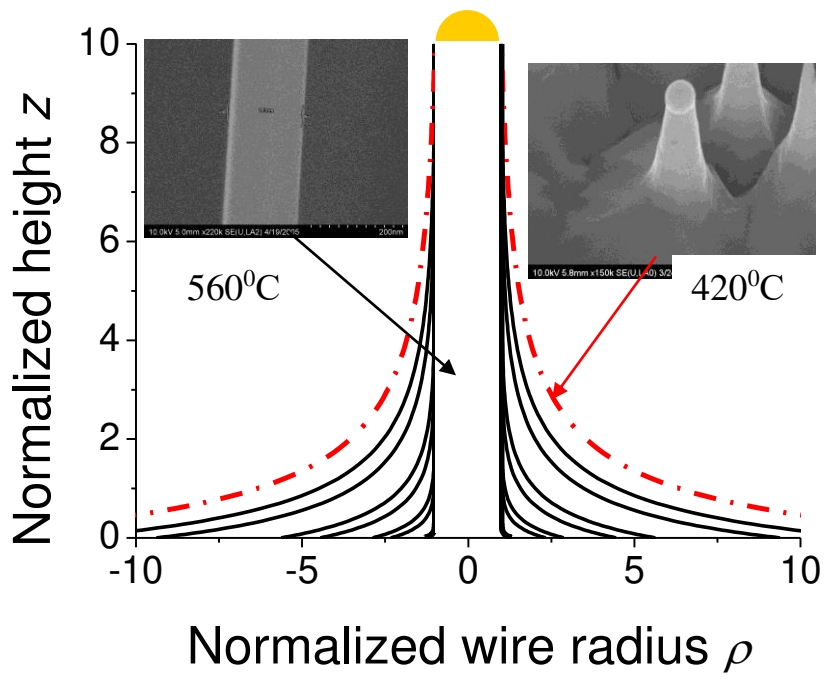


Рис.39

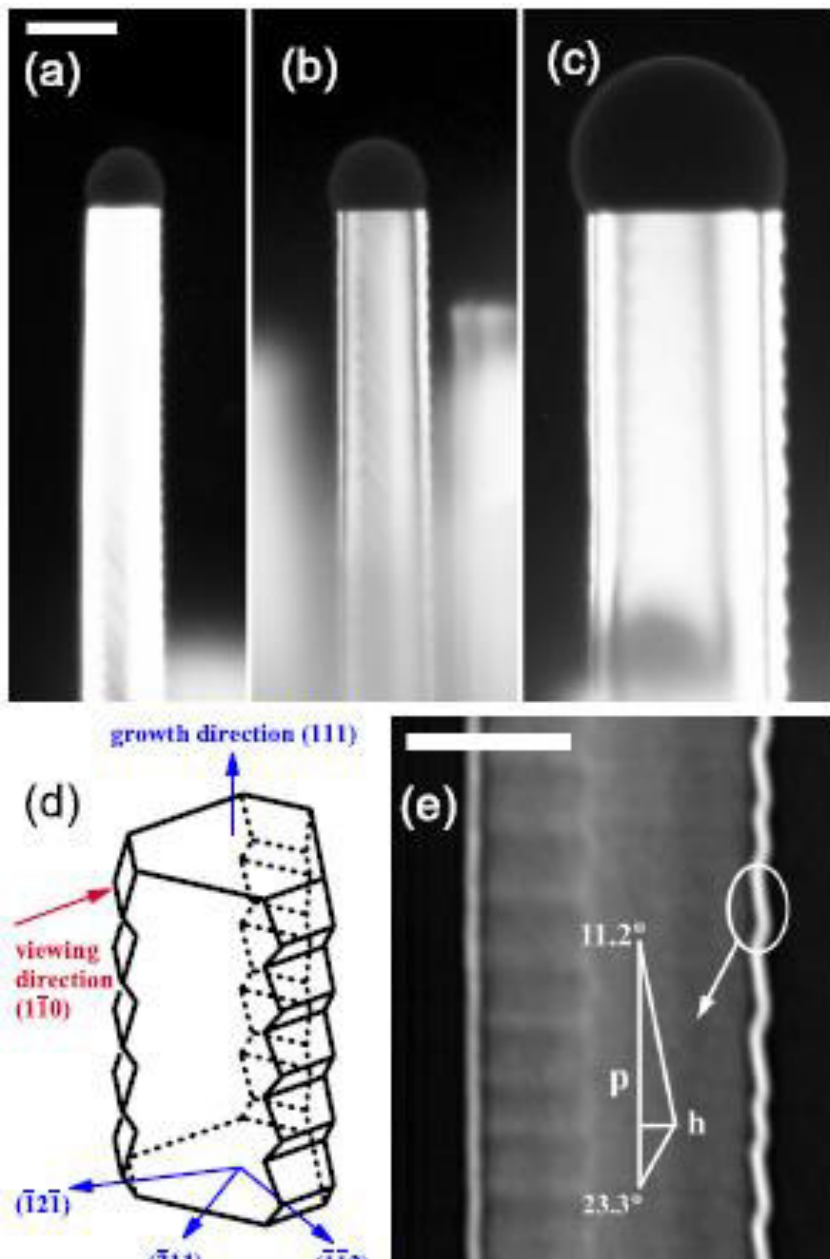
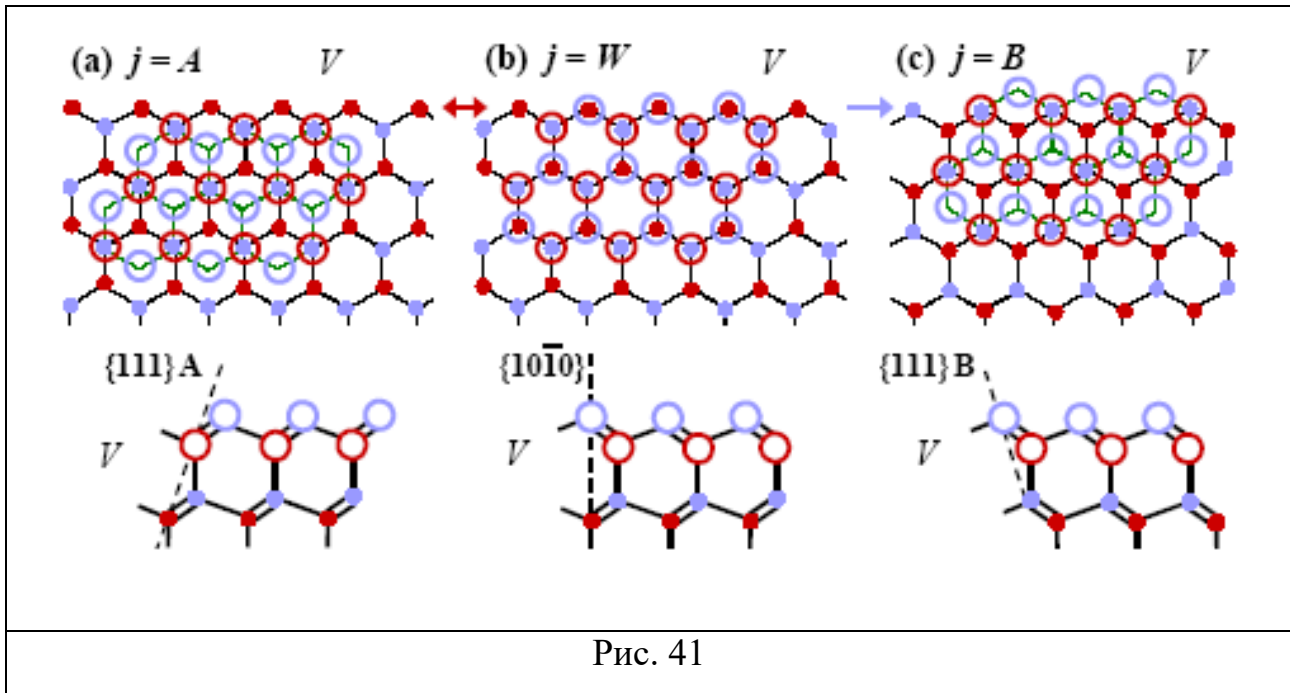


Рис. 40



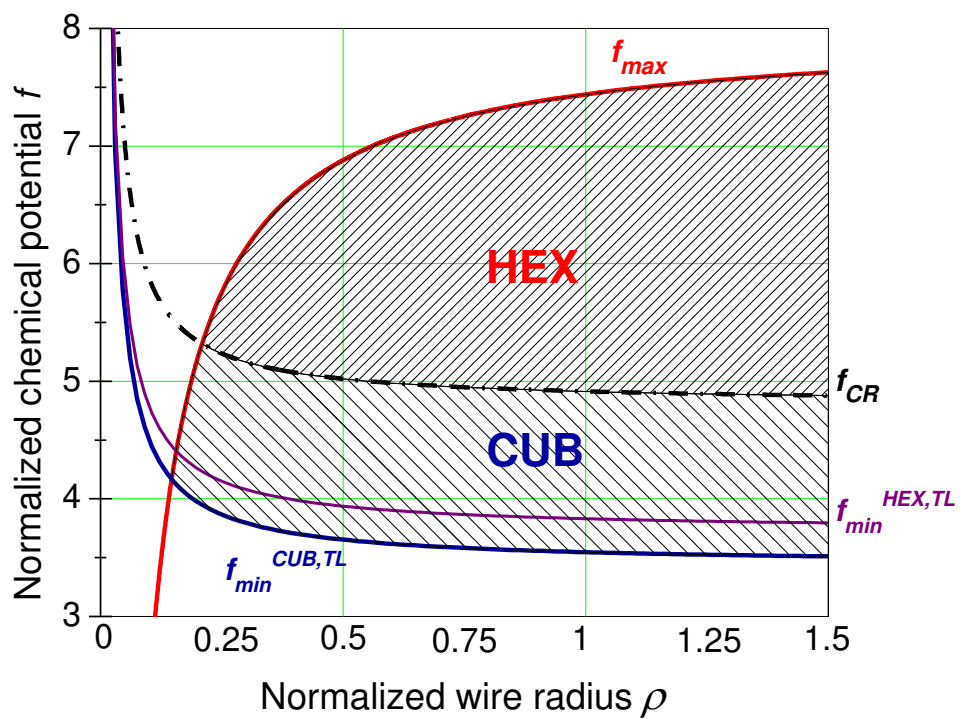


Рис. 42

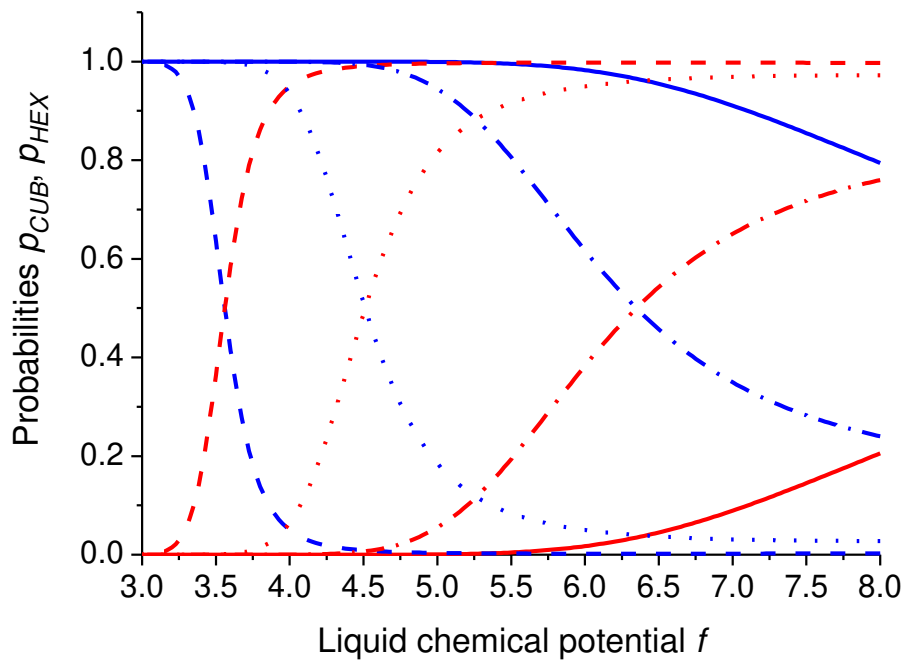
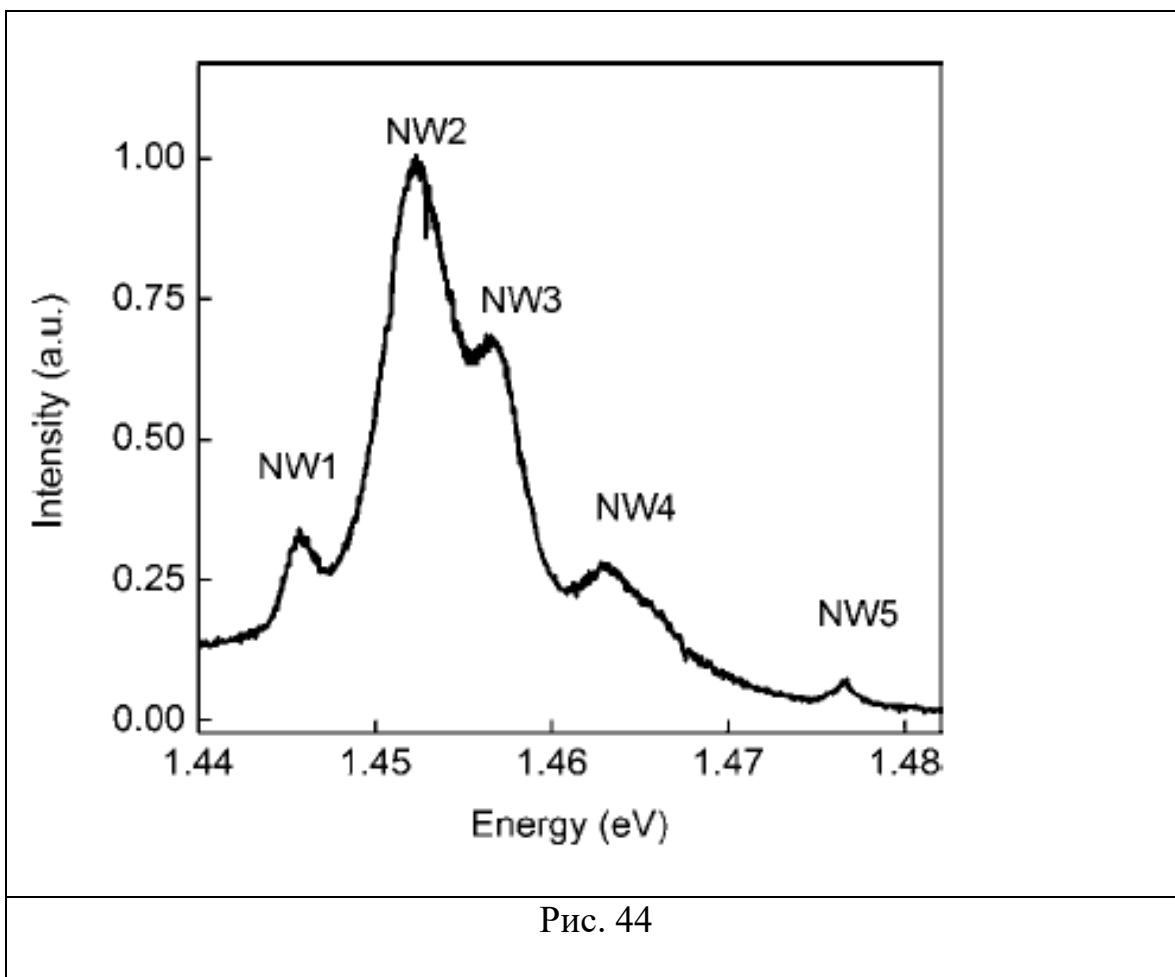
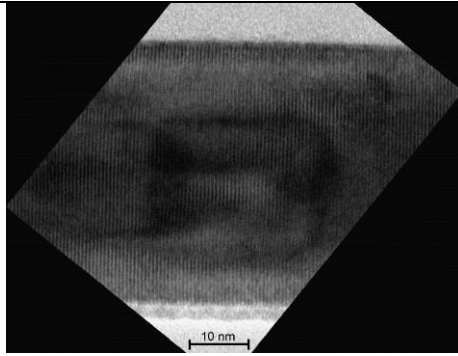
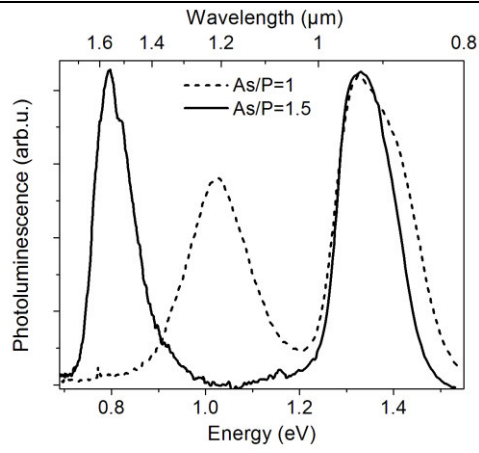


Рис. 43

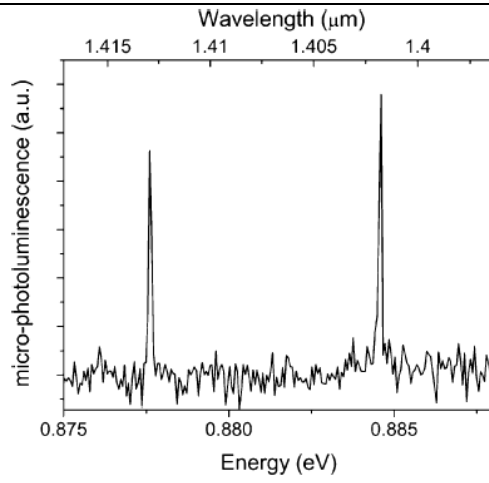




a)



b)



c)

Рис.45

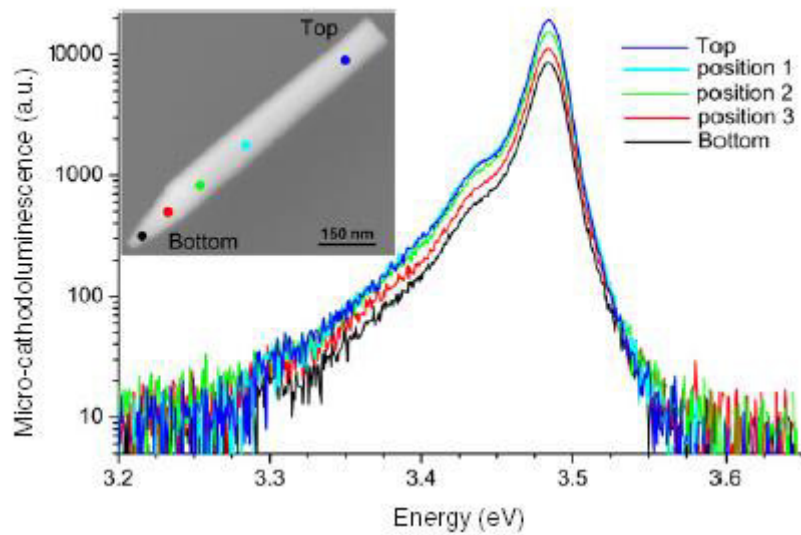


Рис. 46

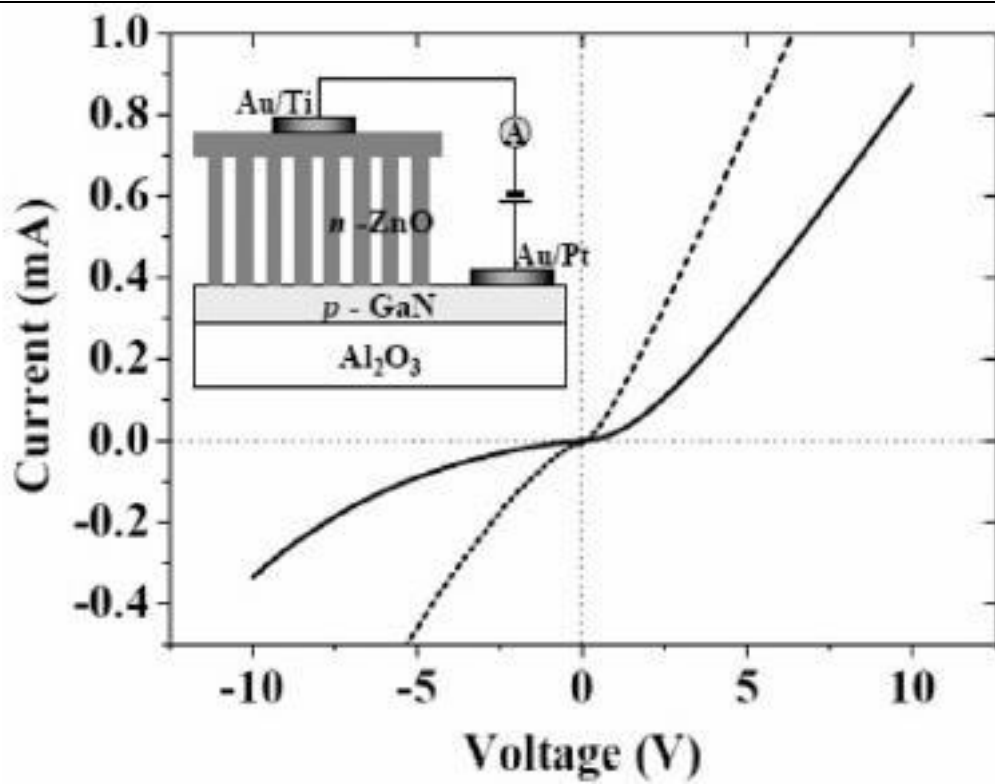


Рис. 47

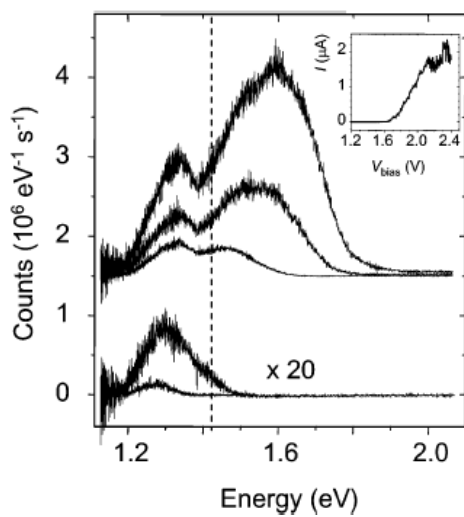
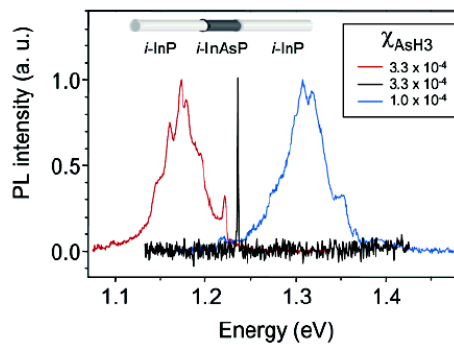
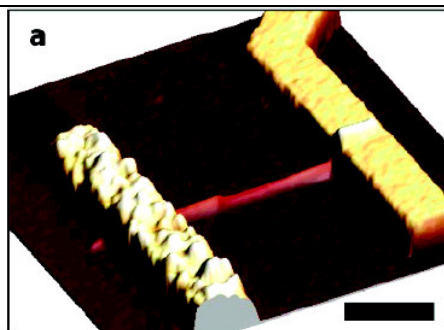


Рис. 48

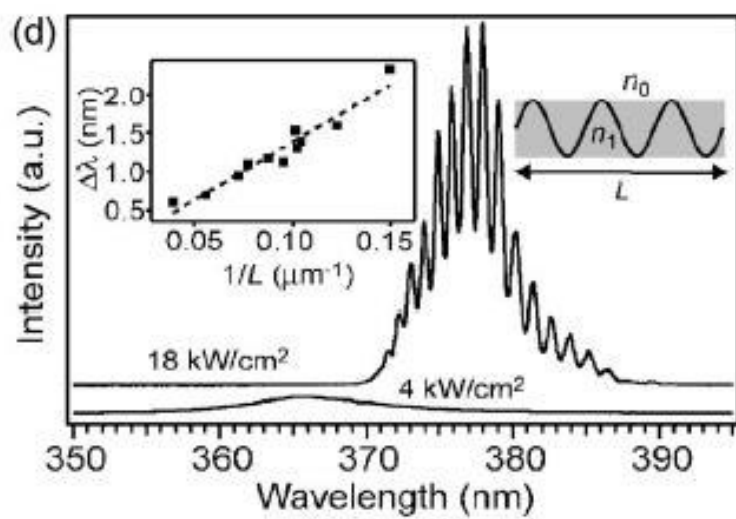
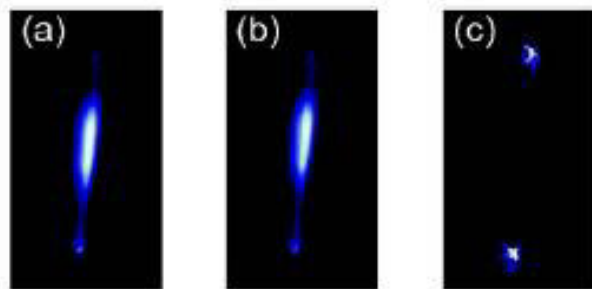


Рис. 49

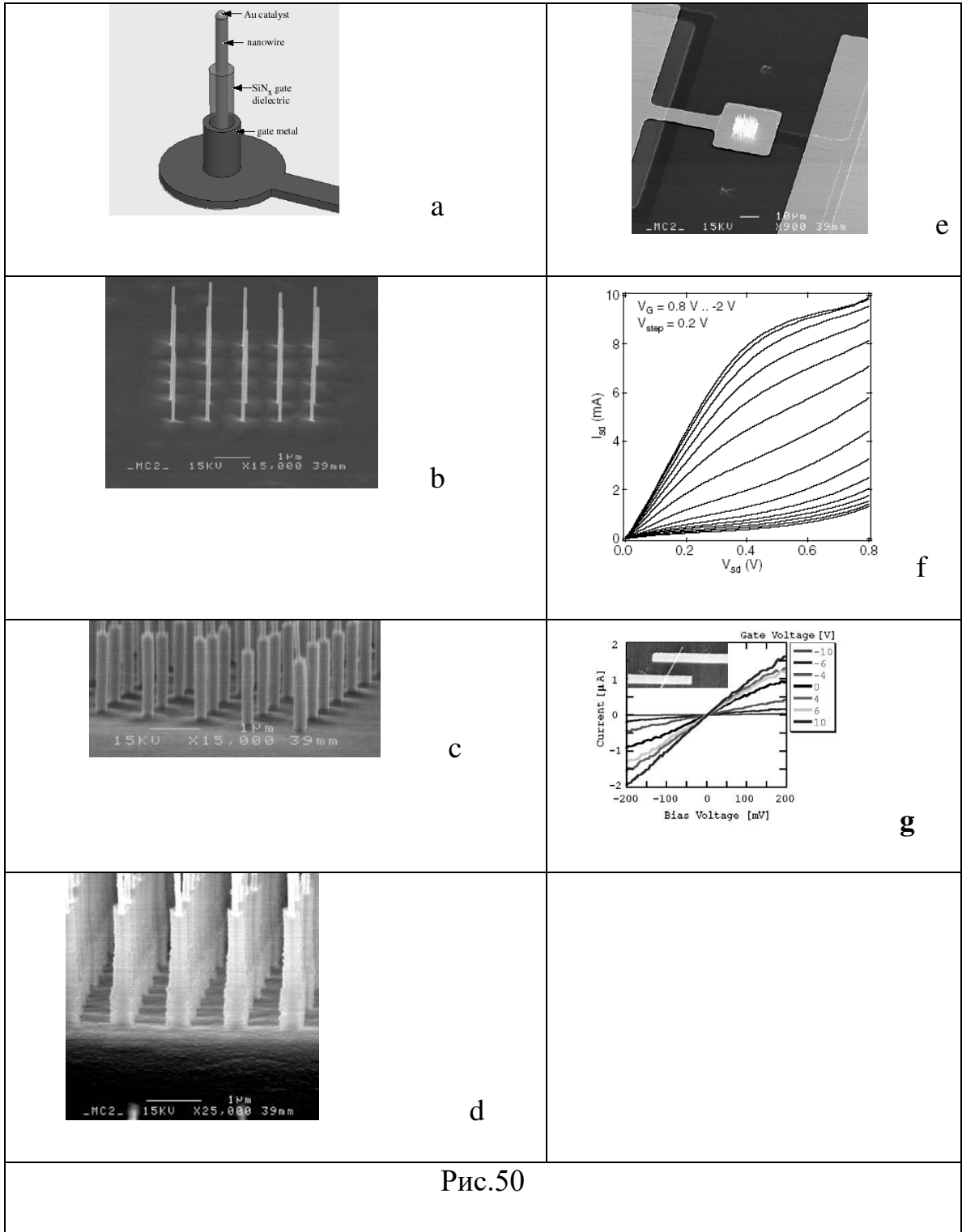


Рис.50

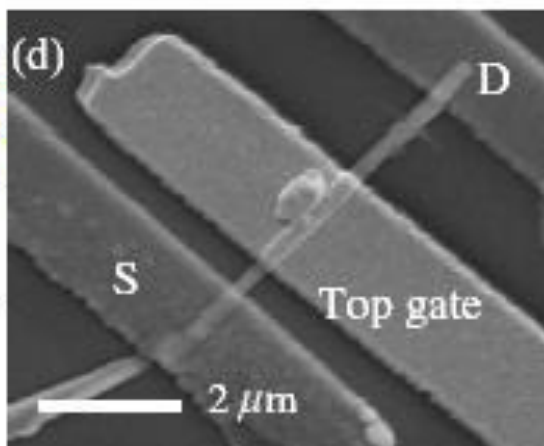
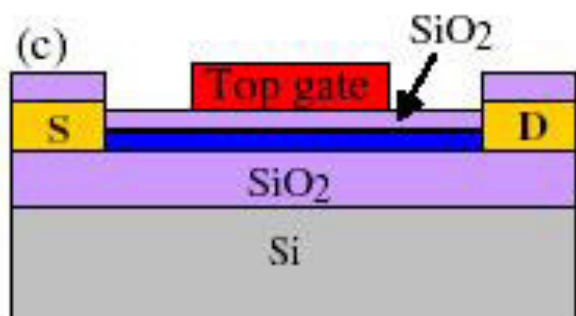
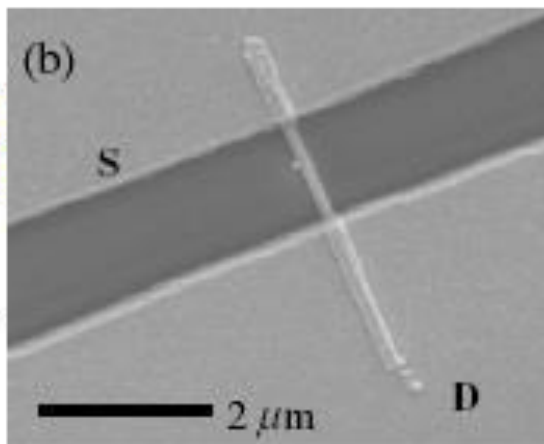
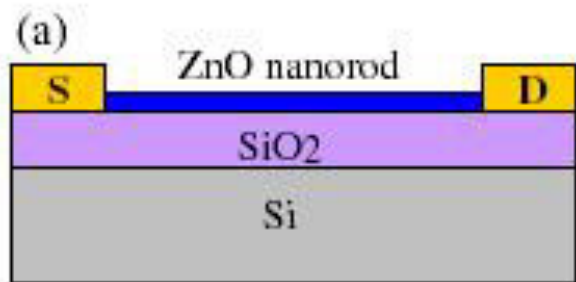


Рис. 51

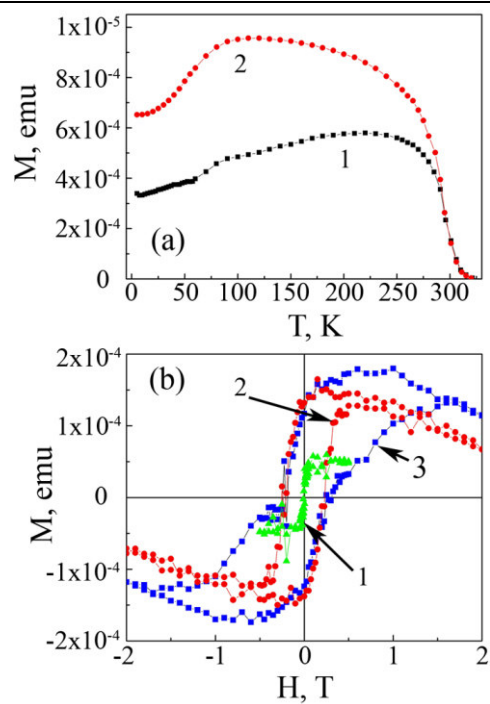


Рис. 52

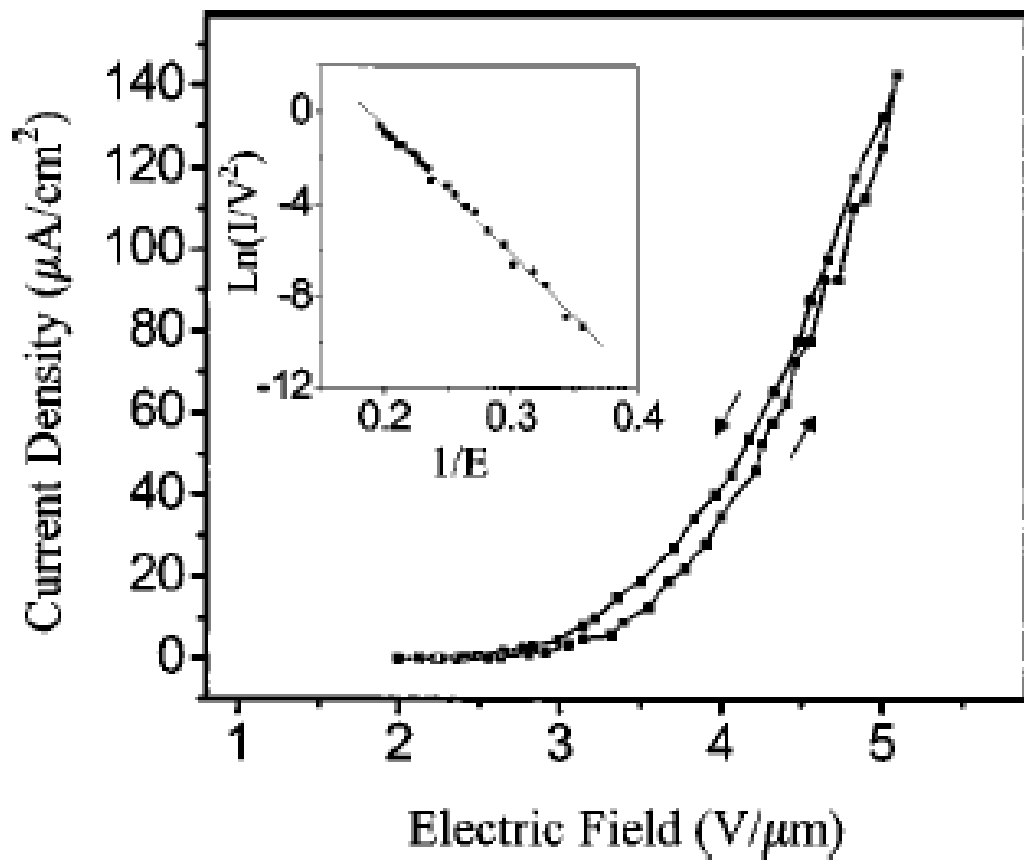


Рис. 53

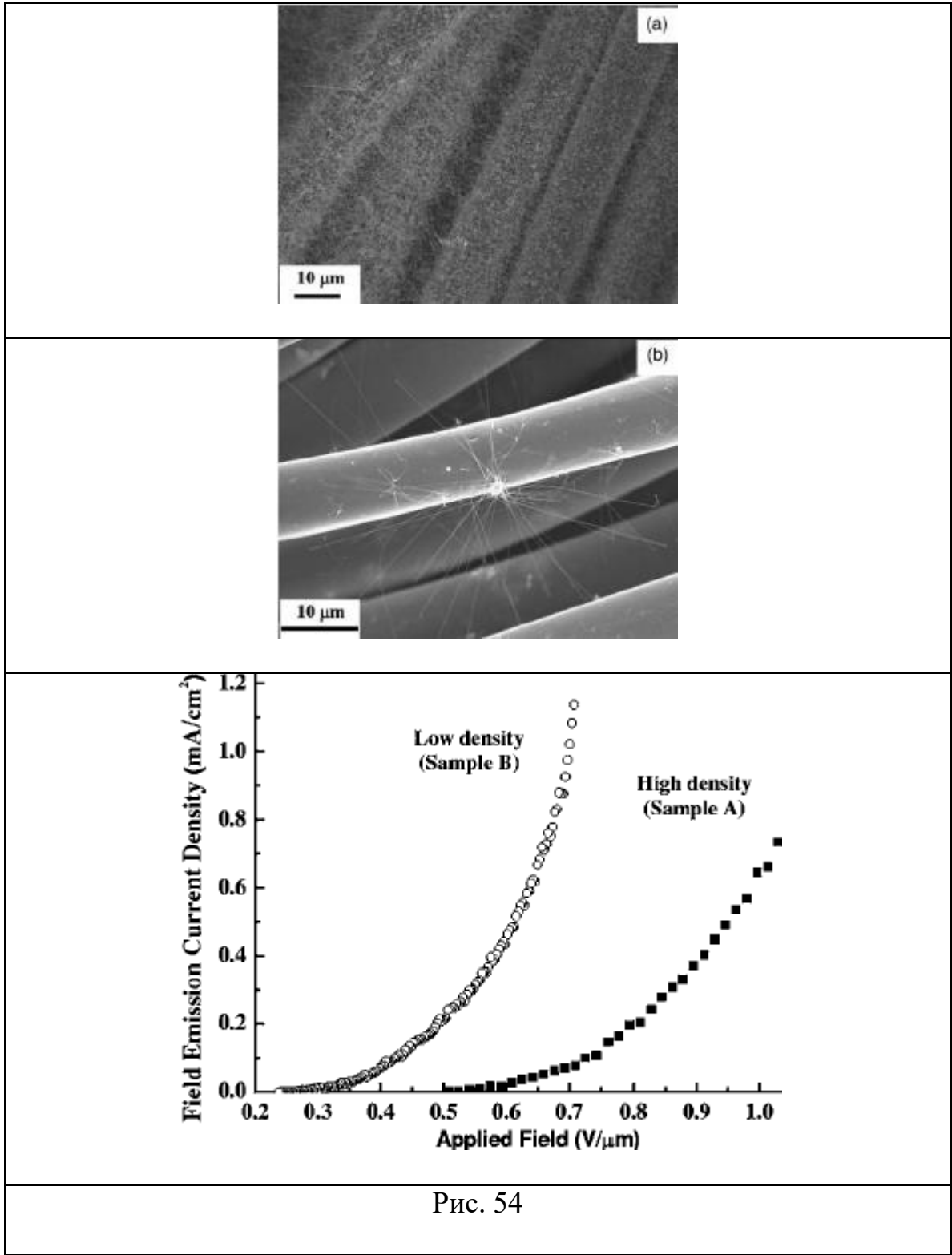


Рис. 54

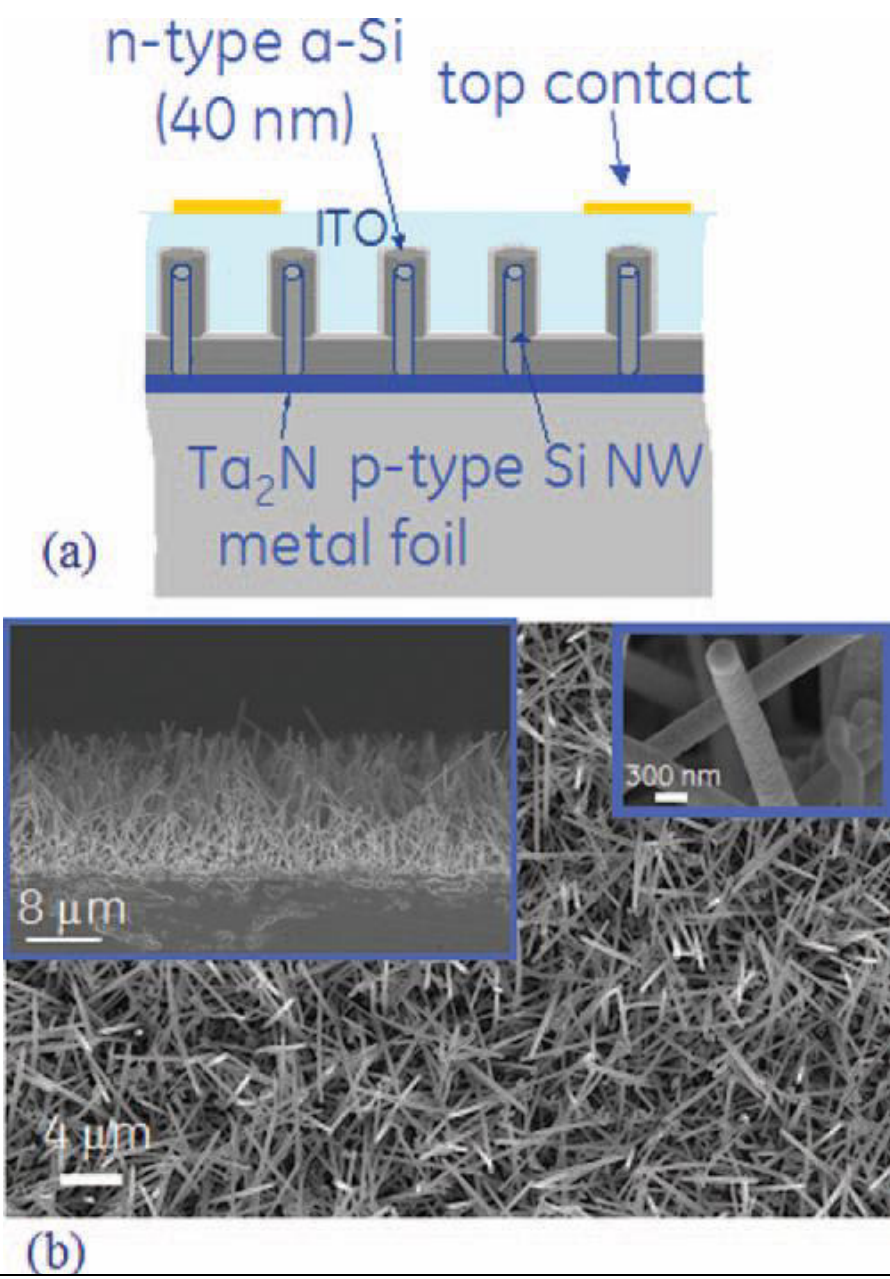


Рис. 55

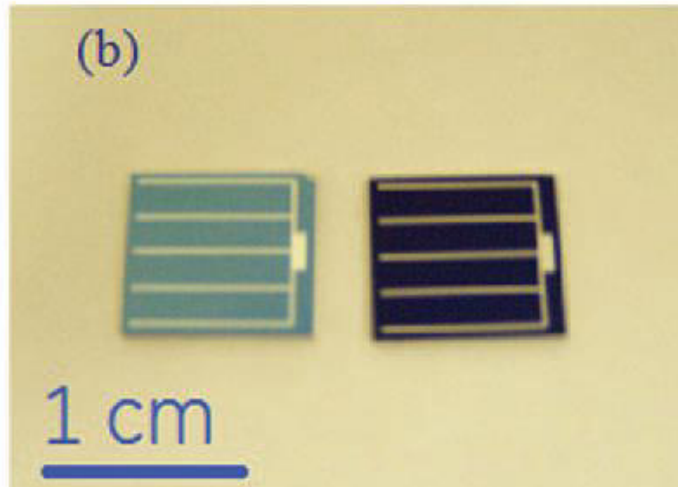
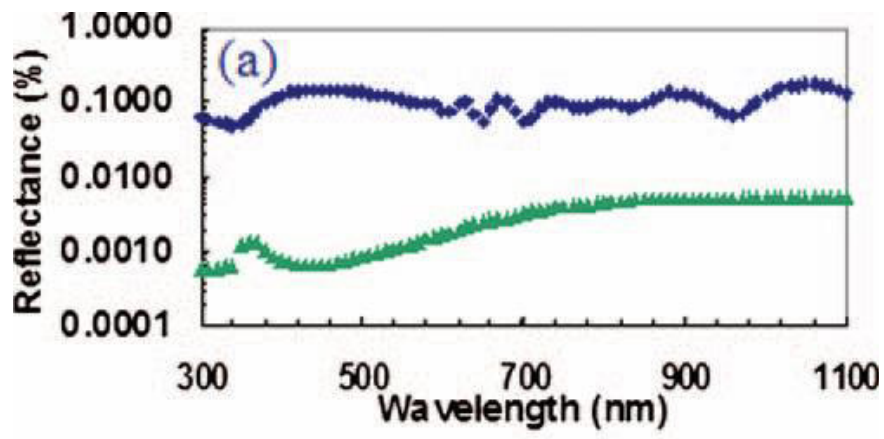


Рис. 56

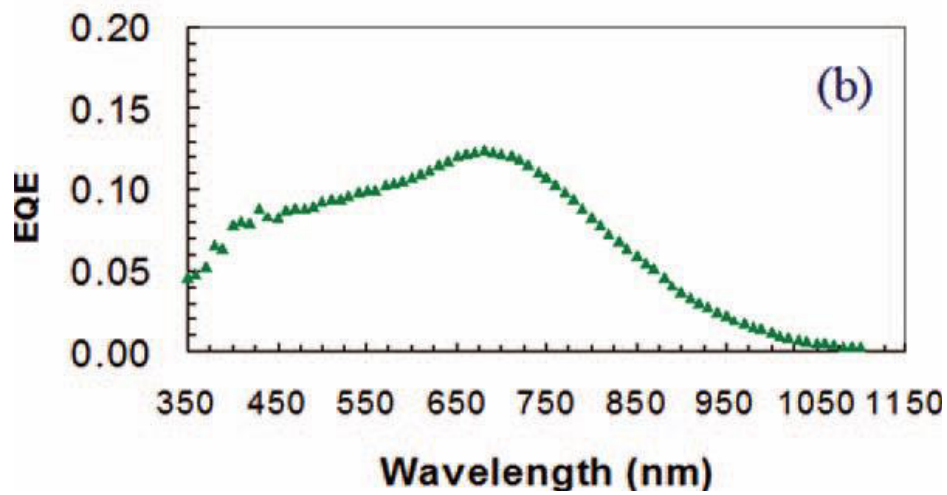
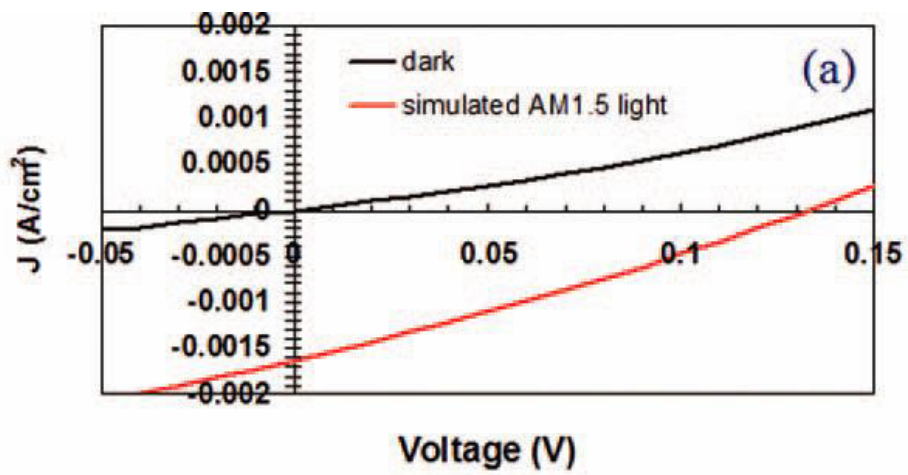


Рис.57

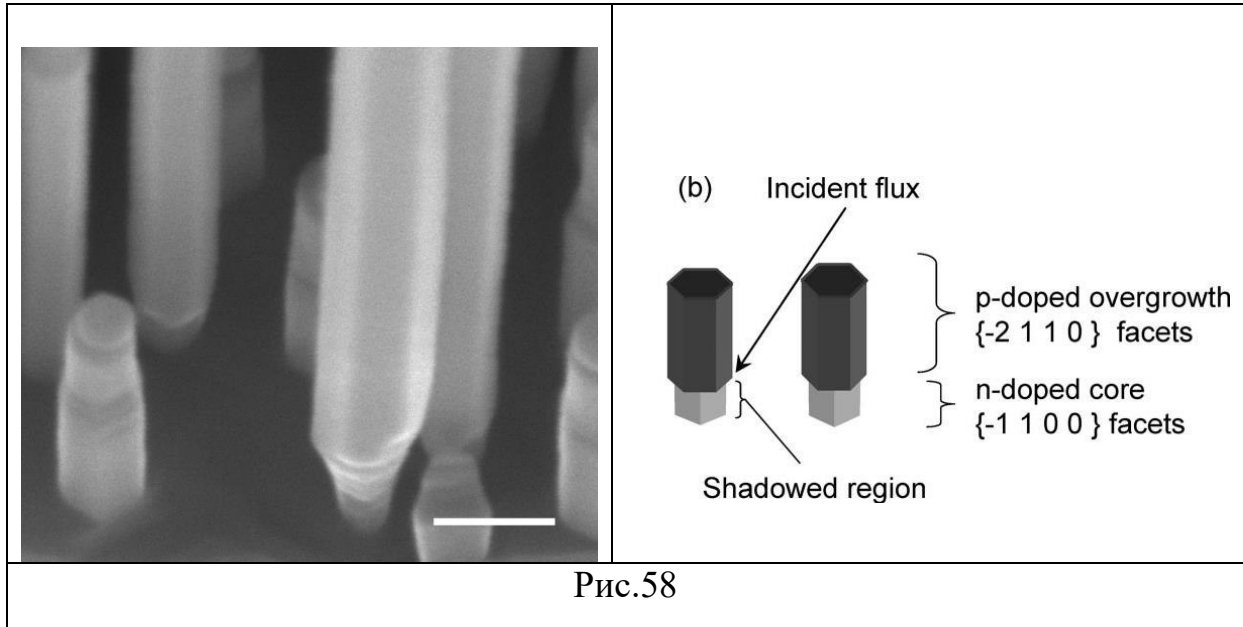


Рис.58

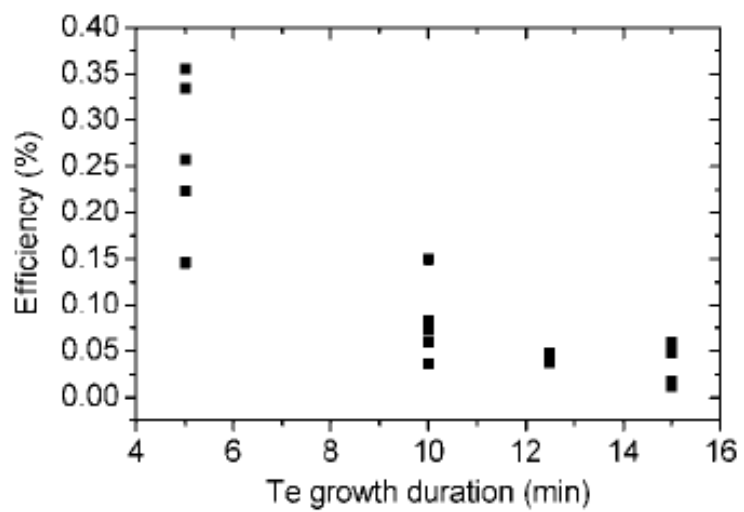


Рис.59

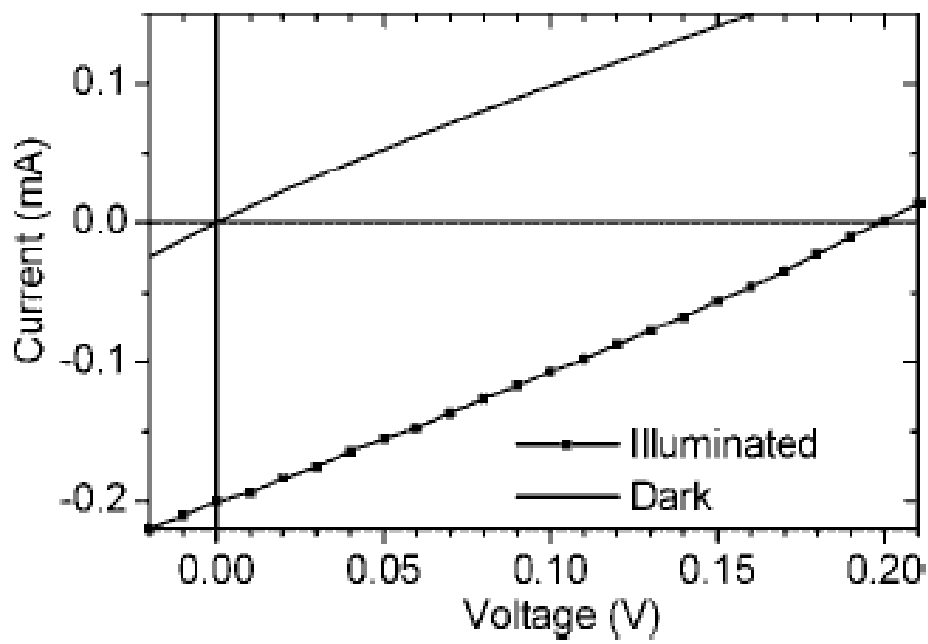


Рис. 60

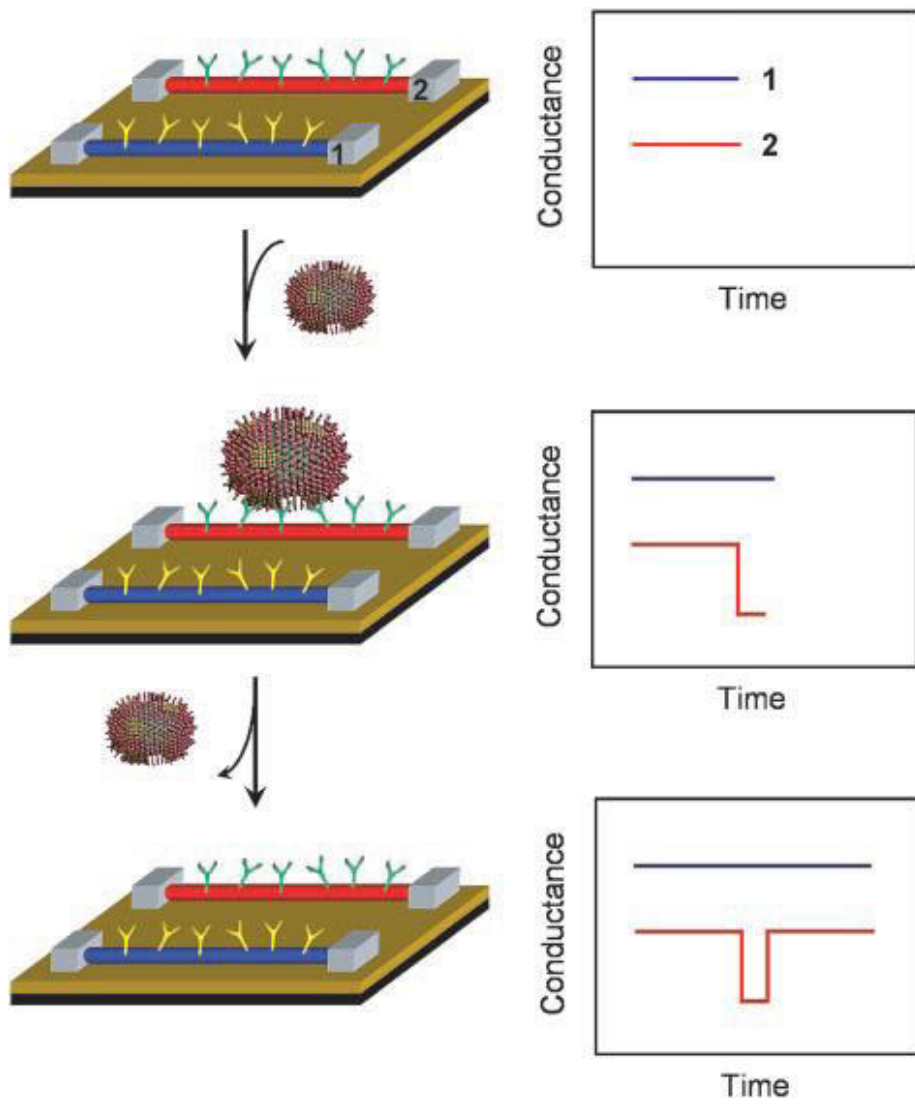


Рис.61

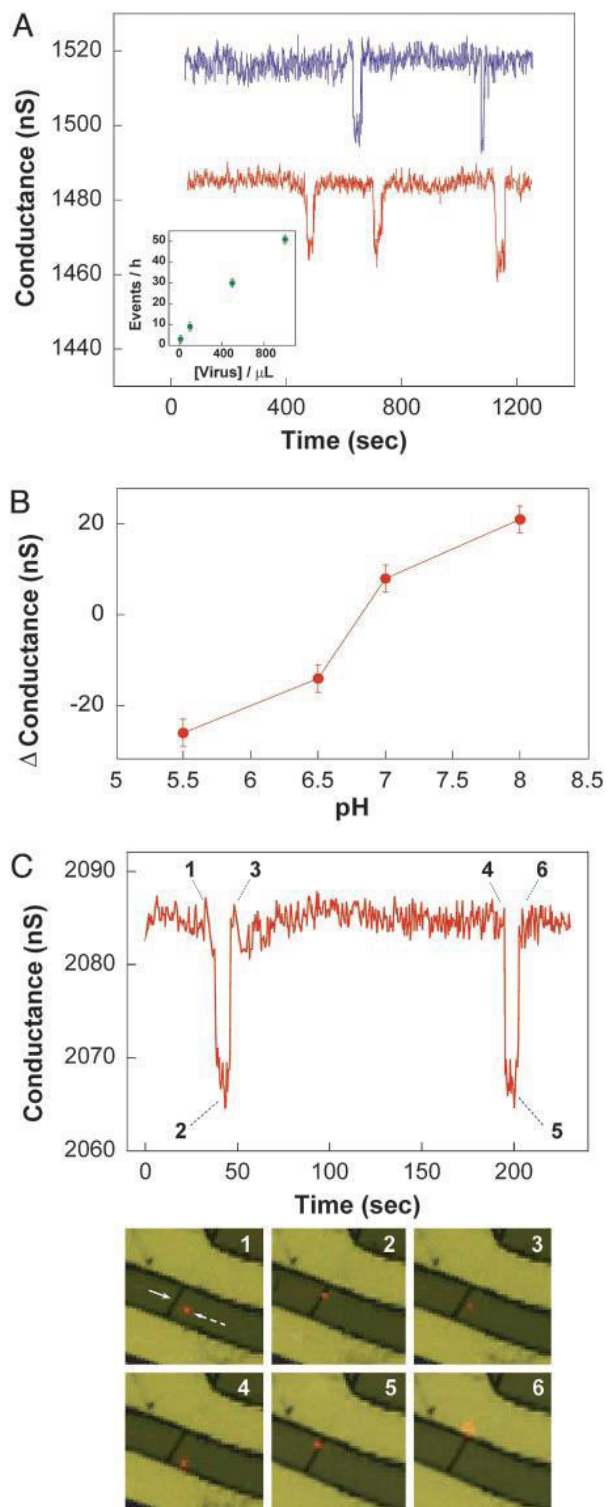


Рис. 62.

Дубровский Владимир Германович
Цырлин Георгий Эрнстович

**Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: рост,
физические свойства и приложения**

Тип издания

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49