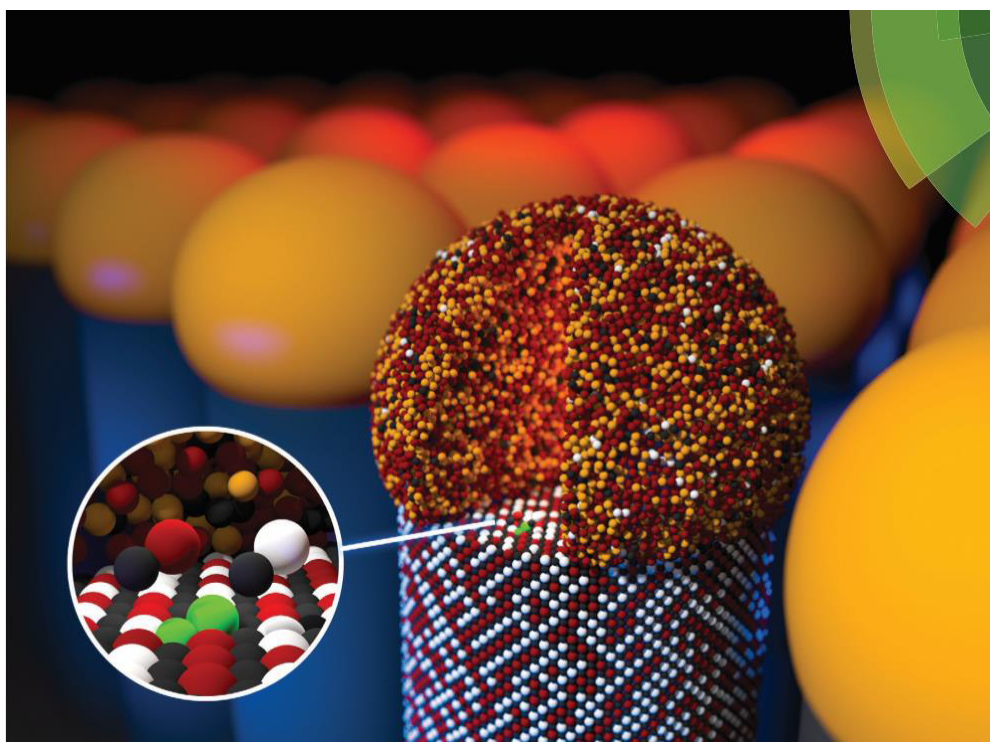


В. Г. Дубровский
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР



Санкт-Петербург
2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В. Г. Дубровский

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР**

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

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

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2019

В.Г. Дубровский. Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур. – СПб: Университет ИТМО, 2019. – 225 с.

Рецензенты: Алоджанц А. П., д.ф.-м.н., профессор, Университет ИТМО.
Цырлин Г. Э., д.ф.-м.н., в. н. с., 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 «16.04.01 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., 2019

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Основы теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела.....	6
1.1. Термодинамика монослойной пленки.....	7
1.2. Элементарные процессы на поверхности.....	11
1.3 Островковый, послыйный и промежуточные механизмы роста.....	13
1.4. Стадии ростового процесса.....	15
1.5 Теория нуклеации.....	16
1.6 Независимый рост островков.....	20
1.7. Оствальдовское созревание.....	22
1.8. Слияние островков. Модель Колмогорова.....	24
1.9 Трехмерный рост пленки.....	26
1.10 Сильнометастабильные системы и спинодальный распад.....	30
1.11 Рассогласованные гетероэпитаксиальные системы. Квантовые точки.....	36
1.12. Рост на активированных поверхностях. Нановискеры.....	47
Вопросы для самоконтроля.....	56
Глава II. Кинетика роста тонких пленок.....	56
2.1. Самосогласованная модель формирования монослоя.....	57
2.2. Зарождение островков.....	59
2.3. Функция распределения островков по размерам.....	64
2.4. Формирование сплошного монослоя.....	68
2.5. Средняя высота и шероховатость поверхности пленки.....	70
2.6. Режим неполной конденсации тонких пленок.....	72
2.7. Численные расчеты кинетики формирования монослоя.....	77
2.8. Численные расчеты кинетики трехмерного роста пленки.....	81
2.9. Формирование островков в режимах с остановкой роста.....	84
2.10. Скорость роста островков в диффузионной модели.....	91
Вопросы для самоконтроля.....	94
Глава III. Механизмы формирования квантовых точек в гетероэпитаксиальных системах.....	94
3.1. Качественная картина ростового процесса в гетероэпитаксиальных системах.....	95
3.2. Свободная энергия образования когерентного островка.....	102
3.3. Интенсивность зарождения и скорость роста островков.....	107
3.4. Начальная стадия образования квантовых точек.....	109
3.5. Критическая толщина.....	115
3.6. Рост квантовых точек и их функция распределения по размерам.....	117
3.7. Пример численного расчета.....	122
3.8. Докритические квантовые точки.....	125
3.9. Зависимость морфологии квантовых точек от эффективной толщины, температуры и скорости осаждения.....	128
3.10. Влияние времени экспозиции.....	131
3.11. Теория и эксперимент: система InAs/GaAs(100).....	133

3.12. Теория и эксперимент: система Ge/Si(100)	142
Вопросы для самоконтроля.....	150
Глава IV. Нитевидные нанокристаллы (нановискеры)	150
4.1. Качественное рассмотрение и элементарные модели	150
4.2. Модель Колмогорова для грани конечного размера	159
4.3. Адсорбционно-стимулированный рост по механизму «пар-жидкость-кристалл»	164
4.4. Лимитирующие стадии адсорбционного роста	167
4.5 Диффузионная теория формирования нановискеров.....	171
4.6. Определение диффузионной длины и связь с феноменологической моделью	178
4.7. Комбинированный рост по механизму «пар-жидкость-кристалл»	181
4.8 Общий вид зависимости скорости роста от радиуса	186
4.9. Зависимость длины вискеро́в от условий роста	194
4.10. Теория и эксперимент: рост III-V нановискеров по механизму «пар-жидкость-кристалл».....	200
4.11. Диффузионный рост GaAs вискеро́в методом магнетронного осаждения.....	212
Вопросы для самоконтроля.....	215
Список литературы	216

ВВЕДЕНИЕ

Классическим методом получения чистых поверхностей многих материалов является испарение и конденсация в сверхвысоком вакууме. Тонкие пленки металлов или элементарных полупроводников, получаемые вакуумным испарением, обычно поликристаллические или аморфные, т.е. в них невозможна определенная кристаллографическая ориентация поверхности.

Технология многослойных структур должна обеспечивать высокое качество роста материалов слоистых структур и совершенство границ раздела между этими материалами. Только в этом случае могут быть реализованы потенциальные возможности, заложенные в полупроводниковых сверхрешетках и многослойных магнитных структурах.

Для получения высококачественных тонких пленок и многослойных структур используют чаще всего механизмы эпитаксиального роста материала пленки на соответствующей монокристаллической подложке. Наибольшее распространение получил метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МПЭ), позволяющий формировать совершенные монокристаллические слои различных материалов в условиях сверхвысокого вакуума. Этот метод успешно применяется для выращивания тонких пленок полупроводников, металлов, диэлектриков, магнитных материалов, высокотемпературных сверхпроводников и многих других веществ. К настоящему времени накоплен достаточно большой объем как теоретических исследований, так и практических работ в этой области, поэтому технология МПЭ является самым распространенным методом получения полупроводниковых сверхрешеток и многослойных магнитных структур.

В последние годы все большее распространение для выращивания полупроводниковых сверхрешеток приобретает технология роста из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (РГФ МОС) [1]. В этом методе также используется процесс эпитаксиального роста материалов на нагретой подложке при термическом разложении металлоорганических соединений. Механизмы роста в методе РГФ МОС изучены не так глубоко, как в МПЭ, однако этим методом успешно выращивают большинство полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{IV}$ и $A^{IV}B^{VI}$.

Из методов эпитаксиального роста для получения полупроводниковых сверхрешеток может быть использована и жидкофазная эпитаксия, в которой монокристаллические слои получают из контактирующих с подложкой пересыщенных растворов [2]. С понижением температуры избыточное количество полупроводника осаждается из раствора на подложку, что связано с уменьшением растворимости полупроводникового материала. Наилучшие результаты дает жидкофазная эпитаксия для полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ и их твердых растворов. Многослойные полупроводниковые структуры получают в многокамерных реакторах для жидкофазной эпитаксии путем последовательным созданием контакта с разными расплавами.

Тонкие магнитные пленки и многослойные магнитные структуры могут быть получены различными методами напыления, включая высокочастотное и

магнетронное распыление. Эти методы позволяют получать слои практически любого состава. Некоторые исследователи считают, что наилучшие возможности для технологии магнитных многослойных структур дают различные методы электролитического осаждения.

Данное пособие является расширенным и дополненным вариантом пособия 2006 года [3].

Глава 1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В Главе I дается систематическое введение в теорию формирования новой фазы на поверхности твердого тела при осаждении материала из газообразной среды. Этой газообразной средой может быть пересыщенный пар, молекулярный пучок, газодинамический поток и т.д. Образующаяся на поверхности новая фаза может представлять собой сплошную двумерную или трехмерную пленку или же систему островков. Мы будем также рассматривать процессы формирования ансамблей нанобъектов различного типа: наноразмерных упруго-напряженных бездислокационных островков – квантовых точек и нанометровых нитевидных кристаллов – нановискеров. В качестве единой теоретической основы для исследования процессов формирования тонких пленок и наноструктур различного типа на поверхности твердого тела нами выбрана кинетическая теория фазовых переходов первого рода. Эта теория позволяет представить интересующие нас процессы как рост островков новой фазы из некоторой метастабильной фазы на поверхности. В простейшем случае роста монослойной пленки такой метастабильной фазой является двумерный идеальный газ адатомов на поверхности, а новой фазой – двумерные островки с плотной упаковкой. Метастабильность системы создается в результате прихода атомов на поверхность из газообразной среды. Важнейшим свойством всех конденсирующихся систем является иерархия временных масштабов процесса конденсации, которая позволяет разделить весь этот сложный процесс на отдельные, более простые стадии. В течение каждой стадии одни характеристики системы меняются медленно (часто их приближенно можно вообще считать постоянными), а другие – быстро. Результаты, полученные для данной стадии, используются в качестве начальных условий для исследования следующей стадии. Например, в случае роста монослоя такими стадиями будут зарождение островков, их независимый рост, слияние и образование сплошного монослоя, трехмерный рост пленки.

Теория фазовых переходов на поверхности твердого тела имеет ряд особенностей по сравнению с аналогичной теорией для объемных систем. Эти особенности связаны с динамическим характером процесса конденсации, которая происходит в материально открытой системе, необходимостью исследования специфических элементарных процессов на поверхности (адсорбция, десорбция, поверхностная диффузия, встраивание адатомов в моноатомную ступень), необходимостью учета структуры поверхности и рядом

других эффектов. Приведенный в Главе I материал необходим для понимания последующего изложения.

1.1. Термодинамика монослойной пленки

Начнем изложение теории формирования новой фазы на поверхности твердого тела с рассмотрения термодинамических свойств монослойной пленки, представляющей собой систему взаимодействующих адсорбированных атомов (адатомов). Будем считать, что адатомы находятся в идентичных узлах двумерной периодической решетки идеальной поверхности. Влияние ступеней, примесей, неоднородностей, шероховатостей, микротрещин не учитывается. В случае сильно локализованной адсорбции [1] свойства монослойной пленки естественно рассматривать в рамках модели двумерного решеточного газа [2–10]. В этой модели каждому узлу двумерной периодической решетки i сопоставляется число заполнения α_i , которое может принимать два значения: $\alpha_i=0$ или 1 в зависимости от того, есть ли в данном узле адатом. Потенциал парного взаимодействия между адатомами V_{ij} зависит от радиус-вектора \mathbf{R}_{ij} . В модели решеточного газа V_{ij} есть потенциал притяжения, а отталкивание учитывается запретом на нахождение двух и более частиц в одном узле. Термодинамические свойства двумерного решеточного газа с заданными значениями температуры T , числа узлов N_0 и химического потенциала μ (большой канонический ансамбль) полностью определяются конфигурационной частью статистической суммы

$$\Xi = \sum_{\alpha_i=0,1} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T} \sum_{i=1}^{N_0} \alpha_i - \frac{1}{k_B T} \sum_{(i,j)} V_{ij} \alpha_i \alpha_j\right) \quad (1.1)$$

где k_B – постоянная Больцмана. В случае монослойной пленки T есть температура поверхности, $S=N_0\sigma$ – площадь поверхности, σ – площадь, занимаемая одним адатомом на поверхности. В дальнейшем нас будет интересовать величина $\theta=\langle\alpha\rangle=N/N_0$ – среднее заполнение поверхности адатомами, N – полное число адатомов на поверхности. Поверхностная плотность адатомов n связана с заполнением как $n=\theta/\sigma$. Заполнение θ определяется из статистической суммы (1.1) по известной формуле [11]

$$\theta = \frac{k_B T}{N_0} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_T, \quad (1.2)$$

где производная берется при постоянной температуре.

Простейшим способом приближенного расчета статистической суммы, позволяющим получить содержательную информацию о фазовом переходе, является приближение среднего поля. Суть этого приближения – пренебрежение термодинамическими флуктуациями, нарастающими по мере приближения к критической точке, но не столь существенными вдали от нее [12]. В приближении среднего поля энергия межчастичного взаимодействия в (1.1) заменяется самосогласованным выражением

$$-\frac{1}{k_B T} \sum_{(i,j)} V_{ij} \alpha_i \alpha_j \cong \varphi \theta \sum_{i=1}^{N_0} \alpha_i \quad (1.3)$$

Величина

$$\varphi \equiv \frac{V_0}{k_B T}; \quad V_0 \equiv -\sum_i V_{0i} \quad (1.4)$$

называется константой взаимодействия. При подстановке (1.3) в (1.1) статистическая сумма факторизуется, как и в отсутствие взаимодействия, однако содержит зависимость от θ .

$$\Xi = \left[1 + \exp\left(\frac{\mu}{k_B T} + \varphi \theta\right) \right]^{N_0} \quad (1.5)$$

Используя (1.5) в (1.2), получаем самосогласованное выражение для химического потенциала монослойной пленки:

$$\frac{\mu}{k_B T} = -\varphi \theta + \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (1.6)$$

Из (1.6) видно, что $\mu(\theta)$ монотонно возрастает с ростом θ при $\varphi < 4$, имеет перегиб в точке $\theta = 1/2$ при $\varphi = 4$ и петлю ван-дер-Ваальса при $\varphi > 4$ с локальным максимумом и минимумом в точках

$$\theta_{1s} = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4}{\varphi}} \right); \quad \theta_{2s} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4}{\varphi}} \right) \quad (1.7)$$

Таким образом, значение $\varphi = 4$ соответствует критической температуре T_c , ниже которой возможно сосуществование двух фаз пленки с различной поверхностной плотностью. Для значений температуры, плотности и химического потенциала в критической точке из (1.6) получаем хорошо известные результаты [11]

$$T_c = \frac{V_0}{4k_B}; \quad \theta_c = 1/2; \quad \mu_c = -\frac{V_0}{2} \quad (1.8)$$

В равновесной термодинамике волнообразный участок зависимости $\mu(\theta)$ при $T < T_c$ заменяется горизонтальным отрезком, соответствующим скачку плотности адатомов при фазовом переходе. Положение этого отрезка определяется правилом площадей Максвелла, согласно которому площади петель $\mu(\theta)$ над и под равновесным значением химического потенциала μ_e должны быть равны [11]. В случае двумерной пленки правило Максвелла означает, что в равновесии должны быть равны не только химические потенциалы, но и поверхностные энергии обеих фаз [13,14]. Рассматривая химический потенциал как функцию отклонения заполнения от его критического значения $\Delta\theta = \theta - 1/2$, с учетом последней формулы (1.8) из (1.6) следует

$$\frac{\mu}{k_B T} = \frac{\mu_c}{k_B T} - \varphi \Delta\theta + \ln\left(\frac{1/2 + \Delta\theta}{1/2 - \Delta\theta}\right) \quad (1.9)$$

Зависящая от $\Delta\theta$ функция в правой части этого уравнения – нечетная функция $\Delta\theta$, интеграл от которой по симметричному промежутку ($1/2-\Delta\theta$; $1/2+\Delta\theta$) равен нулю. Поэтому правило Максвелла автоматически выполняется, когда равновесные значения химических потенциалов разреженной и плотной фазы адатомов равны химическому потенциалу в критической точке:

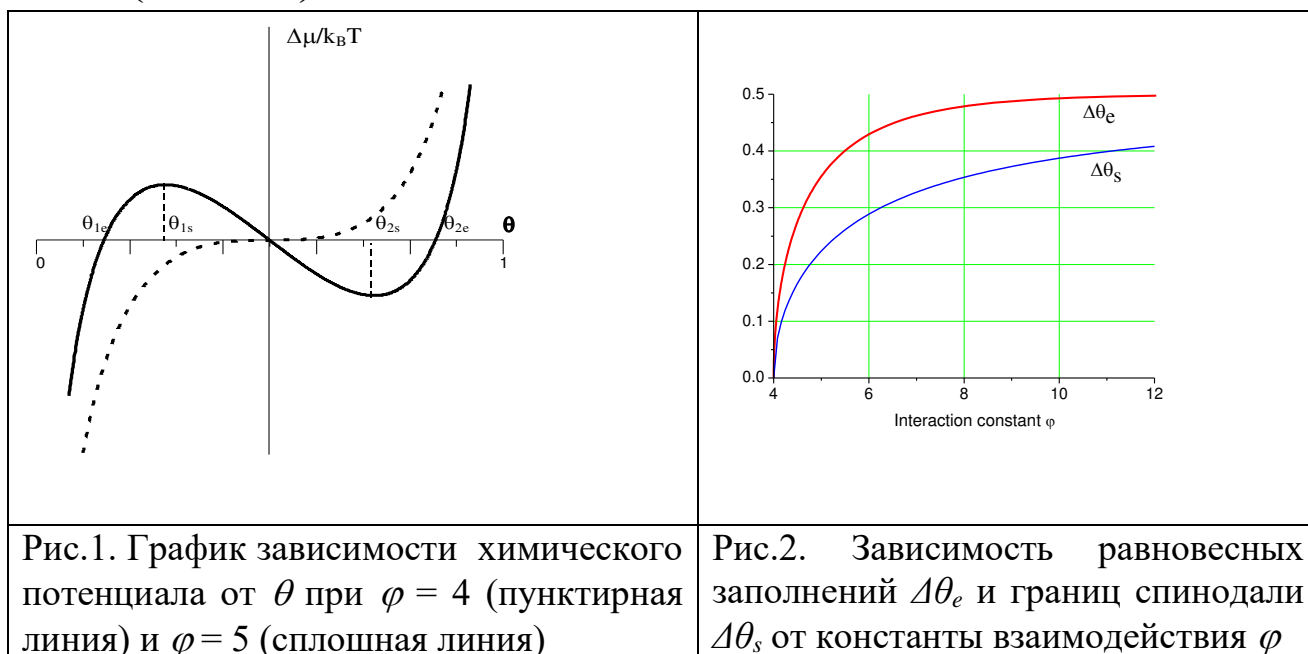
$$\mu_e = \mu_c \quad (1.10)$$

Равновесные значения плотности разреженной и плотной фаз определяются из условия $\mu(\theta)=\mu_c$. В соответствии с (1.9), равновесные заполнения определяются выражениями

$$\theta_{1e} = 1/2 - \Delta\theta_e ; \quad \theta_{2e} = 1/2 + \Delta\theta_e \quad (1.11)$$

где $\Delta\theta_e$ является решением уравнения

$$\frac{1}{\Delta\theta_e} \ln\left(\frac{1/2 + \Delta\theta_e}{1/2 - \Delta\theta_e}\right) = \varphi \quad (1.12)$$



Графики отклонения химического потенциала монослойной пленки от его равновесного значения в зависимости от заполнения θ при $T=T_c$ и $T<T_c$ приведены на Рис.1. Согласно (1.7), (1.11), равновесные заполнения θ_{1e} , θ_{2e} и экстремумы химического потенциала θ_{1s} , θ_{2s} расположены симметрично относительно точки $1/2$. Зависимости равновесных заполнений и экстремумов химического потенциала от константы взаимодействия φ представлены на Рис.2.

Как уже отмечалось, в равновесии петля ван-дер-Ваальса на Рис.1 не имеет физического смысла и должна быть заменена горизонтальным отрезком. Однако, при исследовании возможных неравновесных состояний пленки и сценариев кинетики фазового перехода вид кривой на Рис.1 играет важную роль [2]. В этом случае области $\theta_{1e}<\theta<\theta_{1s}$ и $\theta_{2s}<\theta<\theta_{2e}$ соответствуют метастабильным состояниям пленки. В области $\theta_{1e}<\theta<\theta_{1s}$ формирование пленки

идет через образование зародышей – островков плотной фазы [2–4]. Область $\theta_{1s} < \theta < \theta_{2s}$, называемая спинопальной областью (или просто спинопалью), отвечает абсолютно неустойчивым состояниям пленки. Исходное пространственно-однородное состояние, попавшее внутрь спинопали, распадается на фазы с заполнением θ_{1e} и θ_{2e} не в результате образования зародышей, а в результате нарастания флуктуаций плотности [10,15,16]. Теоретическое исследование кинетики формирования пленки в области метастабильности и вблизи спинопали требует применения различных подходов. В области слабой метастабильности (вдали от границы спинопали) используется классический подход, основанный на теории нуклеации Беккера-Деринга-Зельдовича-Френкеля [2–4,17–26]. Для систем, находящихся вблизи границы спинопали или внутри спинопали, применяются различные варианты нелинейных диффузионных уравнений [10,15,16,27–29]. В области $\theta_{1e} < \theta < \theta_{1s}$ мерой метастабильности системы адатомов является пересыщение

$$\zeta = n/n_e - 1, \quad (1.13)$$

где n – текущая и $n_{eq} = \theta_{1e}/\sigma$ – равновесная концентрация адатомов. Очевидно, величина $\zeta_{\max} = \theta_{1s}/\theta_{1e} - 1$ есть максимально возможное пересыщение адатомов, по достижении которого система переходит в область спинопали.

При достаточно низких температурах поверхности ($T < 0.5T_c$) из (1.11), (1.12) следуют простые выражения для заполнений разреженной и плотной фазы:

$$\theta_{1e} = \exp\left(-\frac{2T_c}{T}\right); \quad \theta_{2e} = 1 - \exp\left(-\frac{2T_c}{T}\right), \quad (1.14)$$

При этом заполнение разреженной фазы меньше 0.02, а плотной фазы – больше 0.98. Первое из выражений (1.14) является аналогом уравнения Клапейрона-Клаузиуса для плотности насыщенного пара [13]. Величина $A = 2k_B T_c$ есть скрытая теплота конденсации. Разреженная фаза представляет собой идеальный двумерный «газ» адатомов, а плотная фаза – островки двумерного кристалла. Такая ситуация характерна для эпитаксиального роста пленок. Сравнивая (1.14) с экспериментальными данными по равновесной плотности адатомов, можно оценить значение критической температуры. Обычно критическая температура адсорбционных слоев превосходит 2000 К [2]. При температурах, характерных, например, для выращивания пленок GaAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии ($T < 600\text{--}650^\circ\text{C}$) [30], соотношения (1.14) всегда выполнены. Следовательно, мы действительно имеем дело с островковым механизмом роста эпитаксиальных слоев. Нужно, однако, иметь в виду, что островковый механизм роста может нарушаться не только при повышении температуры поверхности, но и при очень высоких начальных значениях пересыщения, когда критический размер классической теории нуклеации близок к единице. Такие сильно метастабильные системы требуют отдельного рассмотрения [28,31]. Вместе с тем, в случае эпитаксиального роста при высокой температуре метастабильность системы регулируется уравнением материального баланса, и достижение пересыщений, сравнимых с

ζ_{max} , практически невозможно. Это же замечание относится и к возможности наблюдения спиноподального распада в тонких пленках. Для достижения плотности адатомов, находящейся вблизи или внутри спиноподали, можно произвести низкотемпературное осаждение (например, 0.5 монослоев материала – количества, всегда попадающего внутрь спиноподали). При этом диффузия будет «заморожена», и материал будет распределен по поверхности примерно равномерно. После разогрева поверхности до температуры T нанесенное количество материала будет расслаиваться на фазы с заполнениями $\theta_{1e}(T)$ и $\theta_{2e}(T)$ по механизму, заведомо отличному от классического.

1.2. Элементарные процессы на поверхности

В дальнейшем мы будем рассматривать теорию образования новой фазы материала, осаждаемого на поверхность твердого тела из газообразной среды. Существуют различные технологические методы, позволяющие производить такое осаждение. Одними из первых были разработаны технологии роста кристаллов из пересыщенных паров [19] и вакуумного напыления тонких пленок [32]. Бурный прогресс в области полупроводниковой микро- и оптоэлектроники, требующий создания все более совершенных материалов, стимулировал быстрое развитие ростовых технологий. Характерным примером в этой области является эволюция методов выращивания полупроводниковых гетероструктур, необходимых для производства светоизлучающих приборов и фотодетекторов, приборов СВЧ электроники и т.д. [33]. В настоящее время гетероструктуры в основном выращивают методом молекулярно-пучковой эпитаксии или методом газофазной эпитаксии из металло-органических соединений. В первом методе материал осаждается на поверхность подложки из молекулярного пучка в условиях высокого вакуума, во втором – в результате химической реакции в температурном поле подложки в атмосфере несущего газа. Изложение основ этих современных технологий можно найти, например, в [34]. Все приведенные методы, несмотря на огромные различия в технологическом оборудовании, характере ростового процесса и условиях роста, тем или иным способом используют осаждение из газообразной среды. Основными элементарными процессами на поверхности в этом случае считаются адсорбция, десорбция, поверхностная диффузия адатомов и их встраивание в моноатомную ступень. Ниже приводятся простые модели этих процессов [2–4], которых вполне достаточно для построения теории образования новой фазы на поверхности твердого тела.

Скорость поступления частиц на поверхность из газообразной фазы характеризуется плотностью потока вещества на поверхность J ($\text{см}^{-2}\text{сек}^{-1}$), или скоростью осаждения $V=J\sigma$, измеряемой в монослоях в секунду (МС/сек). В простейшем случае конденсации из пара с давлением P и температурой T_v поток J равен

$$J = c_g \frac{P}{\sqrt{2\pi mk_B T_v}}, \quad (1.15)$$

где m – масса осаждаемой молекулы и c_g – геометрический фактор. При молекулярно-пучковой эпитаксии поток определяется температурой источника и геометрией взаимного расположения источника и подложки. В дальнейшем мы всегда считаем, что поток пространственно-однороден, то есть J не зависит от координаты в плоскости поверхности. Зависимость потока от времени контролируется технологически. В случае осаждения с постоянной скоростью

$$V(t) = \begin{cases} V = const, t \leq t_0 \\ 0, t > t_0 \end{cases}, \quad (1.16)$$

где t_0 – момент выключения источника. Общее количество материала на единицу площади поверхности, осажденного в течение всего ростового процесса, есть $H_0 = Vt_0$.

При малых степенях заполнения поверхности растущей пленкой адатомы возникают на всех участках поверхности с одинаковой плотностью вероятности J . Время жизни одиночного адатома на поверхности τ_A определяется согласно [35]:

$$\tau_A = \nu_A^{-1} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (1.17)$$

Здесь E_A – активационный барьер десорбции, ν_A – частота колебаний в направлении, перпендикулярном поверхности, по порядку величины равная частоте тепловых колебаний решетки ($\sim 10^{12}$ сек $^{-1}$). За время жизни адатома на поверхности он либо встраивается в моноатомную ступень в результате диффузии по поверхности, либо десорбируется. В отсутствие встраивания поверхностная плотность адатомов n удовлетворяет уравнению

$$\frac{dn}{dt} = J - \frac{n}{\tau_A}, \quad (1.18)$$

Из (1.18) следует, что n стремится к своему максимальному значению $J\tau_A$ со временем релаксации τ_A :

$$n(t) = J\tau_A \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \right], \quad (1.19)$$

Формула (1.19) справедлива, в частности, при $n < n_{eq}$ в случае сингулярной поверхности, когда на ней не происходит зарождение островков.

Важнейшим процессом, который обычно и приводит к формированию новой фазы на поверхности, является поверхностная диффузия адатомов. Ее количественно характеризует коэффициент диффузии адатома D . Простейшая аппроксимация для D имеет вид [35]

$$D = \frac{l_D^2}{4t_D}; \quad t_D = \nu_D^{-1} \exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right), \quad (1.20)$$

Здесь E_D – активационный барьер диффузии, l_D – длина диффузионного прыжка, ν_D – частота колебаний в латеральном направлении. Для грубых оценок можно полагать $E_D \approx E_A/3$ [2]. Величина l_D по порядку совпадает со

средним межатомным расстоянием на поверхности $\sqrt{\sigma}$. Время t_D по физическому смыслу есть среднее время между двумя последовательными диффузионными прыжками. Среднее расстояние, пройденное адатомом за время t равно \sqrt{Dt} . Диффузионная длина адатома определяется как среднее расстояние, на которое перемещается диффундирующий атом за время своей жизни на поверхности:

$$\lambda = \sqrt{D\tau_A}, \quad (1.21)$$

Рассмотрим теперь процессы встраивания адатомов в ступень. Моноатомные ступени на сингулярной поверхности в основном образуются границами растущих островков [2]. В случае вицинальной поверхности плотность моноатомных ступеней определяется углом разориентации [19]. В рамках решеточной модели число атомов, поступающих к ступени длины L за единицу времени, можно оценить как произведение числа атомов, способных достигнуть ступени за один диффузионный прыжок, на вероятность такого прыжка за единицу времени:

$$W_L^+ = L \frac{l_D}{4t_D} n, \quad (1.22)$$

Очевидно, при $n=n_{eq}$ ступень должна находиться в равновесии с системой адатомов. Поэтому число атомов, встраивающихся в ступень длины L за единицу времени, определяется выражением

$$\frac{di_L}{dt} = n_{eq} \frac{l_D}{4t_D} L\zeta, \quad (1.23)$$

Отсюда следует, что при положительном пересыщении ступень растет, а при отрицательном, наоборот, испаряется.

Из изложенного ясно, что в простейшем случае однокомпонентного осаждения управляющими параметрами ростового процесса, определяющими количественные характеристики элементарных процессов на поверхности, являются: температура поверхности T , скорость осаждения V и общее количество осажденного материала H_0 . Последнюю величину часто называют эффективной толщиной осаждения, так как она равна средней толщине пленки в отсутствие десорбции (то есть при достаточно низких температурах поверхности). Во всех методах осаждения из газообразной фазы эти параметры контролируются технологически.

1.3 Островковый, послойный и промежуточный механизмы роста

Простейшей моделью, позволяющей классифицировать механизмы роста тонких пленок [4], служит модель, изображенная на Рис.3. Трехмерный островок с контактным углом ϕ находится в равновесии с подложкой и газообразной фазой при условии равенства сил, действующих на точку соприкосновения твердой, адсорбированной и газообразной фаз:

$$\gamma_s = \gamma_d \cos \phi + \gamma_{s-d}, \quad (1.24)$$

Здесь γ_s есть поверхностная энергия подложки, γ_d – поверхностная энергия осажденного материала, γ_{s-d} – поверхностная энергия границы раздела адсорбат – подложка. Формула (1.24) является аналогом выражения, определяющего краевой угол между поверхностью жидкости и твердого тела в трехфазной системе газ – жидкость – твердое тело [13].

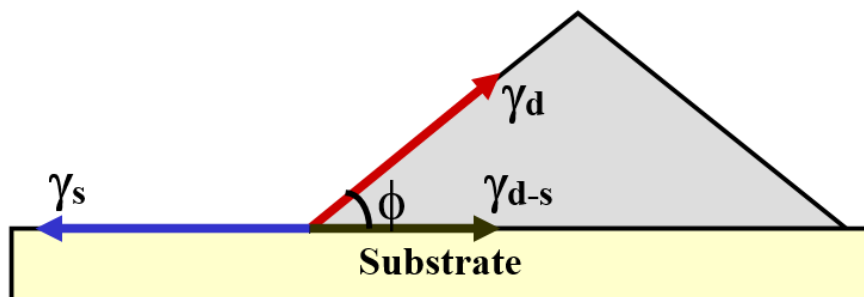


Рис.3. Трехмерный островок с контактным углом ϕ на поверхности подложки.

В случае $\gamma_s < \gamma_d + \gamma_{d-s}$ осуществляется островковый механизм роста, или механизм роста Фольмера - Вебера. Атомы осаждаемого материала в данном случае связаны друг с другом сильнее, чем с подложкой. В островковом режиме роста зародыши с самого начала растут трехмерно, превращаясь в большие трехмерные островки и, после заполнения промежутков между ними, образуя сплошную шероховатую пленку. В противоположном случае $\gamma_s > \gamma_d + \gamma_{d-s}$ равенство (1.24) выполняется только при бессмысленном мнимом значении контактного угла. Следовательно, здесь возможно две ситуации.

Во-первых, пленка может все время расти послойно. В этом случае атомы осаждаемого материала связаны с подложкой сильнее, чем друг с другом. При послойном росте островки все время растут двумерно, их слияние приводит к формированию двумерных слоев пленки моноатомной высоты. Если новые двумерные островки возникают только на полностью сформированном предыдущем слое, то говорят о чисто послойном росте, или росте по механизму Франка – ван-дер-Мерве. Если же островки могут образовываться на неполностью заполненном предыдущем слое, то говорят о полислоном росте. Такой рост обычно описывается в рамках модели Кашчиева [36] и ее обобщений [37–39]. Отметим, что при автоэпитаксиальном росте $\gamma_s = \gamma_d$ и $\gamma_{s-d} = 0$, откуда $\theta = 0$, поэтому автоэпитаксиальные пленки обычно растут послойно [19,40]. Чисто послойный рост наблюдается при высоких, а полислоный – при низких температурах поверхности [26].

Во-вторых, может осуществляться промежуточный механизм роста, или механизм Странского-Крастанова. В этом случае несколько монослоев пленки растут послойно, а затем происходит смена механизма роста на островковый. Причина смены механизма роста всегда связана с изменением энергетики поверхности после формирования так называемого смачивающего слоя. Одним из важнейших примеров роста по механизму Странского-Крастанова являются гетероэпитаксиальные системы, рассогласованные по параметру решетки [41]. В рассогласованных системах смена механизма роста объясняется релаксацией упругих напряжений в бездислокационных трехмерных островках. За счет

такой релаксации при достижении некоторой толщины смачивающего слоя трехмерный рост становится энергетически более выгодным, чем двумерный [42-45]. Спонтанное формирование упруго-напряженных бездислокационных трехмерных островков в настоящее время широко используется для прямого формирования квантовых точек в полупроводниковых гетероэпитаксиальных системах [41]. Этот случай будет детально рассмотрен ниже.

Три основных механизма роста схематически изображены на Рис.4. В обзорах [18], [46] приведено большое количество примеров рассмотренных механизмов роста, а также изложены методики их экспериментального исследования.

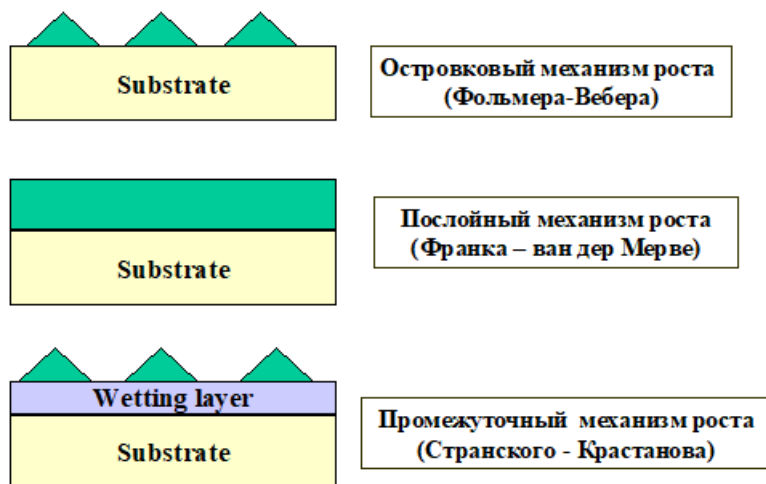


Рис.4. Механизмы роста тонких пленок

1.4. Стадии ростового процесса

Любой фазовый переход первого рода представляет собой сложный многоэтапный процесс. Физической предпосылкой возможности разделения фазового перехода на различные стадии, на которых одни величины меняются быстро, а другие – медленно, является иерархия временных масштабов конденсации [24]. Иерархия времен релаксации любой системы к равновесному состоянию является одним из основных принципов неравновесной статистической физики [47]. В дальнейшем различные стадии ростового процесса будут рассмотрены подробно, причем каждый раз будут выделяться малые (или большие) параметры, ответственные за наличие временной иерархии. Возможность разделения процесса на стадии является радикальным упрощающим обстоятельством. Оно позволяет, во-первых, использовать результаты, полученные для предыдущей стадии, в качестве граничных условий к следующей стадии и, во-вторых, применять различные теоретические подходы для описания различных стадий. В случае роста тонких пленок на поверхности твердого тела принято выделять следующие основные стадии (Рис.5):

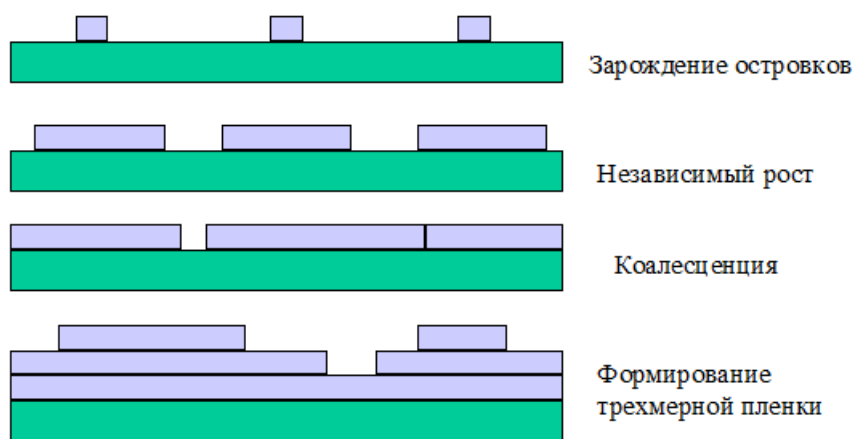


Рис.5. Схематическое изображение различных стадий роста при двумерном механизме формирования слоев

- Зарождение (нуклеация) островков
- Независимый рост островков
- Оствальдовское созревание (при убывающих потоках или в режимах с остановкой роста)
- Слияние (коалесценция) островков
- Трехмерный рост пленки

Перейдем теперь к краткому изложению теоретических подходов, которые используются для исследования перечисленных стадий.

1.5 Теория нуклеации

Согласно классической теории нуклеации Беккера – Деринга – Зельдовича -Френкеля [17,20,48], зарождение островков происходит за счет флуктуационного преодоления зародышами активационного барьера нуклеации. Наличие барьера связано с конкуренцией энергетически выгодного процесса перехода частиц из метастабильной в стабильную фазу с меньшим значением химического потенциала и энергетически невыгодного процесса образования поверхности или границы островка. В результате свободная энергия образования зародыша как функция числа частиц в нем имеет максимум при определенном размере, называемом критическим размером. Этот максимум и есть активационный барьер нуклеации. Зародыши сверхкритического размера, преодолевшие барьер за счет флуктуаций, в дальнейшем растут уже устойчиво. Одними из первых работ, посвященных применению теории нуклеации к случаю зарождения тонких пленок, были работы Цинсмейстера [22] и Чакраверти [49]. В дальнейшем эта идеология развивалась многими авторами (см. обзор [2]). В настоящее время, прежде всего благодаря работам Осипова и Кукушкина [2,18,23,50,51], теория нуклеации стала основным методом исследования начального этапа формирования новой фазы на поверхности твердого тела. Этот метод использует ряд общих идей и подходов,

разработанных Куни с сотрудниками [24,52–54], Биндером [55] и рядом других авторов.

Свободная энергия образования двумерного островка из i адатомов, выраженная в единицах $k_B T$, имеет вид [56]

$$\Delta F(i) = 2\sqrt{ai} - i \ln(\zeta + 1) + \ln(\sigma n) \equiv \Delta F_0(i) + \ln(\sigma n), \quad (1.25)$$

Первое слагаемое в (1.25) есть энергия, потраченная на создание границы островка, второе – разность химических потенциалов атома на поверхности и в кристаллической фазе, третье – энтропийная поправка, связанная с вероятностью распределения n атомов по $n_0 = 1/\sigma$ адсорбционным местам. Энергетический параметр a имеет вид

$$a \equiv 4\sigma \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2, \quad (1.26)$$

где ε – межфазовая энергия границы островка на единицу длины. По порядку величины ε можно оценивать как $\varepsilon \sim \gamma h$, где γ – поверхностная энергия осаждаемого материала, h – высота монослоя [19]. Для большинства материалов параметр a при типичных ростовых температурах имеет значение 10 и более единиц [18]. Выражение (1.26) записано для островка квадратной формы, для другой формы островка в (1.26) вместо 4 будет стоять константа формы (например, π для круглых островков). Очевидно, энтропийная поправка в (1.25) существенно понижает активационный барьер нуклеации, хотя и не дает вклада в зависимость энергии образования от числа частиц. Например, при $\sigma n = 10^{-3}$ разность ΔF и ΔF_0 в формуле (1.25) составляет 6.9 единиц. Без энтропийной поправки рассчитанная по классической формуле скорость нуклеации дает нереально низкие значения (так называемый парадокс Лоте и Паунда [57]).

Из (1.25) легко получить следующие формулы для основных параметров классической теории нуклеации:

$$F \equiv \Delta F(i_c) = \frac{a}{\ln(\zeta + 1)} + \ln(\sigma n) \quad (1.27)$$

$$i_c = \frac{a}{\ln^2(\zeta + 1)} \quad (1.28)$$

$$|\Delta F''(i_c)| = \frac{\ln^3(\zeta + 1)}{2a} \quad (1.29)$$

Здесь F – активационный барьер нуклеации, i_c – критический размер, $|\Delta F''(i_c)|$ – величина, определяющая полуширину свободной энергии образования зародыша Δi вблизи ее максимума: $\Delta i = 2/\sqrt{|\Delta F''(i_c)|}$. Зависимости $\Delta F(i)$ при различных значениях пресыщения адатомов представлены на Рис.6. Из рисунка видно, что активационный барьер нуклеации убывает при увеличении ζ . Это весьма естественно, так как зарождение островков тем легче, чем больше метастабильность системы.

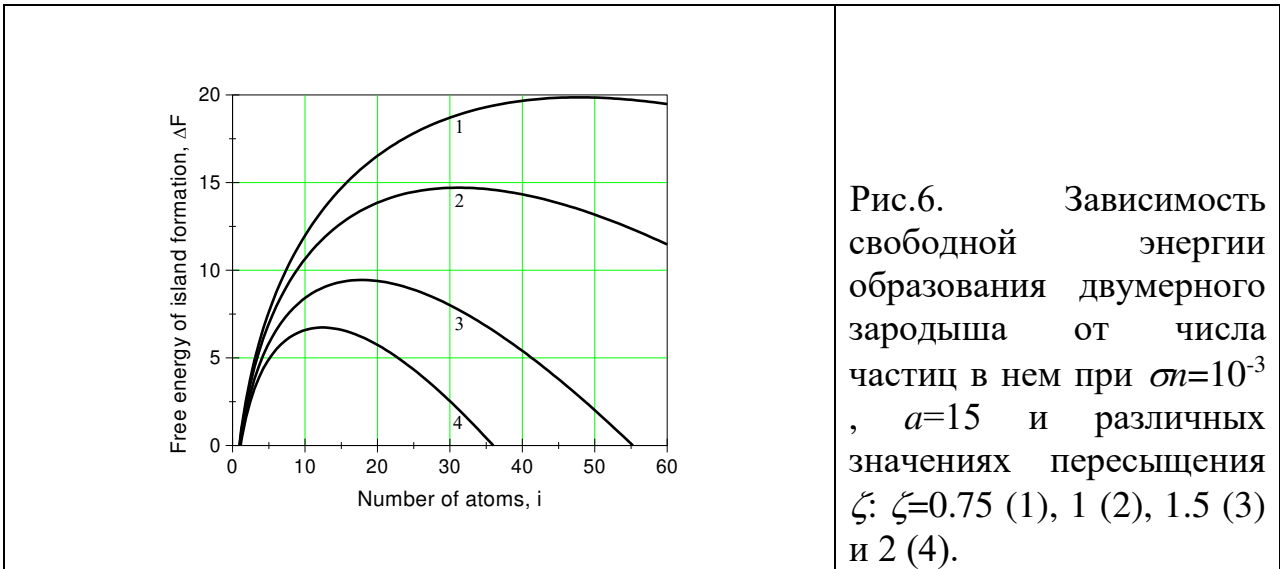


Рис.6. Зависимость свободной энергии образования двумерного зародыша от числа частиц в нем при $\sigma=10^{-3}$, $a=15$ и различных значениях пересыщения ζ : $\zeta=0.75$ (1), 1 (2), 1.5 (3) и 2 (4).

Для данной комбинации материалов подложки и депозита активационный барьер нуклеации уменьшается при увеличении температуры, что объясняется увеличением интенсивности термодинамических флуктуаций.

При заданной свободной энергии образования зародышей вся ось размеров i делится на докритическую ($i < i_c - \Delta i$), прикритическую ($i_c - \Delta i < i < i_c + \Delta i$) и закритическую ($i > i_c + \Delta i$) области. Скорость нуклеации I определяется как число островков, зарождающихся на единице площади поверхности в единицу времени. При этом считается, что в докритической области постоянно поддерживается равновесное больцмановское распределение зародышей по размерам

$$f_e(i) = n \exp[-\Delta F(i)] \quad (1.30)$$

Функция распределения зародышей по размерам $f(i,t)$ подчиняется уравнению Зельдовича [48]

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial I}{\partial i}; \quad I = -W^+(i) f_e \frac{\partial}{\partial i} \left(\frac{f}{f_e} \right) \quad (1.31)$$

Это уравнение имеет смысл уравнения непрерывности на оси размеров, где $I(i)$ – поток зародышей через точку i , $W^+(i)$ – число атомов, приходящих к границе островка из i атомов за единицу времени. Равновесным решением (1.31) является больцмановское распределение по размерам f_e . Стационарное решение (1.31) в прикритической области позволяет найти скорость нуклеации. Рассмотрим стационарное решение (1.31) f_s , соответствующее $I=\text{const}$, со следующими граничными условиями:

$$f_s / f_e \rightarrow 1, i \rightarrow 0; \quad f_s / f_e \rightarrow 0, i \rightarrow \infty, \quad (1.32)$$

Интегрируя вторую формулу (1.31) при $I=\text{const}$ и используя второе граничное условие (1.32), получим

$$f_s(i) = I \exp[-\Delta F(i)] \int_i^\infty \frac{di'}{W^+(i')} \exp[\Delta F(i')], \quad (1.33)$$

Для выполнения первого граничного условия (1.32) необходимо, чтобы скорость нуклеации была равна

$$I = n \left[\int_0^{\infty} \frac{di}{W^+(i)} \exp[\Delta F(i)] \right]^{-1}, \quad (1.34)$$

Чрезвычайно резкий максимум подинтегральной функции в (1.34) при $i=i_c$ позволяет вычислить интеграл методом Лапласа. В результате для I получим

$$I = n \sqrt{\frac{|\Delta F''(i_c)|}{2\pi}} W^+(i_c) \exp(-F), \quad (1.35)$$

где выражение под квадратным корнем иногда называют неравновесным фактором Зельдовича. Для рассматриваемого случая нуклеации двумерных островков на поверхности функция $W^+(i)$ имеет вид, аналогичный (1.22):

$$W^+(i) = \frac{l_D}{t_D} \sqrt{\sigma} n i^{1/2}, \quad (1.36)$$

где длина ступени l должна быть заменена на периметр островка $p_i=4(\sigma i)^{1/2}$. Такая аппроксимация справедлива для решеточной модели в случае сильно локализованной адсорбции. Используя (1.27)–(1.29), (1.36) в (1.35), находим окончательное выражение для скорости нуклеации двумерных островков:

$$I = \frac{1}{\sqrt{\pi \sigma \tau_D}} (\zeta + 1) \ln^{1/2}(\zeta + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\zeta + 1)}\right], \quad (1.37)$$

Здесь τ_D – характерное время роста островков, определяемое согласно

$$\tau_D = \frac{2t_D}{n_{eq} l_D \sqrt{\sigma}} \sim \frac{t_D}{\theta_{eq}}, \quad (1.38)$$

Аналогичным образом можно получить скорость нуклеации трехмерных островков. Результат будет иметь вид [2]:

$$I \sim \frac{1}{\sigma \tau_D} \exp\left[-\frac{b}{\ln^2(\zeta + 1)}\right], \quad (1.39)$$

где $b = 16(\gamma/k_B T)^3 \sigma^3 (2 + \cos \phi)(1 - \cos \phi)^2 / 3$, γ – поверхностная энергия депозита, ϕ – контактный угол. Формулы (1.37), (1.38) показывают, что при больших значениях энергетических параметров a и b скорость нуклеации чрезвычайно резко зависит от пересыщения адатомов. При относительно малом падении пересыщения I уменьшается на порядок величины.

Время установления стационарного режима нуклеации в прикритической области t_s оценивалась в работах [52,55,58]:

$$t_s \sim \frac{1}{|F''(i_c)| W^+(i_c)}, \quad (1.40)$$

И для плоских, и для трехмерных островков это время очень мало – не более 10^{-4} – 10^{-5} сек. Поэтому для практических расчетов вполне достаточно

знать только скорость нуклеации, считая, что стационарное состояние мгновенно охватывает всю прикритическую область.

Условием применимости классической теории нуклеации является сильное неравенство [52,59]

$$\exp(F) \gg 1, \quad (1.41)$$

Это условие физически означает малость флуктуаций в прикритической области, которая обеспечивается большой высотой активационного барьера зародышеобразования.

1.6 Независимый рост островков

В закритической области диффузия в пространстве размеров, описываемая вторыми производными в уравнении Зельдовича, становится несущественна, так как все закритические островки растут уже устойчиво. В результате функция распределения закритических островков по размерам подчиняется уравнению первого порядка. В этом уравнении удобно выбрать такую переменную, связанную с размером островков, в терминах которой скорость латерального роста островков не зависит от их размера, а зависит только от времени [24]. Если скорость присоединения адатомов к островку пропорциональна его периметру, то из (1.36) с учетом определения для τ_D (1.38) следует выражение для скорости роста закритических островков:

$$\frac{di}{dt} = \frac{2}{\tau_D} i^{1/2} \zeta, \quad (1.42)$$

Отсюда видно, что скорость роста не зависит от размера островка для переменной

$$r = \sqrt{\sigma i} \equiv \sqrt{\sigma} \rho; \quad \rho = i^{1/2}, \quad (1.43)$$

Здесь r есть длина стороны квадратного островка, ρ – размер островка, выраженный в единицах постоянной решетки. Для него из (1.42) получаем

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\zeta(t)}{\tau_D} \quad (1.44)$$

Таким образом, в терминах переменной ρ скорость роста закритических островков пропорциональна пересыщению адатомов с характерным временем латерального роста τ_D . В случае механизма латерального роста, отличного от (1.42), всегда можно выбрать такую переменную ρ , для которой скорость роста не зависит от ρ . Например, если $di/dt \sim i^m$, то $\rho = i^{1-m}$.

Уравнение для функции распределения закритических островков по размерам $f(\rho, t)$ имеет вид [2]

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\zeta}{\tau_D} \frac{\partial f}{\partial \rho} \\ f(\rho, t=0) = 0; f(\rho=0, t) = f_s(t) = \frac{\tau_D I(\zeta(t))}{\zeta(t)} \end{cases} \quad (1.45)$$

Начальное условие к (1.45) очевидно: мы считаем, что в момент времени $t=0$ на поверхности нет островков. Граничное условие к (1.45), вообще говоря, должно ставиться на границе прикритической и закритической областей [24]. Однако, поскольку критический размер зародыша всегда мал (порядка нескольких десятков атомов), при рассмотрении роста закритических островков его можно положить равным нулю. Стационарная функция распределения при $\rho=0$ равна $\tau_D I / \zeta$. Это означает, что зародыши, рождающиеся с интенсивностью I , проходят через прикритическую область со скоростью $d\rho/dt = \zeta / \tau_D$. Решением уравнения (1.45) является функция распределения

$$f(\rho, t) = f_s(\zeta(\rho_*(t) - \rho)), \quad (1.46)$$

Здесь $\rho_*(t)$ – функция времени, полученная интегрированием уравнения (1.44). Начальное условие для $\rho_*(t)$ естественно выбрать следующим образом [60]: размер ρ_* равен нулю в точке максимума пересыщения, когда островки зарождаются с максимальной интенсивностью. Это определение означает, что $\rho_*(t)$ описывает рост во времени наиболее представительного («среднего») размера островков, соответствующего максимуму функции распределения по размерам:

$$\rho_*(t) = \frac{1}{\tau_D} \int_{t_*}^t dt' \zeta(t'), \quad (1.47)$$

Решение (1.46) позволяет утверждать, что функция распределения по размерам не меняет своей формы во времени и как единое целое перемещается по оси размеров ρ с постоянной для всех островков скоростью $\zeta(t) / \tau_D$, зависящей только от времени. Именно для этого и была введена переменная ρ , для которой скорость роста не зависит от размера островка. Следовательно, все характеристики функции распределения по размерам (поверхностная плотность, дисперсия по размерам и т.д.) определяются на стадии нуклеации, а уравнение (1.47) определяет закон движения спектра островков по размерам по оси размеров как целого.

Эволюция во времени среднего размера и распределения по размерам целиком определяется зависимостью от времени пересыщения адатомов. Для того, чтобы найти эту зависимость, необходимо привлечь уравнение материального баланса на поверхности подложки. На начальном этапе роста, когда степень заполнения поверхности островками мала, это уравнение имеет вид

$$\int_0^t dt' \left[J - \frac{n(t')}{\tau_A} \right] = n(t) + n_{ISL}(t), \quad (1.48)$$

Правая часть (1.48) дает общее количество атомов, поступивших на единицу площади поверхности за время t с момента начала осаждения. Оно равно сумме концентрации адатомов в момент времени t $n(t)$ и числу атомов, находящихся в составе островков на единице площади поверхности $n_{ISL}(t)$. Последнюю величину можно выразить как через функцию распределения

островков по размерам, так и через интенсивность зарождения и скорость роста островков:

$$n_{ISL}(t) = \int_0^{\infty} d\rho \rho^2 f(\rho, t) = \int_0^t dt' I(t') \left[\int_{t'}^t dt'' \frac{\zeta(t'')}{\tau_D} \right]^2, \quad (1.49)$$

Эквивалентность двух форм записи (1.49) следует из (1.44) и (1.45). В терминах пересыщения адатомов (1.49) примет вид

$$\frac{1}{\tau_A} \int_0^t dt' [\Phi_{\max} - \zeta(t')] - 1 = \zeta(t) + G(t), \quad (1.50)$$

Здесь $G(t)$ – число атомов в островках, выраженное в единицах равновесной концентрации адатомов

$$G(t) = \frac{n_{ISL}(t)}{n_{eq}}, \quad (1.51)$$

Величина Φ_{\max} по физическому смыслу равна максимальному идеальному пересыщению адатомов, которое установилось бы на поверхности в отсутствие зарождения островков (приводим различные варианты записи Φ_{\max}):

$$\Phi_{\max} \equiv \frac{J\tau_A}{n_{eq}} - 1 = \frac{V\tau_A}{\theta_{eq}} - 1 = \frac{V}{v_A} \exp\left(\frac{E_A + \Lambda}{k_B T}\right) - 1, \quad (1.52)$$

Здесь учтены приведенные ранее формулы для равновесной плотности адатомов n_{eq} , времени жизни адатома на поверхности τ_A и скрытой теплоты конденсации Λ . Максимальное идеальное пересыщение является важнейшим управляющим параметром ростового процесса. Согласно (1.52), для данной системы материалов оно определяется температурой поверхности T и скоростью осаждения V .

На стадии независимого роста островков степень заполнения ими подложки $g(t)$ равна

$$g(t) = \sigma n_{ISL}(t) = \theta_{eq} G(t) \quad (1.53)$$

Это выражение справедливо только при малых $g(t)$. Слияние островков наступает тогда, когда $g(t)$ возрастает до величины, сравнимой с единицей.

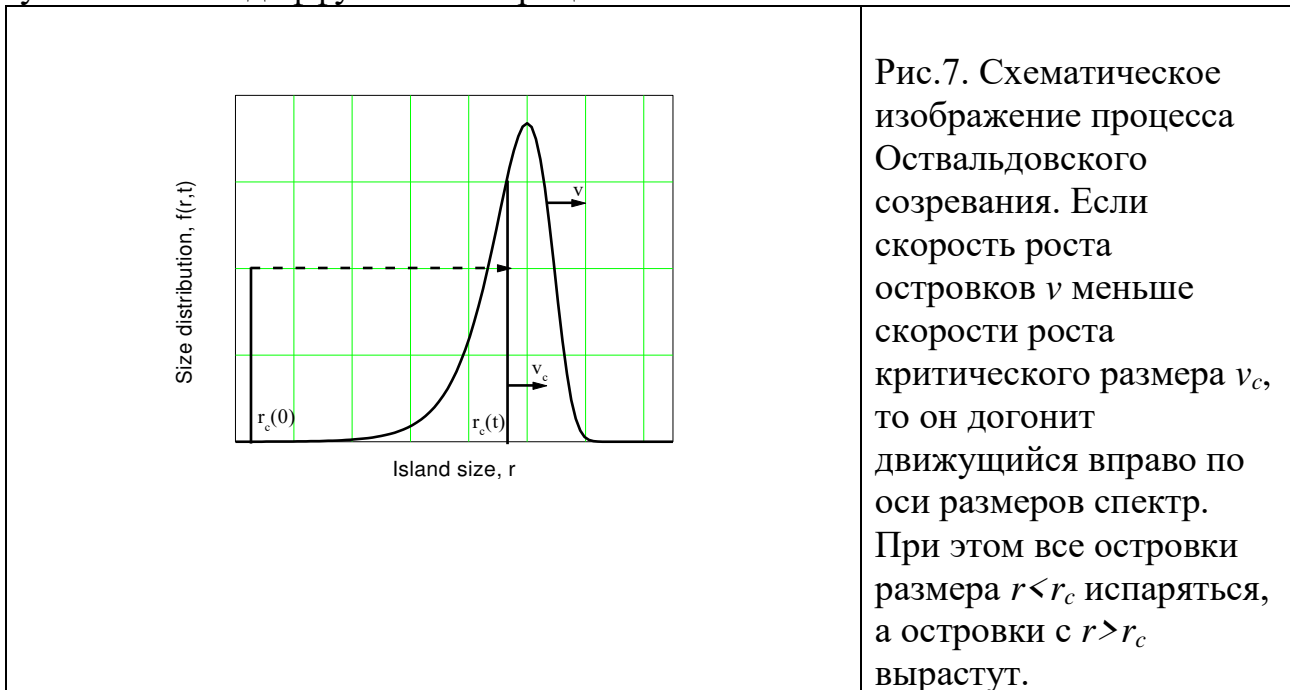
1.7. Оствальдовское созревание

Стадия оствальдовского созревания является поздней стадией фазового перехода. В случае тонких пленок она имеет место только при достаточно слабых источниках осаждения или в режимах с остановкой роста. Физическая сущность процесса заключается в следующем. На стадии независимого роста островков пересыщение адатомов уменьшается до нуля, поскольку островки растут именно за счет потребления адатомов с поверхности. Для достаточно больших островков может происходить смена режима роста, то есть скорость роста островков может отличаться от (1.44). Новых островков при этом больше не рождается. Сформированный на стадии нуклеации спектр островков по размерам движется вправо по оси размеров, однако начинает возрастать и критический размер i_c , определяемый формулой (1.28). Согласно этой формуле,

при $\zeta \rightarrow 0$ критический размер стремится к бесконечности. Это означает, что на некотором этапе роста критический размер может догнать перемещающийся по оси размеров спектр островков (Рис.7). Поскольку островки докритического размера распадаются, а закритического – растут, на данном этапе в системе возникает особого рода взаимодействие, передающиеся через обобщенное диффузионное поле. Оно приводит к тому, что большие островки начинают расти за счет распада меньших. Этот процесс и называется оствальдовским созреванием. Для того, чтобы стадия оствальдовского созревания наблюдалась, в случае сингулярной поверхности необходимо, чтобы поверхностная плотность островков N и их средний размер r_* по окончании стадии независимого роста (когда $\zeta \rightarrow 0$) удовлетворяли неравенствам [61]:

$$[r_* + \lambda]^{-2} < N < r_*^{-2}, \quad (1.54)$$

где L_D – диффузионная длина адатома (1.21). Если $N > r_*^{-2}$, то островки сольются раньше, чем наступит стадия оствальдовского созревания. Если, напротив, $N < [r_* + L_D]^{-2}$, то атомы десорбируются с поверхности и не смогут участвовать в диффузионном процессе.



Поскольку в дальнейшем будут в основном рассматриваться вопросы, связанные с эпитаксиальным выращиванием тонких пленок и наноструктур, для которого типичны большие скорости осаждения и высокие плотности островков, нас обычно не будет интересовать стадия оствальдовского созревания. В рассматриваемых ниже задачах определенный тип взаимодействия между островками (прямое слияние, упругое взаимодействие, передаваемое через подложку и т.п.) всегда наступает раньше, чем стадия оствальдовского созревания, то есть осуществляется режим с $N > r_*^{-2}$. Поэтому здесь лишь отметим, что основная идея анализа этой стадии восходит к работе Лифшица и Слезова [62], которые получили автомодельное решение для функции распределения островков по размерам на стадии оствальдовского созревания. Полученные в [62] результаты имеют весьма общий характер и

применимы ко всем дисперсным системам, состоящим из островков новой фазы и атомов старой фазы. Именно поэтому указанную стадию иногда называют переконденсацией Лифшица-Слезова. Современное состояние теории оствальдовского созревания на поверхности твердого тела подробно изложено в монографиях [61] и [63]. Наиболее полное теоретическое описание процесса оствальдовского созревания проведено в работе [64], где было получено асимптотическое решение для функции распределения по размерам, уточняющее результаты [62].

1.8. Слияние островков. Модель Колмогорова

После завершения стадии независимого роста островков начинается их слияние (иначе – коалесценция), в результате которого на поверхности и образуется сплошная пленка. Вначале процесс коалесценции носит характер парного столкновения островков, затем, по мере увеличения степени заполнения, начинают происходить множественные столкновения трех, четырех и т.д. островков. На Рис.8 изображены два основных механизма коалесценции: жидкокапельная и твердофазная [65]. В случае жидкокапельной коалесценции сливающиеся островки ведут себя подобно каплям жидкости, то есть из двух маленьких островков образуется один островок большего размера, но той же формы, что и маленькие. В случае твердофазной коалесценции сливающиеся островки ведут себя подобно кристаллам, то есть при соприкосновении островков их рост в местах соприкосновения прекращается, а в других местах продолжается прежним образом.

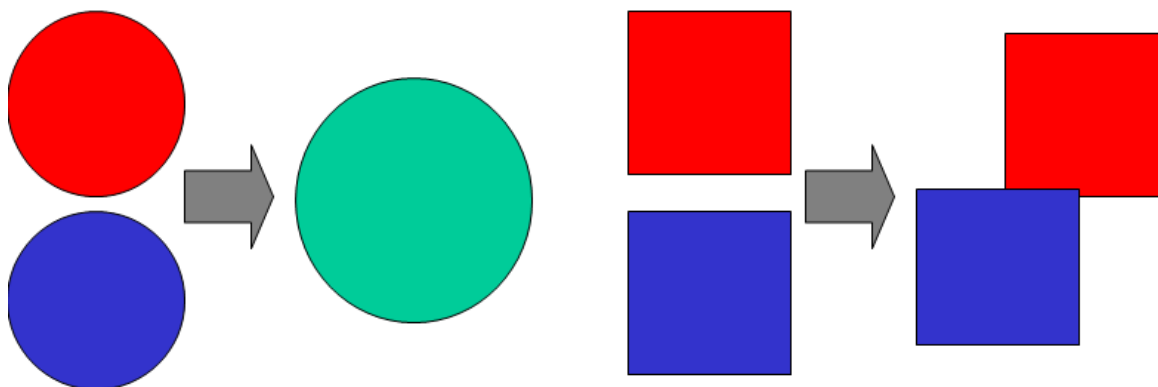


Рис.8. Жидкокапельная (1) и твердофазная (2) коалесценция островков

Жидкокапельная коалесценция двумерных островков за счет их бокового роста была исследована Осиповым [66] в рамках кинетической модели для функции распределения островков по размерам, где парная коалесценция описывается моделью Смолуховского [67]. В работе [66] вычислены основные характеристики ансамбля островков на стадии коалесценции, в частности функция распределения островков по размерам, поверхностная плотность и степень заполнения подложки островками. Было показано, что в результате коалесценции плотность островков достигает максимума при некотором значении степени заполнения. В частности, при постоянном ядре коагуляции этот максимум достигается при заполнении, примерно равном 0.38.

При росте тонких пленок методом молекулярно-пучковой эпитаксии и его разновидностями в подавляющем большинстве случаев наблюдается твердофазный механизм коалесценции. Для теоретического исследования твердофазной коалесценции широко используется геометрико-вероятностная модель Колмогорова [68]. В иностранной литературе эту модель иногда называют моделью Колмогорова-Аврами или Колмогорова-Джонсона-Мейла-Аврами (КЖМА), по имени ученых, получивших аналогичные результаты несколько позднее [69,70] (о любопытной истории модели см. [71], там же можно найти подробное изложение теории Колмогорова и ее приложений). Применением модели Колмогорова для исследования кинетики ростовых процессов занимались Кашиев [36,72] Беленький [71,73] Трофимов и Осадченко [74,75] и ряд других авторов [25,76–78]. Теория кристаллизации Колмогорова справедлива в рамках следующих предположений:

- 1) Зародыши кристалла возникают с одинаковой вероятностью во всех точках системы, свободных от кристалла, с интенсивностью $I(t)$, зависящей только от времени; рождающиеся зародыши имеют нулевой размер.
- 2) Все зародыши имеют одинаковую форму и ориентацию.
- 3) Скорость роста зародышей в терминах их линейного размера r зависит только от времени и не зависит от размера зародыша: $v=dr/dt =v(t)$.
- 4) Пренебрегается влиянием границ.

Функции $I(t)$ и $v(t)$ являются внешними функциями модели, то есть в рамках самой модели никак не определяются.

В двумерном случае площадь зародыша есть cr^2 , где r – линейный размер (радиус) зародыша, c – константа формы. Формула Колмогорова для степени заполнения поверхности двумерной пленкой в момент времени t $Z(t)$ имеет вид

$$Z(t) = 1 - \exp\left[-c \int_0^t d\tau I(\tau) r^2(\tau, t)\right] \equiv 1 - \exp[-g(t)], \quad (1.55)$$

Здесь

$$r(\tau, t) = \int_{\tau}^t dt' v(t'), \quad (1.56)$$

есть текущий линейный размер зародыша, родившегося в момент времени τ . В формулу (1.55) входит функция $g(t)$ – степень заполнения поверхности островками в отсутствие коалесценции, то есть если все сросшиеся островки вновь раздвинуть. Поскольку в п. 1.6 мы устремили критический размер зародыша к нулю, интенсивность зарождения в модели Колмогорова в точности равна интенсивности нуклеации, определяемой формулой (1.37). Константа формы c для квадратных островков равна 1. Далее, для скорости роста $v(t)$ из (1.43), (1.44) следует $v(t) = \sigma^{1/2} \zeta(t) / \tau_D$. Следовательно, $g(t)$ в формуле (1.55) в случае двумерного роста квадратных островков определяется формулой (1.53) с $n_{ISL}(t)$ в виде (1.49). Результаты для стадии независимого роста островков при малых степенях заполнения получаются из (1.55) разложением экспоненты в ряд: $Z(t) \approx g(t)$.

Теория Колмогорова позволяет найти и другие динамические характеристики растущей пленки с учетом коалесценции островков. В частности, для периметра границы двумерного кристалла, приходящегося на единицу площади поверхности подложки из (1.55) получаем

$$P(t) = \frac{1}{v(t)} \frac{dg}{dt} \exp[-g(t)], \quad (1.57)$$

На стадии независимого роста островков их общий периметр увеличивается, а на стадии коалесценции, наоборот, уменьшается. Поэтому время начала непосредственного слияния островков друг с другом t_c можно определить как точку максимума $P(t)$: $P'(t_c)=0$.

Приведем выражения для степени заполнения поверхности двумерной пленкой в некоторых частных случаях.

1) Постоянное зарождение и постоянная скорость роста островков ($I=\text{const}$, $v=\text{const}$):

$$Z(t) = 1 - \exp[-(V_{ML}t)^3]; \quad V_{ML} = \left(\frac{c}{3} Iv^2\right)^{1/3}, \quad (1.58)$$

При постоянных I и v колмогоровская экспонента содержит третью степень времени, а скорость формирования монослоя V_{ML} по порядку величины равна $(Iv^2)^{1/3}$ [19].

2) Мгновенное зарождение, постоянная скорость роста островков ($I=N\delta(t)$, $v=\text{const}$, где $\delta(t)$ – дельта-функция, N – поверхностная плотность островков):

$$Z(t) = 1 - \exp[-(V_{ML}t)^2]; \quad V_{ML} = \sqrt{cN}v, \quad (1.59)$$

В случае мгновенного зарождения и постоянной скорости латерального роста колмогоровская экспонента содержит вторую степень времени. Скорость формирования монослоя по порядку величины равна произведению скорости латерального роста и квадратного корня поверхностной плотности островков.

3) Мгновенное зарождение, закон роста $r \sim t^{1/2}$ ($I=N\delta(t)$, $v=r_0/(t_0)^{1/2}$):

$$Z(t) = 1 - \exp(-V_{ML}t); \quad V_{ML} = 4c \frac{Nr_0^2}{t_0}, \quad (1.60)$$

При мгновенном зарождении и $v \propto t^{-1/2}$ колмогоровская экспонента содержит t в первой степени, скорость формирования монослоя по порядку величины равна $N\sigma/t_0$, где t_0 – характерное время латерального роста островков.

1.9 Трехмерный рост пленки

Теоретическое исследование трехмерного роста пленки представляет собой достаточно сложную задачу. Законченной теории трехмерного роста в настоящий момент не существует, однако есть несколько моделей, позволяющих в какой-то мере описать основные закономерности ростового процесса. Отметим здесь так называемую модель пирамидального роста [73,79–81], в которой предполагается, что в каждой точке сформировавшегося на поверхности двумерного слоя немедленно начинается рост вверх с постоянной скоростью, пропорциональной скорости осаждения. В такой

модели после слияния островков образуется стационарный, не зависящий от времени рельеф пленки. При этом удастся рассчитать не только шероховатость поверхности пленки, но и автокорреляционную функцию шероховатостей, которая определяет интенсивность рассеянного света. Достаточно много работ, посвященных моделированию роста в методе молекулярно-пучковой эпитаксии, используют различные варианты нелинейных диффузионных уравнений на искривленной поверхности для локальной высоты пленки $h(r,t)$. [82–85]. В этом случае обычно предполагается отсутствие десорбции. Если морфология поверхности контролируется адсорбционно-десорбционными процессами, $h(r,t)$ подчиняется уравнению Кардара-Паризи-Занга [86]. В ряде работ развивалась микроскопическая кинетика трехмерного роста, основанная на модели решеточного газа с учетом латеральных взаимодействий и элементарных процессов адсорбции, десорбции, диффузии и межслойных переходов [9,10,29,87–89].

В случае двумерного механизма роста слоев теоретическое рассмотрение удобно проводить на основе модели обобщенной модели Кашиева [36,39], суть которой заключается в следующем. Рассмотрим трехмерную поверхность пленки, изображенную на Рис.9. Эта поверхность сформирована в результате двумерного роста слоев друг на друге. Подчеркнем, что речь идет именно о полислоном, а не о чисто послойном росте Франка – ван-дер-Мерве, то есть для начала формирования верхнего слоя отнюдь не требуется полного заполнения предыдущего слоя. Обозначим степени заполнения поверхности подложки слоями $l=1,2,3\dots$ в момент времени t как $Z_1(t), Z_2(t), Z_3(t) \dots$. В отсутствие вакансий и нависания слоев друг над другом функции

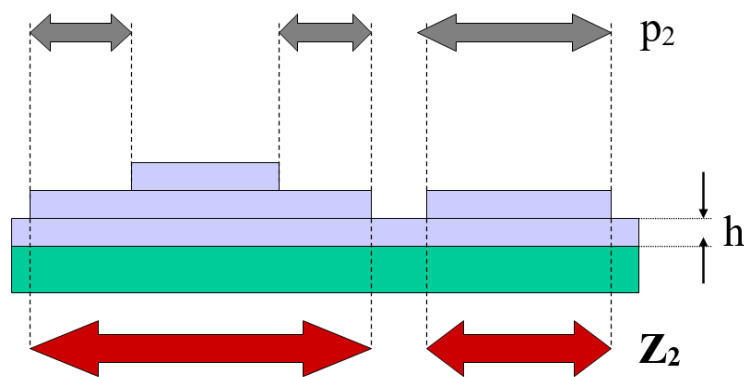


Рис.9. Полислоная модель роста: Z_2 – степень заполнения поверхности вторым слоем пленки, $p_2=Z_2-Z_3$ – вероятность нахождения точки поверхности пленки на высоте 2 монослоя.

$$p_l(t) = Z_l(t) - Z_{l+1}(t) \quad (Z_0 \equiv 1) \quad (1.61)$$

являются вероятностями нахождения точки трехмерной поверхности пленки на высоте $H_l=lh$ (h – высота монослоя). В частности, $p_0(t)=1-Z_1(t)$ есть вероятность нахождения на поверхности подложки. Очевидно, в любой момент времени $\sum_l p_l(t) = 1$. Средняя высота $H(t)$ и шероховатость поверхности пленки $R_H(t)$,

выраженные в единицах высоты монослоя, в этом случае определяются первым и вторым центрированным моментом вероятностей распределения по высоте $p_i(t)$:

$$H(t) = \sum_{l=1}^{\infty} l p_l(t) ; \quad R_H^2(t) = \sum_{l=1}^{\infty} l^2 p_l(t) - H^2(t), \quad (1.62)$$

В отсутствие вакансий степени заполнения поверхности слоями $l+1$ и l связаны между собой интегральными соотношениями [90]

$$Z_{l+1}(t) = \int_0^t dt' F_{l+1}(t-t') Z_l(t'), \quad l \geq 1, \quad (1.63)$$

При $l=1$

$$Z_1(t) = 1 - \exp[-g_1(V_1 t)] \quad (1.64)$$

Функции $F_2(t), F_3(t) \dots$ определяются согласно

$$F_{l+1}(t) = \frac{dY_{l+1}(t)}{dt}, \quad l \geq 1 \quad (1.65)$$

Функции $Y_2(t), Y_3(t) \dots$ описывают кинетику двумерного роста верхних слоев при условии полного заполнения предыдущего: $Y_{l+1}(t) = Z_{l+1}(t) \Big|_{Z_l=1}$. Их можно представить в виде

$$Y_l(t) = 1 - \exp[-g_l(V_l t)], \quad l \geq 2 \quad (1.66)$$

Функции $g_l(V_l t)$, в полной аналогии с (1.55), определяют механизм двумерного роста слоев l при условии полного заполнения предыдущего. Все $g_l(x)$ удовлетворяют условиям $g_l(0)=0$ и $g_l(\infty)=\infty$. Величины V_l есть характерные скорости формирования слоев l в МС/сек. Не конкретизируя пока вид этих функций, предположим только, что $g_1 \neq g_2 = g_3 = g_4 = \dots \equiv g_*$ и $V_1 \neq V_2 = V_3 = V_4 = \dots \equiv V_*$ [36]. Такая «двухуровневая» модель является простейшей моделью бездислокационной гетероэпитаксиальной системы. Применяя к (1.63) преобразование Лапласа по переменной t и используя (1.61), для лаплас-образов вероятностей распределения по высоте в двухуровневой модели получим

$$p_l(\omega) = \frac{(1 - \varphi_1(\omega))(1 - \varphi_*(\omega))^{l-1} \varphi_*(\omega)}{\omega}, \quad (1.67)$$

$$\varphi_1(\omega) \equiv \omega \int_0^{\infty} dt \exp[-\omega t - g_1(V_1 t)]; \quad \varphi_*(\omega) \equiv \omega \int_0^{\infty} dt \exp[-\omega t - g_*(V_* t)] \quad (1.68)$$

где ω – переменная, лаплас-сопряженная t . Формулы обращения для средней высоты и шероховатости следуют из (1.67) и (1.62):

$$H(t) = \int_0^t dt' \Psi_*(t-t') Z_1(t'), \quad (1.69)$$

$$R_H^2(t) = 2 \int_0^t dt' \Psi_*(t-t') H(t') - H^2(t) - H(t), \quad (1.70)$$

где $\Psi_*(t)$ есть лаплас-оригинал функции $1/\varphi_*(\omega)$.

Нетрудно показать [39], что решения для средней высоты и шероховатости поверхности пленки представимы в явном виде для случая $g_*(V_*t) = V_*t$ при произвольной зависимости $g_l(V_l t)$. Точный результат, следующий из (1.69), (1.70) при $\varphi_*(\omega) = \omega / (\omega + V_*)$, имеет вид

$$H(t) = 1 - \exp[-g_l(V_l t)] - \nu A_l(V_l t) + V_* t, \quad (1.71)$$

$$R_H^2(t) = [Z_l(V_l t) - 2\nu A_l(V_l t) + 2V_* t] \exp[-g_l(V_l t)] + \nu A_l(V_l t) [A_l(V_l t)(2B_l(V_l t) - 1) - 1] + V_* t \quad (1.72)$$

где $\nu \equiv V_*/V_l$. Функции $A_l(x)$ и $B_l(x)$ определяются выражениям

$$A_l(x) = \int_0^x dx' \exp[-g_l(x')] ; \quad B_l(x) = \frac{1}{A_l^2(x)} \int_0^x dx' x' \exp[-g_l(x')], \quad (1.73)$$

Из (1.71) и (1.72) следует, что после заполнения первого слоя (начиная с момента времени $t_l \sim l/V_l$) скорость вертикального роста пленки равна V_* , а квадрат шероховатости равен средней высоте: $R_H^2(t) = H(t) = V_* t$. Как известно, такая зависимость характерна для пуассоновского распределения по высоте. Действительно, при $g_l = g_* = V_* t$ $\varphi_l(\omega) = \varphi_*(\omega) = \omega / (\omega + V_*)$ и из (1.67) после обратного преобразования Лапласа получим, что распределение по высоте в точности пуассоновское:

$$p_l(t) = \frac{(V_* t)^l}{l!} \exp(-V_* t), \quad (1.74)$$

Следовательно, для механизма двумерного роста всех слоев, когда во всех слоях степень заполнения без учета коалесценции растет линейно со временем, имеет место пуассоновский рельеф трехмерной поверхности, при котором в любой момент времени квадрат шероховатости равен средней высоте пленки. Как видно из (1.60), такой механизм двумерного роста слоев, и, следовательно, пуассоновский трехмерный рельеф осуществляется при мгновенном зарождении островков и латеральном росте по закону $\nu \sim t^{-1/2}$. Пуассоновская структура поверхности характерна для формирования пленок при очень низких температурах поверхности, когда мала диффузия адатомов. Тогда атомы, попавшие из газообразной фазы на островок предыдущего слоя, не успевают встраиваться в ступень, образованную его границей, а формируют участки верхнего слоя. Пуассоновская структура поверхности при низкотемпературном росте подтверждается данными прямого компьютерного моделирования [39].

Для произвольных механизмов роста первого и верхних слоев, используя разложение выражения (1.68) в ряд при малых ω/V_l и ω/V_* , можно получить асимптотические решения для средней высоты и шероховатости при больших t [39]. Они содержат не зависящие от времени слагаемые и слагаемые, пропорциональные t ; последние и определяют асимптотическую структуру поверхности:

$$H(t) \rightarrow \frac{V_* t}{A_*(\infty)} ; \quad R_H^2 \rightarrow [2B_*(\infty) - 1] \frac{V_* t}{A_*(\infty)}, \quad (1.75)$$

$$A_*(\infty) = \int_0^{\infty} dx' \exp[-g_*(x')] ; B_*(\infty) = \frac{1}{A_*^2(x)} \int_0^{\infty} dx' x' \exp[-g_*(x')], \quad (1.76)$$

В отличие от случая диффузионного механизма роста верхних слоев, теперь скорость вертикального роста пленки равна $V_*/A_*(\infty)$. Отношение квадрата шероховатости поверхности пленки к ее средней высоте определяется параметром планарности

$$q_{\infty} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{R_H^2(t)}{H(t)} \right] = 2B_{\infty} - 1, \quad (1.77)$$

В частности, в случае $g_*(x) = (V_*t)^m$ интегралы (1.76) сводятся к гамма-функциям, при этом величина q_{∞} является функцией показателя степени m

$$q_{\infty}(m) = \frac{2m\Gamma(2/m)}{\Gamma^2(1/m)} - 1 \quad (1.78)$$

Значение q_{∞} быстро убывает с ростом m : $q_{\infty}(1)=1$, $q_{\infty}(2)=0.274$, $q_{\infty}(3)=0.132$, что указывает на «выглаживание» поверхности пленки.

При чисто послойном росте Франка – ван-дер-Мерве в (1.61), (1.62) достаточно рассматривать лишь соседние слои с $k=0$ и $k=1$, при этом $p_0(t)=1-Z(t)$, $p_1(t)=Z(t)$, $H(t)=Z(t)$, $R_H(t)=Z(t)[1-Z(t)]$ и процесс заполнения слоев друг на друге периодически повторяется. Следовательно, шероховатость поверхности пленки $R_H(t)$ является периодической функцией времени с периодом, равным скорости роста монослоя $t_{ML}=1/V_{ML}$. Именно эта периодическая зависимость приводит к осцилляциям сигнала от дифракции быстрых электронов на отражение, использующимся для контроля состояния поверхности непосредственно в процессе роста методом молекулярно-пучковой эпитаксии, в частности, для калибровки скорости роста [91].

1.10 Сильнометастабильные системы и спинодальный распад

Изложенная выше картина роста относится к классическому случаю формирования островков из пересыщенного разреженного газа адатомов. Рассмотрим теперь случай двумерной пленки, когда начальное пространственно-однородное состояние с заполнением θ_0 находится вблизи граница спинодали θ_{1s} . Здесь возможны две ситуации (см. Рис.1): 1) точка θ_0 вблизи, но левее θ_{1s} (сильно метастабильная система) и 2) θ_0 внутри спинодали ($\theta_{1s}; \theta_{2s}$). В случае сильно метастабильной системы адатомов характер фазового перехода существенно изменяется по сравнению с классическим механизмом нуклеации. Во-первых, радиус корреляций в системе при приближении к θ_{1s} может превосходить средний размер островков. Во-вторых, термодинамические флуктуации настолько сильны, что распределение зародышей по размерам даже в докритической области не может быть равновесным. В третьих, меняется внутренняя структура самих зародышей, поэтому трудно пользоваться понятиями межфазовой энергии и границы зародыша. В случае, когда начальное пространственно-однородное состояние находится внутри спинодали, система адатомов является абсолютно неустойчивой, и

термодинамические флуктуации приводят к нарастанию периодических осцилляций плотности вещества. При этом, по крайней мере в начале процесса спиноподального распада, вообще невозможно разделить систему на разреженную и плотную подсистемы. Для описания фазового перехода в таких условиях требуется применение иных теоретических подходов, чем для слабо метастабильных систем [27,31,92]. Здесь обычно пользуются континуальные модели, рассматривающие фазовый переход как релаксацию скалярного поля $s(\mathbf{r},t) \equiv 2\theta(\mathbf{r},t) - 1 = 2\Delta\theta(\mathbf{r},t)$, зависящего от координаты в плоскости подложки и времени. Для случая двумерной системы адатомов такое рассмотрение было проведено в [28]. Общий вид релаксационного уравнения для $s(\mathbf{r},t)$ имеет вид [31]:

$$\tau \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\delta F}{\delta s} + f_*, \quad (1.79)$$

где τ - кинетический коэффициент размерности времени, F - свободная энергия системы в единицах $k_B T$, приходящаяся на один узел двумерной решетки, представляемая в виде функционала от s , f_* - случайная сила, описывающая термодинамические флуктуации. Изменение F при постоянной температуре T и числе узлов N_0 $dF = \mu d\theta$. Отсюда следует представление для функционала $F[s]$ в рассматриваемом случае:

$$F[s] = \int d\vec{r} \left[\frac{R_s^2}{2} (\nabla s)^2 + E(s) \right], \quad (1.80)$$

Здесь R_s есть масштабный фактор, зависящий от вида потенциала притяжения адатомов, а функция $E(s)$ определяется формулой

$$E(s) = \frac{1}{k_B T} \int ds \mu(s), \quad (1.81)$$

где $\mu(s)$ - химический потенциал решеточного газа (1.9) при $s = 2\Delta\theta$, отсчитанный от своего равновесного значения и выраженный в тепловых единицах:

$$\mu(s) = -\frac{\varphi}{2} s + \ln \left(\frac{1+s}{1-s} \right), \quad (1.82)$$

Из (1.79)-(1.82) следует нелинейное уравнение для s вида

$$\tau \frac{\partial s}{\partial t} = R_s^2 \Delta s - \mu(s) + f_* \quad (1.83)$$

Химический потенциал (1.82) имеет разное поведение вблизи точки своего максимума $s_0 = -\sqrt{1-4/\varphi}$, соответствующей левой границе спинодали, и точки $s=0$, соответствующей нахождению системы внутри спинодали. В окрестности s_0 $\mu(s) = a - b(s-s_0)^2$ (константы a и $b > 0$), откуда при соответствующем масштабировании переменных в (1.83) получим уравнение для $u = s - s_0$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \Delta u + 2(u^2 - 1) + f_* \quad (1.84)$$

Это уравнение описывает поведения сильно метастабильных систем вблизи границы спинодали. Оно было подробно исследовано в [28], где была найдена равновесная конфигурация u_c , описывающая критический зародыш, спектр линеаризованного кинетического оператора и его собственные функции, а также вычислена скорость зарождения островков. Она зависит от пересыщения как:

$$I(\zeta) = I(\zeta_{\max}) \exp[-const(\zeta_{\max} - \zeta)^2], \quad (1.85)$$

В окрестности точки $s=0$ химический потенциал ведет себя как $\mu(s) = 2[-(\varphi/4-1)s + s^3/3]$. Следовательно, уравнение для s в спинопальной области при соответствующем масштабировании имеет вид:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \Delta s + s(s_*^2 - s^2) + f_*, \quad (1.86)$$

где величины $s_* = \pm\sqrt{3(\varphi/4-1)}$ описывают в данном приближении значения параметра порядка находящихся в равновесии фаз. Это уравнение показывает, что в спинопальной области флуктуации плотности нарастают, поскольку уже в линейном приближении (1.86) имеет периодические решения. Расслоение начального пространственно-однородного состояния с $s=0$ на фазы с $s=\pm s_*$ имеет характер нарастающих периодических осцилляций плотности, вначале линейных, а затем нелинейных. Теория спинопального распада в двумерной системе, которая подчиняется уравнению типа (1.86), изложена в работах [54,93].

Несколько отличный от изложенного традиционного метода, но основанный на сходной физической модели подход к исследованию спинопального распада в монослойных пленках был предложен в работах [10,94]. Эти работы основываются на обобщении модели двумерного решеточного газа на случай зависящих от времени чисел заполнений узлов $\alpha_i(t)$. Такие модели разрабатывались в динамических решеточных моделях адсорбции Глаубером [95], Товбиным [7], Кройзером с сотр. [8,96–98], Биндером с сотр. [99,100], Г.В.Дубровским с сотр. [9,87,88] и рядом других авторов [101,102]. Самосогласованные уравнения для заполнений узлов i в момент времени t $\theta_i(t) = \langle \alpha_i \rangle$ учитывают диффузию и латеральные взаимодействия адатомов:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \frac{1}{4t_D} \sum_j [(1-\theta_i)\theta_j \exp[-\varphi\theta_j] - (1-\theta_j)\theta_i \exp[-\varphi\theta_i]] + \frac{1}{\tau_A} (b+1)(\theta_0 - \theta_i), \quad (1.87)$$

Здесь φ – константа взаимодействия, t_D – диффузионное время адатома, τ_A – время жизни адатома на поверхности, эти параметры имеют тот же смысл, что и в выражениях (1.4), (1.17), (1.20) соответственно. Величина $b \equiv I\sigma\tau_A$ определяет пространственно-однородное решение (1.87) ленгмюровского типа $\theta_i = \theta_0 = b/(1+b)$. Сумма по j в (1.87) ведется по ближайшим соседям узла i . Эта сумма представляет собой нелинейный диффузионный оператор, суммирующий вероятности диффузионных прыжков из узлов j в i и наоборот. Множители $(1-\theta_i)$ учитывают запрет на нахождение более чем одного атома в

одном узле: при $\theta_i=1$ вероятность прыжка в узел i равна нулю, так как он занят (отталкивание). Множители $\exp[-\varphi\theta_i]$ учитывают притяжение между адатомами: чем больше заполнение поверхности вблизи узла i , тем сложнее осуществить прыжок из этого узла, в приближении среднего поля заполнение вблизи i заменяется его значением в самом узле i . Диффузионный оператор в (1.87) линеаризуется в случае $\theta_i \rightarrow 0$ (разреженная система) и $\varphi \rightarrow 0$ (отсутствие притяжения). Уравнение (1.87) сохраняет среднее по поверхности значение плотности адатомов θ_0 . Континуальное приближение (1.87) получается разложением θ_j в ряд по постоянной решетки $a = \sqrt{\sigma}$ с удержанием членов первого и второго порядка по a :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla [D(\theta) \nabla \theta] + \theta_0 - \theta, \quad (1.88)$$

где введены безразмерные координаты $x, y \equiv X, Y/a \sqrt{\Gamma}$, $\Gamma \equiv \tau_A/t_D(1+b)$. Зависящий от заполнения решетки коэффициент диффузии имеет вид

$$D(\theta) = (1 - \varphi\theta + \varphi\theta^2) \exp(-\varphi\theta), \quad (1.89)$$

Функция $D(\theta)$, изображенная на Рис.10 при различных φ , всегда положительна выше T_c , а при $T < T_c$ обращается в ноль на границах спинодали θ_{1s} , θ_{2s} и отрицательна внутри спинодали. Это означает, что в спинодальной области имеет место так называемая восходящая диффузия, когда диффузионный поток направлен не в сторону уменьшения, а в сторону увеличения плотности. Такая аномальная диффузия осуществляется благодаря притяжению частиц, которое внутри спинодали превалирует над обычным диффузионным размытием. Уравнение (1.89) является примером уравнения типа «диффузия плюс реакции» [103]. Однако обычно в уравнениях «диффузия плюс реакции», описывающих формирование пространственно-упорядоченных структур, нелинейным является реакционный член, а диффузионный член линеен, тогда как в (1.89) нелинейным является именно диффузионный оператор [104,105].

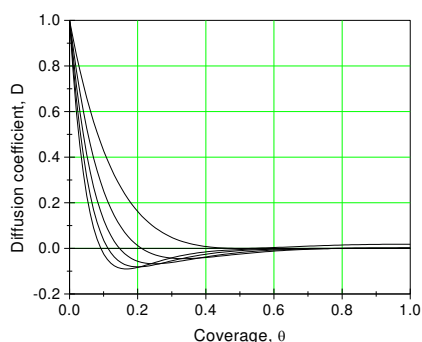


Рис.10.
Самосогласованный коэффициент диффузии $D(\theta)$ при различных значениях $\varphi = 4; 6; 8; 10$ и 12 . С увеличением φ функция $D(\theta)$ опускается вниз, тем самым расширяется спинодальная область

Рассмотрим стационарное решение уравнения (1.88) в одномерном случае, который особенно прост для анализа. Обозначив как $\eta = \theta - \theta_0$ отклонение от пространственно-однородного решения, запишем стационарное уравнение (1.88) в форме

$$\frac{d}{dx} \left[D(\theta_0 + \eta) \frac{d\eta}{dx} \right] = \eta, \quad (1.90)$$

Будем считать, что точка θ_0 лежит внутри спинодали. Уравнение (1.90) с $D(\theta)$ в виде (1.89) имеет первый интеграл

$$K = \left[D(\theta_0 + \eta) \frac{d\eta}{dx} \right]^2 + U(\eta), \quad (1.91)$$

где

$$U(\eta) = -2 \int_0^{\eta} d\eta' \eta' D(\theta_0 + \eta) = 2 \exp(-\varphi\theta_0) \left[(\eta^3 + a\eta^2 + \varphi c\eta + c) \exp(-\varphi\eta) - c \right], \quad (1.92)$$

Константы a и c выражаются через пространственно-однородное заполнение θ_0 : $a = [3 + \varphi(2\theta_0 - 1)]/\varphi$, $b = [6 - \varphi + 4\varphi\theta_0 + \varphi^2\theta_0(\theta_0 - 1)]/\varphi^3$. Функция $U(\eta)$, изображенная на Рис.11, является аналогом потенциального поля в системе с полной энергией K , временем x и зависящей от координаты η «массой» $2D^2(\theta_0 + \eta)$. Потенциал $U(\eta)$ имеет максимум на границах спинодали (нули «массы») и минимум при $\eta = 0$, соответствующий основному пространственно-однородному состоянию системы. Полную энергию K можно интерпретировать как интенсивность тепловых флуктуаций. Очевидно, в системе с полной энергией, меньшей обоих максимумов потенциала $U(\eta)$, возникает периодическое стационарное распределение плотности адатомов по поверхности подложки. Уравнение $K = U(\eta)$ имеет два решения $\eta_-(K)$ и $\eta_+(K)$, соответствующие минимальной и максимальной плотности адатомов. Профиль плотности $\eta(x)$ можно найти из (1.91) в виде обратной зависимости

$$x(\eta) = \pm \int_{\eta}^{\eta_{\pm}} d\eta' \frac{D(\theta_0 + \eta')}{\sqrt{K - U(\eta')}}, \quad (1.93)$$

Амплитуда осцилляций плотности $B = \eta_+ - \eta_-$, период осцилляций $l = 2x(\eta_-)$. Обе эти величины возрастают с ростом φ . Зависимости $\eta(x)$, полученные в результате численного интегрирования (1.93), представлены на Рис.12. Пилообразные структуры, соответствующие равенству K меньшему из максимумов $U(\eta)$, изображены на Рис.13. В этом случае производная плотности в точке максимума испытывает конечный скачок, равный $2\sqrt{\eta_+ / D'(\theta_0 + \eta_+)}$. Возможность существования таких распределений связана с тем, что в точке η_+ коэффициент диффузии обращается в ноль. Поэтому производная $d\eta/dx$ в этой точке может быть и отличной от нуля, а условие (1.91) все равно будет выполнено.

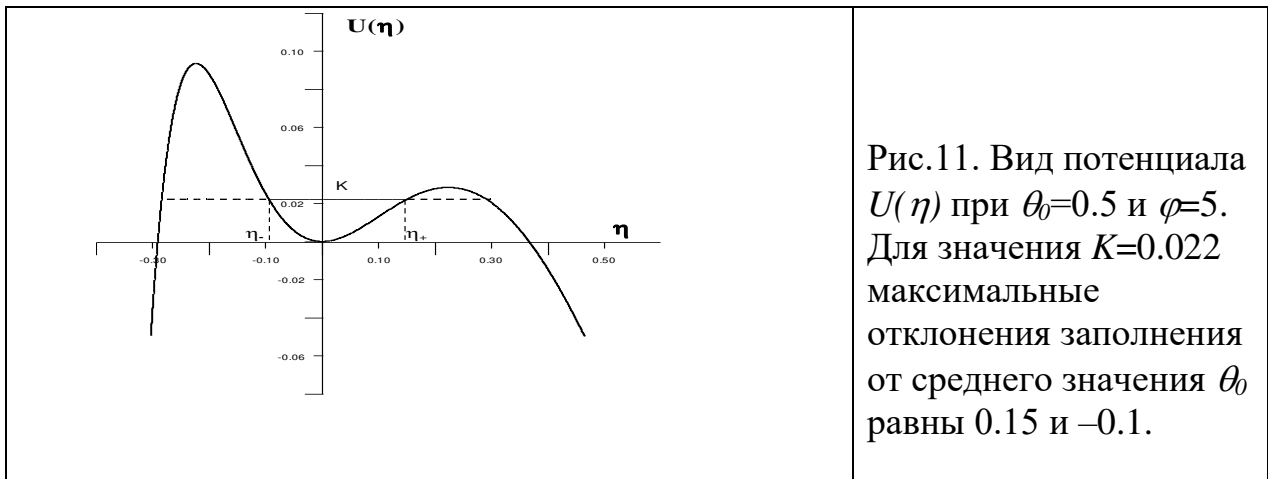


Рис.11. Вид потенциала $U(\eta)$ при $\theta_0=0.5$ и $\varphi=5$. Для значения $K=0.022$ максимальные отклонения заполнения от среднего значения θ_0 равны 0.15 и -0.1 .

Численное решение дискретных уравнений (1.87) представлено на Рис.14. Оно было получено следующим образом [10]. На неустойчивое пространственно-однородное состояние $\theta_0=0.5$ в спиноподобной области накладывалось малое двоякопериодическое возмущение при $t=0$ и рассчитывалась его дальнейшая эволюция. Вычисления проводились на квадратной решетке 1200×1200 узлов с периодическими граничными условиями на границе. Период начального возмущения соответствовал критическому периоду, при котором непрерывное уравнение (1.88) теряет устойчивость по линейному приближению.

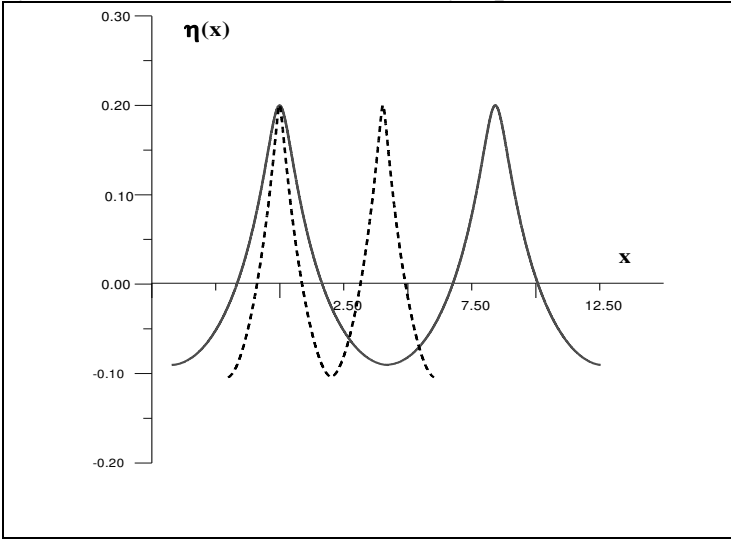


Рис.12. Профили распределения $\eta(x)$ при фиксированном значении $\eta_+=0.2$ и $\theta_0=0.5$ для различных значений константы взаимодействия: $\varphi=5$ (пунктирная линия) и $\varphi=8$ (сплошная линия). Соответствующие значения K равны соответственно 0.104 и 0.028.

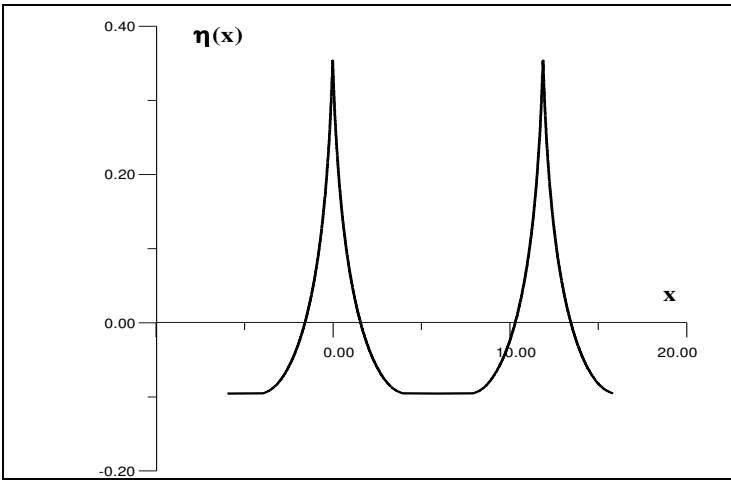


Рис.13. Пилообразные структуры в случае $K=U(\eta_+)$ при $\theta_0=0.5$ и $\varphi=8$.

Подставляя в линеаризованное уравнение (1.88) $\partial\eta/\partial t = D(\theta_0)\Delta\eta - \eta$ решение в виде диффузионной волны $\eta = \exp(i\vec{k}\vec{r} + \omega t)$, получаем дисперсионное уравнение $\omega = -1 - D(\theta_0)k^2$, откуда видно, что неустойчивость возникает только в спинопальной области ($D(\theta_0) < 0$) при возмущениях с волновым вектором $k > k_c = 1/\sqrt{|D(\theta_0)|}$. Значение k_c соответствует критическому периоду возмущения

$$L_c = 2\pi\sqrt{\sigma\Gamma|D(\theta_0)|}, \quad (1.94)$$

Коротковолновые флуктуации с $L < L_c$ нарастают, а длинноволновые с $L > L_c$ – убывают. При этом размер структур в стационарном состоянии примерно равен L_c . Как видно из Рис.14, при достаточно низких температурах поверхности ($\varphi > 5$) малое линейное периодическое возмущение с течением времени нарастает, становится нелинейным и трансформируется в систему островков плотной фазы, имеющих четко выраженную границу с разреженной фазой. Эти фазы находятся в динамическом равновесии друг с другом, по крайней мере в течение времени, много больше, чем характерное время их формирования. Такая картина эволюции системы из пространственно-однородного неустойчивого состояния через нарастание флуктуаций к упорядоченным островковым структурам характерна для спинопального распада.

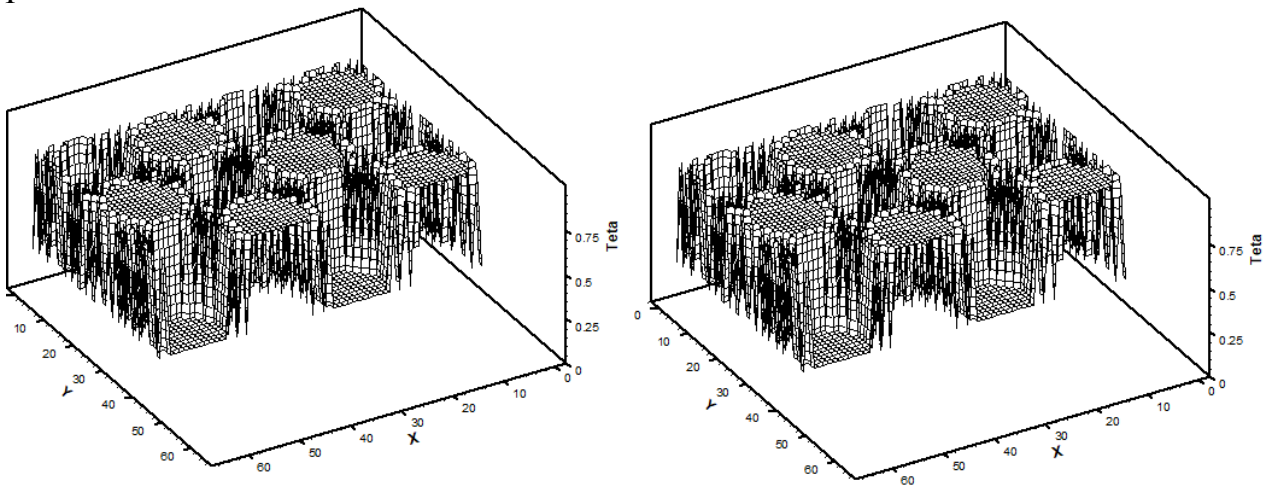


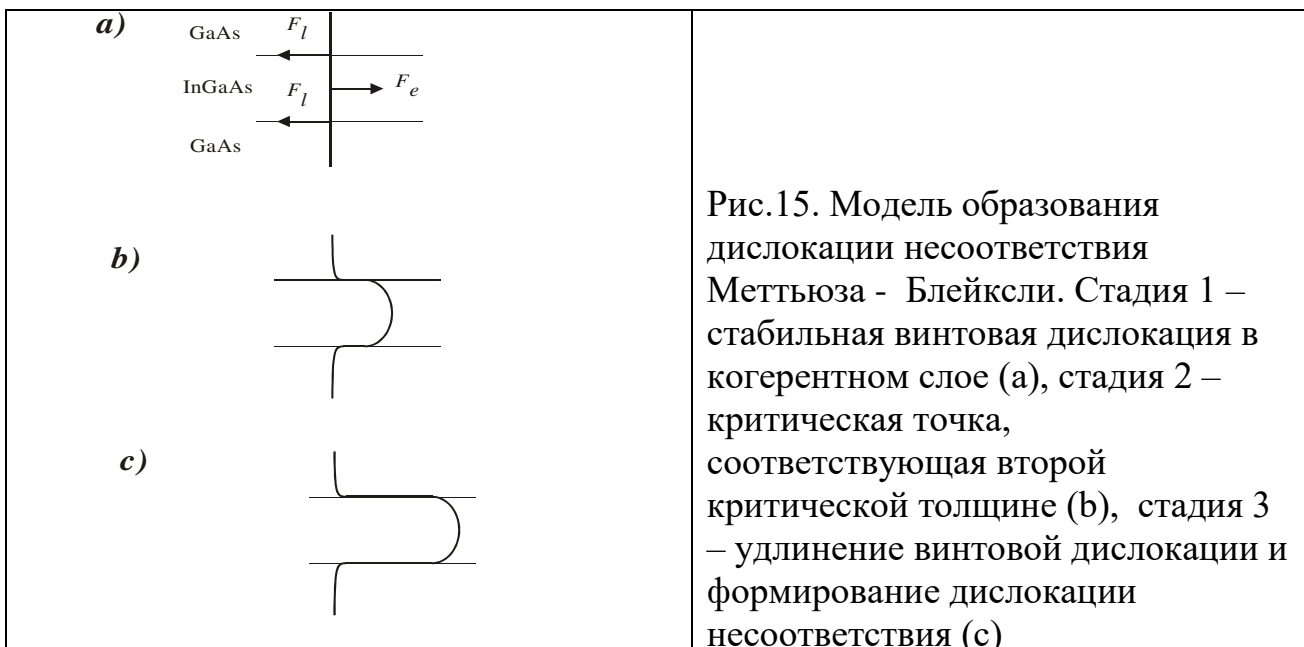
Рис.14. Эволюция морфологии поверхности при спинопальном распаде, $L_c=10$ нм, $\theta_0=1.2$, $\varphi=8$. Вверху – момент времени $t=0.01 \tau_A$, внизу – стационарное состояние.

1.11 Рассогласованные гетероэпитаксиальные системы. Квантовые точки

В рассогласованных гетероэпитаксиальных системах важнейшую роль играет процесс релаксации упругих напряжений, вызванных несоответствием решеток осаждаемого материала и подложки. Этот процесс имеет разный характер при различных параметрах рассогласования. Если рост идет по механизму Странского-Крастанова, вначале на поверхности образуется упруго-напряженный смачивающий слой, имеющий тот же параметр решетки, что и

материал подложки. Такой слой называют когерентным. При достижении некоторой критической толщины смачивающего слоя, который мы в дальнейшем будем называть второй критической толщиной, начинают образовываться дислокации несоответствия. После образования таких дислокаций эпитаксиальный слой растет с постоянной решетки осаждаемого материала. Модель формирования дислокаций несоответствия, позволяющая оценить вторую критическую толщину, была предложена Меттьюзом и Блейкли [106]. В дальнейшем ее изложении мы следуем работе [107]. Рассмотрим модель рассогласованной гетероэпитаксиальной системы, изображенную на Рис.15 для случая двойной гетероструктуры GaAs/InGaAs/GaAs. В такой модели винтовая дислокация в когерентном слое удлиняется в направлении гетерограницы и образует дислокацию несоответствия под действием двух сил: силы F_ε , стремящейся удлинить винтовую дислокацию в результате воздействия напряжений, и поверхностной силы F_l , действующей на ось дислокации, которая имеет противоположное направление и противоборствует развитию дислокации. До тех пор пока $F_\varepsilon < 2F_l$, винтовая дислокация стабильна, и удлинения не происходит, при этом напряженный слой остается когерентным. При $F_\varepsilon = 2F_l$ обе силы уравновешивают друг друга. При $F_\varepsilon > 2F_l$ винтовая дислокация удлиняется, и происходит релаксация напряжений через формирование дислокаций несоответствия. Силу F_ε можно определить как

$$F_\varepsilon = \frac{2G(1+\nu)}{(1-\nu)}bh\varepsilon_0 \cos \phi, \quad (1.95)$$



Здесь ε_0 есть рассогласование решеток, G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, b – вектор Бюргера дислокации, h – толщина напряженного слоя и ϕ – угол между направлением сдвига и направлением в плоскости поверхности пленки, которое перпендикулярно линии пересечения плоскости сдвига и гетерограницы. Сила F_l определяется выражением

$$F_l = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \left(1 - \nu \cos^2 \alpha\right) \left(\ln \frac{h}{b} + 1\right), \quad (1.96)$$

где α – угол между осью винтовой дислокации и вектором Бюргерса.

Сила F_l логарифмически возрастает с ростом толщины слоя, а сила F_ε возрастает линейно с увеличением толщины слоя и рассогласования решеток. Для двойной гетероструктуры вторая критическая толщина слоя h_{2c} , соответствующая началу образования дислокаций несоответствия, определяется из условия $F_\varepsilon = 2F_l$. В случае одной гетерограницы, очевидно, нужно положить $F_\varepsilon = F_l$. Из (1.95), (1.96) следует уравнение для h_{2c} вида

$$\frac{h_{2c}}{\ln(h_{2c}/b + 1)} = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \alpha)}{8\pi\varepsilon(1 + \nu) \cos \phi}, \quad (1.97)$$

Отсюда следует, что вторая критическая толщина уменьшается с увеличением рассогласования решеток ε_0 .

В середине 1980-х годов было экспериментально обнаружено, что для сильно рассогласованных систем существует еще один механизм релаксации напряжений. Этот механизм заключается в спонтанном формировании упруго-напряженных трехмерных островков нанометровых размеров на поверхности в некоторой области толщин. В этих островках происходит частичное снятие упругих напряжений; грубо говоря, можно считать, что островки сжаты или растянуты в плоскости поверхности, а в нормальном направлении имеют постоянную решетки осажденного материала. По-видимому, первой работой в данном направлении следует считать работу Голдстейна с сотр. [108], в которой было обнаружено спонтанное формирование наноостровков InAs в матрице GaAs при осаждении InAs на поверхности GaAs(100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии. В дальнейшем ансамбли когерентных трехмерных наноостровков были получены для многих других полупроводниковых гетероэпитаксиальных систем, рассогласованных по параметру решетки. Эти системы на сегодняшний день включают Ge/Si (Апетц и др. [109]) и InAs/Si (Цырлин и др. [110]) на поверхности кремния; InGaAs/GaAs (Леонард и др. [111]), InGaAs/AlGaAs (Жуков и др. [112]), InAlAs/AlGaAs [Леон и др. [113], Цацульников и др. [114]), InAs/InGaAs/GaAs (Устинов и др. [115]) и InP/InGaP (Карлссон и др. [116], Зандел и др. [117]) на поверхности GaAs; InAs/InGa(Al)As и InAs/InP на поверхности InP (Понше и др. [118], Фафард и др. [119], Устинов и др. [120]); GaInP/GaP, InAs/GaP и InP/GaP на поверхности GaP (Ли и др. [121], Джунно и др. [122]). В принципе, для любой сильно рассогласованной гетероэпитаксиальной системы в определенном интервале толщин осаждения процесс формирования когерентных трехмерных островков является энергетически выгодным. В случае молекулярно-пучковой эпитаксии момент начала процесса формирования трехмерных островков экспериментально регистрируется непосредственно в процессе роста с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение. При изменении механизма роста с двумерного на трехмерный происходит резкий переход от линейчатой картины дифракции к точечной [41]. Толщина

смачивающего слоя, соответствующая началу формирования когерентных трехмерных островков, называется первой критической толщиной h_{1c} . В дальнейшем, если не оговорено особо, термин «критическая толщина» понимается именно как первая критическая толщина ($h_{1c} \equiv h_c$). Экспериментальные данные по различным системам показывают, что значение критической толщины убывает с ростом рассогласования решеток и повышением температуры поверхности [34,41,123]. В частности, для системы Ge/Si(100) с рассогласованием решеток 4% критическая толщина при температуре 600°C составляет примерно 4.6 МС [124], а для системы InAs/GaAs(100) с рассогласованием решеток 7% критическая толщина при типичных ростовых температурах островкового слоя 450–500°C – 1.7–1.8 МС [125,126]. При этом для достаточно большого значения ε_0 первая критическая толщина действительно меньше второй. Это означает, что при $h < h_{1c}$ имеет место двумерный рост, в интервале толщин $h_{1c} < h < h_{2c}$ формируются когерентные островки, а при $h > h_{2c}$ происходит образование дислокаций несоответствия. На Рис.16 приведены зависимости двух критических толщин от молярной доли индия x в твердом растворе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ для системы InGaAs/GaAs(100) [34], иллюстрирующие возможные механизмы релаксации напряжений при различных значениях параметра рассогласования. Очевидно, ε_0 увеличивается линейно от 0 до 7% при увеличении x от 0 до 1. При $x < 0.2$, или $\varepsilon_0 < 1.4$, формирования когерентных островков не наблюдается, а сразу происходит снятие напряжений за счет формирования дислокаций несоответствия. При $x > 0.2$, или $\varepsilon_0 > 1.4$, вначале происходит формирование когерентных островков и только затем – образование дислокаций.

Для оценки критической толщины перехода от двумерного к трехмерному росту можно воспользоваться моделью Мюллера-Керна [127], суть которой заключается в следующем. Рассмотрим трехмерный островок из i атомов, образованный на поверхности смачивающего слоя высоты h . Как и в случае формирования дислокаций несоответствия, движущей силой образования островка является релаксация упругих напряжений, то есть упругая энергия, приходящаяся на один атом в островке меньше, чем в смачивающем слое [42].

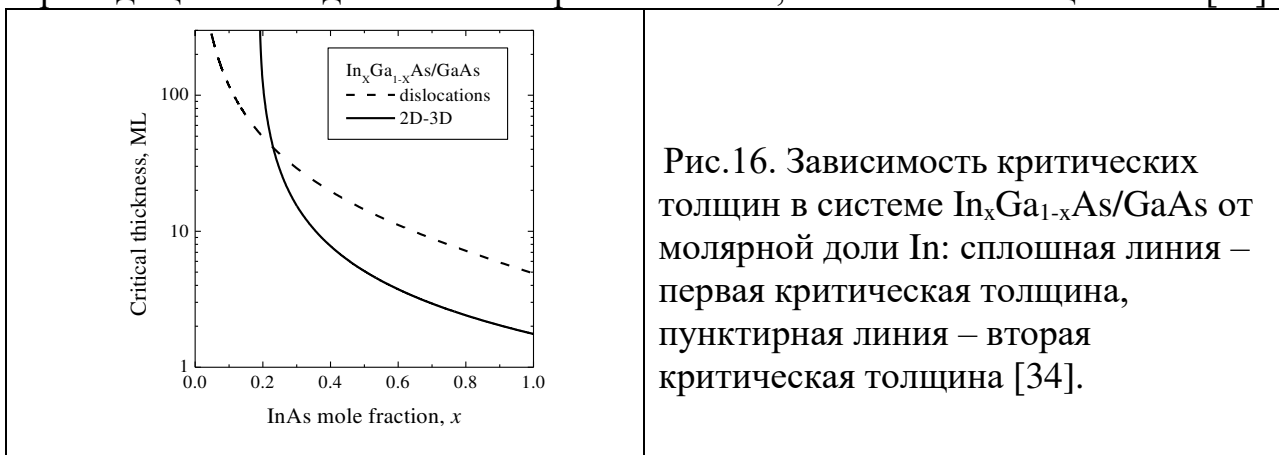


Рис.16. Зависимость критических толщин в системе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ от молярной доли In: сплошная линия – первая критическая толщина, пунктирная линия – вторая критическая толщина [34].

Степень релаксации упругих напряжений в островке, вообще говоря, является функцией его формы [41]. Для пирамидального островка она может

быть рассчитана как функция контактного угла ϕ [128,129]; соответствующие результаты будут приведены в Главе III. Сейчас же для простоты предположим, что упругие напряжения в островке много меньше, чем в смачивающем слое. Тогда выигрыш в упругой энергии за счет образования островка равен упругой энергии i атомов в смачивающем слое: $\Delta F_{elas} = \lambda \varepsilon_0^2 \Omega i$, где λ – модуль упругости осаждаемого материала, Ω – объем, приходящийся на один атом в кристаллической фазе. С другой стороны, для образования островка необходимо затратить энергию, связанную с преодолением потенциала притяжения подложки. Согласно модели Мюллера-Керна, энергия взаимодействия атомов с подложкой равна $-\Psi_0 \exp(-h/d_0 k_0)$, где Ψ_0 – смачивающая энергия на поверхности подложки, h – высота, на которой находится атом, d_0 – высота монослоя и k_0 – коэффициент релаксации, имеющий значение порядка единицы. Смачивающая энергия на поверхности подложки оценивается по формуле $\Psi_0 = \gamma_s - \gamma_d - \gamma_{s-d}$, где γ_s – поверхностная энергия материала подложки, γ_d – поверхностная энергия осаждаемого материала и γ_{s-d} – поверхностная энергия границы раздела между ними. Для достаточно высоких островков можно считать, что энергия взаимодействия атомов островка с подложкой много меньше, чем атомов смачивающего слоя. Тогда энергия, затраченная на преодоление притяжения подложки равна, энергии взаимодействия с подложкой i атомов на поверхности смачивающего слоя, взятой с обратным знаком: $\Delta F_{attr}(h) = (\Psi_0/d_0) \exp(-h/d_0 k_0)$. Очевидно, при $\Delta F_{attr} > \Delta F_{elas}$ смачивающий слой стабилен, тогда как при $\Delta F_{attr} < \Delta F_{elas}$ формирование островков становится энергетически выгодным. Толщина смачивающего слоя h_{eq} , соответствующая $\Delta F_{attr}(h_{eq}) = \Delta F_{elas}$, называется равновесной толщиной. При $h < h_{eq}$ слой стабилен, поскольку смачивающие силы превосходят упругие, а при $h > h_{eq}$ – метастабилен, поскольку упругие силы превосходят смачивающие. Для h_{eq} имеем выражение [127]

$$h_{eq} = k_0 d_0 \ln \left(\frac{\Psi_0}{d_0 \lambda \varepsilon_0^2} \right), \quad (1.98)$$

которое показывает, что равновесная толщина увеличивается с увеличением смачивающей энергии и уменьшается с увеличением рассогласования решеток. Отметим, что для очень больших значений ε_0 рассчитанная по формуле (1.98) равновесная толщина может быть меньше 1 монослоя. Это означает, что островки могут формироваться не по механизму Странски-Крастанова, а по механизму Фольмера-Вебера. Такой механизм при определенных условиях роста наблюдается, например, в системе InAs/Si(100) с рассогласованием 10.6% [130]. Поскольку в приведенном рассмотрении не учитывалось изменение поверхностной энергии системы при образовании островка, критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту h_c будет несколько отличаться от h_{eq} . Если формирование дополнительной боковой поверхности островка энергетически невыгодно, то $h_c > h_{eq}$. В этом случае h_c будет иметь вид $h_c = f[T, \{E_i\}, V] h_{eq}$, (1.99)

где T – температура поверхности, $\{E_i\}$ обозначает совокупность энергетических параметров гетероэпитаксиальной системы (упругие константы, поверхностная энергия, смачивающая энергия и т.д.), V – скорость роста, причем зависимость критической толщины от скорости роста очень слабая. Соответствующее выражение для h_c будет получено в Главе III.

Существует несколько теоретических моделей процесса формирования когерентных трехмерных островков в гетероэпитаксиальных системах, рассогласованных по параметру решетки. Они делятся на две категории: термодинамические [42,43,45,131–138] и кинетические [139–148]. В термодинамических моделях рассматривают систему, состоящую из подложки, смачивающего слоя и когерентных островков при заданной температуре и количестве осажденного материала (десорбцией пренебрегается). Предполагается, что все релаксационные процессы в системе закончились и в ней установилось термодинамически равновесное состояние. Для этого равновесного состояния ищется минимум свободной энергии упорядоченной системы F_{min} , отвечающий наиболее энергетически выгодной конфигурации ансамбля островков. В простейшем случае однородного распределения по размерам такая конфигурация задается размером островков L_{opt} , при котором свободная энергия имеет минимум. Затем минимальная энергия упорядоченной системы с островками сравнивается с энергией неупорядоченной системы без островков F_0 , но при том же количестве осажденного материала. Если оказывается, что $\Delta F_{min} \equiv F_{min} - F_0 < 0$ и размер L_{opt} конечен, то такая конфигурация ансамбля островков является стабильной. Если $\Delta F_{min} > 0$, то смачивающий слой стабилен, и образования островков не происходит. Если $\Delta F_{min} < 0$, но $L_{opt} \rightarrow \infty$, то в системе имеется термодинамическая тенденция к оствальдовскому созреванию, и в равновесном состоянии образуется один островок бесконечного размера.

Наиболее известной и исторически первой термодинамической моделью формирования островков в рассогласованных гетероэпитаксиальных системах является модель Щукина и др. [42], которую мы изложим для случая разреженной системы невзаимодействующих островков. Пусть начальное состояние гетероэпитаксиальной системы отвечает смачивающему слою толщиной H_0 , а конечное – системе островков одинакового латерального размера L в форме пирамиды с квадратным основанием с углом при основании пирамиды ϕ . Считаем, что островки поглотили весь материал из смачивающего слоя, тогда их поверхностная плотность $N = 6H_0 \cotan \phi / L^3$. Рассмотрим изменение внутренней энергии системы при образовании одного островка (энтропийным вкладом в свободную энергию при этом пренебрегается). Оно содержит три слагаемых:

$$\Delta E_{isl} = \Delta E_{facets} + \Delta E_{elas} + \Delta E_{edges}, \quad (1.100)$$

Первое слагаемое учитывает изменение поверхностной энергии при образовании боковых поверхностей островка

$$\Delta E_{facets} = \left[\frac{\gamma(\phi)}{\cos \phi} - \gamma(0) \right] L^2, \quad (1.101)$$

где $\gamma(0)$ – поверхностная энергия осажденного материала для грани в плоскости поверхности подложки, $\gamma(\phi)$ – поверхностная энергия для боковых граней пирамиды. Очевидно, $\Delta E_{facets} > 0$, то есть фасетирование поверхности без учета упругих напряжений энергетически невыгодно. Второе слагаемое в (1.100) учитывает изменение упругой энергии при образовании островка и состоит из трех вкладов

$$\Delta E_{elas} = -f_1(\phi)\lambda\varepsilon_0^2 L^3 - f_2(\phi)\tau\varepsilon_0 L^2 - f_3(\phi)\frac{\tau^2}{\lambda} L \ln\left(\frac{L}{2\pi a}\right), \quad (1.102)$$

Первый вклад в (1.102) дает изменение объемной упругой энергии, второй – перенормировку поверхностной энергии боковых граней островка, вызванную упругими напряжениями, третий вклад возникает из-за сингулярности тензора поверхностных напряжений в углах пирамиды [161,162]. Функция ΔE_{elas} квадратична по модулю упругости λ и характерному значению тензора поверхностных напряжений τ , величина a в (1.102) есть постоянная решетки. Все три вклада в ΔE_{elas} отрицательны, то есть при образовании островка понижается как объемная, так и поверхностная упругая составляющая энергии системы. Наконец, третье слагаемое в (1.100) учитывает изменение межфазовой энергии по периметру границы островка:

$$\Delta E_{edges} = f_4(\phi)\eta L, \quad (1.103)$$

где η – межфазовая энергия на единицу длины границы островка. Это слагаемое всегда больше нуля, так как образование границы энергетически невыгодно. Функции $f_i(\phi)$ в (1.102), (1.103) зависят от кристаллографических плоскостей боковых граней островка.

Суммируя все вклады и переходя от ΔE_{isl} к изменению энергии на единицу площади поверхности $\Delta E \equiv N\Delta E_{isl}$, выражению для ΔE можно придать вид:

$$\Delta E(l) = E_0 \left[\frac{\alpha}{e^{1/2}l} - \frac{\ln(e^{1/2}l)}{l^2} \right], \quad (1.104)$$

Здесь l – латеральный размер островка, выраженный в единицах характерного размера

$$L_0 = 2\pi a \exp\left[\frac{f_4(\phi)\eta\lambda}{f_3(\phi)\tau^2} + \frac{1}{2} \right], \quad (1.105)$$

Контрольный параметр α определяется выражением

$$\alpha = \left[\frac{\gamma(\phi)}{\cos \phi} - \gamma(0) - f_2(\phi)\tau\varepsilon_0 \right] \frac{e^{1/2}\lambda L_0}{f_3(\phi)\tau^2}, \quad (1.106)$$

С учетом перенормировки поверхностной энергии, вызванной упругими напряжениями, параметр α может быть как положительным, так и отрицательным. Константу E_0 в (1.104) мы не выписываем как несущественную для анализа. Функции $E'(l) = \Delta E(l)/E_0$, полученные из (1.104) при различных

значениях контрольного параметра α , представлены на Рис.17. Как видно из приведенных графиков, при $\alpha < 1$ минимум энергии системы с островками размера L_{opt} меньше, чем энергия смачивающего слоя, а значит, в такой системе в термодинамическом равновесии образуется устойчивый ансамбль островков. При увеличении α в области $1 < \alpha < 2e^{-1/2}$ минимум $E'(L_{opt})$ становится больше нуля, а при $\alpha > 2e^{-1/2}$ пропадает совсем, а значит, в этой области образование островков энергетически невыгодно.

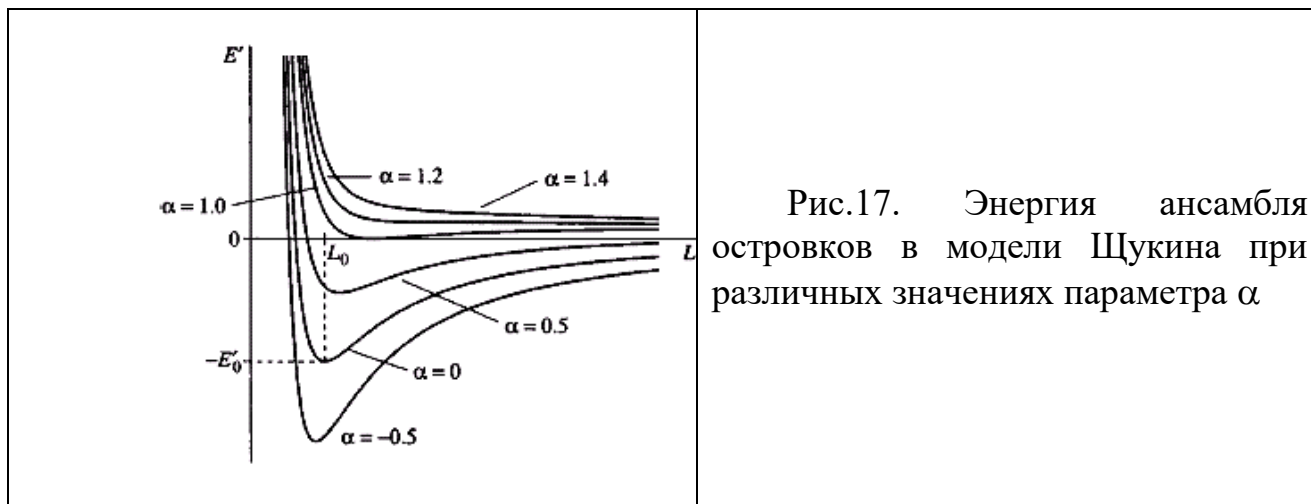
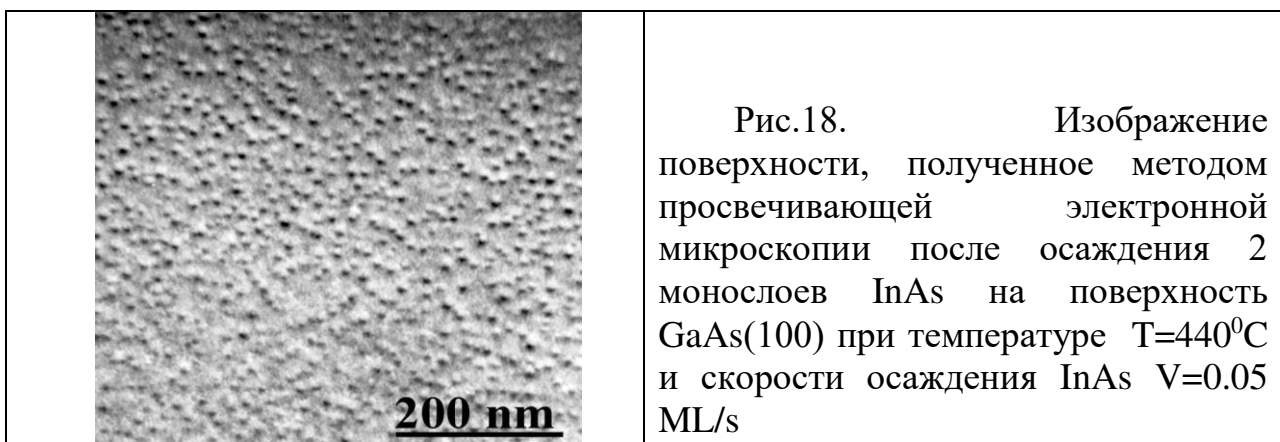


Рис.17. Энергия ансамбля островков в модели Щукина при различных значениях параметра α

Кинетический подход к исследованию процессов формирования когерентных островков в рассогласованных гетероэпитаксиальных системах позволяет, в принципе, при известных энергетических параметрах системы (поверхностная энергия, упругие константы и т.д.) и условиях роста (температура поверхности, скорость осаждения, эффективная толщина осаждения и т.д.) рассчитать эволюцию во времени функции распределения островков по размерам. Кроме того, кинетические модели дают возможность найти зависимость структурных характеристик ансамбля островков от всех управляющих параметров ростового процесса, а не только от равновесных параметров (температура и количество материала). В этом заключается его несомненное преимущество. Например, экспериментально наблюдаемая зависимость размера и плотности островков в системах InAs/GaAs(100) [163–165] и Ge/Si(100) [166] от скорости осаждения в принципе не может быть объяснена с позиций равновесной теории. Кинетика формирования когерентных островков на начальном этапе гетероэпитаксиального роста будет детально рассмотрена в Главе III.

Рассмотри теперь кратко вопрос об электронных свойствах упруго-напряженных островков, образующихся на промежуточном этапе роста рассогласованных полупроводниковых систем. На Рис.18 в качестве примера приведено изображение ансамблей островков в системах InAs/GaAs(100), полученное методом просвечивающей электронной микроскопии. В данном случае InAs островки имеют средний латеральный размер примерно 10 нм и поверхностную плотность $7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. При таких размерах островков плотность

энергетических состояний, которые могут занимать носители заряда внутри островка, существенно отличается от плотности энергетических состояний в объемном полупроводнике. Как известно [167], в объемном полупроводнике электроны и дырки могут иметь любую энергию из числа разрешенных энергетических состояний, находящихся внутри зоны проводимости и валентной зоны соответственно. Движение носителей заряда в идеальном кристалле имеет тот же характер, что и в свободном пространстве, с заменой реальной массы электронов и дырок их эффективными массами. Это связано с тем, что носители заряда двигаются в периодическом потенциале решетки твердого тела. Для плотности энергетических состояний электронов объемного полупроводника $\rho^{3D}(E)$ вблизи края зоны проводимости E_0 справедливо выражение



$$\rho^{3D}(E) = \frac{(2m/\hbar^2)^{3/2}}{2\pi^2} (E - E_0)^{1/2}, \quad (1.107)$$

где \hbar – постоянная Планка и m – эффективная масса электрона. Как видно из этой формулы, на краю зоны проводимости функция $\rho^{3D}(E)$ равна нулю, поэтому число электронов, которые могут находиться в состояниях с низкой энергией вблизи E_0 , весьма мало. Между тем, именно эти электроны участвуют в оптических переходах с испусканием или поглощением фотона.

Рассмотрим теперь случай двойной гетероструктуры типа квантовой ямы [34], когда тонкий слой полупроводникового материала с меньшей шириной запрещенной зоны E_g заключен между двумя слоями полупроводника с большей шириной запрещенной зоны E_g^B . Для определенности будем говорить о гетероструктуре типа I, когда запрещенная зона узкозонного материала целиком находится внутри запрещенной зоны широкозонного материала. Тогда широкозонные «обкладки» являются барьерами для движения как электронов, так и дырок узкозонного полупроводника. Уровни энергии электронов находятся из решения стационарного уравнения Шредингера для волновой функции $\Psi(\mathbf{R})$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \right] \Psi = E\Psi, \quad (1.108)$$

с соответствующими условиями на гетерогранице. Нетрудно убедиться, что в идеализированном случае, когда потенциал $U(\mathbf{R})$ есть одномерная квантовая яма длины L с барьерами бесконечной высоты, движение электронов будет квазиклассическим в направлениях вдоль барьеров, а в направлении, перпендикулярном барьеру, возникнут дискретные уровни энергии

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 n^2, \quad (1.109)$$

Очевидно, что расстояние между двумя низшими уровнями энергии в зоне проводимости составляет заметную величину только при достаточно малых значениях L . В этом и состоит суть квантово-размерного эффекта: для его проявления необходимо, чтобы характерный размер структур (в данном случае – ширина квантовой ямы) был порядка длины волны де-Бройля для электрона в объемном полупроводнике (примерно 20 нм в случае GaAs). Из (1.109) следует, что минимальная энергия оптических переходов в гетероструктуре типа квантовой ямы равна

$$E_{opt} = E_g + E_{e1} + E_{h1} \equiv E_g + \Delta E(L) \quad (1.110)$$

где E_{e1} и E_{h1} – минимальный и максимальный дискретные уровни энергии для электронов и дырок соответственно. Таким образом, квантово-размерный эффект приводит к зависимости длины волны излучения от ширины ямы; из (1.109) следует, что чем шире яма, тем меньше энергия фотона и больше длина волны. То, что в квантовой яме существуют дискретные уровни энергии, приводит к перераспределению электронных состояний внутри зоны проводимости. Можно показать [41], что плотность энергетических состояний в случае «двумерной» гетероструктуры имеет вид

$$\rho^{2D}(E) = \sum_n \frac{n}{\pi \hbar^2 L} \Theta(E - E_n), \quad (1.111)$$

где $\Theta(E - E_n)$ – функция ступени.

Совершенно аналогично, для случая одномерной квантово-размерной структуры типа «квантовой проволоки», в которой движение носителей заряда ограничено по двум направлениям, для собственных значений энергии E_{nm} получим формулу типа (1.109), но с двумя квантовыми числами n и m . При этом движение носителей квазиклассично в направлении квантовой проволоки и вырождено по двум другим направлениям. Плотность энергетических состояний электронов в квантовой проволоке имеет вид

$$\rho^{1D}(E) = \sum_{nm} \frac{(n^2 + m^2)^{1/2}}{2\pi \hbar L} N_{QW} (E - E_{nm})^{-1/2}, \quad (1.112)$$

где N_{QW} – поверхностная плотность квантовых проволок. Наконец, для трехмерного островка, у которого все линейные размеры составляют величину порядка нескольких десятков нм, движение носителей заряда будет вырождено по всем трем направлениям, откуда и происходит название «квантовая точка». Для собственных значений энергии E_{nml} будем иметь формулу типа (1.109) с тремя квантовыми числами n, m и l . При этом плотность энергетических

состояний электронов в квантовой точке является суммой атомно-подобных дискретных уровней энергии

$$\rho^{0D}(E) = \sum_{nml} 2N_{QD} \delta(E - E_{nml}) \quad (1.113)$$

где N_{QD} – поверхностная плотность квантовых точек и $\delta(E - E_{nml})$ – дельта-функция Дирака. Физический смысл формулы (1.113) очевиден: на каждом дискретном уровне энергии в квантовой точке может находиться два электрона с различными ориентациями спинов, а плотность этих уровней определяется плотность самих квантовых точек. Изменение плотности состояний при уменьшении размерности структуры иллюстрируется Рис.19 [41]. Дискретный атомоподобный спектр энергий в квантовой точке и его зависимость от размера островка позволяет создавать полупроводниковые лазеры и другие оптоэлектронные устройства с активной областью на основе ансамблей квантовых точек, обладающие следующими преимуществами: 1) возможность изменения длины волны за счет размера островков; 2) высокая температурная стабильность при комнатной температуре за счет дискретизации уровней энергии и 3) низкий пороговый ток за счет перераспределения плотности состояний внутри зоны проводимости и валентной зоны. Читателям, интересующимся оптическими свойствами квантовых точек и лазерами на их основе, мы рекомендуем монографии [34] и [41], где эти вопросы освещены достаточно подробно.

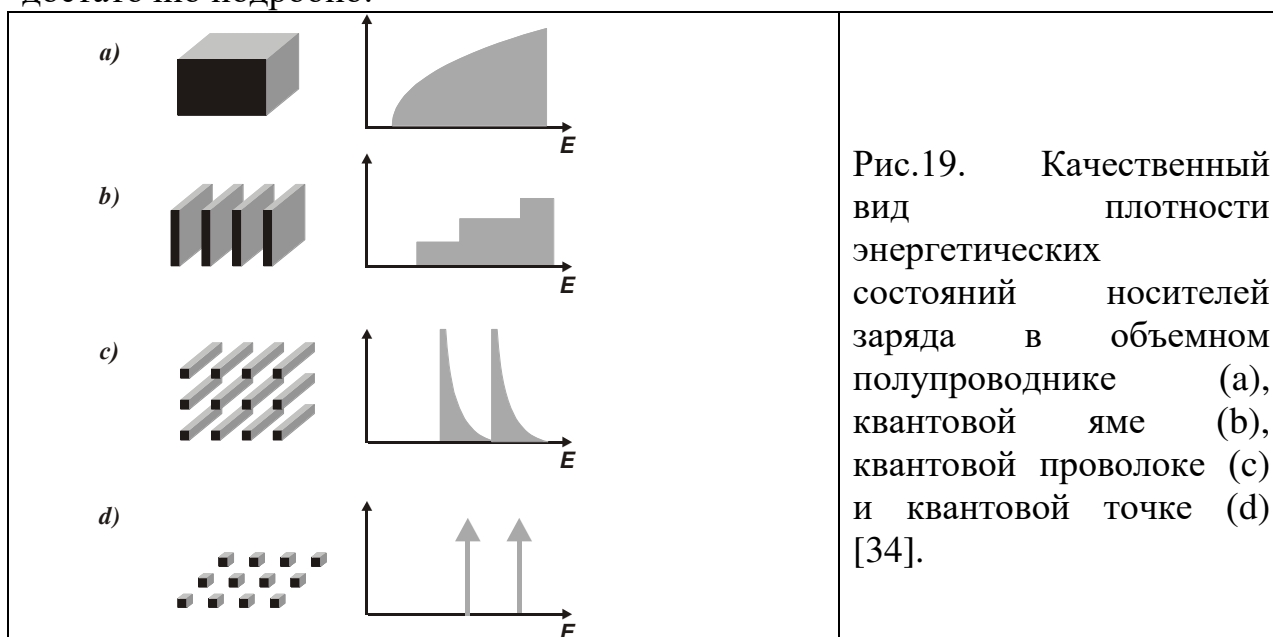


Рис.19. Качественный вид плотности энергетических состояний носителей заряда в объемном полупроводнике (а), квантовой яме (б), квантовой проволоке (с) и квантовой точке (д) [34].

Разумеется, реальный ансамбль квантовых точек на поверхности полупроводникового материала всегда обладает некоторым разбросом по размерам, а формула (1.113) записана для случая полностью однородного ансамбля островков одинакового размера и формы. В результате плотность состояний неоднородного ансамбля квантовых точек будет зависеть от распределения островков по размерам, как показано на Рис.20. Зависимость энергии от размера островков, изображенная на этом рисунке, является убывающей функцией L в соответствии с выражением (1.109).

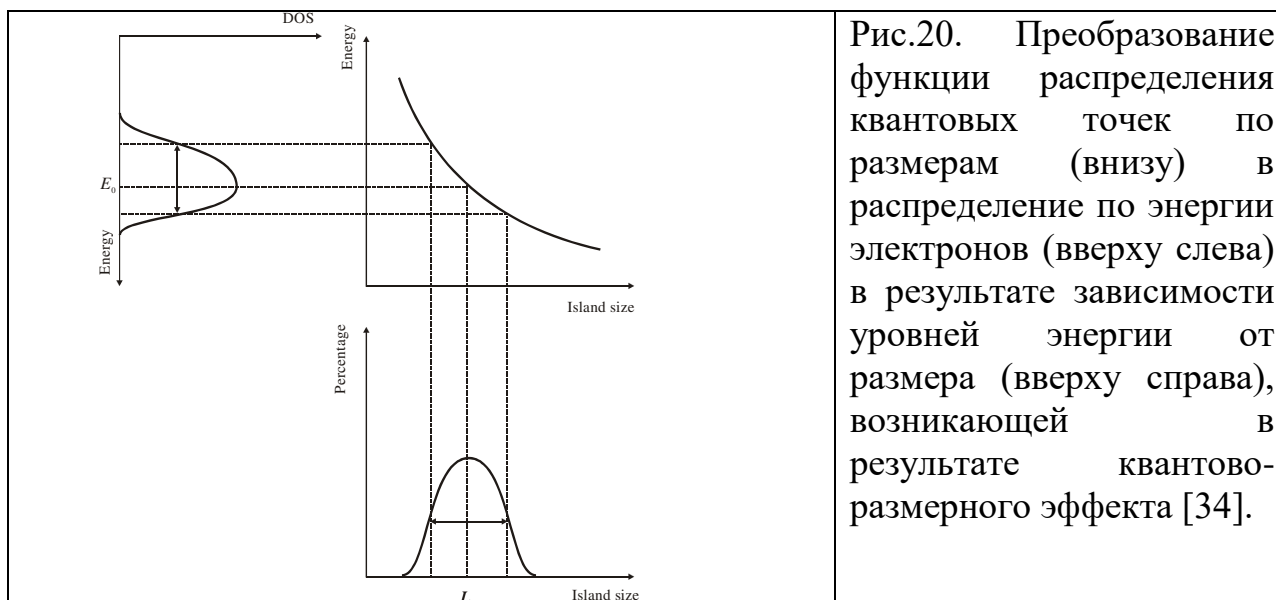


Рис.20. Преобразование функции распределения квантовых точек по размерам (внизу) в распределение по энергии электронов (вверху слева) в результате зависимости уровней энергии от размера (вверху справа), возникающей в результате квантово-размерного эффекта [34].

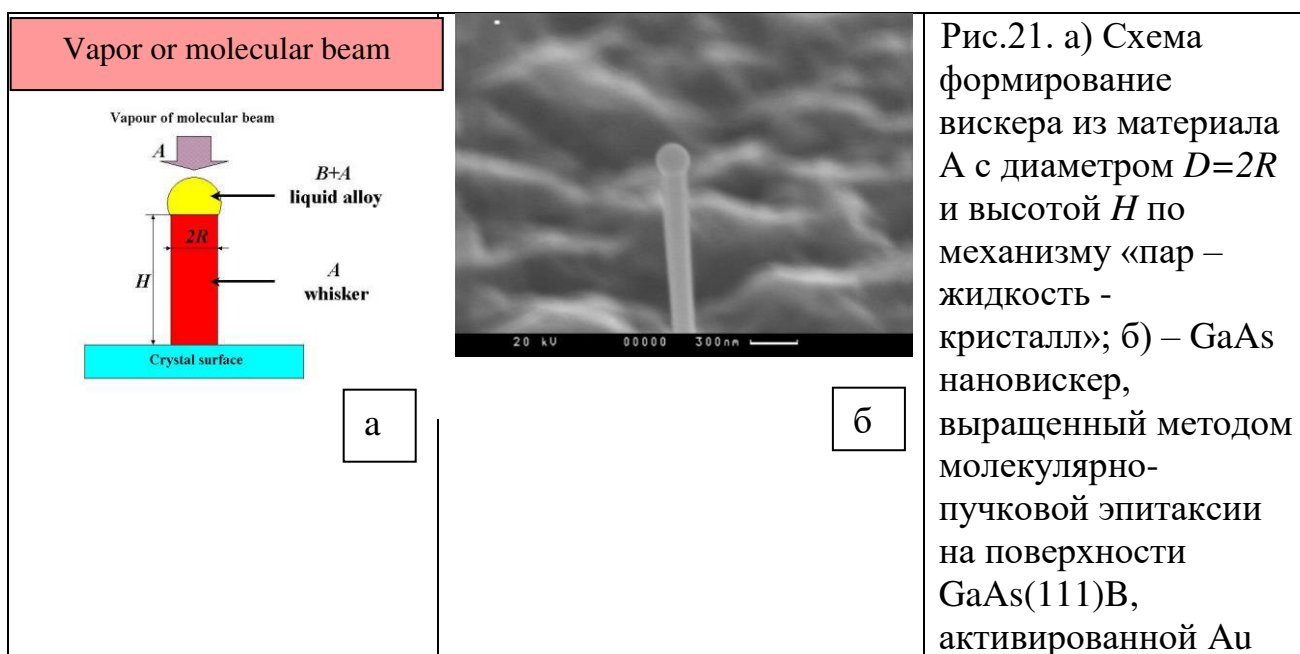
Ясно, что для реальных систем средний размер L_0 для данной системы материалов будет определять максимум плотности состояний, а следовательно – доминирующую длину волны излучения, тогда как дисперсия по размерам будет давать ширину распределения по энергиям, а следовательно – ширину линии люминесценции. Конечно, расчет зависимости $E(L)$ должен проводиться для реальной геометрии островка и конечной высоты барьера на гетерогранице, соответствующие результаты можно найти, например, в [41].

1.12. Рост на активированных поверхностях. Нановискеры

Направленный рост нитевидных кристаллов, или вискерсов (от английского слова whiskers – усы) на поверхностях, активированных каплями катализатора роста, был открыт Вагнером и Эллисом в экспериментах по газофазному осаждению кремния из паров SiCl_4 и H_2 на поверхности $\text{Si}(111)$, активированной золотом [168]. Нитевидные кристаллы обычно выращиваются в три этапа [168,169]. На первом этапе происходит нанесение буферного эпитаксиального слоя материала (например, Si или GaAs) на поверхность для выравнивания ее возможных неоднородностей. На втором этапе формируются капли катализатора роста. В простейшем случае для этого на поверхность напыляют тонкую пленку золота толщиной порядка 1 нм. На третьем этапе поверхность разогревают до температуры выше точки эвтектики, при которой возможно образование капель жидкого раствора материала и катализатора (Au-Si , Au-Ga), и производят нанесение материала. Ключевой эффект активации поверхности заключается в том, что рост на поверхности под каплей происходит во много раз быстрее, чем на неактивированной части поверхности.

Для объяснения механизма формирования нитевидных кристаллов на активированных поверхностях Вагнером и Эллисом был предложен механизм роста «пар – жидкость – кристалл», суть которого заключается в следующем. Предположим, что в системе созданы такие условия роста, при которых эпитаксиальный рост на неактивированной поверхности достаточно медленный, и адсорбция вещества из газообразной среды происходит, в

основном, на поверхности капли раствора. В случае газофазной эпитаксии такие условия роста обычно обеспечиваются низкой температурой поверхности, при которой скорость химической реакции у поверхности подложки невелика [168]. Кроме того, висеры обычно растут на той поверхности, для которой обычный эпитаксиальный рост кристалла происходит медленнее всего, например, на поверхности Si(111) в случае кремния. Адсорбция вещества на поверхности капли приводит к тому, что раствор становится пересыщенным и кристаллизуется на поверхности подложки под каплей. В результате под каплей растет кристаллический столбик с латеральным размером, примерно равным диаметру капли, а сама капля движется вверх со скоростью, равной скорости роста висера. При невысоких эффективных пересыщениях газообразной среды зародышеобразование на боковых гранях висера очень мала, поэтому расширения висера в латеральном направлении не происходит. Рост висеров по механизму «пар – жидкость – кристалл» схематически изображен на Рис. 21.



После работы Вагнера и Элліса эксперименты по выращиванию висеров различных полупроводниковых материалов (Si, GaAs, InP) стали активно развиваться различными группами. В нашей стране большой вклад в этом направлении был сделан Гиваргизовым [170–172]. В 1970-х годах характерный диаметр висеров составлял несколько микрон. В дальнейшем развитие ростовых технологий и методов диагностики привели к созданию нановисеров с характерным диаметром порядка нескольких десятков нанометров [169,173–181]. Полупроводниковые нановисеры являются одномерными квантово-размерными объектами, обладающими уникальными транспортными и оптическими свойствами [169, 180–183]. Это делает их весьма перспективными элементами для создания нового поколения полевых транзисторов с толщиной проводящего канала всего несколько нанометров и светоизлучающих приборов

с сверхнизким потреблением энергии [169]. Структурные параметры нановискеров, обладающих малым латеральным размером, большими (10–100) отношениями высоты к диаметру, высокой поверхностной плотностью (до 10^{10}см^{-2}) позволяют использовать их и в других областях, например, в качестве многоострийных катодов, зондов для атомно-силовых микроскопов, для химического анализа газов и жидкостей, в биосенсорах, детектирующих вирусы и т.д. Морфология ансамбля нановискеров зависит от начального распределения капель по размерам и от условий роста. Например, в методе молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности, активированной слоем золота, структурные свойства нановискеров определяются толщиной слоя золота d_{Au} и методом его разогрева, температурой поверхности при эпитаксиальном росте T , скоростью осаждения V и эффективной толщиной осаждения H . Два примера ансамблей GaAs нановискеров, выращенных на поверхности GaAs(111)В, активированной золотом, приведены на Рис. 22 и 23.

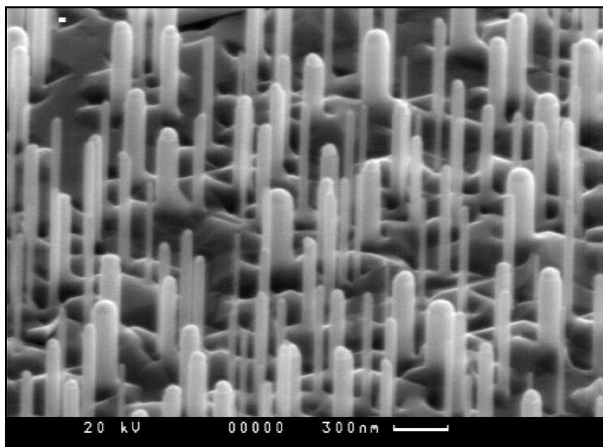


Рис.22. Изображение GaAs нановискеров на поверхности GaAs(111)В, полученное методом электронной микроскопии. Рост производился методом молекулярно-пучковой эпитаксии при $d_{Au} = 2$ нм, $T=5500\text{C}$, $V=0.5$ МС/секи $H_0=500$ нм.

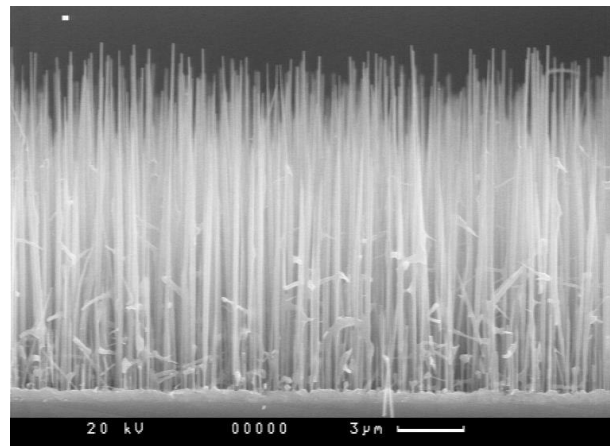


Рис.23. То же, что и на Рис. 23 при $d_{Au}=0.6$ нм, $T=585^0\text{C}$, $V=1$ МС/сек и $H=1500$ нм.

В настоящее время для выращивания нановискеров используются как различные варианты метода газофазной эпитаксии [174–177], так и метод молекулярно-пучковой эпитаксии [178,179,184,185]. В методе газофазной эпитаксии процессы формирования нановискеров имеют характер, близкий к равновесному, а в методе молекулярно-пучковой эпитаксии – существенно неравновесный характер. Для теоретического описания процесса формирования вискеров при газофазной эпитаксии до сих пор используется модель Гиваргизова-Чернова [186], предложенная в начале 1970-х годов. Основные положения данной модели сводятся к следующему. Пусть вискер

цилиндрической формы диаметра D и длины L образуется по механизму «пар – жидкость – кристалл» на поверхности с эвтектическими каплями, приведенной в соприкосновение с пересыщенным паром. Считаем, что диаметр вискера равен диаметру капли. Разность химических потенциалов в единицах $k_B T$ в паровой фазе и в кристалле с плоской поверхностью задана условиями осаждения и равна $\Delta\mu^0$. Однако поверхность вискера искривлена, что приводит к появлению дополнительного давления за счет размерного эффекта Гиббса-Томсона. Увеличение химического потенциала в цилиндрическом вискере диаметра D и длины L равно поверхностной энергии вискера $\pi D L \gamma_{sv}$, деленной на число частиц в вискере $\pi D^2 L / 4 \Omega_s$, то есть $4 \Omega_s \gamma_{sv} / D$ где γ_{sv} – поверхностная энергия на границе кристалл-пар на единицу площади и Ω_s – объем атома в кристалле. В результате эффективная разность химических потенциалов в газообразной и твердой фазе уменьшается и становится равной $\Delta\mu_v = \Delta\mu^0 - 4 \Omega_s \gamma_{sv} / k_B T D$. Далее, на основе анализа экспериментальных данных, Гиваргизов и Чернов предположили, что скорость роста вискера dL/dt квадратично зависит от $\Delta\mu_v$. Тогда для dL/dt получим выражение

$$dL/dt = K \Delta\mu_v^2 = K \left[\Delta\mu^0 - \frac{D_0}{D} \right]^2, \quad (1.114)$$

где K – неизвестный коэффициент кристаллизации и $D_0 = 4 \Omega_s \gamma_{sv} / k_B T$ – характерный размер Гиваргизова-Чернова.

Из (1.114) следует два важных вывода. Во-первых, при данном пересыщении пара существует определенный минимальный диаметр капли $D_{min} = D_0 / \Delta\mu^0$, при котором скорость роста вискеров обращается в ноль, то есть на каплях с диаметром $D < D_{min}$ вискеры расти не могут. Во-вторых, скорость роста вискеров увеличивается при увеличении диаметра капли, поэтому толстые вискеры должны быть выше тонких. Возрастающая зависимость высоты вискеров от их диаметра действительно наблюдается во многих экспериментах по осаждению на активированных поверхностях [172], в том числе и для нановискеров [187]. Анализируя полученные зависимости $L(D)$, можно экспериментально определить величины K и D_0 . Разумеется, это возможно только в том случае, если зависимость скорости роста от диаметра капли и пересыщения действительно подчиняется уравнению (1.114).

Обобщением модели Гиваргизова-Чернова является модель, основанная на теории нуклеации двумерных зародышей кристалла на верхней грани вискера из пересыщенного раствора в капле [172]. В большинстве случаев рост кристаллов из раствора происходит послойно. Будем считать, что характер нуклеации двумерных зародышей на растущей грани вискера – полицентрический, то есть в каждом слое успевает зародиться много зародышей. Их латеральный рост и слияние и приводят к формированию сплошного слоя. Считаем пересыщение раствора ζ постоянным и примерно равным пересыщению пара. В случае постоянного пересыщения постоянны как скорость нуклеации I , так и скорость латерального роста зародышей v . Поэтому скорость вертикального роста вискера определяется формулой (1.58):

$dL/dt \propto (v^2 I)^{1/3}$. Зависимость скорости нуклеации от пересыщения при росте вискера из жидкого раствора аналогична выражению (1.37) с заменой $\Delta\mu^0$ на $\Delta\mu_v$, откуда

$$I \propto (\Phi + 1) \sqrt{\Delta\mu_v} \exp\left[-\frac{a}{\Delta\mu_v}\right], \quad (1.115)$$

В рассматриваемом случае $a \equiv \pi\sigma(\varepsilon_{ls}/k_B T)^2$, ε_{ls} – межфазовая энергия жидкость-кристалл на единицу длины границы зародыша, σ – площадь, занимаемая атомом на поверхности кристалла. Скорость латерального роста зародыша из раствора просто пропорциональна пересыщению, как и в выражении (1.44). В результате зависимость скорости роста вискера от $\Delta\mu_v$ имеет вид

$$\frac{dL}{dt} \propto \Delta\mu_v^{1/6} \exp\left[-\frac{a}{3\Delta\mu_v}\right], \quad (1.116)$$

Эта формула также дает возрастание скорости роста с диаметром вискера, более того, можно показать [172], что в определенной области параметров зависимость (1.116) от D может быть аппроксимирована квадратичной зависимостью теории Гиваргизова-Чернова.

Более детальная теория формирования нановискеров по механизму «пар – жидкость – кристалл» была предложена в работах [78,188–190]. Она учитывает уравнение баланса вещества в жидкой капле на вершине вискера, конечный размер растущей грани, возможность осуществления одноцентрического механизма нуклеации двумерных зародышей (когда грань настолько мала, что любой родившийся на ней зародыш успевает полностью зарастить ее задолго до появления следующего зародыша) и некоторые другие эффекты. Эта теория подробно излагается в Главе IV. Одним из результатов теории является обоснование эмпирической формулы Гиваргизова-Чернова (1.114) в некоторой области диаметров капель. При этом удается расшифровать кинетический коэффициент кристаллизации из раствора K , который оказывается обратно пропорциональным квадрату поверхностной энергии на границе жидкость-кристалл γ_{ls} . В результате, если считать, что рост неактивированной поверхности происходит при том же эффективном пересыщении Φ , что и рост нановискера, отношение высоты нановискера L и неактивированной поверхности H_s оказывается примерно равным

$$\frac{L}{H_s} \sim \frac{1}{3} \frac{k_{vl}}{k_{vs}} \left(\frac{\gamma_{vs}}{\gamma_{ls}}\right)^2, \quad (1.117)$$

в случае одноцентрического зарождения и в три раза больше в случае полицентрического зарождения на вершине кристалла. В (1.117) коэффициенты k_{vl} и k_{vs} есть эффективные коэффициенты конденсации на поверхности жидкости и твердой поверхности из пара соответственно. В случае газофазной эптаксии они определяются скоростью химической реакции у границы соответствующей фазы и зависят от температуры поверхности. Величина γ_{vs} есть поверхностная энергия на границе пар-кристалл. Как известно [172], для большинства веществ, в частности, для Si и GaAs, поверхностная энергия на

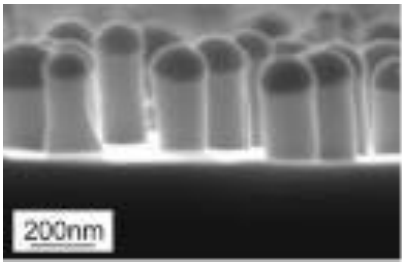
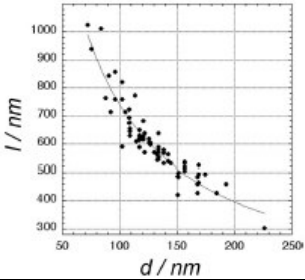
границе пар-кристалл в 4–6 раз выше, чем на границе жидкость кристалл. Поэтому, согласно (1.117), даже при одинаковых коэффициентах конденсации k_{vl} и k_{vs} , высота нановискера будет минимум в 5 раз выше, чем неактивированной поверхности в случае одноцентрического зарождения и минимум в 15 раз выше – в случае полицентрического зарождения. Это объясняется более низкой поверхностной энергией на границе жидкости и кристалла и как следствие – более низкой энергией, требующейся для образования кристаллического зародыша из жидкой фазы [78].

Изложенная картина роста вискеро́в по адсорбционно-стимулированному механизму «пар – жидкость – кристалл» показывает, что их скорость роста лимитируется балансом процессов адсорбции-десорбции на поверхности капли, поскольку вискеро́в растут только в результате прямого попадания атомов вещества из пара в каплю. Поэтому максимальная скорость роста в отсутствие десорбции просто равна скорости осаждения материала на поверхность. Отсюда следует, что длина вискеро́в никак не может превосходить эффективную толщину осажденного материала H_0 . Кроме того, все известные теоретические модели роста по механизму «пар-жидкость-кристалл» [78,186-190] предсказывают увеличение скорости роста вискеро́в с ростом диаметра капли. Простейший вид этой зависимости, неоднократно подтвержденный экспериментом [172,187,188,191], имеет вид (1.114). Поэтому для зависимости длины нановискеро́в L от их диаметра D , исходя из изложенных представлений, можно написать в общем виде $L(D)=H_0(1-\alpha_{des})(1-D_0/D)^2$. Здесь α_{des} – величина, учитывающая влияние десорбции с поверхности капли и D_0 – некоторая величина размерности длины (аналог размера Гиваргизова-Чернова в формуле (1.114)), учитывающая замедление роста за счет размерных эффектов. Приведенное выражение, по крайней мере качественно, справедливо в случае газофазной эпитаксии, когда рост вискеро́в контролируется прямым попаданием частиц из пара на поверхность капли.

В случае молекулярно-пучковой эпитаксии в ряде работ были получены принципиально новые результаты, которые не укладываются в изложенную концепцию роста. Во-первых, длина нановискеро́в может в несколько раз превосходить толщину осажденного материала. В качестве примера, из Рис.24 из работы [189] видно, что при осаждении 1.5 мкм GaAs на поверхность GaAs(111)В-Au максимальная высота нановискеро́в достигает 15 мкм, то есть в 10 раз выше эффективной толщины осажденного GaAs. Во-вторых, зависимость $L(D)$ оказывается качественно отличной от наблюдаемой при росте по механизму «пар – жидкость – кристалл». По-видимому, первые результаты в данном направлении были получены в работе [192], посвященной исследованию свойств Si нановискеро́в, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности Si(111), активированной Au. Экспериментальные данные из этой работы, приведенные на Рис.24, показывают, что тонкие кристаллы явно выше толстых и что наблюдаемая зависимость длины нановискеро́в от их диаметра хорошо ложится на кривую $L(D)=const/D$. Экспериментальные результаты по GaAs нановискерам,

выращенным методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности GaAs(111)В, активированной золотом [193], представлены на Рис.25 и 26. Они тоже демонстрируют, что зависимость $L(D)$ – убывающая, хотя и более сложная, чем $const/D$. Максимальная длина нановискеров опять заметно превосходит толщину осажденного материала (примерно в 7 раз). Аналогичные данные были получены в [194] и для AlGaAs нановискеров на поверхности GaAs(111)В-Au.

Приведенные данные позволяют предположить, что при выращивании ансамблей нановискеров методом молекулярно-пучковой эпитаксии существенный вклад в скорость роста дает диффузия адатомов с основной поверхности через боковую поверхность нановискеров на их вершину. Согласно данным работ [195,196], в случае роста GaAs диффузионная длина атомов Ga по поверхности GaAs(111)В, порядка нескольких мкм, а по боковой поверхности GaAs(110) – около 10 мкм, то есть порядка длины самых высоких нановискеров. Это означает, что адатом, находящийся на поверхности, вполне может достичь вершины нановискера, не испарившись. Термодинамической движущей силой диффузии адатомов вверх по боковой поверхности нановискеров является разность эффективных пересыщений на поверхности ν и в капле раствора ζ . При этом пересыщение на поверхности должно быть соответствующим образом усреднено по времени. Очевидно, для существования диффузионного потока должно быть выполнено условие $\nu > \zeta$. Тогда скорость роста нановискеров будет содержать вклад от адсорбции-десорбции на поверхности капли и вклад от диффузии адатомов. Диффузионный рост нитевидных кристаллов за счет движения по их боковой грани на вершину рассматривался еще до появления концепции роста по адсорбционно-стимулированному механизму «пар-жидкость-кристалл» в работах Сирса [197,198] Диттмара и Ноймана [199,200] и некоторых других авторов. Совершенно ясно, что диффузионный вклад будет пропорционален периметру боковой поверхности кристалла, то есть D , а вклад от адсорбции-десорбции – площади поверхности капли, то есть D^2 .

	
<p>Рис.24 а) Изображение Si нановискеров, выращенных на поверхности Si(111)-Au при $T=525^{\circ}\text{C}$ и $V=0.5\text{\AA}/\text{сек}$ после 120 мин осаждения Si [192].</p>	<p>Рис. 24 б). Экспериментальная зависимость $L(D)$ после 240 минут осаждения. Сплошная линия – функция $L=const/D$ [192].</p>

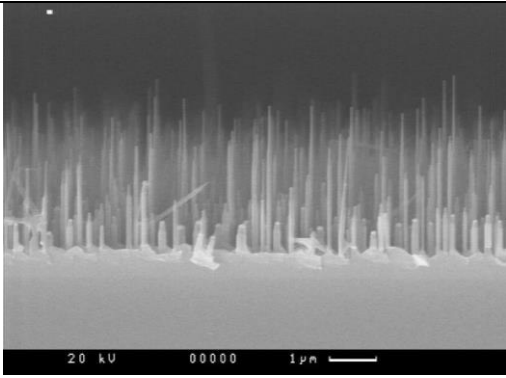


Рис.25. Изображение поверхности с GaAs нановискерами, полученное методом растровой электронной микроскопии. Рост производился при $d_{Au} = 1$ нм, $T=5850$ С, $V=1$ МС/сек и $H=500$ нм.

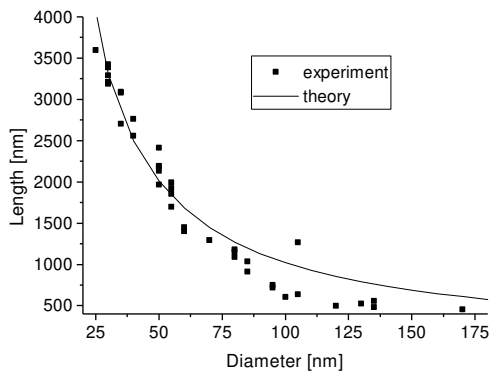


Рис.26. Зависимости длины вискеров от их диаметра, полученные на основе анализа изображения, приведенного на Рис.27. Сплошной линией показан расчет по формуле (1.119) при $R_l=100$ нм, $\gamma=0.15$ and $\varepsilon=0.2$ для $H=500$ нм.

Поэтому диффузионный вклад степенным образом «вымирает» при больших D как $1/D$. Однако при малых D он может приводить к существенному увеличению высоты нановискеров, которая теперь отнюдь не лимитирована толщиной осажденного материала. Это означает, что метод молекулярно-пучковой эпитаксии обладает несомненным преимуществом для выращивания нановискеров – возможностью получения объектов с очень большим отношением высоты к диаметру (порядка 100).

Теоретическая модель диффузионно-стимулированного роста нановискеров построена в работе [193]. В простейшем случае, когда мы не учитываем задержки роста, вызванные размерными эффектами типа эффекта Гиббса-Томсона, одноцентрического зарождения, интенсивностью двумерной нуклеации на поверхности, скорость роста нановискера определяется выражением:

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \frac{dL}{dt} = \left(\frac{V - V_s}{\Omega_s} - \frac{2Cr_l}{\tau_l} \right) \pi R^2 + j_{diff}(L), \quad (1.118)$$

Здесь $R=D/2$ – диаметр капли, который мы считаем постоянным, V – скорость осаждения (в нм/сек), V_s – скорость вертикального роста неактивированной поверхности, C – объемная концентрация раствора в капле, r_l – межмолекулярное расстояние в жидкости, τ_l – время жизни атома в приповерхностном слое капли, Ω_s – объем атома в твердой фазе. Первый член в правой части (1.118) пропорционален разности между числом актов адсорбции

и десорбции на поверхности капли в единицу времени. Величина $j_{diff}(L)$ есть диффузионный поток адатомов с поверхности на вершину нановискера. Для его определения решается диффузионная задача для концентрации адатомов на боковой грани нановискера с граничным условием у основания, связывающим диффузионный поток с пересыщением адатомов на поверхности. В случае молекулярно-пучковой эпитаксии прямое поступление атомов из газообразной фазы на боковую поверхность вертикальных нановискеров обычно мало. Поэтому в уравнении для концентрации адатомов можно учитывать лишь диффузионный и десорбционный вклады. Детали вычислений приведены в Главе IV. Результат для скорости роста нановискеров имеет вид

$$\frac{dL}{dt} = V \left[\varepsilon - \gamma + \frac{R_1}{R \cosh(L / \lambda_f)} \right], \quad (1.119)$$

Параметр ε , определенный согласно $\varepsilon = (V - V_s) / V$ – есть относительная разность между скоростью осаждения и скоростью роста неактивированной поверхности. Параметр

$$\gamma = \frac{2C_{eq} r_1 \Omega}{V \tau_1} \cong \frac{2x_{eq}}{(V/h) \tau_1}, \quad (1.120)$$

учитывает влияние десорбции с поверхности капли; x_{eq} есть процентная концентрация раствора в капле, V/h – скорость осаждения в МС/сек. Величина λ_f есть диффузионная длиной адатома на боковых стенках вискера. Наконец, параметр

$$R_1 = \frac{\theta_{eq} l_s}{(V/h) t_s} v, \quad (1.121)$$

определяет характерный радиус нановискера, для которого становится существенным диффузионный вклад в скорость роста. Величина θ_{eq} есть равновесная заполненность адатомами основной поверхности, l_s – длина диффузионного прыжка и t_s – среднее время между двумя последовательными диффузионными прыжками адатома на основной поверхности. Очевидно, для нановискеров малой длины ($L/\lambda_f \ll 1$) и радиуса ($R \ll R_1$) выражение (1.119) при данной толщине осаждения сводится к $L = const/R$, то есть к зависимости, экспериментально полученной в [192]. В общем случае формула (1.119) дает более сложную зависимость длины вискера от размера капли, приведенную на Рис.26 для указанных там значений параметров.

Следует отметить, что эффективное пересыщение на поверхности v в рамках изложенной модели никак не определяется. Для его нахождения необходимо привлекать экспериментальные данные или исследовать теоретически рост неактивированной поверхности с учетом ухода адатомов на нановискеры [201]. Это будет сделано в Главе IV. Там же будет изложена и более общая модель формирования нановискеров, описывающая конкуренцию диффузионного механизма роста и адсорбционно-стимулированного роста «пар-жидкость-кристалл» с учетом размерных эффектов [201,202]. Однако параметры γ и R_1 могут быть оценены численно. Для оценки γ примем $x_{eq} \sim 0.1$ и $\tau_1 \sim 1$ сек, что при $V/h = 1$ МС/сек дает $\gamma \sim 0.2$. Это означает, что десорбция с капли уменьшает скорость роста нановискеров примерно на 20% от скорости

осаждения материала. Для оценки R_l возьмем типичные для условий молекулярно-пучковой эпитаксии GaAs [26] значения $\theta_{eq} \sim 5 \times 10^{-3}$, $l_s \sim 0.4$ нм, $t_s \sim 10^{-5}$ сек и полагая $\nu \sim 1$, что при $V/h = 1$ МС/сек дает $R_l \sim 100$ нм. Следовательно, для самых тонких вискеро́в с радиусом $R \sim 10$ нм диффузия адатомов с поверхности к вершине нановискеро́в может увеличивать их скорость роста на порядок по сравнению со скоростью осаждения материала, что и наблюдается в эксперименте. В действительности оказывается, что параметры R_l и ε при малой десорбции подложки с поверхности связаны между собой, кроме того, R_l зависит от характеристик ансамбля капель – катализаторов роста (см. Главу IV).

В работе [203] рассматривался альтернативный механизм диффузионного роста нановискеро́в, который заключается в объемной твердотельной диффузии атомов осаждаемого материала в твердом растворе. При этом считается, что частица на вершине нановискера является твердой, то есть рост происходит не по механизму «пар-жидкость-кристалл», а по механизму «пар-кристалл-кристалл». Для некоторых систем материалов, например, Si при активации поверхности Ti, и для InAs при активации поверхности Au экспериментально действительно наблюдалось формирование нановискеро́в при температуре ниже точки плавления [255,256]. Охлаждение капли на вершине достаточно длинных нановискеро́в, вызванное тепловым излучением с поверхности, также может приводить к затвердеванию капли и прекращению роста по механизму «пар-жидкость-кристалл».

Вопросы для самоконтроля

1. Технологии формирования наногетероструктур. Молекулярно-пучковая и газозная эпитаксия. Функциональные схемы ростовых установок.
2. Термодинамика монослойной пленки. Элементарные кинетические процессы на поверхности при формировании тонких пленок. Послойный, островковый и промежуточный механизмы роста тонких пленок.
3. Фазовые переходы первого рода. Теория нуклеации. Уравнение Зельдовича. Интенсивность нуклеации. Скорость роста двумерных островков. Уравнение материального баланса.

Глава II. КИНЕТИКА РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК

В настоящей главе излагается кинетическая теория формирования тонких пленок, осаждаемых на поверхность твердого тела из газообразной среды. Для построения теории используются результаты, изложенные в пп. I.1 – I.9. Рассматривается процесс формирования пленки на сингулярной поверхности по двумерному механизму, когда различные слои пленки образуются за счет роста и слияния двумерных островков. Широко используется разделение всего ростового процесса на последовательные стадии, причем в каждом конкретном случае показывается, какие малые (или большие) физические параметры

отвечают за возможность такого разделения. При росте двумерного слоя энергетические параметры системы определяются активационными барьерами десорбции и поверхностной диффузии, критической температурой фазового перехода и межфазовой энергией границы островка. Условия роста задаются температурой поверхности и скоростью осаждения материала. Целью теории является получение выражений, позволяющих при известных энергетических параметрах системы материал – подложка определить структурные характеристики растущей пленки. К ним относятся: скорость зарождения островков, функция распределения островков по размерам, степень заполнения поверхности, периметр границы слоя, средняя высота и шероховатость поверхности трехмерной пленки как функции времени и условий роста. Эти выражения мы будем всегда стараться привести в максимально прозрачной аналитической форме. Изложенные теоретические модели, продемонстрированные на простейшем примере роста двумерных пленок, в дальнейшем будут использоваться для построения теории формирования квантовых точек и квантовых проволок.

2.1. Самосогласованная модель формирования монослоя

Рассмотрим процесс формирования монослойной пленки, осаждаемой на поверхность твердого тела из газообразной фазы. Считаем, если не оговорено особо, что осаждение происходит на подложку того же вещества, что и осаждаемый материал, то есть рассматриваем случай автоэпитаксии. В соответствии с представлениями, изложенными в Главе I, основными процессами на поверхности в данном случае являются адсорбция, десорбция, двумерное зародышеобразование, рост и слияние островков двумерных островков. Вертикальный рост происходит в результате последовательного заполнения различных слоев пленки. Основными управляющими параметрами ростового процесса являются температура поверхности T и скорость осаждения материала V (или плотность потока на поверхность J). Они оба, если не оговорено особо, считаются постоянными в процессе роста. Характеристики материала при автоэпитаксиальном росте, в соответствии с изложенным в п.1.2, определяются критической температурой фазового перехода между разреженной и плотной фазой адсорбата T_c , активационным барьером диффузии E_D и десорбции E_A адатома и межфазовой энергией границы раздела газ-кристалл на единицу длины ε , а также геометрией решетки поверхности. Считаются известными равновесная плотность адатомов на поверхности $n_{eq}=(1/\sigma)\exp(-A/k_B T)$ ($A=2k_B T_c$ – теплота фазового перехода, σ – площадь, занимаемая атомом на поверхности), время жизни адатома на поверхности $\tau_A=v_A^{-1}\exp(E_A/k_B T)$ и диффузионное время на поверхности $t_D=v_D^{-1}\exp(E_D/k_B T)$, где v_A , v_D – соответствующие предэкспоненциальные факторы. Характерное время роста островков есть $\tau_D=2t_D/\theta_{eq}$, где $\theta_{eq}=n_{eq}/\sigma$ – равновесная заполненность поверхности адатомами.

Рассмотрим уравнение материального баланса на поверхности подложки с учетом конечной степени заполнения поверхности уже сформированными

участками монослоя [25]. Считаем, что коалесценция островков происходит по твердофазному механизму, тогда для степени заполнения поверхности $Z(t)$ справедлива формула Колмогорова (1.55). Кроме того, предполагаем, что скорость роста двумерных островков определяется уравнением (1.44) и механизм их роста не изменяется при увеличении размера. Тогда в отсутствие межслойного обмена адатомами при любой степени заполнения поверхности справедливо:

$$\int_0^t dt' [1 - Z(t')] \left(J - \frac{n(t')}{\tau_A} \right) = n(t) [1 - Z(t)] + \frac{Z(t)}{\sigma}, \quad (2.1)$$

В правой части этого уравнения стоит число частиц, пришедших на поверхность к моменту времени t за счет процессов адсорбции-десорбции, $J=V/\sigma$ есть плотность потока атомов на поверхность, $n(t)$ – поверхностная концентрация адатомов на свободной части поверхности. Первое слагаемое в левой части есть число адатомов на единице площади поверхности, второе – число атомов на единице площади поверхности, находящихся в сформированных участках монослоя. Считается, что при $t=0$ $n=Z=0$, то есть на поверхности подложки – нет ни адатомов, ни островков. Дифференцируя (2.1) и учитывая естественное условие $\sigma n(t) \ll 1$, а также используя формулу Колмогорова (1.55), получаем:

$$J - \frac{n(t)}{\tau_A} = \frac{dn}{dt} + \frac{1}{\sigma} \frac{dg}{dt}, \quad (2.2)$$

где функция $g(t)$ есть заполнение поверхности без учета слияния островков (1.53). В интегральной форме уравнение материального баланса (2.2) имеет вид, аналогичный (1.48). Таким образом, в случае твердофазной коалесценции при любой степени заполнения поверхности уравнение материального баланса имеет тот же вид, что и на начальной стадии роста, когда заполнение близко к нулю. Именно такое уравнение используется при исследовании начальной стадии конденсации тонких пленок, осаждаемых на поверхность из газообразной фазы [2,18,23,50]. В терминах пересыщения адатомов ζ уравнение материального баланса можно записать в виде (1.50):

$$\frac{1}{\tau_A} \int_0^t dt' [\Phi_{\max} - \zeta(t')] - 1 = \zeta(t) + G(t), \quad (2.3)$$

Как и ранее, величина

$$\Phi_{\max} \equiv \frac{J\tau_A}{n_{eq}} - 1 = \frac{V\tau_A}{\theta_{eq}} - 1, \quad (2.4)$$

есть максимальное пересыщение, которое установилось бы на поверхности в отсутствие зародышеобразования. Оно определяется пересыщением газообразной фазы над поверхностью твердого тела. Функция

$$G(t) = \frac{n_{ISL}(t)}{n_{eq}} = \frac{g(t)}{\theta_{eq}} = \frac{1}{n_{eq}} \int_0^t dt' I(t') \left[\int_{t'}^t dt'' \frac{\zeta(t'')}{\tau_D} \right]^2, \quad (2.5)$$

равна числу атомов в двумерной конденсированной фазе $n_{ISL}(t)$, выраженному в единицах равновесной концентрации адатомов n_{eq} . Она же равна степени заполнения без учета коалесценции $g(t)$, поделенной на θ_{eq} . Наконец, скорость нуклеации в (2.5) зависит от времени через пересыщение адатомов: $I(t)=I[\zeta(t)]$, а зависимость I от пересыщения определяется формулой Зельдовича (1.37):

$$I(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma\tau_D}} (\zeta + 1) \ln^{1/2}(\zeta + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\zeta + 1)}\right], \quad (2.6)$$

Здесь $\tau_D = \frac{2t_D}{n_{eq}l_D\sqrt{\sigma}} \sim \frac{t_D}{\theta_{eq}}$ есть характерное время роста островков и

$a \equiv 4\sigma\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2$ - энергетический параметр, связанный с межфазовой энергией

границы раздела газ-кристалл на единицу длины ε . Напомним, что для большинства материалов при типичных ростовых температурах параметр a обычно имеет значения 10 и более единиц.

Очевидно, что при заданных условиях роста (T и V) и величинах n_{eq} , E_A , E_D , τ_A , t_D и a уравнение (2.3) с учетом (2.5), (2.6) есть нелинейное интегральное уравнение для пересыщения. Решив это уравнение и определив ζ , по изложенной в Главе I схеме, мы сможем определить и все остальные характеристики растущего монослоя. К ним относятся скорость нуклеации, поверхностная плотность островков, функция распределения островков по размерам на стадии их независимого роста, степень заполнения поверхности и периметр границ двумерного кристалла на стадии коалесценции и т.д. Приступим к выполнению этой программы.

2.2. Зарождение островков

Для аналитического исследования стадии зарождения островков мы будем использовать асимптотический метод Куни [60]. Этот метод основан на чрезвычайно резкой зависимости скорости нуклеации от пересыщения (формула (2.6) с большим параметром a) и позволяет получить аналитическое решение задачи о фазовом переходе первого рода в динамических условиях. В рассматриваемом случае динамические условия означают, что пересыщение адатомов зависит от времени не только в результате их поглощения растущими островками, но и в результате процессов адсорбции-десорбции. Следовательно, фазовый переход происходит в материально открытой системе. При этом пересыщение как функция времени представляет собой функцию с одним максимумом, в котором приход атомов из газообразной фазы уравнивается их потреблением растущими островками. Условимся в дальнейшем обозначать все величины в точке максимума пересыщения индексом «*». Само максимальное пересыщение иногда называют критическим пересыщением, при котором начинается зарождение островков.

Важнейшую роль в дальнейшем играет понятие идеального пересыщения $\Phi(t)$ – пересыщения, которое было бы на поверхности в отсутствие зарождения островков. Для него из (2.3) при $G(t)=0$ имеем

$$\Phi(t) = (\Phi_{\max} + 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \right] - 1 \quad (2.7)$$

то есть идеальное пересыщение возрастает от значения -1 при $t=0$ до Φ_{\max} с константой времени τ_A . Эта формула вполне аналогична выражению (1.19). Выражение (2.6) для скорости зародышеобразования при больших значениях энергетической константы a имеет чрезвычайно резкий максимум в точке максимума пересыщения. Поэтому функцию $I(\zeta)$ вблизи максимума можно представить в виде

$$I(\zeta) = I(\Phi_*) \exp\left[-\frac{\Gamma}{\Phi_*}(\Phi_* - \zeta)\right], \quad (2.8)$$

Здесь

$$\Gamma = \frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} \frac{a}{\ln^2(\Phi_* + 1)} = \frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} i_c(\Phi_*) \gg 1, \quad (2.9)$$

есть большой параметр теории, по порядку величины равный критическому размеру классической теории нуклеации при $\zeta = \Phi_*$. В (2.8) мы предполагаем, что в точке максимума пересыщения $\zeta_* \approx \Phi_*$, это предположение в дальнейшем нужно оправдать. Подчеркнем, что на данном этапе время t_* достижения максимума пересыщения и все характеристики в этот момент времени неизвестны.

Учтя главную экспоненциальную зависимость скорости нуклеации от пересыщения вблизи его максимума, остальные функции вблизи t_* можно заменить их линейными аппроксимациями. Так, разлагая (2.7) в ряд и ограничиваясь линейным членом по $t-t_*$, для идеального пересыщения имеем

$$\Phi(t) = \Phi_* + \alpha(t - t_*), \quad (2.10)$$

где $\alpha \equiv \frac{\Phi_{\max} - \Phi_*}{\tau_A}$. Для размера островков $\rho(t', t)$ из (1.56) в линейном приближении получим

$$\rho(t', t) = \frac{1}{\tau_D} \int_{t'}^t dt'' \zeta(t'') = \frac{\Phi_*}{\tau_D} (t - t'), \quad (2.11)$$

Уравнение материального баланса (2.3) вблизи $t=t_*$ принимает вид

$$\Phi_* - \zeta(t) = G(t) - \alpha(t - t_*) \quad (2.12)$$

Теперь подставим (2.12) в (2.8) и используем получившееся выражение для скорости нуклеации и формулу (2.11) в (2.5). В результате получим следующее интегральное уравнение для $G(t)$:

$$G(t) = \frac{I(\Phi_*)}{n_{eq}} \left(\frac{\Phi_*}{\tau_D} \right)^2 \int_{-\infty}^{t-t_*} dt' (t - t_* - t')^2 \exp\left[\frac{t'}{\Delta t} - \frac{\Gamma}{\Phi_*} G(t') \right], \quad (2.13)$$

где мы устремили нижний предел интегрирования к $-\infty$, пользуясь быстрым убыванием подинтегральной функции вдали от точки ее максимума. В (2.13) введено обозначение

$$\Delta t = \frac{\Phi_*}{\Gamma \alpha}, \quad (2.14)$$

Уравнение (2.13) решается итерациями, которые поочередно мажорируют решение сверху и снизу, быстро приближаясь к нему [60]. Численное исследование (2.13) показывает, что для практических расчетов вполне достаточно точности уже первой итерации, соответствующей подстановке $G(t)=0$ в интеграле правой части (17). Это решение имеет весьма простой вид:

$$G(t) = \frac{\Phi_*}{\Gamma} \exp\left(\frac{t-t_*}{\Delta t}\right), \quad (2.15)$$

При нахождении нормировочной константы в (2.15) мы учли, что в точке максимума пересыщения $G'(t_*) = \frac{(\Phi_{\max} - \Phi_*)}{\tau_A}$. Сравнивая это с результатом дифференцирования (2.13) при $t=t_*$, получим

$$\frac{2}{n_{eq}} \Phi_*^2 \frac{(\Delta t)^3}{\tau_D^2} I(\Phi_*) = \frac{\Phi_*}{\Gamma} \quad (2.16)$$

Воспользовавшись выражением (1.37) для $I(\Phi_*)$, с учетом определений для Δt и τ_D , из (2.16) путем несложных преобразований можно получить следующее трансцендентное уравнение для максимального пересыщения:

$$\frac{\sqrt{\pi} a (\sqrt{\sigma} / l_D)^2}{\Phi_*^2 (\Phi_* + 1)^3 \ln^{9/2}(\Phi_* + 1)} \left(\frac{\Phi_{\max} - \Phi_*}{\Phi_{\max} + 1} \right)^3 \frac{(Vt_D)^3}{\theta_{eq}^5} \exp\left[\frac{a}{\ln(\Phi_* + 1)} \right] = 1 \quad (2.17)$$

Это уравнение позволяет численно определить Φ_* при известных физических параметрах автоэпитаксиальной системы и заданных условиях роста.

При выращивании пленок методом молекулярно-пучковой эпитаксии [30] обычно выполняется сильное неравенство $\Phi_{\max} \gg 1$ и условие $\Phi_* \sim 1$. Это означает, что осуществляется так называемый режим полной конденсации [25,204], при котором подавляющая доля атомов, прибывших на поверхность из газообразной фазы, встраивается в состав растущей пленки и лишь малая доля частиц десорбируется обратно в газообразную фазу. При этом с учетом $a \gg 1$ сомножителями, сильно отличающимися по порядку величины от 1, в уравнении (2.17) являются члены $(Vt_D)^3 / \theta_{eq}^5$ (малая величина) и экспонента от активационного барьера нуклеации (большая величина). Сомножитель

$$\frac{\sqrt{\pi} a (\sqrt{\sigma} / l_D)^2}{\Phi_*^2 (\Phi_* + 1)^3 \ln^{9/2}(\Phi_* + 1)} \left(\frac{\Phi_{\max} - \Phi_*}{\Phi_{\max} + 1} \right)^3$$

с логарифмической точностью может быть положен единицей. Тогда уравнение (2.17) сводится к $3 \ln(\theta_{eq}^{5/3} / Vt_D) = a / \ln(\Phi_* + 1)$, причем в обеих частях этого равенства стоят величины, много большие единицы. Отсюда следует приближенное решение (2.17) вида

$$\Phi_* = \exp\left(\frac{a}{3 \ln Q}\right) - 1, \quad (2.18)$$

Здесь Q – кинетический контрольный параметр, содержащий управляющие параметры ростового процесса T и V и активационный барьер диффузии адатомов (приводятся различные варианты записи Q)

$$Q = \frac{1}{(\Phi_{\max} + 1)\theta_{eq}^{1/3}} \frac{\tau_A}{\tau_D} = \frac{\theta_{eq}^{2/3}}{V\tau_D} = \frac{\theta_{eq}^{5/3}}{Vt_D} = \frac{\nu_D}{V} \exp\left(\frac{-(5/3)\Lambda - E_D}{k_B T}\right), \quad (2.19)$$

Как уже указывалось (см. (1.41)), условием применимости классической теории нуклеации является достаточно большая величина активационного барьера зарождения. Поэтому областью применимости излагаемой теории является сильное неравенство $3\ln Q \gg 1$. Оценим величину Q для следующих условий роста при молекулярно-пучковой эпитаксии и параметров материала, примерно соответствующих GaAs [205,206]: $T=580^\circ\text{C}$, $V=0.1$ МС/сек, $T_c=2200\text{K}$, $E_D=0.8$ эВ, $\nu_D=3 \times 10^9$ сек⁻¹, $\sqrt{\sigma}=l_D$. При данных значениях параметров $\theta_{eq}=6 \times 10^{-3}$, $t_D=1.8 \times 10^{-5}$ сек, $\tau_D=3 \times 10^{-3}$ сек, $Q=110$ и $3\ln Q=14.1$. Следовательно, условие применимости теории выполнено с большим запасом. Очевидно, параметр Q уменьшается обратно пропорционально V при увеличении скорости осаждения и экспоненциально убывает при уменьшении температуры T . Поэтому наиболее существенными ограничениями теории являются: очень низкие температуры поверхности (подавляется диффузия) и очень быстрое осаждение (нарушается иерархия временных масштабов конденсации). С другой стороны, при очень высоких температурах возрастает влияние десорбции, и режим полной конденсации переходит в режим неполной конденсации, рассматриваемый в п.2.6. Вместе с тем отметим, что в подавляющем большинстве случаев эпитаксиальный рост происходит именно при таких значениях параметров, когда применение излагаемой теории оправдано. Так, чрезмерное повышение температуры поверхности приводит к нежелательной десорбции материала, а чрезмерное ее понижение – к уменьшению диффузии и, как следствие, увеличению шероховатости и низкому качеству поверхности.

Определив максимальное пересыщение Φ_* по формуле (2.18) (или из решения точного трансцендентного уравнения (2.17)), нетрудно найти простые аналитические выражения для всех остальных характеристик процесса зарождения островков. Выразим их через известные параметры Φ_* , $\Gamma=\Gamma(\Phi_*)$ и Q . Подстановка (2.15) в (2.12) и (2.8) для пересыщения адатомов и скорости зарождения дает соответственно

$$\zeta(t) = \Phi_* + \frac{\Phi_*}{\Gamma} \left[\frac{t-t_*}{\Delta t} - \exp\left(\frac{t-t_*}{\Delta t}\right) \right], \quad (2.20)$$

$$I(t) = I(\Phi_*) \exp\left[\frac{t-t_*}{\Delta t} - \exp\left(\frac{t-t_*}{\Delta t}\right) \right], \quad (2.21)$$

Из (2.20) следует, что $\zeta_* = \Phi_*(1-1/\Gamma)$, что и оправдывает сделанное вначале предположение $\zeta_* \approx \Phi_*$. Выражение (2.20) справедливо только до $|t-t_*| \sim \Delta t$, а (2.21) – при всех t , поскольку вне области зарождения $I(t)$ быстро стремится к нулю. Из (2.21) видно, что вблизи точки максимума пересыщения скорость нуклеации имеет приблизительно гауссовский вид с полушириной $\sqrt{2}/\Delta t$. Очевидно, параметр Δt имеет смысл продолжительности стадии нуклеации. При $t=t_*$ $I(t_*)=I(\Phi_*)/e$, то есть небольшое отличие ζ_* от Φ_* приводит к уменьшению скорости нуклеации в e раз.

Поверхностная плотность островков N_s получается интегрированием скорости зарождения по времени:

$$N_s(t) = \int_0^t dt' I(t'), \quad (2.22)$$

Результат интегрирования (2.21) имеет вид

$$N_s(t) = N \left[1 - \exp \left(- \exp \left(\frac{t-t_*}{\Delta t} \right) \right) \right], \quad (2.23)$$

По окончании стадии нуклеации плотность островков очень быстро выходит на постоянное значение $N=I(\Phi_*)\Delta t$, для которого из выражений (2.14), (2.16) следует:

$$N = n_{eq} \frac{\Gamma(1-\varepsilon)^2}{2\theta_{eq}^{2/3} \Phi_*^3 Q^2}, \quad (2.24)$$

Здесь введено обозначение

$$\varepsilon \equiv \frac{\Phi_* + 1}{\Phi_{max} + 1} = \frac{n_*}{J\tau_A}, \quad (2.25)$$

По физическому смыслу параметр ε есть отношение максимальной концентрации адатомов n_* к ее значению $J\tau_A$, которое установилось бы на поверхности в отсутствие зарождения. В режиме полной конденсации, соответствующем случаю молекулярно-пучковой эпитаксии, ε – величина, заведомо много меньшая единицы. Для характерной продолжительности стадии нуклеации с учетом сделанных обозначений из (2.14) имеем

$$\Delta t = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} \frac{\tau_A}{\Gamma}, \quad (2.26)$$

Наконец, время достижения максимума пересыщения находится из уравнения (2.7):

$$t_* = \tau_A [-\ln(1-\varepsilon)], \quad (2.27)$$

Полученные выражения решают задачу аналитического описания стадии зарождения при островковом росте двумерной пленки. Для модельной системы с параметрами $T = 580^\circ\text{C}$, $V=0.1$ ML/s, $T_c=2200$ К, $E_D=0.8$ эВ, $E_A=2.1$ эВ, $\nu_D=3 \times 10^9$ сек⁻¹, $\nu_A=10^{12}$ сек⁻¹, $a=15$, $\sqrt{\sigma}=l_D=0.4$ нм характеристики процесса зарождения островков таковы: $\tau_A=2.6$ сек, $\Phi_{max}=42$, $\Phi_*=1.9$, $\varepsilon=0.065$ (режим полной конденсации), $i_c(\Phi_*)=14$ (соответствующий критический размер $r_c \sim 1$ нм), $\Gamma=9.2$, $\Delta t=0.011$ сек, $t_*=0.17$ сек. При этом отброшенный при приближенном решении уравнения (2.17) член = 1.7, т.е. действительно много меньше $3\ln Q=14.1$. Поэтому использование приближенного выражения для максимального пересыщения (2.18) вполне оправдано. Зарождение островков происходит в очень узком интервале времени $2\Delta t \sim 0.02$ сек спустя время $t_* \sim 0.2$ сек после начала осаждения материала, которое требуется для достижения максимума пересыщения адатомов. Это время в дальнейшем называется временем задержки нуклеации. После прекращения зарождения плотность

островков достигает своего максимального значения $N \approx 5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. В режиме полной конденсации $t_* \sim \varepsilon \tau_A$, поэтому

$$\Delta t / t_* \sim 1/\Gamma \ll 1 \quad (2.28)$$

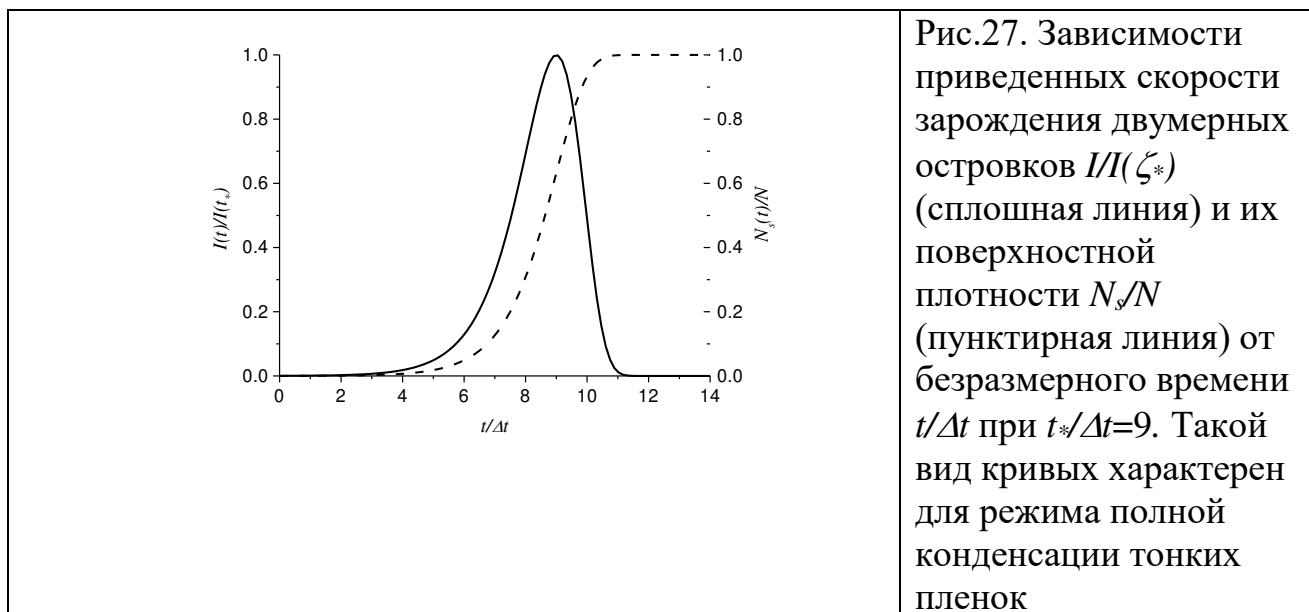


Рис.27. Зависимости приведенных скорости зарождения двумерных островков $I/I(\zeta_*)$ (сплошная линия) и их поверхностной плотности N_s/N (пунктирная линия) от безразмерного времени $t/\Delta t$ при $t_*/\Delta t=9$. Такой вид кривых характерен для режима полной конденсации тонких пленок

Неравенство (2.28) показывает, что продолжительность стадии зарождения много меньше времени задержки нуклеации t_* . Типичные зависимости от времени скорости зарождения и поверхностной плотности островков, определяемые выражениями (2.21) и (2.23), изображены на Рис.27.

Из формул (2.24), (2.19) и аррениусовских температурных зависимостей n_{eq} и t_D при $\Phi_* \sim 1$ следует главная зависимость поверхностной плотности островков от скорости осаждения и температуры:

$$N \propto V^2 \exp\left(\frac{3\Lambda + 2E_D}{k_B T}\right) \quad (2.29)$$

Таким образом, плотность островков увеличивается с увеличением скорости осаждения и с понижением температуры поверхности. Зависимость N от V в рассматриваемом случае квадратична, а температурная зависимость N имеет вид аррениусовской экспоненты, в показатель которой входит чисто кинетический параметр E_D . Зависимость (2.29) имеет чисто кинетическую природу, поскольку плотность островков зависит от кинетических параметров V и E_D и практически не зависит от энергетического параметра a .

2.3. Функция распределения островков по размерам

Поскольку уравнение эволюции для функции распределения закритических островков по размерам является уравнением первого порядка со стационарным граничным условием в нуле и скорость роста островков не зависит от их размера, из вида решения (2.21) для скорости нуклеации можно сразу же определить распределение островков по размерам на стадии их независимого роста [24]. В терминах размера $\rho \equiv r/\sqrt{\sigma} = i^{1/2}$, равного линейному

размеру островков в единицах постоянной решетки, функция распределения по размерам $f(\rho, t)$ имеет вид

$$f(\rho, t) = cN \exp\left[c(\rho - \rho_*(t)) - e^{c(\rho - \rho_*(t))}\right] \quad (2.30)$$

Здесь N – поверхностная плотность островков по окончании стадии нуклеации (2.24); $\rho_*(t)$ есть максимально представительный («средний») размер островков, зародившихся при максимальном пересыщении

$$\rho_*(t) = \frac{1}{\tau_D} \int_{t_*}^t dt' \zeta(t') \quad (2.31)$$

Для его нахождения как функции времени необходимо решить уравнение материального баланса на стадии независимого роста островков, что будет сделано ниже. Константа c в (2.30) определяется из условия нормировки $cN = cI(\Phi_*)\Delta t = I(\Phi_*)\tau_D/\Phi_*$. С учетом (2.19) и (2.26) это условие дает

$$c = \frac{\tau_D}{\Phi_* \Delta t} = (1 - \varepsilon) \frac{\Gamma}{\Phi_*^2} \frac{1}{\theta_{eq}^{1/3} Q} \quad (2.32)$$

Очевидно, вблизи максимума $\rho_*(t)$ функция распределения (2.30) имеет приблизительно гауссовский вид. Ширина распределения по размерам

$$\Delta\rho \cong \frac{2\sqrt{2}}{c} \propto \frac{1}{V} \exp\left(-\frac{2\lambda - E_D}{k_B T}\right) \quad (2.33)$$

уменьшается с увеличением скорости осаждения и с понижением температуры поверхности. Для приведенных в п.П.2 модельных параметров получаем $c=0.14$ и $\Delta\rho=20$, что соответствует $\Delta r=8$ нм.

Для полного описания процесса роста островков осталось найти их средний размер как функцию времени. Поскольку функция распределения по окончании стадии зарождения имеет весьма узкую ширину, на основном этапе независимого роста можно воспользоваться дельта-образной аппроксимацией для $I(t)$ в выражении для числа атомов в островках $G(t)$. Тогда формула (2.5) сводится к выражению

$$G(t) = \frac{N}{n_{eq}} \rho_*^2(t) \quad (2.34)$$

Формула (2.34) означает, что общее число атомов в островках на единицу площади поверхности равно их поверхностной плотности, умноженной на число атомов в одном островке, поскольку мы пренебрегли дисперсией по размерам. Подставим (2.34) в уравнение материального баланса (2.3) и учтем, что при $t \leq t_*$ $\zeta(t) \approx \Phi(t)$, а также выражение (2.31). В результате получим дифференциальное уравнение для среднего размера

$$\tau_D \frac{d\rho_*}{dt} + \frac{N}{n_{eq}} \rho_*^2 + \frac{\tau_D}{\tau_A} \rho_* = \Phi_* + \frac{\Phi_{max}}{\tau_A} (t - t_*) \quad (2.35)$$

с начальным условием $\rho(t_*)=0$. Нелинейное уравнение первого порядка (2.35) с помощью ряда подстановок может быть приведено к линейному уравнению

второго порядка для специальных функций Эйри. Нетрудно убедиться, что точное решение уравнения (2.35) есть

$$\rho_*(t) = \rho_0[U(z) - \delta], \quad (2.36)$$

где параметры определены согласно

$$\rho_0 \equiv \left(\frac{n_{eq}}{N} \right)^{2/3} \left(\frac{\tau_D \Phi_{max}}{\tau_A} \right)^{1/3}, \quad (2.37)$$

$$\delta \equiv \frac{1}{2^{2/3} (1-\varepsilon)^{2/3} \Gamma^{1/3}} \frac{\Phi_*}{\Phi_{max}^{1/3} (\Phi_{max} + 1)^{2/3}} \quad (2.38)$$

Функция $U(z)$ в (2.37) является отношением линейных комбинаций функций Эйри $Ai(z)$, $Bi(z)$ (Ai – убывающая, Bi – возрастающая на бесконечности [207]) и их производных

$$U(z) = \frac{Bi'(z) - k|Ai'(z)|}{Bi(z) + kAi(z)}, \quad k \equiv \frac{Bi'(z_0) - \delta Bi(z_0)}{|Ai'(z_0)| + \delta Ai(z_0)} \quad (2.39)$$

Переменная z линейно зависит от времени:

$$z(t) = \beta \left(1 + \mu + \frac{\Phi_{max}}{\Phi_*} \frac{(t - t_*)}{\tau_A} \right), \quad (2.40)$$

с коэффициентами

$$\beta \equiv \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^{1/3} \left(\frac{\Phi_{max} + 1}{\Phi_{max}} \right)^{2/3} (1 - \varepsilon)^{2/3}, \quad (2.41)$$

$$\mu \equiv \frac{\varepsilon^2}{2\Gamma} \left(\frac{\Phi_*}{\Phi_* + 1} \right)^2 \frac{1}{(1 - \varepsilon)^2}, \quad (2.42)$$

Величина z_0 в (2.39) определена согласно $z_0 \equiv z(t=0) = \beta(1 + \mu)$.

Решение (2.36)–(2.42) позволяет рассчитывать средний размер двумерных островков как функцию времени при известных условиях осаждения и физических параметрах системы. Оно справедливо на всем протяжении стадии независимого роста островков вплоть до начала процесса коалесценции. Эволюция во времени среднего размера островков при различных значениях физических параметров представлена на Рис.28. Рассчитав средний размер в какой-либо момент времени и подставив результат в (2.30), получим функцию распределения островков по размерам в этот момент времени.

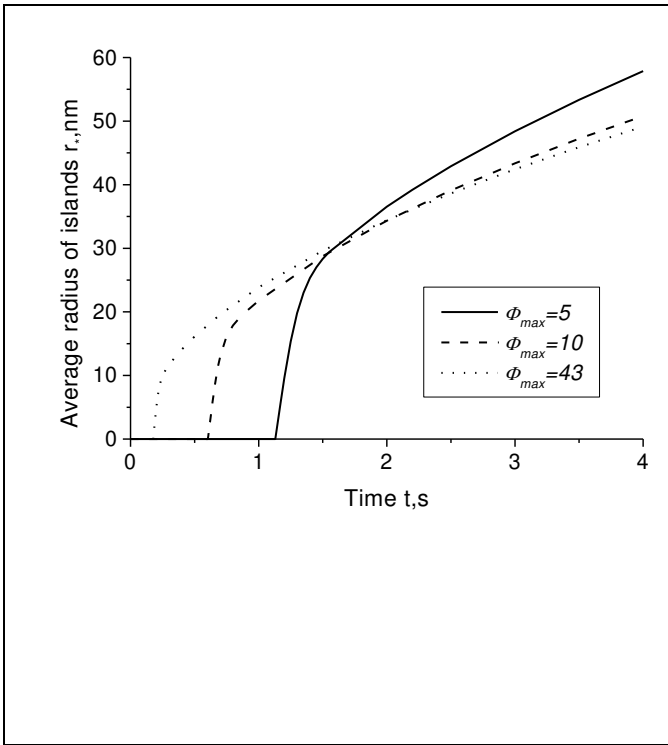


Рис.28. Зависимости от времени среднего латерального размера островков $r^* = \sqrt{\sigma\rho^*}$, рассчитанные по формулам (2.9), (2.18), (2.25), (2.36)-(2.42) при трех различных значениях максимального пересыщения газообразной среды $\Phi_{max}=5, 25, 43$, соответствующих различным скоростям осаждения V и фиксированной температуре поверхности $T=580^\circ\text{C}$. Модельные параметры системы приведены в п.П.2. Случай $\Phi_{max}=43$ соответствует среднему размеру при скорости осаждения $V=0.1\text{MC/сек}$ и функции распределения, изображенной на Рис.29.

Рассмотрим полученное решение для среднего размера островков в наиболее важном с точки зрения эпитаксиальных технологий режиме полной конденсации ($\varepsilon < 1$). В этом случае $\delta \sim \varepsilon/\Gamma^{1/3} < 1$ и $\mu \sim \varepsilon^2/\Gamma < 1$, в то время как параметр β при больших Γ и малых ε всегда больше 1.5 (в нашем численном примере $\beta = 1.62$). Поэтому в режиме полной конденсации можно перейти к пределу $\delta \rightarrow 0$ и $\mu \rightarrow 0$. Поскольку $z > \beta$, в формулах (2.39) можно воспользоваться асимптотиками для функций Эйри при больших z : $Ai(z) = (1/2 \pi^{1/2} z^{-1/4}) \exp[-(2/3)z^{3/2}]$, $Bi(z) = (1/\pi^{1/2} z^{1/4}) \exp[(2/3)z^{3/2}]$ [207]. В результате решение для среднего размера (2.36)-(2.42) сильно упростится:

$$\rho_*(x) = \sqrt{\frac{\Phi_* \theta_{eq} + x}{\sigma N}} \tanh \left[A \left(\left(\frac{\Phi_* \theta_{eq} + x}{\Phi_* \theta_{eq}} \right)^{3/2} - 1 \right) \right], \quad (2.43)$$

где

$$A \equiv \frac{2}{3} \beta^{3/2} = \frac{\sqrt{2\Gamma}}{3} \left(\frac{\Phi_{max}}{\Phi_{max} + 1} \right) (1 - \varepsilon), \quad (2.44)$$

В (2.43) мы ввели безразмерную переменную x , связанную со временем осаждения:

$$x \equiv (1 - \gamma_{des}) V (t - t_*), \quad (2.45)$$

где $\gamma_{des} \equiv n_{eq}/J \tau_A = \theta_{eq}/V \tau_A$ – десорбционный член. Физический смысл переменной x очевиден: это количество осажденного на поверхность материала, выраженное в единицах монослоев, за время t с учетом десорбции (γ_{des}) и задержки нуклеации островков (t_*). Решение (2.43) для показывает, что непосредственно после завершения стадии нуклеации островки растут очень быстро, что видно и из Рис.28. Затем их рост замедляется, выходя за время

$$t_g \cong \frac{\Phi_*}{\Phi_{\max}} \tau_A \sim \varepsilon \tau_A \quad (2.46)$$

на асимптотику

$$\rho_*(x) = \sqrt{\frac{\Phi_* \theta_{eq} + x}{\sigma N}} \quad (2.47)$$

Таким образом, спустя время $t_{diff} \sim 5t_g$ после начала зарождения имеет место диффузионный закон роста островков [71], когда радиус островков растет пропорционально квадратному корню от времени осаждения: $\rho = (x/\sigma N)^{1/2}$. При этом единственными характеристиками, сохранившимися от процесса зарождения в характеристиках дальнейшей эволюции ансамбля островков, остаются поверхностная плотность островков N и время задержки нуклеации t_* . Средний размер островков в фиксированный момент наблюдения t уменьшается при увеличении скорости осаждения и увеличивается при увеличении температуры поверхности

$$\rho_* \propto \sqrt{\frac{Vt}{N}} \propto \frac{1}{V^{1/2}} \exp\left(\frac{-(3/2)\lambda - E_D}{k_B T}\right) t^{1/2} \quad (2.48)$$

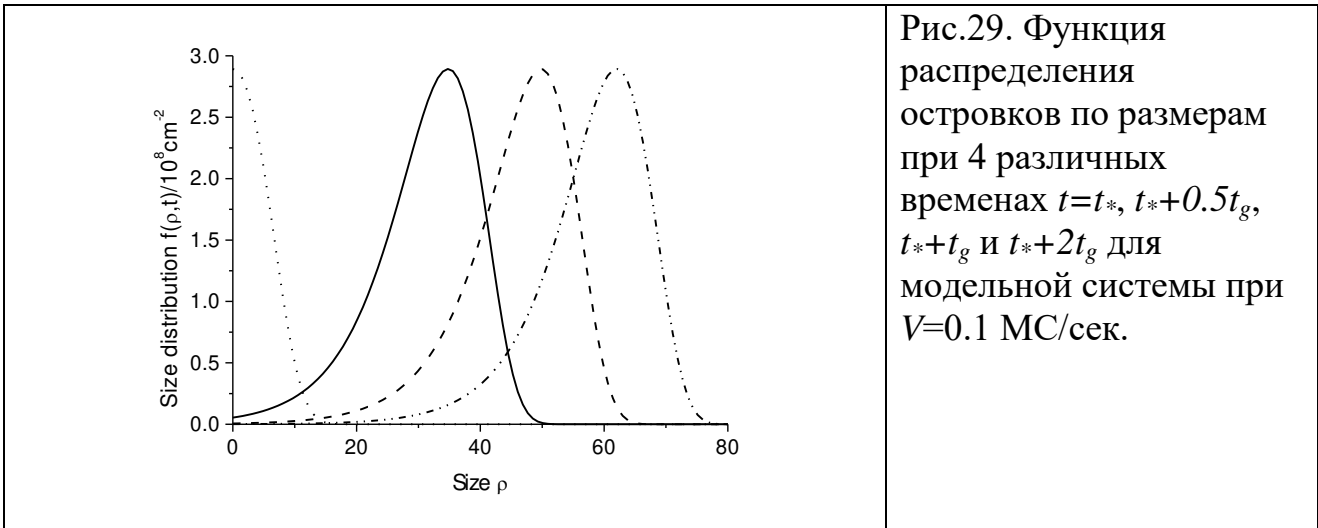


Рис.29. Функция распределения островков по размерам при 4 различных временах $t=t_*$, $t_*+0.5t_g$, t_*+t_g и t_*+2t_g для модельной системы при $V=0.1$ МС/сек.

Эволюция функции распределения островков по размерам на стадии независимого роста для модельной системы с параметрами, приведенными в п.П.2, представлена на Рис.29. Видно, что сформированные участки спектра размеров не меняют свой вид во времени. Для выбранных значений параметров время $t_g=0.11$ сек. Значит, за время $t_{diff} \sim 0.5$ сек после начала зарождения островки выходят на диффузионный режим роста и большую часть времени растут диффузионно (напомним, что время осаждения 1 монослоя материала в нашем численном примере = 10 сек).

2.4. Формирование сплошного монослоя

В предыдущем параграфе было показано, что в режиме полной конденсации островки большую часть времени растут по закону роста (2.47). Воспользовавшись формулой (2.34) для $G(t)$ и учитывая, что $g(t) = \theta_{eq} G(t)$,

получим $g(x) = \Phi_* \theta_{eq} + x$. Поскольку величина Φ_* – порядка единицы и θ_{eq} – очень малая величина, не превосходящая 10^{-2} , с достаточной для практических вычислений точностью можно положить просто $g(x) = x$. В результате из формулы Колмогорова (1.55) следует простейшая формула для степени заполнения поверхности, соответствующая случаю мгновенного зарождения и диффузионного закона роста островов:

$$Z(x) = 1 - e^{-x}, \quad (2.49)$$

Подчеркнем, что выражение (2.49) справедливо только в случае полной конденсации при очень больших пересыщениях газообразной фазы (случай молекулярно-пучковой эпитакии). Вообще говоря, функцию $G(t)$ необходимо находить из уравнения (2.34) со средним размером, рассчитанным на основе решений (2.36)–(2.42). Но и это не общий случай. Как будет показано в п.П.6, в режиме неполной конденсации, когда зарождение островков является медленным процессом, как скорость нуклеации, так и функция распределения островков по размерам не являются даже приближенно симметричными вблизи точки максимума пересыщения [25,208]. В этом режиме роста уже невозможно пользоваться аппроксимацией (2.34) и, соответственно, полученными выше формулами для среднего размера островков.

В рассматриваемом сейчас режиме полной конденсации для периметра островков, приходящегося на единицу площади поверхности, из (1.57) при $g(x) = x$ следует выражение

$$P(x) = 4\sqrt{Nx}e^{-x}, \quad (2.50)$$

Очевидно, периметр фронта двумерной кристаллизации сначала возрастает за счет роста островков, а затем убывает вследствие их коалесценции. Поэтому характерное время слияния островков и формирования сплошного монослоя t_C можно отождествить с точкой максимума P : $x_C = 1/2$ или $t_C = t_{ML}/2$. Средний размер островков при их слиянии $\rho_C = (x/\sigma N)^{1/2}$. Время формирования монослоя t_{ML} находится по формуле

$$t_{ML} = t_* + \frac{1}{(1 - \gamma_{des})V}, \quad (2.51)$$

Эта формула показывает, что t_{ML} всегда несколько больше, чем время осаждения 1 монослоя материала за счет двух факторов: задержки нуклеации на время t_* и десорбции γ_{des} .

В режиме полной конденсации время начала коалесценции островков t_C всегда много больше времени выхода на чисто режим роста (2.47) $t_{diff} \sim 5t_g$, поэтому иерархия времен различных стадий двумерной конденсации выражается системой неравенств

$$\Delta t \ll t_* \ll t_{diff} \ll t_C, \quad (2.52)$$

Для рассматриваемой модельной системы значения γ_{des} и t_* малы: $\gamma_{des} = 2.3 \times 10^{-2}$, $t_* = 0.17$ сек, поэтому время роста первого монослоя на поверхности мало отличается от времени осаждения $1/V$: $t_{ML} = 10.4$ сек.

2.5. Средняя высота и шероховатость поверхности пленки

В случае чисто послойного высокотемпературного роста по механизму Франка – ван-дер-Мерве скорость вертикального роста пленки $V_s = l/t_{ML}$ определяется из (2.51)

$$V_s = \frac{(1 - \gamma_{des})V}{1 + (1 - \gamma_{des})Vt_*}, \quad (2.53)$$

Средняя высота пленки $H(t) = V_s t$. Следует отметить, что даже при нулевой десорбции с поверхности ($\gamma_{des} \rightarrow 0$) скорость вертикального роста будет несколько меньше скорости осаждения из-за задержки нуклеации, связанной с необходимостью создания определенной концентрации адатомов n^* в каждом слое, при которой начинается зарождение островков. При ненулевой десорбции выражение (2.53) содержит две поправки к скорости вертикального роста: Vt_* и $(1 - \gamma_{des})$.

Для исследования геометрических характеристик трехмерной поверхности пленки воспользуемся результатами, изложенными в п.1.9. В случае чисто послойного механизма роста в формулах (1.61) для вероятностей обнаружения случайной точки поверхности пленки на высоте k монослоев и (1.62) для средней высоты и шероховатости поверхности пленки достаточно рассматривать лишь два соседних слоя с $l=0$ и $l=1$. Тогда $p_0(t) = 1 - Z(t)$, $p_1(t) = Z(t)$, и процесс заполнения слоев друг на друге периодически повторяется. Шероховатость поверхности пленки $R_H(t)$ будет периодической функцией времени с периодом, примерно равным скорости роста монослоя t_{ML} . Как функция безразмерного времени x шероховатость поверхности пленки есть

$$R_H(x) = \sqrt{(1 - e^{-x})e^{-x}} \quad (2.54)$$

В случае низкотемпературного полислоистого роста степени заполнения поверхности различными слоями пленки Z_l связаны интегральными соотношениями (1.63), которые мы перепишем в терминах x :

$$Z_{l+1}(x) = \int_0^x dx' F_{l+1}(x - x') Z_l(x') \quad (2.55)$$

$$F_{l+1}(x) = -\frac{d}{dx} \exp[-g_{l+1}(x)] \quad (2.56)$$

Функции $g_l(x)$ описывают кинетику заполнения k -го слоя на полностью заполненном предыдущем слое. В рассматриваемом случае полной конденсации слоев при автоэпитаксии все $F_l(x) = e^{-x}$. Тогда из (2.55), (2.56) для вероятностей $p_l(t) = Z_l(t) - Z_{l+1}(t)$ получаем систему дифференциальных уравнений $dp_l/dx = p_{l-1} - p_l$ при всех $l > 1$. Решение данной системы дает пуассоновское распределение точек поверхности пленки по высоте:

$$p_l(x) = \frac{x^l}{l!} e^{-x}, \quad (2.57)$$

При низкотемпературном полислоистом росте высота пленки равна квадрату шероховатости ее поверхности:

$$H(x) = R_H^2(x) = x, \quad (2.58)$$

Таким образом, для полислоного роста в режиме полной конденсации слоев мы обосновали приведенный ранее результат (1.74).

При переходе от низкотемпературного чисто послойного роста к высокотемпературному полислоному росту увеличивается доля десорбции γ_{des} и возникает задержка нуклеации в каждом слое. Поэтому скорость вертикального роста при высокотемпературном росте всегда меньше. Два предельных случая поведения средней высоты и шероховатости поверхности пленки иллюстрируются Рис.30. Там же качественно показан и промежуточный режим, когда шероховатость поверхности ведет себя во времени как функция $t^{1/2}$ с наложенными на нее осцилляциями. Такое поведение шероховатости поверхности при выращивании пленок методом молекулярно-пучковой эпитаксии подтверждается данными прямого компьютерного моделирования, в том числе для автоэпитаксиального роста GaAs [39,206]. Как уже указывалось, при молекулярно-пучковой эпитаксии возможна визуализация состояния поверхности (в обратном пространстве) непосредственно в процессе роста с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение [91]. При этом характер динамической зависимости зеркального рефлекса при послойном механизме роста (или близком к нему) является осциллирующим с характерным периодом, равным времени формирования монослоя. При этом максимум на зависимости соответствует практически полному заполнению монослоя, в то время как минимальной интенсивности дифракции соответствует неполное заполнение монослоя; положение минимума зависит от ряда технологических параметров (обычно заполнение составляет 0.4–0.6). Таким образом, приведенные зависимости шероховатости поверхности от времени могут быть, по крайней мере качественно, поставлены в соответствие динамическим зависимостям дифракции быстрых электронов на отражение, преобразованным в прямое пространство.

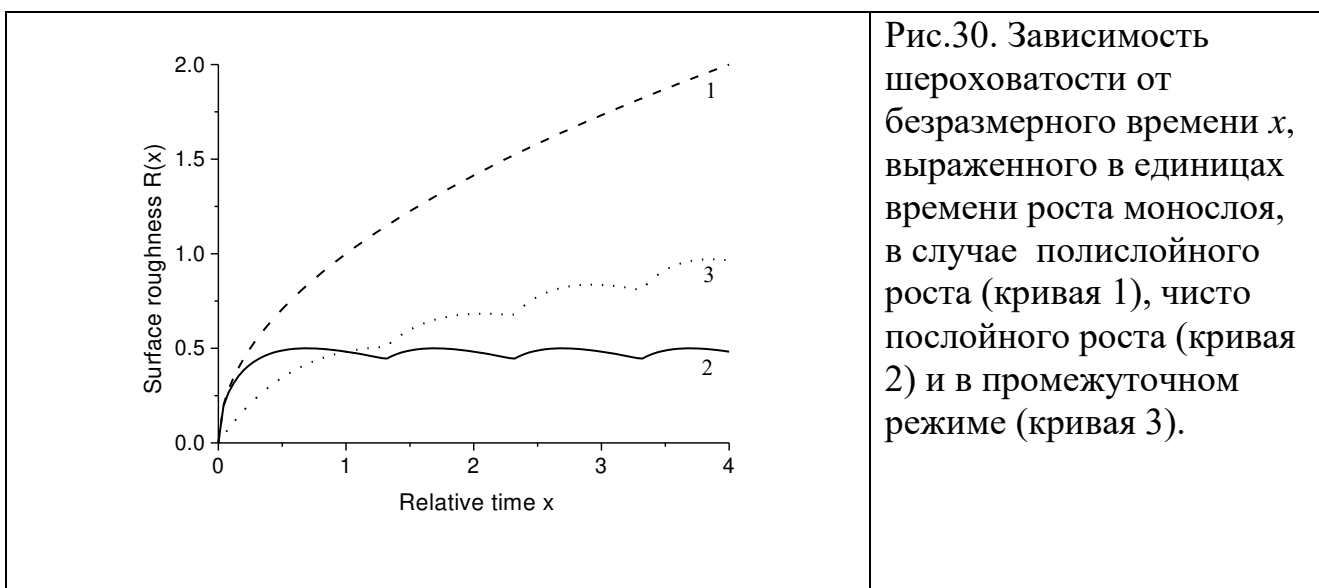


Рис.30. Зависимость шероховатости от безразмерного времени x , выраженного в единицах времени роста монослоя, в случае полислоного роста (кривая 1), чисто послойного роста (кривая 2) и в промежуточном режиме (кривая 3).

2.6. Режим неполной конденсации тонких пленок

Рассмотренный выше режим полной конденсации характеризуется большими значениями пересыщения газообразной фазы Φ_{max} . Максимум пересыщения адатомов на поверхности $\zeta_* \approx \Phi_*$ устанавливается за счет нуклеации островков, при этом $\zeta_* \ll \Phi_{max}$. Практически весь материал, осаждаемый на поверхность, остается в составе растущей пленки. Очевидно, что при уменьшении пересыщения газообразной фазы Φ_{max} до величины порядка единицы возрастает доля десорбирующихся атомов. Это происходит, например, при сильном понижении скорости осаждения материала или при повышении температуры поверхности. Величина максимального пересыщения ζ_* становится сравнимой с Φ_{max} . Поясним это на основе уравнения материального баланса (2.3). Продифференцировав (2.3) по времени и перейдя к безразмерному времени $\tau \equiv t/\tau_A$, получим эквивалентное интегро-дифференциальное уравнение для пересыщения адатомов

$$\frac{d\zeta}{d\tau} = \Phi_{max} - \zeta(\tau) \left[1 + 4\alpha^3 \int_0^\tau d\tau' \Psi(\zeta(\tau')) \int_{\tau'}^\tau d\tau'' \zeta(\tau'') \right], \quad (2.59)$$

Здесь функция $\Psi(\zeta)$ есть безразмерная скорость нуклеации (1.37)

$$\Psi(\zeta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (\zeta + 1) \ln^{1/2}(\zeta + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\zeta + 1)}\right], \quad (2.60)$$

Параметр α в (2.60) определен согласно

$$\alpha \equiv \frac{1}{\theta_{eq}^{1/3}} \frac{\tau_A}{\tau_D} = (\Phi_{max} + 1)Q \quad (2.61)$$

При $\Phi_{max} \gg 1$ $\alpha \gg Q$, а при $\Phi_{max} \sim 1$ α порядка Q . Из (2.59) следует, что в точке максимума пересыщения адатомов имеет место асимптотическое соотношение

$$\Phi_{max} \sim \zeta_* \left[1 + 4\alpha^3 \exp\left(-\frac{a}{\ln(\zeta_* + 1)}\right) \right], \quad (2.62)$$

где мы заменили значение интеграла в (2.59) в точке максимума пересыщения его асимптотической оценкой. В режиме полной конденсации второй член в квадратных скобках (2.62) заведомо много больше 1, поскольку $\alpha \gg Q$ и $Q^3 \exp[-a/\ln(\zeta_* + 1)] \sim 1$ согласно (2.18). При этом всегда $\zeta_* \ll \Phi_{max}$. Если, однако, имеет место сильное неравенство

$$4\alpha^3 \exp\left[-\frac{a}{\ln(\Phi_{max} + 1)}\right] \ll 1, \quad (2.63)$$

то даже при пересыщении, близком к Φ_{max} , второй член в квадратных скобках (2.62) много меньше единицы и ζ_* близко к Φ_{max} . Таким образом, условием осуществления режима неполной конденсации является условие (2.63) [25]. Оно выполняется при невысоких пересыщениях газообразной фазы, а также при больших значениях межфазовой энергии, когда затруднено образование двумерных зародышей.

В режиме неполной конденсации максимум пересыщения адатомов на поверхности устанавливается за счет балансов процессов адсорбции-десорбции. Затем пересыщение медленно спадает в результате зарождения и роста островков. Лишь незначительная часть атомов, пришедших на поверхность из газообразной фазы, попадает в состав пленки, а большая их часть десорбируется. При этом задача о конденсации в динамических условиях практически переходит в задачу о конденсации с мгновенным созданием пересыщения [53]. Действительно, если известно, что пересыщение адатомов за время порядка τ_A выходит на значение Φ_{max} , а нуклеация есть более медленный процесс, то мы не имеем никаких проблем с определением максимума пересыщения, так как $\zeta(t=0) \approx \Phi_{max}$. Под $t=0$ теперь понимается момент достижения максимума пересыщения, а число атомов в островках к этому моменту практически равно нулю. Задача аналитического описания процесса формирования монослоя при этом сильно упрощается. Перейдем к его подробному изложению [25, 209].

Продифференцировав уравнение (2.59) по τ , получим

$$-\frac{\Phi_{max}}{\zeta^3} \frac{d\zeta}{d\tau} + \frac{1}{\zeta^3} \left[\frac{d\zeta}{d\tau} \right]^2 - \frac{1}{\zeta^2} \frac{d^2\zeta}{d\tau^2} = 4\alpha^3 \int_0^\tau d\tau' \Psi(\tau'), \quad (2.64)$$

Последние два слагаемых в левой части (2.64) в режиме неполной конденсации малы вблизи $\tau=0$. Они исчезающе малы и при больших временах, поскольку $\zeta(\tau) \rightarrow const/\tau^{1/2}$, а следовательно $\frac{1}{\zeta^2} \frac{d^2\zeta}{d\tau^2} \sim \frac{1}{\zeta^3} \left[\frac{d\zeta}{d\tau} \right]^2 \sim \tau^{-3/2} \rightarrow 0$, тогда как первое слагаемое в левой части уравнения (2.35) и его правая часть при больших τ стремятся к константе. Введем новую неизвестную функцию $U(\tau)$ согласно определению

$$U = \frac{\Phi_{max}^2}{\zeta^2} - 1, \quad (2.65)$$

Очевидно,

$$U(\tau=0) = \left. \frac{dU}{d\tau} \right|_{\tau=0} = 0; \quad \frac{dU}{d\tau} = -\frac{2\Phi_{max}^2}{\zeta^3} \frac{d\zeta}{d\tau}, \quad (2.66)$$

Пользуясь, как и ранее, чрезвычайно резкой зависимостью скорости нуклеации от пересыщения, функцию Ψ в (2.60) можно представить в виде $\Psi[\zeta(\tau)] = \Psi(\Phi_{max}) \exp[-\Gamma_1 U(\tau)]$

Параметр

$$\Gamma_1 = \frac{\Phi_{max}}{2(\Phi_{max} + 1)} i_c(\Phi_{max}), \quad (2.68)$$

по порядку величины равен половине критического размера классической теории нуклеации. Он является большим параметром теории. Подстановка (2.67) в (2.64) с учетом (2.66) дает

$$\frac{dU}{d\tau} = 8\alpha^3 \Psi(\Phi_{max}) \int_0^\tau d\tau' \exp[-\Gamma U(\tau')]; \quad U(\tau=0) = 0 \quad (2.69)$$

Дифференцируя (2.69) по τ и вводя новую переменную $y \equiv t/\Delta t$, где

$$\Delta t = \frac{\tau_A}{[4\Gamma_1 \Phi_{\max} \alpha^3 \Psi(\Phi_{\max})]^{1/2}}, \quad (2.70)$$

получим дифференциальное уравнение для функции $V \equiv \Gamma_1 U$

$$\frac{d^2 V}{dy^2} = 2 \exp[-V(y)]; \quad V(0) = \left. \frac{dV}{dy} \right|_{y=0} = 0, \quad (2.71)$$

Это уравнение имеет точное решение $V(y) = 2 \ln(\cosh y)$. В результате для $U(\tau)$ имеем

$$U(\tau) = \frac{2}{\Gamma_1} \ln \cosh \left(\frac{t}{\Delta t} \right) \quad (2.72)$$

Зависимость от времени пересыщения адатомов в режиме неполной конденсации определяется из решения (2.72) с учетом определения для функции U (2.65):

$$\zeta(t) = \frac{\Phi_{\max}}{[1 + (2/\Gamma_1) \ln \cosh(t/\Delta t)]^{1/2}}, \quad (2.73)$$

Из этого выражения ясно, что параметр Δt имеет смысл продолжительности стадии нуклеации. Оценивая его по порядку величины из (2.70), (2.60), с учетом (2.63) получим

$$\Delta t \sim \alpha^{-3/2} \exp \left[\frac{a}{2 \ln(\Phi_{\max} + 1)} \right] \tau_A \gg \tau_A, \quad (2.74)$$

Это означает, что в режиме неполной конденсации зарождение островков – существенно более медленный процесс, чем установление максимального пересыщения за счет баланса процессов адсорбции-десорбции, что и предполагалось ранее.

На основе (2.74) легко определить и другие характеристики формирования монослоя. В частности, для скорости нуклеации в режиме неполной конденсации из (2.72), (2.67) имеем результат

$$I(t) = \frac{I(\Phi_{\max})}{\cosh^2(t/\Delta t)}, \quad (2.75)$$

Интегрирование (2.75) по времени дает зависимость от времени поверхностной плотности островков N_s на стадии нуклеации

$$N_s(t) = I(\Phi_{\max}) \Delta t \tanh \left(\frac{t}{\Delta t} \right), \quad (2.76)$$

Такие зависимости от времени скорости нуклеации и поверхностной плотности островков экспериментально наблюдаются при малых потоках осаждаемого материала [210]. Выражения (2.73), (2.75), (2.76) показывают, что скорость нуклеации спадает от своего максимального значения при $t=0$ до нуля на временах порядка Δt , а плотность островков по окончании стадии нуклеации выходит на постоянное значение $N = I(\Phi_{\max}) \Delta t$. Поскольку $\Gamma_1 \gg 1$, пересыщение

адатомов на стадии нуклеации меняется относительно мало. Значение N определяется из (1.37), (2.70):

$$N = n_{eq} \left[\frac{\Psi(\Phi_{max})}{\Gamma_1 \Phi_{max} \alpha} \right]^{1/2}, \quad (2.77)$$

Используя формулу (1.26) для энергетического параметра a , из (2.77) получим главную зависимость плотности островков от температуры поверхности T и максимального пересыщения Φ_{max}

$$N \propto \exp \left[-2\sigma \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\ln(\Phi_{max} + 1)} \right], \quad (2.78)$$

Таким образом, плотность островков при данной скорости осаждения материала увеличивается с увеличением температуры. При данной температуре поверхности плотность островков возрастает с увеличением скорости осаждения V (напомним, что $\Phi_{max} + 1 \propto V$), причем это возрастание экспоненциальное. Выражение (2.78) имеет термодинамическую природу, поскольку активационный барьер нуклеации определяется интенсивностью термодинамических флуктуаций в докритической области размеров. Результат (2.78) качественно отличает режим неполной конденсации тонких пленок от рассмотренного выше режима полной конденсации, в котором плотность островков уменьшается при увеличении температуры и лишь степенным образом возрастает с увеличением скорости осаждения (см. формулу (2.29)).

Типичные зависимости скорости нуклеации и поверхностной плотности островков от времени в режиме неполной конденсации представлены на Рис.31. Сравнив его с Рис.27, видим второе существенное отличие: в режиме полной конденсации скорость зарождения примерно симметрична вблизи точки максимума пересыщения, а в режиме неполной конденсации – существенно ассиметрична. Это связано с тем, что процесс установления максимума пересыщения в режиме полной конденсации – медленный процесс по сравнению с процессом нуклеации, а в режиме неполной конденсации – наоборот, быстрый.

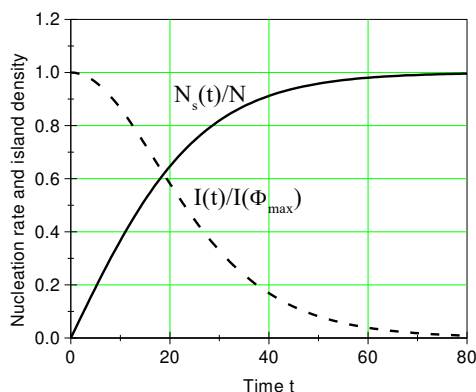


Рис.31. Зависимости приведенных скорости нуклеации (пунктир) и поверхностной плотности островков (сплошная линия) от времени в режиме неполной конденсации (продолжительность стадии нуклеации $\Delta t=26$ сек.)

Поскольку $\Delta t \gg \tau_A$, в первом приближении можно вообще считать, что пересыщение мгновенно возрастает от нуля до Φ_{max} , а затем уже медленно спадает в процессе зарождения островков с постоянной времени Δt . Функция распределения островков по размерам в режиме неполной конденсации при этом имеет вид

$$f(\rho, t) = \begin{cases} \frac{cN}{\cosh^2[c(\rho_*(t) - \rho)]}, & \rho < \rho_*(t) \\ 0, & \rho > \rho_*(t) \end{cases}, \quad (2.79)$$

Константа c , как и ранее, определяется из условия нормировки $cN = I(\Phi_{max})\tau_D/\Phi_{max}$ и равна $\tau_D/\Phi_{max}\Delta t$. Например, для параметров нашей модельной системы ($\tau_D = 3 \times 10^{-3}$ сек, $\tau_A = 2.6$ сек) при $\Delta t = 10\tau_A = 26$ сек и $\Phi_{max} = 1$ получим $c = 1.2 \times 10^{-4}$, что на три порядка меньше, чем в режиме полной конденсации. Это означает, что разброс по размерам островков в режиме неполной конденсации возрастает на порядки величины. Размер $\rho_*(t)$, определяющий передний фронт спектра островков по размерам, есть максимальный размер островков, зародившихся при $\zeta = \Phi_{max}$. В отличие от режима полной конденсации, который характеризуется примерно гауссовым распределением по размерам, в режиме неполной конденсации распределение по размерам имеет очень крутой передний фронт и медленно убывающий «хвост» при $\rho < \rho_*(t)$. Такой вид распределения типичен для конденсации в условиях мгновенного создания пересыщения [2,53,211]. На основании проведенного рассмотрения можно заключить, что зафиксировав, например, температуру поверхности, возрастание скорости осаждения материала приведет к изменению вида функции распределения островков по размерам от весьма широкого асимметричного распределения с очень крутым передним фронтом и медленно спадающим «хвостом» в области меньших размеров к узкому и симметричному распределению по размерам. Тот же эффект при фиксированной скорости осаждения может быть достигнут при понижении температуры поверхности. Таким образом, зарождение островков в режиме полной конденсации всегда ведет к более однородному по размерам ансамблю островков, чем в режиме неполной конденсации. Данное заключение будет проиллюстрировано численными расчетами в следующем параграфе.

Поскольку формула (2.73) приближенно справедлива при всех t , максимальный размер островков получается прямым ее интегрированием

$$\rho_*(t) = \frac{\Phi_{max} \Delta t}{\tau_D} \int_0^{t/\Delta t} d\xi \frac{1}{[1 + (2/\Gamma_1) \ln \cosh(\xi)]^{1/2}}, \quad (2.80)$$

Степень заполнения поверхности островками без учета их слияния в режиме неполной конденсации определяется выражением

$$g(t) = V(1 - \gamma_{des}) \left[t - \frac{\tau_D}{\Phi_{max}} \rho_*(t) \right], \quad (2.81)$$

где γ_{des} – десорбционный член, определен в (2.45). При больших t ($t/\Gamma_1 \Delta t \gg 1$) (2.81) переходит в линейную асимптотику $g(t) = V(1 - \gamma_{des})t = x$, то есть

в формулу, полученную ранее для режима полной конденсации. Однако сейчас это простое соотношение заведомо несправедливо при всех временах и нет никакой гарантии, что оно вообще установится до начала процесса коалесценции островков. Характерное время формирования монослоя, определенное из решения уравнения $g(t_{ML})=1$, будет заведомо много меньше времени осаждения монослоя $1/V$. Поэтому и скорость вертикального роста пленки будет много меньше скорости осаждения. В связи с этим, режим неполной конденсации никогда не используют в качестве технологического режима эпитаксиального роста тонких пленок. Обычно он осуществляется при адсорбции на поверхности твердого тела в случае невысоких пересыщений газообразной среды [1] или при формировании субмонослойных островковых структур [2].

2.7. Численные расчеты кинетики формирования монослоя

Аналитические решения, полученные выше для двух предельных случаев полной и неполной конденсации, полезны тем, что позволяют в явном виде проследить зависимость структурных характеристик растущего монослоя на различных стадиях роста от параметров материала и условий роста. Однако для промежуточного режима конденсации тонких пленок простые аналитические решения построить уже не удастся, и необходимо проводить численные расчеты. Здесь необходимо отметить, что изложенная теория формирования монослоя в равной степени применима и для случая гетероэпитаксии в системах с малым рассогласованием решеток, когда рост пленки происходит по двумерному механизму. В случае гетероэпитаксии при исследовании процессов формирования трехмерной пленки необходимо лишь учесть различия в параметрах (межфазовая энергия, активационные барьеры диффузии и десорбции и т.д.) нескольких первых слоев вблизи поверхности подложки и верхних слоев, когда влияние подложки становится несущественным. Трехмерный рост пленки будет рассмотрен в следующем параграфе. В соответствии с результатами, изложенными в п. 1.9, для описания трехмерного роста необходимо знать кинетику формирования двумерных слоев друг на друге. Поэтому сейчас перейдем к изложению схемы расчетов для монослоя либо на поверхности подложки, либо на полностью заполненном предыдущем слое пленки [211].

Для выбранной системы материалов необходимо задать следующие параметры: теплоту фазового перехода L (или критическую температуру T_c), активационный барьер десорбции E_A , предэкспоненциальный фактор ν_A , активационный барьер диффузии адатома E_D , предэкспоненциальный фактор ν_D , площадь адсорбционной ячейки поверхности σ и межфазовую энергию на единицу длины границы двумерного островка ε . Затем задаются условия осаждения: температура поверхности T и скорость осаждения материала V . При известных физических параметрах системы и условиях осаждения рассчитываются равновесная заполненность поверхности адатомами θ_{eq} , время жизни адатома на поверхности τ_A , характерное время роста островков τ_D

(соответствующие формулы приведены в начале п. II.1). Энергетический параметр a находится по формуле (1.26). По формулам (2.4) и (2.61) рассчитываются пересыщение газообразной фазы Φ_{max} и кинетический параметр α , соответственно.

Таким образом, при известных характеристиках системы и условиях роста мы определили три безразмерных управляющих параметра Φ_{max} , α и a , входящих в уравнение (2.59) для пересыщения адатомов с функцией $\Psi(\zeta)$ вида (2.60). Решая его численно с начальным условием $\zeta(0)=-1$, определяем пересыщение как функцию времени: $\zeta(t)=\zeta(\tau\tau_A)$. Это дает возможность численно рассчитать все характеристики растущего монослоя. Скорость нуклеации $I(t)$ находится по формуле (1.37). При $\zeta < 0$, естественно, полагаем $I \equiv 0$. Функция распределения двумерных островков по размерам в момент времени t , в соответствии с (1.46), определяется по зависимостям $I(t)$ и $\zeta(t)$ с заменой аргумента t на $\rho^*(t)-\rho$: $f(\rho,t)=I[\rho^*(t)-\rho]/\zeta[\rho^*(t)-\rho]\tau_D$. Максимально представительный размер островков $\rho^*(t)$ рассчитывается по формуле (1.47), где t^* – момент достижения максимума пересыщения, определяемый численно. Поверхностная плотность островков $N_s(t)$, в соответствии с (2.22), получается интегрированием $I(t)$ по времени. Степень заполнения поверхности островками без учета их слияния $g(t)=\theta_{eq}G(t)$, а функция $G(t)$ определяется по формуле (2.3). Истинная степень заполнения с учетом слияния островков $Z(t)$ рассчитывается по формуле Колмогорова (1.55). Наконец, периметр границы слоя $P(t)$ определяется по формуле (1.57).

Примеры численных расчетов кинетики формирования монослоя приведены на Рис.32 и 33. Для параметров системы использованы модельные значения $T_c=2200$ К, $E_D=0.8$ эВ, $E_A=2.1$ эВ, $\nu_D=3 \times 10^9$ сек⁻¹, $\nu_A=10^{12}$ сек⁻¹, $\sqrt{\sigma}=l_D=0.4$ нм, $a=15=const$ (что соответствует межфазовой энергии $\varepsilon=5.7 \times 10^{-6}$ эрг/см и поверхностной энергии $\gamma \approx 396$ эрг/см²) при постоянной температуре поверхности $T=580^\circ$ С. При этих значениях, как и ранее, получим $\theta_{eq}=6 \times 10^{-3}$, $\tau_D=3 \times 10^{-3}$ сек, $\tau_A=2.6$ сек и параметр $\alpha=4.8 \times 10^3=const$. При фиксированных параметрах a и α мы варьировали скорость осаждения V от 3.5×10^{-3} МС/сек до 0.1 МС/сек. Максимальное значение $V=0.1$ МС/сек соответствует условиям молекулярно-пучковой эпитаксии и режиму полной конденсации пленки, рассмотренному в пп. II.2-II.5. При минимальном значении скорости осаждения материала $V=3.5 \times 10^{-3}$ МС/сек получим $\Phi_{max}=0.51$, тогда

$$4\alpha^3 \exp\left[-\frac{a}{\ln(\Phi_{max} + 1)}\right] \cong 0.056 \text{ и, в соответствии с условием (2.63), осуществляется}$$

режим неполной конденсации, рассмотренный в п. II.6. Эти два предельных режима формирования монослоя и представлены на рисунках.

На Рис.32 а) приведены зависимости структурных характеристик ансамбля двумерных островков от времени на стадии зарождения в режиме полной конденсации ($V=0.1$ МС/сек). Численные расчеты достаточно хорошо соответствуют аналитической теории, изложенной в пп. II.2-II.5. Расчеты для максимального пересыщения адатомов дают $\zeta_* \approx \Phi_* = 1.95$, для плотности

островков по окончании стадии нуклеации $N=4.26 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, для максимальной скорости нуклеации $I(\zeta^*)=3.38 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$. Зарождение островков происходит в очень узком интервале времени вблизи точки максимума пересыщения $t^*=0.17$ сек и практически завершается при $t=0.22$ сек. Скорость нуклеации симметрична относительно точки максимума пересыщения. Функция распределения островков по размерам, изображенная на Рис.32 б), примерно симметрична вблизи максимально представительного размера $\rho^*(t)$. Этот размер с высокой относительной точностью равен среднему размеру островков, который получается при усреднении с полученной функцией распределения. На Рис. 32 в) приведены зависимости степени заполнения поверхности растущим слоем и периметра границы слоя на единицу площади поверхности в режиме полной конденсации. Видно, что время формирования монослоя практически совпадает с временем его осаждения $1/V=10$ сек. Периметр границы слоя имеет максимум в момент времени $t \approx 5$ сек, соответствующий моменту слияния островков друг с другом. Максимальное значение периметра границы слоя на единицу площади поверхности $P_{max}=2.7 \times 10^9 \text{ см}^{-1}$.

На Рис. 33 приведены аналогичные характеристики процесса формирования монослоя в режиме неполной конденсации ($V=3.5 \times 10^{-3} \text{ МС/сек}$). В соответствии с результатами п. II.6, в этом случае $\zeta_{max} \approx \Phi_{max}=0.554$, то есть максимальное пересыщение адатомов на поверхности в точности равно пересыщению газообразной среды. Как видно из Рис. 33 а), характерная продолжительность стадии зарождения островков примерно равна 80 сек, что много больше, чем время достижения максимума пересыщения (~ 2.6 сек). Как скорость нуклеации, так и функция распределения по размерам, изображенная на Рис. 33 б), асимметричны относительно точки максимума пересыщения и наиболее представительного размера, соответственно. Рис. 33 в) показывает, что характерное время коалесценции островков составляет 1400 сек, а время формирования монослоя – около 2200 сек, что много больше, чем время осаждения монослоя $1/V=286$ сек.

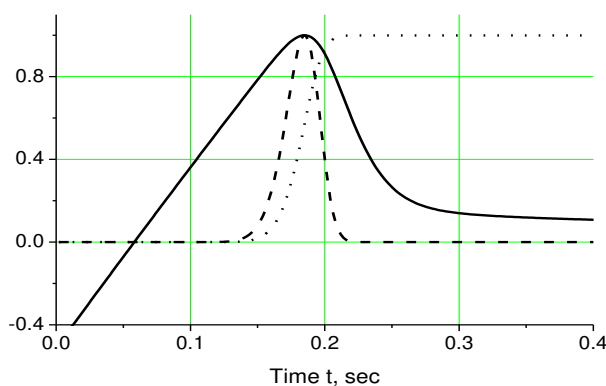


Рис. 32 а). Расчетные зависимости от времени приведенных пересыщения адатомов ζ/ζ^* (сплошная линия), скорости нуклеации $I/I(\zeta^*)$ (пунктирная линия) и плотности островков N_s/N (точечная линия) в режиме полной конденсации.

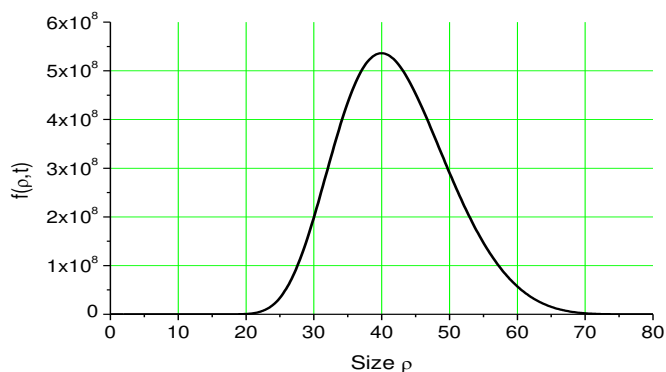


Рис 32 б). Функция распределения островков по размерам в режиме полной конденсации при $t=0.4$ сек.

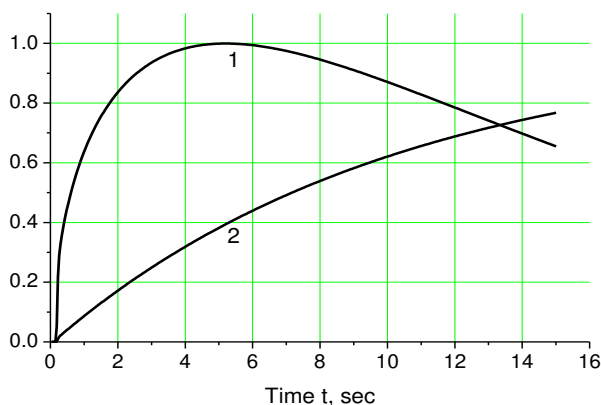


Рис. 32 в). Расчетные зависимости от времени приведенного периметра границы слоя P/P_{max} (кривая 1) и степени заполнения поверхности Z (кривая 2) в режиме полной конденсации.

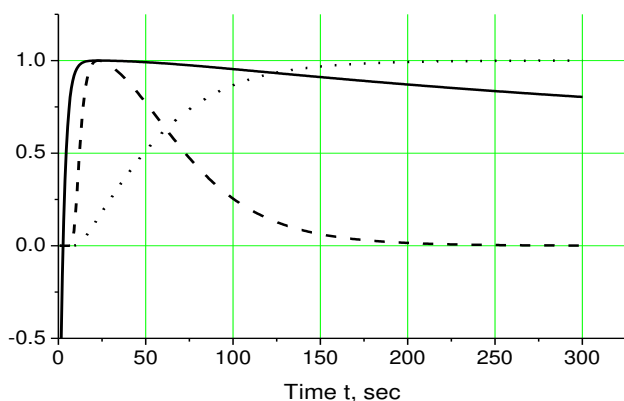


Рис. 33 а). То же, что на Рис. 32 а), в режиме неполной конденсации.

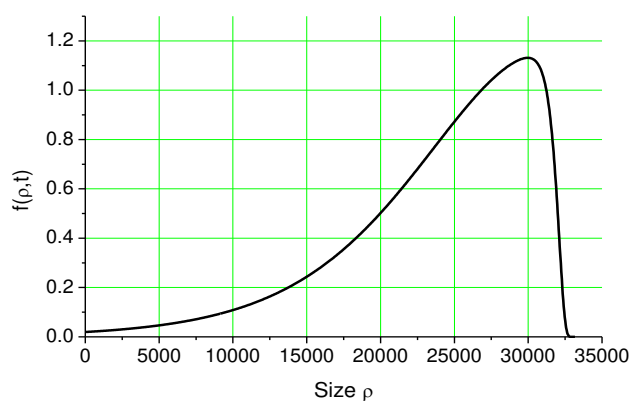


Рис 33 б). Функция распределения островков по размерам в режиме неполной конденсации при $t=200$ сек.

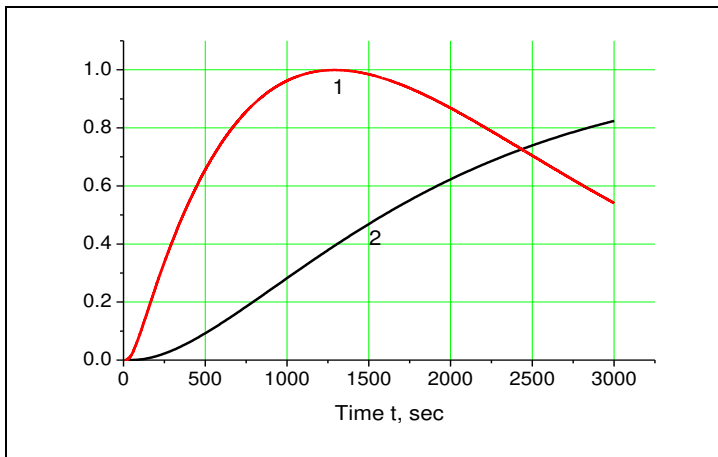


Рис. 33 в). То же, что на Рис. 32 в), в режиме неполной конденсации.

Поверхностная плотность островков по окончании стадии нуклеации достигает значения $N=5.5 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$, а максимальная скорость нуклеации $I(\zeta^*)=203 \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$, то есть обе эти величины на несколько порядков меньше, чем в режиме полной конденсации. При этом характерный размер островков на стадии независимого роста составляет десятки микрон, то есть намного больше, чем в режиме полной конденсации. Максимальный периметр слоя на единицу площади поверхности $P_{max}=3.1 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$.

2.8. Численные расчеты кинетики трехмерного роста пленки

Для проведения численных расчетов кинетики формирования трехмерной пленки [39,211] воспользуемся двухуровневой моделью гетероэпитаксиального роста в системах без рассогласования решеток [36] и результатами, изложенными в п.1.9. Если характеристики пленки во всех слоях, начиная со второго, не отличаются друг от друга, то для расчета кинетики латерального роста слоев нам понадобятся следующие параметры: $A_1, E_A^1, \nu_A^1, E_D^1, \nu_D^1, \varepsilon^1$ для первого слоя и соответствующие им параметры для верхних слоев $A^*, E_A^*, \nu_A^*, E_D^*, \nu_D^*, \varepsilon^*$. По формулам, приведенным в предыдущем параграфе, при заданной температуре поверхности T рассчитываются равновесные заполненности адатомами поверхности подложки и верхних слоев θ_{eq}^1 и θ_{eq}^* , характерные времена жизни адатома на поверхности подложки и в верхних слоях τ_A^1 и τ_A^* , характерные времена роста островков на поверхности и в верхних слоях τ_D^1 и τ_D^* . Затем по формуле (2.61) определяем значение кинетических параметров α_1 и α^* на поверхности подложки и в верхних слоях. При заданной скорости осаждения материала V по формуле (2.4) находим максимальные пересыщения газообразной фазы над поверхностью подложки Φ_{max}^1 и над плоской поверхностью пленки Φ_{max}^* . Энергетические константы на поверхности подложки a_1 и на поверхности пленки a^* вычисляются по формуле (1.26) с межфазовыми энергиями ε_1 и ε^* соответственно.

В терминах безразмерного времени $\tau=t/\tau_A^*$ для расчета интегральных характеристик трехмерной пленки (средняя высота, шероховатость поверхности, вероятности нахождения точки поверхности пленки на данной высоте) в двухуровневой модели необходимо знать значение девяти параметров:

$$\theta_{eq}^1; \theta_{eq}^*; \delta = \tau_A^* / \tau_A^1; \alpha_1 = \frac{1}{\sqrt[3]{\theta_{eq}^1}} \frac{\tau_A^1}{\tau_D^1}; \alpha_* = \frac{1}{\sqrt[3]{\theta_{eq}^*}} \frac{\tau_A^*}{\tau_D^*}; \quad (2.82)$$

$$\Phi_{\max}^1 = \frac{V\tau_A^1}{\theta_{eq}^1} - 1; \Phi_{\max}^* = \frac{V\tau_A^*}{\theta_{eq}^*} - 1; a_1 = 4\sigma \left(\frac{\varepsilon_1}{k_B T} \right)^2; a_* = 4\sigma \left(\frac{\varepsilon_*}{k_B T} \right)^2$$

Далее производится переход к размерному времени $t = \tau\tau_A$. Для расчета более детальных размерных характеристик растущих слоев (скорость нуклеации, поверхностная плотность островков, средний размер островков, функция распределения по размерам, периметр границы слоя) нужно знать еще времена τ_A^1 , τ_A^* , τ_D^1 и τ_D^* по отдельности. Очевидно, в случае автоэпитаксиального роста $\theta_{eq}^1 = \theta_{eq}^*$, $\tau_A^1 = \tau_A^*$, $\tau_D^1 = \tau_D^*$, $a_1 = a_*$, $\delta = 1$, и число параметров модели сокращается до четырех.

Расчет кинетики формирования трехмерной пленки по механизму чисто послойного роста Франка – ван-дер-Мерве не представляет затруднений, поскольку все слои растут только после полного заполнения предыдущего слоя и необходимо лишь повторять процедуру расчета кинетики формирования монослоя, изложенную в предыдущем параграфе. Для первого слоя пленки нужно брать характеристики с индексом «1», относящиеся к поверхности подложки, а для всех верхних слоев – характеристики с индексом «*».

При полислоином росте пленки, когда новые слои начинают расти сразу же на сформированных участках предыдущих слоев, алгоритм расчета следующий. Пересыщение адатомов на свободной части поверхности определяется из численного решения уравнений вида (2.59)

$$\frac{d\zeta_l}{dx} = \Phi_{\max}^l - \zeta_l(x) \left[1 + 4\alpha_l^3 \int_0^x dx' \Psi_l(\zeta_l(x')) \int_{x'}^x dx'' \zeta_l(x'') \right], \quad (2.83)$$

$$\Psi_l(\zeta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (\zeta + 1) \ln^{1/2}(\zeta + 1) \exp \left[-\frac{a_l}{\ln(\zeta + 1)} \right], \quad (2.84)$$

Здесь и далее индекс l принимает два значения $l=1, *$ в зависимости от того, рассматривается ли первый приповерхностный слой пленки ($l=1$) или ее верхние слои ($l=*$). Приведенное число частиц в островках $G_l(x)$ определяется по численному решению для пересыщения $\zeta_l(x)$ из уравнения типа (2.3)

$$G_l(x) = \int_0^x dx' [\Phi_{\max}^l - \zeta_l(x')] - \zeta_l(x) - 1, \quad (2.85)$$

Для первого слоя, полагая в (2.83)-(2.85) $l=1$, получаем зависимости $\zeta_1(x)$ и $G_1(x)$. Полагая затем $x = \delta\tau$, получим зависимости характеристик первого слоя от безразмерного времени τ и находим степень заполнения поверхности первым слоем пленки по формуле

$$Z_1(\tau) = 1 - \exp[-\theta_{eq}^1 G_1(\delta\tau)], \quad (2.86)$$

Для всех слоев, начиная со второго, полагаем в (2.85)–(2.87) $l=*$, $x = \tau$ и получаем зависимости характеристик верхних слоев от τ . Функция $Y_* = Y_2 = Y_3 = \dots$, описывающая кинетику верхних слоев на полностью заполненном предыдущем слое, получается из $G_*(\tau)$ по формуле

$$Y_*(\tau) = 1 - \exp[-\theta_{eq}^* G_*(\tau)], \quad (2.87)$$

Далее учтем, что интегральное соотношение (1.63) для двухуровневой модели в терминах безразмерного времени τ упрощается:

$$Z_{l+1}(\tau) = \int_0^\tau d\tau' F_*(\tau - \tau') Z_l(\tau'), \quad l \geq 1 \quad (2.88)$$

где $F_*(\tau) = \frac{dY_*(\tau)}{d\tau}$. Средняя высота и шероховатость поверхности пленки рассчитываются по формулам (1.62) с вероятностями $p_l(\tau) = Z_l(\tau) - Z_{l+1}(\tau)$, $l=0, 1, 2, 3, \dots$, причем $Z_0 \equiv 1$, а функция $Z_l(\tau)$ определяется формулой (2.86).

На Рис. 34–36 представлен пример численного расчета процесса формирования трехмерной пленки по механизму полислоного роста для следующих модельных параметров: $T_c^l = T_c^* = 2200$ К ($\theta_{eq}^l = \theta_{eq}^* = 6 \times 10^{-3}$), $E_A^l = E_A^* = 2.1$ эВ, $\nu_A^l = \nu_A^* = 10^{12}$ сек⁻¹, $\nu_D^l = \nu_D^* = 3 \times 10^9$ сек⁻¹, $\sigma^{l/2} = 0.4$ нм, $E_D^* = 0.8$ эВ, $E_D^l = 1$ эВ, $\varepsilon^* = 5.7 \times 10^{-6}$ эрг/см, $\varepsilon_l = 1.5 \times 10^{-5}$ эрг/см, при $T = 580^\circ\text{C}$ и $V = 0.1$ МС/сек. Характеристики верхних слоев те же, что и в П.2, поэтому после заполнения первого слоя все последующие слои растут в режиме полной конденсации. В первом слое затруднено как образование зародышей, так и поверхностная диффузия адатомов, так как межфазовая энергия границы островка и активационный барьер диффузии адатомов выше, чем в верхних слоях. Поэтому в первом слое при заданных параметрах осуществляется промежуточный режим роста. Значение энергетической константы a_l в первом слое равно 104, а характерное время роста островков $\tau_l = 4.7 \times 10^{-3}$ сек. Для нуклеации островков в первом слое требуется примерно 12 сек с момента начала осаждения. Время формирования первого слоя равно 32 сек, то есть в три раза больше, чем время осаждения слоя $1/V = 10$ сек. На Рис. 34 приведены зависимости средней высоты пленки H и шероховатости ее поверхности R_H от времени. Видно, что пленка начинает расти с задержкой 32 сек, требующихся для формирования первого слоя. Вначале на зависимости $H(t)$ наблюдается провал, а при больших временах зависимость $H(t)$ выходит на линейную. Шероховатость поверхности $R_H(t)$, напротив, вначале быстро увеличивается, а при больших временах выходит на зависимость $t^{1/2}$. Параметр планарности поверхности $q(t) = R_H^2/H$, представленный на Рис. 35, на начальном этапе роста тонкой пленки возрастает до значения 1.48, а при больших временах стремиться к единице. Это означает, что в верхних слоях пленки наблюдается пуассоновское распределение по высоте, характерное для режима полной конденсации слоев. На Рис. 36 даны расчетные кривые для распределения точек поверхности пленки по слоям l $p_l(t)$. Для каждого слоя вероятность $p_l(t)$ имеет максимум при определенном значении времени, которое соответствует максимальной площади его поверхности, контактирующей с газообразной средой.

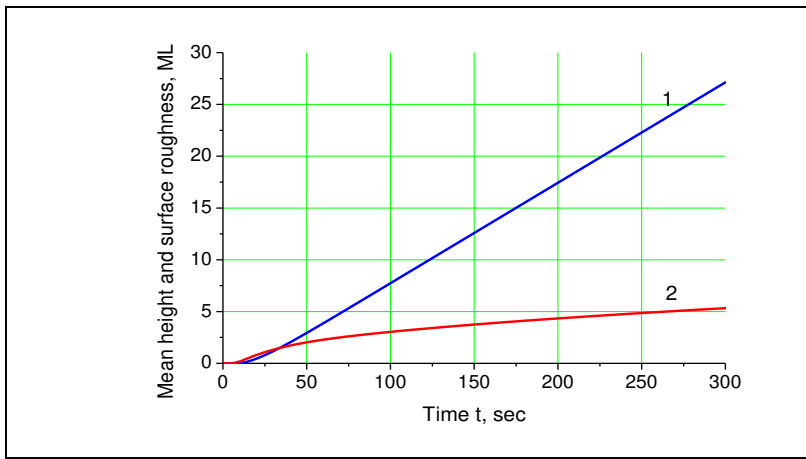


Рис.34. Зависимости средней высоты (кривая 1) и шероховатости поверхности пленки (кривая 2) от времени.

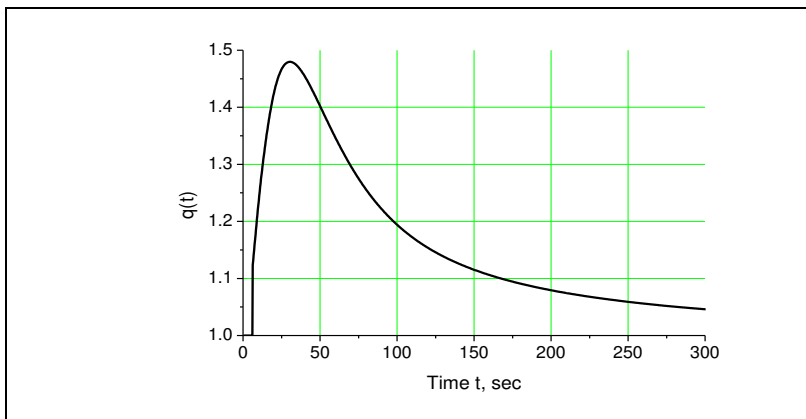


Рис.35. Зависимость параметра планарности поверхности $q(t)$ от времени.

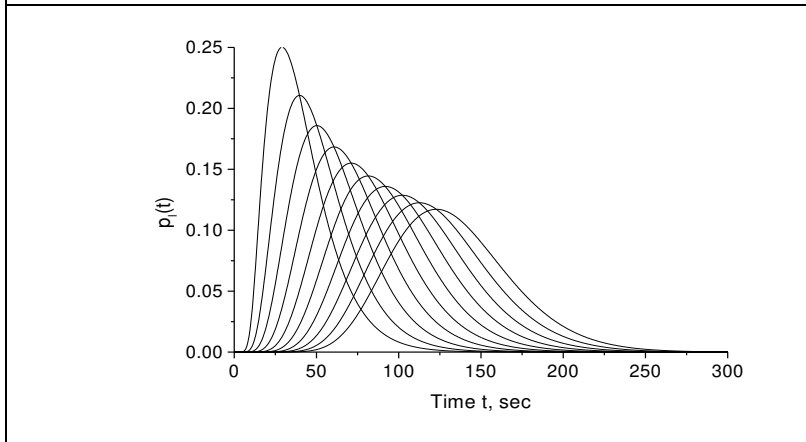


Рис.36. Зависимости от времени вероятностей нахождения поверхности пленки на высоте l монослоев для первых 10 слоев пленки.

2.9. Формирование островков в режимах с остановкой роста

До настоящего момента мы всегда рассматривали случай осаждения материала на поверхность с постоянным потоком вещества на поверхность $J=const$. Рассмотрим теперь режим с остановкой роста в некоторый момент времени t_0 , то есть $J(t)=J=const$ при $t < t_0$ и $J(t)=0$ при $t > t_0$ [212]. В целях некоторого упрощения рассуждений, не влияющего на суть дела, будем считать, что пересыщение газообразной фазы очень велико ($\Phi_{max} \gg 1$), а остановка роста происходит в момент времени t_0 , при котором идеальное пересыщение $\Phi(t_0)$ много меньше Φ_{max} . Это означает, что мы рассматриваем интервалы времени, много меньшие τ_A , по существу, пренебрегая десорбцией материала с поверхности. Тогда уравнение материального баланса (2.3) с учетом (2.4) примет вид, характерный для систем, в которых отсутствует

десорбция, а есть только поступление материала на поверхность из газообразной фазы в промежуток времени от 0 до t_0 :

$$\Phi = \zeta + G \quad (2.89)$$

Здесь идеальное пересыщение как функция времени имеет вид

$$\Phi(t) = \begin{cases} t/t_\infty - 1, & t \leq t_0 \\ t_0/t_\infty - 1 \equiv \Phi_0, & t > t_0 \end{cases}, \quad (2.90)$$

Характерное время $t_\infty = n_{eq}/J$ есть время, за которое концентрация адатомов достигает своего равновесного значения n_{eq} при постоянном потоке материала на поверхность J в отсутствие десорбции. Это время задает характерный масштаб изменения полного количества материала на поверхности. Очевидно, $\Phi(t) = n_{tot}(t)/n_{eq} - 1$, где полная поверхностная концентрация атомов (в составе островков и двумерного пара адатомов) в рассматриваемом случае есть $n_{tot}(t) = Jt$ при $t < t_0$ и $n_{tot} = n_{max} = Jt_0$ при $t > t_0$. Величина Φ_0 есть максимальное идеальное пересыщение адатомов, достигаемое в момент остановки роста.

Для исследования процесса нуклеации островков в режиме с остановкой роста воспользуемся методом работ [24,60], который технически несколько отличен, но идейно полностью эквивалентен методу, изложенному в п. II.2. Именно, будем рассматривать пересыщение адатомов, скорость нуклеации, число атомов в островках и другие физические характеристики процесса нуклеации как функции переменной $x(\rho, t) = z(t) - \rho$. Здесь $z(t) \equiv \rho^*(t)$ есть максимально представительный размер островков, зародившихся при максимальном пересыщении, определяемый формулой (1.47). Очевидно, точка максимума пересыщения в терминах переменной x соответствует $x=0$. В частности, функция распределения островков по размерам, выраженная в единицах равновесной концентрации адатомов на поверхности n_{eq} , есть

$$f(\rho, t) = f_s(\zeta(x)) \equiv f(x), \quad (2.91)$$

где $f_s(\zeta) = I(\zeta) \tau_D / \zeta n_{eq}$ – безразмерная стационарная функция распределения, определяемая из (2.6):

$$f_s(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \theta_{eq}} \frac{(\zeta + 1)}{\zeta} \ln^{1/2}(\zeta + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\zeta + 1)}\right], \quad (2.92)$$

В терминах безразмерной функции распределения островков общее число атомов в островках G имеет вид

$$G(z) = \int_{-\infty}^z dx (z - x)^2 f(x), \quad (2.93)$$

где учтено, что число атомов в островке размера ρ равно $\rho^2 = (z - x)^2$.

Действуя аналогично п. II.2, воспользуемся экспоненциальной зависимостью функции распределения (2.92) от пересыщения и представим ее вблизи точки максимума пересыщения $\zeta_* \approx \Phi_*$ в виде (2.8)

$$f(x) = f_s(\Phi_*) \exp\left[-\frac{\Gamma}{\Phi_*} (\Phi_* - \zeta(x))\right], \quad (2.94)$$

Параметр $\Gamma \gg 1$ здесь имеет тот же вид, что и в (2.9). Идеальное пересыщение Φ заменим линейной аппроксимацией вблизи $x=0$:

$$\Phi(x) = \begin{cases} \Phi_* + (\Phi_* / \Gamma)cx, & x \leq z_0 \\ \Phi_* + (\Phi_* / \Gamma)z_0, & x > z_0 \end{cases}, \quad (2.95)$$

Параметр

$$c = \frac{\Gamma}{\Phi_*} \frac{d\Phi}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{\Gamma}{\Phi_*^2 \theta_{eq}^{1/3} Q} = \frac{\Gamma V \tau_D}{\Phi_*^2 \theta_{eq}}, \quad (2.96)$$

получается из формулы (2.32) при $\varepsilon \rightarrow 0$, или $\tau_A \rightarrow \infty$, поскольку мы пренебрегли десорбцией с поверхности. Кинетический контрольный параметр Q в (2.96) совпадает с (2.19). Величина z_0 в (2.95) определяется отношением максимального идеального пересыщения в момент остановки роста Φ_0 и максимального пересыщения адатомов Φ_* :

$$z_0 = \frac{\Gamma}{c} \left(\frac{\Phi_0}{\Phi_*} - 1 \right) \quad (2.97)$$

Как было показано в п. II.2, в режиме без остановки роста максимум пересыщения достигается за счет того, что поступление атомов на поверхность из газообразной среды уравнивается их потреблением растущими островками. Это наблюдается при критическом значении пересыщения Φ_c , которое при данных условиях роста и параметрах системы определяется формулой (2.18). В режиме без остановки роста критическое пересыщение одновременно является и максимальным пересыщением, то есть $\Phi_c = \Phi_*$. Для исследования зависимости структурных параметров растущего слоя от температуры поверхности учтем, что для конденсированных сред межфазовая энергия границы двумерного островка ε может быть представлена в виде [213]

$$\varepsilon = \Delta h - k_B T \Delta s \quad (2.98)$$

Здесь Δh и Δs – изменения энтальпии и энтропии системы при образовании границы островка, отнесенные к единицы длины этой границы, которые в некотором интервале температур можно приближенно считать не зависящими от T . Тогда из выражения (1.26) для энергетической константы a получаем

$$a = \frac{1}{4} \left(\frac{T_A}{T} - B \right)^2, \quad (2.99)$$

где $T_A \equiv 4\sigma^{1/2} \Delta h / k_B$ – параметр размерности температуры и $B \equiv 4\sigma^{1/2} \Delta s$ – безразмерная константа. Используя (2.99) и формулу (2.19) для Q , выражение (2.18) для критического пересыщения можно представить в виде

$$\Phi_c(T, V) = \exp \left(\frac{1}{12 \ln(v_D/V) - (T_D + 10T_c/3)/T} (T_A/T - B)^2 \right) - 1, \quad (2.100)$$

где $T_D \equiv E_D / k_B$ – характерная диффузионная температура и T_c – критическая температура фазового перехода. Из (2.100) следует, что критическое пересыщение убывает при увеличении температуры поверхности и несколько медленнее возрастает с увеличением потока вещества на поверхность. Поскольку всегда $\ln(v_D/V) > (T_D + 10T_c/3)/T$, главная температурная зависимость критического пересыщения содержит лишь энергетические параметры T_A и B , а значит, величина критического пересыщения определяется, в основном, термодинамикой системы.

Очевидно, в режиме с остановкой роста возможны две принципиально различные ситуации:

1) Закритические количество осажденного материала $n_{max} > n_c = n_{eq}(\Phi_c + 1)$. Максимальное идеальное пересыщение в момент остановки роста больше критического пересыщения, тогда $\Phi_0 > \Phi_c$, $\Phi_* = \Phi_c < \Phi_0$ и $z_0 > 0$. Максимум поверхностной концентрации адатомов достигается за счет кинетического баланса процессов адсорбции и поглощения адатомов растущими островками. При достаточно больших z_0 этот случай соответствует нуклеации островков в присутствии потока вещества на поверхность, для которого справедливы результаты п. II.2.

2) Докритическое количество осажденного материала $n_{max} < n_c = n_{eq}(\Phi_c + 1)$. Максимальное идеальное пересыщение в момент остановки роста меньше критического пересыщения, тогда $\Phi_0 < \Phi_c$, $\Phi_* = \Phi_0$ и $z_0 = 0$. Максимум поверхностной концентрации адатомов достигается просто в результате остановки роста.

Общее выражение для поверхностной плотности адатомов в режиме с остановкой роста получается следующим образом [212]. Формула для идеального пересыщения (2.95) подставляется в (2.89), откуда выражаем разность $\Phi_* - \zeta(x)$ через $G(x)$. Получившееся выражение подставляем в формулу (2.94) для функции распределения по размерам островков. Далее используем эту формулу в (2.93), что, как и ранее, дает замкнутое интегральное уравнение для числа атомов в островках $G(x)$. Это уравнение решается итерациями, причем мы ограничиваемся точностью первой итерации, которая соответствует подстановке $G=0$ в подинтегральное выражение в правой части (2.93). Получившийся интеграл разбивается на два, с областями интегрирования по x при $x < z_0$ и при $x > z_0$. Оба интеграла легко вычисляются аналитически. Полученное выражение для $G(x)$ подставляется в (2.94), откуда получаем функцию распределения по размерам в терминах переменной x . Поверхностная плотность островков по окончании стадии зарождения N_{isl} определяется интегрированием функции распределения $f(x)$ по x :

$$N_{isl} = n_{eq} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x), \quad (2.101)$$

Окончательный результат для N_{isl} имеет вид

$$N_{isl} = KN \left(1 - e^{-f} + G(f) \right), \quad (2.102)$$

где

$$K = \begin{cases} (\Phi_c / \Phi_0)^2 (\Phi_c + 1) \ln(\Phi_c + 1) / (\Phi_0 + 1) \ln(\Phi_0 + 1), & \Phi_0 \leq \Phi_c \\ 1, & \Phi_0 > \Phi_c \end{cases} \quad (2.103)$$

$$f = \begin{cases} [\ln(\Phi_0 + 1) / \ln(\Phi_c + 1)]^{9/2} (\Phi_0 / \Phi_c)^2 [(\Phi_0 + 1) / (\Phi_c + 1)]^4 \exp[-(F(\Phi_0) - F(\Phi_c))], & \Phi_0 \leq \Phi_c \\ \exp[\Gamma_c (\Phi_0 / \Phi_c - 1)], & \Phi_0 > \Phi_c \end{cases} \quad (2.104)$$

$$G(f) = f \int_0^{\infty} d\mu \exp \left[-f \sum_{i=0}^3 \frac{\mu^i}{i!} \right], \quad (2.105)$$

Здесь $F(\Phi) = a/\ln(1+\Phi)$ есть активационный барьер нуклеации и $\Gamma_c \equiv \Gamma(\Phi_c)$. Максимальная поверхностная плотность островков, наблюдаемая в закритической области количества осажденного материала, совпадает с выражением (2.24) при $\varepsilon \rightarrow 0$:

$$N = \frac{2}{\sigma} \frac{\Gamma_c}{\Phi_c^3} \frac{(Vt_D)^2}{\theta_{eq}^3}, \quad (2.106)$$

Наиболее представительный латеральный размер островков L в режиме с остановкой роста не возрастает неограниченно, как в случае постоянного осаждения, а стремится к вполне определенному квазистационарному значению L_R , соответствующему окончанию стадии релаксации по размерам. В конце данной стадии концентрация адатомов стремится к своему равновесному значению, а весь остальной материал оказывается распределенным в островках. В дальнейшем, если поверхность не охлаждается, в режиме с остановкой роста обязательно будет наблюдаться стадия остальдовского созревания [61]. Однако эта стадия требует длительной экспозиции поверхности и происходит на временах, много больших, чем характерное время релаксации островков по размерам. Квазистационарный размер островков L_R легко оценить из уравнения баланса вещества на поверхности при $\zeta \rightarrow 0$: $\Phi_0 = G \approx (N_{isl}/n_{eq})(L_R/l_0)^2$, откуда

$$L_R = \left(\sigma \frac{n_{eq}}{N_{isl}} \Phi_0 \right)^{1/2} = \left(\sigma \frac{(n_{max} - n_{eq})}{N_{isl}} \right)^{1/2} \quad (2.107)$$

Разумеется, реально наблюдаемый размер островков $L(t)$ на стадии релаксации по размерам может быть меньшим L_R , причем островки растут тем медленнее, чем меньше количество осажденного материала. Квазистационарный размер L_R есть максимально достижимый размер островков при данном количестве материала на поверхности.

Выражения (2.102)–(2.107) позволяют описать два предельных механизма формирования островков в режимах с остановкой роста [212].

1) Кинетический механизм, который наблюдается при существенно закритическом количестве осажденного материала. Этот случай соответствует $f \gg 1$ в формуле (2.102). Тогда $K=1$, $G(f) \rightarrow 0$ и $N_{isl} \rightarrow N$, то есть плотность островков такая же, как и в режиме с постоянным потоком материала на поверхность. При этом, как следует из (2.106) и (2.107) при $\Phi_c \sim 1$, структурные характеристики ансамбля островков определяются кинетикой роста (диффузионной температурой T_D и скоростью осаждения материала V) и не содержат термодинамических параметров, связанных с активационным барьером нуклеации (T_A и B):

$$N_{isl} = N \propto \frac{1}{\sigma} V^2 \exp \left[\frac{2T_D + 6T_c}{T} \right] \quad (2.108)$$

$$L_R \propto \sigma^{1/2} \frac{\Phi_0^{1/2}}{V} \exp\left(-\frac{T_D + 3T_c}{T}\right) \quad (2.109)$$

При закритическом количестве осажденного материала плотность островков увеличивается при увеличении потока, уменьшается при увеличении температуры и не зависит от количества осажденного материала. Характерный размер островков по окончании стадии релаксации по размерам уменьшается при увеличении потока, увеличивается при увеличении температуры и степенным образом увеличивается при увеличении количества осажденного материала.

2) Термодинамический механизм, который наблюдается при существенно докритическом количестве осажденного материала. Этот случай соответствует $f \ll 1$ в формуле (2.102). Тогда $1 - \exp(-f) \approx f$, а асимптотика функции $G(f)$ в (2.105) при малых f определяется выражением

$$G(f) = f \int_0^\infty d\mu \exp\left(-f \frac{\mu^3}{6}\right) = \frac{2^{1/3}}{3^{2/3}} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) f^{2/3} \quad (2.110)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция. Как следует из (2.104), при существенно докритических количествах осажденного материала по порядку величины функция $f \sim \exp[F(\Phi_c) - F(\Phi_0)]$. Поэтому поверхностная плотность островков $N_{isl} \sim \exp[F(\Phi_c) - F(\Phi_0)] N$, что с учетом (2.106) и асимптотического соотношения

$\frac{(Vt_D)^3}{\theta_{eq}^5} \exp[F(\Phi_c)] \sim 1$, следующего из (2.17), дает

$$N_{isl} \propto \frac{\theta_{eq}^{1/3}}{\sigma} \exp\left[-\frac{2}{3} F(\Phi_0)\right] = \frac{1}{\sigma} \exp\left[-\frac{2T_c}{3T} - \frac{(T_A/T - B)^2}{6 \ln(\Phi_0 + 1)}\right], \quad (2.111)$$

$$L_R \propto \frac{\sigma^{1/2}}{\theta_{eq}^{1/6}} \exp\left[\frac{F(\Phi_0)}{3}\right] = \sigma^{1/2} \exp\left[\frac{T_c}{3T} + \frac{(T_A/T - B)^2}{12 \ln(\Phi_0 + 1)}\right], \quad (2.112)$$

Полученные выражения для плотности и размера островков в рассматриваемом случае имеют чисто термодинамическую природу, поскольку они содержат только равновесные параметры T_c , T_A и B и вообще не зависят от кинетики роста. Плотность островков увеличивается при увеличении температуры и экспоненциально увеличивается с увеличением количества осажденного материала. Размер островков по окончании стадии релаксации по размерам уменьшается при увеличении температуры и при увеличении количества осажденного материала. Структурные характеристики докритических ансамблей островков не зависят от скорости осаждения материала V , поскольку при длительной стадии нуклеации неважно, с какой скоростью материал был осажден.

Таким образом, при увеличении количества осажденного материала n_{max} в режиме с остановкой роста до критической концентрации n_c происходит переход от термодинамического к кинетическому механизму формирования островков. Проведенное рассмотрение позволяет представить поверхностную плотность N и квазистационарный размер островков L_R в виде функций от трех управляющих параметров ростового процесса: температуры T , скорости осаждения материала V (или потока J) и количества осажденного материала n_{max}

(или идеального пересыщения в момент остановки роста Φ_0). Пример таких зависимостей представлен на Рис. 37 и 38. Плотность и квазистационарный размер островков представлены в виде функций максимального идеального пересыщения Φ_0 при фиксированном потоке и различных температурах (Рис. 37) и, наоборот, при фиксированной температуре и различных потоках (Рис.38). Вычисления проводились по формулам (2.102)–(2.107) для следующих значений параметров: $\sigma^{J/2}=0.4$ nm, $T_c=2200$ К, $T_A=4200$ К, $B=1$, $T_D=10500$ К ($E_D \approx 0.9$ eV) и $\nu_D=10^{12}$ s⁻¹. Из рисунков видно, что вблизи критического значения идеального пересыщения Φ_c происходит переход от термодинамически к кинетически контролируемому режиму нуклеации островков. Вблизи Φ_c зависимости N и L_R от потока J при фиксированной температуре T расщепляются, так что в закритической области $\Phi > \Phi_c$ плотность островков при увеличении J становится больше, а размер L_R – меньше. Зависимости N и L_R от температуры T при фиксированном потоке J вблизи Φ_c опрокидываются. В закритической области плотность островков при повышении температуры уменьшается, а их размер увеличивается, тогда как в докритической области ситуация обратная.

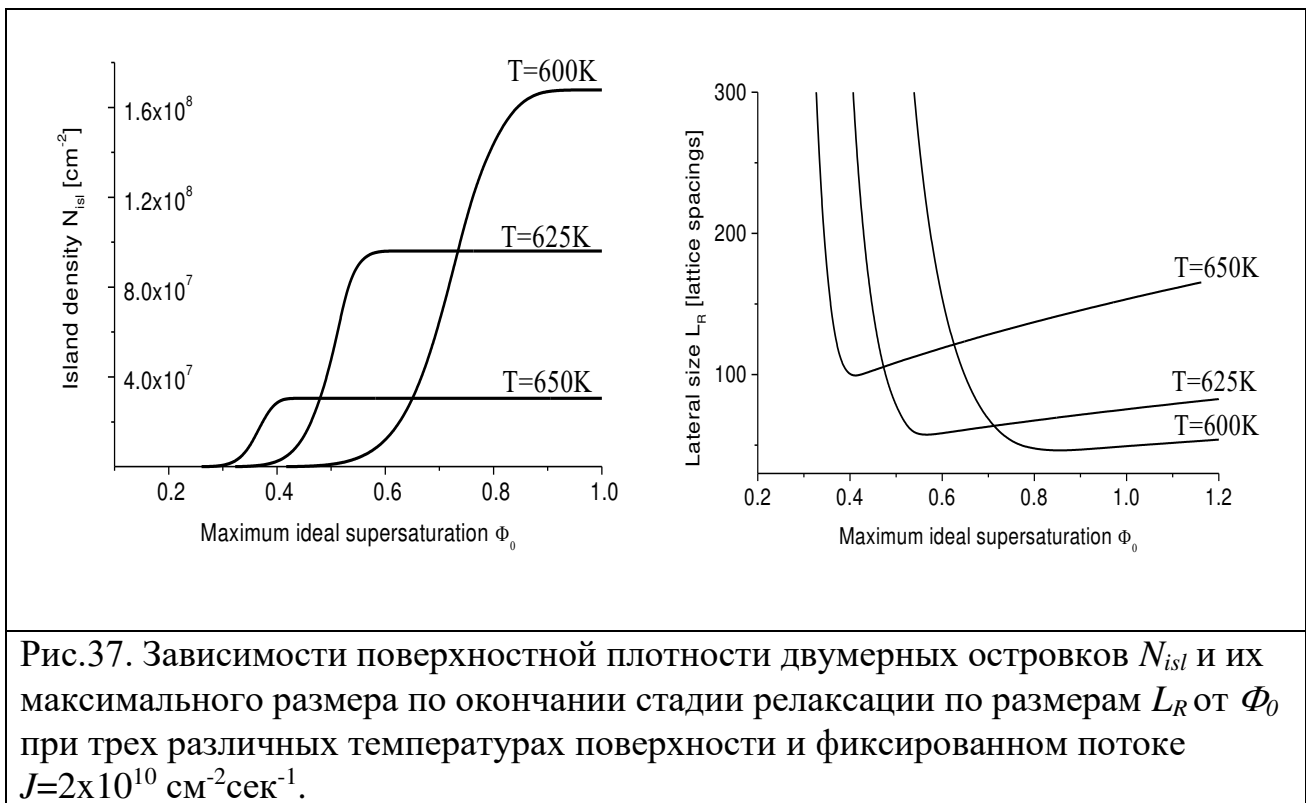


Рис.37. Зависимости поверхностной плотности двумерных островков N_{isl} и их максимального размера по окончании стадии релаксации по размерам L_R от Φ_0 при трех различных температурах поверхности и фиксированном потоке $J=2 \times 10^{10}$ см⁻²сек⁻¹.

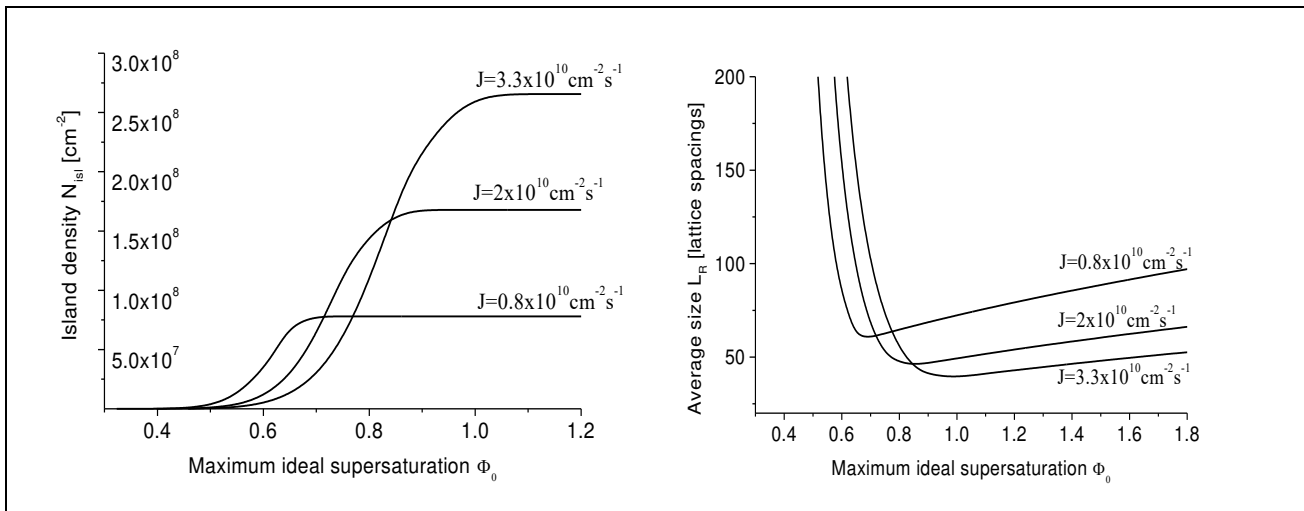


Рис.37. Зависимости поверхностной плотности двумерных островков N_{isl} и их максимального размера по окончании стадии релаксации по размерам L_R от Φ_0 при трех различных потоках и фиксированной температуре поверхности $T=600$ К.

2.10. Скорость роста островков в диффузионной модели

Во всем предыдущем изложении мы пользовались модельным выражением для скорости роста островка $di/dt \propto \tilde{c}i^{1/2}$, предполагая, что число адатомов, присоединяющихся за единицу времени к границе островка, пропорционально его периметру. Данный вид скорости роста гарантирует применимость формулы Колмогорова для степени заполнения поверхности. Модель $di/dt \propto i^{1/2}$ является разумной в случае сильно локализованного адсорбата [1], когда частицы большую часть времени проводят вблизи минимума потенциала поверхности (Рис. 38) и совершают прыжковую диффузию в ближайшие узлы. Этот случай физически соответствует модели решеточного газа для поверхностных слоев. В противоположном случае слабо локализованного адсорбата уравнение состояния пленки будет являться двумерным аналогом уравнения ван-дер-Ваальса [1], а для описания миграции адатомов по поверхности необходимо использовать уравнение диффузии. Простейший вид стационарного диффузионного уравнения для концентрации адатомов $n(\rho)$ (ρ - двумерный радиус-вектор в плоскости поверхности подложки) имеет вид

$$\lambda^2 \Delta n + n_\infty - n = 0, \quad (2.113)$$

Здесь Δ - двумерный оператор Лапласа, n_∞ - концентрация адатомов вдали от границы островка, λ - диффузионная длина адатома. Это линейное уравнение учитывает классическую диффузию по поверхности, процессы адсорбции-десорбции и нуклеации, если оговорить, что n_∞ и λ - некоторые эффективные величины, определяемые интегральным уравнением баланса вещества на поверхности при наличии нуклеации. Если островок имеет форму диска радиуса r и моноатомной высоты h , общее решение (2.113) зависит только от расстояния ρ от центра островка

$$n(\rho) = n_\infty + c_1 I_0(\rho/\lambda) + c_2 K_0(\rho/\lambda), \quad (2.114)$$

Здесь $I_0(z)$, $K_0(z)$ – модифицированные функции Бесселя нулевого порядка в стандартных обозначениях (I – возрастающая, K – убывающая на бесконечности), c_1 , c_2 – константы, определяемые граничными условиями. Поскольку мы уже предположили, что при $\rho \rightarrow \infty$ $n \rightarrow n_\infty$, константа c_1 обязана равняться нулю. Выберем условие на границе островка в виде

$$n(\rho = r) = 0, \quad (2.115)$$

который означает, что диффундирующие к островку адатомы очень быстро преодолевают приграничную область [12]. Тогда решение для концентрации есть

$$n(\rho) = n_\infty \left[1 - \frac{K_0(\rho/\lambda)}{K_0(r/\lambda)} \right], \quad (2.116)$$

Скорость присоединения адатомов к границе островка радиуса r $W^+(r)$ в рамках диффузионной модели определяется согласно

$$W^+(r) = 2\pi r D \left. \frac{dn}{d\rho} \right|_{\rho=r}, \quad (2.117)$$

где D – коэффициент диффузии. Используя решение (2.116), получим

$$W^+(r) = \frac{2\pi r D n_\infty}{\lambda} \frac{K_1(r/\lambda)}{K_0(r/\lambda)}, \quad (2.118)$$

Очевидно, скорость роста закритического островка должна обращаться в ноль при $n_\infty = n_{eq}$. Поэтому для изменения числа частиц i в островке за единицу времени можно написать

$$\frac{di}{dt} = \frac{2\pi r D n_{eq}}{\lambda} \zeta \frac{K_1(r/\lambda)}{K_0(r/\lambda)}, \quad (2.119)$$

Как и в (1.42), скорость роста островка пропорциональна пересыщению адатомов, сохранилась и чисто геометрическая зависимость $r \propto i^{1/2}$ (для двумерного островка круглой формы $\pi r^2 = \sigma i$). Однако скорость роста (2.119) теперь зависит и от отношения радиуса островка к диффузионной длине r/λ . В случае $r/\lambda \ll 1$, используя асимптотики функций Бесселя при малых значениях аргумента $K_0 \sim -\ln z$, $K_1 \sim 1/z$ [207], находим

$$\frac{di}{dt} \cong \frac{2\pi D n_{eq}}{\ln(\lambda/r)} \zeta, \quad (2.120)$$

Следовательно, для достаточно маленьких островков и больших эффективных диффузионных длин скорость роста лишь логарифмически зависит от размера островка. Переход к решеточной модели монослоя и прыжковой диффузии получается из (2.119), если формально положить диффузионную длину равной длине диффузионного прыжка l_D , то есть величине порядка постоянной решетки. В этом случае выполнено условие $r/\lambda \gg 1$, при котором $K_1(z)/K_0(z) \sim 1$ [207], и (2.119) в случае двумерного островка переходит в выражение:

$$\frac{di}{dt} \cong \frac{\sqrt{\pi\sigma}}{2} \frac{l_D}{t_D} n_{eq} i^{1/2} \zeta, \quad (2.121)$$

В (2.121) учтено, что в решеточной модели $D \approx l_D^2/4t_D$, где t_D – время между двумя последовательными диффузионными прыжками. Легко видеть, что

формула (2.121) с точностью до геометрического множителя ~ 1 , связанного с изменением формы островка с квадратной на круглую, совпадает с (1.42). Если островок трехмерен, то вместо степени $i^{1/2}$ в (2.121) будет стоять степень $i^{1/3}$, так как в этом случае $r \propto i^{1/3}$. Отметим также, что зависимость типа (2.121) будет справедлива и в случае классической диффузии для достаточно больших островков, но только до тех пор, пока не станут существенными процессы прямого попадания частиц из газообразной фазы на поверхность островка. Когда прямое попадание доминирует, при чисто послойном механизме скорость роста островка будет просто пропорциональна его площади. Таким образом, при фиксированной диффузионной длине скорость роста двумерных островков вначале практически не зависит от их размера, затем пропорциональна $i^{1/2}$, а для очень больших островков пропорциональна i . В общем случае можно написать:

$$\frac{di}{dt} = \frac{\zeta}{\tau} i^m, \quad (2.122)$$

где степень m зависит от энергетики системы материал/подложка, температуры поверхности, механизмов массопереноса, размера и формы островка и может меняться в процессе роста.

Как было показано ранее, в случае $m=1/2$ пересыщение адатомов на поверхности ζ падает до нуля по окончании стадии нуклеации, но это утверждение не обязательно верно для других законов латерального роста островков. Рассмотрим данный вопрос на основе интегрального уравнения баланса вещества на поверхности при постоянном потоке (2.3), которое по окончании стадии нуклеации имеет вид:

$$\frac{1}{\tau_A} [\Phi_{\max} - \zeta(t)] = \zeta(t) + \frac{N}{n_{eq}} \frac{di_*(t)}{dt}, \quad (2.123)$$

Здесь N – поверхностная плотность островков, Φ_{\max} – пересыщение газообразной среды, которое является константой при постоянном потоке, $i_*(t)$ – средний размер островков, растущий во времени по закону (2.122). Интегрируя (2.122) и подставляя результат в (2.123), получаем следующую асимптотику

$$A = B\zeta + C\zeta \left[\int_0^t dt' \zeta(t') \right]^{m/(1-m)}, \quad (2.124)$$

где A , B и C – известные константы. Данное уравнение записано для случая $m \neq 1$, однако полученный ниже результат будет справедлив и при $m=1$. Разыскивая решение (2.124) в виде степенной зависимости $\zeta \sim t^\alpha$, находим

$$A = Bt^\alpha + Ct^{\frac{\alpha+m}{1-m}} \quad (2.125)$$

По физическому смыслу, константа A в левой части (2.125) есть число частиц, приходящих на поверхность в результате осаждения, первое слагаемое в правой части – число адатомов и второе слагаемое – число частиц в островках. Для выполнения (2.125) нужно, чтобы при больших t правая часть обращалась в константу, откуда для степени α следует

$$\alpha = -m \quad (2.126)$$

Ясно, что при любом $m > 0$ пересыщение адатомов степенным образом убывает при больших t , а число частиц в островках стремится к константе. Например, в рассмотренном выше случае $m = 1/2$ пересыщение ведет себя как $t^{1/2}$. Однако, если $m = 0$, то и $\alpha = 0$, что означает, что пересыщение по окончании стадии нуклеации не убывает до нуля, а стремится к некоторому постоянному значению. Физически это объясняется тем, что островки в процессе роста потребляют адатомы достаточно медленно, и на поверхности устанавливается динамический баланс между процессами осаждения частиц и их стока в островки при ненулевом пересыщении.

Вопросы для самоконтроля

1. Формирование сплошной пленки. Слияние островков. Модель Колмогорова. Трехмерный рост. Понятие о спинодальном распаде тонких пленок.

2. Самосогласованная теория формирования монослоя. Режим полной конденсации. Стадия нуклеации. Поверхностная плотность островков. Функция распределения островков по размерам. Эволюция среднего размера островков.

3. Стадия коалесценции. Периметр границы монослоя. Средняя высота и шероховатость поверхности трехмерной пленки. Режим неполной конденсации тонких пленок. Промежуточный режим.

Глава III. МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Настоящая глава посвящена последовательному изложению кинетической теории формирования квантовых точек в однослойных гетероэпитаксиальных системах. Спонтанное образование плотных и однородных ансамблей трехмерных упруго-напряженных островков в рассогласованных системах является ранней стадией гетероэпитаксиального роста, предшествующей образованию дислокаций несоответствия. Движущей силой процесса является частичная релаксация упругих напряжений в трехмерном островке. В большинстве систем, например, в полупроводниковых системах InAs/GaAs и Ge/Si, островки образуются по механизму Странского-Крастанова. Спонтанное формирование островков, не требующее дополнительной обработки поверхности, в настоящее время является основным технологическим методом получения полупроводниковых гетероструктур с квантовыми точками. Они широко применяются в полупроводниковых приборах нового поколения. Поскольку процесс происходит самопроизвольно, одной из основных задач при выращивании квантовых точек является управление их структурными свойствами – средним размером, поверхностной плотностью, однородностью и т.д. Поэтому излагаемая ниже теория ставит своей целью ответить на вопрос, как структурные свойства островков зависят от технологически

контролируемых условий ростового процесса. Для определенности рассматривается рост методом молекулярно-пучковой эпитаксии на сингулярной поверхности. Условия роста при молекулярно-пучковой эпитаксии задаются температурой поверхности, количеством осажденного на поверхность материала, скоростью его осаждения и временем экспозиции структуры после остановки роста. Определение функции распределения квантовых точек по размерам как функции времени и условий роста и является главной задачей теории.

При построении теории основной акцент делается именно на кинетический характер ростового процесса. Очевидно, только кинетическая теория позволяет последовательно исследовать все стадии роста: формирование смачивающего слоя, зарождение островков, их рост и взаимодействие. Кроме того, использование кинетического подхода позволяет предсказать и интерпретировать зависимость структурных свойств ансамбля островков от неравновесных характеристик ростового процесса, например, скорости осаждения и времени экспозиции структуры – параметров, принципиально отсутствующих в равновесных моделях. Излагаемая ниже теория использует представление процесса формирования квантовых точек как фазового перехода первого рода. При этом упруго-напряженный смачивающий слой играет роль метастабильной конденсирующейся фазы, а островки являются зародышами новой фазы. Мерой метастабильности системы является средняя толщина смачивающего слоя: чем толще слой, тем более энергетически выгодно зарождение трехмерных островков. Сам процесс зарождения имеет характер флуктуационного преодоления зародышами активационного барьера нуклеации. Этот барьер образуется за счет конкуренции энергетически выгодных и энергетически невыгодных вкладов в свободную энергию образования островка. К первым относится уменьшение упругих напряжений в островке, ко вторым – формирование боковой поверхности островка и преодоление сил смачивания. Как только получены выражения для свободной энергии образования и скорости роста островков, можно использовать общую схему построения кинетики фазового перехода. Главные отличительные черты процесса формирования квантовых точек следующие: 1) движущая сила фазового перехода – релаксация упругих напряжений в островке (термодинамика) и 2) островок трехмерен, а присоединение атомов к островку в основном идет через его периметр (кинетика). Кроме того, в поле упругих напряжений скорость диффузионных процессов вблизи островка многократно возрастает. Поэтому, когда мы говорим о диффузии атомов из смачивающего слоя в островок, следует понимать, что это не обычная твердотельная диффузия, а именно диффузия, вызванная упругими напряжениями.

3.1. Качественная картина ростового процесса в гетероэпитаксиальных системах

В настоящее время считается общепризнанным [34,41–45,124,218,219,236], что основной причиной перехода от двумерного к трехмерному росту в

гетероэпитаксиальных системах является уменьшение энергии упругих напряжений в трехмерном островке. Для того чтобы в некоторой области толщин осажденного материала наблюдалась стадия формирования когерентных трехмерных островков нанометрового диапазона размеров – квантовых точек, необходимо, чтобы параметр рассогласования решеток ε_0 в системе материал/подложка был достаточно велик. Обычно для этого достаточно выполнения условия $\varepsilon_0 > 2\%$ [124]. Тогда, согласно результатам п. I.11, вторая критическая толщина, соответствующая началу образования дислокаций несоответствия, больше первой критической толщины, при которой начинается переход от двумерного к трехмерному когерентному росту. Типичными представителями таких систем являются полупроводниковые системы InAs/GaAs ($\varepsilon_0 = 7\%$) и Ge/Si ($\varepsilon_0 = 4\%$). В автоэпитаксиальных системах и в гетероэпитаксиальных системах с очень малым рассогласованием решеток (например, AlGaAs/GaAs) образование когерентных островков не наблюдается. Тонкая пленка в этом случае все время растет по двумерному механизму роста либо за счет образования двумерных островков, либо за счет движения моноатомных ступеней на вицинальной поверхности. Двумерный рост по островковому механизму был рассмотрен в предыдущей главе. В слабо рассогласованных гетероэпитаксиальных системах с $\varepsilon_0 < 2\%$ релаксация упругих напряжений всегда происходит в результате образования дислокаций несоответствия.

Чем больше величина рассогласования решеток, тем раньше происходит образование когерентных островков. Например, в системе InAs/GaAs(100) при типичных условиях роста в методе молекулярно-пучковой эпитаксии критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту h_c составляет примерно 1.7–1.8 монослоев (МС) [41]. В системе Ge/Si(100) h_c примерно равна 5 МС [156]. Величина h_c для каждой конкретной системы материалов обычно уменьшается с увеличением температуры поверхности [124]. Если $h_c > 1$ МС, то говорят, что формирование когерентных трехмерных островков происходит по механизму Странского–Крастанова. В этом случае сначала образуется смачивающий слой, повторяющий решетку материала подложки, и только затем на его поверхности формируются островки. При очень больших значениях параметра рассогласования, например, в системе InAs/Si с рассогласованием 10.6%, может осуществляться рост по механизму Фольмера – Вебера [130]. Тогда $h_c < 1$ МС, и трехмерные островки образуются непосредственно на поверхности подложки. Величина h_c в этом случае имеет смысл критического заполнения поверхности адатомами, при котором начинается образование островков.

При исследовании кинетики формирования квантовых точек следует различать равновесную толщину смачивающего слоя h_{eq} , при которой образование когерентных островков становится энергетически выгодным, и критическую толщину h_c , при которой образование островков реально наблюдается в эксперименте [147]. В соответствии с общей идеологией теории фазовых переходов первого рода, свободная энергия образования когерентного

островка должна содержать вклады от энергетически выгодных и энергетически невыгодных процессов. В этом случае зарождение островков носит характер флуктуационного преодоления зародышами активационного барьера нуклеации. Модель свободной энергии образования когерентного островка при гетероэпитаксиальном росте будет изложена ниже. Здесь лишь отметим, что в общем случае свободная энергия содержит вклад от изменения поверхностной энергии при образовании островка, вклад от изменения концентрации атомов при фазовом переходе, вклад от изменения энергии взаимодействия атомов с подложкой (или энергии смачивания) и вклад от изменения упругой энергии [124,144–146,219]. Первые два вклада аналогичны классическим выражениям для свободной энергии образования островков, третий всегда существенен для трехмерных островков [146], а четвертый характерен только для рассогласованных систем. Как уже указывалось, именно вклад от изменения упругой энергии и является движущей силой фазового перехода: островки образуются потому, что упругая энергия в островке меньше, чем в смачивающем слое. Расчеты Мюллера и Керна [220] и Ратша и Зангвилла [128] показывают, что релаксация упругой энергии в островках тем больше, чем выше островок, то есть эффект проявляется тем более ярко, чем сильнее выражена трехмерность островка. Вклады, связанные с изменением поверхностной энергии и энергии взаимодействия с подложкой, являются энергетически невыгодными (исключение составляет случай, когда перенормировка поверхностной энергии под действием упругих напряжений меняет знак поверхностного вклада [42]). Поэтому свободная энергия образования когерентного островка при данной величине метастабильности системы имеет максимум при определенном размере, аналогичном критическому размеру классической теории нуклеации.

Рассмотрим качественно процесс формирования когерентных островков по механизму Странского-Крастанова, который наблюдается в большинстве гетероэпитаксиальных систем. Для определенности будем считать, что рост осуществляется методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Если зарождение когерентных островков рассматривать как фазовый переход первого рода, происходящий под действием упругих напряжений, и напряжения в смачивающем слое накапливаются по мере увеличения его средней толщины h , то мы вправе предположить, что мерой метастабильности смачивающего слоя является величина $\zeta = h/h_{eq} - 1$ [144,146–157]. Она вполне аналогична пересыщению адатомов для рассмотренного в Главе II случая двумерного роста тонких пленок, пересыщению пара при зарождении капель жидкости и т.д. В работах [127,144] величина ζ была названа «supersress» (перенапряжение). Таким образом, при росте Странского-Крастанова метастабильной средой, в которой происходит фазовый переход, является упруго-напряженный смачивающий слой, а зародышами новой фазы – трехмерные когерентные островки. Переход от двумерного к трехмерному росту происходит в материально открытой системе, поскольку эффективная толщина осажденного материала H увеличивается в результате притока атомов на поверхность из

газообразной среды. Как функция времени, эффективная толщина осажденного материала в простейшем случае осаждения с постоянной скоростью V и остановки роста в момент времени t_0 имеет вид

$$H(t) = \begin{cases} Vt, 0 \leq t \leq t_0 \\ H_0 = Vt_0, t > t_0 \end{cases}, \quad (3.1)$$

В (3.1) мы пренебрегли десорбцией с поверхности, поскольку выращивание структур с квантовыми точками всегда производится при достаточно низких температурах, когда этот процесс несущественен. Будем также считать, что осаждение материала осуществляется при постоянной температуре поверхности T . После остановки роста в момент времени t_0 структура может либо немедленно охлаждаться, либо сразу заращиваться широкозонным полупроводниковым материалом (для проведения оптических исследований или изготовления оптоэлектронного прибора), либо выдерживаться в течение некоторого времени экспозиции Δt_{exp} при ростовой температуре T . Например, при гетероэпитаксии In(Ga)As/GaAs структуру можно выдерживать в потоке As₄. Несколько упрощая картину, будем считать, что охлаждение происходит достаточно быстро и что заращивание структуры не приводит к сильному изменению структурных свойств квантовых точек. Тогда процесс роста управляется четырьмя параметрами: температурой поверхности T , скоростью осаждения V , общим количеством осажденного материала H_0 (моментом остановки роста слоя с квантовыми точками $t_0 = H_0/V$) и временем экспозиции Δt_{exp} . Это справедливо в случае однокомпонентного осаждения на сингулярную подложку. В случае гетероэпитаксии двухкомпонентных соединений структура поверхности будет также зависеть от соотношения потоков различных элементов, которое влияет и на энергетику системы, и на кинетику поверхностных процессов. Если подложка вицинальная, то кинетика формирования островков и их структурные свойства существенно зависят от угла разориентации поверхности. Это обстоятельство также может использоваться как способ управления морфологией квантовых точек [237–241].

Поскольку формирование квантовых точек происходит только в рассогласованных системах, процесс роста имеет ряд особенностей, отличающих его от классического островкового роста тонких пленок [2]. Рассмотрим характерные стадии процесса формирования упруго-напряженных островков по механизму Странского–Крастанова, схематически изображенные на Рис. 40. Первой стадией ростового процесса является формирование когерентного смачивающего слоя равновесной толщины h_{eq} (позиция *a*). При дальнейшем увеличении эффективной толщины H в области $h_{eq} < H < h_c$ смачивающий слой становится метастабильным, но перехода к трехмерному росту еще не происходит, так как степень метастабильности еще недостаточна для интенсивной нуклеации островков (позиция *b*). В этой области толщина смачивающего слоя и эффективная толщина осаждения практически равны друг другу: $H \approx h$. Когда толщина смачивающего слоя достигает некоторого

критического значения h_c , на поверхности начинается зарождение трехмерных островков (позиция c). Именно в этот момент наблюдается изменение картин дифракции быстрых электронов с линейчатой на точечную [34]. По аналогии с результатами, изложенными в Главе II, можно предположить, что критическая толщина смачивающего слоя соответствует минимуму активационного барьера нуклеации $F(h_c)=min$ и максимальной скорости нуклеации островков $I(h_c)=max$. При этом вблизи h_c общее количество материала в островках еще мало, и $H_c \approx h_c$, то есть критическая толщина осаждения и максимальная толщина смачивающего слоя примерно равны друг другу. Очень важным является вопрос о геометрической форме островков на стадии зарождения. Она зависит от энергетики гетероэпитаксиальной системы и может, в принципе, зависеть от температуры, что наблюдалось экспериментально [149]. Экспериментальные данные, полученные методами дифракции быстрых электронов и просвечивающей электронной микроскопии, показывают, что на начальном этапе роста островки в системах InAs/GaAs(100) [41] и Ge/Si(100) [124] имеют форму пирамид с квадратным или прямоугольным основанием. Например, в системе Ge/Si(100) зарождение когерентных островков сопровождается появлением в дифракционных картинах рефлексов, сформированных рассеянием электронов на гранях $\{105\}$. По данным работы [234], отношение высоты к основанию пирамиды β составляет примерно 0.134. Такие пирамидальные островки благодаря своей форме получили название hut-кластеров [221]. Их характерный латеральный размер составляет 15–25 нм. Следующей стадией формирования когерентных островков является их независимый рост, обычно происходящий без изменения формы (позиция d). Если источник выключен на этой стадии роста и поверхность сразу же охлаждена или зарощена, то именно этот ансамбль островков и будет наблюдаться в эксперименте. Если же осаждение материала продолжается, то, по мере увеличения размера островков, может происходить изменение их формы (позиция e). В системе InAs/GaAs островки остаются пирамидальными, но может изменяться контактный угол ϕ , связанный с отношением высоты к поперечному размеру островка $\beta=h/l$ [222,223]. В системе Ge/Si при увеличении размера островков наблюдается переход от hut-кластеров к так называемым dome-кластерам с характерным латеральным размером 50–100 нм. [224]. На картинах дифракции быстрых электронов при этом наблюдается появление рефлексов от граней $\{113\}$ и $\{102\}$ [124]. Геометрическая форма dome-кластеров подобна шатру, и отношение высоты к латеральному размеру у них значительно больше, чем у hut-кластеров. Такое изменение формы Ge/Si островков обычно объясняется большей релаксацией упругих напряжений в dome-кластерах. При длительной экспозиции структуры может происходить следующая стадия эволюции ансамбля островков, на которой становится существенным их взаимодействие друг с другом. Это взаимодействие может передаваться через обобщенное диффузионное поле и приводить к оствальдовскому созреванию островков [61]. Именно с этим процессом часто связывают переход от hut к dome фазе Ge/Si островков. Считается [124], что

hut-кластеры поглощаются dome кластерами, что и приводит к росту последних в отсутствие потока на поверхность. При этом часто наблюдается бимодальное распределение островков по размерам, отвечающее сосуществованию hut и dome фаз. Другим важным процессом на поздней стадии роста является упругое взаимодействие между островками, передаваемое через перекрывающиеся поля упругих деформаций в подложке. В работах [42,220,225] было теоретически показано, что при определенных условиях такое взаимодействие может приводить к квазиравновесной конфигурации ансамбля когерентных островков, слабо меняющейся со временем. Эта конфигурация может обладать весьма узким распределением по размерам [137]. Дальнейшее возрастание размера островков всегда приводит к появлению дислокаций несоответствия на границе раздела островков с подложкой.

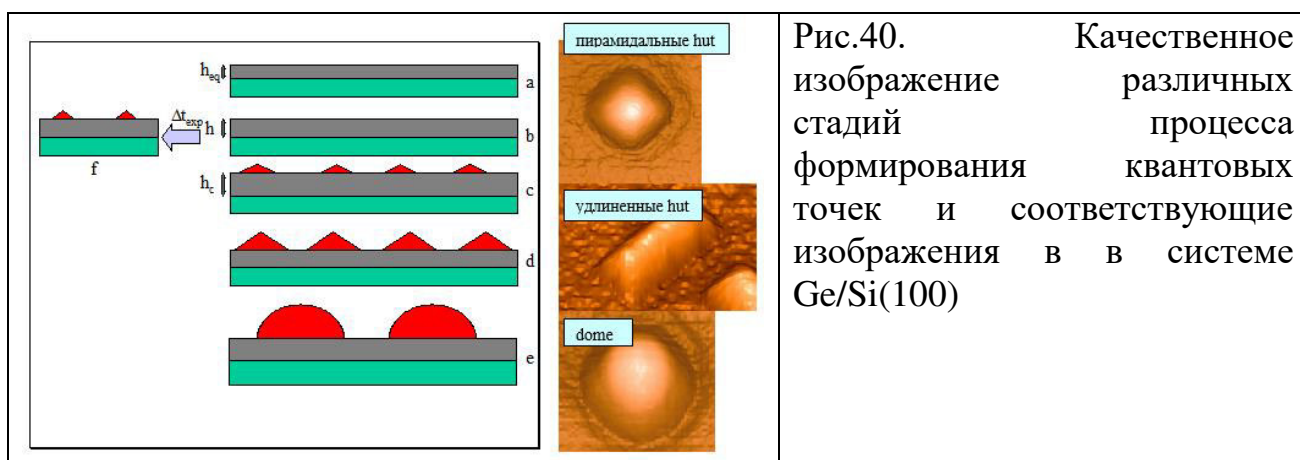


Рис.40. Качественное изображение различных стадий процесса формирования квантовых точек и соответствующие изображения в системе Ge/Si(100)

Отметим, что формирование когерентных островков может наблюдаться и в докритической области толщин осаждения $h_{eq} < H < h_c$ (позиция *f*). Этот эффект теоретически исследован в [157] и подтверждается экспериментальными данными в системе InAs/GaAs(100) при $H=1.5-1.6$ МС [148,160,226,227] и Ge/Si(100) при $H=3.8$ МС [156]. Поскольку перенапряжение смачивающего слоя в докритической области мало, для наблюдения квантовых точек в этой области обычно требуется длительная экспозиция структуры. Докритические квантовые точки имеют меньшую плотность и растут медленнее, чем закритические.

В литературе неоднократно обсуждался вопрос о кинетическом механизме роста островков. При малой степени заполнения островками подложки можно не учитывать прямое попадание атомов на поверхность островка из молекулярного пучка. Тогда рост островков происходит в результате диффузии атомов с поверхности. Здесь возможны две ситуации:

- 1) Рост островков из пересыщенного газа (или «моря») адатомов на поверхности смачивающего слоя [124,145,228].
- 2) Рост островков за счет потребления материала непосредственно из смачивающего слоя [144,146–157].

Очевидно, в первом случае толщина смачивающего слоя будет оставаться постоянной, а во втором – уменьшаться в процессе роста островков. Если поверхность не охлаждать, то во втором случае толщина смачивающего слоя

будет уменьшаться до своего равновесного значения h_{eq} . При этом все H_0-h_{eq} МС материала окажутся распределенными в островках. На Рис.41 и 42 приведены экспериментальные данные, подтверждающие уменьшение толщины смачивающего слоя на начальном этапе роста островков. На Рис.41 представлены результаты эллипсометрических измерений в системе Ge/Si(100) в реальном времени, полученные при $T=500^\circ\text{C}$ [144,146]. Видно, что образование островков на начальной стадии роста происходит в основном за счет потребления атомов из смачивающего слоя. Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами работы [229], полученными методами обратного резерфордского рассеяния и атомно-силовой микроскопии. Увеличение толщины смачивающего слоя на более поздней стадии роста связано, скорее всего, с наличием потенциального барьера для поступления атомов в большие островки, вызванного упругими напряжениями [138,228]. Рис. 42 из работы [152] иллюстрирует зависимость средней толщины смачивающего слоя в двухмонослойной системе с InAs/GaAs(100) квантовыми точками, выращенными при $T=485^\circ\text{C}$ с различными скоростями осаждения InAs при нулевой экспозиции.

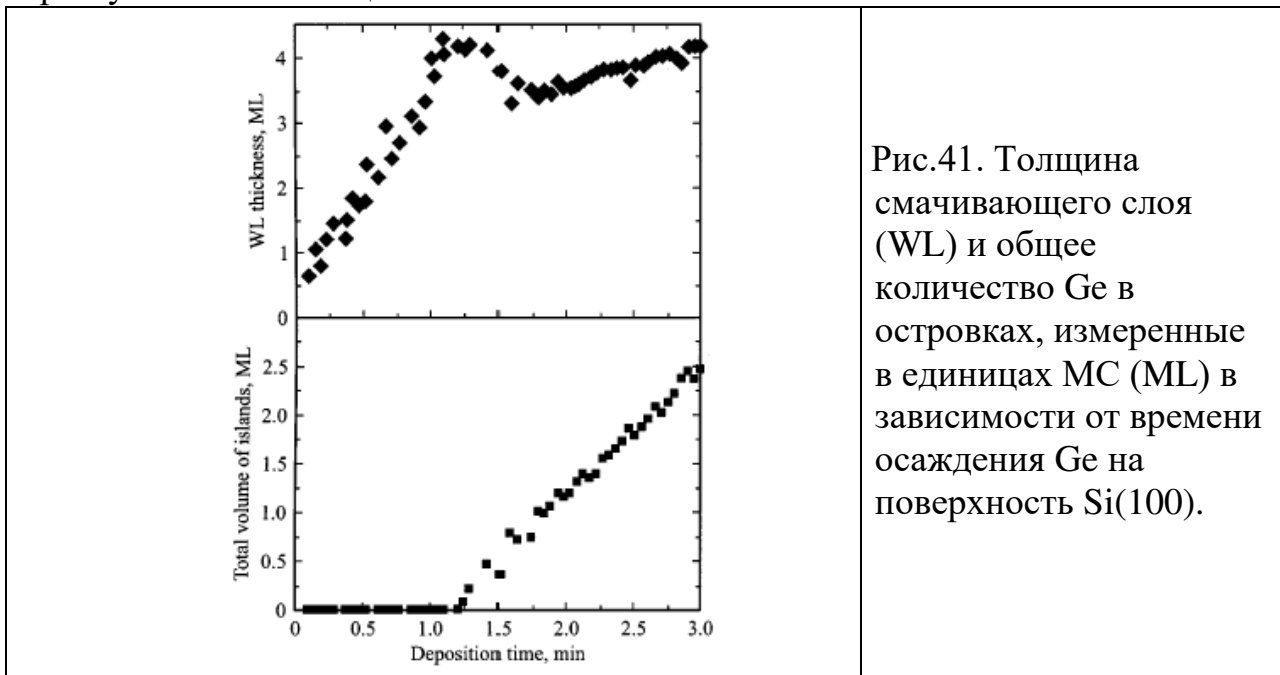


Рис.41. Толщина смачивающего слоя (WL) и общее количество Ge в островках, измеренные в единицах МС (ML) в зависимости от времени осаждения Ge на поверхность Si(100).

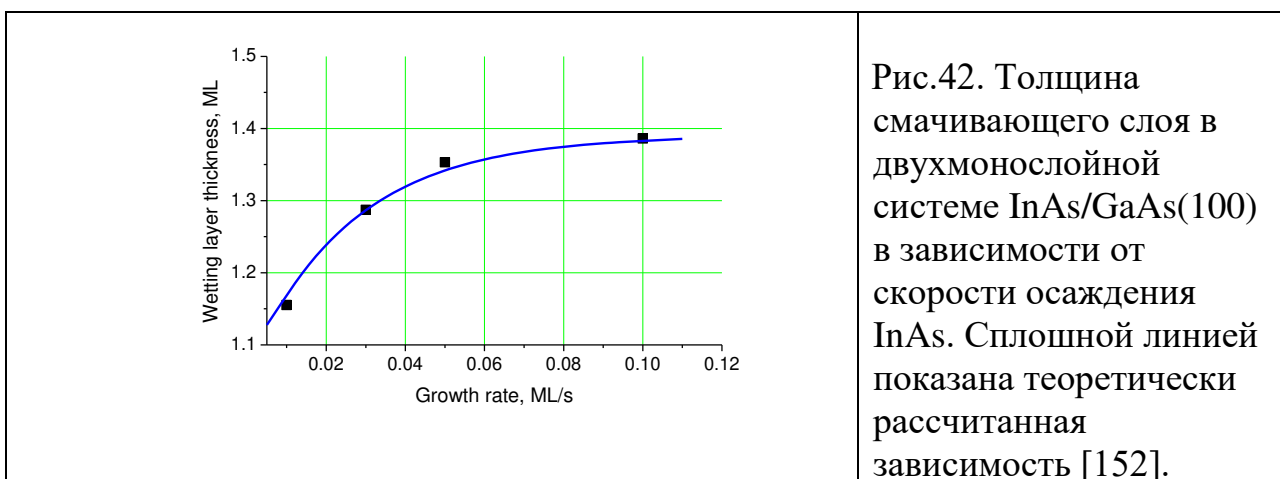


Рис.42. Толщина смачивающего слоя в двухмонослойной системе InAs/GaAs(100) в зависимости от скорости осаждения InAs. Сплошной линией показана теоретически рассчитанная зависимость [152].

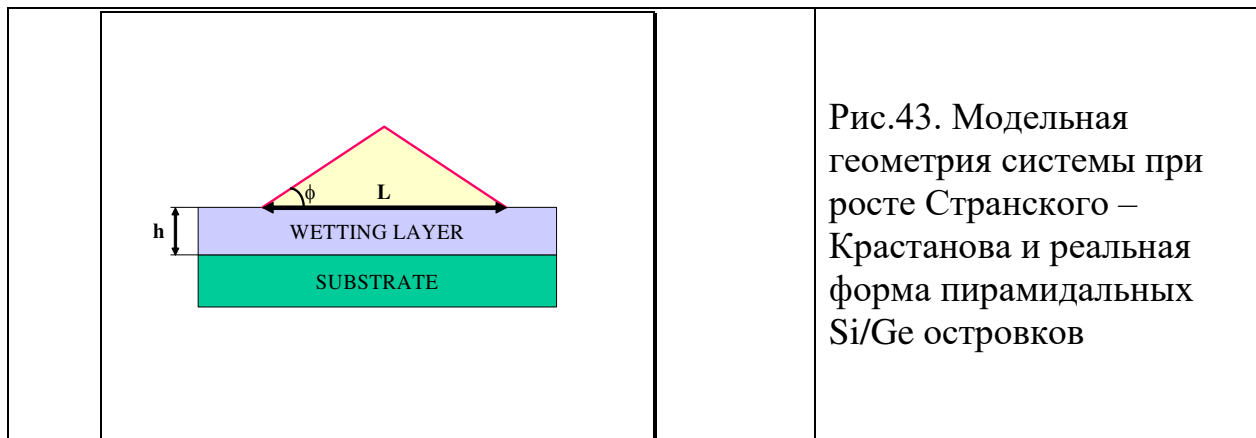
Для экспериментального определения толщины смачивающего слоя проводились измерения спектров фотолюминесценции с повышенной плотностью накачки. При этом в спектрах появлялась линия, соответствующая оптической рекомбинации в смачивающем слое. Положение максимума данного пика позволило определить среднюю толщину смачивающего слоя с помощью расчетов в приближении тонкой квантовой ямы InAs/GaAs. Из рисунка видно, что при всех $V=0.01-0.1$ МС/сек толщина смачивающего слоя существенно меньше, чем критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту (1.7–1.8 МС). Поэтому в дальнейшем мы будем считать, что основным механизмом роста островков является их питание атомами смачивающего слоя, а диффузионное движение адатомов по поверхности смачивающего слоя приводит лишь к росту самого смачивающего слоя по двумерному механизму, описанному в Главе II.

3.2. Свободная энергия образования когерентного островка

Для свободной энергии образования когерентного островка по механизму Странского–Крастанова ΔF мы будем использовать модель, предложенную в работах [144,146], адаптированную для случая пирамидальных островков фиксированной формы [147,148]. Модельная геометрия системы при росте Странского–Крастанова изображена на Рис.43. Согласно работам [144,146], ΔF представляется в виде трех вкладов

$$\Delta F = \Delta F_{elas} + \Delta F_{surf} + \Delta F_{attr}, \quad (3.2)$$

Здесь ΔF_{elas} – изменение свободной энергии за счет релаксации упругих напряжений в островке, ΔF_{surf} – изменение поверхностной энергии при образовании островка и ΔF_{attr} – изменение свободной энергии за счет ослабления притяжения адатомов к подложке (смачивания). Прочими изменениями свободной энергии при переходе атомов их смачивающего слоя в островок пренебрегаем. Будем считать, что все островки на стадии зарождения имеют одинаковую форму пирамиды с квадратным основанием длины L и контактным углом с поверхностью подложки ϕ (Рис.43). Связь между числом атомов в островке i и его латеральным размером L определяется выражением



$$i = \left(\frac{L}{\alpha l_0} \right)^3, \quad (3.3)$$

где l_0 есть среднее расстояние между атомами на поверхности, $\alpha = (6d_0 \cot \phi / l_0)^{1/3}$ – постоянный геометрический фактор и d_0 – высота монослоя.

Вклад в свободную энергию образования островка $\Delta F_{elas} = F_{elas}^{ISL} - F_{elas}^{WL}$, связанный с изменением упругой энергии системы, всегда отрицателен. Упругая энергия i атомов в упруго-напряженном смачивающем слое $F_{elas}^{WL} = \lambda \varepsilon_0^2 l_0^2 d_0 i$, где λ – модуль упругости осажденного на поверхность материала, $l_0^2 d_0 = \Omega$ – объем, приходящийся на один атом в пленке. В островке i атомов занимают практически тот же объем $i\Omega$, но их упругая энергия меньше, причем тем меньше, чем больше угол при основании пирамиды ϕ . Значит, в общем случае можно написать $F_{elas}^{ISL} = Z(\phi) \lambda \varepsilon_0^2 l_0^2 d_0 i$, где $Z(\phi)$ – коэффициент релаксации упругой энергии в островке, усредненный по объему островка. Функцию $Z(\phi)$ можно найти на основе аппроксимации Ратша-Зангвилла [128]. Для заданной формы островка ее можно также рассчитать численно, что было сделано в [129]. Рис.44 из работы [129] показывает, что аналитические и численные расчеты находятся в хорошем согласии друг с другом. При известном угле ϕ кривые на Рис.44 позволяют определить коэффициент релаксации упругой энергии. Таким образом, упругая составляющая свободной энергии образования островка имеет вид [42]

$$\Delta F_{elas} = -(1 - Z(\phi)) \lambda \varepsilon_0^2 l_0^2 d_0 i, \quad (3.4)$$

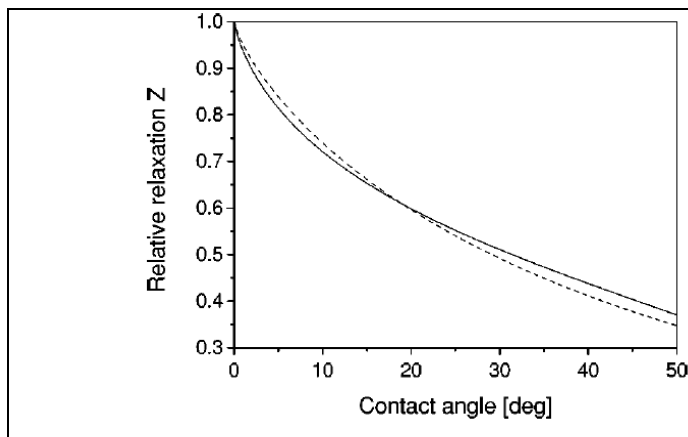


Рис.44. Коэффициент релаксации упругой энергии в когерентном островке Z как функция контактного угла; сплошная линия – аппроксимация Ратша-Зангвилла [128], пунктир – численные расчеты [129].

Поверхностный вклад в свободную энергию образования островка $\Delta F_{surf} = F_{surf}^{FACETS} - F_{surf}^{FLAT}$ равен разности поверхностной энергии боковых граней островка F_{surf}^{FACETS} и поверхностной энергии смачивающего слоя на площади, равной площади основания островка F_{surf}^{FLAT} . Если островок имеет латеральный размер L и форму пирамиды с квадратным основанием и контактным углом ϕ , то площадь его боковых граней равна $L^2 / \cos \phi$, а площадь основания – L^2 . При рассмотрении упруго-напряженных систем часто необходимо учитывать перенормировку поверхностной энергии осажденного на поверхность материала γ , вызванную упругими напряжениями [41,42]. В дальнейшем мы будем считать, что эта перенормировка не приводит к изменению знака ΔF_{surf} ,

то есть процесс формирования боковых граней островка остается энергетически невыгодным и $\Delta F_{surf} > 0$. Тогда для поверхностного вклада можно пользоваться простым выражением

$$\Delta F_{surf} = \left[\frac{\gamma(\phi)}{\cos \phi} - \gamma(0) \right] L^2, \quad (3.5)$$

Здесь $\gamma(\phi)$ – значение поверхностной энергии для боковых граней и $\gamma(0)$ – для плоскости, параллельной поверхности подложки, с учетом указанной выше перенормировки. При этом мы считаем, что контактный угол ϕ , задающий направление плоскостей его боковых граней, определяется кристаллографией системы, а именно минимальным из локальных минимумов поверхностной энергии γ как функции направления грани [19] (глобальный минимум соответствует направлению $\phi=0$).

Изменение энергии смачивания $\Delta F_{attr} = F_{attr}^{ISL} - F_{attr}^{WL}$ равно разности энергий притяжения к подложке атомов на поверхности смачивающего слоя и в островке. При образовании трехмерного островка она всегда положительна, поскольку атомы в островке находятся дальше от поверхности. Для определения ΔF_{attr} можно воспользоваться моделью Мюллера-Керна [127], изложенной в п. I.11. Согласно этой модели, энергия взаимодействия атомов с подложкой равна $-\Psi_0 \exp(-h/d_0 k_0)$, где Ψ_0 – смачивающая энергия на поверхности подложки, h – высота, на которой находится атом и k_0 – коэффициент релаксации, имеющий значение порядка единицы. Экспоненциальное ослабление взаимодействия атомов пленки с подложкой типично для полупроводниковых материалов. Смачивающая энергия Ψ_0 определяется по формуле

$$\Psi_0 = \gamma_s - \gamma_d - \gamma_{s-d}, \quad (3.6)$$

где γ_s – поверхностная энергия материала подложки, $\gamma_d \equiv \gamma(0)$ – поверхностная энергия осаждаемого материала (депозита) и γ_{s-d} – поверхностная энергия границы раздела между ними. Для достаточно высоких островков (когда только и существенны эффекты релаксации упругой энергии, приводящие к их образованию) можно считать, что энергия взаимодействия с подложкой атомов, находящихся на поверхности смачивающего слоя толщины h , много больше энергии взаимодействия с подложкой атомов островка [144,146]. Тогда для ΔF_{attr} можно приближенно написать

$$\Delta F_{attr} \cong -F_{attr}^{WL} = \frac{\Psi_0}{d_0} \exp\left(-\frac{h}{k_0 d_0}\right) l_0^2 d_0 i, \quad (3.7)$$

Суммируя все вклады (3.4), (3.5), (3.7) в свободную энергию образования островка и выражая ΔF в тепловых единицах $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – температура поверхности), получим [147, 152]

$$\frac{\Delta F}{k_B T} \equiv F = \frac{(\gamma(\phi)/\cos \phi - \gamma(0))}{k_B T} L^2 - \frac{1}{k_B T} \left[(1 - Z(\phi)) \lambda \varepsilon_0^2 - \frac{\Psi_0}{d_0} \exp\left(-\frac{h}{k_0 d_0}\right) \right] l_0^2 d_0 i, \quad (3.8)$$

В это выражение входят: модуль упругости материала и рассогласование решеток гетероэпитаксиальной системы, поверхностная энергия материала и контактный угол, также определяемый видом поверхностной энергии, смачивающая энергия системы и ее температура. Таким образом, величина F полностью определяется термодинамикой гетероэпитаксиальной системы. Выражение в квадратных скобках (3.8) для рассматриваемой модели свободной энергии является разностью химических потенциалов атома при его переходе из смачивающего слоя в островок. Эта разность зависит от толщины смачивающего слоя h . Очевидно, равенство нулю второго слагаемого в (2.8) соответствует равновесной толщине смачивающего слоя

$$h_{eq} = d_0 k_0 \ln \left(\frac{\Psi_0}{d_0 (1 - Z(\phi)) \lambda \varepsilon_0^2} \right), \quad (3.9)$$

При $h < h_{eq}$ разность химических потенциалов в смачивающем слое и в островке больше нуля и образование островков термодинамически невыгодно. Свободная энергия является возрастающей функцией числа атомов в островке i . При $h > h_{eq}$ разность химических потенциалов больше нуля, и образование островков становится термодинамически выгодным. Этому процессу препятствует, однако, энергетически невыгодный процесс формирования боковых граней островка. Поэтому свободная энергия образования островка как функция числа атомов в нем i имеет вид потенциального барьера, высота которого уменьшается с увеличением высоты смачивающего слоя.

При достаточно малых значениях перенапряжения $\zeta = h/h_{eq} - 1$ выражение (3.8) можно линеаризовать относительно ζ , что соответствует приближению классической теории нуклеации [146]. Тогда вместо (3.8) можно пользоваться приближенной формулой [147]

$$F(i) = Ai^{2/3} - B\zeta i, \quad (3.10)$$

где учтена связь между латеральным размером L и числом частиц в островке i (3.3). Коэффициент A определяется отношением увеличения поверхностной энергии при образовании островка к тепловой энергии. Коэффициент B содержит логарифм отношения энергии смачивания на поверхности подложки к выигрышу в упругой энергии при образовании островка и отношение выигрыша в упругой энергии к тепловой энергии:

$$A \equiv \frac{[\gamma(\phi) / \cos \phi - \gamma(0)] \alpha^2 l_0^2}{k_B T}; \quad B \equiv \ln \left(\frac{\Psi_0}{d_0 (1 - Z(\phi)) \lambda \varepsilon_0^2} \right) \frac{(1 - Z(\phi)) \lambda \varepsilon_0^2 l_0^2 d_0}{k_B T}, \quad (3.11)$$

Из (3.10) следуют выражения классической теории нуклеации для критического размера i_c , при котором функция $F(i)$ имеет максимум, активационного барьера нуклеации $F \equiv F(i_c)$ и второй производной $F(i)$ в точке максимума, определяющей ширину свободной энергии образования островка в прикритической области:

$$i_c = \left(\frac{2A}{3B\zeta} \right)^3; \quad F = \frac{4}{27} \frac{A^3}{B^2 \zeta^2}; \quad -F''(i_c) = \frac{9}{8} \frac{B^4 \zeta^4}{A^3}, \quad (3.12)$$

Рассмотрим в качестве примера гетероэпитаксиальную систему Ge/Si(100) при температуре $T=470^\circ\text{C}$. Для данной системы энергетические характеристики и геометрические параметры решетки таковы [144]: $\lambda=1.27\times 10^{12}$ дин/см², $\varepsilon_0=0.042$, $d_0=0.145$ нм, $l_0=0.395$ нм, $\Psi_0=450$ эрг/см²; $\gamma(0)\approx\gamma(\phi)=800$ эрг/см², $\phi=20^\circ$. Равновесная толщина смачивающего слоя Ge h_{eq} при $k_0=0.8$ равна примерно 3.0 МС. Значения энергетических констант A и B равны: $A=2.59$, $B=0.617$. На Рис.45 приведены зависимости свободной энергии образования островка $F(i)$ в системе Ge/Si(100) от числа частиц в нем при трех различных значениях толщины смачивающего слоя h . Видно, что в области изменения $h=5.0\text{--}5.4$ МС активационный барьер нуклеации составляет 10–15 единиц, а критическое количество атомов в островке – 40–70 атомов, что соответствует критическому латеральному размеру зародыша примерно 2–2.5 нм.

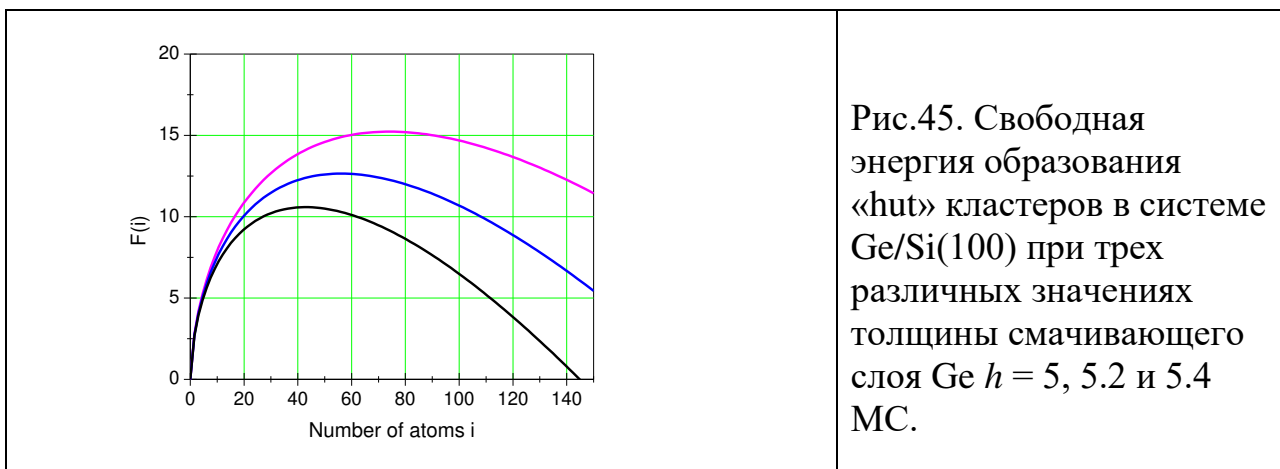


Рис.45. Свободная энергия образования «hut» кластеров в системе Ge/Si(100) при трех различных значениях толщины смачивающего слоя Ge $h = 5, 5.2$ и 5.4 МС.

Если считать, что при малых изменениях температуры поверхности T поверхностная энергия и упругие константы гетероэпитаксиальной системы слабо зависят от температуры, то активационный барьер нуклеации когерентных островков можно представить в виде [148,154]

$$F(T, \zeta) = \frac{T_e}{T \zeta^2}, \quad (3.13)$$

Параметр T_e размерности температуры, который мы в дальнейшем будем называть квазиравновесной температурой, находится из (3.11), (3.12)

$$T_e = \frac{16}{3} \frac{[\gamma(\phi) / \cos \phi - \gamma(0)]^3 \cot an^2 \phi}{k_B [(1 - Z(\phi)) \lambda \varepsilon_0^2]^2 \ln^2 [\Psi_0 / d_0 (1 - Z(\phi)) \lambda \varepsilon_0^2]}, \quad (3.14)$$

Квазиравновесная температура определяет интенсивность нуклеации островков при данной температуре поверхности T и толщине смачивающего слоя h . Значение T_e может быть, в принципе, рассчитано для каждой конкретной гетероэпитаксиальной системы при известных энергетических параметрах. Выражение (3.14) показывает, что величина T_e резко уменьшается с увеличением рассогласования решеток: $T_e \sim 1/\varepsilon_0^4$. Значит, в системах с большим рассогласованием при прочих равных условиях активационный барьер нуклеации понижается. Квазиравновесная температура увеличивается при

увеличении контактного угла, так как релаксация упругих напряжений в высоких островках больше, чем в пологих. Для данной гетероэпитаксиальной системы при одинаковой толщине смачивающего слоя активационный барьер нуклеации понижается при увеличении температуры поверхности, поскольку возрастает интенсивность термодинамических флуктуаций в докритической области.

3.3. Интенсивность зарождения и скорость роста островков

Согласно общей теории фазовых переходов на поверхности твердого тела, интенсивность зарождения когерентных островков определяется формулой Зельдовича (1.35), в которой n нужно заменить на концентрацию адсорбционных мест на поверхности $1/l_0^2$. Такая замена необходима для учета энтропийной поправки Лоте-Паунда, не выписанной явно в (3.2). Выражение для интенсивности зарождения островков имеет вид

$$I = \frac{W^+(i_c)}{l_0^2} \sqrt{\frac{|F''(i_c)|}{2\pi}} \exp(-F), \quad (3.15)$$

Здесь F – активационный барьер нуклеации, определяемый формулой (3.12) или (3.13), $W^+(i_c)$ – число атомов смачивающего слоя, присоединяющихся к границе островка за единицу времени.

Как уже указывалось, основным механизмом роста островков мы считаем диффузию атомов из смачивающего слоя в островок, стимулированную упругими напряжениями. Для нахождения скорости роста островков закритического размера di/dt в этом случае используем формулу [146]

$$\frac{di}{dt} = \frac{D}{l_0^2} \frac{\nabla\mu}{k_B T} 4L, \quad (3.16)$$

Здесь D – коэффициент диффузии атомов смачивающего слоя, вызванной разностью упругих напряжений в смачивающем слое и в островке, $\nabla\mu$ – градиент химического потенциала на границе островка. В (3.16) учитывается только поступление атомов из смачивающего слоя в островок через границу между ними длиной $4L$. Поле упругих напряжений внутри и вокруг островка представляет собой сложную функцию координат [41,230–232]. Поэтому мы лишь оценим $\nabla\mu$ как $\nabla\mu \sim \Delta\mu/\nu l_0$, где $\Delta\mu = k_B T B \zeta$ в соответствии с (3.10) есть разность химических потенциалов в смачивающем слое и в островке закритического размера и ν – параметр обрезания поля упругих напряжений. Этот параметр показывает, насколько далеко от границы островка распространяется поле упругих напряжений, его типичные значения составляют 10 и более единиц [144]. Учитывая также (3.3), окончательно получим

$$\frac{di}{dt} = \frac{4D}{l_0^2} \frac{\alpha B \zeta}{\nu} i^{1/3}, \quad (3.16)$$

Очевидно, $di/dt=W^+(i)-W^-(i)$, где $W^-(i)$ есть обратный поток атомов из островка в смачивающий слой. Для смачивающего слоя равновесной толщины h_{eq} $di/dt=0$, что позволяет найти $W^+(i)$ и $W^-(i)$ по отдельности. Отсюда для $W^+(i)$ имеем

$$W^+(i) = \frac{4D}{l_0^2} \frac{\alpha B(\zeta + 1)}{\nu} i^{1/3}, \quad (3.17)$$

Как показано в Главе II, при решении задачи о нуклеации и росте островков важно выбрать такую переменную, связанную с размером i , для которой скорость роста островков не будет зависеть от их размера [24]. Поскольку островков трехмерен, а поступление атомов идет через его периметр $4L$, такой переменной для рассматриваемой задачи будет величина

$$\rho = i^{2/3} = \left(\frac{L}{\alpha l_0} \right)^2, \quad (3.18)$$

Она равна приведенной площади основания островка в безразмерных единицах. Как следует из (3.16), в терминах переменной ρ скорость роста островка просто пропорциональна перенапряжению смачивающего слоя

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\zeta(t)}{\tau}, \quad (3.19)$$

Это выражение полностью аналогично (1.44). Величина

$$\tau = \frac{3l_0^2 \nu}{8\alpha B D}, \quad (3.20)$$

определяет характерный временной масштаб между двумя последовательными процессами присоединения атомов смачивающего слоя растущим островком. Чем это время меньше, тем быстрее растет островок.

Используя формулу (3.17) при $i=i_c$ и формулы (3.12) в (3.15), получаем окончательное выражение для интенсивности зарождения островков

$$I(\zeta) = \frac{a}{\pi l_0^2} \zeta(\zeta + 1) \exp[-F(\zeta)], \quad (3.21)$$

где константа $a=3B/4(\pi A)^{1/2}$ – величина порядка единицы. Стационарная функция распределения островков по размерам f_s равна

$$f_s(\zeta) = \frac{\tau}{\zeta} I(\zeta) = \frac{a}{l_0^2} (\zeta + 1) \exp[-F(\zeta)] \quad (3.22)$$

Полученные выражения для интенсивности нуклеации и скорости роста островков дают возможность строить кинетическую теорию формирования островков в гетерозпитаксиальных системах под действием упругих напряжений [147–160], к чему мы и переходим. Как и ранее, мы будем использовать чрезвычайно сильную зависимость интенсивности зарождения островков от перенапряжения смачивающего слоя, определяемую формулой (3.21).

3.4. Начальная стадия образования квантовых точек

Уравнение для функции распределения закритических островков по размерам ρ $f(\rho, t)$ в соответствии с общей теорией нуклеации (см. п. I.6) представляет собой уравнение первого порядка типа (1.45)

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\zeta}{\tau} \frac{\partial f}{\partial \rho} \quad (3.23)$$

с начальным и граничным условиями вида

$$f(\rho, t=0) = 0; f(\rho=0, t) = f_s(\zeta(t)) \quad (3.24)$$

Здесь $f_s(\zeta)$ – стационарная функция распределения (3.22). Как обычно, мы перенесли граничное условие на стыке прикритической и закритической области в точку $\rho=0$, считая критический размер достаточно малым. Это возможно сделать, потому что критическое число атомов в островке составляет обычно несколько десятков атомов, а реально наблюдаемые в эксперименте квантовые точки – тысячу и более атомов. Решением задачи (3.23), (3.24) является функция

$$f(\rho, t) = f_s(\zeta(z(t) - \rho)), \quad (3.25)$$

Зависящий от времени размер $z(t)$ является максимально представительным размером островков, зародившихся в момент достижения максимальной толщины смачивающего слоя и перенапряжения. Как и ранее, будем обозначать все величины в этот момент времени индексом «*». В частности, $H_c \approx H_* \approx h_*$ – критическая толщина осаждения и $t_* = H_* / V \approx H_c / V$ – время осаждения слоя критической толщины. Очевидно, размер $z(t)$ подчиняется уравнению

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\zeta}{\tau}; z(t = t_*) = 0, \quad (3.26)$$

Из (3.25) видно, что функцию распределения и прочие характеристики процесса формирования островков можно, как и в п. II.9, рассматривать как функции переменной $x = z - \rho$ ($x \leq z$). Тогда самосогласованная задача о смачивающем слое и островках распадется на две более простые задачи: 1) нахождение всех характеристик процесса как функций x и 2) определение эволюции во времени функции распределения по уравнению (3.26). Возможность такого разделения обусловлена специальным выбором переменной ρ , в терминах которой сформированные участки спектра по размерам островков не меняются по форме, а перемещаются как целое вправо по оси размеров. Отметим, что функция распределения по латеральным размерам L $f(L, t)$ такому свойству не удовлетворяет, поэтому ее форма будет изменяться со временем. Вначале мы будем исследовать процесс формирования когерентных островков при закритических толщинах осажденного материала $H_0 > h_c$. В этом случае максимум толщины смачивающего слоя $h_c = h_*$ устанавливается в результате кинетического баланса процессов осаждения и потребления атомов смачивающего слоя растущими островками. В полной аналогии с результатами п. II.3 будет показано, что функция распределения островков по размерам примерно симметрична относительно $z(t)$. Поэтому

наиболее представительный размер островков, отвечающий максимуму функции распределения, практически совпадает с их средним размером. В экспериментальных исследованиях методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии [41] измеряют, главным образом, латеральный размер островков. При закритических толщинах осажденного материала средний латеральный размер $L_*(t)$ определяется выражением

$$L_*(t) = d_0 \sqrt{z(t)} \quad (3.27)$$

Уравнение материального баланса на поверхности в отсутствие десорбции имеет вид:

$$h_{eq} + d_0 \int_0^t dt' V(t') = h + d_0 l_0^2 \int_0^\infty d\rho \rho^{3/2} f(\rho, t) , \quad (3.28)$$

В (3.28) мы выбрали за нулевой момент времени момент достижения равновесной толщины смачивающего слоя h_{eq} , поскольку зарождение островков при меньшей толщине априори невозможно. В левой части (3.28) стоит общая толщина осажденного на поверхность материала к моменту времени t (эффективная толщина $H(t)$), $V(t)$ есть скорость осаждения материала в МС/сек). Правая часть (3.28) содержит два слагаемых: толщину смачивающего слоя h и суммарный объем островков, отнесенный к единице площади поверхности. Здесь учтено, что $i = \rho^{3/2}$. Если зависимость $H(t)$ имеет вид (3.1), то уравнению материального баланса можно придать вид

$$\Phi = \zeta + G , \quad (3.29)$$

Здесь Φ есть идеальное перенапряжение смачивающего слоя, которое было бы на поверхности в отсутствие зарождения островков, ζ - реальное перенапряжение смачивающего слоя и G - суммарный объем островков на единицу площади поверхности, поделенный на h_{eq} . Как функция времени, Φ определяется из (3.1):

$$\Phi(t) = \begin{cases} t / t_{eq}, & 0 \leq t \leq t_0 \\ t_0 / t_{eq}, & t > t_0 \end{cases} , \quad (3.30)$$

Здесь $t_{eq} = h_{eq} / d_0 V$ есть время выращивания смачивающего слоя равновесной толщины с постоянной скоростью осаждения V , t_0 - момент остановки роста. Учитывая, что функция распределения островков по размерам $f(\rho, t) = f(x) \mathcal{G}(z-x)$ (\mathcal{G} - функция ступени) и $\rho = z-x$, функцию G можно записать как

$$G(z) = \frac{d_0 l_0^2}{h_{eq}} \int_{-\infty}^z dx (z-x)^{3/2} f(x) . \quad (3.31)$$

Следуя асимптотическому методу Куни [24,60], изложенному в предыдущей главе, представим функцию распределения $f(x)$ в виде:

$$f(x) = f_s(\Phi_*) \exp \left[- \frac{\Gamma}{\Phi_*} (\Phi_* - \zeta(x)) \right] , \quad (3.32)$$

Здесь предполагается, что идеальное и реальное перенапряжение смачивающего слоя при $t=t_*$ мало отличаются друг от друга, то есть $\zeta_* \approx \Phi_*$.
 Параметр

$$\Gamma = -\Phi_* \left. \frac{dF}{d\zeta} \right|_{\zeta=\Phi_*} = 2F(\Phi_*) \gg 1, \quad (3.33)$$

есть большой параметр теории, поскольку зарождение островков всегда происходит при высоких значениях активационного барьера нуклеации. Учтя главную экспоненциальную зависимость функции распределения по размерам от ζ , функцию Φ на стадии зарождения островков можно заменить ее линейной аппроксимацией по x :

$$\Phi(x) = \Phi_* + \frac{\Phi_*}{\Gamma} cx \quad (3.34)$$

Параметр $c = (\Gamma/\Phi_*)(d\Phi/dx)|_{x=0}$ с учетом (3.19), (3.30), $t_0 > t_*$ и $\zeta_* \approx \Phi_*$ есть

$$c = \frac{\Gamma}{\Phi_*^2} \frac{\tau}{t_{eq}} \quad (3.35)$$

Подстановка (3.34) в (3.29) дает приближенную форму уравнения материального баланса, справедливую на всей стадии нуклеации

$$\zeta(x) - \Phi_* = \frac{\Phi_*}{\Gamma} cx - G(x), \quad (3.36)$$

Используя (3.36) в (3.32) и подставляя полученный результат для $f(x)$ в (3.31), получаем уже знакомое по форме интегральное уравнение для суммарного объема островков

$$G(z) = \frac{d_0 l_0^2}{h_{eq}} f_s(\Phi_*) \int_{-\infty}^z dx (z-x)^{3/2} \exp \left[cx - \frac{\Gamma}{\Phi_*} G(x) \right], \quad (3.37)$$

Первую итерацию к точному решению (3.37) получим, полагая $G(x)=0$ в его правой части. Тогда интеграл в правой части легко вычисляется, и мы приходим к решению

$$G(z) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{d_0 l_0^2}{h_{eq}} f_s(\Phi_*) \frac{\exp(cz)}{c^{5/2}}, \quad (3.38)$$

Дифференцируя (3.38) по z и полагая $z=0$, получаем

$$G'(0) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{d_0 l_0^2}{h_{eq}} \frac{f_s(\Phi_*)}{c^{3/2}}, \quad (3.39)$$

С другой стороны, согласно (3.29) и $\zeta'(z=0) = 0$

$$G'(0) = \frac{\Phi_*}{\Gamma} c, \quad (3.40)$$

Сравнивая (3.39) и (3.40), находим нормировочную константу функции распределения по размерам

$$f_s(\Phi_*) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{h_{eq}}{d_0 l_0^2} \frac{\Phi_*}{\Gamma} c^{5/2}, \quad (3.41)$$

Следовательно, решение (3.38) для $G(z)$ принимает вид

$$G(z) = \frac{\Phi_*}{\Gamma} \exp(cz), \quad (3.42)$$

Подстановка (3.42) в (3.36) и (3.32) позволяет определить перенапряжение смачивающего слоя, интенсивность нуклеации островков и функцию распределения островков по размерам как функции z и x :

$$\zeta(z) = \Phi_* + \frac{\Phi_*}{\Gamma} (cz - e^{cz}), \quad (3.43)$$

$$I(z) = \frac{\Phi_*}{\tau} f_s(\Phi_*) \exp(cz - e^{cz}), \quad (3.44)$$

$$f(x) = f_s(\Phi_*) \exp(cx - e^{cx}), \quad (3.45)$$

Согласно (3.26), (3.35) и $t_* = \Phi_* t_{eq}$, на стадии нуклеации

$$cz(t) \cong \frac{c\Phi_*}{\tau} (t - t_*) = \Gamma \frac{(t - t_*)}{t_*}, \quad (3.46)$$

Отсюда, учитывая $x(t, \rho) = z(t) - \rho$, легко представить решения (3.43)–(3.45) в виде функций от переменных t и ρ . Выражение (3.43) справедливо только на стадии нуклеации, а выражения (3.44) и (3.45) – и на последующей стадии роста островков. Из формулы (3.43) следует $\zeta_* = \Phi_*(1 - 1/\Gamma)$, что оправдывает сделанное выше предположение $\zeta_* \approx \Phi_*$ при $\Gamma \gg 1$.

Формула (3.45) показывает, что функция распределения островков по размерам имеет приблизительно гауссов вид вблизи максимума при $\rho = z(t)$:

$$f(x) = f_s(\Phi_*) \exp\left(-\frac{x^2}{\Delta x^2}\right), \quad (3.47)$$

Полуширина этого распределения $\Delta x \cong \sqrt{2}/c$. Очевидно, продолжительность стадии нуклеации есть время, за которое формируется основная часть спектра по размерам шириной $2\Delta x$. Из условия $2c\Delta x = \Gamma\Delta t/t_*$ получаем

$$\Delta t = \frac{2\sqrt{2}}{\Gamma} t_*, \quad (3.48)$$

Отсюда при $\Gamma \gg 1$ следует, что продолжительность стадии зарождения островков много меньше времени осаждения слоя критической толщины: $\Delta t \ll t_*$. Интервал толщин осаждения, при которых происходит зарождение островков, равен $(H_* - \Delta H, H_* + \Delta H)$, где $\Delta H = V\Delta t$. Поскольку $\Delta H \ll H_*$, критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту $H_c = H_* - \Delta H \approx H_* \approx h_*$.

Поверхностная плотность островков $n(z)$ получается интегрированием функции распределения по размерам по z :

$$n(z) = \int_{-\infty}^z dx f(x), \quad (3.49)$$

Результат интегрирования (3.45) имеет вид

$$n(z) = N(1 - \exp(-e^{cz})), \quad (3.50)$$

где $N = f_s(\Phi_*)/c$ – плотность островков по окончании стадии нуклеации.

Для завершения аналитического описания начальной стадии нуклеации островков нам осталось определить значение максимального перенапряжения смачивающего слоя Φ_* . Для этого используем уравнение (3.41) для нормировки функции распределения по размерам и формулу (3.22) при $\zeta = \Phi_*$. В результате, с учетом (3.12), (3.33), (3.35), получим следующее трансцендентное уравнение для Φ_* :

$$34 \frac{h_{eq}}{d_0} \frac{B}{A^{5/2} \Phi_*^2 (\Phi_* + 1)} \left[F(\Phi_*) \frac{\tau}{t_{eq}} \right]^{5/2} \exp[F(\Phi_*)] = 1, \quad (3.51)$$

Отсюда, рассчитав равновесные параметры h_{eq}/d_0 , A и B , а также времена τ и t_{eq} , зависящие от кинетики роста, можно определить Φ_* . Это позволяет найти и все остальные характеристики ансамбля островков. В большинстве практически важных случаев уравнение (3.51) можно упростить. Для этого заметим, что в левой части (3.51) стоит произведение очень большой величины $\exp[F(\Phi_*)]$ и очень малой величины $(\tau/t_{eq})^{5/2}$. Величина активационного барьера нуклеации составляет не менее десятка единиц, а величина τ/t_{eq} есть отношение характерного времени поступления атомов в островки (микропроцесс) и времени осаждения равновесного смачивающего слоя (макропроцесс) и поэтому очень мала. Кроме того, заметный вклад в решение может давать и сомножитель $F^{5/2}(\Phi_*)$. Первый сомножитель в (3.51) с логарифмической точностью может быть отброшен. В качестве примера рассмотрим гетероэпитаксиальную систему Ge/Si(100) при температуре поверхности 470°C. В этом случае $h_{eq}/d_0 = 3.0$ МС, $A = 2.59$, $B = 0.617$. Предположим, что $h^*/d_0 = 5.15$ МС, тогда зарождение островков будет заметно уже при толщине слоя Ge = 5 МС. Для данных параметров $\Phi_* = 0.72$, логарифм первого сомножителя в (3.51) = 1.8, а активационный барьер нуклеации $F(\Phi_*) = 12$, то есть почти в 7 раз больше. В результате приближенное уравнение для определения Φ_* сводится к

$$F(\Phi_*) + (5/2) \ln F(\Phi_*) = (5/2) \ln Q \quad (3.52)$$

Здесь Q есть введенный в [147] кинетический контрольный параметр

$$Q \equiv \frac{t_{eq}}{\tau}, \quad (3.53)$$

удовлетворяющий условию $(5/2) \ln Q \gg 1$. Таким образом, в обеих частях уравнения (3.52) стоят величины, много большие единицы. Разрешая (3.52) относительно $F(\Phi_*)$, получим

$$F(\Phi_*) = (5/2) u(Q) \gg 1, \quad (3.54)$$

Функция $u(Q)$ определяется рекуррентными соотношениями, которые получаются, если решать уравнение (3.52) итерациями при больших Q

$$u^{(n+1)}(Q) = \ln Q - \ln[(5/2)u^{(n)}(Q)], n = 0, 1, 2, \dots (u^{(0)} \equiv 2/5), \quad (3.55)$$

Для системы Ge/Si(100) при $\Phi_* = 0.72$ и $Q = 4.9 \cdot 10^3$ $F^{(1)}(\Phi_*) = 21.2$, решение (3.55) дает $F(\Phi_*) = 14.5$, а точное решение трансцендентного уравнения (3.51) $F(\Phi_*) = 12.0$. Нулевое приближение в (3.55) $u(Q) \approx u^1(Q) = \ln(Q)$ соответствует выражению $F^{(1)}(\Phi_*) = (5/2)\ln Q$, использованному в [147–152]. Как видно из приведенного примера, для более точного расчета кинетики формирования островков необходимо пользоваться точным решением уравнения (3.51), приближенное уравнение (3.55) дает точность определения $F(\Phi_*)$ примерно 15–20%, тогда как использование первого приближения $F^{(1)}(\Phi_*) = (5/2)\ln Q$ может почти в 2 раза завышать активационный барьер нуклеации [235]. Если Φ_* находить из решения (3.51), то во всех приведенных формулах величину $U(Q)$ нужно понимать как $(2/5)F(\Phi_*)$, где $F(\Phi_*)$ – барьер нуклеации, сосчитанный уже после разрешения (3.51) относительно Φ_* .

Определив активационный барьер нуклеации при максимальной толщине смачивающего слоя, по формулам (3.33), (3.35), (3.48), (3.50) нетрудно найти в явном виде все характеристики процесса зарождения когерентных островков. Выражая их через квазиравновесную температуру T_e и кинетический контрольный параметр Q , получим

$$\Phi_* = \sqrt{\frac{2}{5} \frac{T_e}{Tu(Q)}}, \quad (3.56)$$

$$c = \frac{5u(Q)}{\Phi_*^2 Q}, \quad (3.57)$$

$$\Delta t = \frac{0.57}{u(Q)} t_*, \quad (3.58)$$

$$N = \frac{4}{l_0^2} \frac{h_{eq}}{d_0} \frac{T}{T_e} \left(\frac{u(Q)}{Q} \right)^{3/2}, \quad (3.59)$$

Время t_* начала перехода от двумерного к трехмерному росту равно $\Phi_* t_{eq}$. Время осаждения смачивающего слоя толщины h_* , отсчитанное с момента начала осаждения, равно $(\Phi_* + 1)t_{eq}$. Все полученные решения справедливы только в случае, когда остановка роста происходит при закритической толщине осаждения, то есть при $t_0 > t_* + \Delta t$ или $H_0 > H_* + \Delta H$. Формирование островков из перенапряженного смачивающего слоя докритической толщины будет рассмотрено ниже.

Явное выражение для кинетического контрольного параметра Q следует из (3.53) с учетом (3.20), (3.11) и $t_{eq} = h_{eq}/V$:

$$Q = \frac{8}{3} \alpha k_0 \ln^2 \left[\frac{\Psi_0}{(1 - Z(\phi)) \lambda \varepsilon_0^2 d_0} \right] \frac{(1 - Z(\phi)) \lambda \varepsilon_0^2 d_0}{k_B T} \frac{D(T)}{vV} \quad (3.60)$$

Для температурной зависимости коэффициента диффузии естественно принять обычную аррениусовскую зависимость $D(T) \propto \exp(-T_D/T)$, где $T_D \equiv E_D/k_B$ – характерная диффузионная температура и E_D – активационный барьер для

диффузии атомов из смачивающего слоя в островок под действием упругих напряжений. Тогда из (3.60) следует, что Q зависит от температуры поверхности T и скорости осаждения V следующим образом:

$$Q \propto \frac{1}{VT} \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right), \quad (3.61)$$

Подстановка (3.61) в (3.59) и использование первого приближения $u(Q) \approx \ln Q$ приводит к следующей зависимости плотности закритических островков (постоянной формы) от температуры и скорости осаждения [147]:

$$N \propto [\ln(\Lambda/VT) - T_D/T]^{3/2} V^{3/2} T^{5/2} \exp\left(\frac{3T_D}{2T}\right), \quad (3.62)$$

Здесь Λ определяется из соотношения $\ln Q_0 = \ln(\Lambda/V_0 T_0) - T_D/T_0$ при каких-либо заданных значениях T_0 и V_0 . В большинстве случаев $\ln(\Lambda/VT) \gg T_D/T$, поэтому основная VT-зависимость плотности островков сводится к $N \propto V^{3/2} \exp(3T_D/2T)$. Таким образом, в закритической области толщин осаждения плотность квантовых точек возрастает при увеличении скорости осаждения и убывает при увеличении температуры поверхности [147,148]. Этот результат подтверждается экспериментальными данными в системах InAs/GaAs(100) [163–165,223] и Ge/Si(100) [166,233]. Качественное объяснение такого поведения плотности островков заключается в следующем. При увеличении скорости осаждения материала увеличивается число центров нуклеации на поверхности, поэтому растет и поверхностная плотность островков. При увеличении температуры поверхности становится более интенсивным диффузионный обмен атомами между смачивающим слоем и островками. Поэтому скорость роста островков и их размер растут. При фиксированной толщине осаждения количество материала в островках также фиксировано, следовательно, их плотность должна уменьшаться. Отметим, что найденная зависимость имеет чисто кинетическую природу (N зависит от кинетических параметров T_D и Q) и определяется, прежде всего, характером эпитаксиального процесса, и в гораздо меньшей степени – термодинамикой гетероэпитаксиальной системы.

3.5. Критическая толщина

Критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту при формировании квантовых точек по механизму Странского-Крастанова определяется как эффективная толщина осажденного материала, при которой начинается зарождение трехмерных островков на поверхности. Она регистрируется *in situ* по характерному изменению картины дифракции быстрых электронов на отражение с линейчатой на точечную [34]. Найденное в предыдущем параграфе выражение (3.58) для продолжительности стадии нуклеации при больших значениях $u(Q)$ обеспечивает выполнение сильных неравенств

$$\Delta t \ll t_{eq} + t_*; \quad \Delta H \ll H_* = h_{eq} + Vt_* , \quad (3.63)$$

Здесь $\Delta H = V\Delta t$ есть интервал толщин, в котором происходит зарождение островков. Эти неравенства выражают иерархию времен фазового перехода на поверхности, связанную с различными временными масштабами макропроцесса осаждения и микропроцесса нуклеации. Время нуклеации Δt оказывается много меньшим, чем время осаждения смачивающего слоя максимальной толщины. Соответственно, интервал толщин, в котором происходит зарождение островков, много меньше H_* . Кроме того, максимальная толщина смачивающего слоя h_* примерно равна эффективной толщине осаждения $H_* = H(t_*)$, поскольку количество материала в островках на стадии зарождения очень мало, а десорбцией с поверхности можно пренебречь. Поэтому критическую толщину h_c с хорошей точностью можно положить равной H_* (более точное выражение $h_c = H_* - \Delta H$). Тогда из формулы (3.56) с учетом определения $\Phi_* = H_*/h_{eq} - 1$ следует выражение [235]

$$h_c \cong h_{eq} \left[1 + \left(\frac{2}{5} \frac{T_e}{Tu(Q)} \right)^{1/2} \right], \quad (3.64)$$

Здесь h_{eq} – равновесная толщина смачивающего слоя, определяемая выражением (3.9), T_e – квазиравновесная температура системы, определенная в (3.14), $u(Q)$ – функция (3.55) кинетического контрольного параметра Q , определенного в (3.53), T – температура поверхности. Выражение, полученное в работе [148], соответствует первому приближению $u(Q) = \ln Q$ для функции $u(Q)$.

На основе полученного выражения (3.64) для критической толщины и выражения (3.14) для квазиравновесной температуры T_e можно сделать следующие выводы [154,235]:

1) Критическая толщина пропорциональна равновесной толщине смачивающего слоя h_{eq} , которая определяется энергетикой системы и слабо зависит от температуры поверхности.

2) Критическая толщина является кинетической величиной, примерно равной максимальной толщине смачивающего слоя, при которой зарождение когерентных островков происходит с максимальной интенсивностью. Этот максимум достигается за счет баланса процессов осаждения материала на поверхность и потребления материала растущими островками.

3) Несмотря на кинетическую природу критической толщины, ее численное значение в основном определяется термодинамикой гетероэпитаксиальной системы и только логарифмически зависит от кинетического параметра Q , поскольку $U(Q) \sim \ln Q$. Так, критическая толщина слабо зависит от скорости осаждения материала. Этот вывод находится в соответствии с результатами работ [43,44,236].

4) Критическая толщина уменьшается при увеличении рассогласования решеток ε_0 , примерно как $h_c \propto h_{eq} (1 + \text{const} / \varepsilon_0^2)$ (если пренебречь логарифмическими зависимостями от ε_0).

5) Критическая толщина для данной гетероэпитаксиальной системы уменьшается при увеличении температуры поверхности T примерно как $h_c \propto h_{eq} (1 + const / \sqrt{T})$.

6) Резкий переход от двумерного к трехмерному росту при достижении критической толщины наблюдается только в том случае, если эффективная толщина осажденного материала превосходит критическую толщину. При экспозиции структуры с $h_{eq} < H_0 < h_c$ возможно образование островков и в докритической области толщин осаждения.

На Рис.46 приведена фазовая диаграмма для системы Ge/Si(100), взятая из обзора [124]. Этот рисунок наглядно демонстрирует, как уменьшается критическая толщина при увеличении температуры поверхности. Зависимость критической толщины от рассогласования решеток качественно иллюстрируется Рис. 16 для системы $In_xGa_{1-x}As/GaAs(100)$ (см. Главу I).

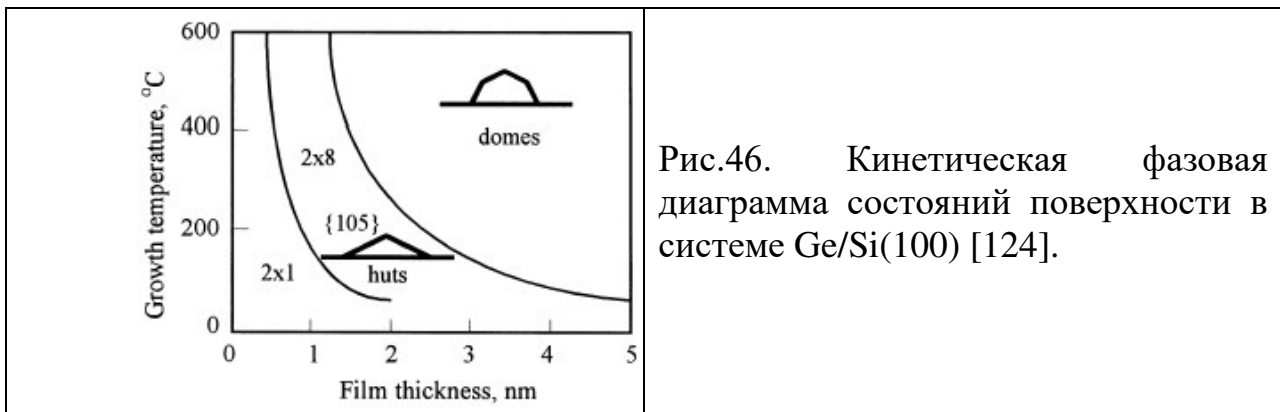


Рис.46. Кинетическая фазовая диаграмма состояний поверхности в системе Ge/Si(100) [124].

3.6. Рост квантовых точек и их функция распределения по размерам

Для получения аналитических выражений для функции распределения когерентных островков по размерам в закритической области толщин осаждения рассмотрим уравнение материального баланса (3.29) с учетом (3.26). Поскольку функция распределения примерно симметрична вблизи среднего размера, представим число атомов в островках в виде, аналогичном (2.34):

$$G(t) = \frac{d_0 l_0^2}{h_{eq}} N z^{3/2}(t), \quad (3.65)$$

Здесь N есть поверхностная плотность островков, определяемая выражением (3.59). В результате получим следующее нелинейное дифференциальное уравнение для $z(t)$

$$\tau \frac{dz}{dt} + \frac{d_0 l_0^2}{h_{eq}} N z^{3/2}(t) = \Phi(t), \quad (3.66)$$

Следуя работам [147,159], перейдем в этом уравнении к безразмерному времени $t \Leftrightarrow (t-t^*)/t_R$ и приведенному среднему латеральному размеру островков $l \equiv L^*/L_R$ (напомним, что функция $z(t)$ и средний размер островков $L^*(t)$ связаны соотношением (3.27)). Здесь размер L_R есть средний латеральный размер

островков по окончании стадии релаксации по размерам, то есть при $\Phi \rightarrow \Phi_0$ и $\zeta \rightarrow 0$

$$L_R = \left[\frac{6d_0(H_0 - h_{eq}) \cot an \phi}{N} \right]^{1/3}, \quad (3.67)$$

Уравнение (3.67) есть просто выражение того факта, что по окончании стадии релаксации по размерам все $H_0 - h_{eq}$ количество материала окажется распределенным в островках размера L_R . Время

$$t_R = \frac{2}{3\Phi_0^{1/3}} \left(\frac{h_{eq}}{l_0^2 N} \right)^{2/3} \frac{t_{eq}}{Q}, \quad (3.68)$$

есть характерное время релаксации по размерам островков. С учетом (3.67), (3.68) уравнение (3.66) принимает вид

$$\begin{cases} 3l \frac{dl}{dt} + l^3 = \varphi^3(t) \\ l(t=0) = 0 \end{cases}, \quad (3.69)$$

где $\varphi^3(t) \equiv \Phi(t)/\Phi_0$ -функция времени, учитывающая изменение во времени эффективной толщины в процессе осаждения материала. Физический смысл уравнение (3.69) следующий: при $\varphi = const$ оно описывает эволюцию во времени среднего размера квантовых точек при постоянном количестве осажденного материала, а медленная (в сравнении с характерным временем изменения размера островков) зависимость φ от времени учитывает увеличение количества осажденного материала в процессе роста.

Уравнение (3.69) решается точно, если в правой части положить $\varphi = l$. Это приближение тем точнее, чем ближе эффективная толщина осаждения в момент остановки роста H_0 к критической толщине h_c . Данное решение находится в виде обратной зависимости $(t-t_*)/t_R$ от l [147]:

$$\frac{t-t_*}{t_R} = \ln \left[\frac{(1+l+l^2)^{1/2}}{1-l} \right] - \sqrt{3} \arctan \left(\frac{2l+1}{\sqrt{3}} \right) + \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \equiv U(l), \quad (3.70)$$

Функция $U(l)$ в правой части (3.70) не содержит никаких параметров модели, поэтому зависимость $l[(t-t_c)/t_R]$ имеет универсальный вид, изображенный на Рис.47. Данная зависимость позволяет при известной эффективной толщине H_0 найти временную эволюцию среднего размера от времени t , или времени экспозиции структуры, используя очевидное соотношение $t-t_c = t_0 - t_c + \Delta t_{exp}$. Нулевая экспозиция, соответствующая заравнению или охлаждению структуры сразу после выключения потока материала, соответствует моменту времени $t=t_0$ и значению среднего размера $L(t_0)$.

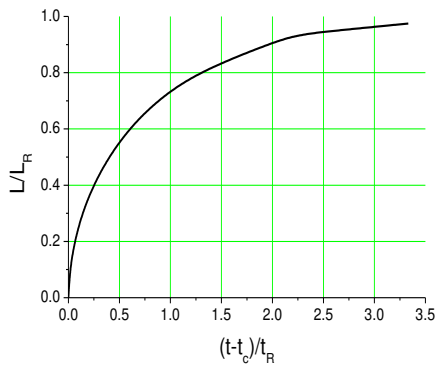


Рис.47. Универсальная зависимость приведенного среднего размера квантовых точек L/L_R от безразмерного времени $(t-t_*)/t_R$, полученная обращением уравнения (3.70).

Выражение (3.67) показывает, что средний размер островков по окончании стадии релаксации по размерам пропорционален $N^{-1/3}$, то есть чем больше поверхностная плотность островков, тем меньше их размер, и наоборот. Средний размер увеличивается при увеличении эффективной толщины осажденного материала H_0 как $(H_0 - h_{eq})^{1/3}$. Зависимость среднего размера островков от скорости осаждения материала и температуры поверхности (при фиксированной форме островка) определяется выражением [147,148]

$$L_R \propto \frac{\exp(-T_D / 2T)}{V^{1/2} T [\ln(\Lambda / VT) - T_D / T]^{2/3}} (H_0 - h_{eq})^{1/3}, \quad (3.71)$$

Здесь константа Λ имеет тот же смысл, что и в формуле (3.62). Из (3.71) следует, что в закритической области толщин осаждения средний размер квантовых точек возрастает при увеличении температуры поверхности и уменьшается при повышении скорости осаждения материала.

Используя выражения (3.56) для Φ_* , (3.59) для N и (3.58) для продолжительности стадии нуклеации Δt , из формулы (3.68) можно получить следующее выражение для характерного времени роста островков до размера L_R :

$$t_R = \left(\frac{h_c - h_{eq}}{H_0 - h_{eq}} \right)^{1/3} \frac{0.47}{U^{1/3}(Q)} t_* = \left(\frac{h_c - h_{eq}}{H_0 - h_{eq}} \right)^{1/3} 0.82 U^{2/3}(Q) \Delta t \quad (3.72)$$

Поскольку функция $U(Q)$ определенная в (3.54), равна $2/5$ от активационного барьера нуклеации, при максимальной толщине смачивающего слоя, а $[(h_c - h_{eq}) / (H_0 - h_{eq})]^{1/3} \sim 1$, в условиях применимости классической теории нуклеации из (3.72) следуют сильные неравенства

$$\Delta t \ll t_R \ll t_* \quad (3.73)$$

Это означает, что характерное время зарождения островков на поверхности много меньше, чем время их роста до квазистационарного размера L_R , которое, в свою очередь, много меньше времени роста смачивающего слоя от равновесной до критической толщины.

Более точное решение уравнения (3.69) можно получить в виде разложения по степеням малого параметра $\varepsilon = \frac{t_R}{3t_0} < \frac{t_R}{3t_*} \ll 1$ [159]. Сделав замену

$f(\varepsilon t) = \varphi(t)$, убеждаемся, что сама функция f и её производная по времени являются величинами одного порядка. Решение (3.69) будем искать в виде асимптотического ряда

$$l(t) = \lambda[f(\varepsilon t)t](f(\varepsilon t) + \delta(t))$$

$$\delta(t) \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \varepsilon^k \delta_k(t) \quad , \quad (3.74)$$

Подставив этот ряд в исходное уравнение и воспользовавшись тем, что $3\lambda\lambda'f^3 + \lambda^3 f^3 = f^3$ и $3\lambda\lambda' = 1 - \lambda^3$, получим дифференциальное уравнение на $\delta(t)$. Приравнявая в нем слагаемые с одинаковыми степенями по ε , получим

$$\begin{aligned} \delta_k'(t) + g(t)\delta_k(t) + h_k(t) &= 0 \\ \delta_k(0) &= 0 \end{aligned} \quad , \quad (3.75)$$

Здесь

$$g(t) = \frac{2 + \lambda^3[\varphi(t)t]}{3\lambda^2[\varphi(t)t]} \varphi(t) \quad , \quad (3.76)$$

$$h_1(t) = \left(1 + \frac{(1 - \lambda^3[\varphi(t)t])\varphi(t)t}{3\lambda^2[\varphi(t)t]} \right) f'(\varepsilon t) \quad , \quad (3.77)$$

и остальные $h_k(t)$ также легко находятся. Каждое из линейных уравнений (3.75) имеет решение

$$\delta_k(t) = \int_0^t dt' h_k(t') \exp\left(-\int_{t'}^t g(t'') dt''\right) \quad , \quad (3.78)$$

Уже первое приближение

$$l_1(t) = \lambda[f(\varepsilon t)t](f(\varepsilon t) + \delta_1(t)) \quad , \quad (3.79)$$

является существенно более точным приближением истинного решения, чем решение (3.70). Это иллюстрируется Рис.48, на котором приведены результаты исследования уравнений (3.69), (3.70) и (3.79) в случае, когда материал осаждается с постоянной скоростью при постоянной температуре поверхности. Как видно из представленных графиков, решение (3.79) достаточно хорошо аппроксимирует точное. В то же время решение (3.70) дает заметно завышенное значение среднего размера квантовых точек по сравнению с истинным.

Определив средний размер квантовых точек как функцию времени, по формуле (3.45) легко рассчитать и функцию распределения островков по размерам в процессе гетероэпитаксиального роста. Возвращаясь от переменных z и x к исходным переменным L и t , получим функцию распределения по латеральным размерам в момент времени t в виде

$$f(L, t) = \frac{2L}{(\alpha l_0)^2} g(L, t) ; \quad g(L, t) = cN \exp(cx(L, t) - e^{cx(L, t)}) \quad , \quad (3.80)$$

где

$$x(L, t) = \frac{L_*^2(t) - L^2}{(\alpha l_0)^2} \quad , \quad (3.81)$$

Полуширина распределения по латеральным размерам по окончании стадии релаксации по размерам есть

$$\Delta L_R \cong \frac{0.4}{U^{2/3}(Q)} L_R, \quad (3.82)$$

При больших значениях $U(Q)$ относительный разброс по размерам $\Delta L/L_R$ весьма невелик (обычно не более 10%). Таким образом, самоорганизованный рост в гетероэпитаксиальных системах позволяет создавать однородные ансамбли квантовых точек, что весьма важно для практического использования их свойств, связанных с атомо-подобным спектром энергетических состояний [242]. Следует отметить, что функция распределения по латеральным размерам уже не является неизменной по форме в процессе роста. В частности, абсолютная дисперсия по размерам в процессе роста растет, а относительная – несколько уменьшается.

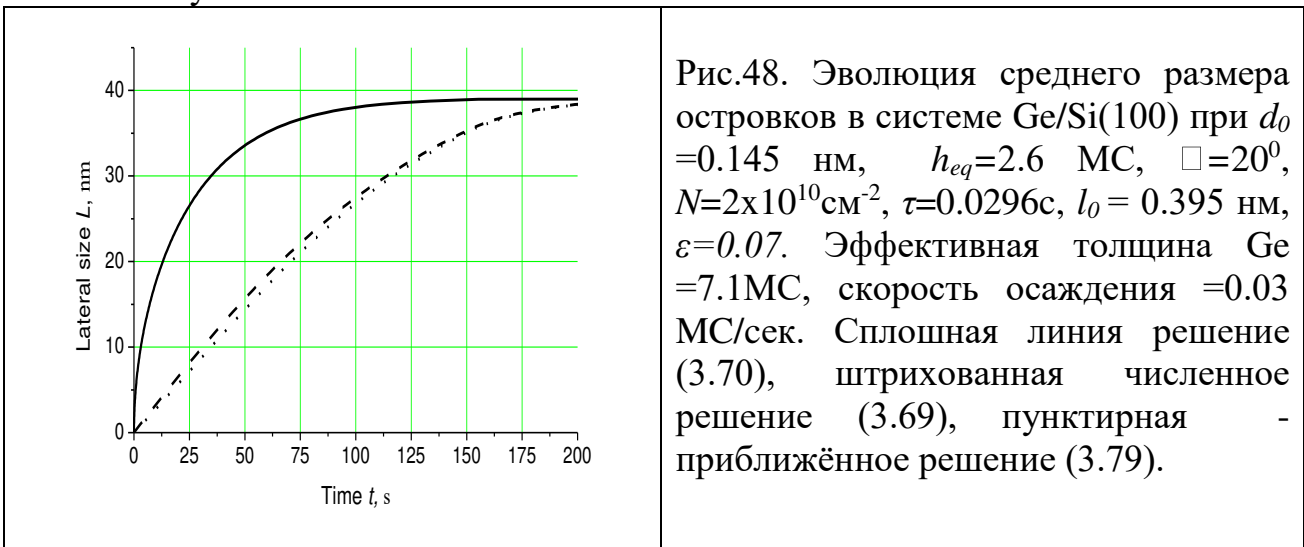


Рис.48. Эволюция среднего размера островков в системе Ge/Si(100) при $d_0 = 0.145$ нм, $h_{eq} = 2.6$ МС, $\square = 20^\circ$, $N = 2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $\tau = 0.0296 \text{ с}$, $l_0 = 0.395$ нм, $\varepsilon = 0.07$. Эффективная толщина Ge = 7.1 МС, скорость осаждения = 0.03 МС/сек. Сплошная линия решение (3.70), штрихованная численное решение (3.69), пунктирная - приближённое решение (3.79).

На стадии роста квантовых точек средняя толщина смачивающего слоя уменьшается, поскольку материал потребляется растущими островками. Из уравнения материального баланса на поверхности при $\Phi(t) \approx \Phi_*$ следует, что при $t > t_*$ перенапряжение смачивающего слоя убывает по закону

$$\zeta(t) \cong \Phi_* (1 - l^3(t)), \quad (3.83)$$

По окончании стадии релаксации по размерам островков перенапряжение убывает до нуля, а толщина смачивающего слоя – до своей равновесной величины. После этого общий объем островков не меняется. Тем не менее, образовавшиеся на данной стадии квантовые точки не являются равновесными. Если структура охлаждается или зарастает на стадии релаксации по размерам или вскоре после ее окончания, то наблюдаемая в эксперименте морфология поверхности будет определяться кинетикой гетероэпитаксиального роста, а следовательно – технологическим процессом осаждения. При длительной экспозиции структуры после остановки роста могут играть роль более поздние стадии фазового перехода, которые заключаются уже в изменении функции распределения по размерам островков без изменения их полного объема.

3.7. Пример численного расчета

Изложенная в п. III.2-III.6 теория позволяет проводить численные расчеты кинетики формирования закритических квантовых точек в конкретных системах. Последовательность расчетов такова.

1) Расчет термодинамики. Задаются энергетические параметры гетероэпитаксиальной системы и геометрия островка: модуль упругости λ , энергия смачивания Ψ_0 , коэффициент релаксации силы взаимодействия с подложкой k_0 , контактный угол у основания пирамиды ϕ , поверхностная энергия в плоскости подложки $\gamma(0)$, поверхностная энергия боковых граней островка $\gamma(\phi)$, рассогласование решеток ε_0 , постоянная решетки поверхности l_0 и высота монослоя d_0 . Задается ростовая температура T . Из Рис. 44 для заданного угла ϕ определяется коэффициент релаксации упругой энергии в островке $Z(\phi)$. По формуле (3.9) вычисляется равновесная толщина смачивающего слоя h_{eq} . По формулам (3.11) рассчитываются параметры свободной энергии образования островка A и B . Квазиравновесная температура T_e находится из выражения (3.14).

2) Определение кинетического контрольного параметра. Задается скорость осаждения материала V , коэффициент диффузии атома под действием разности упругих напряжений в смачивающем слое и в островке $D(T)$, параметр обрезания поля упругих напряжений ν . По формуле (3.60) рассчитывается значение кинетического параметра Q при заданных условиях роста.

3) Расчет характеристик на стадии зарождения островков. Решая трансцендентное уравнение (3.51) или пользуясь приближенной формулой (3.56), находим значение максимального перенапряжения смачивающего слоя Φ^* и критическую толщину h_c . Затем по формулам (3.57), (3.58) и (3.59) определяются константа функции распределения по размерам c , продолжительность стадии нуклеации Δt и поверхностная плотность островков по окончании стадии зарождения N . Зависимости от времени перенапряжения смачивающего слоя $\zeta(t)$, скорости зарождения $I(t)$, поверхностной плотности островков $N(t)$ на стадии зарождения находятся по формулам (3.43), (3.44) и (3.50), где зависимость от времени $z(t)$ определяется выражением (3.46) и параметр Γ находится из (3.33).

4) Расчет характеристик на стадии роста квантовых точек. Задается эффективная толщина осажденного материала H_0 . По формулам (3.67), (3.68) находятся квазистационарный латеральный размер островков по окончании стадии роста L_R и характерное время роста островков t_R . Зависимость среднего латерального размера от времени $L^*(t)$ определяется из численного решения уравнения (3.69). При значениях H_0 , достаточно близких к h_c , можно пользоваться приближенной аналитической формулой (3.70). Функция распределения островков по размерам $f(L,t)$ при различных t рассчитывается на основе выражений (3.80), (3.81). Наконец, зависимость толщины смачивающего слоя от времени $h(t)$ определяется из формулы (3.83).

Следует отметить, что наименее определенным параметром модели является коэффициент диффузии $D(T)$ и его температурная зависимость,

которая задается значением диффузионной температуры T_D в соответствии с (3.61). Однако при известной энергетике системы параметр Q , а следовательно, значения $D(T)$ и T_D , могут быть найдены из выражения (3.64) для критической толщины, которая надежно определяется экспериментально [154].

Рассмотрим в качестве примера численного расчета кинетику формирования hut-кластеров в системе Ge/Si(100) при осаждении слоя Ge эффективной толщины $H_0=6.2$ МС со скоростью $V=0.07$ МС/сек при температуре поверхности $T=470^\circ\text{C}$. В расчете будем использовать значения параметров, приведенные в п. III.2. Тогда свободная энергия образования когерентного островка определяется формулой (3.10) с коэффициентами $A=2.59$ и $B=0.617$. Равновесная толщина смачивающего слоя равна 3.0 МС. Квазиравновесная температура $T_e=(4A^3/27B^2)T=5020$ К. Принимая для коэффициента диффузии $D(T)$ значение 6×10^{-13} см²/сек и $\nu=10$, для кинетического контрольного параметра получаем значение $Q=4.9 \times 10^3$. Точное решение трансцендентного уравнения (3.51) дает максимальное перенапряжение смачивающего слоя $\Phi^*=0.72$, $F(\Phi^*)=12$ и $\Gamma=2F(\Phi^*)=24$. Критическая толщина смачивающего слоя $h_c=5.15$ МС, продолжительность стадии нуклеации $\Delta t=3.8$ сек, что соответствует $\Delta H=0.27$ МС. Зарождение островков становится заметным при толщине $H=h_c-\Delta H/2 \approx 5.0$ МС и практически завершается при $H=h_c+\Delta H/2 \approx 5.3$ МС. Время выращивания равновесного смачивающего слоя $t_{eq}=43$ сек, время выращивания слоя критической толщины $t_{eq}+t^*=74$ сек, откуда $t^*=31$ сек. Характерное время между двумя последовательными процессами присоединения адатомов к границе островка $\tau=t_{eq}/Q=8.8 \times 10^{-3}$ сек. Значение константы $c=8.5 \times 10^{-3}$.

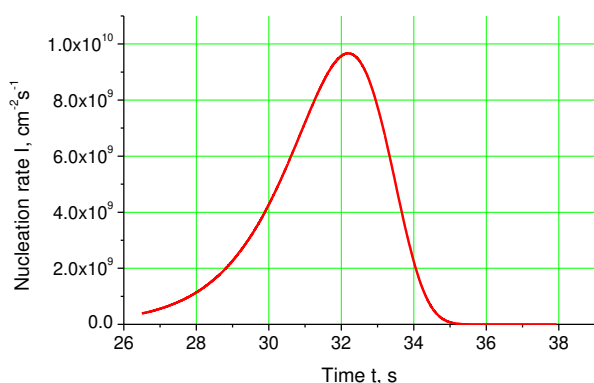


Рис.49.
Зависимость скорости зарождения островков в системе Ge/Si(100) от времени

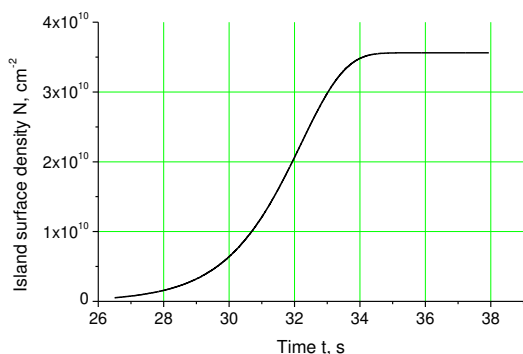


Рис.50. Зависимость поверхностной плотности островков в системе Ge/Si(100) от времени

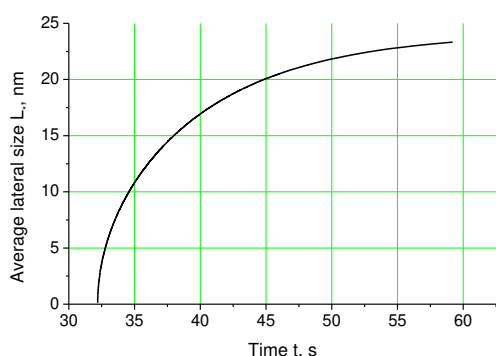
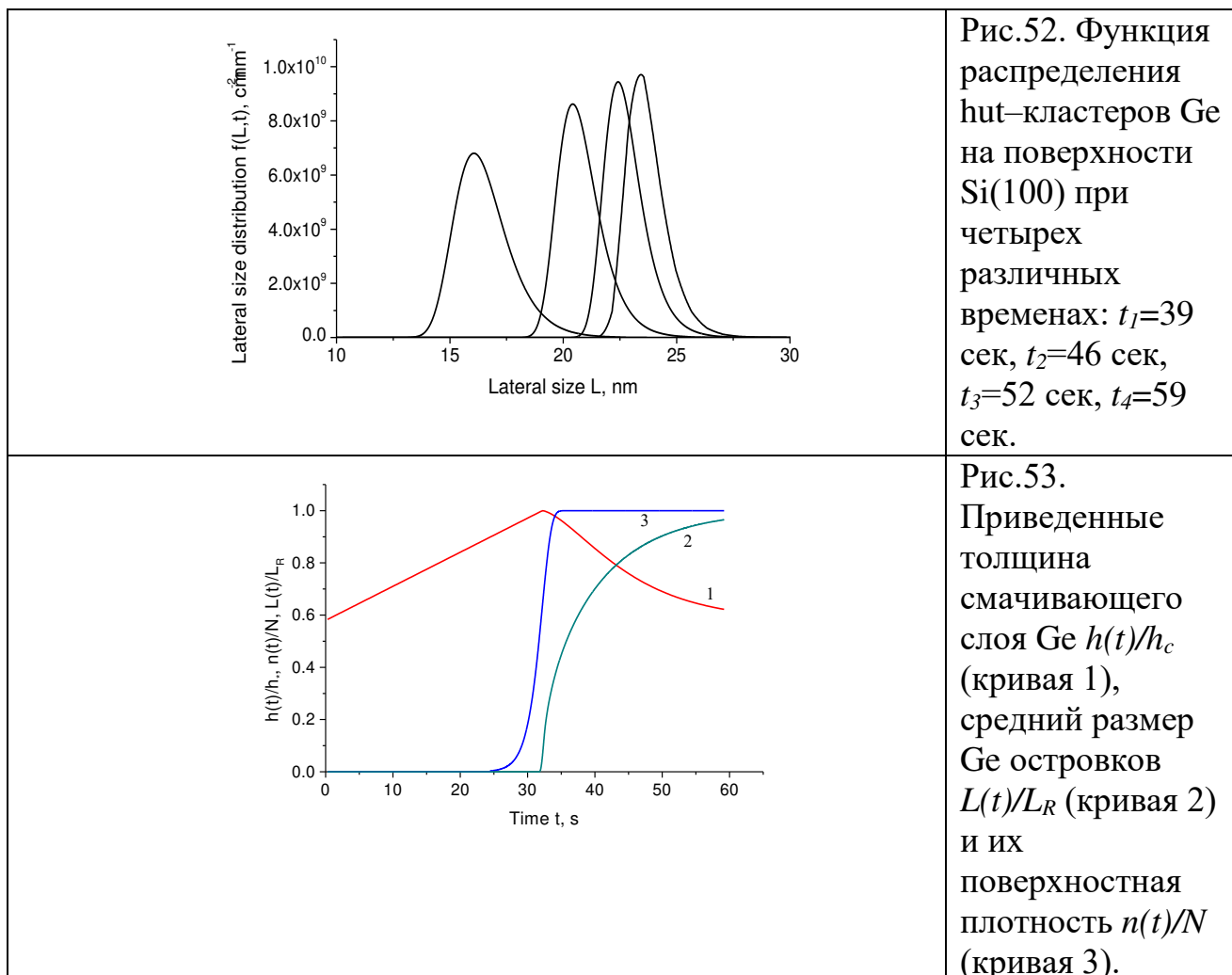


Рис.51. Зависимость среднего размера когерентных островков в системе Ge/Si(100) от времени

Поверхностная плотность hut-кластеров по окончании стадии зарождения $N=3.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Зависимости от времени скорости зарождения и поверхностной плотности островков приведены на Рис.49 и 50, где время отсчитывается от момента достижения равновесной толщины смачивающего слоя.

Характерное время роста островков t_R при данных параметрах модели равно примерно 9.0 сек, а латеральный размер островков по окончании стадии роста $L_R=24 \text{ нм}$. Это означает, что за время $\approx 3t_R \approx 27 \text{ сек}$ с момента достижения критической толщины размер островков достигнет 24 нм, а толщина смачивающего слоя уменьшится до своего равновесного значения 3.0 МС. Эволюция во времени среднего размера островков представлена на Рис.51. Видно, что размер островков в момент прерывания роста при эффективной толщине 6.2 МС несколько меньше квазистационарного и равен $L(t_0)=L(46\text{сек})=20.5 \text{ нм}$. Функция распределения по размерам островков в различные моменты времени приведена на Рис.52. Видно, что относительный разброс по размерам несколько уменьшается по мере роста островков. Разброс по размерам островков по окончании стадии роста ΔL_R составляет примерно 1.7 нм, а относительный разброс по размерам $\Delta L_R/L_R=7\%$. На Рис. 53 расчетные данные для толщины смачивающего слоя, поверхностной плотности островков и их среднего размера приведены в безразмерных величинах и в едином масштабе времени. Это позволяет более наглядно продемонстрировать динамику ростового процесса и возникающую при этом иерархию временных масштабов фазового перехода [147]. Рисунок 53 показывает, что наиболее быстрым процессом является зарождение островков, более медленным – их

рост до квазистационарного размера L_R , а самым медленным – осаждение смачивающего слоя критической толщины.



3.8. Докритические квантовые точки

В области толщин между равновесной толщиной смачивающего слоя h_{eq} и критической толщиной h_c смачивающий слой является метастабильным, поэтому образование трехмерных островков энергетически выгодно. Величины этой метастабильности, однако, недостаточно для того, чтобы наблюдать формирование островков непосредственно в процессе эпитаксиального роста. Поэтому в случае закритических толщин осажденного материала формирование островков начинается только при достижении критической толщины. Если же остановить рост при $H_0 < h_c$ и затем выдержать структуру в течение некоторого времени при той же температуре поверхности, то будет образован ансамбль докритических островков. Данный эффект неоднократно наблюдался экспериментально в различных системах [148,153,154,156,160,226,227]. Эти экспериментальные результаты очень важны для подтверждения кинетического характера критической толщины и в целом процесса формирования квантовых точек. Кроме того, процесс формирования квантовых точек в докритической области имеет ряд особенностей, качественно

отличающих его от формирования закритических квантовых точек, рассмотренного выше.

Для теоретического описания процесса необходимо повторить изложенную процедуру расчета кинетики роста, видоизменив формулу (3.34) [157]. В соответствии с (3.30), если остановка роста может производиться в докритической области толщин, вместо (3.34) необходимо написать

$$\Phi(x) = \begin{cases} \Phi_* + (\Phi_* / \Gamma)cx, & x \leq z_0 \\ \Phi_* + (\Phi_* / \Gamma)cz_0, & x > z_0 \end{cases}, \quad (3.84)$$

Параметр z_0 определяется согласно $z_0 = (\Gamma/c)(\Phi_0/\Phi_* - 1)$, где $\Phi_0 = H_0/h_{eq} - 1$. Эта формула переходит в (3.34) в закритической области $cz_0 \gg 1$, а в докритической области $x > z_0$ дает просто $\Phi(x) = \Phi_0$. Это означает, что максимальное перенапряжение смачивающего слоя здесь достигается не за счет баланса процессов адсорбции атомов и роста островков, а в результате остановки роста. Действуя аналогично п.П.9 и используя формулы (3.31), (3.33), (3.36), получим результат для поверхностной плотности островков по окончании стадии нуклеации:

$$N_{isl} = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x), \quad (3.85)$$

Этот результат, справедливый при любых значениях z_0 , дает значение поверхностной плотности островков N_{isl} уже при любых, а не только при закритических толщинах осаждения [157]:

$$N_{isl} = N \begin{cases} \varphi^{-3} [1 - e^{-g} + gY(g)], & H_0 \leq h_c \\ 1 - e^{-g} + gY(g), & H_0 > h_c \end{cases}, \quad (3.86)$$

Здесь N есть максимальная поверхностная плотность закритических островков, определяемая формулой (3.59). Переменная $\varphi = \Phi_0/\Phi_* = (H_0 - h_{eq})/(H_c - h_{eq})$ связана с общим количеством осажденного материала H_0 . Зависящая от φ функция g в (3.86) определяется согласно

$$g(\varphi) = \begin{cases} \varphi^7 \exp[F_c(1 - 1/\varphi^2)], & H_0 \leq h_c \\ \exp[2F_c(\varphi - 1)], & H_0 > h_c \end{cases}, \quad (3.87)$$

где $F_c = F(\Phi_*)$ – минимальное значение активационного барьера нуклеации при критической толщине осаждения. Функция $U(g)$ дается выражением

$$Y(g) = \int_0^{\infty} dx \exp \left[-g \left(\frac{4}{3\sqrt{\pi}} e^x \int_x^{\infty} dy y^{3/2} e^{-y} + \frac{8}{15\sqrt{\pi}} x^{5/2} \right) \right], \quad (3.88)$$

Таким образом, формулы (3.86)–(3.88) позволяют рассчитать плотность островков как функцию количества осажденного материала H_0 при заданных условиях роста. В докритической области плотность островков очень быстро возрастает с увеличением H_0 , а в закритической области перестает зависеть от H_0 . Максимальный размер островков, который в докритической области может достигаться после длительной экспозиции структуры, по-прежнему

определяется выражением (3.67) с заменой N на N_{isl} . Отсюда следует, что в докритической области в принципе можно получить островки большего размера, чем в закритической, однако для этого требуется длительная экспозиция поверхности.

Поскольку докритические квантовые точки зарождаются очень медленно, их функция распределения будет иметь крутой передний фронт и длинный «хвост» в области малых размеров, уже не являясь симметричной относительно наиболее представительного размера $L(H_0)$. Результат для функции распределения докритических островков f_{SC} в терминах переменной $x=z-\rho$ имеет вид

$$f_{SC}(x) = f_s(\Phi_0) \begin{cases} e^{cx}, & x \leq 0 \\ \exp\left[-\frac{8}{15\sqrt{\pi}} g_{SC}(\varphi)(cx)^{5/2}\right], & x > 0 \end{cases}, \quad (3.89)$$

Здесь $g_{SC}(\varphi)$ есть значение функции $g(\varphi)$, определенной в (3.87), при $H_0 < h_c$ (или при $\varphi < 1$). Очевидно, с учетом $F_c \gg 1$ функция $g_{SC}(\varphi)$ очень быстро убывает с уменьшением φ , что и приводит к асимметрии функции распределения. Правая (соответствующая области малых размеров) и левая полуширина распределения (3.89) равны соответственно

$$\Delta_{+x} = \left(\frac{15\sqrt{\pi}}{8}\right)^{2/5} \frac{1}{g_{SC}^{2/5} c}; \quad \Delta_{-x} = \frac{1}{c} \ll \Delta_{+x}, \quad (3.90)$$

Преобразование симметричной функции распределения квантовых точек в асимметричную при уменьшении эффективной толщины осаждения ниже критической иллюстрируется на Рис. 54. Из рисунка видно, что чем меньше количество осажденного материала, тем меньше плотность квантовых точек и тем больше их разброс по размерам.

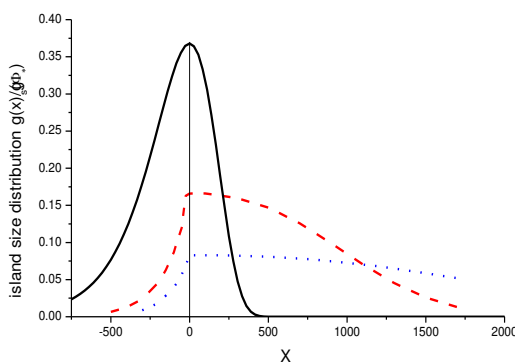


Рис.54. Изменение вида функции распределения квантовых точек по размерам $f(x)/f_s(\Phi_*)$ при уменьшении количества осажденного материала : сплошная линия – критическое количество осажденного материала, пунктирная линия – $g_{SC}(\varphi)=0.0211$, точечная линия - $g_{SC}(\varphi)=2.64 \cdot 10^{-3}$ (в вертикальном масштабе 5:1).

3.9. Зависимость морфологии квантовых точек от эффективной толщины, температуры и скорости осаждения

Полученные в предыдущем параграфе формулы (3.86)–(3.88) для поверхностной плотности совместно с выражением (3.67) для максимального среднего размера островков позволяют построить теоретические структурные диаграммы, представляющие плотность и размер островков как функции количества осажденного материала при различных температурах и скоростях осаждения [157]. При этом в существенно закритической и существенно докритической области толщин осаждения (то есть вне переходной области вблизи h_c) уравнения (3.86)–(3.88) сильно упрощаются. Это обстоятельство позволяет в аналитическом виде определить зависимость морфологии ансамбля квантовых точек от температуры поверхности, скорости осаждения и количества осажденного материала [156,157,160]. Подчеркнем, что сейчас речь идет о морфологии после завершения стадии роста островков, что требует определенного времени экспозиции структуры, которое тем больше, чем меньше количество осажденного материала. Поэтому наблюдаемые в эксперименте размеры докритических островков могут быть существенно меньшими, чем L_R . Можно, однако, показать, что даже в докритической области независимый рост островков заканчивается на временах, много меньших времени начала процесса оствальдовского созревания [24].

В существенно закритической области ($g \gg 1$) выражение (3.86) с учетом асимптотического соотношения $gU(g) \sim \exp(-g)$ сводится просто к $N_{isl} = N$. Отсюда получаем уже знакомые зависимости для закритических квантовых точек:

$$N_{isl} = N \propto V^{3/2} \exp\left(\frac{3}{2} \frac{T_D}{T}\right); \quad L_R \propto \Phi_0^{1/3} V^{-1/2} \exp\left(-\frac{T_D}{2T}\right), \quad (3.91)$$

Они показывают, что морфология закритических ансамблей квантовых точек является кинетически контролируемой, поскольку содержит только кинетические параметры T_D и V . Плотность закритических квантовых точек увеличивается с увеличением скорости осаждения, уменьшается с увеличением температуры поверхности и не зависит от количества осажденного материала. Квазистационарный размер закритических квантовых точек уменьшается с увеличением скорости осаждения, увеличивается с увеличением температуры и степенным образом увеличивается с увеличением количества осажденного материала.

В существенно докритической области ($g \ll 1$) выражения (3.86) и (3.67) с учетом асимптотического соотношения $gU(g) \sim g^{3/5}$, формулы (3.54), связывающей активационный барьер нуклеации при критической толщине с кинетическим параметром Q , а также формулы (3.13) для активационного барьера нуклеации при $\zeta = \Phi_0$ сводится к

$$N \propto \exp\left(-\frac{3}{5} \frac{T_e}{T\Phi_0^2}\right); \quad L_R \propto \exp\left(\frac{T_e}{5T\Phi_0^2}\right) \quad (3.92)$$

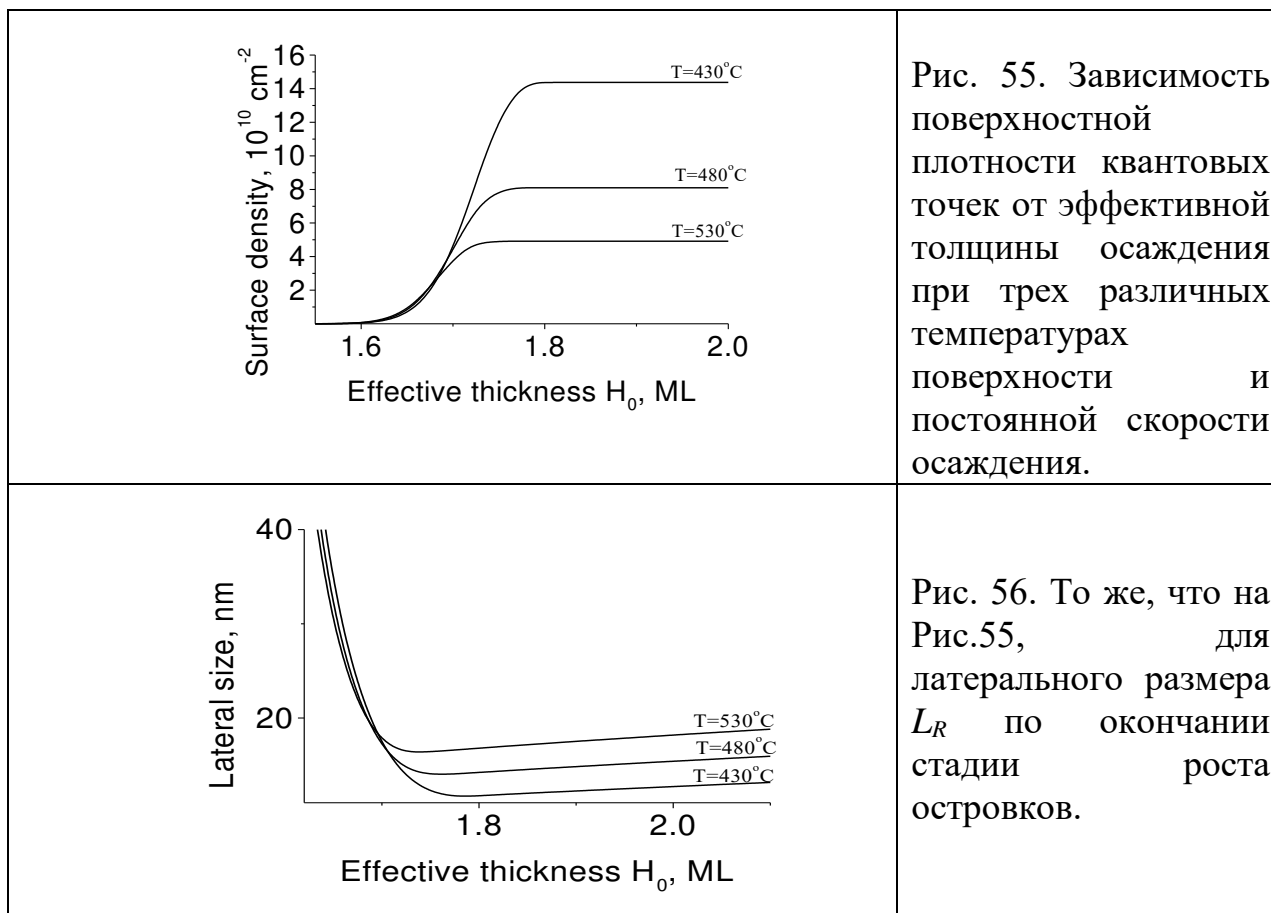
Видно, что в выражениях (3.92) не фигурируют кинетические параметры V и T_D . В них сохранились только термодинамические величины, входящие в

выражение (3.13) для активационного барьера нуклеации при толщине осаждения H_0 . К ним относятся квазиравновесная температура T_e , содержащая все энергетические параметры гетероэпитаксиальной системы, перенапряжение смачивающего слоя $\Phi_0 = H_0/h_{eq} - 1$, содержащее равновесные параметры H_0 и h_{eq} , и температура поверхности T . Следовательно, морфология докритических ансамблей квантовых точек является термодинамически контролируемой. Физически это объясняется тем, что процесс зарождения островков в докритической области – существенно более длительный процесс, чем при закритических толщинах осаждения. Поэтому временной масштаб стадии нуклеации более не задается скоростью осаждения материала, а определяется только интенсивностью тепловых флуктуаций. В результате поверхностная плотность островков экспоненциально увеличивается при увеличении температуры поверхности и при увеличении количества материала. Характерный размер островков по окончании стадии релаксации по размерам, напротив, экспоненциально уменьшается при увеличении температуры и количества материала. Морфология докритических островков не зависит от потока, поскольку при длительной стадии зарождения уже не важно, с какой скоростью материал был осажден. Степени – $(3/5)F(\Phi_0)$ и $(1/5)F(\Phi_0)$ в показателях экспонент в формулах (3.92) для плотности и размера островков связаны с тем, что трехмерный островок объема $\propto L^3$ растет за счет потребления атомов через границу со смачивающим слоем периметра $4L$. Конкретный вид зависимости от температуры и эффективной толщины осаждения продиктован моделью свободной энергии образования островка (3.10).

Из сказанного ясно, что вблизи критической толщины осаждения происходит переход от термодинамического режима формирования квантовых точек к кинетическому. Этот эффект иллюстрируется графиками, приведенными на Рис.55-58. На Рис. 55 и 56 представлены зависимости плотности и максимального среднего размера квантовых точек от эффективной толщины осажденного материала H_0 при различных температурах поверхности T и постоянной скорости осаждения $V=0.1$ МС/сек. Для вычислений по формулам (3.86)-(3.88) и определения плотности и закритических островков по формуле (3.59) использовались следующие значения параметров: $T_e=5000$ К, $T_D=6000$ К, $h_{eq}=1.05$ МС, $d_0=0.303$ нм, $l_0=0.49$ нм, $\phi=30^\circ$. Они примерно соответствуют гетероэпитаксиальной системе InAs/GaAs(100). Вблизи критической толщины $h_c \approx 1.7$ МС происходит «опрокидывание» температурной зависимости плотности и среднего размера. Например, плотность закритических островков уменьшается при повышении температуры, а плотность докритических островков – увеличивается.

На Рис. 57 и 58 показаны графики зависимости плотности и размера квантовых точек от эффективной толщины осажденного материала H_0 при трех различных скоростях осаждения V и постоянной температуре поверхности $T=450^\circ\text{C}$, для тех же значений параметров модели. Видно, что вблизи критической толщины происходит «расщепление» этих графиков, поскольку в

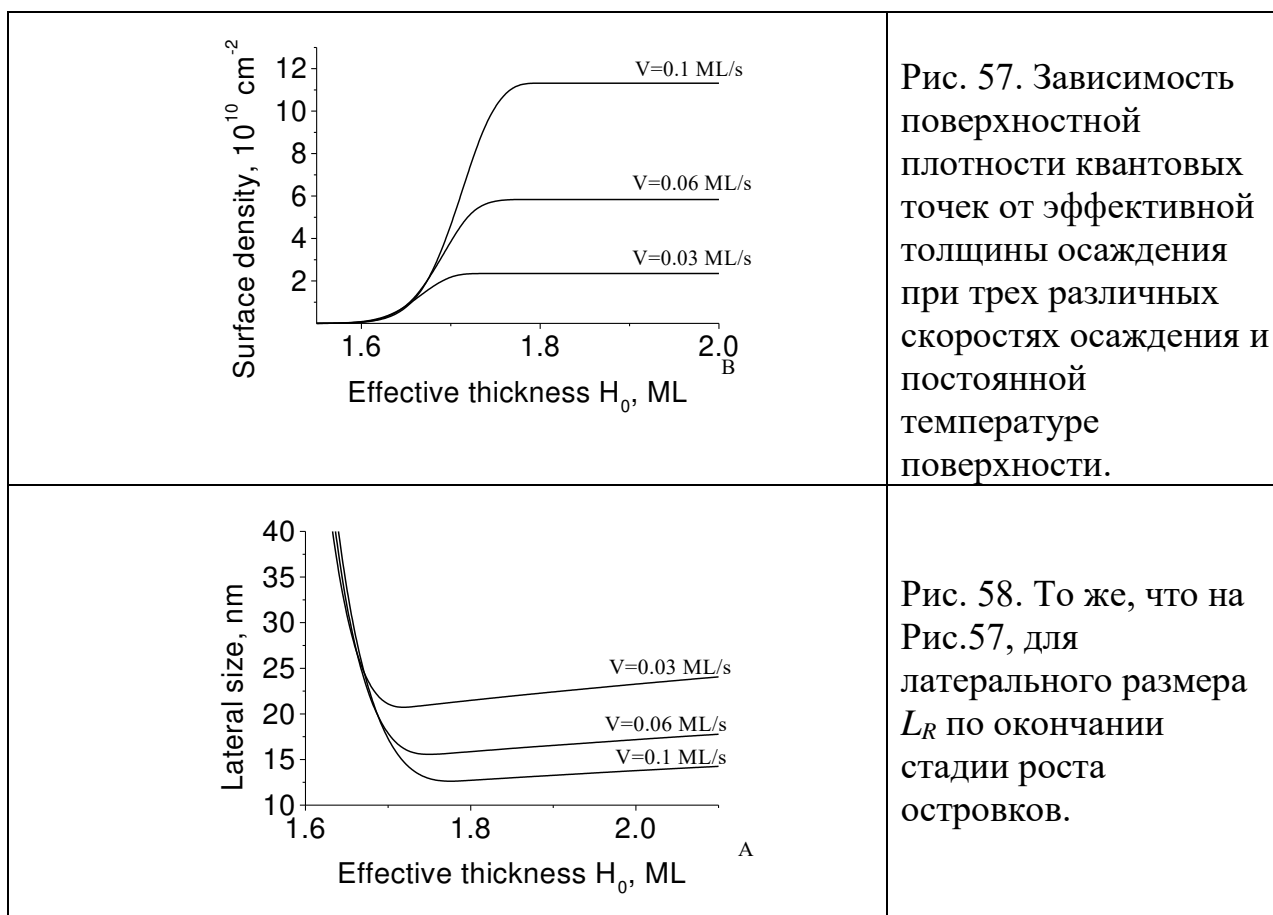
закритической области толщин осаждения морфология квантовых точек зависит от скорости осаждения, а в докритической области – не зависит.



Так, при переходе в закритическую область плотность островков начинает резко увеличиваться при повышении потока. Опрокидывание температурной зависимости морфологии ансамбля квантовых точек и расщепление зависимости от скорости осаждения соответствует переходу от термодинамического режима формирования островков к кинетическому. Этот эффект имеет ту же природу, что и рассмотренный в п.П.9 для случая двумерных островков монослойной высоты. Однако в случае квантовых точек сама критическая толщина менее сильно зависит от температуры поверхности и, в особенности, от скорости осаждения. Поэтому переход от термодинамического к кинетическому режиму при различных условиях роста осуществляется практически при одном и том же значении h_c .

Увеличение размера и уменьшение плотности закритических квантовых точек при повышении температуры поверхности, связанные с ускорением диффузионных процессов на поверхности, неоднократно наблюдались экспериментально, причем для различных систем материалов. Для системы InAs/GaAs(100) эффект описан, например, в работах [223,243], а для hut-кластеров в системе Ge/Si(100) – в работах [166,233]. Увеличение плотности квантовых точек при увеличении скорости осаждения в системе InAs/GaAs(100) экспериментально продемонстрировано в работах [163–165], в системе

Ge/Si(100) – в работе [166]. Более детальное исследование зависимости структурных и оптических свойств квантовых точек от температуры и скорости осаждения было проведено в [154,184]. Соответствующие результаты будут изложены в п.Ш.11. Термодинамическая температурная зависимость размера островков для случая двумерных островков была получена также в [142]. Докритические InAs квантовые точки наблюдались экспериментально в [153,160,184,226,227]; их температурное поведение будет рассмотрено в п.Ш.11.



3.10. Влияние времени экспозиции

Рассмотренное выше поведение плотности и размера квантовых точек в зависимости от условий роста не учитывало влияние времени экспозиции структуры после остановки роста, так как считалось, что все островки успевают дорасти до своего максимального размера L_R . Это означает, что мы исследовали ансамбль квантовых точек уже после окончания кинетической стадии их формирования. Тогда $(H_0 - h_{eq})/d_0$ монослоев материала, осажденного на поверхность, переходит в состав островков и только h_{eq}/d_0 монослоев остается в составе смачивающего слоя равновесной толщины. Вместе с тем ясно, что немедленное покрытие структуры с квантовыми точками верхним слоем может привести к тому, что островки не успеют дорасти до размера L_R . Поскольку в закритической области толщин осаждения нуклеация островков является более быстрым процессом, чем их рост, можно ожидать, что при $H_0 > h_c + \Delta H/2$

увеличение времени экспозиции будет приводить к увеличению размера островков без существенного изменения их плотности [34].

Рассмотрим влияние времени экспозиции на средний размер закритических островков на основе общего решения для зависимости их среднего латерального размера от времени (3.70) или (3.79). Напомним, что решение (3.79) переходит в (3.70) при приближении эффективной толщины осаждения H_0 к h_c . Температуру поверхности T , скорость осаждения материала V и эффективную толщину осаждения H_0 считаем постоянными. При заданных значениях T , V и H_0 максимальный квазистационарный размер L_R находится по формуле (3.67). В ней можно полагать $N = \text{const}$, так как, в соответствии с (3.59), плотность закритических островков не зависит ни от H_0 , ни от их экспозиции. Характерное время роста островков t_R определяется из (3.68). Если рост квантовых точек остановлен в момент времени $t_0 = H_0/V$, то текущее время t есть сумма времени осаждения слоя с квантовыми точками и времени их экспозиции: $t = t_0 + \Delta t_{exp}$. Так мы получаем связь между L и Δt_{exp} , причем $L(t_0) = L(\Delta t_{exp} = 0)$ является минимальным размером квантовых точек при данной толщине осаждения, соответствующим нулевой экспозиции. Следовательно, при фиксированных значениях T , V и H_0 с помощью изменения времени экспозиции можно создавать ансамбли островков со средним размером, меняющимся в пределах от $L(t_0)$ до L_R , и примерно одинаковой плотностью.

В таблице 1 представлены расчетные характеристики процесса формирования и структурных свойств ансамблей квантовых точек в системе InAs/GaAs(100), полученные при следующих значениях параметров: $h_{eq} = 1.05$ МС, $T_e = 5800$ К, $Q = Q_0 = 10^4$ при $T_0 = 430^\circ\text{C}$ и $V_0 = 0.01$ МС/сек, $d_0 = 0.303$ нм, $l_0 = 0.429$ нм, $\phi = 30^\circ$ [150]. Считалось, что рост производится при постоянной температуре поверхности $T = 430^\circ\text{C}$ и эффективная толщина осажденного InAs $H_0 = 1.9$ МС. Скорость осаждения InAs V варьировалась от 0.01 до 0.07 МС/сек. Считалось, что соотношение потоков In и As₄ поддерживается постоянным при различных скоростях осаждения In. Вычисления проводились по формулам (3.59) для плотности квантовых точек N , (3.64) для критической толщины h_c , (3.58) для продолжительности стадии нуклеации островков Δt , (3.67) для максимального латерального размера L_R , (3.68) для времени роста островков t_R . Толщина осаждения ΔH , в которой происходит зарождение островков, определялась согласно $\Delta H = V\Delta t$. При расчетах по формулам (3.59), (3.64), (3.58), (3.68) использовалось приближенное выражение $U(Q) = \ln Q$. Значение кинетического контрольного параметра Q при различных V определялось согласно $Q = Q_0 V_0/V$, что следует из (3.61) при постоянной температуре. Эволюция во времени среднего размера $L(t)$ рассчитывалась по формуле (3.70). На Рис.59 представлены зависимости латерального размера 1.9 монослойных InAs квантовых точек от времени экспозиции при трех различных скоростях осаждения InAs. Из рисунка видно, что, в зависимости от выбранных значений скорости осаждения и времени экспозиции, возможно получение квантовых точек с одинаковыми размерами, но разной плотностью, при одном и том же количестве осажденного материала.

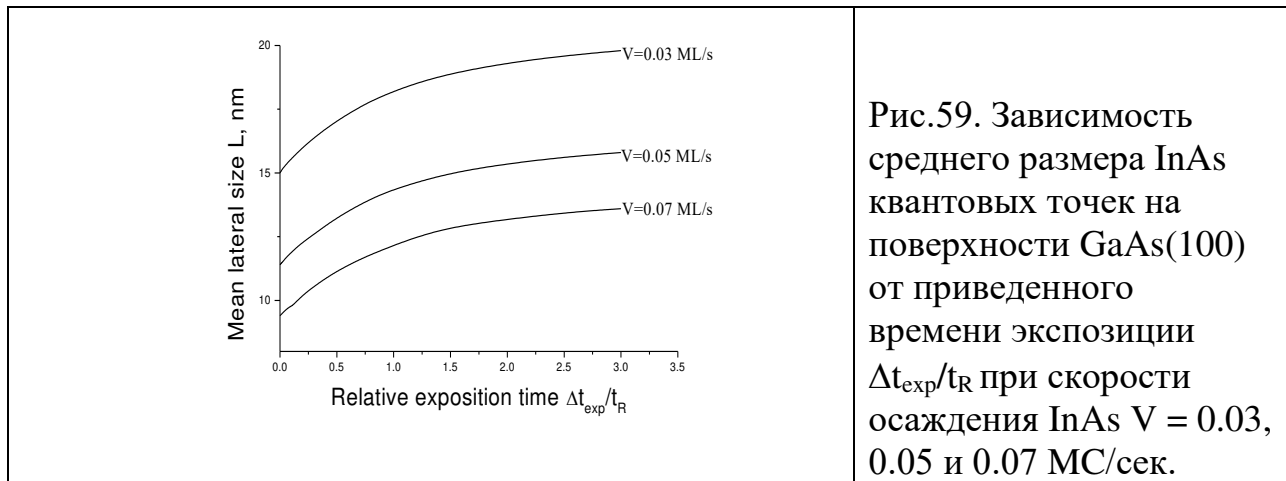


Таблица 1. Характеристики процесса формирования квантовых точек и их морфологических свойств

V МС/сек	Q	h_c МС	ΔH МС	Δt сек	t_R сек	N cm^{-2}	$L(t_0)$ нм	L_R нм
0.01	10^4	1.70	0.040	4.0	14.6	7.8×10^9	26.6	32.4
0.03	3.33×10^3	1.73	0.048	1.6	5.3	3.3×10^{10}	15.0	20.0
0.05	2×10^3	1.75	0.052	1.0	3.3	6.5×10^{10}	11.4	16.0
0.07	1.42×10^3	1.76	0.056	0.8	2.5	1.0×10^{11}	9.4	13.8

Приведенные результаты демонстрируют, как можно получать ансамбли квантовых точек с разными структурными характеристиками (размер, поверхностная плотность, однородность по размерам и т.д.) за счет изменения только двух неравновесных параметров ростового процесса – скорости осаждения материала и времени экспозиции. Очевидно, зависимость морфологии поверхности от этих двух параметров в принципе не может быть объяснена с позиций равновесной термодинамики и является сугубо кинетическим эффектом. Если бы процесс формирования квантовых точек был равновесным, то в данной системе материалов при одинаковых значениях температуры и количества осажденного материала мы всегда получали бы одно и то же распределение по размерам островков. Указанное обстоятельство открывает возможность для кинетически контролируемого управления свойствами ансамблей квантовых точек за счет изменения условий эпитаксиального процесса их выращивания [150].

3.11. Теория и эксперимент: система InAs/GaAs(100)

Зависимость от температуры поверхности и скорости осаждения.

Для экспериментального исследования зависимости структурных и оптических свойств ансамблей InAs/GaAs(100) квантовых точек от ростовой температуры T и скорости осаждения V проводились следующие ростовые эксперименты [148,152,154]. Образцы выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке ЭП1203 на полуизолирующих сингулярных

подложках GaAs(100). После сгона окисного слоя при температуре 630°C и роста буферного слоя GaAs выращивалась активная область, состоящая из слоя InAs квантовых точек с постоянной для всех образцов эффективной толщиной $H_0=2$ МС. Активная область ограничивалась $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs$ короткопериодными сверхрешетками (25Å/25Å, 10 пар) с целью предотвращения транспорта неравновесных носителей при проведении оптических исследований в приповерхностную область и в область подложки. Сверху квантовые точки покрывались слоем GaAs толщиной 5 нм непосредственно после выключения потока In при той же температуре подложки. Далее температура подложки повышалась, и оставшая часть структуры выращивалась при 600°C. Были выращены 2 серии образцов при температурах роста активной области $T=440^\circ C$ и $T=485^\circ C$. Скорость осаждения InAs V варьировалась от 0.01 МС/сек до 0.1 МС/сек для обеих серий. При этом соотношение потоков In и As_4 для всех образцов поддерживалось постоянным. Остаточное давления паров As_4 в ростовой камере для всех экспериментов было на уровне 1.8×10^{-6} Па.

Процесс осаждения InAs квантовых точек контролировался с помощью системы регистрации и анализа картин дифракции быстрых электронов на отражение. Исследование динамики изменения картин дифракции показало, что характерный для механизма роста Странского-Крастанова резкий переход от линейчатой картины дифракции, соответствующей двумерному росту, к точечным объемным рефлексам наблюдается после напыления слоя InAs толщиной 1.7–1.8 МС для всего исследуемого диапазона температур и скоростей роста.

Оптические свойства выращенных структур исследовались методом фотолюминесценции. Фотолюминесценция возбуждалась Ar^+ -лазером (длина волны 514.5 нм, плотность возбуждения примерно 100 Вт/см²). Излучение детектировалось охлаждаемым Ge фотодиодом. Из результатов измерений спектров ФЛ следует, что при уменьшении скорости осаждения InAs с 0.1 МС/сек до 0.01 МС/сек пик фотолюминесценции, соответствующий рекомбинации в квантовых точках, монотонно смещается в длинноволновую область от 1126 нм до 1196 нм при $T=485^\circ C$ и от 1104 до 1155 нм при $T=440^\circ C$. Результаты оптических измерений в зависимости от скорости роста при двух температурах поверхности приведены на Рис.60. Из рисунка следует, что длина волны излучения от квантовых точек монотонно увеличивается при уменьшении скорости осаждения InAs. При одной и той же скорости осаждения пик фотолюминесценции от квантовых точек, выращенных при более высокой температуре, всегда более длинноволновый. Таким образом, результаты оптических исследований показывают, что закритические InAs квантовые точки действительно увеличиваются в размере при увеличении температуры и понижении скорости осаждения в соответствии с зависимостями (3.91).

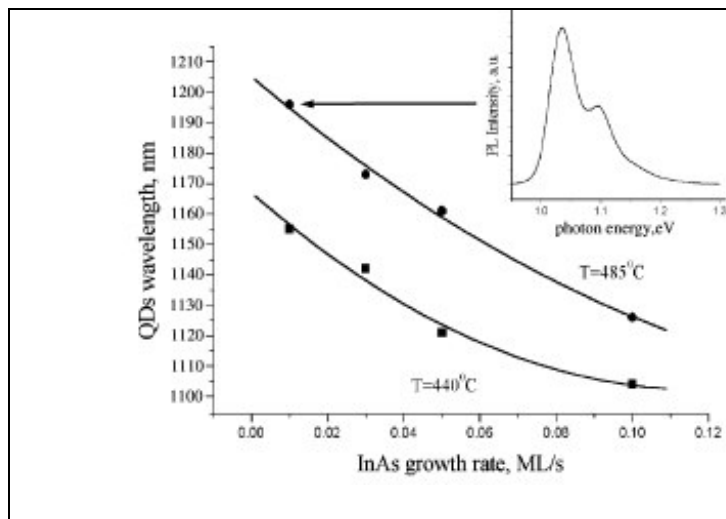


Рис.60. Зависимости положения максимума пика фотолюминесценции InAs квантовых точек, выращенных при различных скоростях осаждения InAs при двух различных температурах поверхности. На вставке показан спектр при $T=485^{\circ}\text{C}$ и $V=0.01$ МС/сек.

Для количественного исследования зависимости морфологии ансамблей InAs квантовых точек от температуры поверхности и скорости осаждения были проведены исследования выращенных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии. Изучение морфологии поверхности проводилось на просвечивающем электронном микроскопе Philips EM420, работающем при ускоряющем напряжении 100 кВ. Плотность и латеральные размеры квантовых точек определялись из анализа электронно-микроскопических изображений, полученных в планарной геометрии. Образцы для исследований были подготовлены механической шлифовкой и полировкой на установке Dimple Grindere Gatan 603 с последующим химическим травлением в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (5:1:1). Плотность ансамбля квантовых точек была определена из анализа изображений, полученных в двухлучевых условия в режиме светлого поля (BF) при действующем дифракционном векторе $g=220$. Латеральные размеры оценивались по изображениям, полученным в многолучевых условиях, при падении электронного пучка перпендикулярно ростовой поверхности. На Рис. 61 и 62 приведены изображения InAs квантовых точек, выращенных при различных условиях: при более высокой температуре и пониженной скорости осаждения ($T=485^{\circ}\text{C}$, $V=0.03$ МС/сек, Рис.61) и при более низкой температуре и повышенной скорости осаждения ($T=440^{\circ}\text{C}$, $V=0.05$ МС/сек, Рис.62).

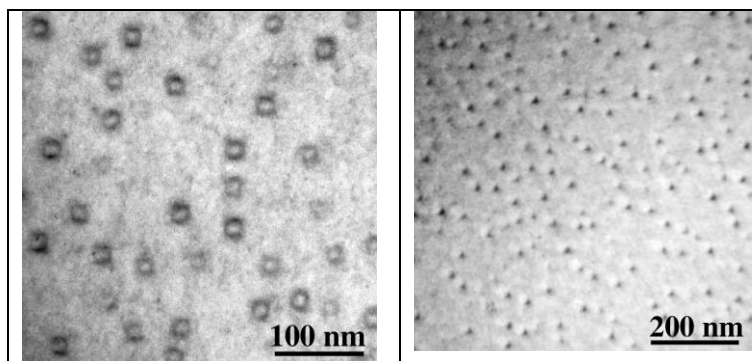


Рис.61. Электронно-микроскопическое изображение двухмонослойных InAs квантовых точек, выращенных при $T=485^{\circ}\text{C}$ и $V=0.03$ МС/сек, полученное в многолучевых условиях при падении пучка вдоль направления $[001]$ (а) и в режиме светлого поля BF($g=220$) (б).

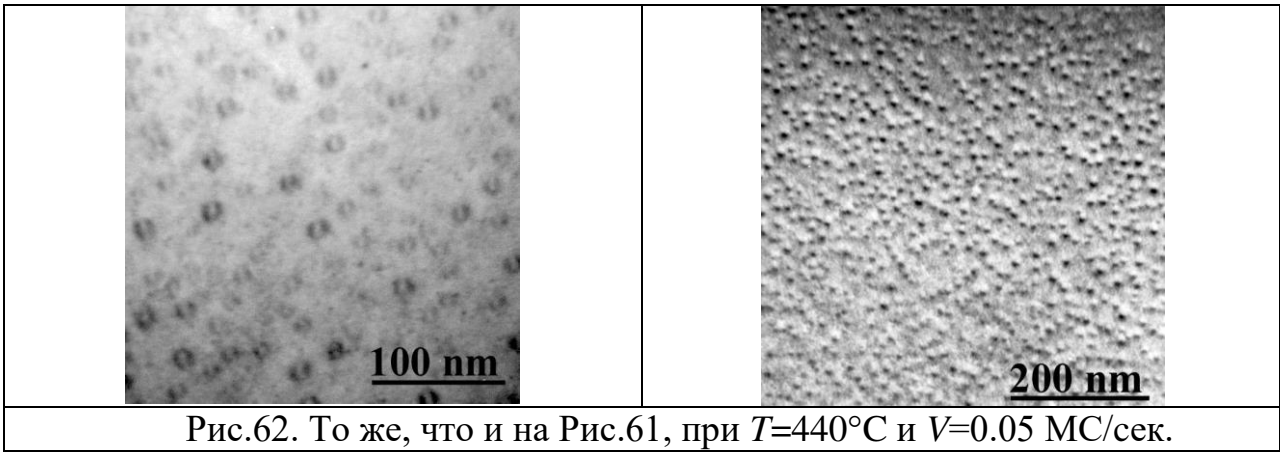


Рис.62. То же, что и на Рис.61, при $T=440^{\circ}\text{C}$ и $V=0.05$ МС/сек.

Результаты исследований методом просвечивающей электронной микроскопии показывают сильную зависимость морфологии ансамблей InAs квантовых точек как от температуры подложки, так и от скорости осаждения InAs. Так, плотность квантовых точек при увеличении скорости осаждения от 0.01 МС/с до 0.1 МС/с возрастает от $3.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ до $1.2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при температуре подложки 440°C и от $7 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ до $3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ при 485°C . Средний латеральный размер квантовых точек при этом уменьшается от 21 нм до 13 нм при температуре 485°C и от 13 до 10 нм при температуре 440°C . Экспериментальные зависимости поверхностной плотности и среднего латерального размера от скорости осаждения InAs при двух различных температурах поверхности приведены на Рис. 63 и 64.

На этих же рисунках представлены результаты численных расчетов, полученные так же, как и в предыдущем параграфе. Вычисления проводились для следующих значений параметров модели: $\alpha(\phi)=1.82 \approx \text{const}$, $Q_0=6 \times 10^3$ при $T_0=440^{\circ}\text{C}$ и $V_0=0.01$ МС/сек, $T_D=4700^{\circ}\text{K}$, $H_0=2$ МС, $\Delta t_{exp}=0$. Значения квазиравновесной температуры T_e и равновесной толщины смачивающего слоя варьировались с учетом $h_{eq} \approx 1$ МС и $h_c=1.7-1.8$ МС. Скорость осаждения V изменялась в диапазоне 0.01–0.1 МС/сек при $T=440^{\circ}\text{C}$ и $T=485^{\circ}\text{C}$, соответственно. Значение Q при различных V и T находились по формуле

$$Q = Q_0 \frac{V_0 T_0}{VT} \exp\left(\frac{T_D}{T_0} - \frac{T_D}{T}\right), \quad (3.93)$$

Расчетные характеристики процесса формирования ансамблей островков и их структурные свойства при данных значениях параметров, моделирующих гетероэпитаксиальную систему InAs/GaAs(100), представлены в Таблице 2. Расчеты также демонстрируют сильную зависимость среднего размера и поверхностной плотности островков от скорости роста и температуры подложки. Иерархия времен стадий нуклеации, релаксации островков по размерам и осаждения слоя критической толщины $\Delta t \ll t_R \ll t^* - t_{eq}$ имеет место для всего исследованного диапазона температур и скоростей роста. Во всех случаях островки не успевают достичь своего максимального размера L_R при нулевой экспозиции, так что их размер к началу зарастивания $L(t_0)$ меньше L_R .

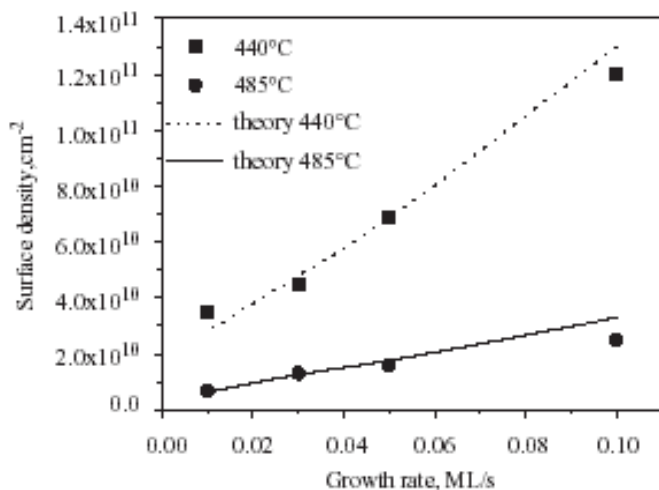


Рис. 63. Теоретическая и экспериментальная зависимость плотности InAs квантовых точек от скорости роста InAs при двух различных температурах поверхности.

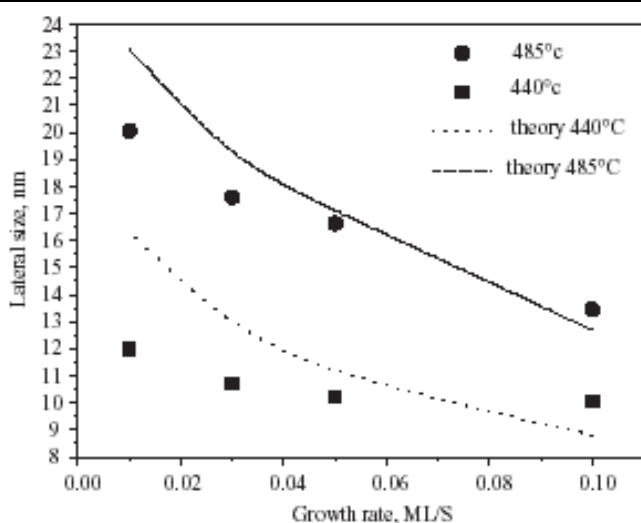


Рис.64. Теоретическая и экспериментальная зависимость среднего размера InAs квантовых точек от скорости роста InAs при двух различных температурах поверхности.

Таким образом, теоретические и экспериментальные результаты находятся в хорошем количественном согласии друг с другом. Как оптические, так и микроскопические исследования показывают существенное увеличение плотности квантовых точек и уменьшение их размера при увеличении скорости осаждения и понижении ростовой температуры соответственно. Эти данные также подтверждают кинетический характер процесса образования квантовых точек при закритической толщине осажденного материала.

Таблица 2. Характеристики процесса формирования двухмонослойных InAs квантовых точек и их структурных свойства при различных T и V

V МС/сек	T °C	T_e °K	h_c МС	Q	Δt сек	t_R сек	t^*-t_{eq} сек	N см ⁻²	$L(t_0)$ нм	L_R нм
0.01	440	4630	1.70	6000	3.9	13.2	58	2.8×10^{10}	16.3	18.5
0.03	440	7630	1.75	2000	1.9	6.0	25	4.8×10^{10}	12.7	15.9
0.05	440	9900	1.77	1200	1.3	4.1	16.6	6.7×10^{10}	11.0	14.7
0.1	440	11400	1.80	600	0.80	2.3	9	1.3×10^{11}	8.8	12.1

0.01	485	4590	1.68	1620 0	3.3	12.3	56	6.2×10^9	23.1	27.0
0.03	485	8110	1.74	5400	1.6	5.5	24	1.3×10^{10}	18.9	23.9
0.05	485	11300	1.77	3240	1.2	3.8	16.4	1.7×10^{10}	17.1	20.2
0.1	485	13700	1.79	1620	0.7	2.2	8.9	3.3×10^{10}	12.7	17.6

Зависимость от времени экспозиции

Для исследования зависимости свойств InAs квантовых точек от времени экспозиции в потоке As₄ [155] была выращена серия, состоящая из 4 образцов. Активная область всех образцов формировалась осаждением слоя InAs на сингулярную подложку GaAs(100) с эффективной толщиной 1.9 МС при температуре 485°C и скорости осаждения 0.03 МС/сек. После выключения источника In образцы выдерживались в потоке As₄ в течение времени $\Delta t_{exp} = 0; 7.5; 15$ и 22.5 сек при той же температуре поверхности. Затем структура покрывалась слоем GaAs толщиной 5 нм для предотвращения испарения индия из осажденных квантовых точек. Этот слой выращивался при $T=485^\circ\text{C}$. Для предотвращения транспорта неравновесных носителей при проведении оптических исследований в приповерхностную область и в область подложки активная область ограничивалась с обеих сторон сверхрешетками Al_{0.25}Ga_{0.75}As/GaAs (25Å/25Å, 5 пар). Сверху структура покрывалась слоем GaAs толщиной 5 нм. Для буферной области, сверхрешеток и верхнего слоя GaAs ростовая температура составляла 600°C. Далее по описанной выше методике проводились исследования оптических свойств выращенных образцов методом фотолюминесценции.

На Рис.65 приведены спектры фотолюминесценции для образцов, выращенных с выдержкой $\Delta t_{exp} = 0$ и 7.5, снятые при комнатной температуре. На вставке представлена экспериментально полученная зависимость длины волны излучения от времени экспозиции. Из представленных спектров видно, что при экспозиции 7.5 сек спектральная полоса, соответствующая оптической рекомбинации в квантовых точках через основное состояние, сужается с 80 до 33 мэВ, что свидетельствует об увеличении однородности распределения островков по размерам. Этот результат находится в качественном соответствии с формулой (3.80) для функции распределения островков по размерам, предсказывающей уменьшение относительной дисперсии по размерам при увеличении размера островков. Положение максимума длины волны излучения λ при увеличении времени экспозиции от 0 до 15 сек смещается в длинноволновую часть спектра, что объясняется увеличением размера островков в соответствии с теорией. При дальнейшем увеличении экспозиции λ должна выходить на некоторую асимптотику, соответствующую квазистационарному значению размера L_R . Некоторое уменьшение длины волны при экспозиции 22.5 сек, наблюдаемое в эксперименте, может быть объяснено появлением дислокаций в больших островках, которое приводит к выключению таких островков из механизма излучательной рекомбинации. Данное объяснение подтверждается и наблюдаемым в эксперименте падением

интегральной интенсивности излучения с образца, выращенного с экспозицией 22.5 сек.

Докритические квантовые точки.

Исследуемые образцы с докритическим количеством осажденного InAs [148,153,160] были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке ЭП1203. В качестве подложек использовались монокристаллические полуизолирующие пластины GaAs(100). Образцы выращивались по следующей схеме. На буферный слой GaAs, выращенный при температуре 580°C, осаждался слой InAs, толщина которого составляла 1.6 МС для первой серии образцов и 1.5 МС - для второй.

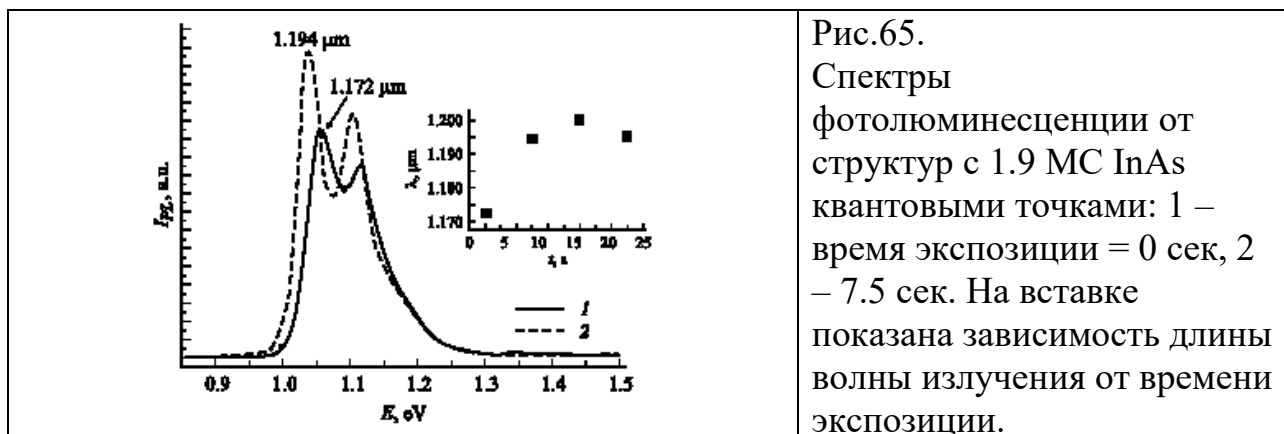


Рис.65. Спектры фотолюминесценции от структур с 1.9 МС InAs квантовыми точками: 1 – время экспозиции = 0 сек, 2 – 7.5 сек. На вставке показана зависимость длины волны излучения от времени экспозиции.

Скорость осаждения InAs для всех исследуемых образцов была одинаковой и составляла 0.05 МС/сек. После осаждения InAs поверхность подложки выдерживалась некоторое время под потоком As₄, затем на нее осаждался покрывающий слой GaAs толщиной 5 нм при той же температуре подложки. После этого температура подложки поднималась до 585°C и происходил рост 5нм GaAs. Таким способом были получены две серии образцов. В первой серии InAs осаждался на поверхность GaAs при температурах 485, 450 и 420°C, причем толщина InAs слоя составляла 1.6 МС. Во второй серии InAs осаждался при тех же температурах, но толщина слоя была 1.5 МС. Оба значения толщины осаждения меньше критической толщины h_c для данной системы материалов [41,125,246,247]. Отметим, что для каждого образца время выдержки поверхности после стадии осаждения InAs было различным. Наличие этапа выдержки, в соответствии с теоретическими результатами п. III.9, необходимо для того, чтобы сформировать упруго-напряженный ансамбль InAs островков из начальной пленки с малой степенью метастабильности. Появление островков InAs на поверхности структуры наблюдалось по характерным изменениям картин дифракции быстрых электронов на отражение.

В Таблицу 3 сведены основные параметры и результаты измерений исследуемых образцов. Отметим особенности формирования InAs квантовых точек при докритических толщинах осажденного материала на следующем

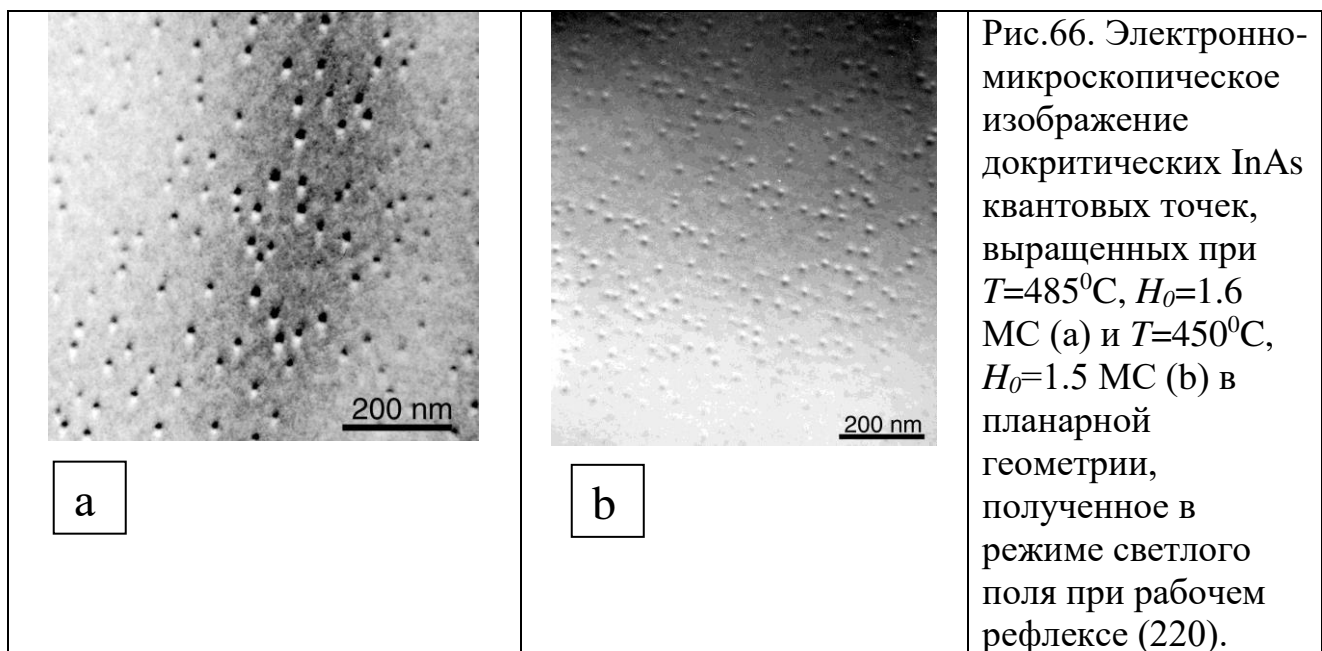
примере [160]. *In situ* наблюдения за картинами электронной дифракции показали, что сразу после осаждения InAs слоя толщиной 1.5–1.6 МС на поверхности не происходит образования островков. Дифракционная картина в этом случае оставалась линейчатой, и на ней были видны лишь основные рефлексы, что характерно для двумерного роста. Следующая за осаждением InAs стадия выдержки в потоке As₄ приводила (в большинстве случаев) к кардинальному изменению картин дифракции. Именно, наблюдалось характерное для островкового роста появление объемных дифракционных рефлексов. После появления объемных рефлексов поверхность образцов выдерживалась еще некоторое время под потоком As₄, что приводило к появлению на ней наклонных линейчатых рефлексов, исходящих из объемных, которые соответствовали дифракции электронов от боковых граней островков. Начальным моментом образования островков считался момент появления точечных рефлексов, а по моменту появления наклонных дополнительных рефлексов оценивалось характерное время роста островков. Осаждение покрывающего слоя GaAs начиналось сразу после появления дополнительных наклонных рефлексов на дифракционной картине. Анализ приведенных в Таблице 3 данных о временах образования квантовых точек в зависимости от температуры подложки для структур с 1.5 и 1.6 МС InAs позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, формирование островков происходит как в случае осаждения 1.6 МС InAs, так и в случае 1.5 МС InAs. Во-вторых, для структур с 1.5 МС InAs образование островков происходит значительно позднее по отношению к образцам, содержащим 1.6 МС InAs, что объясняется меньшей метастабильностью смачивающего слоя в первом случае. Так, при толщине осаждения 1.5 МС и температуре подложки 485°С образование островков не наблюдалось даже при времени выдержки 90 секунд.

Таблица 3. Параметры исследуемых образцов с докритическим количеством InAs

Образец	Толщина InAs, МС	Т, °С	Время формирования, s
1.a	1.6	485	13
1.b	1.6	450	4
1.c	1.6	420	2
2.a	1.5	485	>90
2.b	1.5	450	20
2.c	1.5	420	15

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе Philips EM2420 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Образцы как в геометрии поперечного сечения, так и планарной геометрии были приготовлены с помощью ионного распыления. Для визуализации упруго-напряженных когерентных включений был использован режим светлого поля с рабочим рефлексом типа (220).

Электронно-микроскопические исследования подтвердили, что образование InAs островков на поверхности GaAs(100) происходит как при осаждении 1.6 МС InAs, так и при осаждении 1.5 МС (Рис.66). На приведенных изображениях поверхности отчетливо наблюдается контраст, характерный для упруго-когерентных включений. Анализ изображений показал, что плотность включения соответствует типичным значениям для плотности упруго-когерентных включений InAs в матрице GaAs $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Значение плотности при осаждении 1.6 МС InAs для всех образцов существенно больше, чем при осаждении 1.5 МС. Таким образом, плотность островков при фиксированной температуре поверхности увеличивается с увеличением количества осажденного InAs, что полностью соответствует первой формуле (3.92) для докритических квантовых точек. Температурная зависимость плотности квантовых точек приведена на Рис.67, где также показаны экспериментально измеренные плотности при закритической толщине осаждения InAs = 2 МС из работы [148]. Из этого рисунка видно, что значение плотности при осаждении 1.5 МС InAs и температуре подложки 420°C ниже, чем для 450°C, тогда как для эффективной толщины 1.6 МС наблюдается обратное соотношение. В закритической области толщин осаждения плотность островков всегда уменьшается при увеличении температуры поверхности. Таким образом, в области от 1.6 МС InAs и выше плотность островков при данной толщине осаждения уменьшается при увеличении температуры поверхности, а при 1.5 МС – увеличивается при увеличении температуры. Следовательно, в интервале от 1.5 до 1.6 МС происходит «опрокидывание» температурной зависимости плотности квантовых точек. Этот результат находится в соответствии с предсказаниями теории, которые иллюстрируются формулами (3.91), (3.92) и Рис. 55, 56, и связан с переходом от термодинамического к кинетическому режиму формирования квантовых точек вблизи критической толщины.



На основании полученных экспериментальных данных и теоретического анализа п. III.9 можно сделать некоторые общие выводы относительно характера зависимости морфологии InAs квантовых точек на поверхности GaAs(100) от управляющих параметров ростового процесса при молекулярно-пучковой эпитаксии (температура поверхности T , скорость осаждения V и эффективная толщина осаждения H_0). Эти выводы приведены в Таблице 4. Два предельных случая, соответствующих термодинамическому режиму формирования квантовых точек в докритической области (формула (3.91)) и кинетическому режиму формирования в закритической области (формула (3.92)), не могут претендовать на описание переходного режима вблизи критической толщины осаждения h_c , где существенны как кинетические, так и термодинамические факторы. Оценка переходной области по толщине показывает, что переходный режим для системы InAs/GaAs(100) при исследуемых температурах поверхности осуществляется при $h_c \pm 0.1$ МС, т.е. примерно в интервале от 1.6 до 1.8 МС.

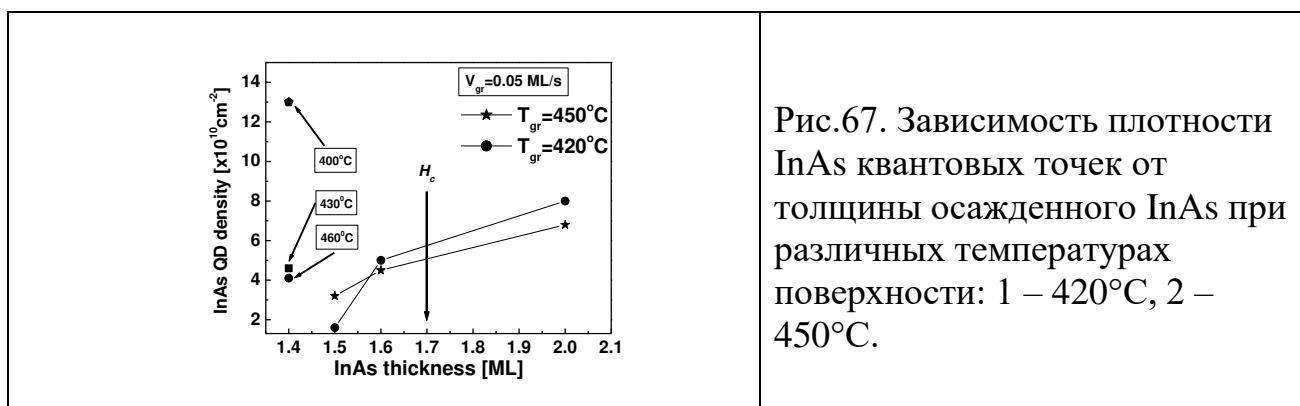


Таблица 4. Качественное поведение морфологии КТ в системе InAs/GaAs(100) при различных толщинах осаждения InAs

Толщина осаждения InAs	Поведение плотности и размера при увеличении температуры	Поведение плотности и размера при увеличении скорости осаждения InAs	Режим
Менее 1.6 МС	Плотность увеличивается Размер уменьшается	Не зависят	Термодинамический
1.6–1.8 МС	_____	_____	Переходный
Боле 1.8 МС	Плотность уменьшается Размер увеличивается	Плотность увеличивается Размер уменьшается	Кинетический

3.12. Теория и эксперимент: система Ge/Si(100)

Температурная зависимость морфологии «hut» кластеров

Для исследования температурной зависимости морфологии нанокластеров в системе Ge/Si(100) [148,149,151] были проведены ростовые эксперименты на установке молекулярно-пучковой эпитаксии Riber Siva. Образцы выращивались при четырех различных температурах поверхности: $T=420, 450, 470$ и 500°C . Скорость осаждения Ge V была постоянной и равнялась 0.345 МС/сек. Остановка роста производилось при эффективной толщине осажденного $\text{Ge}H_0=6.2$ МС, что соответствует времени осаждения 180 сек. После остановки роста поверхность немедленно охлаждалась. Выращенные образцы исследовались методом атомно-силовой микроскопии на установке Digital Instruments Inc.

Типичное изображение поверхности образца приведено на Рис. 68. Анализ изображений, полученных методом атомно-силовой микроскопии, показывает, что нанокластеры, выращенные при $T=420^\circ\text{C}$, имеют форму пирамиды с примерно квадратным основанием. При повышении температуры на изображениях отчетливо видны два типа островков – с квадратным основанием и с прямоугольным основанием, удлиненным в направлении оси x (ось x соответствует направлению $[010]$, ось y – направлению $[001]$). Отношение поперечных размеров островков в этих двух направлениях L_x/L_y меняется в пределах от 1.74 до 2.64 . Для всех четырех образцов фракция кластеров с квадратным основанием является доминирующей. Контактный угол островков ϕ увеличивается при увеличении температуры поверхности. Отношение высоты к латеральному размеру β для островков с квадратным основанием меняется от $\beta=0.1$ при $T=420^\circ\text{C}$ до $\beta=0.24$ при $T=500^\circ\text{C}$. Средний латеральный размер кластеров обеих фракций существенно увеличивается при увеличении температуры поверхности, в то время как их плотность уменьшается. Полученные экспериментальные данные по геометрии, среднему латеральному размеру и поверхностной плотности островков сведены в Таблице 5.

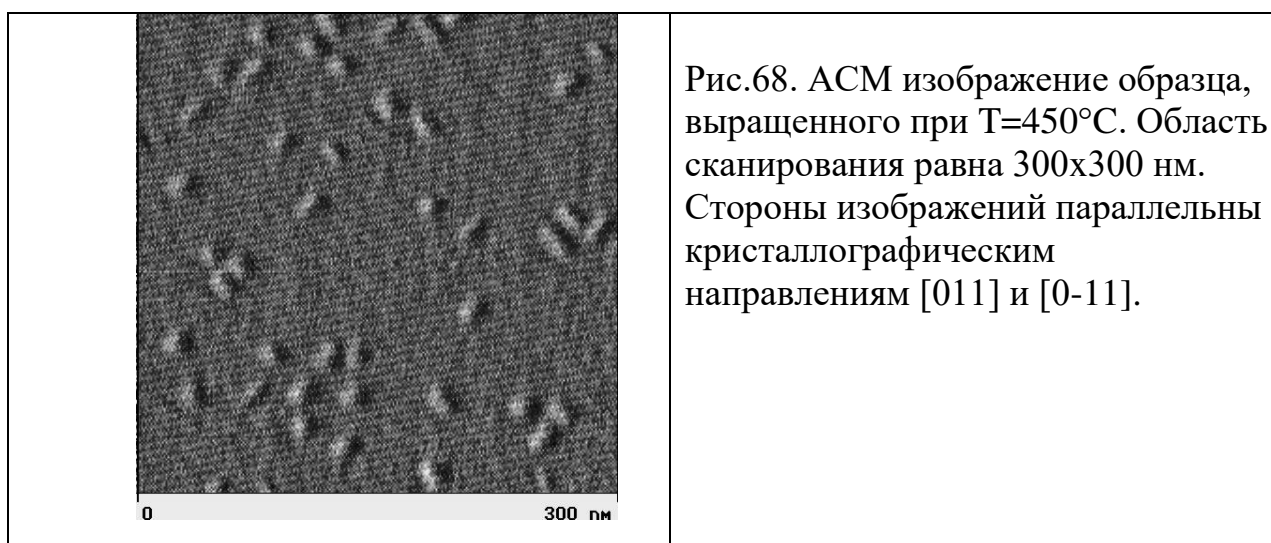


Таблица 5. Экспериментальные данные по морфологии Ge/Si(100) островков

№	T, °C	Плотность, $\times 10^{10} \text{ см}^{-2}$	Высота, нм	Средний латеральный размер, нм			
				Квадратное основание		Прямоугольное основание	
				L_x	L_y	L_x	L_y
1	420	5.6	1.1	11.8	13.0	-	-
2	450	3.9	2.5	14.2	15.3	24.7	11.8
3	470	1.1	3.0	20.2	17.9	33.1	19.0
4	500	1.5	5.0	20.2	21.3	53.1	20.1

Теоретические расчеты проводились по формулам, перечисленным в п. III.7, для модельных параметров системы Ge/Si(100), приведенных там же. Результаты вычислений представлены в Таблице 6. При расчете температурной зависимости кинетического контрольного параметра Q по формуле (3.93) для характерной диффузионной температуры T_D принималось значение 7750 К. Расчеты проводились для островков пирамидальной формы с квадратным основанием. Значения контактного угла ϕ при основании пирамиды варьировались таким образом, чтобы получить при данной температуре экспериментально измеренное значение отношения высоты к основанию пирамиды β . Эти значения приведены во втором столбце Таблицы 6. Зависящее от ϕ значение квазиравновесной температуры T_e рассчитывалось по формуле (3.14). Коэффициент релаксации упругих напряжений в островке $Z(\phi)$ определялся из Рис.44 при данном ϕ . Результаты, приведенные в Таблице 6, показывают, что расчетное значение критической толщины формирования нуклеусов для всего исследуемого диапазона температур составляет 4.8–5.2 МС. Некоторое увеличение критической толщины при повышении температуры связано с изменением формы островков, которые становятся более высокими (напомним, что при одинаковой форме критическая толщина должна уменьшаться при увеличении температуры). Поверхностная плотность островков монотонно уменьшается от $5.7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ до $1.7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ при повышении ростовой температуры T от 420 до 500°C, а их средний латеральный размер монотонно увеличивается с 12 до 20 нм. Поскольку толщина осаждения Ge не намного превосходит критическую толщину, значение $L(t_0)$ в момент остановки роста меньше максимального размера L_R . Сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей среднего размера островков от температуры приведено на Рис.69.

Таблица 6. Теоретические характеристики ансамблей Ge/Si островков при различных температурах поверхности

T, °C	ϕ , град	h_c , МС	N , 10^{10} см^{-2}	$L(t_0)$, нм	L_R , нм
420	13	4.8	5.7	11.7	25
450	19	5.0	4.0	17.5	26
470	19	5.0	3.3	19.6	28
500	26	5.2	1.7	21.3	31

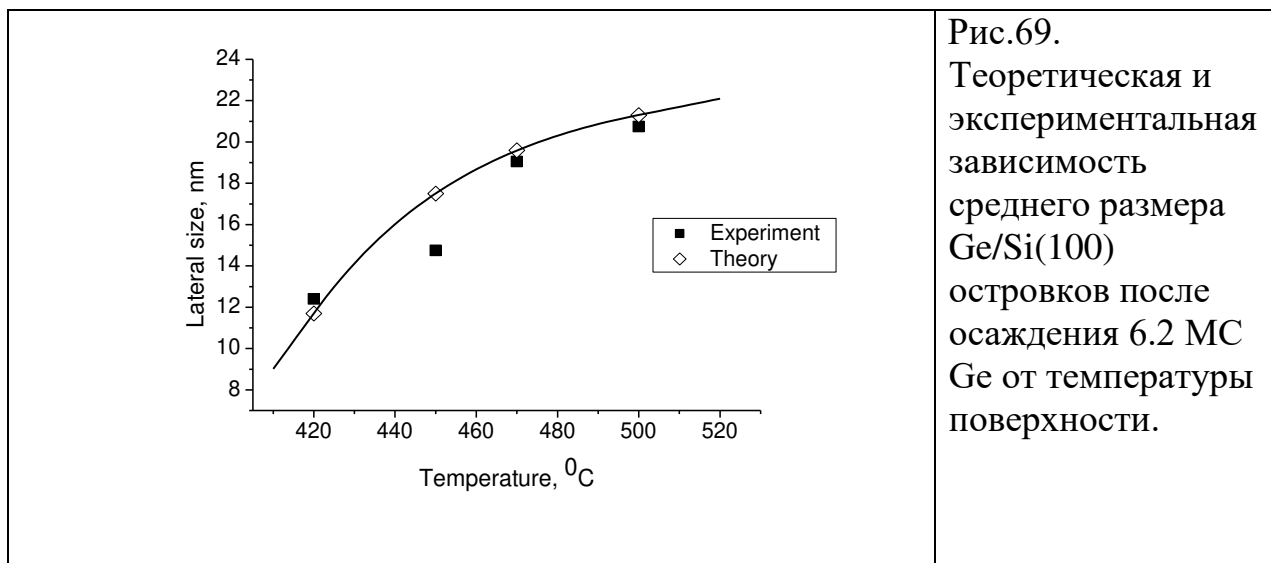


Рис.69. Теоретическая и экспериментальная зависимость среднего размера Ge/Si(100) островков после осаждения 6.2 МС Ge от температуры поверхности.

Влияние потока сурьмы

Для большинства практических приложений SiGe гетероструктур, в частности, для создания светоизлучающих устройств на основе кремния [248-250], многоострийных полевых эмиттеров [251] и т.д. требуется создание по возможности более однородных по размерам нановключений Ge в матрицу Si. В случае создания Ge островков на поверхности Si(100) за счет самоорганизованного роста при молекулярно-пучковой эпитаксии, разброс по размерам островков обычно бывает достаточно велик. Как уже отмечалось, в достаточно широкой области температур поверхности наблюдается сосуществование hut- и dome-фаз [124], приводящее к бимодальной функции распределения по размерам. Кроме того, dome-кластеры достаточно большого размера являются источником образования дислокаций, ухудшающих оптические свойства структуры. В работах [158,252] было экспериментально показано, что при выращивании островков Ge в присутствии потока Sb_4 в диапазоне температур 550–600°C возможно подавить образование dome-кластеров и существенно уменьшить дисперсию по размерам островков. Рассмотрим вопрос о влиянии сурьмы на морфологию Ge/Si квантовых точек подробнее, следуя работе [253].

Экспериментальное исследование влияния поверхностной концентрации Sb на свойства массива Ge островков на поверхности Si (100) проводилось методом атомно-силовой микроскопии на образцах, полученных в результате ростовых экспериментов на установке молекулярно-пучковой эпитаксии Riber SIVA-45. В каждом образце на поверхности Si(100) выращивался буферный слой кремния толщиной 100 нм. Далее, при температуре подложки 550°C, на буферный слой кремния осаждался слой Ge с эффективной толщиной 0.8 нм, причем осаждение Ge сопровождалось экспозицией поверхности в потоке Sb_4 . Скорость осаждения Ge составляла 0.016 нм/сек. Изменение потока Sb_4 достигалось путем изменения температуры эффузионного источника сурьмы в

пределах 450–550°C. В процессе осаждения Ge состояние поверхности контролировалось с помощью системы дифракции быстрых электронов на отражение. В первых четырех образцах (Таблица 5) в процессе формирования Ge островков дифракционные картины изменялись с линейчатых на точечные, демонстрируя трансформацию упруго-напряженного слоя Ge в систему островки-смачивающий слой. Для образца №5, выращенного при наибольшей температуре источника сурьмы, картины дифракции оставались в основном линейчатыми с утолщениями на основных рефлексах. После завершения ростового процесса образцы охлаждались до комнатной температуры, извлекались в атмосферу и исследовались в бесконтактном режиме на атомно-силовом микроскопе. В Таблицу 5 сведены основные параметры ростовых экспериментов, а также результаты измерений морфологии образцов.

На Рис.70 а представлено атомно-силовое изображение образца №1. Из рисунка видно, что на поверхности присутствуют пирамидальные островки, а также островки dome-типа, которые не наблюдаются в остальных образцах исследуемой серии. Это обстоятельство свидетельствует о том, что влияние Sb на формирование Ge островков при данной температуре источника Sb невелико, а островки распределены по форме и размерам бимодально. Такая же морфология поверхности наблюдается при осаждении чистого Ge на поверхность Si(100) [124]. На Рис.70 б приведено изображение участка поверхности образца №4. В данном случае островки более однородно распределены по размерам, их плотность существенно выше, а размеры – меньше, чем в образце №1. При дальнейшем увеличении температуры источника Sb до 550°C (образец №5) структура меняется качественно. Из рис. 70 с видно, что для образца №5 наблюдается мезоскопическая шероховатость поверхности с характерной высотой менее 1нм, что находится в соответствии с картинами дифракции, наблюдаемыми *in situ*. Таким образом, при определенном пороговом значении потока Sb происходит срыв нуклеации островков на поверхности.

Таблица 5. Условия эксперимента и морфология островков

№	Температура источника а Sb, °C	Результаты АСМ измерений					
		Dome-островки			Nut-островки		
		Основание, нм	Высота, нм	Плотность, нм ⁻²	Основание, нм	Высота, нм	Плотность, нм ⁻²
1	450	64,0	9,3	2,4×10 ⁹	39,3	3,38	1,1×10 ¹⁰
2	475				38,5	2,90	1,8×10 ¹⁰
3	500				35,1	2,99	3,4×10 ¹⁰
4	525				29,6	1,15	6,7×10 ¹⁰
5	550	-	-	-	-	-	-

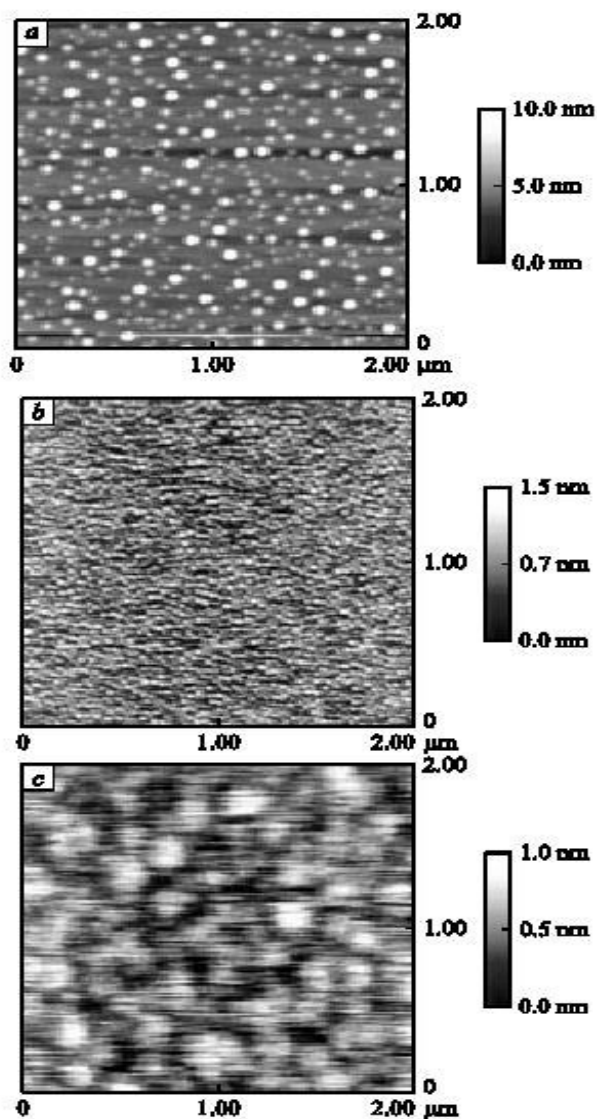


Рис.70. Изображения поверхности, полученные методом атомно-силовой микроскопии для образцов Si/Ge № 1 (а), 4 (b) и 5 (с). Площадь сканирования для всех изображений равна 2×2 МКМ.

Экспериментально измеренные зависимости поверхностной плотности и среднего латерального размера островков в зависимости от температуры источника сурьмы приведены на Рис.71. Как видно из рисунка, формирование островков в системе Ge/Si(100) в присутствии сурьмы имеет ярко выраженный пороговый характер. Вначале при увеличении концентрации Sb плотность островков увеличивается, а по достижении некоторого порогового значения – резко падает. При возрастании потока сурьмы выше порогового значения наблюдается подавление формирования островков и переход к двумерному росту.

Влияние Sb на характер роста в системе Ge/Si ранее рассматривалось с чисто термодинамических позиций, например, исследовалось изменение поверхностной энергии системы (surfactant-mediated growth) [254]. Однако, такое рассмотрение не может объяснить немонотонное поведение плотности и размера островков в зависимости от количества Sb на поверхности. Покажем, что данный эффект можно объяснить на качественном уровне на основе кинетической теории формирования когерентных островков, изложенной выше.

Для этого рассмотрим формулы (3.59) для поверхностной плотности и (3.67) для среднего размера островков по окончании стадии их роста, положив в (3.55) $u(Q)=Q$. В результате получим

$$N = N_0 \frac{T}{T_e} \left(\frac{\ln Q}{Q} \right)^{3/2}, \quad (3.94)$$

$$L_R = l_R^0 \left(\frac{H_0 - h_{eq}}{N} \right)^{1/3}, \quad (3.95)$$

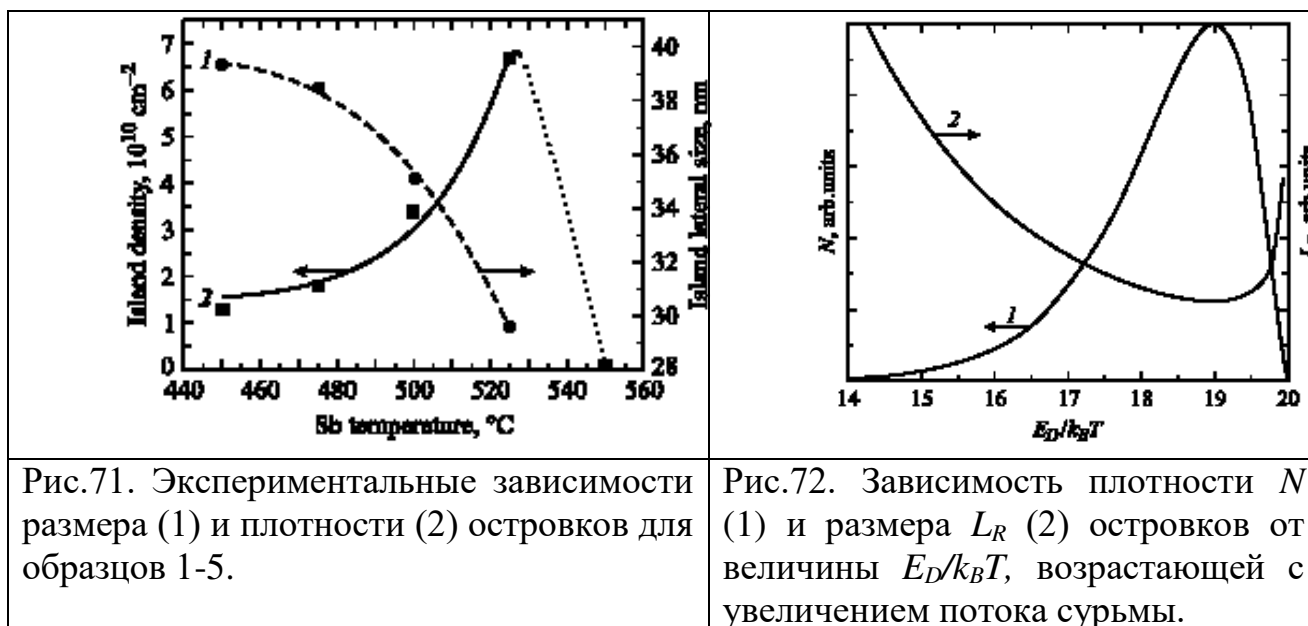
Здесь N_0 и l_R^0 – константы, не зависящие от условий роста и от энергетики гетероэпитаксиальной системы (при неизменной форме островков). В формуле (3.94) зависимость плотности островков от поверхностной энергии определяется выражением (3.14) для квазиравновесной температуры T_e . Кинетический параметр Q , согласно (3.61), зависит от активационного барьера диффузии атомов из смачивающего слоя в островки E_D . Значение кинетического параметра Q экспоненциально уменьшается при увеличении E_D . Физической причиной этому является замедление диффузионных процессов за счет использования примесей, ограничивающих диффузионное движение. Как показано, например, в [252], такой примесью для системы Ge/Si является Sb. В рамках упрощенной модели будем считать, что увеличение температуры источника и концентрации Sb на поверхности существенно увеличивает эффективный активационный барьер диффузии атомов Ge из смачивающего слоя в островок E_D (входящий в Q в выражении (3.94) для плотности островков) и менее сильно сказывается на поверхностной энергии системы (входящей в T_e в том же выражении). Считая значение T_e примерно постоянным, вместо (3.94), (3.95) можно написать

$$N \propto \left(\frac{\ln Q}{Q} \right)^{3/2}; \quad L_R \propto \left(\frac{Q}{\ln Q} \right)^{1/2}; \quad Q \propto \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right), \quad (3.96)$$

Рассматривая N и L_R как функции Q при постоянных T , T_e и H_0 , убеждаемся, что в соответствии с формулами (3.96) плотность островков всегда имеет максимум, а их квазистационарный размер – минимум при $Q=e$. При уменьшении скорости диффузионных процессов вначале происходит увеличение плотности и уменьшение размера островков. Затем, при уменьшении Q до порогового значения $Q \sim e$, происходит срыв нуклеации в гетероэпитаксиальной системе. Активационный барьер при таких малых Q также имеет низкое значение, поскольку $F(h_c) \sim (5/2) \ln Q$. Следовательно, термодинамических препятствий к формированию островков нет. Однако в выражениях для скорости нуклеации и поверхностной плотности островков начинает сказываться предэкспоненциальный кинетический фактор, пропорциональный скорости диффузии. Островки просто не могут сформироваться, поскольку при практически полном подавлении диффузии отсутствует механизм переноса материала из смачивающего слоя в островок, а

вероятность поступления атомов непосредственно из молекулярного пучка мала.

Теоретическая зависимость поверхностной плотности островков N и их латерального размера по окончании стадии релаксации L_R от активационного барьера диффузии в тепловых единицах $E_D/k_B T$ приведена на Рис.72. Сравнение этого рисунка с экспериментальными данными, изображенными на Рис.71, показывает качественное соответствие теории с экспериментом. Оба графика говорят о пороговом характере формирования островков в зависимости от концентрации Sb. Однако здесь не следует ожидать строгого количественного соответствия по следующим причинам. Во-первых, не ясна количественная связь между температурой источника и поверхностной концентрацией адсорбированных атомов Sb, а также между ее концентрацией и значением активационного барьера для диффузии атомов Ge. Во-вторых, увеличение концентрации Sb увеличивает поверхностную энергию боковых граней островка и, следовательно, также меняет активационный барьер нуклеации. Этот эффект не может привести к немонотонному поведению плотности островков, подобному изображенному на Рис.71 и 72, однако приведет к некоторому искажению теоретической зависимости. Наконец, сама теория нуклеации при невысоких значениях параметра $Q \sim e$ находится на границе области применимости и поэтому справедлива лишь качественно.



В заключении отметим, что эффект срыва нуклеации квантовых точек в рассогласованных гетероэпитаксиальных системах, по-видимому, может наблюдаться и при понижении ростовой температуры. Температурное подавление диффузии на поверхности также приведет к уменьшению значения параметра Q . Можно ожидать, что температурная зависимость размера и плотности квантовых точек также имеет немонотонный характер, подобный изображенному на Рис.72.

Вопросы для самоконтроля

1. Формирование квантовых точек в рассогласованных гетероэпитаксиальных системах. Системы InAs/GaAs и Ge/Si. Роль упругих напряжений. Свободная энергия образования когерентного островка при росте по механизму Странского-Крастанова.

2. Нуклеация упруго-напряженных трехмерных островков под действием упругих напряжений. Кинетический контрольный параметр. Критическая толщина. Зависимость плотности квантовых точек от температуры и скорости осаждения.

3. Стадия независимого роста квантовых точек. Функция распределения по латеральным размерам на стадии роста. Докритические квантовые точки.

Глава IV. НИТЕВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ (НАНОВИСКЕРЫ)

4.1. Качественное рассмотрение и элементарные модели

Полупроводниковые нанометровые нитевидные кристаллы, или нановискеры, имеют большие перспективы применения в различных микроэлектронных, оптоэлектронных, аналитических и биомедицинских приборах. На их основе можно создавать Si [257] и Ge [258] полевые транзисторы, III-V полевые и гетеробиполярные транзисторы и светоизлучающие устройства [181,259,260,276], различные типы биосенсоров [261], сверхбыстрые интегральные схемы с разрешением 20–60 нм [262], интегрировать микро– и оптоэлектронные компоненты на едином чипе [263] и изготавливать многие другие функциональные наноустройства [264]. Современные ростовые технологии позволяют выращивать нановискеры с диаметром порядка 10 нм и длиной более 10 мкм [257–264]. Уникальная морфология нановискеров, являющихся вертикальными одномерными нанокристаллами, обладающими высокой прочностью, совершенной кристаллографической структурой, прочной связью с подложкой и т.д. определяет и все остальные их свойства, используемые в различных приложениях. К этим свойствам относятся: одномерный транспорт носителей, эффекты одномерного размерного квантования, большие отношения объема к площади поверхности (что важно при использовании в качестве сорбентов и катализаторов), уникальная чувствительность проводимости к управлению полем (в транзисторах) или к модификации поверхности кристалла (в био- и хемосенсорах). Достигнутый в настоящее время прогресс технологии нановискеров является результатом многих исследований по выращиванию и анализу свойств нитевидных кристаллов, начатых более 40 лет назад [168, 170–172, 265, 266, 169]. Возможности практического использования ансамблей нановискеров во многом определяются совершенством и воспроизводимостью ростовых технологий. В процессе выращивания нановискеров, путем изменения условий подготовки поверхности и осаждения материала, необходимо контролировать их свойства: диаметр, длину, форму,

поверхностную плотность, однородность, состав и т.д. Решение данной задачи невозможно без проведения теоретических исследований и моделирования ростовых процессов.

Рассмотрим качественно процессы, происходящие при росте вискеро́в на активированных поверхностях (Рис.73). Как уже указывалось в п. I.12, процесс роста обычно состоит из трех этапов. На первом этапе на подготовленную поверхность полупроводникового материала (например, Si(111) или GaAs(111)В) наносят слой вещества – катализатора роста (например, Au). Этот слой может создаваться различными способами – либо в ростовой камере эпитаксиальной установки, либо в отдельной камере. Возможно также применение различных вариантов нанолитографии, что позволяет создавать капли одинакового размера, находящиеся в фиксированных точках подложки. На втором этапе поверхность разогревается до температуры выше эвтектической температуры плавления раствора материала подложки с катализатором (Au-Si или Au-Ga). Таким образом, на поверхности создается ансамбль жидких капель раствора, находящихся в термодинамическом равновесии с подложкой. На третьем этапе при фиксированной температуре поверхности T производится осаждение полупроводникового материала (Si или GaAs) с известной скоростью осаждения V в течение времени t . Общее количество осажденного материала $H=Vt$. Попадание частиц осаждаемого материала (Si, Ga) в каплю может осуществляться двумя путями (Рис.73), независимо от условий осаждения (газофазное или вакуумное осаждение [267-270]). Во-первых, частицы попадают в каплю непосредственно из газообразной среды – пара или молекулярного пучка. Во-вторых, существует диффузионный поток частиц, приходящих в каплю с боковой поверхности вискера. Этот поток, в свою очередь, складывается из частиц, адсорбированных непосредственно на боковых стенках, и из частиц, приходящих на боковые стенки в результате диффузионного движения по поверхности подложки. Первое более характерно для газофазной эпитаксии, когда пар заполняет все пространство между вискерами, второе – для молекулярно-пучковой эпитаксии, когда пучок примерно перпендикулярен поверхности и параллелен вертикально растущим вискерам. Попадание материала в каплю делает раствор пересыщенным, и он начинает кристаллизоваться на поверхности раздела «жидкость-кристалл» под каплей. Этот процесс для большинства веществ имеет характер послойного роста [170]. Движущей силой процесса роста по механизму «пар-жидкость-кристалл» является пересыщение газовой фазы. В процессе роста за счет этого создается определенное значение пересыщения жидкого раствора в капле

$\zeta = \frac{C}{C_{eq}} - 1$. Здесь C – текущая концентрация раствора, а $C_{eq}(T)$ – его

равновесная концентрация при ростовой температуре T . Пересыщение ζ регулируется балансом между поступлением частиц в каплю, их десорбцией и уходом в кристаллическую фазу. Если считать C постоянной и запретить диффузию и десорбцию катализатора из капли, то размер капли будет постоянным в процессе роста. Если, кроме того, отсутствует нуклеация на

боковых стенках вискера, то под каплей будет расти столбик кристалла постоянного радиуса R с некоторой скоростью роста $V_L = dL_0/dt$. В силу, по крайней мере, трех причин: зависимости диффузионного потока от R , эффекта Гиббса-Томсона (см. п.1.12 и ниже) и зависимости кинетики формирования слоя от R (см. ниже) – скорость роста V_L будет являться функцией R . Отсюда следует, что для создания однородных по высоте ансамблей вискеро́в необходимо использовать максимально однородные по размерам ансамбли капель; чем больше разброс по размерам капель, тем более (при прочих равных условиях) неоднородными по высоте будут вискеро́в. Для определения скорости роста вискера необходимо детальное рассмотрение двумерной нуклеации и роста слоев из пересыщенного раствора, баланса вещества в капле, диффузионного потока с боковых стенок и т.д. Кроме того, необходимо знать, как эта скорость роста зависит от способа осаждения материала (газофазное или вакуумное осаждение), температуры поверхности, скорости осаждения материала и соотношения потоков.

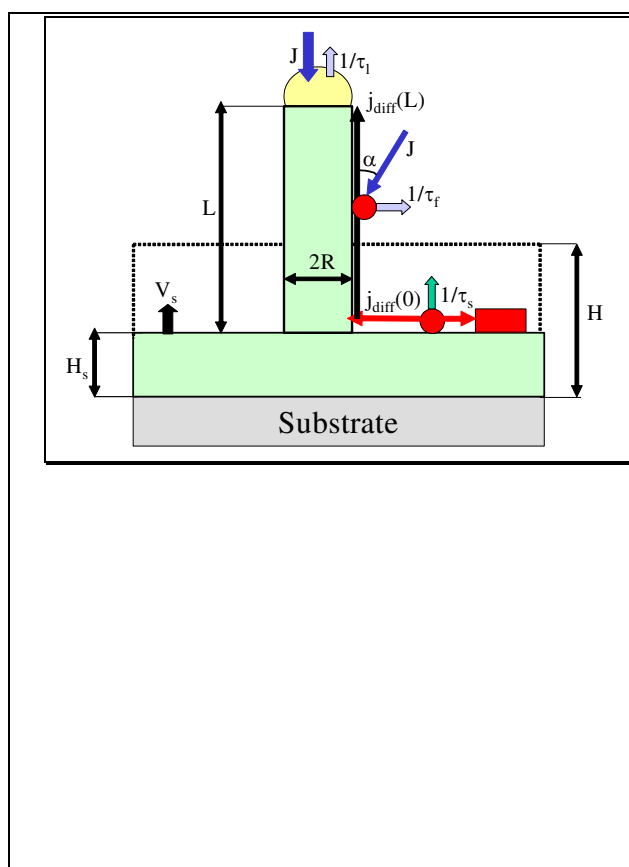


Рис.73. Модель роста ННК и основные характеристики процесса роста: H – эффективная толщина осажденного материала, H_s – средняя толщина эпитаксиального слоя на поверхности подложки, L – длина вискера, R – радиус вискера, α – эффективный угол падения потока (близкий к нулю при молекулярно-пучковой эпитаксии и к 90° при росте из пара), J – интенсивность потока, τ_l – характерное время десорбции из капли, τ_s – время жизни адатома на боковой грани, τ_s – эффективное время жизни адатома на поверхности с учетом нуклеации слоев, $j_{diff}(0)$ – диффузионный поток адатомов на боковую грань вискера, $j_{diff}(L)$ – диффузионный поток с боковой грани в каплю.

При рассмотрении роста вискеро́в абсолютно необходимо учитывать процессы, происходящие на поверхности подложки. Если поверхность подложки в результате двумерной нуклеации растет вверх со скоростью роста $V_s = dH_s/dt$, то истинная скорость роста вискера равна $V = V_L - V_s$, а наблюдаемая в эксперименте длина вискера, отсчитанная от поверхности эпитаксиального слоя на подложке, равна $L = L_0 - H_s$ (Рис.73). Любой атом, находящийся на поверхности, имеет ненулевую вероятность (1) быть захваченным растущей

ступенью, образованной границей островка; (2) десорбироваться и (3) перейти на боковую поверхность вискера. Последний процесс особенно важен, поскольку он увеличивает диффузионный поток в каплю и, соответственно – результирующую скорость роста вискера [193, 201-203, 270]. Диффузионный поток с поверхности подложки через боковые стенки на вершину вискера зависит от соотношения между диффузионной длиной адатома на боковой стенке λ_f и длиной вискера L [193]: при $\lambda_f/L \gg 1$ все частицы приходят на вершину вискера, при $\lambda_f/L \ll 1$ – десорбируются, и диффузионный вклад от поверхностных адатомов пропадает. Уже из приведенного соображения ясно, что в общем случае количество полупроводникового материала в капле не является постоянным, а следовательно – не является постоянным и радиус вискера [270]. Количество адатомов, приходящих на боковые стенки с поверхности, зависит от многих факторов: скорости нуклеации и роста островков, диффузионной длины адатома на поверхности, количества вискеро́в, их поперечного размера.

Если рассматривать ростовой процесс только на этапе 3, считая распределение капель по размерам заданным начальным условием, то можно перечислить следующие основные параметры процесса, влияющие на механизмы роста и геометрию получающегося нановискера:

1) Характеристики подложки: кристаллографическая ориентация, сингулярная или вицинальная грань.

2) Начальное распределение капель по размерам $f(R)$ (R – радиус капли) и их форма. Эти характеристики определяются способом создания слоя вещества-катализатора и процедурой его разогрева. Например, если первоначально осаждается твердый слой Au средней толщины d , то распределение по размерам капель зависит от d (чем меньше толщина, тем меньше капли), температуры отжига T_0 , и выдержки при температуре T_0 . Наиболее важными параметрами распределения капель по размерам является средний размер капель $\langle R \rangle$, ширина распределения ΔR и поверхностная плотность N .

3) Радиус капли, под которой растет рассматриваемый вискер – R .

4) Ростовая температура поверхности T .

5) Скорость осаждения материала на поверхность капли V .

6) Общее количество осажденного на поверхность материала H .

7) Для III-V вискеро́в – соотношение потоков элементов III и V групп.

Законченной теории роста нановискеро́в, учитывающей все перечисленные процессы и их взаимосвязь, на сегодняшний день не существует. Частичное восполнение данного пробела и является целью, преследуемой при изложении Главы IV. Для объяснения закономерностей ростовых процессов пользуются, в основном, тремя феноменологическими моделями, к изложению которых мы и переходим.

Модель Гиваргизова-Чернова. Эта модель была рассмотрена во вводной Главе I, поэтому здесь мы приведем лишь ее основные положения и формулу для скорости роста. Предполагается, что вискер растет за счет прямого попадания частиц из газообразной среды на поверхность капли и

кристаллизации пересыщенного жидкого раствора на поверхности «жидкость-кристалл» под каплей. Скорость роста кристалла считается пропорциональной квадрату эффективного пересыщения пара с учетом размерного эффекта Гиббса-Томсона, увеличивающего химический потенциал пара над искривленной поверхностью кристалла. Считая кристалл цилиндром радиуса R , равного радиусу капли, для скорости роста $V_L=dL/dt$ получаем:

$$V_L = K \left[\Delta\mu^0 - \frac{R_0}{R} \right]^2 \quad (4.1)$$

Здесь $\Delta\mu^0$ есть разность химических потенциалов в паре и в кристаллической фазе с плоской поверхностью в единицах $k_B T$, K – неизвестный кинетический коэффициент кристаллизации, величина размерности длины R_0 , учитывающая эффект Гиббса-Томсона, равна

$$R_0 = \frac{2\Omega_s \gamma_{sv}}{k_B T}, \quad (4.2)$$

В формуле (4.2) Ω_s есть объем атома в кристаллической фазе, T – ростовая температура поверхности, предполагаемая равной температуре вискера и капли на его вершине и γ_{sv} – поверхностная энергия на границе кристалл-пар.

Согласно (4.1), скорость роста и длина нитевидного кристалла $L=V_L t$ возрастают с увеличением радиуса капли, причем зависимость $\sqrt{V_L}$ от $1/R$ должна быть линейной:

$$\sqrt{V_L} = \sqrt{K} \Delta\mu^0 - \sqrt{K} \frac{2\Omega_s \gamma_{sv}}{k_B T R}, \quad (4.3)$$

Строя экспериментальные графики $\sqrt{V_L} = f(1/R)$ и экстраполируя получившуюся прямую в область малых и больших радиусов, можно получить значения кинетического коэффициента кристаллизации K и пересыщения пара $\Delta\mu^0$ (при известном значении поверхностной энергии γ_{sv}), или, наоборот, значение γ_{sv} при известном $\Delta\mu^0$ [172,186,191]. Кроме того, можно численно определить значение минимального размера капли R_{min} , при котором скорость роста обращается в ноль. В качестве примера ниже приведены параметры формирования нитевидных кристаллов InN, полученные В.В.Мамутиным при выращивании InN на поверхности $Al_2O_3(0001)$ методом молекулярно-пучковой эпитаксии с магнетронным источником азотной плазмы при температурах 370-500°C [191].

Таблица 6. Основные параметры процесса формирования нитевидных кристаллов InN

$L, 10^{-4}$ см	$V_L, 10^{-9}$ см/сек	$R, 10^{-4}$ см	$K, 10^{-7}$ см/сек	$\Delta\mu/k_B T$
0.3	4.2	0.035	1.07	0.199
0.6	8.3	0.05	1.06	0.279
1.2	16.9	0.15	1.05	0.403
2.2	19.6	0.25	1.04	0.430

Затравочными каплями-катализаторами роста в данном случае являлись жидкие капли In при превышении потока III группы над стехиометрическим соотношением с азотом. Значение R_{min} оказалось равным примерно 20 нм.

Модель Кашиева [279], в отличие от модели Гиваргизова-Чернова, не учитывает эффект Гиббса-Томсона, но учитывает другой размерный эффект, связанный с переходом от моноцентрического к полицентрическому зарождению при увеличении радиуса вискера [20,271,279]. Этот эффект заключается в следующем. Рассмотрим послойный рост кристаллической грани радиуса R в стационарных условиях, когда интенсивность нуклеации двумерных зародышей I и скорость их латерального роста $v=dr/dt$, (r – радиус зародыша) постоянны во времени. Будем также считать, что v не зависит от r . В общем случае скорость нормального роста кристалла $V_L=dL/dt$ зависит от указанных трех величин, $V_L = V_L(I,v,R)$. Время, необходимое зародышу для зарастивания всей грани, очевидно есть R/v , а время между двумя последовательными процессами рождения зародышей на грани равно $1/(\pi R^2 I)$. Отношение этих времен дает безразмерный параметр

$$\alpha \equiv \frac{\pi R^3}{v} \quad (4.4)$$

При $\alpha \ll 1$ (малый размер грани) образовавшийся зародыш успевает зарастить всю грань до момента образования следующего зародыша, т.е. осуществляется режим одноцентрического зарождения. Скорость нормального роста грани в этом случае равна $\pi R^2 I h$ (h – высота монослоя) и не зависит от v . В случае $\alpha \gg 1$ (большой размер грани) рост идет по механизму полицентрического зарождения, когда на поверхности образуется много зародышей и сплошной слой формируется за счет их слияния. Тогда скорость нормального роста равна $h(\pi v^2 I / 3)^{1/3}$ и не зависит от R . Таким образом, в двух известных случаях скорость роста кристалла определяется выражениями [19]

$$V_L = h \begin{cases} \pi R^2 I, \alpha \ll 1 \\ (\pi v^2 I / 3)^{1/3}, \alpha \gg 1 \end{cases} \quad (4.5)$$

Кашиев [20] предложил простейшую интерполяционную формулу для зависимости $V_L(I,v,R)$ при произвольном размере грани, переходящую в (4.5) в пределах очень малой и очень большой грани:

$$V_L = h \frac{\pi R^2}{1 + (\sqrt{3} \pi I / v)^{2/3} R^2}, \quad (4.6)$$

При постоянном пересыщении в капле формулу (4.6) можно записать в виде

$$V_L = h \frac{k_1 R^2}{1 + k_2 R^2}, \quad (4.7)$$

где k_1 и k_2 – величины, определяемые значением $\Delta\mu$ и зависимостями I и v от $\Delta\mu$. Если величину $\Delta\mu$ понимать в смысле эффективной метастабильности с учетом конечной кривизны поверхности кристалла и капли, то k_1 и k_2 будут являться

функциями R и в этом смысле учитывать поправку Гиббса-Томсона. Если же этой зависимостью пренебречь, то k_1 и k_2 становятся постоянными коэффициентами. Сопоставляя выражение (4.7) с экспериментальными кривыми, можно получать полезную информацию о пересыщении в капле, скорости нуклеации и латерального роста зародышей в процессе формирования нановискеров. Отметим, что формула Кашиева (4.7), как и формула Гиваргизова-Чернова (4.1), дает возрастающую зависимость длины нановискера от их радиуса, то есть толстые вискеры должны расти быстрее тонких.

Элементарная модель диффузионного роста нановискеров. Рассмотрим теперь простую модель диффузионного роста, стимулированного движением адатомов с поверхности и боковых стенок на вершину вискера [272–274]. Будем считать, что любой адатом, достигший вершины, растворяется в капле и затем либо десорбируется, либо встраивается в растущую грань. Простейшее кинетическое уравнение баланса на вершине вискера, позволяющее определить скорость вертикального роста, имеет вид [274]

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \frac{dL}{dt} = \left(\frac{V - V_s}{\Omega_s} - \frac{2Cr_l}{\tau_l} \right) \pi R^2 + j_{diff}(L), \quad (4.8)$$

Здесь R – радиус вискера, V – скорость поступления материала на поверхность капли из газообразной фазы, V_s – скорость вертикального роста неактивированной поверхности, C – объемная концентрация раствора в капле, r_l – межмолекулярное расстояние в жидкости, τ_l – время жизни атома в капле, Ω_s – объем атома в твердой фазе, $j_{diff}(L)$ – суммарный диффузионный поток на вершину вискера. Первое слагаемое в правой части (4.8) учитывает адсорбцию на поверхности капли, второе – рост неактивированной поверхности, третье – десорбцию из капли и четвертое – диффузию атомов с боковой поверхности (см. Рис. 73). В случае молекулярно-пучковой эпитакии поток на каплю V равен потоку на поверхность, в случае газофазной эпитакии $V = 2\sigma\chi_{vl}J$, где χ_{vl} – коэффициент адсорбции с учетом эффективности химической реакции у поверхности капли, J – поток, определяемый температурой и давлением парогазовой смеси в соответствии с формулой (1.15). Диффузионный поток $j_{diff}(L)$ рассчитывается по формуле

$$j_{diff}(L) = -D_f n_{eq}^f 2\pi R \left. \frac{d\eta}{dz} \right|_{z=L}, \quad (4.9)$$

Здесь D_f есть коэффициент диффузии атомов на боковой поверхности, n_{eq}^f – их равновесная поверхностная концентрация, $\eta = n/n_{eq}^f - 1$ – пересыщение адатомов на боковой поверхности. Пересыщение η в стационарном режиме подчиняется уравнению

$$\lambda_f^2 \frac{d^2\eta}{dz^2} - \eta = -\eta_0, \quad (4.10)$$

Здесь $\lambda_f = \sqrt{D_f \tau_f}$ - диффузионная длина атома на боковой поверхности, D_f - коэффициент диффузии, τ_f - среднее время жизни, $\eta_0 = (V/h)\tau_f \sin \alpha / \theta_f - 1$, V/h - скорость осаждения материала в МС/сек, $\theta_f = \sigma n^{f_{eq}}$ - равновесная заполненность боковой поверхности атомами, h - высота МС, α - угол падения потока. Уравнение (4.10) учитывает (а) адсорбцию на с вероятностью $V \sin \alpha$, (б) десорбцию с вероятностью $1/\tau_f$ и (в) диффузию по боковой поверхности. Считаем, что нуклеация на боковой поверхности отсутствует. Граничные условия к уравнению (4.10) обычно записывают в виде [172].

$$-D_f n^{f_{eq}} 2\pi R \left. \frac{d\eta}{dz} \right|_{z=0} = j_{diff}(0) ; \quad \eta(z=L) = -1 \quad (4.11)$$

Граничное условие при $z=0$ выражает собой уравнение непрерывности: поток атомов с поверхности эпитаксиально растущего слоя к основанию вискера равен потоку на его боковую поверхность. Второе граничное условие при $z=L$ есть просто требование равенства нулю концентрации адатомов на границе с каплей. Для оценки потока к основанию предположим, что j_0 пропорционален периметру вискера, тогда $j_{diff}(0) = \frac{R}{\langle R \rangle N_w} J_\Sigma$, где $\langle R \rangle$ - средний радиус каплей, N_w - их поверхностная плотность и J_Σ - полный поток на вискеру с единицы площади поверхности. С другой стороны, при малой десорбции с поверхности разность в скорости осаждения материала V и скорости роста поверхности V_s обусловлена, в основном, уходом атомов на вискеру, поэтому можно считать, что $J_\Sigma = \frac{V - V_s}{\Omega_s}$. Отсюда находим поток атомов

к основанию:

$$j_{diff}(0) = \frac{V}{\Omega_s} \frac{\varepsilon R}{\langle R \rangle N_w} \quad (4.12)$$

где $\varepsilon = \frac{V - V_s}{V} \cong \frac{H - H_s}{H}$ есть относительная разность скоростей осаждения и роста неактивированной поверхности.

Используя (4.12) в (4.11), решая уравнение (4.10) для пересыщения с граничными условиями (4.11), вычисляя диффузионный поток по формуле (4.9) и подставляя результат в (4.8), получаем следующее выражение для скорости роста вискера

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \frac{R_1 + R_2 \sinh(L/\lambda_f)}{R \cosh(L/\lambda_f)} \quad (4.13)$$

Здесь $H=Vt$ есть эффективная толщина осажденного материала за время t , $\gamma = \frac{2C\Omega_s r_l}{V\tau_l} \cong \frac{2x_{eq}(\zeta+1)}{(V/h)\tau_l}$ - десорбционный вклад, x_{eq} - равновесная процентная концентрация раствора при росте. Величины R_1 и R_2 размерности длины имеют вид

$$R_1 = \frac{\varepsilon}{\pi \langle R \rangle N_w}; \quad R_2 = 2\lambda_f \sin \alpha \quad (4.14)$$

Выражение (4.13) для скорости роста вискера содержит не зависящее от R слагаемое и слагаемое, обратно пропорциональное R , которое зависит также от отношения длины вискера L к диффузионной длине λ_f . Первое слагаемое в (4.13) учитывает адсорбцию и уменьшение длины ННК, вызванные десорбцией с поверхности капли (γ) и ростом подложки (ε). Очевидно, что $\varepsilon \cdot \gamma < 1$, поэтому при адсорбционно-стимулированном росте, который наблюдается для достаточно толстых вискеров, длина вискеров L всегда меньше эффективной толщины осаждения H . Второе слагаемое в (4.13) учитывает диффузию атомов, адсорбированных на поверхности подложки (R_1) и на боковой поверхности (R_2) на вершину вискера. Таким образом, при диффузионном росте тонкие вискеры всегда растут быстрее толстых. Для численной оценки коэффициентов R_1 и R_2 возьмем следующие значения параметров [274]: $\varepsilon \sim 0.5$, $\langle R \rangle \sim 50$ нм, $N_w \sim 10^9$ см⁻², $\lambda_f \sim 3000$ нм. Тогда $R_1 \sim 300$ нм, а R_2 меняется от нуля при отсутствии адсорбции на боковой поверхности ($\alpha=0$) до 6000 нм при $\alpha=1$. Данный пример показывает, что для вискеров с характерными радиусами несколько десятков нм диффузионный вклад в скорость роста много больше адсорбционного. При отсутствии адсорбции на боковых стенках значение $R_2=0$ и (4.13) переходит в уравнение роста при молекулярно-пучковой эпитаксии типа (1.119), хорошо соответствующее экспериментальным зависимостям $L(R)$ для GaAs нановискеров [193]. При $\sin \alpha=1$ значение $R_2 \approx 2\lambda_f$ обычно много больше R_1 , при этом (4.13) переходит в уравнение роста вискеров при газофазной эпитаксии, рассмотренное в [172]. В обоих случаях диффузионный вклад в скорость роста вискеров обычно много больше адсорбционного, поэтому длина достаточно тонких вискеров во много раз превосходит толщину осаждения [193]. Пренебрегая членом $\varepsilon \cdot \gamma$ в (4.13) и интегрируя, получаем зависимость $L(R, H)$ в явном виде

$$\sinh\left(\frac{L}{L_f}\right) = \frac{R_1}{R_2} \left[\exp\left(\frac{R_2 H}{R \lambda_f}\right) - 1 \right], \quad (4.15)$$

Выражение (4.15) содержит следующие режимы роста вискеров по диффузионному механизму:

1) Линейный закон роста при молекулярно-пучковой эпитаксии, который наблюдается при $L/L_f \ll 1$ (короткие вискеры) и $R_2 H / R \lambda_f \ll 1$ (малые R_2):

$$L \cong \frac{R_1}{R} H, \quad (4.16)$$

В этом случае длина ННК пропорциональна толщине осаждения и обратна пропорциональна радиусу ННК с коэффициентом пропорциональности R_1 [192, 193].

2) Линейный закон роста при газофазной эпитаксии, который наблюдается при $L/L_f \gg 1$ (длинные вискеры) и $R_2 H / R \lambda_f \gg 1$ (большие R_2):

$$L \cong \frac{R_2}{R} H + const \quad (4.17)$$

В этом случае линейная по H составляющая длины ННК обратно пропорциональна его радиусу с коэффициентом пропорциональности R_2 , при $\alpha=90^\circ$ $R_2 \approx 2\lambda_f$ [172,268,278].

3) Экспоненциальный закон роста при газофазной эпитаксии, который имеет место на начальном этапе роста для коротких вискероов ($L/\lambda_f \ll 1$) и $R_2 H / R \lambda_f > 1$ (большие R_2)

$$L \cong \lambda_f \frac{R_1}{R_2} \exp\left(\frac{R_2 H}{R \lambda_f}\right) \quad (4.18)$$

Линейный и экспоненциальный законы удлинения ННК обсуждались ранее в [172].

В общем случае зависимости $L(H)$ при фиксированном радиусе ННК имеют вид, изображенный на Рис. 74. Видно, что зависимость $L(H)$ имеет вид двух прямых (при малых и при больших L), соединенных между собой криволинейным участком. В отличие от результатов, изложенных в [172], на начальном этапе роста зависимость $L(H)$ линейна. Приведенные результаты позволяют рассчитывать и интерпретировать экспериментальные зависимости длины нановискероов от радиуса капли, толщины осаждения и условий выращивания, а также получать информацию о физических параметрах диффузионного роста. Например, измерение зависимостей $L(R, H)$ позволяет оценить диффузионную длину атомов на боковой поверхности вискероов [270] и скорость десорбции с поверхности капли [275].

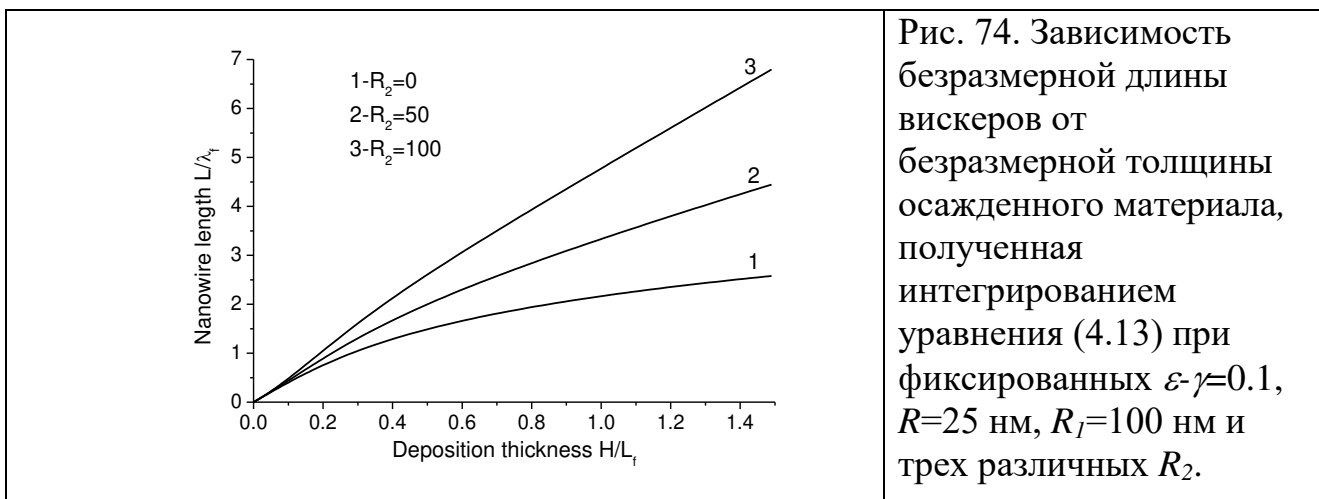


Рис. 74. Зависимость безразмерной длины вискероов от безразмерной толщины осажденного материала, полученная интегрированием уравнения (4.13) при фиксированных $\varepsilon=0.1$, $R=25$ нм, $R_f=100$ нм и трех различных R_2 .

4.2. Модель Колмогорова для грани конечного размера

Для того, чтобы более точно учесть конечный размер растущий грани при изучении кинетики послойного роста нановискера из пересыщенного жидкого раствора, вместо формулы Кациева (4.6) можно применить модель Колмогорова, обобщенную на случай наличия границ. Суть этой модели сводится к следующему [78,190]. Геометрико-вероятностная модель кристаллизации, предложенная в 1937 А.Н.Колмогоровым [68] и изложенная в

Главе I, широко используется для описания процессов формирования монослойных пленок [1,2,4,5]. Рассмотрим процесс двумерного роста на круглой грани радиуса R в рамках следующих предположений: (1) пуассоновский процесс зарождения; (2) скорость роста линейного размера зародыша v не зависит от r ; (3) все зародыши имеют одинаковую круговую форму; (4) слияние зародышей идет по механизму твердофазного спекания. В отличие от случая бесконечного размера системы, рассмотренного ранее, будем учитывать конечный размер грани R , при этом, однако, считаем, что I и v не зависят от расстояния до границы (предположение (5) - пространственная однородность). Обозначим $q(t)$ вероятность того, что к моменту времени t некоторая точка A поверхности грани останется не покрытой растущим слоем. Введем понятие агрессора – зародыша, который способен дорасти до точки A к моменту времени t . В условиях предположений (1) и (4) возникновение агрессора автоматически означает, что точка A будет заращена и, наоборот, если агрессор не появился, то точка A так и останется незаращенной. Действительно, помешать агрессору достичь точки A может только другой зародыш, который сам автоматически является агрессором. Обозначим $q(t, t')$ вероятность того, что агрессор не возник до момента времени t' ($q(t, t) \equiv q(t)$), $\mu(t, t')$ – вероятность возникновения агрессора в момент t' с учетом конечного размера грани. Вероятность того, что агрессор не возник до момента $t' + dt'$, равна произведению вероятностей того, что он не возник до момента времени t' и того, что он не возник за промежуток времени $(t', t' + dt')$: $q(t, t' + dt') = q(t, t') [1 - \mu(t, t') dt']$. Отсюда для $q(t, t)$ получаем дифференциальное уравнение $dq = -q\mu(t, t') dt'$, решение которого дает колмогоровскую экспоненту [68]. В терминах доли закристаллизованной части поверхности $g(t) = 1 - q(t)$ результат имеет вид

$$g(t) = 1 - \exp\left[-\int_0^t \mu(t, t') dt'\right] \quad (4.19)$$

При выполнении предположений (1)-(5) вероятность возникновения агрессора в момент времени t' определяется выражением

$$\mu(t, t') = I(t') S(r(t, t'), \bar{x}, R) \quad (4.20)$$

Как обычно, величина

$$r(t, t') = \int_{t'}^t v(t'') dt'' \quad (4.21)$$

обозначает текущий размер зародыша, родившегося в момент времени t' . Величина $S(r, \bar{x}, R)$ есть площадь поверхности, на которой может возникнуть агрессор в момент времени t' . Она зависит от координаты \bar{x} на поверхности грани и размера грани R . Подставляя (4.20) в (4.19), получаем

$$g(t) = 1 - \exp\left[-\int_0^t I(t') S(r(t, t'), \bar{x}, R) dt'\right] \quad (4.22)$$

В рассматриваемой нами геометрии площадь $S(r, \bar{x}, R)$ зависит только от расстояния $\rho = |\bar{x}|$. При этом возможны три ситуации, изображенные графически

на Рис.75. В случае (I) размер грани велик, и $S=\pi r^2$ независимо от R и ρ . В противоположном случае (III) размер грани мал, и, следовательно, любой родившийся зародыш является агрессором, поэтому $S=\pi R^2$ независимо от r и ρ . В промежуточном случае (II) площадь S зависит от всех трех переменных r , ρ и R . Согласно Рис.(75),

$$S(r, \rho, R) = \begin{cases} \pi r^2, r \leq R - \rho \\ R^2(\theta/2 - \sin \theta/2) + r^2(\varphi/2 - \sin \varphi/2), R - \rho < r < R + \rho \\ \pi R^2, r \geq R + \rho \end{cases} \quad (4.23)$$

где $\theta=2\arccos[(R^2+\rho^2-r^2)/2R\rho]$ and $\varphi=2\arccos[(r^2+\rho^2-R^2)/2r\rho]$. Подстановка (4.23) в (4.22) дает модифицированную формулу Колмогорова, справедливую при произвольном размере грани.

Формулы (4.22) и (4.23) неудобны для проведения расчетов и анализа, поскольку в выражении (4.22) для степени заполнения сохранилась зависимость от координаты, кроме того, выражение (4.23) содержит тригонометрические функции. Для упрощения полученных выражений усредним $S(r, \bar{x}, R)$ по поверхности грани

$$S(r(t, t'), R) = \frac{2}{R^2} \int_0^R S(r(t, t'), \rho, R) \rho d\rho \quad (4.24)$$

и подставим результат в (4.22). При этом вносится некоторая погрешность, поскольку, вообще говоря, усреднять нужно само значение g , а не площадь S , однако потеря точности от такой замены при малых размерах грани невелика, а при больших размерах мы усредняем константу. Численный анализ показывает, что функция $S(r, R)$, рассчитанная на основе (4.23), (4.24), при $r < 2R$ с хорошей точностью аппроксимируется полиномом пятой степени (Рис.76):

$$S(y, R) = \pi R^2 f(y), \quad f(y) = \begin{cases} y^2 - (3/8)y^3 - (1/16)y^4 + (1/32)y^5, y \leq 2 \\ 1, y > 2 \end{cases} \quad (4.25)$$

где $y(t, t') = r(t, t')/R$.

Таким образом, упрощенная формула для степени заполнения имеет вид

$$g(t) = 1 - \exp\left(-\pi R^2 \int_0^t I(t') f(y(t, t')) dt'\right) \quad (4.26)$$

где функция $f(y)$ определяется формулой (4.25).

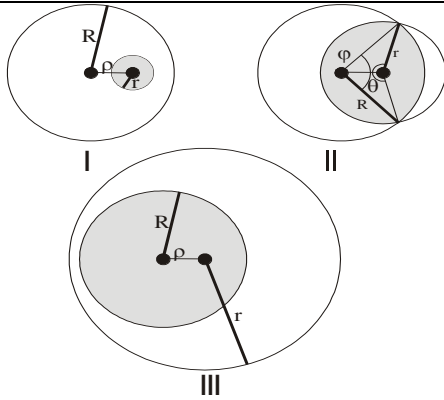


Рис.75. Площадь поверхности S , на которой может возникнуть агрессор (выделена темным цветом). В случае (I) размер грани велик и $S=\pi r^2$ независимо от R и ρ . В противоположном случае (III) размер грани мал и $S=\pi R^2$ независимо от r и ρ . В промежуточном случае (II) площадь S зависит от всех трех переменных r , ρ и R .

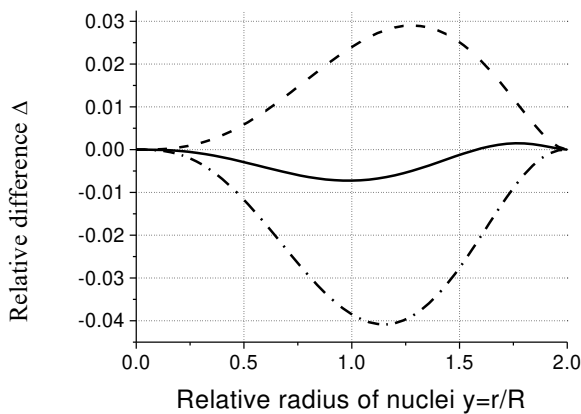


Рис.76. Относительная погрешность $\Delta=(f_i-f)/f$ по отношению к точному решению $f(y)=S(R,y)/\pi R^2$, $y=r/R$, полученному на основе (4.23),(4.24) при аппроксимации полиномами $f_4(y)=y^2-(1/2)y^3+(1/16)y^4$, $f_5(y)=y^2-(1/4)y^3-(3/16)y^4+(1/32)y^5$, $f_{4.5}(y)=[f_4(y)+f_5(y)]/2$. Полином f_4 строился так, чтобы его значение, первая и вторая производные в нуле и значение и первая производная в точке $y=2$ совпадали со значением и производными функции f . Полином f_5 строился так, чтобы его значение, первая и вторая производные в нуле и в точке $y=2$ совпадали со значением и производными функции f . Погрешность Δ_4 обозначена пунктирной, Δ_5 -штрих - пунктирной и $\Delta_{4.5}$ – сплошной линиями.

При постоянных во времени значениях $I=const$ and $v=const$ выражение (4.26) упрощается:

$$g(t) = g(y) = 1 - \exp[-\alpha Q(y)] \quad (4.27)$$

Здесь $y=vt/R$ – безразмерное время, $\alpha=const$ – параметр, определенный в (4.4), а функция $Q(y)$ получается интегрированием (4.25):

$$Q(y) = \begin{cases} (1/3)y^3 - (3/32)y^4 - (1/80)y^5 + (1/192)y^6, & y \leq 2 \\ y - 0.9, & y > 2 \end{cases} \quad (4.28)$$

Из (4.27) следует, что характерное время заращивания грани $t_* = Ry_*/v_0$, где y_* является решением трансцендентного уравнения

$$\alpha Q(y) = 1 \quad (4.29)$$

Скорость нормального роста грани $V_L = h/t_*$ равна

$$V_L = h \frac{v}{Ry_*(\alpha)} \quad (4.30)$$

Формулы (4.28)–(4.30) решают поставленную задачу о получении модифицированного выражения для скорости роста грани произвольного размера, обладающего правильным асимптотическим поведением для очень малых и очень больших граней. При малых α $Q(y) \approx y \gg 1$, поэтому $y_* \approx 1/\alpha$, в то время как при больших α $Q(y) \approx y^3/3 \ll 1$ и, следовательно, $y_* \approx (3/\alpha)^{1/3}$, откуда немедленно следуют формулы (4.5). График на Рис.77, полученный на основе уравнений (4.28)–(4.30) и (4.4) при фиксированных значениях l и v и различных R , демонстрирует увеличение скорости нормального роста при увеличении размера грани. Графики на Рис.78 показывают, как уменьшение размера грани влияет на скорость ее заполнения растущим слоем.

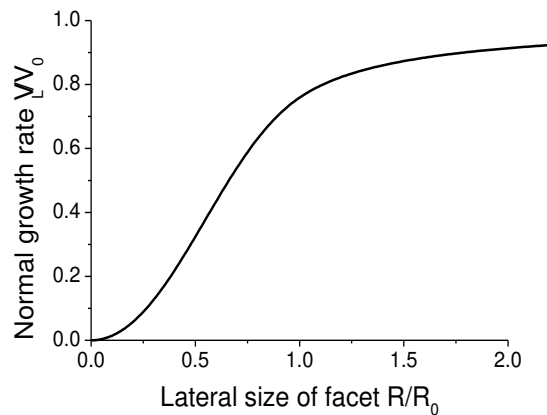


Рис.77. Зависимость приведенной скорости роста V_L/V_0 , $V_0 = (3\pi l v^2)^{1/3}$ от приведенного латерального размера грани R/R_0 , $R_0 = (v/\pi l)^{1/3}$.

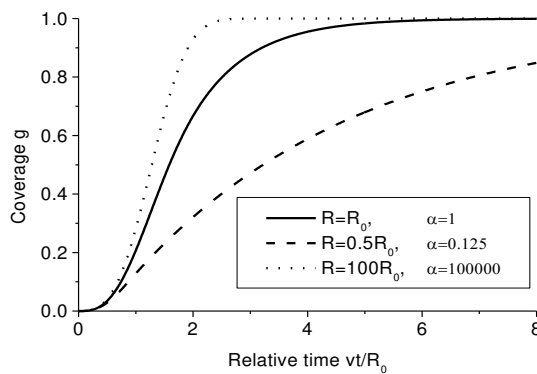


Рис.78. Зависимость заполнения g от безразмерного времени vt/R_0 , $R_0 = (v/\pi l)^{1/3}$ при трех различных радиусах грани R , соответствующих различным значениям параметра α

Заметим, что формулы Кащиева (4.6) и обобщенной модели Колмогорова (4.30), описывающие влияние конечного радиуса нановискера на кинетику послойного роста и связанное с этим замедление нормального роста тонких вискеро́в, можно представить в унифицированной форме [201]

$$V_L = h\pi R^2 IF(\alpha) \quad (4.31)$$

В этом выражении в явном виде выделена формула для скорости нормального роста при чисто моноцентрическом зарождении, а безразмерная функция $F(\alpha)$ в модели Кащиева (К) и обобщенной модели Колмогорова (GKJMA) равна соответственно

$$F(\alpha) = \begin{cases} 1/(1 + 3^{1/3} \alpha^{2/3}), & \text{К} \\ 1/\alpha y_*(\alpha), & \text{GKJMA} \end{cases}, \quad (4.32)$$

где $y_*(\alpha)$ – решение трансцендентного уравнения (4.29). Очевидно, в обоих случаях $F(\alpha) \rightarrow 1$ при $\alpha \ll 1$ и $F(\alpha) \rightarrow 1/(3^{1/3} \alpha^{2/3})$ при $\alpha \gg 1$.

4.3. Адсорбционно-стимулированный рост по механизму «пар-жидкость-кристалл»

Рассмотрим теперь более подробно кинетику роста нановискеров произвольного латерального размера по механизму «пар-жидкость-кристалл», считая, что вещество поступает в каплю только из газообразной фазы. Такой рост в дальнейшем будем называть адсорбционно-стимулированным, поскольку всеми эффектами, вызванными диффузией адатомов, пренебрегается. Движущей силой ростового процесса является пересыщение пара, которое приводит к пересыщению раствора в жидкой капле на вершине нановискера. Рассмотрим формирование нановискеров с учетом реальной кинетики фазового перехода первого рода (кристаллизации пересыщенного раствора) в стационарных условиях [78,185,188,189]. Для этого необходимо, прежде всего, определить свободную энергию образования двумерного зародыша на границе. Считая зародыш диском моноатомной высоты h и радиуса r , в полной аналогии с формулой (1.25) для свободной энергии образования зародыша из i частиц (в единицах $k_B T$, T – температура поверхности, которую считаем равной температуре вискера) можно написать

$$\Delta F(i) = 2\sqrt{ai} - \Delta\mu i + \ln(\sigma n) \quad (4.33)$$

Первое слагаемое в этом выражении соответствует энергетически невыгодному процессу формирования границы зародыша. Коэффициент a определяется значением межфазовой энергии границы раздела жидкость-кристалл ε_{ls} и температуры:

$$a \equiv \pi\sigma \left(\frac{\varepsilon_{ls}}{k_B T} \right)^2, \quad (4.34)$$

где σ – площадь, занимаемая атомом на поверхности кристалла (удельный объем на атом в кристалле $\Omega_s = \sigma h$). Второе слагаемое в (4.33) дает изменение

химического потенциала системы при переходе i атомов полупроводникового материала из жидкой в твердую фазу. Разность химпотенциалов раствора и кристалла $\Delta\mu$ с учетом эффекта Гиббса-Томсона имеет вид

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 - \frac{R_0}{R} \quad (4.35)$$

Для разбавленного раствора $\Delta\mu^0 = \ln(\zeta + 1)$. В качестве характерного радиуса R_0 мы выберем величину, равную

$$R_0 = \frac{2(\Omega_s \gamma_{sv} - (3/2)\Omega_l \gamma_{lv})}{k_B T} \quad (4.36)$$

где Ω_l – удельный объем атома в жидкой фазе, γ_{lv} – поверхностная энергия на границе газ-жидкость и x_{eq} – равновесная процентная концентрация раствора. Величина R_0 несколько отлична от аналогичной величины в формуле Гиваргизова-Чернова (4.2) и учитывает, что кристаллизация происходит не непосредственно из пара, а из жидкой капли, также обладающей кривизной. Для получения (4.36) следует учесть две размерные добавки к химическим потенциалам. Увеличение химического потенциала кристалла равно поверхностной энергии боковой поверхности вискера, поделенной на число атомов в вискере, то есть $2\pi RL\gamma_{sv}\Omega_s/\pi R^2L = 2\gamma_{sv}\Omega_s/R$. Эффективный химический потенциал в кристаллической фазе в единицах $k_B T$ $\mu_s = \mu_s^0 + 2\gamma_{sv}\Omega_s/k_B T R$. Добавка к химическому потенциалу атомов полупроводникового материала в жидкой фазе примерно равна поверхностной энергии полусферы, поделенной на число атомов полупроводникового материала в капле, то есть $2\pi R^2\gamma_{lv}\Omega_l/(2/3)\pi R^3 = 3\gamma_{lv}\Omega_l/R$. Эффективный химический потенциал в фазе в жидкой фазе в единицах $k_B T$ $\mu_l = \mu_l^0 + 3\gamma_{lv}\Omega_l/k_B T R$. Беря разность $\Delta\mu = \mu_l - \mu_s$ и учитывая $\Delta\mu^0 = \mu_l^0 - \mu_s^0$, приходим к формулам (4.35), (4.36). Однако, поскольку $\Omega_s \approx \Omega_l$, поверхностная энергия γ_{sv} обычно в 4–6 раз больше γ_{lv} [172], различие между формулами Гиваргизова-Чернова (4.2) и (4.36) не столь существенно. Наконец, последнее слагаемое в (4.33) учитывает энтропийный эффект, приводящий к перенормировке скорости нуклеации.

Следуя стандартной процедуре, изложенной в Главе I, и считая, что зародыши растут в основном за счет присоединения атомов жидкости к границе островка, получаем выражения для скорости нуклеации I и латерального роста зародышей $v = dr/dt$, обычные в теории кристаллизации из растворов [19]

$$I(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sigma t_G} (\zeta + 1) \sqrt{\Delta\mu} \exp[-a / \Delta\mu], \quad (4.37)$$

$$v = \frac{\sqrt{\sigma}}{t_G} \zeta, \quad (4.38)$$

В приведенных выражениях величина $t_G = \frac{t_l}{C_{eq}\Omega_l}$ есть характерное время латерального роста зародыша и $t_l = \nu_D^{-1} \exp(E_D/k_B T)$ – характерное диффузионное

время в жидкой фазе. Подстановка (4.37), (4.38) в (4.4) дает выражение для параметра α в зависимости от пересыщения ζ и радиуса вискера R :

$$\alpha(\zeta, R) = \sqrt{\pi} \left(\frac{R}{\sqrt{\sigma}} \right)^3 \frac{G(\zeta)}{\zeta} \quad (4.39)$$

Здесь $G(\zeta)$ есть обезразмеренная скорость нуклеации (4.37):

$$G(\zeta) = (\zeta + 1) \sqrt{\Delta\mu(\zeta)} \exp \left[-\frac{a}{\Delta\mu(\zeta)} \right] \quad (4.40)$$

Для определения скорости нормального роста V_L запишем уравнение материального баланса для концентрации C полупроводникового материала в капле, считая для простоты форму капли полусферической:

$$\frac{2}{3} \pi R^3 \frac{dC}{dt} = 2\pi R^2 J - 2\pi R^2 \frac{r_l C}{\tau_A} - \frac{\pi R^2}{\Omega_s} V_L \quad (4.41)$$

Первый член в правой части здесь дает число частиц, адсорбированных на поверхности капли из газового потока интенсивности J за единицу времени, второй – число десорбированных частиц, третий – число частиц, перешедших в кристаллическую фазу. Величина $r_l \sim h \sim \sigma^{1/2}$ есть среднее межмолекулярное расстояние в жидкости, величина $\tau_A = \nu_A^{-1} \exp(E_A/k_B T)$ есть среднее время жизни частиц в жидкой фазе, E_A – активационный барьер десорбции с поверхности капли. В уравнении (4.41) пренебрегается градиентом концентрации C в объеме капли. В стационарном режиме должно быть $dC/dt=0$, откуда с учетом формулы (4.31) для V_L получаем самосогласованное уравнение для пересыщения

$$\left(\frac{R}{R_3} \right)^2 G(\zeta) F(\alpha(\zeta, R)) = \Phi - \zeta, \quad (4.42)$$

Здесь величина размерности длины R_3 равна

$$R_3 = \sqrt{\sigma} \left(\frac{\Omega_s}{\Omega_l} \frac{2r_l}{\sqrt{\pi h}} \right)^{1/2} \left(\frac{t_l}{\tau_l} \right)^{1/2}, \quad (4.43)$$

Очевидно, по порядку величины $R_3 / \sqrt{\sigma} \sim (t_l / \tau_l)^{1/2} \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ нм}$. Стоящая в правой части (4.42) величина Φ есть эффективное пересыщение пара по отношению к раствору в капле, которое и является термодинамической движущей силой ростового процесса:

$$\Phi = \frac{V \tau_l}{2r_l \Omega_s C_{eq}} - 1, \quad (4.44)$$

где $V = J \Omega_s$ – скорость осаждения материала в нм/сек. Функция $F(\alpha)$ в (4.42) определяется формулами (4.32), в зависимости от того, какая модель используется для учета перехода от моноцентрического к полицентрическому зарождению.

Разрешая численно уравнение (4.42) относительно пересыщения ζ при заданных параметрах Φ , a , R_c и R_3 , находим пересыщение как функцию радиуса R . Скорость нормального роста нановискера из пересыщенного раствора в

капле в соответствии со стационарным уравнением материального баланса в капле оказывается пропорциональной разности пересыщений в паре и в жидкости:

$$V_L = V_0(\Phi - \zeta) \quad (4.45)$$

с коэффициентом пропорциональности $V_0 = \frac{2r_l \Omega_s C_{eq}}{\tau_l} = \frac{V}{(\Phi + 1)}$.

В качестве примера на Рис. 79 приведено изображение GaAs нановискеров, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности GaAs(111)В, активированной Au [184], и сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей скорости роста вискеров V_L от их диаметра. Теоретические кривые получены в результате численного решения уравнений (4.42), (4.45) с учетом влияния конечного радиуса вискера в рамках обобщенной модели Колмогорова (первая формула (4.32)) и без него. Видно, что учет моноцентрического зарождения в области малых R приводит к более медленному возрастанию зависимости $V_L(R)$ и лучше соответствует экспериментальным данным, чем соответствующая кривая при чисто полицентрическом зарождении.

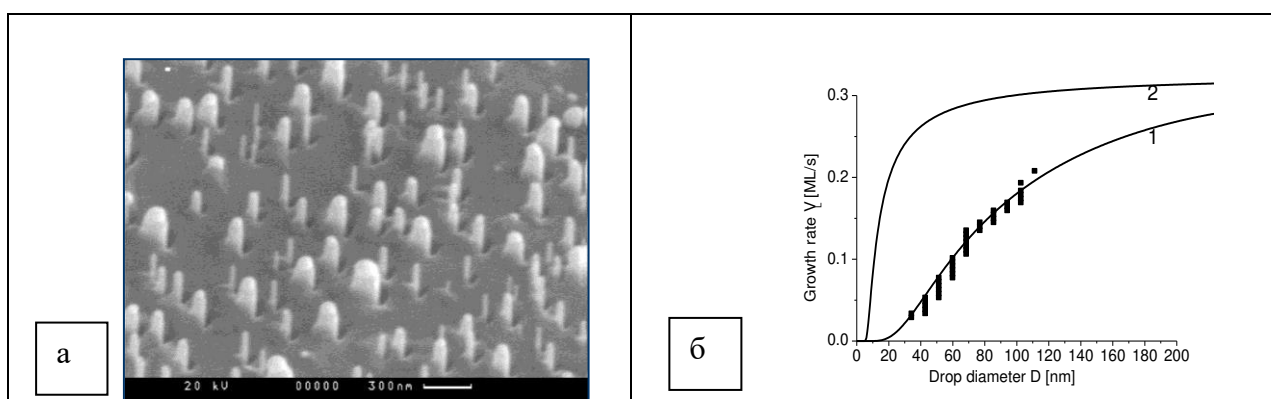


Рис. 79. а) Изображение GaAs нановискеров, полученное методом растровой электронной микроскопии. Параметры ростового эксперимента[184]: 2.5 нм слой Au, температура отжига = 610°C, ростовая температура $T=550^\circ\text{C}$, скорость осаждения $V=0.4$ МС/сек, 200 нм осажденного GaAs. б) Теоретическая кривая 1 получена численно из решения (4.42) при $\Phi=3$, $V_0=0.35$ ML/s, $a=15$ and $R_0=2.5$ nm. Кривая 2 получена при тех же параметрах в полицентрическом режиме зарождения. Черные прямоугольники получены по обработке изображения на Рис. 79 а).

4.4. Лимитирующие стадии адсорбционного роста

Если лимитирующей стадией роста по адсорбционному механизму являются процессы переноса на границе газ – жидкость, то пересыщение в газовой фазе существенно больше пересыщения в растворе ($\Phi \gg \zeta$). В этом случае из (4.44), (4.45) получаем тривиальный результат: $V_L = i_l \Omega_s J - 2r_l \Omega_s C_{eq} / \tau_A$, т.е. скорость роста определяется исключительно балансом процессов адсорбции

– десорбции на поверхности капли. При этом увеличение скорости нормального роста на поверхности под каплей объясняется лучшей адсорбцией и/или эффективностью химической реакции над каплей раствора, а также меньшей десорбцией с ее поверхности по сравнению с неактивированной поверхностью. Вискеры различного радиуса имеют в данном случае одинаковую длину.

Гиваргизов [172] предположил, что в типичных условиях ростового эксперимента 60–70-х годов лимитирующей стадией роста вискеро́в являлась кристаллизация пересыщенного раствора на границе жидкость-кристалл. Именно для этого случая и была предложена полуэмпирическая формула (4.1), которая хорошо описывала экспериментальные данные по росту Si вискеро́в микронных диаметров из паров SiCl₄ и H₂ на поверхности Si(111), активированной золотом, при ростовой температуре поверхности T=1000°C. В рассматриваемом случае можно считать, что рост вискеро́в происходит при $\Phi \sim \zeta$. Тогда можно получить автомодельное решение уравнения (4.42), воспользовавшись резкой зависимостью интенсивности нуклеации от пересыщения. Для этого представим функцию $\alpha(\zeta, R)$, определяемую выражением (4.4), и, как следствие – (4.39), в уже знакомом виде:

$$\alpha(\zeta, R) \cong \alpha(\Phi, R) \exp[-\Gamma(\Phi - \zeta)] \quad (4.48)$$

$$\text{Величина } \Gamma = -\left(\frac{\partial \Delta F(i_c)}{\partial \zeta}\right) \Big|_{\zeta=\Phi} = \frac{a}{(\Phi + 1)\Delta\mu^2(\Phi)} = i_c(\Phi)/(\Phi + 1) \text{ при невысоких}$$

значениях пересыщения газообразной среды по порядку величины равна критическому размеру классической теории нуклеации и поэтому много больше единицы. Подставляя (4.48) в (4.42) и учитывая (4.39), (4.46), получаем следующее выражение для скорости роста вискеро́в:

$$V_L = V \frac{\Delta\mu^2(\Phi)}{a} x = \frac{V}{a} \left[\ln(\Phi + 1) - \frac{R_0}{R} \right]^2 x, \quad (4.49)$$

Здесь $x = \Gamma(\Phi - \zeta)$ есть решение некоторого трансцендентного уравнения, параметрически зависящего от размера грани и пересыщения пара. Независимо от вида функции $F(\alpha)$, описывающей переход от моноцентрического к полицентрическому зарождению, это уравнение имеет вид [78]

$$\frac{xe^x}{F[\alpha(\Phi)e^{-x}]} = \frac{a}{\Delta\mu^{3/2}(\Phi)} \left(\frac{R}{R_3} \right)^2 \exp\left[-\frac{a}{\Delta\mu(\Phi)} \right] \quad (4.50)$$

Для краткости записи здесь не указаны зависимости α и $\Delta\mu$ от R . Вблизи нуля эффективной метастабильности газообразной фазы ($\Delta\mu(\Phi) \rightarrow 0$) скорость нуклеации очень мала, и режим роста грани вблизи минимального радиуса вискера, по-видимому, всегда моноцентрический. Тогда в левой части (4.50) нужно положить $F=1$, а решение (4.50) при $x \ll 1$ есть

$$x \cong \frac{a}{\Delta\mu^{3/2}(\Phi)} \left(\frac{R}{R_3} \right)^2 \exp\left[-\frac{a}{\Delta\mu(\Phi)} \right] \quad (4.51)$$

Используя формулу для скорости нормального роста вискера (4.49), получим следующую зависимость скорости роста от радиуса вискера и пересыщения пара:

$$V_L = V \left(\frac{R}{R_3} \right)^2 \Delta\mu^{1/2}(\Phi) \exp \left[-\frac{a}{\Delta\mu(\Phi)} \right] \quad (4.52)$$

Ясно, что главная зависимость от R здесь экспоненциальная, ее отличие от формулы (1.116) в том, что для моноцентрического зарождения пропадает коэффициент $1/3$ в экспоненте от работы образования.

При увеличении радиуса вискера R для данного пересыщения пара Φ начинает увеличиваться правая часть (4.50). Здесь возможны два предельных случая. В первом случае возрастание x до значений $x \sim 1$ происходит без смены режима зарождения с моноцентрического на полицентрический. Тогда в правой части (4.50) по-прежнему имеем $F \approx 1$, а решение для достаточно больших x при $\ln(xe^x) \approx x$ принимает вид

$$x \cong \ln A - \frac{a}{\Delta\mu(\Phi)} \quad (4.53)$$

где $A \equiv \frac{a}{\Delta\mu^{3/2}(\Phi)} \left(\frac{R}{R_3} \right)^2$. Подставляя это решение в формулу для скорости нормального роста (4.49), получим

$$V_L = V \left[\ln A \frac{\Delta\mu^2(\Phi)}{a} - \Delta\mu(\Phi) \right] \quad (4.54)$$

Во втором предельном случае возрастание решения (4.50) сопровождается переходом к полицентрическому зарождению. Тогда в левой части (4.50) нужно положить $F \approx 1/3^{1/3} \alpha^{2/3}$. Решение для x при $\ln[(x/3)e^{x/3}] \cong x/3$ принимает вид

$$x \cong 3 \ln B - \frac{a}{\Delta\mu(\Phi)} \quad (4.55)$$

где $B \equiv \frac{1}{3^{4/3} \pi^{1/3}} \left(\frac{\Phi}{\Phi+1} \right)^{2/3} \left(\frac{\sqrt{\sigma}}{R_3} \right)^2 \frac{a}{\Delta\mu^{11/6}(\Phi)}$. Соответственно, скорость роста вискера при полицентрическом зарождении равна

$$V_L = V \left[\ln B \frac{3\Delta\mu^2(\Phi)}{a} - \Delta\mu(\Phi) \right] \quad (4.56)$$

Полученные выражения (4.52), (4.54), (4.56) показывают, что при росте, лимитированном процессами нуклеацией на границе жидкость-кристалл, при увеличении R скорость роста сначала возрастает экспоненциально, а в области промежуточных R примерно квадратична по эффективному пересыщению пара $\Delta\mu(\Phi) \equiv \Delta\mu_v = \Delta\mu^0(\Phi) - R_0/R$. Логарифмические множители описывают переход от моноцентрического к полицентрическому зарождению. Сравнивая формулы (4.54), (4.56) с эмпирической формулой Гиваргизова-Чернова (4.1), убеждаемся, что соответствие между ними получается, если в (4.54), (4.56) отбросить

линейный по $\Delta\mu(\Phi)$ отрицательный член. Это иногда можно сделать, так как множители $\ln A$ и $\ln B$ – большие величины благодаря малости R_3 , в этом и суть решений (4.53), (4.55) при достаточно больших x . Таким образом, самосогласованная модель адсорбционно-стимулированного роста вискероов позволяет обосновать формулу Гиваргизова-Чернова в некоторой области параметров. Найденный коэффициент кристаллизации из жидкого раствора в капле убывает с увеличением межфазовой энергии на границе жидкость-кристалл. Пренебрегая всеми логарифмическими зависимостями, отбрасывая линейный по $\Delta\mu(\Phi)$ член и используя формулу (4.34) для параметра a , качественное выражение для скорости роста вискероов можно представить в виде:

$$V_L \propto \frac{k_{vl}V}{\pi\sigma} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_{ls}} \right)^2 \left[\Delta\mu^0(\Phi) - \frac{R_0}{R} \right]^2 \begin{cases} 1, mono \\ 3, poly \end{cases} \quad (4.57)$$

Здесь мы для общности ввели эффективный коэффициент конденсации на поверхности капли k_{vl} , описывающий, в частности, скорость пиролиза при ростовой температуре. Коэффициент I в (4.57) относится к моноцентрическому, а 3 – к полицентрическому зарождению. Предположим, что стационарную формулу типа (4.57) при соответствующем усреднении по времени можно применить и к росту на неактивированной поверхности подложки. Ясно, что режим зарождения на подложке всегда полицентрический, поэтому $V_s \propto k_{vs} V \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_{vs}} \right)$. Для отношения длины вискероов и средней высоты неактивированной поверхности тогда получаем соотношение (1.117), приведенное в вводной главе:

$$\frac{L}{H_s} \sim \frac{k_{vl}}{k_{vs}} \left(\frac{\gamma_{vs}}{\gamma_{ls}} \right)^2 \begin{cases} 1/3, mono \\ 1, poly \end{cases}$$

При его получении мы учли, что межфазовые энергии на границах газ-кристалл и жидкость-кристалл относятся примерно так же, как и соответствующие поверхностные энергии: $\varepsilon_{vs}/\varepsilon_{ls} \approx \gamma_{vs}/\gamma_{ls}$. Таким образом, при адсорбционном росте более высокая скорость роста вискероов по сравнению с неактивированной поверхностью объясняется снижением поверхностной энергии на границе жидкость-кристалл по сравнению с границей пар-кристалл и, как следствие – уменьшением активационного барьера образования зародышей кристаллической фазы. На Рис.80 представлены изображение SiGe нановискероов, выращенных методом плазмо-индуцированной газофазной эпитаксии на поверхности Si(111), активированной Au [277], экспериментальная и расчетная зависимости $L(R)$ по формуле (4.57) (в моноцентрическом режиме зарождения). Эти данные демонстрируют влияние эффекта Гиббса-Томсона на длину вискероов. Расшифровка кинетического коэффициента кристаллизации позволяет получать численные значения для межфазовой энергии на границе жидкость-кристалл по измеренным зависимостям $L(R)$.

Если учесть большие по численному значению, но мало меняющиеся при изменении R логарифмические множители в полученных выражениях, то при типичных для границ жидкость-кристалл значениях константы $a \sim 20$ единиц [18], пересыщениях $\Delta\mu^0 < 1$ и $k_{vl} \sim 1$ абсолютные значения коэффициентов кристаллизации будут меньше, но порядка единицы. Например, в моноцентрической моде формуле (4.54) можно придать вид

$$\frac{V_L}{V} = k_{vl} \left[\ln \left(\frac{a}{\Delta\mu_0^{7/2}} \left(\frac{R_0}{R_3} \right)^2 + \ln \left(\frac{r^2}{(1-1/r)^{3/2}} \right) \right) \right] \frac{\Delta\mu_0^2}{a} (1-1/r)^2 \equiv k(1-1/r)^2, \quad (4.58)$$

где $\Delta\mu_0 = \Delta\mu^0(\Phi)$ и $r = R\Delta\mu_0/R_0$. При $\Delta\mu_0 = 0.7$, $k_{vl} = 1$, $R_0 = 20$ нм, $a = 20$, $R_3 = 10^{-3}$ нм и $r = 4$ это дает значение $k = 0.65$. Проведенный анализ показывает, что эффект Гиббса-Томсона дает квадратичную зависимость длины вискероидов от $1/R$, тогда как переход от моно- к полицентрическому зарождению дает лишь логарифмические поправки.

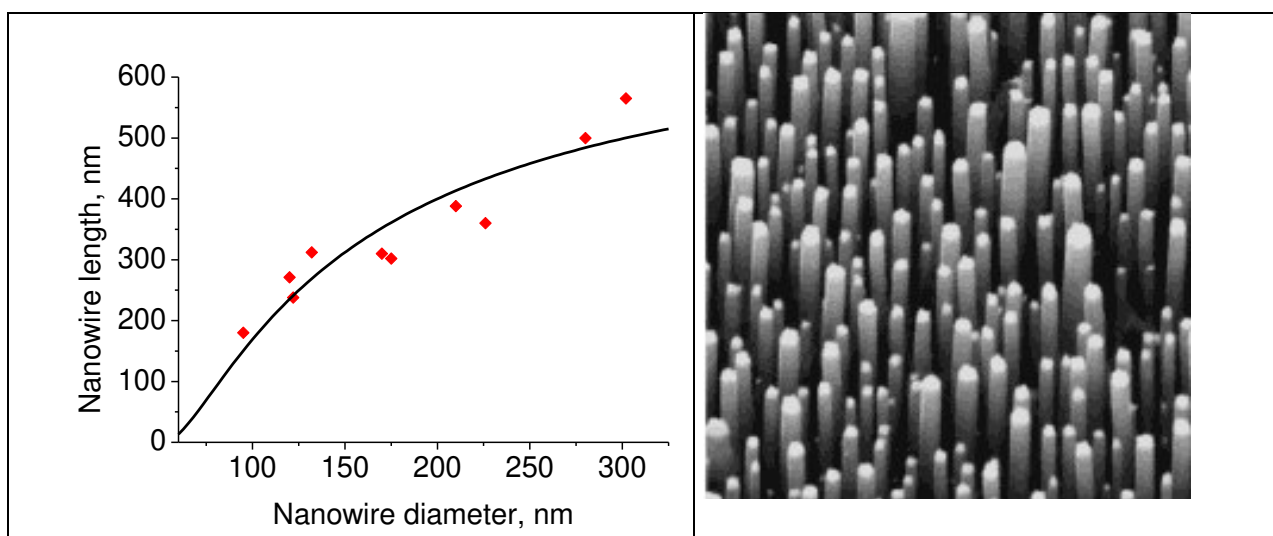


Рис.80. Изображение SiGe нановискероидов на поверхности Si(111)-Au (справа); экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) зависимости длины от диаметра. Расчет проведен по формуле (4.57) при $\Phi =$, $R_0 =$ и $a =$.

4.5 Диффузионная теория формирования нановискероидов

В данном параграфе излагается диффузионная теория роста нановискероидов, построенная в работе [202] и обобщающая результаты более ранних работ различных авторов [193,197–200,272–274]. Рассматриваемая ниже модель роста учитывает следующие кинетические процессы (см. Рис.73): (а) адсорбция на поверхности капли с интенсивностью $J = V/\Omega$ (V – скорость осаждения полупроводникового материала, Ω_s – объем атома в твердой фазе); (б) десорбция с поверхности капли с вероятностью $1/\tau_i$; (в) рост неактивированной поверхности со средней скоростью V_s и (г) диффузионный поток адатомов на

вершину ННК $j_{diff}(L)$. Этот диффузионный поток складывается из адатомов, адсорбированных непосредственно на боковых стенках вискера с интенсивностью $J \sin \alpha$ (α есть эффективный угол падения потока) и из адатомов, пришедших на боковые стенки с поверхности подложки. Поток адатомов с поверхности подложки к основанию вискера равен $j_{diff}(0)$. В отличие от элементарной модели п. IV.1, этот поток будет теперь определяться из решения диффузионного уравнения для концентрации адатомов на поверхности подложки. Вероятность десорбции с боковых стенок равна $1/\tau_f$. Все вискеры для простоты считаем цилиндрами постоянного радиуса R и длины L , которая отсчитывается от поверхности эпитаксиального слоя со средней толщиной $H_s = V_s t$, где t – время роста. Капля считается полусферой радиуса R . Нуклеацией на боковых стенках вискером пренебрегается. Поверхностную плотность вискером считаем равной плотности капель: $N_w = N_{drop}$, поскольку в чисто диффузионной модели размерные эффекты типа Гиббса-Томсона не учитываются. Средний радиус ансамбля вискером обозначаем $\langle R \rangle$. На поверхности подложки учитываются процессы (а) адсорбции с интенсивностью J ; (б) диффузии; (в) нуклеации и роста двумерных слоев и (г) десорбции (см. Рис.73). Процессы нуклеации и десорбции совместно определяют эффективное время жизни адатома на поверхности τ_s . Все процессы считаются происходящими при одинаковой температуре поверхности T . Влияние скрытой теплоты конденсации, охлаждение вискером в процессе роста и прочие температурные эффекты не учитываются. Пренебрежение теплотой конденсации считается допустимым при исследовании ростовых процессов, когда пренебрегается теплотой перехода газ-кристалл и, следовательно, тем более допустимо для перехода жидкость-кристалл [172]. Охлаждение вершины вискером при росте на «горячей» подложке в высоковакуумных условиях может быть существенно для достаточно длинных вискером, этот вопрос будет рассмотрен ниже.

В стационарном режиме роста концентрации адатомов на боковой поверхности n_f и на поверхности подложки n_s при учете указанных процессов подчиняются следующим диффузионным уравнениям:

$$D_f \frac{d^2 n_f}{dz^2} + J \sin \alpha - \frac{n_f}{\tau_f} = 0, \quad (4.59)$$

$$D_s \Delta n_s + J - \frac{n_s}{\tau_s} = 0, \quad (4.60)$$

Здесь D_f и D_s есть коэффициенты диффузии адатома на боковой поверхности ННК и на поверхности подложки соответственно, Δ – двумерный оператор Лапласа в плоскости поверхности подложки, координатная ось z направлена перпендикулярно поверхности. Диффузионную задачу на поверхности подложки предполагаем радиально симметричной. Общее решение для концентраций имеет вид:

$$n_f(z) = J \tau_f \sin \alpha + a_1 \cosh(z / \lambda_f) + a_2 \sinh(z / \lambda_f) \quad (4.61)$$

$$n_s(r) = J\tau_s + c_1 I_0(r/\lambda_s) + c_2 K_0(r/\lambda_s) \quad (4.62)$$

Как и ранее, $\lambda_f = \sqrt{D_f \tau_f}$ есть диффузионная длина на боковой поверхности, лимитированная десорбцией, $\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}$ – эффективная диффузионная длина адатома на поверхности подложки (обычно лимитированная нуклеацией), r – расстояние от центра вискера в плоскости поверхности подложки. Функции I_m и K_m здесь и далее есть модифицированные функции Бесселя порядка m в стандартных обозначениях, I – возрастающие, K – убывающие на бесконечности [207]. Для определения четырех констант в (4.61), (4.62) необходимо четыре граничных условия, которые мы выберем следующим образом:

1) Обращение в ноль потока адатомов на границе питающей полосы радиуса R_W

$$\left. \frac{dn_s}{dr} \right|_{r=R_W} = 0, \quad (4.63)$$

Для ансамбля вискероидов одинакового радиуса величина $R_W = 1/\sqrt{\pi N_W}$ есть половина среднего расстояния между центрами ННК. В общем случае определение для R_W дано ниже.

2) Условие равенства потоков адатомов на границе вискера и подложки

$$D_s \left. \frac{dn_s}{dr} \right|_{r=R} = -D_f \left. \frac{dn_f}{dz} \right|_{z=0}, \quad (4.64)$$

Это граничное условие выражает собой уравнение непрерывности: поток к основанию ННК с поверхности подложки должен быть равен потоку вверх при $z=0$. При этом запрещается формирование «пьедесталов» у основания вискера.

3) Условие непрерывности химических потенциалов адатомов на границе вискера и подложки

$$\sigma_s n_s(R) = \sigma_f n_f(0), \quad (4.65)$$

Здесь σ_s , σ_f – площади адсорбционных мест на основной и боковой поверхности. В (4.65) учтено, что химический потенциал разреженной системы адатомов равен $\ln(\sigma n)$.

4) Условие обращения в ноль концентрации адатомов на границе с каплей

$$n_f(L) = 0, \quad (4.66)$$

В действительности, вид условия на вершине вискера не сильно сказывается на окончательных результатах. Например, замена (4.66) на условие равенства пересыщений [274] приведет к сдвигу решения на несущественную малую величину.

Формулы (4.61)–(4.66) позволяют найти точные решения для концентраций адатомов на поверхности и на боковых стенках вискера. Интересующий нас диффузионный поток на вершину $j_{diff}(L)$ определяется согласно

$$j_{diff}(L) = -D_f 2\pi R \left. \frac{dn_f}{dz} \right|_{z=L}, \quad (4.67)$$

Затем результат для $j_{diff}(L)$ подставляется в условие материального баланса на вершине вискера, что и дает скорость роста dL/dt . В отсутствие задержек роста, вызванных размерными эффектами Гиббса-Томсона и одноцентрического зарождения (об их учете см. следующий параграф) уравнение баланса для скорости роста вискера имеет вид (4.8).

После ряда вычислений получаем следующие точные результаты для плотности адатомов на поверхности подложки и для скорости роста вискера:

$$\frac{n_s(r)}{J\tau_s} = 1 - \beta \left[\frac{\cosh(L/\lambda_f) - (\sigma_f\tau_f/\sigma_s\tau_s)\sin\alpha(\cosh(L/\lambda_f) - 1)}{\beta U(R/\lambda_s)\cosh(L/\lambda_f) - U'(R/\lambda_s)\sinh(L/\lambda_f)} \right] U(r/\lambda_s), \quad (4.68)$$

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \frac{R_*(R/\lambda_s, R_w/\lambda_s, L/\lambda_f, \beta)}{R}, \quad (4.69)$$

Как и ранее, коэффициент $\varepsilon = \frac{V - V_s}{V}$ учитывает рост подложки, а

коэффициент $\gamma = \frac{2C_{eq}r_l\Omega_s}{V\tau_l} = \frac{1}{\Phi + 1} \cong \frac{2x_{eq}}{(V/h)\tau_l}$ – десорбцию с поверхности капли.

Функция $U(x)$ в (4.68) определена согласно

$$U(x) = K_1(R_w/\lambda_s)I_0(x) + I_1(R_w/\lambda_s)K_0(x) \quad (4.70)$$

Функция $U'(R/\lambda_s)$ обозначает производную U по x при $x=R/\lambda_s$.

Безразмерный параметр $\beta = (\sigma_s\lambda_s D_f / \sigma_f\lambda_f D_s) \cong \sqrt{D_f\tau_s / D_s\tau_f}$. Функция R_* размерности длины, которую мы в дальнейшем будем называть диффузионным радиусом или радиусом сбора адатомов, имеет вид

$$R_* = 2\lambda_f \left[\frac{(\lambda_s/\lambda_f)\beta + \sin\alpha(\cosh(L/\lambda_f) - 1 + \beta G \sinh(L/\lambda_f))}{\beta G \cosh(L/\lambda_f) + \sinh(L/\lambda_f)} \right], \quad (4.71)$$

где

$$G \equiv -\frac{U(R/\lambda_s)}{U'(R/\lambda_s)} = \frac{I_1(R_w/\lambda_s)K_0(R/\lambda_s) + K_1(R_w/\lambda_s)I_0(R/\lambda_s)}{I_1(R_w/\lambda_s)K_1(R/\lambda_s) - K_1(R_w/\lambda_s)I_1(R/\lambda_s)}, \quad (4.72)$$

Заметим, что функция G всегда положительна при $R < R_w$ и ее знаменатель обращается в ноль в нефизическом случае $R=R_w$, соответствующем касанию вискером друг друга. В случае неодинаковых вискером для определения радиуса питающей полосы R_w необходимо привлечь условие непрерывности концентрации адатомов на границе питающей полосы для вискером с различными радиусами R :

$$n_s(R, r = R_w) = n_s(<R>, R_w = 1/\sqrt{\pi N_w}), \quad (4.73)$$

Здесь в правой части стоит среднее значение концентрации при среднем значении радиуса ансамбля вискером $<R>$ и при среднем расстоянии между их центрами. Использование условия (4.73) в выражении (4.68) позволяет найти R_w как функцию N_w , R и $<R>$. Отметим, что, согласно (4.68), поле концентрации адатомов вокруг вискера длины L зависит от L . Двумя подгоночными параметрами изложенной модели являются диффузионная длина на поверхности λ_s и параметр ε , оба они зависят от характера

эпитаксиального роста на неактивированной поверхности подложки. Представленные результаты дают точное решение задачи о диффузионном росте вискерев; ниже мы рассмотрим различные предельные моды диффузионного роста и некоторые физические следствия изложенной теории.

Для достаточно длинных ННК ($L/\lambda_f \gg 1$) и $\alpha=90^\circ$ формулы (4.69), (4.71) дают диффузионную зависимость $L = (\varepsilon - \gamma + 2\lambda_f / R)H$ типа (4.17), использованную для объяснения газофазного роста III-V InAs и InP нановискерев за счет диффузии адатомов с боковой поверхности [268]. Далее отметим, что если бы в формуле (4.69) диффузионный радиус R_* был константой, то полученный результат перешел бы в простейшую $L(R)$ зависимость при диффузионном росте типа $L = (\varepsilon - \gamma + const / R)H$, где значение константы уже не равно $2\lambda_f$, поскольку учитывает приход адатомов с поверхности подложки. Различные феноменологические варианты диффузионной модели, описывающие зависимость R_* от приведенной длины ННК L/λ_f [172,193,201,274], уже рассмотрены в п. 4.1. При учете диффузии с поверхности подложки R_* , вообще говоря, является функцией трех переменных: $R_* = R_*(R/\lambda_s, R_w/\lambda_s, L/\lambda_f)$. На Рис.81 приведены типичные зависимости функции R_* от диаметра вискера $2R$ при фиксированной плотности вискерев и от плотности вискерев при фиксированном диаметре. Рис. 81(а) показывает, что функция R_* убывает с увеличением латерального размера вискера, выходя на некоторую константу при больших R . Для приведенного на рисунке примера R_* можно считать константой, начиная с диаметра $2R \approx 100$ нм, тогда как для более тонких вискерев R_* быстро возрастает. Следовательно, тонкие вискеры при определенных условиях могут расти гораздо быстрее, чем это предсказывается классической диффузионной зависимостью $1/R$. Согласно Рис. 81 (б), при достаточно малой плотности вискерев диффузионный радиус R_* также можно считать константой. Однако при увеличении плотности начинает сказываться конкуренция захвата адатомов соседними вискерами, в результате чего длина вискерев уменьшается. В приведенном примере пороговая плотность, при которой начинается уменьшение R_* , составляет значения 10^7-10^8 см⁻², увеличиваясь с возрастанием радиуса вискерев.

Рассмотрим асимптотику решения для R_* (4.71) при $L/\lambda_f \ll 1$, справедливую для достаточно коротких вискерев. В этом случае

$$R_* = \frac{2\lambda_s}{G} = 2\lambda_s \left[\frac{I_1(R_w/\lambda_s)K_1(R/\lambda_s) - K_1(R_w/\lambda_s)I_1(R/\lambda_s)}{I_1(R_w/\lambda_s)K_0(R/\lambda_s) + K_1(R_w/\lambda_s)I_0(R/\lambda_s)} \right], \quad (4.74)$$

В случае больших диффузионных длин $R/\lambda_s \ll 1$, используя известные выражения для присоединенных функций Бесселя при малых значениях аргумента [207], из (4.69), (4.74) получаем

$$\frac{dL}{dH} \cong \varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_s^2}{R^2 \left[-\ln(R/\lambda_s) + K_1(R_w/\lambda_s)/I_1(R_w/\lambda_s) \right]} \quad (4.75)$$

Если среднее расстояние между вискерами намного меньше диффузионной длины ($R_w/\lambda_s \ll 1$), то формула (4.75) сводится к $dL/dH \cong \varepsilon - \gamma + 4(R_w/R)^2$. Для

нахождения R_W используем асимптотику (4.68) при малых R/λ_s и R_W/λ_s , справедливую для не слишком больших отношений R_W/R :

$$n_s(r) \cong \frac{J\tau_s}{2} \left(\frac{R_W}{\lambda_s} \right)^2 \ln \left(\frac{r}{R} \right). \quad \text{Подстановка данного выражения в (4.73) позволяет}$$

приблизительно найти R_W в явном виде через N_W , R и $\langle R \rangle$. Окончательный результат для длины вискера не зависит от λ_s , поскольку в рассматриваемом случае поток адатомов с поверхности подложки лимитируется не диффузионной длиной, а средним расстоянием между вискерами. Асимптотика (4.75) имеет вид

$$L \cong [\varepsilon - \gamma + 4X] \quad (4.76)$$

Здесь величина $X=(R_W/R)^2$ есть решение трансцендентного уравнения

$$X \ln X = \left(\frac{\langle R \rangle}{R} \right)^2 q \ln q \quad (4.77)$$

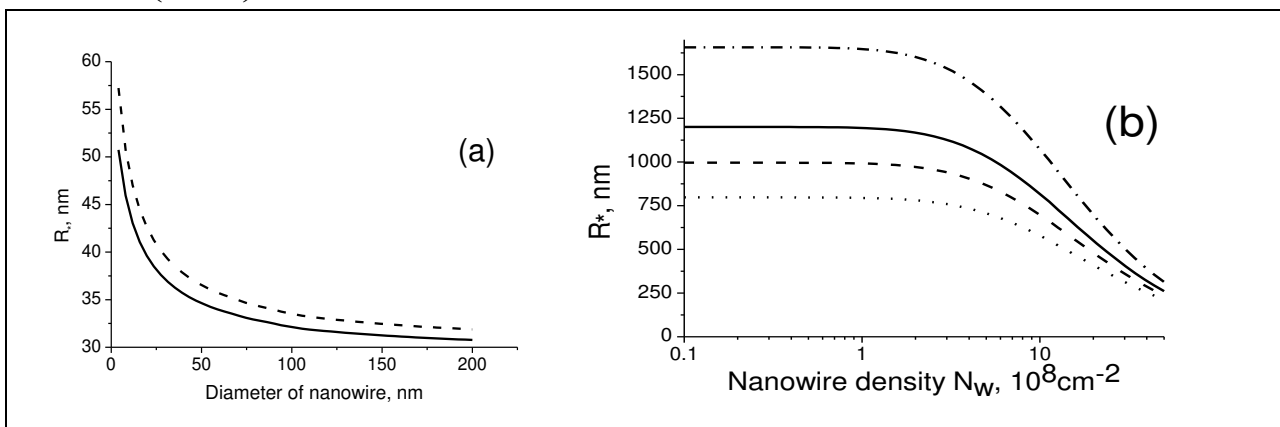


Рис.81 (а) - Зависимость функции R^* от диаметра вискера $2R$ при $\langle R \rangle=60$ нм, $\lambda_s=25$ нм, $\lambda_f=10000$ нм, $\tau_s=2.5$ сек, $\tau_f=4000$ сек, $\sigma_s=0.553$ нм², $D_f=D_s=2.5 \times 10^{-12}$ см²/сек, $\beta=0.3$, $L=1000$ нм для 2 значений $N_w=3 \times 10^7$ см⁻² (пунктирная линия) и 5×10^8 см⁻² (сплошная линия). (б) – Зависимость функции R^* от плотности вискеров при радиусах $R=10$ (штрих-пунктир), 20 (сплошная), 30 (штрих), 50 (пунктир) нм при следующих значениях параметров: $\langle R \rangle=20$ нм, $\lambda_s=200$ нм, $\lambda_f=10000$ нм, $\tau_s=160$ сек, $\tau_f=4000$ сек, $\sigma_s=0.553$ нм², $D_f=2D_s=2.5 \times 10^{-12}$ см²/сек, $\beta=2.4$, $L=1000$ нм.

где $q = \frac{1}{\pi N_W \langle R \rangle^2}$ – обратная доля поверхности, занятой вискерами.

В противоположном случае, когда расстояние между вискерами много больше диффузионной длины ($R_W/\lambda_s \gg 1$), (4.75) переходит в формулу, не зависящую от плотности N_W :

$$L \cong \left[\varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_s^2}{R^2 \ln(\lambda_s / R)} \right], \quad (4.78)$$

Рассмотрим теперь случай, когда эффективная диффузионная длина адатомов на поверхности мала по сравнению с расстоянием между вискерами ($R_W/\lambda_s \gg 1$), а соотношение между R и λ_s произвольно. Тогда формулы (4.69), (4.74) дают

$$L \cong \left[\varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_s K_1(R/\lambda_s)}{RK_0(R/\lambda_s)} \right] H, \quad (4.79)$$

В пределе $R/\lambda_s \ll 1$ формула (4.79) переходит в (4.78), а при $R/\lambda_s \gg 1$ дает классическую диффузионную зависимость L/R :

$$L \cong \left[\varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_s}{R} \right] H, \quad (4.80)$$

Проведем теперь численные оценки диффузионных вкладов в длину вискера, описываемых формулами (4.76)–(4.80), для случая GaAs вискером, выращиваемых методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности GaAs(111)В, активированной каплями Au, при ростовой температуре поверхности $T=590^\circ\text{C}$. В данном случае диффузионная длина атомов Ga на боковой поверхности (110) порядка нескольких мкм [195], поэтому для вискером с длиной порядка 1 мкм использование приближения $L/\lambda_s \ll 1$ представляется оправданным.

Диффузионная длина одиночного атома Ga на поверхности (111) составляет величину порядка нескольких мкм [196]. Однако, активное зарождение островков и рост на поверхности подложки (по данным работ [193,194], слой на подложке потребляет до 50% всего материала, осажденного на поверхность) существенно уменьшают значение λ_s . По данным работ [189,193,194,270] превышение длины самых тонких ($R \approx 20$ нм) вискером L над эффективной толщиной осаждения H составляет не более 10 раз. При типичных значениях плотности вискером $N_w = 10^9 \text{ см}^{-2}$ среднее расстояние между ними $1/\sqrt{\pi N_w} = 180$ нм. Для того, чтобы «работала» асимптотика при $R_w/\lambda_s \ll 1$ (4.76), в этом случае нужно, чтобы значение λ_s было не менее 500 нм. Но тогда член $4X \sim 4/(\pi N_w R^2)$ в (4.76) при $R=20$ нм дает отношение $L/H > 300$, то есть нереально высокую скорость роста и длину вискером. Если же эффективная диффузионная длина λ_s составляет несколько десятков нм, то будет «работать» асимптотика (4.79) при $R_w/\lambda_s \gg 1$, которая в обоих предельных случаях (4.78) и (4.80) дает разумные отношения L/H порядка 1–10. Например, при $\lambda_s=40$ нм для вискера радиуса $R=20$ нм член $2(\lambda_s/R)^2/\ln(\lambda_s/R)$ в (4.78) равен 11.5, а член $2\lambda_s/R$ в (4.80) при $R=100$ нм равен 0.8. Подробное сравнение диффузионной теории с результатами экспериментов по выращиванию вискером в различных системах материалов будет дано в п. IV.10–IV.12.

Суммируя все сказанное, можно выделить следующие упрощенные выражения для диффузионного радиуса R^* в основной формуле диффузионного роста (4.69) в наиболее часто встречающихся на практике случаях, в зависимости от отношений L/λ_s , R_w/λ_s и R/λ_s :

$$R_* = \begin{cases} 2\lambda_f \sin \alpha; L / \lambda_f \gg 1 \\ 2\lambda_s; L / \lambda_f \ll 1, R_w / \lambda_s \gg 1, R / \lambda_s \gg 1 \\ \frac{2\lambda_s^2}{R \ln(\lambda_s / R)}; L / \lambda_f \ll 1, R_w / \lambda_s \gg 1, R / \lambda_s \ll 1 \\ \frac{4}{\pi N_w R}; L / \lambda_f \ll 1, R_w / \lambda_s \ll 1 \end{cases} \quad (4.81)$$

В третьей формуле мы заменили слабо меняющийся логарифм его значением при среднем радиусе вискероов $\langle R \rangle$. Видно, что первые две асимптотики дают диффузионную зависимость типа длины вискера от радиуса типа $1/R$, а третья и четвертая – типа $1/R^2$, в третьей асимптотике присутствует также слабая логарифмическая добавка. Первая асимптотика характерна для газофазного роста длинных вискероов с адсорбцией материала на боковых стенках. Наиболее вероятными кандидатами на описание роста вискероов при молекулярно-пучковой эпитаксии в случае больших (порядка нескольких микрон) диффузионных длин на боковых стенках за счет диффузии адатомов с поверхности подложки вверх являются вторая и третья асимптотики.

4.6. Определение диффузионной длины и связь с феноменологической моделью

В предыдущем изложении мы считали, что параметры ε и λ_s являются независимыми. По физическому смыслу оба эти параметра связаны с ростом слоя на неактивированной поверхности. Интуитивно ясно, что чем больше частиц уходит с поверхности подложки на вискероы, тем больше должна быть эффективная диффузионная длина λ_s , и наоборот. Нашей целью является установление связи между эффективной диффузионной длиной на поверхности подложки λ_s (или радиусом диффузионного сбра частиц с подложки R_*) с экспериментально измеряемым параметром или ε , исходя из закона сохранения вещества на поверхности подложки. Общее выражение для диффузионного

потока к основанию вискера получается по формуле $j_{diff}(0) = D_s 2\pi R \frac{dn_s}{dr} \Big|_{r=R}$ с

использованием точного решения для n_s (4.68). Результат для $j_{diff}(0)$ имеет вид

$$j_{diff}(0) = 2\pi R \frac{V}{\Omega_s} \left[\frac{\beta \lambda_s \cosh(L / \lambda_f) - \lambda_f \sin \alpha (\cosh(L / \lambda_f) - 1)}{\beta G \cosh(L / \lambda_f) + \sinh(L / \lambda_f)} \right] \quad (4.82)$$

Сравнивая это выражение с формулой (4.71) R_* , находим точное соотношение между $j_{diff}(0)$ и R_*

$$j_{diff}(0) = \pi R \frac{V}{\Omega_s} \left[R_* \cosh(L / \lambda_f) - 2\lambda_f \sin \alpha \sinh(L / \lambda_f) \right] \quad (4.83)$$

В общем случае зависимость функции R_* от R/λ_s приводит к более сложной зависимости диффузионного потока от R , нежели простая пропорциональность $j_{diff}(0) \propto R$.

Применим теперь соображения баланса, аналогичные п. IV.1, для определения связи между ε и общим диффузионным потоком на вис커ры. При построении диффузионной модели п. IV.1 предполагалось, что частица не десорбируется с поверхности подложки, поэтому у частицы есть две вероятности: вероятность мигрировать на боковые стенки вискеро-в $\varepsilon = 1 - V_s/V$ и вероятность встроиться в растущий на подложке слой $1 - \varepsilon = V_s/V$. Такая ситуация характерна для технологических режимов роста вискеро-в методами молекулярно-пучковой эпитаксии [192,193,201,269,270] и магнетронного осаждения [275,282,283]. В случае газовой эпитаксии и для установления связи с теоретическими моделями высокотемпературного адсорбционно-стимулированного роста [171,186,279], сейчас мы учтем возможность десорбции с поверхности. Для этого введем три вероятности: вероятность $\varepsilon_1 = \Omega_s J_\Sigma / V$ ухода адатома на вис커ры (J_Σ – суммарный диффузионный поток с единицы площади поверхности на вис커ры), вероятность $\varepsilon_2 = V_s/V$ быть захваченным растущим на подложке слоем и вероятность $\varepsilon_3 = V_{des}/V$ десорбироваться с поверхности (V_{des} – суммарная скорость десорбции). Очевидно, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 1$ и $\varepsilon = 1 - V_s/V = 1 - \varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_3$, именно величина ε должна фигурировать в формуле (4.69) для скорости роста вискеро-в. В выражении для диффузионного потока теперь должна стоять не величина ε , а вероятность $\varepsilon_1 = \varepsilon - \varepsilon_3$ за вычетом десорбированных частиц. Оценки для вероятностей ε_i в различных режимах диффузионного роста будут даны в п. IV.9. Сейчас же учтем, что суммарный диффузионный поток адатомов на вис커ры, отнесенный к единице площади поверхности $J_\Sigma = \varepsilon_1 V / \Omega_s$, равен плотности вискеро-в, умноженной на поток (4.83), усредненный с нормированной на единицу функцией распределения капель по размерам $f(R)$:

$$\varepsilon_1 \frac{V}{\Omega_s} = N_w \langle j_{diff}(0) \rangle; \quad \langle j_{diff}(0) \rangle = \int_0^\infty dR f(R) j_{diff}(0, R) \quad (4.84)$$

Данное условие связи совместно с (4.82) или (4.83) при известном распределении $f(R)$ можно рассматривать как самосогласованное уравнение для эффективной диффузионной длины λ_s или радиуса диффузионного сбора R^* как функций ε_1 и параметров начального распределения капель по размерам. Проводя усреднение в (4.83), получаем уравнение

$$\frac{\varepsilon_1}{\pi N_w \langle R \rangle} = \frac{\langle R^* R \rangle}{\langle R \rangle} \cosh(L / \lambda_f) - 2 \lambda_f \sin \alpha \sinh(L / \lambda_f) \quad (4.85)$$

Если R^* считать не зависящим от R , что приближенно справедливо для не слишком тонких вискеро-в (см. Рис. 81 а)), то усреднение пропадает, и уравнение (4.69) с учетом (4.85) в точности сводится к феноменологическому уравнению диффузионного роста (4.13) с заменой ε на ε_1 в формуле (4.14) для R_l :

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \frac{\varepsilon_1}{\pi \langle R \rangle N_w R \cosh(L / \lambda_f)} + \frac{2 \lambda_f \sin \alpha \tanh(L / \lambda_f)}{R} \quad (4.86)$$

При $\varepsilon = \varepsilon_1$ и $\sin\alpha = 0$ это выражение совпадает с результатом работ [193,201]. Сравнивая (4.86) при $L/\lambda_f \ll 1$ с формулой (4.80), убеждаемся, что в случае $R \gg \lambda_s$ связь между R^* , λ_s и ε_1 имеет вид

$$\lambda_s = \frac{R^*}{2} = \frac{\varepsilon_1}{P_w} \cong \frac{\varepsilon}{P_w}, \quad (4.87)$$

Здесь $P_w = 2\pi \langle R \rangle N_w$ – средний периметр основания вискерев на единицу площади поверхности. Приближенное равенство (4.87) соответствует малой десорбции с поверхности подложки, что справедливо практически во всех современных технологических методах выращивания вискерев.

Рассмотрим теперь случай, когда функция G в формуле для R^* (4.71) ведет себя как $(R/\lambda_s) \ln(\lambda_s/R)$, что соответствует случаю $R \ll \lambda_s \ll R_w$ и приводит к закону диффузионного роста (4.78) при $L/\lambda_f \ll 1$. Проводя усреднение по формуле (4.85), будем считать, что эффективная диффузионная длина λ_s много больше разброса по размерам капель ΔR . Тогда функция распределения по размерам приближенно может быть заменена на дельта-функцию: $f(R) \approx \delta(R - \langle R \rangle)$, и формулы (4.69), (4.85) приводят к результату для скорости роста

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \left[\frac{\langle R \rangle \ln(\lambda_s / \langle R \rangle) \cosh(L / \lambda_f) + \nu \lambda_f \sinh(L / \lambda_f)}{R \ln(\lambda_s / R) \cosh(L / \lambda_f) + \nu \lambda_f \sinh(L / \lambda_f)} \right]^* \quad (4.88)$$

$$* \left[\frac{\varepsilon_1}{\pi N_w \langle R \rangle R \cosh(L / \lambda_f)} + \frac{2 \lambda_f \sin \alpha \tanh(L / \lambda_f)}{R} \right],$$

Величина $\nu = \sigma_f D_s / \sigma_s D_f$ обычно имеет значение порядка единицы. Сравнивая (4.88) при $L/\lambda_f \ll 1$ с формулой (4.78), убеждаемся, что в случае $R \ll \lambda_s \ll R_w$ связь между λ_s и ε_1 имеет вид

$$\frac{\lambda_s}{\ln^{1/2}(\lambda_s / \langle R \rangle)} = \sqrt{\frac{R^* R \ln(\lambda_s / R)}{2 \ln(\lambda_s / \langle R \rangle)}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{2 \pi N_w}} \cong \sqrt{\frac{\varepsilon}{2 \pi N_w}} \quad (4.89)$$

Заметим, что случаи, когда функция R^* не зависит от R или пропорциональна $1/R$, соответствуют тривиальному усреднению в (4.85), а именно $\langle R^* R \rangle / \langle R \rangle = 2\lambda_s$ или $2\lambda_s^2 / \langle R \rangle$. Именно для этих частных случаев и справедливы формулы (4.87), (4.89) для диффузионных длин. Видно, что если в (4.89) положить $\ln(\lambda_s/R) \approx \ln(\lambda_s/\langle R \rangle)$, то диффузионный радиус сбора оказывается обратно пропорциональным R , то есть осуществляется рост по закону $1/R^2$. Сравнивая законы для скорости роста в случае $1/R$ и $1/R^2$ диффузии с поверхности подложки на вискры (4.86), (4.88), видим, что они совпадают для регулярных ансамблей вискерев с одинаковым радиусом $R = \langle R \rangle$. Обе формулы при больших длинах вискерев переходят в простейший диффузионный закон роста $dL/dH = 2\lambda_f \sin \alpha / R$, поскольку в (4.88) всегда выполнено условие $\nu \lambda_f \gg R \ln(\lambda_s/R)$. Формулы (4.86)-(4.89) широко применяются для моделирования роста Si и III-V нановискерев в различных условиях осаждения (см. п. IV.10–IV.12). Типичные зависимости длины вискера от количества осажденного материала H при различных радиусах R и от радиуса R при различных H , полученные в результате интегрирования уравнения с $1/R$ диффузией (4.86), в отсутствие десорбции на боковых стенках ($\sin\alpha = 0$) приведены на Рис. 82.

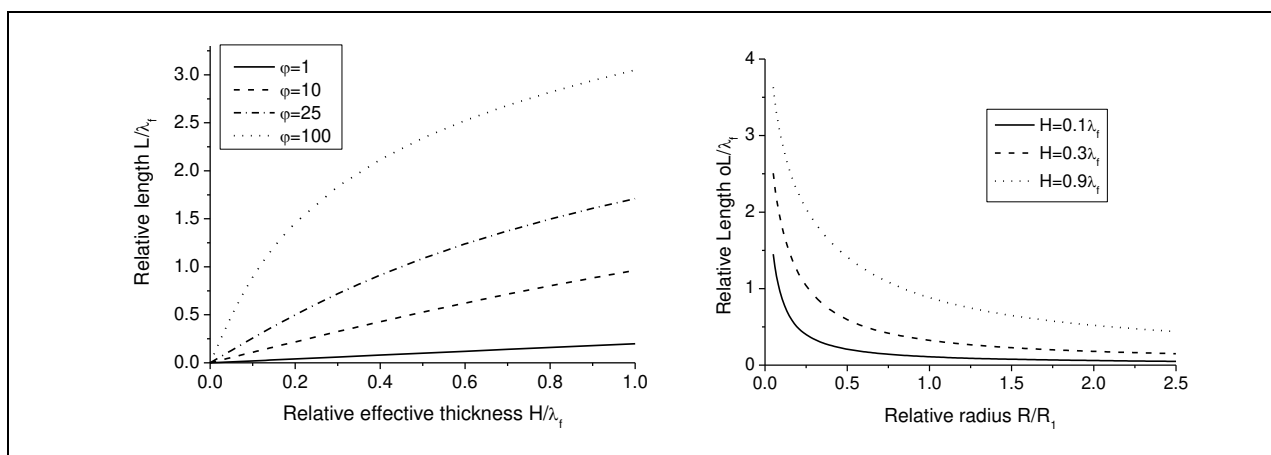


Рис 82 а) – Зависимости длины вискера L/λ_f от толщины осаждения H/λ_f при трех различных радиусах ($\varphi \equiv R_1/R(\varepsilon-\gamma)$); б) – зависимости длины вискера L/λ_f от радиуса R/R_1 при различных толщинах осаждения H/λ_f

4.7. Комбинированный рост по механизму «пар-жидкость-кристалл»

В данном параграфе рассматривается нестационарная теория комбинированного роста нановискеров по механизму «пар-жидкость-кристалл» [201], учитывающая все кинетические факторы, рассмотренные выше по отдельности. При построении модели будем учитывать следующие процессы (Рис. 83):

- (1) Адсорбция и десорбция на поверхности капли;
- (2) Диффузия адатомов в каплю с поверхности подложки и с боковых стенок вискеров;
- (3) Нуклеация и послойный рост кристалла из пересыщенного раствора в капле;
- (4) Рост неактивированной поверхности;
- (5) Изменение во времени концентрации раствора в капле и, как следствие – изменение размера капли.

Для определенности будем говорить о полупроводниковых вискерах, например Si или GaAs. В случае роста III-V вискеров считаем, что рост лимитируется поступлением вещества III группы в каплю, так что возможно использовать однокомпонентную модель. О катализаторе роста для краткости иногда будем говорить как об Au. Как и ранее, считаем, что, независимо от механизма поступления атома полупроводникового материала в каплю (прямое попадание или диффузия), он сначала растворяется в жидкой капле, а затем кристаллизуется на поверхности под каплей, то есть рост происходит по механизму «пар-жидкость-кристалл». Нуклеацией на боковых стенках вискера пренебрегаем. Концентрацию раствора считаем постоянной по объему капли.

Учет нестационарных эффектов необходим для объяснения ряда экспериментальных данных, в частности, заострения вискеров по достижении некоторой длины [270,201,278]. Поэтому, в отличие от Рис.73, вискер, изображенный на Рис.83 имеет переменный диаметр. При этом мы считаем, что изменение диаметра капли и вискера вызвано только изменением частиц

(2) Диффузионный поток в каплю, являющийся суммой потоков частиц, адсорбированных непосредственно на боковых стенках и мигрировавших с поверхности подложки. Этот вклад, детально рассмотренный в п.IV.5, равен

$$j_{diff}(L) = \frac{\pi R^2 V R_*}{\Omega_s R}, \quad (4.91)$$

где R_* - функция, определяемая формулами (4.71), (4.72).

(3) Послойный рост из жидкого раствора на границе жидкость-кристалл под каплей с учетом конечного размера грани. Этот процесс является стоком для частиц полупроводникового материала в капле и равен $-\pi R^2 V_L / \Omega_s$, где $V_L = dL_0/dt$ и L_0 есть длина вискера, отсчитанная от поверхности подложки. Выражение для V_L было получено в п.IV.3, в общем случае оно определяется формулой (4.31), (4.32) с функцией α в виде (4.4), интенсивностью нуклеации I в виде (4.37) и скоростью латерального роста зародышей v в виде (4.38). Отметим, что до сих пор мы использовали модель разбавленного раствора, которая соответствует метастабильности $\Delta\mu = \ln(\zeta + 1)$. Учет неидеальности раствора можно провести в рамках метода самосогласованного поля, представив разность химических потенциалов полупроводникового материала в жидкой и твердой фазе в виде

$$\Delta\mu = \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) - \varphi x - \frac{R_0}{R}, \quad (4.92)$$

Здесь $\varphi = -\sum_i \sum_r V_i(r) / k_B T$ - эффективная константа взаимодействия, суммирование по i учитывает сортность частиц.

(4) Рост на неактивированной поверхности подложки будем по-прежнему учитывать с помощью постоянного параметра ε : $dL/dt = dL_0/dt - V_s = V_L - (1-\varepsilon)V$. Независимость от времени параметра ε в нестационарной модели кажется неоправданной и является безусловным приближением. Однако смысл поправки на рост подложки состоит в том, что после интегрирования $V_L(t)$ мы

обязаны отнять от получившейся величины $L_0 = \int_0^t dt' V_L(t')$ среднюю толщину

слоя $H_s = (1-\varepsilon)Vt$. Поэтому ε является интегральным параметром, подразумевающим соответствующее усреднение по времени.

Собирая все вклады вместе, приходим к следующему кинетическому уравнению для dN/dt :

$$\frac{2\pi R^2}{\Omega_l} \frac{dR}{dt} = \pi R^2 \frac{V}{\Omega_s} - 2\pi R^2 \frac{r_l C_{eq}}{\tau_l} (\zeta + 1) - \pi R^2 \frac{V_L}{\Omega_s} + \frac{\pi R^2 V R_*}{\Omega_s R} \quad (4.93)$$

Поскольку R связан с ζ условием (4.90), это уравнение является замкнутым уравнением для пересыщения раствора ζ как функции времени роста t , параметрически зависящего от температуры T , скорости осаждения V и физических констант системы материалов. Найдя пересыщение $\zeta(t)$, находим радиус вискера $R(t)$ по (4.9), $V_L(t) = V_L(\zeta(t), R(t))$ по (4.31), скорость роста вискера по формуле:

$$\frac{dL}{dt} = V_L(\zeta(t), R(t)) - (1 - \varepsilon)V \quad (4.94)$$

Уравнения (4.93), (4.94) удобно представить в следующем безразмерном виде:

$$\frac{2\Omega_s}{\Omega_l} \frac{dR}{dH} = \Phi - \zeta - \left(\frac{R}{R_3}\right)^2 G(\zeta)F(\alpha) + (\Phi + 1)\frac{R_*}{R}, \quad (4.95)$$

$$\frac{dL}{dH} = \frac{\Phi - \zeta}{\Phi + 1} + \frac{R_*}{R} - \frac{2\Omega_s}{(\Phi + 1)\Omega_l} \frac{dR}{dH} - (1 - \varepsilon), \quad (4.96)$$

Здесь $H=Vt$ – эффективная толщина осажденного материала в момент времени t , функции $G(\zeta)$, $F(\alpha)$ и параметр размерности длины R_3 совпадают с (4.40), (4.32) и (4.43) соответственно, а метастабильность раствора $\Delta\mu$ учитывает размерную поправку на эффект Гиббса-Томсона согласно (4.35). Таким образом, в общем случае процесс роста вискеро́в по механизму «пар-жидкость-кристалл» контролируется следующими параметрами:

- 1) Пересыщение газообразной фазы Φ , определяемое формулой (4.44);
- 2) Энергетический параметр a , определяемый по формуле (4.34);
- 3) Радиус Гиваргизова-Чернова R_0 (4.36), описывающий размерный эффект Гиббса-Томсона;
- 4) Кинетический параметр размерности длины R_3 (4.43), определяющий отношение характерных времен диффузии в жидкости и десорбции с поверхности капли.
- 5) Константа взаимодействия φ , описывающая неидеальность раствора, если величина $\Delta\mu$ находится по формуле (4.92);
- 6) Равновесная концентрация раствора $x_{eq}(T)$ и число атомов катализатора в капле на вершине рассматриваемого вискера N_{Au} ;
- 7) Диффузионная длина на боковой поверхности вискера λ_f ;
- 8) Параметры начального распределения капель по размерам: $\langle R \rangle$ – средний радиус капель и N_W – их поверхностная плотность;
- 9) Эффективная диффузионная длина на поверхности подложки λ_s , или распределение начальных капель по размерам, нужное для ее независимого определения.
- 10) Параметр ε , описывающий рост неактивированной поверхности подложки;

Изложенная теория комбинированного роста по механизму «пар-жидкость-кристалл» объединяет в себе модель Гиваргизова-Чернова [186] и ее модификации [78,185,188] теорию нуклеации на грани конечного размера [78,279], различные модели диффузионного роста вискеро́в [193,199,200,202,272,273]. Важно, что в рамках изложенного подхода удается объединить теорию адсорбционно-стимулированного и диффузионного роста, которые долгое время существовали как бы независимо. Переход от общей модели (4.95), (4.96) к ранее рассмотренным частным моделям производится следующим образом:

1) Чисто адсорбционный рост вискеро́в по механизму «пар-жидкость-кристалл» с учетом размерных эффектов Гиббса-Томсона и конечного размера грани, рассмотренный в п. 4.3 и 4.4, осуществляется при $R^*/R \rightarrow 0$, то есть для очень толстых (большие R) вискеро́в или при очень малых диффузионных длинах адатомов, приводящих к малости R^* . В этом случае стационарное уравнение (4.95) в точности сводится к (4.42). Как уже указывалось, такой рост был характерен для экспериментов по газофазному осаждению 1970-х годов при больших диаметрах капель (~ 1 мкм), очень высоких температурах поверхности ($\sim 1000^\circ\text{C}$ для Si) и, соответственно, малых диффузионных длинах [168,171,172,186]. Отличительная особенность этого роста – возрастающая зависимость длины вискеро́в от диаметра. В дальнейшем, появление новых прекурсоров позволило существенно снизить ростовые температуры, требуемые для распада химических соединений в температурном поле капли. Кроме того, исходя из требований современных нанотехнологий, латеральный размер вискеро́в был уменьшен до величины ~ 10 нм. Поэтому в ряде современных работ по газофазному выращиванию различных III-V полупроводниковых нановискеро́в наблюдалась типично диффузионная убывающая зависимость $L(R)$ [268,278]. Вместе с тем, уменьшение скорости осаждения, увеличение диаметра капель, использование системы материалов с малой диффузией адатомов и некоторые другие изменения ростового процесса могут подавлять диффузионный поток и приводить к возрастающей зависимости $L(R)$ и другим свойствам, характерным для адсорбционного роста. Это наблюдалось как для газофазной эпитаксии SiGe [277], так и для молекулярно-пучковой эпитаксии GaAs [184] и InN [191].

2) Чисто диффузионный рост вискеро́в всегда наблюдается в том случае, если на всем протяжении ростового процесса пересыщение газовой фазы существенно превосходит пересыщение раствора в капле. Как следует из стационарного уравнения для скорости роста (4.96), при выполнении сильного неравенства $\Phi \gg \zeta$ уравнение (4.95) становится ненужным, поскольку в данных условиях рост контролируется не скоростью кристаллизации жидкого раствора, а скоростью поступления частиц в каплю. С учетом определения для десорбционного параметра

$$\gamma = \frac{2C_{eq}\Omega_s r_l}{V\tau_l} = \frac{1}{\Phi + 1} \quad (4.97)$$

стационарное уравнение (4.96) переходит в уравнение диффузионного роста (4.69). Отметим, что вне зависимости от соотношения между Φ и ζ , чисто диффузионный режим наблюдается также при $R^*/R \gg 1$, то есть для очень тонких нановискеро́в или при очень больших диффузионных длинах адатомов. Тогда в (4.96) мы обязаны пренебречь адсорбционно-десорбционным вкладом и получим уравнение (4.69), но без константы $\varepsilon\gamma$:

$$\frac{dL}{dH} = \frac{R_*(R/\lambda_s, R_w/\lambda_s, L/\lambda_f, \beta)}{R}, \quad (4.98)$$

В комбинированном режиме роста, когда существенны как диффузионный поток на вершину вискера, так и кинетика кристаллизации раствора с задержками роста, связанными с размерными эффектами Гиббса-Томсона и конечного размера грани, необходимо использовать общее кинетическое уравнение (4.95). Одним из важных вопросов здесь является получение общего вида зависимости длины вискера от радиуса. Возрастание или убывание экспериментальной или теоретической зависимости $L(R)$ обычно считается отличительным признаком роста вискеро в области параметров, где существенны или размерные эффекты, или диффузионные потоки. При этом часто речь идет об одних и тех же системах материалов примерно в одинаковых диапазонах размеров капель и условий осаждения, а следовательно – об одном и том же ростовом процессе, который вполне может контролироваться обоими факторами. Поэтому следующий параграф посвящен исследованию вопроса о конкуренции размерных эффектов и диффузии адатомов, оказывающих противоположное влияние на скорость роста нановискеро в.

4.8 Общий вид зависимости скорости роста от радиуса

Для исследования вида зависимости скорости роста от радиуса вискера при комбинированном росте воспользуемся стационарными уравнениями (4.95), (4.96), считая радиус вискера постоянным в процессе роста и равным радиусу капли:

$$\Phi - \zeta + (\Phi + 1) \frac{R_*}{R} = \left(\frac{R}{R_3} \right)^2 G(\zeta) F(\alpha), \quad (4.99)$$

$$\frac{dL}{dH} = \frac{\Phi - \zeta}{\Phi + 1} + \frac{R_*}{R} - (1 - \varepsilon), \quad (4.100)$$

Поскольку размерные эффекты Гиббса-Томсона и конечного размера грани на вершине вискера могут сказываться только при $\Phi \sim \zeta$ и существенны при достаточно малых R , рассмотрим чисто моноцентрический режим зарождения, положив в (4.99) $F(\alpha) = 1$. Для простоты пользуемся приближением разбавленного раствора $\Delta\mu^p(\zeta) = \ln(\zeta + 1)$, хотя все рассуждения останутся в силе для любой зависимости $\Delta\mu^p(\zeta)$. Для приближенного аналитического решения уравнения (4.99) воспользуемся тем же методом, что и в п. IV.4, представив $G(\zeta)$ в виде

$$G(\zeta) \cong G(\Phi) \exp[-\Gamma(\Phi - \zeta)], \quad (4.101)$$

Как и в (4.48), большой параметр $\Gamma = \frac{a}{(\Phi + 1)\Delta\mu^2(\Phi)}$ есть критический размер классической теории нуклеации при $\zeta = \Phi$, деленный на $\Phi + 1$. Подставляя (4.101) в (4.99) и вводя вместо ζ новую переменную

$$y = \frac{a}{\Delta\mu^2(\Phi)} \left[\frac{\Phi - \zeta}{\Phi + 1} + \frac{R_*}{R} \right], \quad (4.102)$$

получаем уравнение для y вида

$$ye^y = \frac{a}{\Delta\mu^{3/2}(\Phi)} \left(\frac{R}{R_3} \right)^2 \exp \left(\frac{a}{\Delta\mu^2(\Phi)} \frac{R_*}{R} - \frac{a}{\Delta\mu(\Phi)} \right), \quad (4.103)$$

Сравнивая (4.103) с (4.100), выражаем скорость роста вискера через y :

$$\frac{dL}{dH} = \frac{\Delta\mu^2(\Phi)}{a} y - (1 - \varepsilon), \quad (4.104)$$

Несмотря на то, что мы считаем $\Phi - \zeta$ достаточно малыми, наличие диффузионного вклада R_*/R в экспоненте уравнения (4.103) позволяет использовать аппроксимацию $\ln(ye^y) \approx y$ в широком диапазоне изменения R и соответствующих им решений для y . Тогда для y получаем приближенное решение уравнения (4.103)

$$y \cong \ln \left[\frac{a}{\Delta\mu^{3/2}(\Phi)} \left(\frac{R}{R_3} \right)^2 \right] - \frac{a}{\Delta\mu(\Phi)} + \frac{a}{\Delta\mu^2(\Phi)} \frac{R_*}{R}, \quad (4.105)$$

Подстановка (4.105) в (4.104) позволяет найти выражение для скорости роста вискера

$$\frac{dL}{dH} \cong \ln \left[\frac{a}{\Delta\mu^{3/2}(\Phi)} \left(\frac{R}{R_3} \right)^2 \right] \frac{\Delta\mu^2(\Phi)}{a} - \Delta\mu(\Phi) + \frac{R_*}{R} - (1 - \varepsilon), \quad (4.106)$$

В общем случае величина R_* , описывающая диффузию адатомов, является функцией трех переменных в соответствии с (4.71) и, в частности, зависит от R через отношение R/λ_s . В отличие от п. 4.4, мы сохраняем линейный по $\Delta\mu$ член в скорости роста (4.106), поскольку его учет не представляет затруднений и расширяет область применимости модели.

Учитывая, что смена режима зарождения рано или поздно превратит логарифмическое возрастание скорости роста при больших R в постоянное значение, для полуколичественного анализа пренебрежем логарифмической зависимостью от R в (4.106). Для определенности, значение логарифма можно взять при среднем радиусе ансамбля капель $\langle R \rangle$. Введем безразмерный радиус вискера r по определению

$$r = \frac{R \ln(\Phi + 1)}{R_0}, \quad (4.107)$$

В классической теории Гиваргизова-Чернова [186], которая получается из (4.106), если пренебречь линейным членом по $\Delta\mu$ и положить $R_*=0$ (нулевой диффузионный поток на вершину вискера) и $\varepsilon=1$ (нулевая скорость роста на подложке), значение $r=1$ отвечает минимальному размеру капли, при котором прекращается рост вискером. В терминах переменной r уравнение (4.106) без логарифмической зависимости запишется в виде:

$$\frac{dL}{dH} = K \left(1 - \frac{1}{r} \right)^2 - \ln(\Phi + 1) \left(1 - \frac{1}{r} \right) + \frac{\ln(\Phi + 1) R_*}{R_0} \frac{1}{r} - (1 - \varepsilon). \quad (4.108)$$

где $K = \ln \left[\frac{a}{(\ln(\Phi + 1) - R_0 / \langle R \rangle)^{3/2} \left(\frac{\langle R \rangle}{R_3} \right)^2} \right] \frac{\ln^2(\Phi + 1)}{a}$. Далее, потребуем, чтобы выражение (4.108) давало правильную асимптотику $dL/dH = \varepsilon - \gamma$ при $r \rightarrow \infty$. Для этого с учетом $\Delta \mu \rightarrow \ln(\Phi + 1)$, $R^*/R \rightarrow 0$ и $\gamma = 1/(\Phi + 1)$ должно выполняться условие

$$K = \ln(\Phi + 1) + \frac{\Phi}{\Phi + 1}, \quad (4.109)$$

Рассмотрим теперь два основных частных случая зависимости R^* от радиуса вискера, к которым приводит диффузионная теория роста п. 4.5 и 4.6: диффузионный поток, пропорциональный $1/R$ и $1/R^2$. Перечень режимов, при которых осуществляется такая диффузия, приведен в п. 4.5 (см. формулу (4.81)). Положим в (4.108) $R^* = \text{const}$ или $R^* = R^{**2}/R$, где $R^{**} = \text{const}$, в зависимости от режима, и нормируем скорость роста на ее значение при $r \rightarrow \infty$ $v_\infty = \varepsilon - 1/(\Phi + 1)$, а также учтем условие (4.109). В обоих случаях получим квадратичную зависимость скорости роста от $1/r$, но с разными коэффициентами:

$$\frac{1}{v_\infty} \frac{dL}{dH} = \begin{cases} q_1 / r^2 + p_1 / r + 1 \\ q_2 / r^2 + p_2 / r + 1 \end{cases}, \quad (4.110)$$

В случае диффузии по закону $1/R$ коэффициенты q_1 и p_1 выражаются через пересыщение газообразной фазы Φ и параметры R^* и ε в виде

$$q_1 = \frac{(\Phi + 1) \ln(\Phi + 1) + \Phi}{\varepsilon(\Phi + 1) - 1}; \quad p_1 = \frac{(\Phi + 1) \ln(\Phi + 1)(R^*/R_0 - 1) - 2\Phi}{\varepsilon(\Phi + 1) - 1}, \quad (4.111)$$

В случае диффузии по закону $1/R^2$ соответствующие коэффициенты равны

$$q_2 = \frac{(\Phi + 1) \ln(\Phi + 1) [1 + \ln(\Phi + 1)(R^{**}/R_0)^2] + \Phi}{\varepsilon(\Phi + 1) - 1}; \quad p_2 = -\frac{(\Phi + 1) \ln(\Phi + 1) + 2\Phi}{\varepsilon(\Phi + 1) - 1}, \quad (4.112)$$

Элементарный анализ показывает, что функция $f(r) = q/r^2 + p/r + 1$ при $q > 0$ монотонно убывает при $r > 0$, если $p > 0$ и имеет минимум при значении $r_1 = -2q/p$, если $p < 0$. Этот минимум сдвигается вправо по оси абсцисс и стремится к бесконечности при $p = 0$. Значение функции в точке минимума $f(r_1) = 1 - p^2/4q$ отрицательно при $|p| > 2\sqrt{q}$, положительно при $|p| < 2\sqrt{q}$, случай $|p| = 2\sqrt{q}$ соответствует касанию минимума $f(r)$ оси абсцисс. При $f(r_1) < 0$ правый ноль функции $f(r)$ достигается при значении радиуса вискера R_{min} , равного

$$R_{min} = \frac{R_0}{\ln(\Phi + 1)} \left(\frac{|p|}{2} + \frac{\sqrt{p^2 - 4q}}{2} \right), \quad (4.113)$$

Для коэффициентов вида (4.111), (4.112) видно, что q_1 и q_2 всегда положительны, p_2 всегда отрицателен, а p_1 меняет знак с отрицательного на положительный при увеличении диффузионного радиуса R^* до критического значения, равного

$$R_*^c = R_0 \left[1 + \frac{2\Phi}{(\Phi + 1) \ln(\Phi + 1)} \right], \quad (4.114)$$

При этом значении диффузионного радиуса в случае $1/R$ диффузии минимум кривой $L(R)$ исчезает. Формула (4.114) показывает, что величина R^* уменьшается с увеличением пересыщения газообразной фазы.

В применении уравнений (4.110) к анализу роста нановискеров естественно отождествить обращение в ноль скорости роста при каком-либо радиусе капли с запретом роста на каплях меньшего радиуса. Фактически именно это предполагается в теории Гиваргизова-Чернова, которая в наших обозначениях при учете роста подложки соответствует случаю $K = \Phi / (\Phi + 1)$ и коэффициентам

$$q_{GC} = \frac{\Phi}{\varepsilon(\Phi + 1) - 1} = -\frac{p_{GC}}{2}, \quad (4.115)$$

Функция $f(r)$ при таких коэффициентах имеет минимум в фиксированной точке $r_l = 1$, а ее знак в точке минимума при $\varepsilon < 1$ всегда отрицателен. При $\varepsilon = 1$ $q_0 = 1$, $p_0 = -2$ и $f(1) = 0$, то есть в отсутствие роста подложки функция $f(r)$ касается оси абсцисс в точке минимума $r_l = 1$. Поэтому мы отбрасываем положительные участки кривых $f(r)$ в области малых r при обращении $f(r)$ в ноль правее на оси абсцисс как нефизические. Тогда значение R_{min} , определенное формулой (4.113), является минимальным радиусом капли, при котором возможен рост по механизму «пар-жидкость-кристалл» при данных условиях осаждения.

Приведенный качественный анализ показывает, что зависимость скорости роста вискера от радиуса в комбинированном режиме роста имеет вид, изображенный на Рис. 84. В отсутствие диффузии адатомов на вершину вискера ($R^* = R^{**} = 0$) скорость роста равна нулю при $R = R_{min}$ и монотонно возрастает, что соответствует нижним сплошным кривым 1 на обоих Рис. 84. В терминах безразмерного радиуса r значение r_{min} при $\varepsilon < 1$ всегда больше единицы. Чисто адсорбционный рост осуществляется обычно при очень высоких температурах поверхности. При понижении T и постоянной скорости осаждения V пересыщение газообразной фазы увеличивается, поскольку, согласно (4.44), зависимость Φ от условий роста имеет вид

$$\Phi \cong \text{const} V \exp\left(\frac{\Lambda_l + E_A^l}{k_B T}\right) - 1, \quad (4.116)$$

Здесь E_A^l есть энергия активация десорбции из капли и Λ_l – теплота кристаллизации раствора. Одновременно, при понижении температуры увеличиваются диффузионные длины адатомов, а следовательно – диффузионные радиусы R^* и R^{**} . В простейшем случае, когда значение диффузионного радиуса $R^* = 2\lambda_f$, температурная зависимость диффузионной длины на боковой поверхности имеет вид аррениусовской экспоненты:

$$\lambda_f \cong \sqrt{\sigma_f} \exp\left(\frac{E_A^f - E_D^f}{2k_B T}\right), \quad (4.117)$$

где E_A^f и E_D^f – энергии активации десорбции и диффузии адатома, соответственно. Увеличение значений Φ и R^*/R_0 или R^{**}/R_0 (напомним, что температурная зависимость радиуса Гиваргизова-Чернова R_0 лишь степенная) уменьшает минимальный радиус капли и увеличивает скорость роста вискеров

данного радиуса R . До тех пор, пока значение функции $f(r_1) < 0$, зависимость скорости роста от радиуса видоизменяется, но остается возрастающей, то есть адсорбционный рост доминирует. Эта ситуация соответствует кривым 2 на Рис. 84 а) и кривым 2, 3 на Рис. 84 б). При дальнейшем возрастании диффузионных радиусов минимум $f(r)$ становится положительным и, в рамках нашей модели, мы обязаны включить в рассмотрение возрастающий диффузионный участок кривой длина-радиус в области малых r . Это сразу же расширяет диапазон размеров капель, в котором возможен рост по механизму «пар-жидкость-кристалл». Условия «включения» диффузионного участка соответствуют равенству $|p| = 2\sqrt{q}$, откуда нетрудно получить выражения для соответствующих значений диффузионных радиусов R_*^D , R_{**}^D при $1/R$ и $1/R^2$ диффузии:

$$R_*^D = R_0 \left[1 + \frac{\Phi}{(\Phi + 1) \ln(\Phi + 1) \sqrt{\varepsilon(\Phi + 1) - 1} \sqrt{\Phi + (\Phi + 1) \ln(\Phi + 1)}} \right], \quad (4.118)$$

$$R_{**}^D = \frac{R_0}{2 \ln(\Phi + 1)} \sqrt{\frac{[(\Phi + 1) \ln(\Phi + 1) + 2\Phi]^2 - 4[\Phi + (\Phi + 1) \ln(\Phi + 1)][\varepsilon(\Phi + 1) - 1]}{\Phi + 1}}, \quad (4.119)$$

Для $1/R$ диффузии минимум зависимости длины от радиуса вискера наблюдается в области $R_*^D < R_* < R_*^c$ и исчезает при $R_* > R_*^c$, где R_*^c определяется формулой (4.114). Для $1/R^2$ диффузии минимум имеется всегда. Для обоих случаев минимум зависимости длина-радиус по мере увеличения диффузионной составляющей скорости роста сдвигается в область больших радиусов, как это демонстрируется кривыми 3, 4 на Рис. 84 а) и 4, 5 на Рис. 84 б). Поэтому в реальных условиях ростового эксперимента слабый минимум при больших радиусах может и не наблюдаться. Кривая 5 на Рис. 84 а) соответствует чисто диффузионному росту без минимума зависимости $L(R)$.

Таблица 7. Значения Φ , R_*/R_0 , R_{**}/R_0 и соответствующие им коэффициенты q , p в модели комбинированного роста (4.110) и в модели Гиваргизова-Чернова

№	Φ	R_*/R_0	R_{**}/R_0	Q_1	p_1	q_2	p_2	q_{GC}	p_{GC}
1	0.75	0	0	4.32	-6.2	4.32	-6.2	1.875	-3.75
2	0.875	0.5	0.5	4.11	-4.68	4.48	-5.86	1.75	-3.5
3	1	1	1	3.98	-3.33	5.59	-5.64	1.67	-3.34
4	1.5	1.5	1.5	3.79	-1.85	8.51	-5.29	1.5	-3
5	2	2.5	2.5	3.78	0.944	19.9	-5.21	1.43	-2.86

Для модельного численного примера на Рис. 84 увеличивались как значения пересыщения Φ , так и значений R_*/R_0 и R_{**}/R_0 при постоянном значении $\varepsilon=0.8$, что качественно отвечает поведению параметров системы при снижении ростовой температуры.

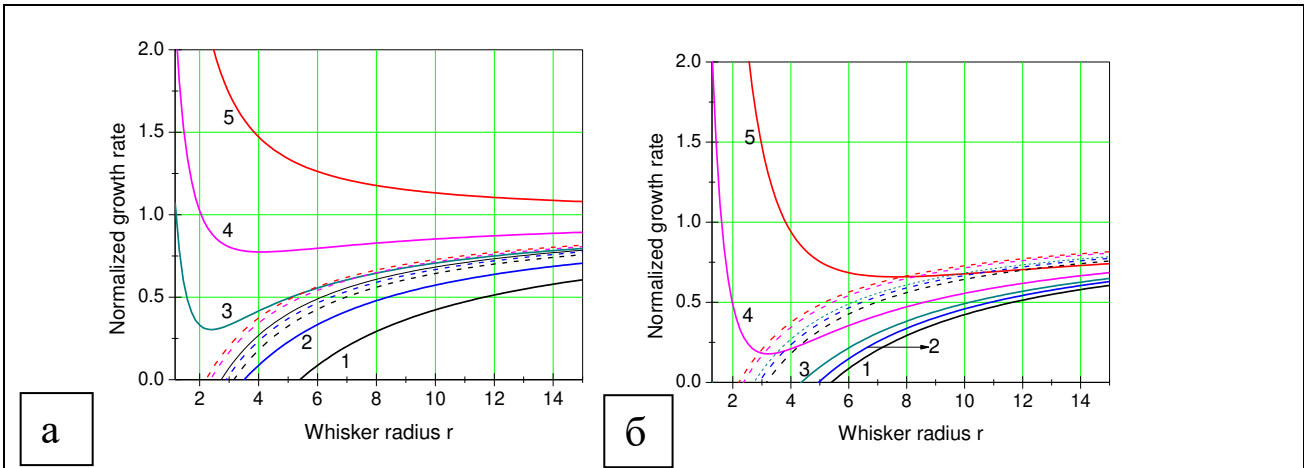


Рис 84. Кривые зависимости скорости роста от радиуса вискера в координатах $(1/V_\infty)dL/dt$ и r , рассчитанные по формулам (4.110) при значениях параметров из Таблицы 7: а) – $1/R$ -диффузия, б) – $1/R^2$ диффузия, сплошные линии; соответствующие зависимости Гиваргизова-Чернова – пунктирные линии.

При этом считалось, что для данного пересыщения $R_*/R_0=R_{**}/R_0$, поэтому форма кривых на Рис. 84 б) меняется сначала медленнее, а потом быстрее, чем на Рис. 84 а). Соответствующие значения коэффициентов q и p приведены в Таблице 7. Для сравнения в Таблице 7 приведены коэффициенты q_{GC} и p_{GC} в модели Гиваргизова-Чернова без диффузии адатомов и линейного по $\Delta\mu$ члена в скорости роста, но с учетом роста неактивированной поверхности. Видно, что кривые Гиваргизова-Чернова и, в частности, предсказываемые ими значения минимального радиуса капли, являются менее чувствительными к изменению пересыщения, чем в модели комбинированного роста, даже в случае, когда адсорбционный рост доминирует.

Это различие связано с учетом линейного по $\Delta\mu$ члена в (4.108). Но даже без него качественный характер изменения кривых длина-радиус при включении механизма диффузии адатомов в каплю не измениться. Не измениться он и при сильной десорбции с неактивированной поверхности подложки, когда никакого роста на подложке нет. Действительно, рассмотрим упрощенную формулу (4.108) в чисто квадратичной по $\Delta\mu$ модели

$$\frac{dL}{dH} = K \left(1 - \frac{1}{r}\right)^2 + \frac{R_* \Delta\mu^0(\Phi)}{R_0} \frac{1}{r}, \quad (4.120)$$

при $r=R\Delta\mu_0(\Phi)/R_0$ и $K = \ln \left[\frac{a}{(\Delta\mu^0(\Phi) - R_0 / \langle R \rangle)^{3/2} \left(\frac{\langle R \rangle}{R_3} \right)^2} \right] \frac{[\Delta\mu^0(\Phi)]^2}{a}$. Очевидно,

первое слагаемое в правой части (4.120) соответствует классической формуле Гиваргизова-Чернова, а второе описывает диффузионный вклад. Скорость роста при $r \rightarrow \infty$ $v_\infty = K$. Для согласования асимптотики при $r \rightarrow \infty$ в случае $\varepsilon=1$ должно выполняться условие $K=1-\gamma=\Phi/(\Phi+1)$, что, в принципе, дает возможность определить значение энергетической константы a . Нормируя скорость роста на v_∞ и опять рассматривая случаи $1/R$ и $1/R^2$ диффузии, получаем формулы (4.110) с коэффициентами

$$q_1 = 1; p_1 = \frac{(\Phi + 1)\Delta\mu_0(\Phi) R_*}{\Phi R_0} - 2, \quad (4.121)$$

$$q_2 = 1 + \frac{(\Phi + 1)}{\Phi} \left[\frac{\Delta\mu_0(\Phi) R_{**}}{R_0} \right]^2; p_2 = -2, \quad (4.122)$$

При $R_* = R_{**} = 0$ отсюда получаются кривые Гиваргизова-Чернова с $q=1$ и $p=-2$. Учет диффузии адатомов в каплю сдвигает кривые зависимости $f(r)$ вверх по оси ординат, то есть отрицательные значения скорости роста отсутствуют. Критический диффузионный радиус исчезновения минимума скорости роста при $1/R$ диффузии в квадратичной модели определяется формулой

$$R_*^c = R_0 \frac{2\Phi}{(\Phi + 1)\Delta\mu^0(\Phi)} \quad (4.123)$$

В случае $1/R^2$ диффузии такой минимум существует всегда, сдвигаясь вправо по оси r при увеличении R_{**}/R_0 . Коэффициенты квадратичной модели (4.121), (4.122) и соответствующие им зависимости скорости роста от радиуса r при значениях параметров Φ , R_*/R_0 , R_{**}/R_0 из Таблицы 7 и $\Delta\mu^0(\Phi) = \ln(\Phi + 1)$ приведены в Таблице 8 и на Рис. 85. Нижняя кривая 1 на Рис. 85 при $R_* = R_{**} = 0$ отвечает модели Гиваргизова-Чернова.

Таблица 8. Значения Φ , R_*/R_0 , R_{**}/R_0 и соответствующие им коэффициенты q, p в квадратичной модели комбинированного роста

Φ	R_*/R_0	R_{**}/R_0	q_1	p_1	q_2	p_2
0.75	0	0	1	-2	1	-2
0.875	0.5	0.5	1	-1.33	1.21	-2
1	1	1	1	-0.614	1.96	-2
1.5	1.5	1.5	1	0.291	4.15	-2
2	2.5	2.5	1	2.11	12.3	-2

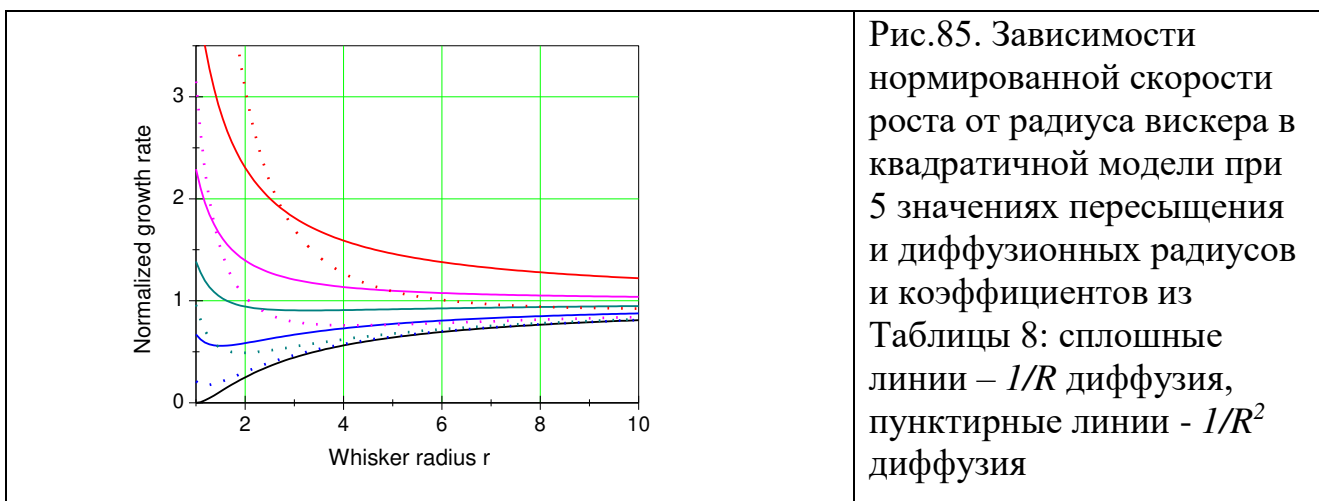


Рис.85. Зависимости нормированной скорости роста от радиуса вискера в квадратичной модели при 5 значениях пересыщения и диффузионных радиусов и коэффициентов из Таблицы 8: сплошные линии – $1/R$ диффузия, пунктирные линии – $1/R^2$ диффузия

В рассмотренных моделях остаются нерешенными два вопроса, окончательный ответ на которые может дать только эксперимент. Во-

первых, являются ли минимумы на кривых зависимости скорости роста от радиуса реальным результатом конкуренции диффузионно-стимулированного возрастания скорости роста и ее уменьшения за счет эффекта Гиббса-Томсона или артефактом модели в результате того, что мы используем формулу Гиваргизова-Чернова в «неправильной» области малых радиусов? Некоторые экспериментальные подтверждения данного эффекта будут приведены в п. IV.10. Здесь же отметим, что с термодинамической точки зрения абсолютно запрещенными должны считаться состояния системы с $\Delta\mu(\zeta) = \Delta\mu^0(\zeta)(1-1/r) < 0$, когда зародыши кристаллической фазы просто не могут возникать. Этого нет в приведенных на Рис. 83 примерах, где всюду $r > 1$ и поэтому $\Delta\mu > 0$. Во-вторых, можно ли трактовать области с отрицательными скоростями роста на Рис.83, запрещенные выше как нефизические, как области формирования нанопор, прорастающих вглубь подложки? Иными словами, возможно ли создать такие условия роста, при которых капли одного размера активируют рост вискерев, а другого – образования пор? Здесь принципиально возможны три ситуации: 1) образование пор в области малых R при адсорбционном росте, 2) образование пор в области промежуточных R при комбинированном росте и 3) образование пор в области больших R при диффузионном росте. Последний случай не рассматривался выше, так как при анализе формулы (4.108) неявно предполагалось, что при больших R скорость роста положительна. Однако, взятые по отдельности, параметры ε и Φ отнюдь не обязаны удовлетворять условию $\varepsilon - 1/(\Phi + 1) > 0$ и вполне может оказаться, что $v_\infty < 0$, особенно при малых пересыщениях газообразной среды.

В заключение данного параграфа отметим три обстоятельства. Во-первых, для перехода от частного случая разбавленного раствора к общему виду зависимости $\Delta\mu^0(\Phi)$ во всех выражениях (4.107)-(4.114), (4.118), (4.119) нужно сделать замену $\ln(\Phi + 1) \rightarrow \Delta\mu^0(\Phi)$. В разложении (4.101) под знаком экспоненты большой параметр Γ в общем случае имеет вид $\Gamma = -(\partial\Delta F(i_c)/\partial\zeta)|_{\zeta=\Phi}$, где $\Delta F(\zeta)$ – активационный барьер нуклеации зародышей кристаллической фазы из раствора с пересыщением ζ [286]. Во-вторых, даже без учета эффекта Гиббса-Томсона при росте нановискерев, стимулированном диффузией адатомов, логарифмический по R эффект перехода от моноцентрического к полицентрическому зарождению центров кристаллизации на границе жидкость-кристалл может давать слабое возрастание длины вискерев в области больших радиусов [286]. Наконец, следует иметь в виду, что при наличии диффузии адатомов в каплю совершенно необязательно выполнение условия $\zeta < \Phi$, естественного для адсорбционного роста. Случай $\zeta > \Phi$ может осуществляться при сильной накачке полупроводникового материала в каплю за счет диффузионного механизма при низких пересыщениях газообразной среды. Математически он соответствует отрицательному первому слагаемому, но положительному значению функции u в левой части уравнения (4.102).

4.9. Зависимость длины вискеро́в от условий роста

Рассмотрим зависимость длины вискеро́в от условий роста и характеристик ансамбля начальных капель при диффузионном росте как наиболее распространенном в современных технологиях газофазной [268,278] и молекулярно-пучковой [192,193,270] эпитаксий. Зависимость длины вискера от его радиуса была подробно рассмотрена выше. В данном параграфе будем интересоваться зависимостью длины вискеро́в фиксированного радиуса R при заданном количестве осажденного материала H от плотности капель N_w и их среднего радиуса $\langle R \rangle$, определяемых условиями активации поверхности, а также ростовой температурой поверхности T и скорости осаждения материала V . Для простоты не будем рассматривать постоянный адсорбционно-десорбционный вклад в скорость роста $\varepsilon\gamma < 1$, считая, что рост стимулирован в основном диффузией адатомов с поверхности подложки или с боковой поверхности вискера на его вершину.

В случае газофазной эпитаксии при больших отношениях длины вискера к диффузионной длине на его боковой поверхности ($L/\lambda_f \gg 1$) из (4.69), (4.81) при $\sin\alpha=1$ и $\varepsilon\gamma=0$ имеем

$$L \cong \frac{2\lambda_f}{R} H \propto \lambda_f = \lambda_f^0 \exp\left[G_f\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right]; \quad G_f \equiv \frac{E_A^f - E_D^f}{2k_B T}, \quad (4.124)$$

Данная температурная зависимость следует из формулы (4.117), λ_f^0 – значение диффузионной длины при температуре T_0 . Следовательно, зависимость $L(T)$ диктуется температурным поведением λ_f . Длина вискеро́в убывает с увеличением температуры поверхности и не зависит ни от плотности капель, ни от скорости осаждения.

Рассмотрим теперь случай молекулярно-пучковой эпитаксии ($\sin\alpha=0$) при $R_w \gg \lambda_s$, когда функция R_* в формуле (4.69) либо не зависит от R ($1/R$ диффузия, $R \gg \lambda_s$), либо ведет себя как $1/R$ ($1/R^2$ диффузия, $R \ll \lambda_s$). Пренебрегаем нуклеацией на боковой поверхности вискеро́в. Применим результаты п. IV.6 для исследования зависимости эффективных диффузионных длин на поверхности λ_f и параметров ε , ε_1 от условий роста [284,285]. Рассмотрим случай, когда длина вискера много меньше диффузионной длины адатома на боковой поверхности, когда можно пренебречь десорбций. Пренебрегаем также нуклеацией на боковых стенках. Тогда общее условие связи (4.85) принимает вид

$$\frac{\varepsilon_1}{\pi N_w} = \langle RR_* \rangle, \quad (4.125)$$

где

$$R_* \cong \begin{cases} 2\lambda_s, & \lambda_s \ll R \\ 2\lambda_s / R, & \lambda_s \gg R \end{cases} \quad (4.126)$$

Если λ_s много меньше, чем характерные радиусы вискеро́в и двумерных островков, образующихся при послойном росте в каждом слое на поверхности подложки, то вероятность ε_1 ухода адатома на вискеры пропорциональна их периметру на единицу площади поверхности $P_w = 2\pi N_w \langle R \rangle$. Аналогично,

вероятность ε_2 встраивания в растущий слой пропорциональна периметру границы слоя на единицу площади поверхности, соответствующим образом усредненному по времени. Согласно формуле (2.50) Главы II, для круглых островков периметр границы слоя в режиме полной конденсации, когда значение ε_2 не слишком мало, определяется выражением $P_I(\tau) = \pi\sqrt{N_I\tau}e^{-\tau}$. Здесь N_I есть поверхностная плотность островков и τ – безразмерное время, выраженное в единицах характерного времени формирования сплошного слоя.

Усредняя $P_I(\tau)$ по τ , получаем
$$P_I \cong \pi\sqrt{N_I} \int_0^{\infty} dx x^{1/2} e^{-x} = \frac{\pi^{3/2}}{2} \sqrt{N_I}, \quad (4.127)$$

Поверхностная плотность островков в режиме полной конденсации увеличивается при увеличении скорости осаждения V и при понижении температуры поверхности T согласно (2.29)

$$N_I \propto V^2 \exp\left(\frac{3\Lambda_s + 2E_D^s}{k_B T}\right), \quad (4.128)$$

Здесь Λ_s есть теплота конденсации двумерного «пара» адатомов и E_D^s – энергия активации поверхностной диффузии. Наконец, вероятность ε_3 десорбции с поверхности обратно пропорциональна диффузионной длине одиночного адатома на поверхности λ_s^0 . Температурная зависимость λ_s^0 определяется обычной аррениусовской формулой $\lambda_s^0 \propto \exp[(E_A^s - E_D^s)/2k_B T]$, где E_A^s есть энергия активации десорбции. Выражения для ε и ε_1 , следующие из приведенного анализа, имеют вид

$$\varepsilon = \frac{1 + P_W \lambda_s^0}{1 + (P_W + P_I) \lambda_s^0}, \quad (4.129)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{P_W \lambda_s^0}{1 + (P_W + P_I) \lambda_s^0} \quad (4.130)$$

В рассматриваемом случае $R^* = 2\lambda_s$, условие (4.125) дает результат для λ_s вида $\lambda_s = \varepsilon_1 / P_W$. Сравнивая это выражение с (4.130), получаем

$$\lambda_s = \frac{\lambda_s^0}{1 + (P_W + P_I) \lambda_s^0}, \quad (4.131)$$

Зависимость диффузионной длины адатома на поверхности подложки от периметра капель, температуры и скорости осаждения, следующая из аррениусовской температурной зависимости λ_s^0 и выражения (4.127) для P_I , имеет вид

$$\lambda_s = \left[P_W + P_I(T_0, V_0) \frac{V}{V_0} \exp\left[F_s\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right] + \frac{1}{\lambda_s^0(T_0)} \exp\left[-G_s\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right] \right]^{-1}, \quad \lambda_s \ll R \quad (4.132)$$

Параметры $F_s \equiv \frac{(3/2)\Lambda_s + E_D^s}{k_B T_0}$ и $G_s \equiv \frac{E_A^s - E_D^s}{2k_B T_0}$ определяются значениями

активационных барьеров и теплоты конденсации на поверхности, а также реперной температурой T_0 . Величина $N_I(T_0, V_0)$ есть значение плотности островков при значениях температуры T_0 и потока V_0 , $\lambda_s(T_0)$ есть диффузионная длина одиночного адатома при $T=T_0$. Вероятности ε_I и ε после определения диффузионной длины λ_s находятся по формулам $\varepsilon_I = P_w \lambda_s$ и $\varepsilon = \varepsilon_I + \frac{\lambda_s}{\lambda_s^0}$.

В противоположном случае, когда величина λ_s много больше радиусов основания вискеро́в и островков, но меньше, чем расстояние между ними, вероятность ε_I будет примерно пропорциональна плотности вискеро́в N_w , вероятность ε_2 – плотности островков N_I , а вероятность ε_3 - величине $(2\pi\lambda_s^0)^{-2}$. Повторяя рассуждения, приведенные выше для $1/R$ диффузии, в случае $1/R^2$ диффузии выражения для ε и ε_I принимают вид

$$\varepsilon = \frac{1 + 2\pi N_w (\lambda_s^0)^2}{1 + 2\pi(N_w + N_I)(\lambda_s^0)^2}, \quad (4.133)$$

$$\varepsilon_I = \frac{2\pi N_w (\lambda_s^0)^2}{1 + 2\pi(N_w + N_I)(\lambda_s^0)^2}, \quad (4.134)$$

В рассматриваемом случае, условие (4.125) при $R^* = 2\lambda_s^2/R$, дает $\lambda_s^2 = \varepsilon_I / 2\pi N_w$, что совместно с (4.134) приводит к результату для эффективной диффузионной длины

$$\lambda_s = \frac{\lambda_s^0}{\sqrt{1 + 2\pi(N_w + N_I)(\lambda_s^0)^2}}, \quad (4.135)$$

Зависимость λ_s от N_w , T и V при $1/R^2$ диффузии имеет вид

$$\lambda_s = \left[2\pi N_w + 2\pi N_I(T_0, V_0) \frac{V^2}{V_0^2} \exp\left[2F_s\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right] + \frac{1}{[\lambda_s^0(T_0)]^2} \exp\left[-2G_s\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right] \right]^{-1/2}, \quad \lambda_s \gg R \quad (4.136)$$

Вероятности ε_I и ε находятся по формулам $\varepsilon_I = 2\pi N_w \lambda_s^2$, $\varepsilon = \varepsilon_I + \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_s^0}\right)^2$.

Типичное поведение диффузионной длины на боковых стенках λ_f и эффективных диффузионных длин на поверхности подложки λ_s при изменении температуры поверхности показано на Рис. 86. Расчет проводился по формулам (4.132), (4.136) для гипотетической системы вискеро́в с параметрами: $N_w = 2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$, $\langle R \rangle = 50 \text{ нм}$, $G_f = G_s = 20$ и $F_s = 35$, имеющей значения плотности островков $N_I(T_0) = 2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, диффузионной длины на боковых стенках $\lambda_f(T_0) = 3 \text{ мкм}$, диффузионной длины одиночного адатома на поверхности подложки $\lambda_s^0(T_0) = 6 \text{ мкм}$ при температуре $T_0 = 550^\circ\text{C}$, выращиваемой при постоянной скорости осаждения $V = V_0$. Рисунок 86 показывает, что в высокотемпературной области величина λ_s лимитируется десорбцией, поэтому

λ_s уменьшается при увеличении T как обычная диффузионная длина. В низкотемпературной области, где десорбция пренебрежимо мала, уменьшение температуры (и увеличение потока) приводит к возрастанию плотности островков N_I . При постоянной плотности вискероувеличение N_I приводит к тому, что адатомы просто не успевают достигнуть границы вискероувеличения, поскольку их захватывают растущие островки. Это означает, что при низких температурах величина λ_s лимитируется нуклеацией на поверхности и поэтому увеличивается при увеличении T . В результате такой конкуренции температурная зависимость λ_s и R^* представляет собой функцию с максимумом, в отличие от λ_f , которая всегда убывает при увеличении T . Для рассматриваемой гипотетической системы этот максимум достигается в диапазоне температур 580–630°C. Поэтому рассмотрение комбинированного роста, проведенное в п. IV.8, относится к высокотемпературной области.

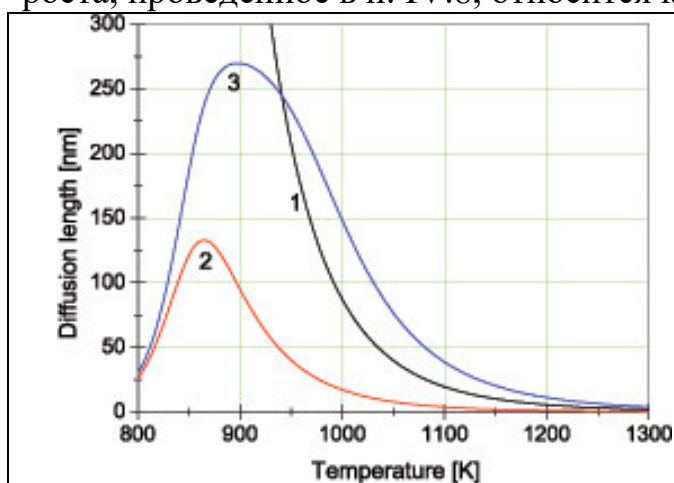


Рис.85. Температурная зависимость диффузионной длины адатома на боковых стенках вискероувеличения λ_f (кривая 1) и эффективной диффузионной длины на поверхности подложки λ_s в случае $1/R$ (кривая 2) и $1/R^2$ (кривая 3) диффузии для параметров, приведенных в тексте.

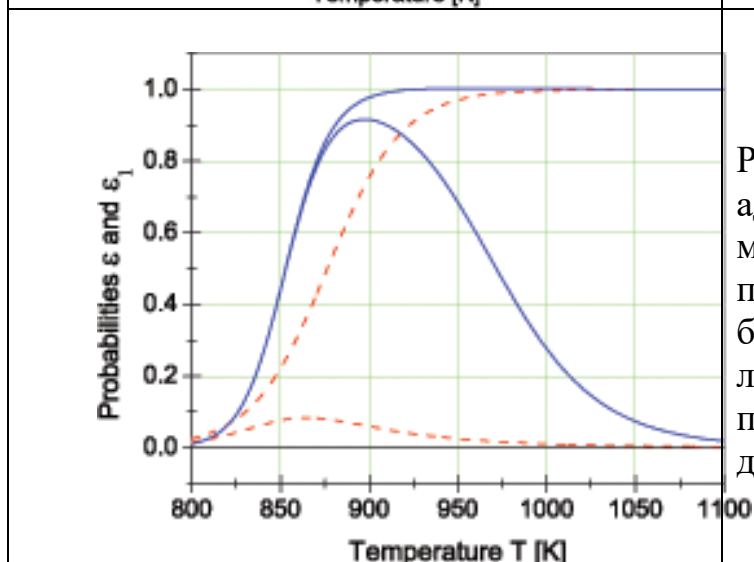


Рис.86. Вероятности ε_I ухода адатома на вискеры (кривые с максимумом) и ε ухода с поверхности подложки (кривые без максимума). Сплошные линии – $1/R^2$ диффузия, пунктирные линии – $1/R$ диффузия.

Вероятность ухода адатома на вискеры ε_I , приведенная на Рис. 86, повторяет температурное поведение λ_s . Для рассматриваемой гипотетической системы величина ε_I существенно больше в случае $1/R^2$ диффузии, достигая примерно 90% в точке максимума в сравнении с менее чем 10% в случае $1/R$ диффузии. Скорость вертикального роста на подложке, описываемая функцией $l-\varepsilon$, велика в низкотемпературной области и стремится к нулю при $T > 650^\circ\text{C}$ в

случае $1/R^2$ диффузии и при $T > 700^\circ\text{C}$ в случае $1/R$ диффузии, что соответствует насыщению кривых $\varepsilon(T)$ на Рис. 86. Разность вероятностей $\varepsilon(T)$ ухода частиц с поверхности и $\varepsilon_l(T)$ их ухода на вис커ры равна доле частиц, десорбированных с поверхности, и всегда стремится к единице при достаточно высоких T .

При исследовании зависимости длины вискеро́в от температуры поверхности необходимо также учитывать, что при повышении T возрастает число адатомов, десорбирующихся с боковых стенок, в результате чего диффузионный вклад в скорость роста уменьшается. Рассмотрим сначала случай молекулярно-пучковой эпитаксии с $1/R$ диффузией с поверхности подложки на вис커ры. Тогда, согласно результатам п. IV.6, скорость роста вискеро́в определяется формулой (4.86) при $R^* = 2\lambda_s$ и $\sin\alpha = 0$. Поскольку мы пренебрегаем постоянным по R адсорбционно-десорбционным членом, результат интегрирования (4.86) с начальным условием $L(H=0) = 0$ имеет вид

$$\sinh(L/\lambda_f) = \frac{2\lambda_s H}{R\lambda_f}, \quad (4.137)$$

В типичном для молекулярно-пучковой эпитаксии и других технологий вакуумного осаждения случае, когда десорбция с поверхности подложки мала, мы находимся в низкотемпературной области Рис.85, где λ_s увеличивается при увеличении температуры поверхности T . Если же рост производится при настолько высоких температурах и низких плотностях капель, что эффективная диффузионная длина адатома начинает определяться десорбцией, λ_s будет убывать при росте T . При прочих равных условиях, λ_s всегда уменьшается при увеличении скорости осаждения V . Рассмотрим теперь два предельных случая зависимости длины вискера от T , следующих из уравнения диффузионного роста в случае $1/R$ диффузии (4.137), справедливого для любой длины вискера. Пусть температура поверхности настолько низкая, что $L/\lambda_f \ll 1$ и все адатомы, пришедшие на боковую поверхность вискера, успевают достичь его вершины. Тогда зависимость длины вискеро́в от T полностью определяется процессами сбора адатомов с поверхности, то есть $L(T)$ ведет себя как $\lambda_s(T)$ и не зависит от $\lambda_f(T)$:

$$L \cong \frac{2\lambda_s H}{R} \propto \lambda_s(T), \quad (4.138)$$

Отметим, что при очень низких температурах начинает сказываться нуклеация на боковой поверхности вискера, которая не учитывается в диффузионной модели роста. Этот нежелательный эффект будет приводить к еще большему уменьшению длины и к конусообразной форме вискеро́в. В противоположном случае высоких температур диффузионная длина λ_f мала ($L/\lambda_f \gg 1$), и большинство адатомов десорбируется с боковой поверхности, не успевая достигнуть вершины вискера. Тогда

$$L \cong \ln\left(\frac{4\lambda_s H}{R\lambda_f}\right)\lambda_f \propto \lambda_f(T), \quad (4.139)$$

то есть длина убывает с увеличением T примерно как $\lambda_f(T)$, а зависимость от λ_s только логарифмическая.

Аналогичные выводы относительно температурной зависимости длины вискеро́в можно получить и в случае $1/R^2$ диффузии с поверхности подложки к основанию вискера. Для этого рассмотрим основное уравнение роста (4.69), считая, что $\sin\alpha=0$, а функция G в (4.71) определена согласно $G = (R/\lambda_s)\ln(\lambda_s/R)$. Прямое интегрирование (4.69) при $\varepsilon-\gamma=0$ в этом случае дает результат

$$R^2 \ln(\lambda_s/R) \sinh(L/\lambda_f) + \nu R \lambda_f [\cosh(L/\lambda_f) - 1] = \frac{2\lambda_s^2}{\lambda_f} H, \quad (4.140)$$

где $\nu = \sigma_f D_s / \sigma_s D_f$. При $L/\lambda_f \rightarrow 0$ и $R/\lambda_s \rightarrow 0$ это уравнение сводится к

$$L \cong \frac{2\lambda_s^2}{R^2 \ln(\lambda_s/R)} H \propto \lambda_s^2, \quad (4.141)$$

Таким образом, при малой десорбции с боковых граней зависимость L от условий роста диктуется поведением λ_s . В низкотемпературной области при чисто диффузионном росте длина вискера увеличивается при повышении температуры поверхности и при уменьшении скорости осаждения. В области высоких температур, когда $L/\lambda_f \gg 1$, из (4.140) получаем

$$L \cong \ln\left(\frac{4\lambda_s^2 H}{\nu \lambda_f^2 R}\right) \lambda_f \propto \lambda_f, \quad (4.142)$$

Как и в случае $1/R$ диффузии, в высокотемпературной области длина вискера не зависит от скорости осаждения и уменьшается при увеличении температуры примерно как λ_f . Указанные соображения показывают, что в случае молекулярно-пучковой эпитаксии и других технологий высоковакуумного осаждения температурная зависимость длины вискеро́в при прочих равных условиях должна иметь максимум при определенной оптимальной температуре [201,281]. Об экспериментальном подтверждении данного результата см. п. IV.10.

В качестве иллюстрации полученных результатов на Рис. 87 приведены зависимости длины вискеро́в от их радиуса, полученные в результате решения уравнения (4.140) для случая $1/R^2$ диффузии с поверхности подложки. Кривые получены при постоянной толщине осаждения $H=1000$ нм. Пары значений λ_f и λ_s , приведенные в подписях к рисунку, моделируют такое увеличение температуры T , при котором диффузионная длина на боковых гранях монотонно убывает, а диффузионная длина на поверхности подложки сначала возрастает, а потом стабилизируется на значении, определяемом плотностью вискеро́в. При этом считается, что десорбция с поверхности в рассматриваемом диапазоне температур пренебрежимо мала. Как видно из Рис. 87, кривые $L(R)$ при повышении T сначала возрастают во всем диапазоне изменения R (кривые 1, 2 и 3), затем достигают критической кривой при некоторой температуре (кривая 4) и после этого начинают убывать. Зависимости $L(R)$ меняются и по форме, становясь более пологими при увеличении T .

Результаты проведенного рассмотрения для газофазной (ГФЭ) и молекулярно-пучковой (МПЭ) эпитаксий сведены в Таблицу 9. Отметим, что

если длина вискеро́в, выращиваемых методом газофазной эпитаксии, будет мала по сравнению с диффузионной длиной на боковых стенках вискеро́в, то поведение L будет качественно тем же, что и при высоковакуумном осаждении. В этом случае скорость роста будет определяться сбором адатомов с поверхности подложки, а не с боковой поверхности вискеро́в.

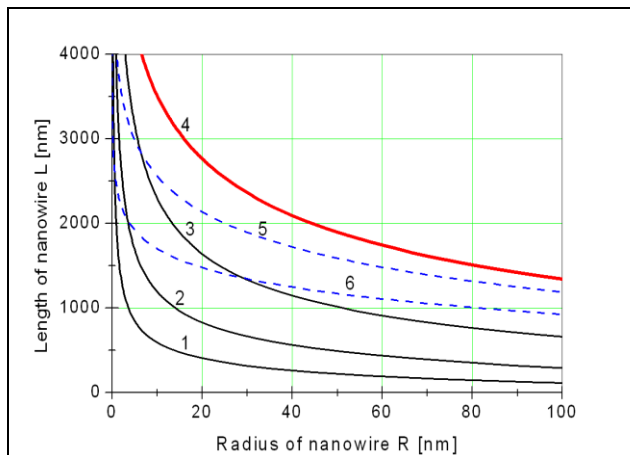


Рис.87. Теоретические кривые $L(R)$, соответствующие постоянным значениям $\nu=1$ и $H=1000$ нм, при $\lambda_f=10000$ нм и $\lambda_s=30$ нм (кривая 1), $\lambda_f=5000$ нм и $\lambda_s=60$ нм (2), $\lambda_f=2500$ нм и $\lambda_s=120$ нм (3), $\lambda_f=1250$ нм и $\lambda_s=240$ нм (4), $\lambda_f=625$ нм и $\lambda_s=240$ нм (5), $\lambda_f=312$ нм и $\lambda_s=240$ нм (6).

Таблица 9. Типичное поведение длины вискеро́в в зависимости от плотности капель и условий роста

Ростовая технология	Соотношение между L и λ_f	Поведение L при увеличении N_W	Поведение L при увеличении T	Поведение L при увеличении V
ГФЭ	$L/\lambda_f \gg 1$	не зависит	уменьшается	не зависит
МПЭ	любое	уменьшается	имеет максимум	уменьшается

4.10. Теория и эксперимент: рост III-V нановискеро́в по механизму «пар-жидкость-кристалл»

Зависимости длина-радиус для Ga(Al)As/GaAs(111)B-Au вискеро́в, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии

Экспериментальные зависимости $L(R)$ для Si [192] и различных III-V нановискеро́в [193, 275, 276, 278] до недавнего времени старались описать простейшей зависимостью $L = const + R \cdot \lambda_f / R$, характерной, как показано выше, для некоторых режимов диффузионного роста. Соответствующие результаты приведены в п. I.12 вводной главы. В случае газофазной эпитаксии [276, 278] диффузионный поток состоит, в основном, из адатомов, адсорбированных на боковых стенках вискера. Тогда для достаточно длинных вискеро́в $L(R) = (\varepsilon - \gamma + 2\lambda_f/R)H$, и при $\lambda_f/R \gg 1$ рост по такому закону действительно чисто диффузионный. В случае молекулярно-пучковой эпитаксии проведенный выше теоретический анализ показывает, что эффективная диффузионная длина на поверхности подложки λ_s лимитирована нуклеацией или уходом на вискеро́в и по порядку величины равна всего нескольким десяткам нанометров. Поэтому нет никакой гарантии, что для достаточно тонких вискеро́в будет выполнено сильное неравенство $\lambda_s/R \ll 1$, при котором справедлива аппроксимация $L(R) = (\varepsilon - \gamma + 2\lambda_s/R)H$. Более того, при малых отношениях λ_s/R такой рост не

является чисто диффузионным, и длина вискеро́в не может на порядок превосходить толщину осаждения. Поэтому в работах [202, 285] было проведено более детальное экспериментальное исследование морфологии GaAs и AlGaAs вискеро́в, выращенных на поверхностях GaAs(111)В, активированных Au. Ниже приводятся результаты данных исследований для двух образцов.

Рост AlGaAs вискеро́в осуществлялся в установке молекулярно-пучковой эпитаксии ЭП1203 на подложках GaAs(111)В, на которые был предварительно нанесен буферный слой GaAs толщиной примерно 300 нм. Затем на подготовленную поверхность в установке вакуумного напыления был осажден слой Au. Для образца 1 толщина слоя d_{Au} была равна 1.25 нм. Затем образец переносился через атмосферу в ростовую камеру эпитаксиальной установки и нагревался до температуры 630°C для удаления окисного слоя и формирования эвтектических капель раствора Au-GaAs. Общая длительность цикла нагрева до 630°C ограничивалась 5 минутами. После этого проводилось осаждение слоя $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ с эффективной толщиной 725 нм со скоростью осаждения 1.4 МС/сек. Температура поверхности T при росте вискеро́в была равна 585°C. После остановки роста температура резко понижалась до комнатной, и образец извлекался из ростовой камеры для исследования структурных параметров. Данные исследования проводились методом растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе CamScan S4-90FE с полевым катодом в режиме вторичных электронов. Энергия зондирующего пучка была равна 20 кЭВ. Типичные изображения вискеро́в с образца 1 приведены на Рис. 88 а). Рост GaAs вискеро́в проводился методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Riber-32P на n^+ -легированных подложках GaAs(111)В, на которые в ростовой камере МПЭ предварительно наносился буферный слой GaAs толщиной 170 нм при температуре подложки 640°C. Далее, без нарушения высоковакуумных условий, на подготовленную подложку наносился слой Au некоторой толщины d_{Au} . Затем в ростовой камере установки поверхность GaAs(111)В-Au нагревалась до температуры 590°C, и проводилось осаждение GaAs из атомарного пучка Ga и молекулярного пучка As_2 с соотношением потоков III и V групп f , эффективной толщиной H со скоростью осаждения V при ростовой температуре поверхности T . На вставке Рис. 89 приведено типичное изображение ансамбля GaAs вискеро́в для образца 2, выращенного при следующих условиях ростового эксперимента: $d_{Au}=2$ нм, $f=2$, $H=1000$ нм, $V=1$ МС/сек и $T=560$ °C. Анализ изображений образцов 1 и 2 с различных участков поверхности позволил получить экспериментальную зависимость высоты вискеро́в L от их поперечного размера $2R$. Этот размер для заостренных вискеро́в брался как среднее арифметическое между диаметром их основания и вершины. Полученные экспериментальные зависимости приведены на Рис. 88 и 89. Максимальная длина AlGaAs вискеро́в составляет около 5300 нм, то есть более чем в 7 раз превосходит эффективную толщину осажденного AlGaAs. Быстрее всех растут тонкие вискеро́в с диаметром ~ 35 нм; уже при диаметре \sim

100 нм длина вискеро́в уменьшается в 5 раз. Отношение длины к диаметру вискеро́в $L/2R$ для образца 1 меняется примерно от 130 до 3 при увеличении диаметра от 35 до 175 нм. Аналогичные данные для образца 2 составляют: максимальная длина GaAs вискеро́в при диаметре 60 нм = 3200 нм, максимальное превышение длины вискеро́в над эффективной толщиной осаждения = 3.2, изменение отношения длины к диаметру вискеро́в – от 53 при диаметре 60 нм до 1 при диаметре 400 нм. Отметим, что средний размер и разброс капелек по размерам для образца 2 значительно больше, чем в образце 1, что объясняется большей толщиной первоначального слоя Au.

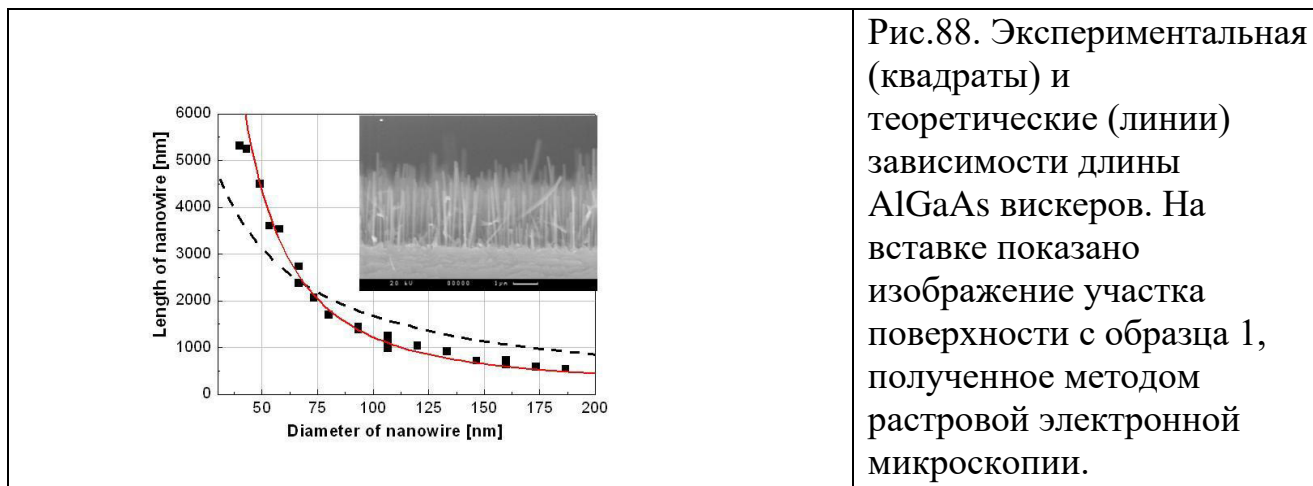


Рис.88. Экспериментальная (квадраты) и теоретические (линии) зависимости длины AlGaAs вискеро́в. На вставке показано изображение участка поверхности с образца 1, полученное методом растровой электронной микроскопии.

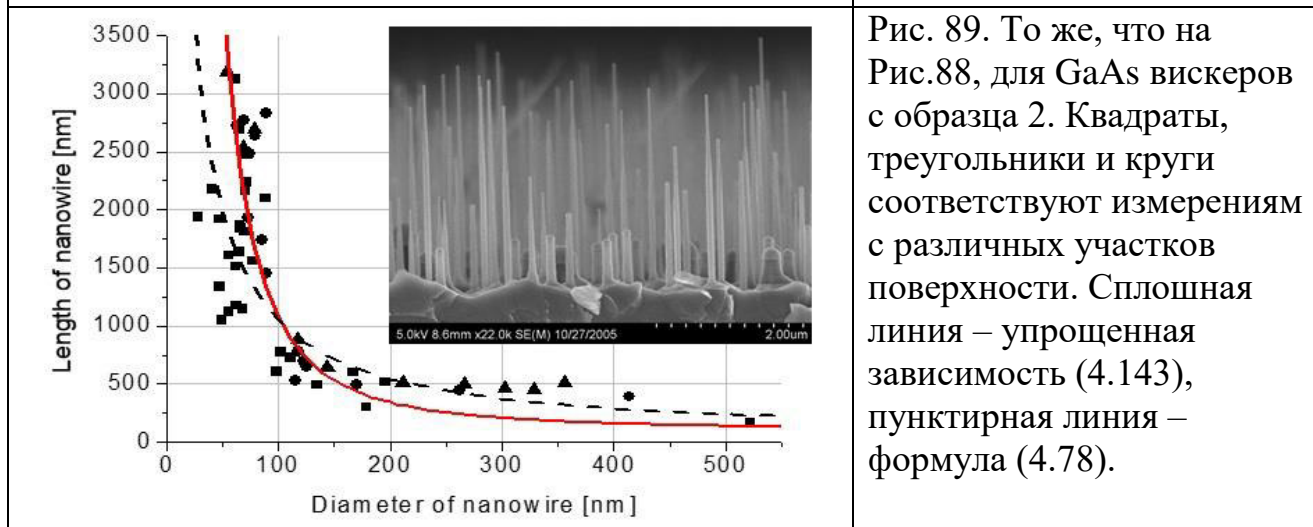


Рис. 89. То же, что на Рис.88, для GaAs вискеро́в с образца 2. Квадраты, треугольники и круги соответствуют измерениям с различных участков поверхности. Сплошная линия – упрощенная зависимость (4.143), пунктирная линия – формула (4.78).

Сплошная линия на Рис. 88 получена на основе упрощенной формулы для длины вискера в случае $1/R^2$ диффузии с поверхности подложки

$$L \cong \left(\varepsilon - \gamma + \frac{2\lambda_s^2}{R^2} \right) H, \quad (4.143)$$

Поскольку рост производился при достаточно низких температурах поверхности, при сравнении теории и эксперимента для вероятностей ε , ε_1 и диффузионной длины λ_s использовались упрощенные выражения (4.133)-(4.135), справедливые в отсутствие десорбции с подложки ($\lambda_s^0 \rightarrow \infty$):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \frac{N_W}{N_W + N_I}, \quad (4.144)$$

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{1}{2\pi(N_W + N_I)}}, \quad (4.145)$$

Добиваясь совпадения теоретической и экспериментальной кривых, можно определить значения параметров λ_s и ε - γ . Затем, зная N_W , из формулы (4.145) находится средняя плотность островков N_I . Значение ε находится по формуле (4.144). Это позволяет также определить относительную скорость десорбции из капли и эффективное пересыщение газообразной среды над каплей $\Phi=1/(\gamma-1)$. Пунктирная линия на Рис. 88 отвечает зависимости из работы [194], полученной на основе традиционной формулы типа (4.86) (при $\sin\alpha=0$) в случае l/R диффузии с поверхности к основаниям вискеро́в. Видно, что зависимость (4.143) гораздо лучше соответствует экспериментальным данным. Характеристики ансамбля AlGaAs нановискеро́в и характеристики ростового процесса «пар-жидкость-кристалл», полученные из сопоставления теоретических и экспериментальных кривых $L(R)$, представлены в Таблице 10. Там же приведены соответствующие параметры GaAs вискеро́в для образца 2, полученные аналогичным образом. Из анализа данных Таблицы 10 можно сделать следующие выводы. Во-первых, эффективная диффузионная длина на поверхности подложки составляет значения 35–43 нм, то есть на два порядка меньше, чем λ_s^0 . Значение λ_s больше для образца 1, выращенного при более высокой температуре поверхности, так как в этом случае на поверхности образуется меньше островков и большая часть адатомов успевает достигнуть границ основания вискеро́в до встраивания в растущий слой. Во-вторых, сопоставление теоретических и экспериментальных кривых приводит к разумным значениям поверхностной плотности островков $N_W \sim 10^9\text{--}10^{10} \text{ см}^{-2}$, характерных для режима полной конденсации тонких пленок (см. Главу II). Значения параметра ε в обоих случаях существенно меньше единицы, поэтому уход адатомов на вискеро́в, хотя и уменьшает скорость вертикального роста на поверхности подложки, но все же не меняет характер нуклеации и латерального роста слоев. В-третьих, скорость десорбции из капли составляет только 5-7% от скорости осаждения. Поэтому эффективное пересыщение над поверхностью капли велико, и режим формирования нановискеро́в в рассматриваемых условиях действительно диффузионный.

Таблица 10. Параметры ансамблей вискеро́в для образцов 1 и 2 и основные характеристики ростового процесса

Материал	$T, ^\circ\text{C}$	$N_W, \text{см}^{-2}$	$\lambda_s, \text{нм}$	$N_I, \text{см}^{-2}$	ε	γ	Φ
$\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$	585	$2.7 \cdot 10^9$	43	$5.9 \cdot 10^9$	0.32	0.07	13
GaAs	560	$2 \cdot 10^9$	35	$1.1 \cdot 10^{10}$	0.15	0.05	19

Комбинированный режим роста GaAs вискеро

В работе [269] GaAs вискеры выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии с газофазными источниками на подложках GaAs(111)В, активированных каплями Au. Распределение капель по размерам сознательно создавалось очень широким, примерно от 30 до 600 нм в диаметре. Все ростовые эксперименты проводились при фиксированной скорости осаждения GaAs $V=1$ МС/сек и толщине осаждения H примерно 600 нм. Ростовая температура поверхности T для различных образцов изменялась в диапазоне от 500 до 600°C, соотношение потоков элементов V и III группы варьировалось от 1.5 до 2.3. Исследуя изображения выращенных вискеро, полученные методом растровой электронной микроскопии, авторы обнаружили два режима роста, в зависимости от радиуса вискера. Для капель с радиусом, меньшим некоторого критического радиуса R_c , длина вискеро L уменьшалась с увеличением R . При $R > R_c$ измеренная зависимость $L(R)$ превращалась в медленно возрастающую. Значение критического радиуса R_c для четырех исследованных образцов изменялось в пределах примерно от 60 до 90 нм, в зависимости от значений T и соотношения потоков V/III . Таким образом, авторы наблюдали комбинированный режим роста, который описывается теоретической моделью п. IV.8. Напомним, что минимум зависимости $L(R)$ объясняется конкуренцией между диффузионным вкладом в скорость роста, убывающим с увеличением R , и эффектом Гиббса-Томсона, приводящим к возрастанию скорости роста на каплях большего размера. Упрощенное аналитическое выражение для скорости роста имеет вид квадратичной зависимости (4.110). Записав ее в размерном виде и проинтегрировав по времени, получим

$$\frac{L}{L_\infty} = \left[\frac{Q}{R^2} - \frac{P}{R} + 1 \right] \quad (4.146)$$

Здесь $L_\infty = v_\infty H$ есть длина бесконечно толстых вискеро, P и Q – коэффициенты, которые в первом приближении можно считать не зависящими от R .

На Рис. 90 и 91 приведены экспериментальные зависимости $L(R)$ в комбинированном режиме роста для образцов А и В, выращенных при фиксированном соотношении потоков $V/III=1.5$ и температурах 500 и 550°C, соответственно [269]. Сплошные линии на рисунках получены по формуле (4.146) при $L_\infty=500$ нм. Значения коэффициентов Q и P , при которых достигается наилучшее совпадение теоретических и экспериментальных кривых, а также значения критического радиуса $R_c = 2Q/|P|$ приведены в Таблице 11. Видно, что квадратичная зависимость L от $1/R$ достаточно хорошо описывает экспериментальные данные для обоих образцов.

Таблица 11. Характеристики ростового процесса и параметры зависимости $L(R)$ для GaAs вискеро

Образец	V/III	$T, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{нм}^2$	$P, \text{нм}$	$R_c, \text{нм}$
А	1.5	500	1275	-40	63
В	1.5	550	2500	-55	91

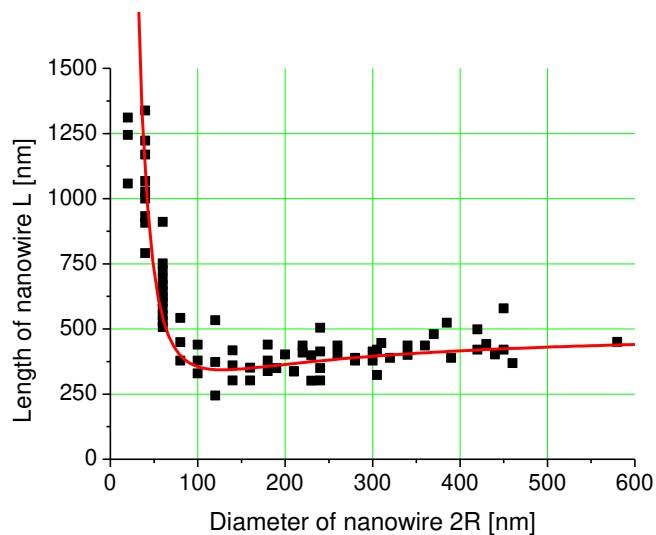


Рис. 90
Экспериментальная (квадраты) и теоретическая зависимости длины GaAs вискеро́в от их диаметра в комбинированном режиме роста для образца А.

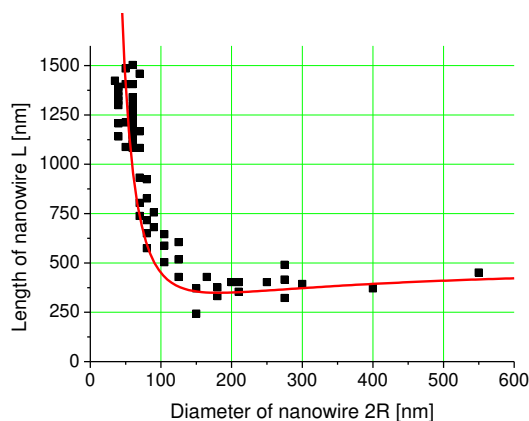


Рис. 91. То же, что на Рис. 90, для образца В.

Регулярные массивы вискеро́в

Отличительной чертой роста по механизму «пар-жидкость-кристалл» на активированных поверхностях является тот факт, что длина, поверхностная плотность и расположение вискеро́в на поверхности определяется структурой ансамбля капле – катализаторов роста. Несколько идеализируя ситуацию, а именно, пренебрегая возможностью нуклеации на боковых гранях и изменения размера капли в процессе роста, можно считать, что при оптимальных условиях роста радиус вискера R постоянен по его длине. Тогда радиус вискера в точности равен радиусу капли, на которой он вырос, а длина L в данных условиях осаждения определяется исключительно значениями R и толщины осаждения H . Особо отметим, что данное свойство не зависит от режима формирования вискеро́в (адсорбционный, диффузионный или комбинированный). Важно лишь, чтобы условия роста были возможно более однородны по поверхности подложки. Поэтому, если все капли имеют одинаковый размер, то есть $f(R)=\delta(R-R_a)$, то мы получим однородный ансамбль вискеро́в одинакового радиуса R_a и одинаковой длины $L_a=L(R_a,H)$, которой можно управлять, меняя толщину осаждения. Если, кроме того, капли

расположены упорядоченно (например, в двумерную решетку), то ансамбль вискероов будет обладать той же упорядоченностью. Возможность выращивания таких регулярных массивов висероов на специально подготовленных поверхностях чрезвычайно привлекательна с технологической точки зрения и была осознана давно [172]. В последнее время, используя технологии электронной литографии, научились создавать однородные и упорядоченные капли нанометрового диапазона. Это позволяет говорить не только о приборах, использующих в своей работе одиночный вискер, но и о массиве наноприборов, состоящем из огромного числа вискероов и работающих абсолютно идентично.

На Рис. 92 и 93 приведены примеры регулярных массивов III-V нановискероов, выращенных с помощью различных ростовых технологий. На Рис. 92 изображены InAs вискероы с диаметром 80 нм и длиной 3 мкм, полученные методом газотранспортного химического осаждения на подложке InAs, активированной золотом [284]. Частицы Au упорядоченные в двумерную периодическую решетку с шагом, равным 1 мкм, были подготовлены с помощью электронной литографии. Данный массив, после проведения специальной процедуры нанопроцессирования, был использован для создания полевых транзисторов, использующих InAs вискероы в качестве проводящего канала. Массив GaAs вискероов, приведенный на Рис.93, был выращен методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности GaAs.

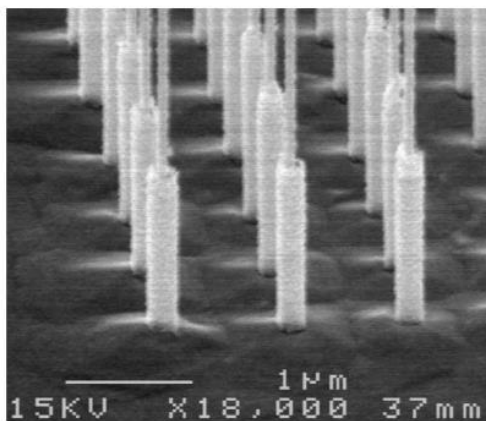


Рис. 92. Регулярный массив InAs нановискероов, полученный в работе [284].

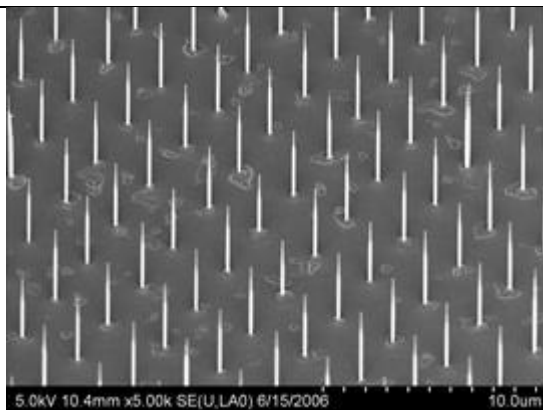


Рис.93. Регулярный массив GaAs вискероов

Упорядоченный массив капель Au диаметра 120 нм с шагом 3 мкм был также создан с помощью специально разработанной процедуры электронной литографии. Данные вис커сы имеют одинаковую длину примерно 5 мкм и одинаковую форму. Однако их диаметр не является постоянным по длине вискера; из Рис. 93 видно, что вис커сы начинают заостряться при достижении длины, примерно равной 3 мкм. Об объяснении данного эффекта – параграф IV.12.

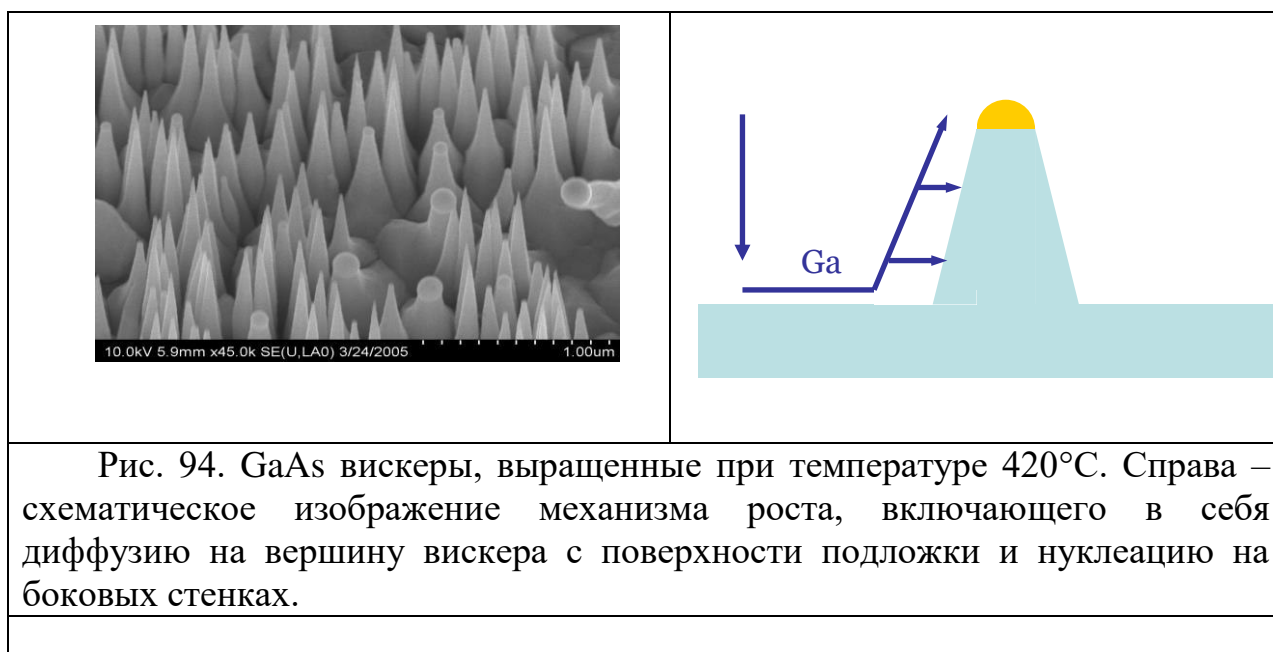
Зависимость морфологии GaAs вискеро́в от температуры и скорости осаждения

В работах [281, 282] были проведены исследования зависимости длины GaAs вискеро́в, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, от ростовой температуры поверхности. GaAs вискеро́в выращивались на подложках GaAs(111)В, активированных Au, по методике, описанной выше. Результаты этих исследований позволяют сделать следующие выводы [281]:

1) В температурном диапазоне 400–500°С вискеро́в имеют конусовидную форму, что, по-видимому, объясняется нуклеацией на боковых стенках, приводящей к латеральному росту (Рис. 94).

2) В температурном диапазоне 500–600°С вискеро́в имеют цилиндрическую форму при длине $L < 3$ мкм, то есть нуклеация на боковых стенках практически отсутствует. По достижении длины порядка 3 мкм вискеро́в заостряются и их диаметр уменьшается со скоростью примерно 25 нм на 1 мкм длины (Рис. 95).

3) При дальнейшем повышении температуры до $T > 600$ °С длина вискеро́в, выращиваемых при прочих равных условиях, резко убывает.



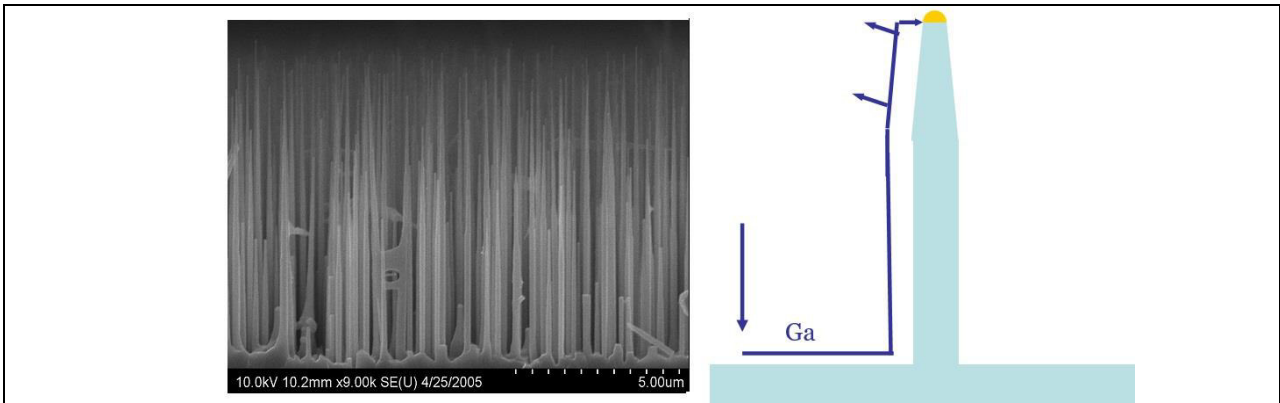


Рис. 95. GaAs вис커ры, выращенные при температуре 550°C. Справа – схематическое изображение диффузионного механизма роста с учетом десорбции с боковой поверхности.

Экспериментальная температурная зависимость средней скорости роста GaAs вискеро́в, рассчитанной как L/t , где t – время роста, показана точками на Рис. 96. Данная кривая была измерена для вискеро́в одинакового диаметра, равного 60 нм у вершины. Там же приведена теоретическая зависимость, рассчитанная по формулам (4.136), (4.140) для случая $1/R^2$ диффузии с поверхности подложки к основаниям вискеро́в. Расчет проводился для следующих параметров: $F_s=6$, $G_s=12$, $\lambda_f=6000$ нм, $V=V_0$, $T_0=560^\circ\text{C}$, $N_W=2\times 10^9$ см² и $N_I(T_0)=1.1\times 10^{10}$ см⁻². Из рисунка видно, что для всех измеренных значений скорость роста вискеро́в превосходит скорость осаждения GaAs (0.2 нм/сек). Максимальная скорость роста при 550°C равна примерно 0.92 нм сек, то есть в 4.6 раза превосходит скорость осаждения. Теоретическая кривая достаточно хорошо соответствует экспериментальным данным. Однако в приведенном эксперименте отсутствуют данные, соответствующие убывающей части кривой $L(T)$ в области высоких температур, которая предсказывается теоретической зависимостью. На основании представленных данных можно лишь сказать, что для вискеро́в данного диаметра длина возрастает при увеличении температуры от 450 до 600°C.

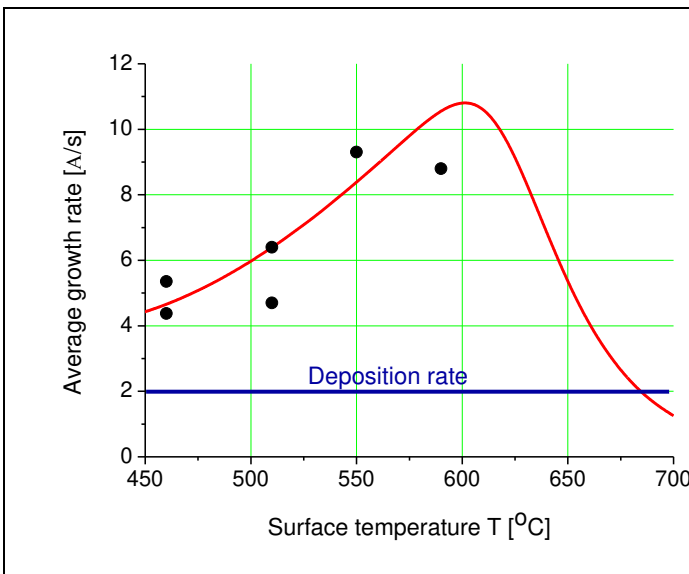
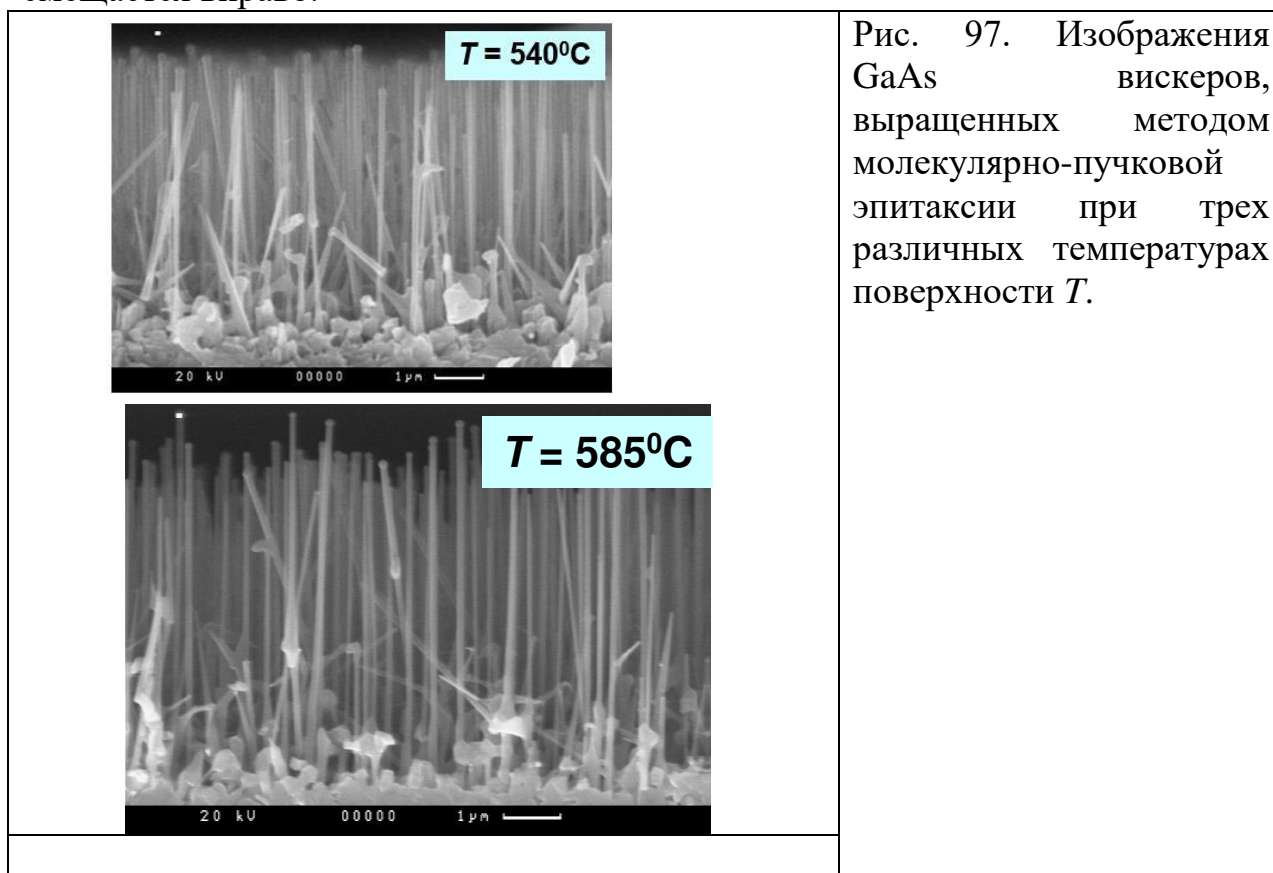
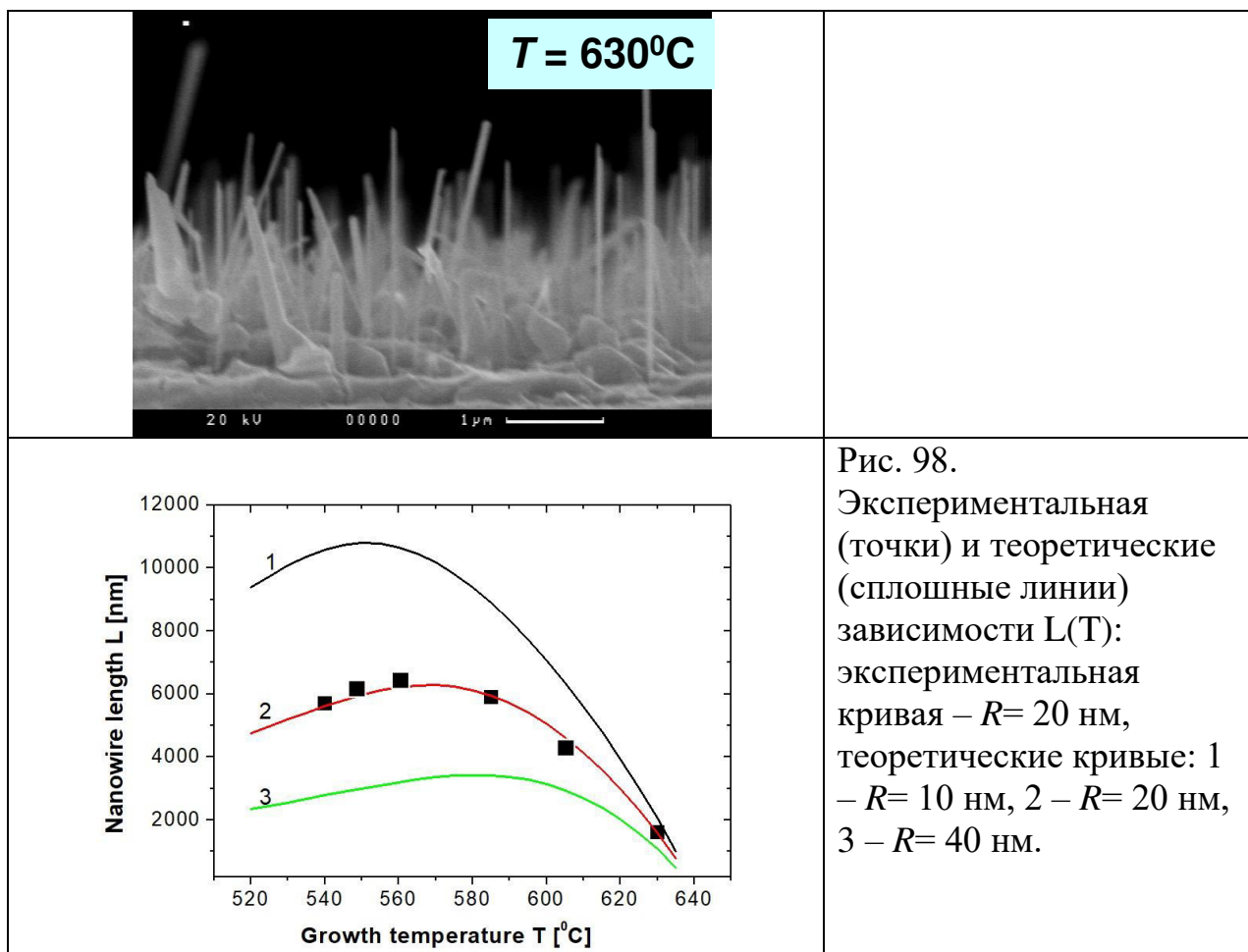


Рис. 96. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная диния) зависимости средней скорости роста GaAs нановискеро́в на поверхности GaAs(111)В, активированной Au, при молекулярно-пучковой эпитаксии.

Экспериментальные зависимости $L(T)$ с максимумом при некоторой оптимальной температуре были получены в работах [281, 283]. GaAs вискеры выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке ЭП1203 по описанной выше трехстадийной методике с осаждением слоя Au в вакуумной камере при следующих условиях роста: $d_{Au}=1$ нм, $f=1$, $V=1$ МС/сек, $H=1000$ нм. Ростовая температура изменялась от 540 до 630°C. На Рис. 97 и 98 представлены некоторые результаты данных работ. Приведенные изображения GaAs вискеро́в (Рис. 97) показывают, что увеличение T вначале приводит к увеличению длины вискеро́в, однако при $T=630^\circ\text{C}$ вискеры уже существенно короче, чем при $T=585^\circ\text{C}$. Зависимость $L(T)$ для вискеро́в фиксированного диаметра 40 нм (равного минимальному диаметру в данных условиях эксперимента), полученная на основе анализа экспериментальных изображений, представлена на Рис. 98. Видно, что данная кривая имеет максимум при $T=560^\circ\text{C}$, что практически совпадает с результатами, приведенными на Рис. 96. Максимальная длина вискеро́в данного диаметра в 6 раз превосходит эффективную толщину осаждения. Длина вискеро́в начинает резко уменьшаться при температуре выше 600°C. Теоретические кривые на Рис. 98 получены на основе упрощенной формулы (4.137) в случае I/R диффузии при $\lambda_f(585^\circ\text{C})=5$ мкм и $2\lambda_s(585^\circ\text{C})=450$ нм. Видно, что по мере увеличения диаметра вискеро́в максимум температурной зависимости смещается вправо.



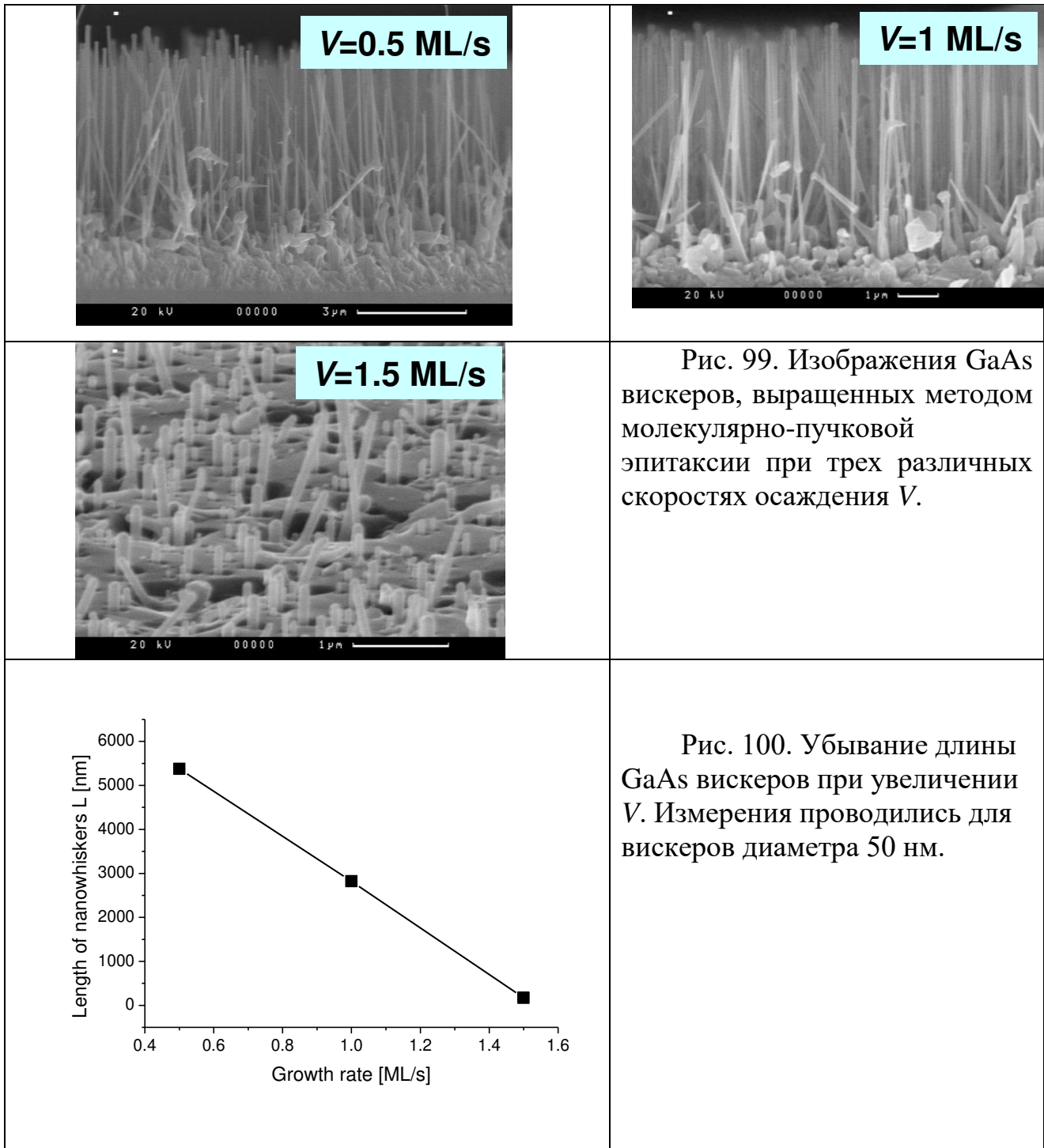


Из представленных результатов можно заключить, что для GaAs вискеро́в с диаметрами 20–80 нм оптимальная ростовая температура при молекулярно-пучковой эпитаксии находится в пределах 550–600°C.

Таким образом, экспериментально подтверждается существование максимума температурной зависимости длины вискеро́в, выращиваемых в высоковакуумных условиях, когда рост контролируется диффузией адатомов с поверхности подложки. Возрастающая низкотемпературная ветвь объясняется уменьшением количества островков, зарождающихся на поверхности подложки, и как следствие – увеличением эффективного диффузионного радиуса сбора адатомов. При дальнейшем увеличении температуры начинает сказываться десорбция адатомов как с поверхности подложки, так и с боковых стенок вискеро́в. Это приводит к уменьшению числа адатомов, достигающих вершины вискеро́в, и замедляет скорость диффузионного роста, что и объясняет вид высокотемпературной части зависимости $L(T)$.

На Рис. 99 приведены изображения GaAs вискеро́в, выращенных на установке молекулярно-пучковой эпитаксии ЭП1203 при трех различных скоростях осаждения $V = 0.5, 1$ и 1.5 МС/сек [281]. Прочие условия роста были фиксированными и равными: $d_{Au}=1$ нм, $T=585^\circ\text{C}$, $H=1000$ нм. Экспериментальная зависимость $L(V)$, представленная на Рис.100, показывает, что в данном диапазоне потоков полностью оправдываются предсказания теоретической модели п. IV.9. Длина вискеро́в монотонно убывает при

увеличении скорости осаждения. Это объясняется увеличением плотности островков при увеличении V и уменьшением эффективного диффузионного радиуса сбора (см. формулы (4.132), (4.136)).



Заметим, однако, что увеличение L в области малых потоков не может происходить бесконечно. Напомним, что все рассмотрение п. IV.9 относилось к области диффузионного роста. Соответственно, возрастание L при уменьшении V имеет место только в случае $\Phi \gg \zeta$, то есть при достаточно высоких пересыщениях газообразной среды. Поскольку Φ убывает при уменьшении V , в какой-то момент диффузионный режим роста сменится комбинированным и

длина вискеро́в уменьшится за счет размерного эффекта Гиббса-Томсона. Кроме того, при уменьшении V возрастает доля частиц, десорбирующихся из капли. Это приводит к увеличению десорбционного вклада γ и монотонному уменьшению независимого от R слагаемого в выражении для скорости роста (4.69). Поэтому можно ожидать, что зависимость $L(V)$ в более широкой области изменения V будет иметь максимум в области малых V .

4.11. Диффузионный рост GaAs вискеро́в методом магнетронного осаждения

Как уже отмечалось, наиболее распространенными методами выращивания вискерных структур в настоящее время являются различные технологии химического газотранспортного осаждения, например, газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений и молекулярно-пучковая эпитаксия. Эти методы отличаются относительно высокой стоимостью ростового процесса и проблемы, связанные с экологической безопасностью. В некоторых работах, например, в [175], вискеро́вы выращивались методом лазерной абляции. В целом, задача разработки альтернативных, экономичных и экологически чистых технологий создания вискеро́в является весьма актуальной. Недавно в ряде работ [275,283] была продемонстрирована возможность выращивания GaAs вискеро́в на поверхности GaAs(111)В-Au методом магнетронного осаждения. В работе [282] та же технология была применена для выращивания GaAs вискеро́в на поверхности Si(111)-Au. Поскольку при магнетронном осаждении частицы поступают на поверхность с достаточно высокой энергией (до 10 эВ) [291], можно ожидать, что диффузионное движение адатомов будет еще более интенсивным, чем в других технологиях вакуумного осаждения, и механизм роста вискеро́в будет диффузионным.

Ростовые эксперименты работ [275, 283] проводились в установке вакуумного напыления, оснащенной магнетроном постоянного тока и испарителем резистивного типа для осаждения сверхтонких слоев Au. Для проведения эксперимента был сконструирован специальный перемещаемый держатель образцов, позволяющий нагревать образцы до температуры 800°C. В качестве мишеней в магнетроне использовались пластины GaAs. Остаточное давление в рабочей камере было не выше 10^{-6} Torr и возрастало до 6×10^{-3} - 5×10^{-2} Torr в условиях натекания аргона при работе магнетрона. В ряде экспериментов осаждение слоя Au проводилось в другой установке вакуумного напыления, снабженной электронным испарителем. В качестве подложек использовались пластины GaAs(111)В, предварительно подвергнутые химической обработке. Процесс формирования вискеро́в производился по следующей схеме. После откачки камеры образцы нагревались до температуры 150°C и на их поверхность осаждался слой Au толщины примерно 1 нм. Затем производился напуск аргона до рабочего давления магнетрона. После напуска газа поджигался разряд магнетронной плазмы. Одновременно с этим образцы нагревались до температуры 625°C и выдерживались в течение 1 мин в положении держателя вне потока магнетронного осаждения. Далее температура

образца понижалась до ростовой температуры T , которая изменялась в пределах 540–630⁰С, и образцы перемещались в положение над магнетроном. Магнетронное осаждение GaAs проводилось до эффективной толщины, изменяющейся в пределах от 100 нм до 1 мкм. Контроль эффективной толщины осуществлялся по сателлитному образцу, на который не напылялся активирующий слой Au. После осаждения заданной толщины осаждения GaAs магнетронный разряд и нагрев образцов выключались, а образцы охлаждались в потоке аргона. Исследования морфологии образцов проводились методами растровой электронной микроскопии на микроскопе CamScan 34–90FE с полевым катодом.

На Рис. 101 представлены изображения GaAs вискеро́в, выращенных при трех различных температурах поверхности. Видно, что формирующиеся вискеро́ы имеют конусовидную форму с малым углом раствора (менее 10⁰) и преимущественным направлением роста, совпадающим с кристаллографической осью, перпендикулярной поверхности (111). Огранка кристаллов происходит по трем плоскостям (110), в которых лежит ось роста. Плотность вискеро́в по порядку величины равна 10⁹ см⁻². Длина кристаллов может варьироваться от 300 до 10 000 нм, в зависимости от толщины осаждения, и превосходить эффективную толщину осаждения более чем в 10 раз. Характерные поперечные размер вискеро́в составляет 100–300 нм у основания и от 200 до 10 нм у вершины. Увеличение температуры до величины выше 600⁰С уменьшает длину вискеро́в, как и в случае молекулярно-пучковой эпитаксии, что объясняется десорбцией Ga с поверхности подложки и с боковой поверхности вискеро́в. Анализ изображений, полученных при фиксированном значении $T=575^0\text{C}$ и различных H , позволил получить экспериментальные $L(R)$ при различных H . Типичные кривые приведены на Рис. 102. Там же приведены теоретические зависимости, полученные на основе упрощенной формулы

$$L = \left(\varepsilon - \gamma + \frac{R_*}{R} \right) H, \quad (4.147)$$

Видно, что в случае магнетронного осаждения экспериментальные кривые хорошо описываются зависимостью типа $1/R$. Используя для $R_*=R_l$ первую формулу (4.14) и считая $\sin\alpha=0$, из сопоставления теоретических и экспериментальных кривых при известных значениях $\langle R \rangle = 60$ нм и $N_w = 1.2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, получаем следующие значения параметров: $R_* = 325$ нм, $\varepsilon = 0.85$ и $\gamma = 0.09$. Таким образом, вискеро́ы потребляют примерно 85% всего материала, осажденного на поверхность, что соответствует очень большой величине радиуса диффузионного сбора R_* . Скорость десорбции из капли составляет примерно 9% от скорости осаждения. Эффективное пересыщение газообразной фазы $\Phi \approx 10$. Поскольку по порядку величины $\gamma \sim 2x_{eq} / [(V/h)\tau_l]$, где x_{eq} – равновесная концентрация раствора Au-Ga и τ_l – время жизни атома Ga в капле, при скорости осаждения $V/h = 0.35$ МС/сек и $x_{eq} \sim 0.2$ величина τ_l примерно равна 10 сек.

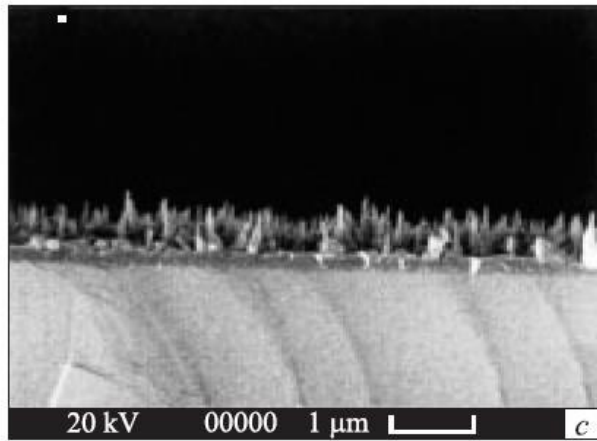
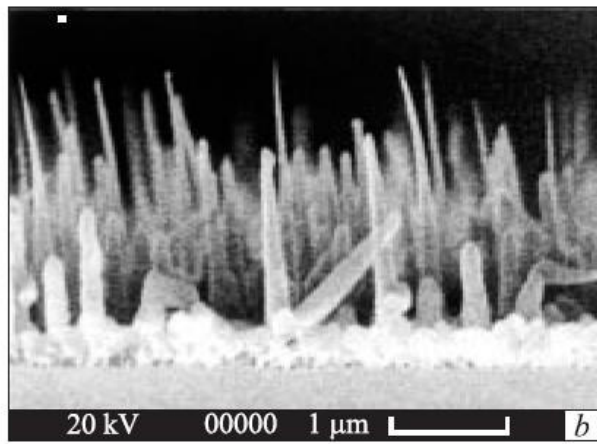
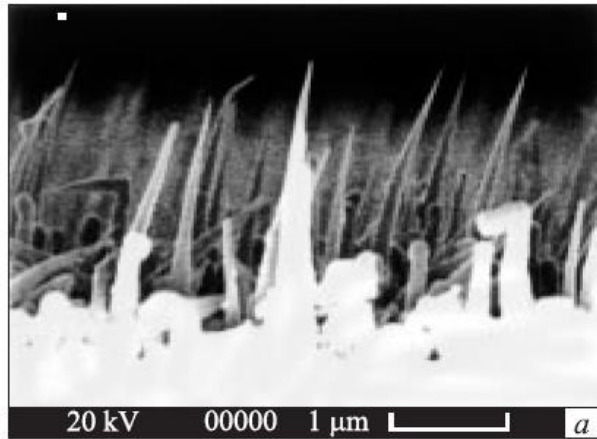
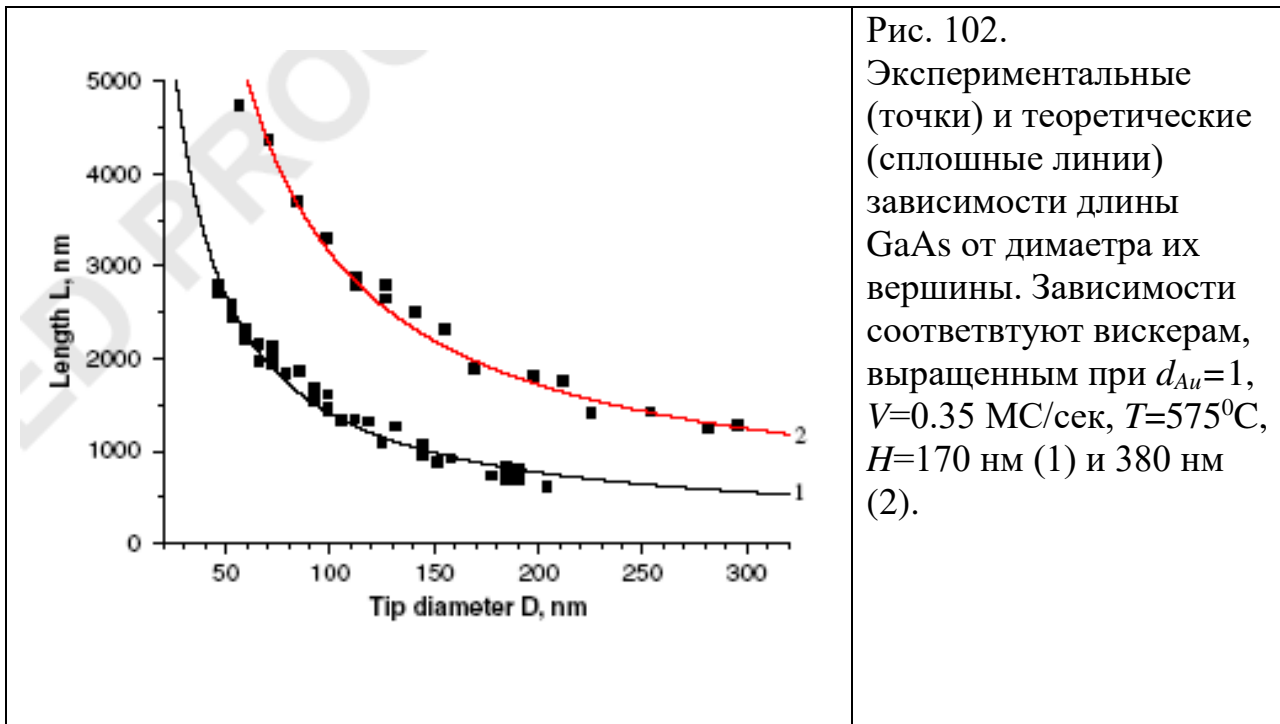


Рис. 101.
Изображения GaAs
вискеров,
выращенных
методом
магнетронного
осаждения на
поверхности
GaAs(111)В-Au при
фиксированных
значениях $d_{Au}=1$
нм, $H=170$ нм,
 $V=0.35$ МС/сек и
различных $T = 540$
(a), 575 (b) и 630°C
(c).



Вопросы для самоконтроля

1. Зависимость структурных и оптических свойств квантовых точек от условий роста при молекулярно-пучковой эпитаксии. Теория и эксперимент в системах InAs/GaAs и Ge/Si.

2. Эффекты размерного квантования. Спектр энергетических состояний в квантовых ямах, квантовых проволоках и квантовых точках. Зависимость длины волны излучения от размера наноструктуры.

3. Эпитаксиальные технологии: молекулярно-пучковая эпитаксия, МОС-гидридная эпитаксия. Принципы работы установок и основные параметры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] У.Стилл. Уравнения состояния в адсорбции. В кн.: *Межфазовая граница газ – твердое тело*. Ред. Э.Флад. М.: Мир, 1970.
- [2] С.А.Кукушкин, А.В.Осипов. УФН 168, 1083 (1998).
- [3] В.Г. Дубровский. Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур. – СПб: СПбГУ, 2006.
- [4] K.Reichelt. Vacuum 38, 1083 (1988).
- [5] К.Хир. *Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы*. М.: Мир, 1976.
- [6] J.G.Dash. *Films on solid surfaces*. New-York: Academic Press, 1975.
- [7] Ю.К.Товбин. ЖФХ 64, 865 (1990).
- [8] Н.Ж.Крейзер. Phys.Rev.B 44, 1232 (1991).
- [9] Г.В.Дубровский, А.В.Кузьменко, Ю.Г.Марков. ТМФ 105, 130 (1995).
- [10] V.G.Dubrovskii, D.A.Bauman, V.V.Kozachek, V.V.Mareev, G.E.Cirlin. Physica A 260, 349 (1998).
- [11] Р.Браут. *Фазовые переходы*. М.: Мир, 1967.
- [12] М.Фишер. *Природа критического состояния*. М.: Мир, 1968.
- [13] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Статистическая физика*. М.:Наука, 1964.
- [14] D.Kashchiev. Surf.Sci. 220, 428 (1989).
- [15] J.W.Cahn. Acta Metal. 9, 795 (1961).
- [16] В.П.Скрипов, А.В.Скрипов. УФН 128, 193 (1979).
- [17] М.Фольмер. Кинетика образования новой фазы. М.:Наука, 1986.
- [18] S.A.Kukushkin, A.V.Osipov. Prog.Surf.Sci. 51, 1 (1996).
- [19] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, Л.Н. Демьянец, В.А. Кузнецов, А.Н. Лобачев. *Современная кристаллография. т. III: Образование кристаллов*. М.: Наука, 1980.
- [20] D.Kashchiev. *Nucleation: Basic Theory with Applications*. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
- [21] J.A.Venables. Phil.Mag. 27, 697 (1973).
- [22] G.A.Zinsmeister. Vacuum 16, 529 (1966).
- [23] A.V.Osipov. Thin Solid Films 227, 111 (1993).
- [24] Ф.М.Куни, А.П.Гринин. Коллоидн. журн. 46, 460 (1984).
- [25] V.G.Dubrovskii. Phys.Stat.Sol.(b) 171, 345 (1992).
- [26] В.Г.Дубровский, Г.Э.Цырлин. ФТП 39 (11), 1312 (2005).
- [27] J.S.Langer. Ann.Phys. 65, 53 (1971).
- [28] A.V.Osipov. J.Phys.D: Appl.Phys. 28, 1670 (1995).
- [29] V.G.Dubrovskii. Physica A 307, 228 (2002).
- [30] Е.Н.С.Раркер. *The technology and physics of molecular beam epitaxy*. New-York: Plenum Press, 1985.
- [31] А.З.Паташинский, В.Л.Покровский. *Флуктуационная теория фазовых переходов*. М.: Наука, 1982.
- [32] *Molecular beam epitaxy*. Ed. C.W.Tu and J.S.Harris. Amsterdam: North Holland, 1991.
- [33] Ж.И.Алферов. ФТП 32 , 1 (1998).

- [34] V.M.Ustinov, A.E.Zhukov, A.Yu.Egorov, N.A.Maleev. *Quantum dot lasers*. New York: Oxford University Press, 2003.
- [35] М.Джейкок, Д.Парфит. *Химия поверхности раздела фаз*. М.: Мир, 1984.
- [36] D.Kashchiev. *J.Cryst.Growth* 40, 29 (1977).
- [37] J.A.Nieminen, K.Kaski. *Phys.Rev.A* 40, 2096 (1989).
- [38] M.C.Barlet, J.W.Evans. *J.Phys.A* 26, 2743 (1993).
- [39] В.Г.Дубровский, Г.Э.Цырлин. *ЖТФ* 67, 136 (1997).
- [40] *Handbook of crystal growth, v.2: Bulk crystal growth*. Ed. D.T.J.Hurle, Amsterdam: Elsevier, North-Holland, 1994
- [41] D.Bimberg, M.Grundmann, N.N.Ledentsov. *Quantum dot heterostructures*. New York: Wiley, 1999.
- [42] V.A.Shchukin, N.N.Ledentsov, P.S.Кор'ev and D.Bimberg, *Phys.Rev.Lett.* 75, 2968 (1995).
- [43] I.Daruka and A.-L.Barabasi, *Phys.Rev.Lett.* 79, 3708 (1997).
- [44] J.-M.Gerard, in *Confined Electrons and Photons*, edited by E.Burstein and C.Weisbuch (Plenum Press, New York, 1995).
- [45] V.A.Shchukin and D.Bimberg, *Rev.Mod.Phys.* 71, 1125 (1999).
- [46] A.Venables, G.D.T.Spiller, M.Handbucken. *Rep.Prog.Phys.* 47, 399 (1984).
- [47] Ф.М.Куни. *Статистическая физика и термодинамика*. М.: Наука, 1981.
- [48] Я.Б.Зельдович. *ЖЭТФ* 12, 525 (1942).
- [49] B.K.Chakraverti. *J.Phys.Chem.Sol.* 128, 2401 (1967).
- [50] А.В.Осипов. *Поверхность* (11) 116 (1989).
- [51] S.A.Kukushkin, A.V.Osipov. *J.Chem.Phys.* 107, 3247 (1997).
- [52] Ф.М.Куни, А.П.Гринин. *Вестн. ЛГУ* (22) 10, (1982).
- [53] Ф.М.Куни, А.П.Гринин. *Коллоидн.журн.* 46, 23 (1984).
- [54] Ф.М.Куни, А.А.Мелихов. *ТМФ* 83 274 (1990).
- [55] K.Binder. *Phys.Rev.B*, 15, 4425 (1977).
- [56] Д.Хирс, Г.Паунд. *Испарение и конденсация*. М.: Метталургия, 1966.
- [57] J.Lothe, G.M.Pound. *J.Chem.Phys.* 36, 2080 (1962).
- [58] V.A.Sneidman. *Phys.Rev.A* 44 2609 (1991).
- [59] В.Г.Дубровский. *Коллоидн. журн.* 52, 243 (1990).
- [60] F.M.Kuni. *The Kinetics of Condensation under the Dynamical Conditions*. Preprint No 84-178.E, Kiev, Institute of theoretical Physics, 1984.
- [61] С.А.Кукушкин, В.В.Слезов. *Дисперсные системы на поверхности твердых тел*. С.-Петербург: Наука, 1996.
- [62] И.М.Лифшиц, В.В.Слезов. *ЖЭТФ* 35, 479 (1958).
- [63] Я.Е.Гегузин, Ю.С.Кагановский. *Диффузионные процессы на поверхности кристалла*. М.: Энергоатомиздат, 1984.
- [64] С.А.Кукушкин, А.В.Осипов. *ЖЭТФ* 113, 2193 (1998).
- [65] В.И.Трофимов, В.А.Осадченко. *Рост и морфология тонких пленок*. М.: Энергоатомиздат, 1993.
- [66] A.V.Osipov. *Thin Solid Films* 231, 173 (1995).
- [67] В.М.Волощук. *Кинетическая теория коагуляции*. Л.: Гидрометеоздат, 1984.

- [68] А.Н.Колмогоров. Изв. АН СССР. Сер.мат. (3), 355, 1937.
- [69] W.A.Johnson, R.F.Mehl, Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng. 135, 416 (1939).
- [70] M.Avrani. J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939).
- [71] В.З.Беленький. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980.
- [72] D.Kashchiev. Thin Solid Films. 55, 399 (1978).
- [73] В.З.Беленький. ДАН СССР 306, 831 (1989).
- [74] В.А.Трофимов, В.А.Осадченко. Поверхность (4), 38 (1989).
- [75] В.А.Трофимов. Поверхность (11), 15 (1989).
- [76] R.M.Bradley, P.N.Strenski. Phys.Rev.B 40, 3617 (1989).
- [77] M.Fanfoni, M.Tomellini and M.Volpe, Phys. Rev. B 65, 172301 (2002).
- [78] V.G.Dubrovskii, N.V.Sibirev. Phys.Rev.E 70, 031604 (2004).
- [79] В.И.Трофимов, В.З.Беленький, В.А.Осадченко. Поверхность (8), 60 (1985).
- [80] В.И.Трофимов, В.А.Осадченко. Поверхность (9), 5 (1987).
- [81] В.И.Трофимов. Поверхность (12), 15 (1989).
- [82] D.E.Wolf, J.Villian. Europhys.Lett. 13, 389 (1990).
- [83] M.Siebert, M.Plischke. Phys.Rev.Lett. 68, 2035 (1992).
- [84] D.A.Kessler, H.Levine, L.M.Sandler. Phys.Rev.Lett. 69, 100 (1992).
- [85] P.Smilauer, M.Kotrla. Europhys.Lett. 27, 261 (1994).
- [86] M.Kardar, G.Parisi, Y.-Ch.Zhang. Phys.Rev.Lett. 56, 889 (1986).
- [87] Г.В.Дубровский. Поверхность (3), 29 (1994).
- [88] Г.В.Дубровский, В.В.Козачек. ЖТФ 65, 124 (1995).
- [89] В.Г.Дубровский, Г.Э.Цырлин, В.В.Козачек, В.В.Мареев, Д.А.Бауман. Письма в ЖТФ 24 (13), 20 (1998).
- [90] К.Веттер. *Электрохимическая кинетика*. М.: Химия, 1967.
- [91] *Reflection high-energy electron diffraction and reflection electron imaging of surface*. Ed. P.K.Larsen, P.J.Dobson. New-York-London: Plenum Press, 1988.
- [92] P.Scott. Phys.Rev.A 42, 7447 (1990).
- [93] V.G.Dubrovskii, G.E.Cirlin, D.A.Bauman, V.V.Kozachek, V.V.Mareev. Vacuum 50, 187 (1998).
- [94] А.В.Осипов. Поверхность (8), 34 (1991).
- [95] R.J.Glauber. J.Math.Phys. 4, 294 (1963).
- [96] H.J.Kreuzer, S.H.Payne. Surf.Sci. 205, 153 (1988).
- [97] H.J.Kreuzer. Surf.Sci. 238, 305 (1990).
- [98] A.Wierzbicki, H.J.Kreuzer. Surf.Sci. 257, 417 (1991)
- [99] A.Patrykiejew, D.R.Landau, K.Binder. Surf.Sci. 238, 317 (1990).
- [100] A.Patrykiejew, K.Binder. Surf.Sci. 273, 413 (1992).
- [101] H.Asada. Surf.Sci. 230, 323 (1990).
- [102] J.C.Tully. Surf.Sci. 299-300, 667 (1994).
- [103] H.Haken. *Information and self-organization. A macroscopic approach to complex systems*. Berlin-Heidelberg: Springer Verlag, 1999.
- [104] J.-Y.Parlange, D.A.Barry, M.B.Parlange. Water Resour.Res. 28, 2529 (1992).

- [105] J.-Y.Parlange, W.L.Hagarth, M.B.Parlange, R.Haverkamp, D.A.Barry, P.J.Ross, T.S.Steenhuis. *Transp.Porous Media* 30, 45, 1998.
- [106] J.W.Matthews, A.E.Blakeslee. *J.Cryst.Growth* 27, 118 (1974).
- [107] X.W.Liu, A.A.Hopgood, B.F.Usher, H.Wang, N.St.J.Braithwaite. *Semicond.Sci.Technol.* 14, 1154 (1999).
- [108] L.Goldstein, F.Glas, J.Y.Marzin, M.N.Charasse, G.Le Roux. *Appl.Phys.Lett.* 47, 1099 (1985).
- [109] R.Apetz, L.Vescan, A.Hartman, C.Deicker, H.Luth. *Appl.Phys.Lett.* 66, 445 (1995).
- [110] G.E.Cirlin, V.G.Dubrovskii, V.N.Petrov, N.K.Polyakov, N.P.Korneeva, V.N.Demidov, A.O.Golubok, S.A.Masalov, D.V.Kurochkin, O.M.Gorbenko, N.I.Komyak, V.M.Ustinov, A.Yu.Egorov, A.R.Kovsh, M.V.Maximov, A.F.Tsatusul'nikov, B.V.Volovik, A.E.Zhukov, P.S.Kop'ev, Zh.I.Alferov, N.N.Ledentsov, M.Grundmann, D.Bimberg. *Semicond.Sci.Technol.* 13,1262 (1998).
- [111] D.Leonard, K.Pond, P.M.Petroff. *Phys.Rev.B* 50, 11687 (1994).
- [112] А.Е.Жуков, А.Ю.Егоров, А.Р.Ковш, В.М.УСТИНОВ, Н.Н.ЛЕДЕНЦОВ, М.В.МАКСИМОВ, А.Ф.ЦАЦУЛЬНИКОВ, С.В.ЗАЙЦЕВ, Ю.Н.ГОРДЕЕВ, П.С.КОПЬЕВ, Д.БИМБЕРГ, Ж.И.АЛФЕРОВ. *ФТП* 31, 411 (1997).
- [113] R.Leon, S.Fafard, D.Leonard, J.L.Merz, P.M.Petroff. *Appl.Phys.Lett.* 67, 521 (1995).
- [114] A.F.Tsatsul'nikov, A.Yu.Egorov, P.S.Kop'ev, A.R.Kovsh, N.N.Ledentsov, M.V.Maximov, V.M.Ustinov, B.V.Volovik, A.E.Zhukov, M.Grundmann, D.Bimberg, Zh.I.Alferov. *Appl.Surf.Sci.* 123-124, 381 (1998).
- [115] V.M.Ustinov, N.A.Maleev, A.E.Zhukov, A.R.Kovsh, A.Yu.Egorov, A.V.Lunev, B.V.Volovik, I.L.Krestnikov, Yu.G.Musikhin, N.A.Bert, P.S.Kop'ev, Zh.I.Alferov, N.N.Ledentsov, D.Bimberg. *Appl.Phys.Lett.* 74, 2815 (1999).
- [116] N.Carlsson, W.Siefert, A.Petersson, P.Castrillo, M.E.Pistol, L.Samuels. *Appl.Phys.Lett.* 65, 3093 (1994).
- [117] M.K.Zundel, P.Specht, K.Eberl, N.Y.Jin-Philipp, F.Phillipp. *Appl.Phys.Lett.* 71, 2972 (1997).
- [118] A.Ponchet, A.Le Corre, H.L'Haridon, B.Lambert, S.Salaün. *Appl.Phys.Lett.* 67, 1850 (1995).
- [119] S.Fafard, Z.Wasilewski, J.McCarey, S.Raymond, S.Charbonneau. *Appl.Phys.Lett.* 68, 991 (1996).
- [120] V.M.Ustinov, E.R.Weber, S.Ruvimov, Z.Liliental-Weber, A.E.Zhukov, A.Yu.Egorov, A.R.Kovsh, A.F.Tsatsul'nikov, P.S.Kop'ev. *Appl.Phys.Lett.* 72, 362 (1998).
- [121] J.-W.Lee, A.T.Schremer, D.Fekete, J.M.Ballantyne. *Appl.Phys.Lett.* 69, 4236 (1997).
- [122] B.Junno, T.Junno, M.S.Miller, L.Samuels. *Appl.Phys.Lett.* 72, 954 (1998).
- [123] O.P.Pchelyakov, Yu.B.Bolkhovityanov, A.V.Dvurechenskii, A.I.Nikiforov, A.I.Yakimov, B.Voigtländer. *Thin Solid Films* 367, 75 (2000).
- [124] О.П.Пчеляков, Ю.Б.Болховитянов, А.В.Двуреченский, Л.В.Соколов, А.И.Никифоров, А.И.Якимов, Б.Фойхтлендер. *ФТП* 34, 1281 (2000).

- [125] J.M.Moison, F.Houzay, F.Batthe, L.Leprince, E.Andr, O.Vatel. *Appl.Phys.Lett.*, 64, 196 (1994).
- [126] Г.Э.Цырлин, Н.П.Корнеева, В.Н.Демидов, Н.К.Поляков, В.Н.Петров, Н.Н.Леденцов. *ФТП*, 31, 1230 (1997).
- [127] P.Müller, R.Kern. *Appl.Surf.Sci.* 102, 6 (1996).
- [128] C.Ratsch, A.Zangwill. *Surf.Sci.* 293, 123 (1993).
- [129] H.T.Johnson, L.B.Freund. *J.Appl.Phys.* 81, 6081 (1997).
- [130] G.E.Cirlin, N.K.Polyakov, Yu.B.Samsonenko, V.G.Dubrovskii, V.N.Petrov, D.V.Denisov, V.M.Busov, V.M.Ustinov. *Proc. 7th Int. Symp. «Nanostructures: physics and technology 99»*, St.Petersburg, Russia, 501 (1999).
- [131] J.Tersoff, R.M.Tromp. *Phys.Rev.Lett.* 70, 2782 (1993).
- [132] J.Tersoff, F.K.LeGoues. *Phys.Rev.Lett.* 72, 3570 (1994).
- [133] J.Tersoff, C.Teichert, M.G.Lagally. *Phys.Rev.Lett.* 76, 1675 (1996)
- [134] G.Medeiros-Riberio, A.M.Bratkovski, T.I.Kamins, D.A.A.Ohlberg, R.S.Williams. *Science*. 279, 353 (1998).
- [135] R.E.Rudd, G.A.Briggs, A.P.Sutton, G.Medeiros-Riberio, R.S.Williams. *Phys.Rev.Lett.* 90, 146101 (2002).
- [136] Q.Xie, A.Madhukar, P.Chen, N.P.Kobayashi. *Phys.Rev.Lett.* 75, 2542 (1995).
- [137] R.S.Williams, G. Medeiros-Riberio, T.I.Kamins, D.A.A.Ohlberg. *Annu.Rev.Phys.Chem* 51, 527 (2000).
- [138] Y.Chen, J.Washburn. *Phys.Rev.Lett.* 77, 4046 (1996).
- [139] A.-L.Barabasi. *Appl.Phys.Lett.* 70, 2562 (1997).
- [140] I.Daruka, A.-L.Barabasi. *Appl.Phys.Lett.* 72, 2102 (1998).
- [141] D.E.Jesson, G.Chen, K.M.Chen, S.J.Pennycook. *Phys.Rev.Lett.* 80, 5156 (1998).
- [142] M.Meixner, E.Schöll, V.A.Shchukin, D.Bimberg. *Phys.Rev.Lett.* 87, 236101 (2001).
- [143] V.A.Shchukin, D.Bimberg, T.P.Munt, D.E.Jesson. *Phys.Rev.Lett.* 90, 076102 (2003).
- [144] A.V.Osipov, F.Schmitt, S.A.Kukushkin, P.Hess. *Appl.Surf.Sci.* 188, 156 (2002).
- [145] A.V.Osipov, S.A.Kukushkin, F.Schmitt, P.Hess. *Phys.Rev.B* 64, 205421 (2001).
- [146] С.А.Кукушкин, А.В.Осипов, F.Schmitt, P.Hess. *ФТП* 36, 1177 (2002).
- [147] V.G.Dubrovskii, G.E.Cirlin, V.M.Ustinov. *Phys.Rev.B* 68, 075409 (2003).
- [148] V.G.Dubrovskii, G.E.Cirlin, Yu.G.Musikhin, Yu.B.Samsonenko, A.A.Tonkikh, N.K.Polyakov, V.A.Egorov, A.F.Tsatsul'nikov, N.A.Krizhanovskaya, V.M.Ustinov, P. Werner. *J.Cryst.Growth*, 267, 47 (2004).
- [149] A.A.Tonkikh, V.G.Dubrovskii, G.E.Cirlin, V.A.Egorov, V.M.Ustinov, P.Werner. *Phys.Stat.Sol.(b)* 236, R1 (2003).
- [150] V.G.Dubrovskii. *Phys. Stat. Sol (b)* 238, R1 (2003).
- [151] В.Г.Дубровский, В.М.Устинов, А.А.Тонких, В.А.Егоров, Г.Э.Цырлин, P.Werner. *Письма в ЖТФ* 29 (17), 41 (2003).

- [152] В.Г.Дубровский, В.А.Егоров, Г.Э.Цырлин, Н.К.Поляков, Ю.Б.Самсоненко, Н.В.Крыжановская, А.Ф.Цацульников, В.М.Устинов. ФТП 37, 883 (2003).
- [153] А.А.Тонких, Г.Э.Цырлин, В.Г.Дубровский, Ю.Б.Самсоненко, Н.К.Поляков, В.А.Егоров, А.Г.Гладышев, Н.В.Крыжановская, В.М.Устинов. Письма в ЖТФ. 29 (16), 72 (2003).
- [154] В.Г.Дубровский, Ю.Г.Мусихин, Г.Э.Цырлин, В.А.Егоров, Н.К.Поляков, Ю.Б.Самсоненко, А.А.Тонких, Н.В.Крыжановская, Н.А.Берт, В.М.Устинов. ФТП 38, 342 (2004).
- [155] В.Г.Дубровский, Н.В.Крыжановская, В.М.Устинов, А.А.Тонких, В.А.Егоров, Н.К.Поляков, Ю.Б.Самсоненко, Г.Э.Цырлин. Письма в ЖТФ 30 (7), 30 (2004).
- [156] В.Г.Дубровский, А.А.Тонких, Г.Э.Цырлин, В.М.Устинов, P.Werner. Письма в ЖТФ 30 (21), 72 (2004).
- [157] V.G.Dubrovskii, G.E.Cirlin, V.M.Ustinov. Phys.Stat.Sol.(b) 241, R42 (2004).
- [158] Г.Э.Цырлин, А.А.Тонких, В.Э.Птицын, В.Г.Дубровский, С.А.Масалов, В.П.Евтихийев, Д.В.Денисов, В.М.Устинов, P.Werner. ФТТ 47, 58 (2005).
- [159] В.Г.Дубровский, Н.В.Сибирев. Письма в ЖТФ 31 (4), 58 (2005).
- [160] Ю.Г.Мусихин, Г.Э.Цырлин, В.Г.Дубровский, Ю.Б.Самсоненко, А.А.Тонких, Н.А.Берт, В.М.Устинов. ФТП 39, 853 (2005).
- [161] V.A.Shchukin, A.I.Borovkov, N.N.Ledentsov, D.Bimberg. Phys.Rev.B 51, 10104 (1995).
- [162] V.A.Shchukin, A.I.Borovkov, N.N.Ledentsov, P.S.Kop'ev. Phys.Rev.B 51, 17767 (1995).
- [163] S.Kiravittaya, Y.Nakamura, O.G.Schmidt. Physica E 13, 224 (2002).
- [164] R.Songmuang, S.Kiravittaya, M.Sawadsaringkam, S.Panyakeow, O.G.Schmidt. J.Cryst.Growth 251, 166 (2003).
- [165] P.B.Joyce, T.J.Krzyzewski, G.R.Bell, T.S.Jones, S.Malik, D.Childs, R.Murray. Phys.Rev.B 62, 10891 (2000).
- [166] G.Abstreiter, P.Schittenhelm, C.Engel, E.Silveria, A.Zrenner, D.Meertens, W.Jäger. Semicond.Sci.Technol. 11, 1521 (1996).
- [167] Л.С.Стилебанс. Физика полупроводников. М.: Советское радио, 1967.
- [168] R.S.Wagner, W.C.Ellis. Appl.Phys.Lett. 4, 89 (1964).
- [169] K.Hiruma, M.Yazawa, T.Katsuyama, K.Ogawa, K.Haraguchi, M.Koguchi. Appl.Phys. 77, 447 (1995).
- [170] E.I.Givargizov. A.A.Chernov. J. Cryst. Growth 31, 20 (1975).
- [171] E.I.Givargizov. J.Cryst.Growth 31, 20 (1975).
- [172] Е.И.Гиваргизов Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.:Наука, 1977.
- [173] J.Westwater, D.P.Gosain, S.Tomiya, S.Usui, H.Ruda. J. Vac. Sci.Technol. B 15, 554 (1997).
- [174] Y.Cui, J.L.Lauhon, M.S.Gudiksen, J.Wang, C.M.Lieber. Appl.Phys.Lett. 78, 2214 (2001).

- [175] X.Duan, J.Wang, C.M.Lieber. Appl.Phys.Lett.76, 1116 (2000).
- [176] T.I.Kamins, X.Li, R.Stanley Williams. Appl.Phys.Lett. 82, 263 (2003).
- [177] Y.Cui, C.M. Lieber. Science 91, 851 (2000).
- [178] P.Finnie, Y.Homma. J.Cryst.Growth 201, 604 (1999).
- [179] B.J.Ohlsson, M.T.Björk, M.H.Magnusson, K.Deppert, L.Samuelson. Appl.Phys.Lett. 79, 3335 (2001).
- [180] M.P.Persson, H.Q.Xu. Appl.Phys.Lett. 81, 1309 (2002).
- [181] M.T.Björk, B.J.Ohlsson, T.Sass, A.I.Persson, C.Thelander, M.H.Magnusson, K.Deppert, L.R.Wallenberg, L.Samuelson. Appl.Phys.Lett. 80, 1058 (2002).
- [182] Y.Arakawa, T.Yamauchi, J.N.Schulman. Phys.Rev.B 43, 4732 (1991).
- [183] J.-B.Xia, K.W.Cheah. Phys.Rev.B 55, 15688 (1997).
- [184] А.А.Тонких, Г.Э.Цырлин, Ю.Б.Самсоненко, И.П.Сошников, В.М.Устинов. ФТП 38, 1217 (2004).
- [185] 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).
- [186] Е.И.Гиваргизов, А.А.Чернов. Кристаллография 18, 147 (1973).
- [187] D.N.McIroy, A.Alkhateeb, D.Zhang, D.E.Aston, A.C.Marey, M.G.Norton. J.Phys.: Condens. Matter 16, R415 (2004).
- [188] В.Г.Дубровский, Н.В.Сибирев, Г.Э.Цырлин. Письма в ЖТФ 30 (16), 41 (2004).
- [189] V.Dubrovskii, N.Sibirev, G.Cirlin, Y.Musikhin, I.Soshnikov, Y.Samsonenko, A.Tonkikh, and V.Ustinov. Proc. SPIE 5946, ed. A.Rosental, Art. № 11 (2005).
- [190] Н.В.Сибирев, В.Г.Дубровский. Письма в ЖТФ 30 (18), 79 (2004).
- [191] В.В.Мамутин. Письма в ЖТФ 25 (18), 55 (1999).
- [192] 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).
- [193] 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).
- [194] 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).
- [195] S.Koshiba, Y.Nakamura, M.Tsuchiya, H.Noge, H.Kano, Y.Nagamune, T.Noda, H.Sakaki. J.Appl.Phys. 76, 4138 (1994).
- [196] T.Takebe, M.Fujii, T.Yamamoto, K.Fujita, T.Watanabe. J.Appl.Phys. 81, 7273 (1997).
- [197] G.W.Sears Acta Met. 1, 457(1953).
- [198] G.W.Sears Acta Met. 3, 367(1955).
- [199] 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).
- [200] W.Dittmar, K.Neumann. Elektrochem. 64, 297 (1960).
- [201] V.G.Dubrovskii, N.V.Sibirev, G.E.Cirlin, J.C.Harmand, and V.M.Ustinov. Phys. Rev. E 73, 021603 (2006).
- [202] В.Г. Дубровский, Н.В.Сибирев, Р.А.Сулис, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов, М. Tchernycheva, J.C. Harmand. ФТП 40, 1103 (2006).

- [203] A.I.Persson, M.W.Larsson, S.Stengstrom, B.J.Ohlsson, L.Samuelson, L.R.Wallenberg. *Nature materials* 3, 677 (2004).
- [204] А.В.Осипов. Изв. СО АН СССР. Сер.техн.наук (2), 92 (1990).
- [205] А.Г.Филаретов, Г.Э.Цырлин. ФТТ 33, 1329 (1991).
- [206] Г.Э.Цырлин. Письма ЖТФ 23 (4), 61 (1997).
- [207] *Справочник по специальным функциям*. Под ред. М.Абрамовица и И.Стиган. М.: Наука, 1979.
- [208] А.В.Осипов. *Металлофизика* 11, 3 (1989).
- [209] А.В.Осипов. *ФиХОМ* (2), 80 (1990).
- [210] В.Н.Децик, Е.Ю.Каптелов, С.А.Кукушкин, А.В.Осипов, И.П.Пронин. ФТТ 39, 121 (1997).
- [211] В.Г.Дубровский, Н.В.Сибирев, Г.Э.Цырлин, В.М.Устинов. ФТП 39 (11), 1312 (2005).
- [212] V.G.Dubrovskii. *J. Phys.: Condensed Matter* 16, 6929 (2004).
- [213] R.Powell, in: *Fundamental formulas of physics*, ed. D.H.Menzel (New York: Prentice-Hall Inc.), 553 (1955).
- [214] J.Singh, K.K.Bajaj. *Superlattices and Microstructures* 2, 185 (1986).
- [215] M.Thomsen, A.Madhukar. *J.Cryst.Growth* 80, 275 (1987).
- [216] M.Henzler. *Surf.Sci.* 73, 240 (1978).
- [217] G. Costantini, A. Rastelli, C. Manzano et al. *Appl.Phys.Lett.*, 2004. V.85, P.5673.
- [218] R.Nötzel. *Semicond.Sci.Technol.* 11, 1365 (1996).
- [219] F.Liu, M.G.Lagally. *Surf.Sci.* 386, 169 (1997).
- [220] P.Müller, R.Kern. *J.Cryst.Growth* 193, 257 (1998).
- [221] Y.-W.Мо, D.E.Savage, B.S.Swartzentruber, M.G.Lagally. *Phys.Rev.Lett.* 65, 1020 (1990).
- [222] M. Califano, P. Harrison, *Phys.Rev.B*, 61, 10959 (2000).
- [223] N.N.Ledentsov, V.A.Shchukin, D.Bimberg, V.M.Ustinov, N.A.Cherkashin, Yu.G.Musikhin, B.V.Volovik, G.E.Cirlin, Zh.I.Alferov, *Semicond.Sci.Technol.* 16, 502 (2001).
- [224] J.A.Floro, E.Chanson, L.B.Freund, R.D.Twesten, R.Q.Hwang, G.A.Lucadamo, *Phys.Rev.B* 59, 1990 (1999).
- [225] V.A.Shchukin, D.Bimberg. *Appl.Phys.A* 67, 687 (1998).
- [226] D. Leonard, K. Pond and P. M. Petroff. *Phys. Rev. B* 50, 11687 (1994).
- [227] A.Polimeni, A.Patane, M.Cappizi, F.Martelli, L.Nazi, G.Salvani. *Phys.Rev.B* 53, R4213 (1996).
- [228] M.Kästner, B.Voigtländer. *Phys.Rev.Lett.* 82, 2745 (1999).
- [229] T.J.Kamins, G.Medeiros-Riberio, D.A.A.Ohlberg, R.S.Williams. *J.Appl.Phys.* 85, 1159 (1999).
- [230] M.Grundmann, O.Stier, D.Bimberg. *Phys.Rev.B* 52, 11969 (1995).
- [231] M.Grundmann, N.N.Ledentsov, O.Stier, J.Bohrer, D.Bimberg, V.M.Ustinov, P.S.Kop'ev, Zh.I.Alferov. *Phys.Rev.B* 53, R10509 (1996).
- [232] O.Stier, M.Grundmann, D.Bimberg. *Phys.Rev.B* 59, 5688 (1999).

- [233] A.I.Yakimov, A.V.Dvurechenskii, Yu.Yu.Proskuryakov, A.I.Nikiforov, O.P.Pchelyakov, S.A.Teys and A.K.Gutakovskii, *Appl.Phys.Lett.* 75, 1413 (1999).
- [234] D.J.Eaglesham, M.Cerullo. *Phys.Rev.Lett.* 64, 1943 (1990).
- [235] В.Г.Дубровский. *ФТП* 40, 1153 (2006).
- [236] V.A.Shchukin, D.Bimberg. Epitaxy of nanostructures.
- [237] В.П.Евтихийев, В.Е.Торканов, А.К.Крыжановский, А.М.Бойко, Р.А.Сурис, А.Н.Титков, А.Накамура, М.Ичида. *ФТП* 32, 860 (1998).
- [238] V.P.Evtikhiev, V.E.Torkanov, A.K.Kryganovskii, A.M.Boiko, R.A.Suris and A.N.Titkov. *J. Cryst. Growth* 201-202, 1154 (1999).
- [239] V.P.Evtikhiev, A.M.Boiko, I.V.Kudryashov, R.A.Suris, A.N.Titkov and V.E.Torkanov. *Semicond. Sci. Technol.* 17, 545 (2002).
- [240] G.E.Cirlin, V.N.Petrov, A.O.Golubok, S.Ya.Tipissev, V.G.Dubrovskii, G.M.Guryanov, N.N.Ledentsov, D.Bimberg. *Surf. Sci.* 377-379, 895 (1997).
- [241] N. Moll, M. Scheffler, E. Pehlke. *Phys.Rev.B*, 1998. V.58, P.4566.
- [242] L.V.Asryan, R.A.Suris. *Semicond. Sci. Technol.* 11, 554 (1996).
- [243] G.S.Solomon, J.A.Trezza, J.S.Harris. *Appl.Phys.Lett.* 66, 991 (1995).
- [244] A.A.Schmidt, V.S.Kharlamov, K.L.Safonov, Yu.V.Trushin, E.E.Zhurkin, V.Cimalla, O.Ambacher, J.Pezoldt. *Computational Materials Science* 33, 375 (2005).
- [245] E.Schoell, S.Bose. *Solid State Electron.* 42, 1587 (1998).
- [246] I.Mukhametzhanov, Z.Wei, R.Heitz, A.Madhukar. *Appl.Phys.Lett.* 75, 85 (1999).
- [247] Ch.Неун. *Phys.Rev.B* 64, 165306 (2001).
- [248] Н.В.Востоков, З.Ф.Красильник, Д.Н.Лобанов, А.В.Новиков, М.В.Шалеев, А.Н.Яблонский. *ФТТ* 46, 63 (2004).
- [249] N.D.Zakharov, V.G.Talalaev, P.Werner, A.A.Tonkikh, G.E.Cirlin. *Appl.Phys.Lett.* 83, 3084 (2003).
- [250] Н.В.Сибирев, В.Г.Талалаев, А.А.Тонких, Г.Э.Цырлин, В.Г.Дубровский, Н.Д.Захаров, P.Werner. *ФТП* 40 (2), 230 (2006).
- [251] V.N.Tondare, B.I.Birajdar, N.Pradeep, D.S.Joag, A.Lobo, S.K.Kulkarni. *Appl.Phys.Lett.* 77, 2394 (2000).
- [252] А.А.Тонких, Г.Э.Цырлин, В.Г.Дубровский, В.М.Устинов, P.Werner. *ФТП* 38 (10), 1239 (2004).
- [253] Г.Э.Цырлин, В.Г.Дубровский, А.А.Тонких, Н.В.Сибирев, В.М.Устинов, P.Werner. *ФТП* 39 (5), 577 (2005).
- [254] I. Berbezier, A. Ronda, A. Portavoce, N. Motta. *Appl.Phys.Lett*, 83, 4833 (2003).
- [255] T.I.Kamins, R.Stanley Williams, D.P.Basile, T.Hesjedal and J.S.Harris. *J.Appl.Phys.* 89, 1008 (2001).
- [256] 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).
- [257] G.Zheng, W.Lu, S.Jin and C.M.Lieber. *Adv. Mater.* 16, 1890 (2004).
- [258] A.B.Greytak, L.J.Lauhon, M.S.Gudiksen and C.M.Lieber. *Appl. Phys. Lett.* 84, 4176 (2004).
- [259] Y.Cui and C.M.Lieber. *Science* 291, 851 (2001).

- [260] S.Gradecak, F.Quin, Y.Li, H.-G.Park and C.M.Lieber. Appl. Phys. Lett. 87, 173111 (2005).
- [261] E.Patolsky, G.Zheng, O.Hayden, M.Lakadamyali, X.Zhuang and C.M.Lieber. Proc. Nat. Acad. Sci. USA 101, 14017 (2004).
- [262] R.S.Friedman, M.C.McAlpine, D.S.Ricketts, D.Ham and C.M.Lieber. Nature 434, 1085 (2005).
- [263] Y.Huang and C.M.Lieber. Pure Appl. Chem. 76, 2051 (2004).
- [264] D.Whang, S.Jin and C.M.Lieber. Jap. J. Appl. Phys. 43, 4465 (2004).
- [265] P.M.Petroff, A.C.Gossard, and W.Wiegmann. Appl. Phys. Lett. 45, 620 (1984).
- [266] R.Bhat, E.Kapon, S.Simhony, E.Colas, D.M.Hwang, N.G.Stoffel, and M.A.Koza. J. Cryst. Growth 107, 716 (1991).
- [267] S.Bhunia, T.Kawamura, S.Fujikawa and Y.Watanabe. Physica E 24, 238 (2004).
- [268] 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.Samuelsen. J. Cryst. Growth 272, 211 (2004).
- [269] M.C. Plante, R.R. LaPierre. J. Cryst. Growth 286 (2), 394 (2006).
- [270] J.C.Harmand, G.Patriarche, N.Péré-Laperne, M.-N.Mérat-Combes, L.Travers and F.Glas. Appl. Phys. Lett. 87, 203101 (2005).
- [271] W.Obretenov, D.Kashchiev and V.Bostanov. J. Cryst. Growth 96, 846 (1989).
- [272] J.M.Blakely and K.A.Jackson. J. Chem. Phys. 37, 428 (1962).
- [273] V.Ruth, J.R.Hirth. J. Chem. Phys. 41, 31 (1964).
- [274] В.Г.Дубровский, Н.В.Сибирев. Письма в ЖТФ 32 (5), 1 (2006).
- [275] V.G.Dubrovskii, I.P.Soshnikov, N.V.Sibirev, G.E.Cirlin, and V.M.Ustinov. J. Cryst. Growth 289, 31 (2006).
- [276] T.Bryllert, L.-E.Wernersson, L.E.Froberg and L.Samuelsen. IEEE Electron Device Letters 27 (5), 323 (2006).
- [277] Y.Wu, R. Fan and P.Yang. Nanoletters 2, 83 (2002).
- [278] J.Johansson, B.A.Wacaser, K.A.Dick and W.Seifert. Nanotechnology 17, S355 (2006).
- [279] D.Kashchiev. Cryst. Growth and Design 6, 1154 (2006).
- [280] F.M.Ross, J.Tersoff and M.C.Reuter. Phys.Rev.Lett. 95, 146104 (2005).
- [281] 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).
- [282] 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).
- [283] И.П.Сошников, Г.Э.Цырлин, В.Г.Дубровский, А.В.Вертеха, А.Г.Гладышев, В.М.Устинов. ФТТ 48 737 (2006).
- [284] T. Bryllert, L.-E. Wernersson, L.E.Froberg and L. Samuelson. IEEE letters 27, 323 (2006)
- [285] И.П.Сошников. Письма в ЖТФ 31 (15), 29 (2005).
- [286] В.Т.Барченко, Ю.А.Быстров, Е.А.Колгин. *Ионно-плазменные технологии в электронном производстве*. С.-Петербург: Энергоатомиздат, 1991.

Дубровский Владимир Германович

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР

Учебное издание

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Гусарова Н. Ф.

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

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