

на правах рукописи

ЛУБОВ Максим Николаевич

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
РОСТА НАНОСТРУКТУР:
НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОКРИСТАЛЛОВ

специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Санкт-Петербургском физико-технологическом научно-образовательном центре РАН

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор
Трушин Юрий Владимирович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Сергей Арсеньевич Кукушкин

доктор физико-математических наук,
Игорь Александрович Куянов

Ведущая организация: УРАН Институт аналитического
приборостроения РАН,
Санкт-Петербург

Защита состоится "17" ноября 2010 г. в 15-00 час. на заседании объединенного совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ДМ 002.268.01 при Учреждении Российской академии наук Санкт-Петербургском физико-технологическом научно-образовательном центре РАН по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Хлопина д.8, корп.3, СПб ФТНОЦ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПб ФТНОЦ РАН.

Автореферат разослан «15» октября 2010 г.

Ученый секретарь
объединенного совета ДМ 002.268.01
доктор физико-математических наук



Дубровский В.Г.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время полупроводниковые нанокластеры и нанокристаллы имеют большое значение для микро- и оптоэлектроники. Нанокластеры – это группы атомов с размерами, не превышающими 100 нм вдоль каждого направления, а нанокристаллы – кристаллы, у которых размер хотя бы вдоль одного направления меньше 100 нм. При создании наноструктур на основе массивов нанокластеров или нанокристаллов большое значение играет процесс роста, поскольку именно он определяет качества и физические свойства получаемых структур. Управление параметрами процесса роста дает возможность получать наноструктуры с заданными физическими свойствами.

На сегодняшний день значительный интерес для микро- и оптоэлектронных технологий представляет карбид кремния (как в виде тонких пленок, так и массивов нанокластеров карбида кремния на кремнии). Карбид кремния – широкозонный материал, позволяющий создавать на своей основе приборы, выдерживающие высокие мощности, и более стойкий к условиям высокой температуры, жесткого облучения, агрессивной окружающей среды, чем кремний. Другим привлекательными для микро- и оптоэлектроники объектами являются массивы нитевидных нанокристаллов соединений III-V. Отличительной особенностью этих нанокристаллов является высокое отношение длины (1 – 10 мкм) к поперечному размеру (10 – 100 нм).

Комбинируя осаждаемые материалы, тип подложки, и задавая условия роста, можно получать как нанокластеры, так и нитевидные нанокристаллы. При этом большое влияние на свойства микро- и оптоэлектронных устройств оказывают размер, форма, плотность и однородность используемых для их создания наноструктур.

В настоящее время перспективным подходом при рассмотрении роста полупроводниковых структур являются методы компьютерного моделирования. Характерной особенностью таких методов является возможность детально описать физику процесса роста, выявить роль структурных параметров системы в формировании нанокристаллов и нанокластеров, а также предложить способы оптимизации технологических процессов.

В работе рассмотрены физические процессы методами компьютерного моделирования: динамическим и кинетическим.

Целью работы является исследование процессов роста наноструктур: нанокластеров карбида кремния на поверхности кремния и нитевидных нанокристаллов арсенида галлия под каплями-катализаторами золота при молекулярно-пучковой эпитаксии.

Научная новизна работы определяется следующим.

1. Рассчитаны значения барьеров миграции адатомов кремния и углерода на подложке кремния с кластером карбида кремния разного размера; определены границы влияния нанокластеров карбида кремния на процесс диффузии адатомов кремния и углерода.
2. Показано наличие деформации сжатия в подложке кремния под нанокластерами карбида кремния. Предложен механизм формирования вакансионных пор в подложке кремния при росте карбида кремния на кремнии.
3. Предложена кинетическая модель нестационарного роста нитевидных нанокристаллов арсенида галлия под каплями-катализаторами при молекулярно-пучковой эпитаксии.
4. Впервые показана роль флуктуаций состава раствора в капле-катализаторе при формировании квазипериодических кристаллических структур в нитевидных нанокристаллах.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что полученные с помощью компьютерного моделирования данные о механизмах роста массивов нанокластеров и нитевидных нанокристаллов при молекулярно-пучковой эпитаксии, могут быть использованы для разработки новых и модификации существующих методов создания полупроводниковых наноструктур с нужными характеристиками.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы обсуждались на семинарах в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербургском Государственном Политехническом Университете и Техническом Университете Ильменау (Германия), а также на следующих конференциях: IV International Seminar on Silicon Carbide and Related Materials, Velikiy Novgorod, Russia (2004); VII International Moscow ITEP School of Physics “Nuclear Physics, Physics and Chemistry of Condensed Matter”, Otradnoe, Russia (2004); Eighth International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering, St.Petersburg, Russia, (2004); International Seminar on Silicon Carbide and Related Materials, Velikiy Novgorod, Russia (2009); 17th International Symposium Nanostructures: Physic and Technology, Minsk, Belarus (2009), ICFSI-2009, 12 International Conference of Formation of Semiconductor Interfaces.

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ и сделано 6 докладов на конференциях.

Положения, выносимые на защиту.

1. Нанокластеры карбида кремния на кремнии существенно изменяют барьеры миграции адатомов кремния и углерода только непосредственно вблизи своих границ.
2. Рост нанокластеров карбида кремния на кремнии при молекулярно-пучковой эпитаксии углерода приводит к возникновению нанопор в подложке кремния. При этом нанопоры формируются в областях, расположенных под краями нанокластеров.
3. Разработанная кинетическая модель нестационарного роста нитевидных нанокристаллов арсенида галлия под каплями-катализаторами золота позволяет успешно описывать процесс их роста.
4. Формирование квазипериодической кристаллической структуры в нитевидных нанокристаллах GaAs обусловлено флуктуациями состава раствора в капле-катализаторе.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения, включает 27 рисунков, 2 таблицы и список литературы из 151 наименований, полный объем диссертации 119 страниц.

Содержание работы

Во введении кратко обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели работы, отмечены её научная новизна и практическая ценность, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер, в ней изложены физические основы роста полупроводниковых наноструктур. Дано описание основных теоретических и экспериментальных методов исследования роста наноструктур.

В параграфе 1.1. показана роль полупроводниковых наноструктур в современной полупроводниковой технологии. Представлены наиболее перспективные направления исследований новых типов электронных приборов на основе нанокластеров и нанокристаллов.

В параграфе 1.2. описаны механизмы роста наноструктур. Рассмотрены особенности эпитаксиального роста на активированных (катализатором) и не активированных поверхностях. Сделан вывод о том, что нанокластеры и нанокристаллы играют важную роль в современной полупроводниковой технологии, и их значение будет возрастать с дальнейшим развитием методов получения наноструктур.

Параграф 1.3 посвящен теоретическим методам исследования наноструктур. В нем описаны основные методы исследования формирования и кинетики роста нанокластеров и нанокристаллов. Представлены методы компьютерного моделирования процессов формирования наноструктур. Обоснован выбор метода молекулярной динамики с потенциалом Терсоффа [1] для исследования начальной стадии роста нанокластеров карбида кремния на кремнии и метода

кинетических уравнений для моделирования процесса роста и формирования кристаллической структуры нитевидных нанокристаллов.

В параграфе 1.4 сформулированы цели и задачи работы.

Вторая глава посвящена исследованию влияния нанокластеров карбида кремния на кремнии на диффузионные характеристики адатомов кремния и углерода.

В главе сформулирован механизм роста нанокластеров SiC на Si , как плоских, так и трехмерных.

Для исследования влияния нанокластеров SiC на Si на диффузию адатомов Si и C на поверхности Si необходимо прежде всего определить положения адсорбции адатомов на поверхности. Эти положения для атомов кремния и углерода на идеальной поверхности кремния и на такой же поверхности в присутствии кластера карбида кремния, а также возможные пути диффузии, могут быть найдены из исследования поверхности потенциальной энергии. Эта поверхность представляет собой полную энергию исследуемой системы (кристаллита кремния с кластером карбида кремния или без него и адатомом кремния или углерода) как функцию положения (координат (x,y)) адатома на поверхности. Локальные минимумы поверхности потенциальной энергии соответствуют возможным местам адсорбции адатомов.

Рассчитав поверхность потенциальной энергии для адатомов кремния и углерода на поверхности кремния с кластером карбида кремния и без него, можно определить:

- барьеры миграции адатомов, то есть минимальную энергию, необходимую для перескока из одного устойчивого положения в другое;
- места наиболее вероятного встраивания атомов в кластер.

Как правило, для выращивания карбида кремния используются кремниевые подложки с ориентациями (100) и (111) [2], поэтому расчеты поверхности потенциальной энергии для адатомов кремния и углерода проводились именно для этих поверхностей кремния.

На поверхности (111) кремния определены барьеры миграции как при наличии кластера карбида кремния разного размера, так и без него. Барьеры миграции для поверхности (100) кремния определены для случая чистой поверхности (без кластера карбида кремния). При этом сама поверхность (100) кремния имеет реконструкцию (2×1) .

Реконструкция поверхности означает, что размер ячейки периодичности данной поверхности изменяется по сравнению с идеальной поверхностью. В частности, для поверхности (100) кремния с реконструкцией 2×1 он увеличивается в два раза вдоль направления $[1\bar{1}0]$ и остается неизменным вдоль направления $[110]$. Поэтому в верхнем слое такой поверхности кремния формируется ряд димеров вдоль направления $[110]$. Димер представляет собой два атома верхнего слоя поверхности (100) кремния, смещенных по направлению друг к другу относительно их равновесных положений на идеальной поверхности кремния.

Рассматриваемая в работе поверхность (111) кремния не была реконструированной, поскольку определение диффузионных характеристик на такой поверхности производилось при температурах выше 860°C , когда размер ячейки периодичности остается неизменным (1x1).

Перед расчетом поверхности потенциальной энергии проверяется устойчивость исходного кристаллита. Эта процедура включает в себя три этапа:

- релаксации исходного кристаллита, атомы которого находятся в узлах идеальной решетки;
- нагрева до температуры, при которой производится рост карбида кремния;
- последующей релаксации до нулевой температуры.

После этого проводится расчет поверхности потенциальной энергии для каждого адатома (кремния и углерода), и на полученной поверхности определяются места адсорбции. Они соответствуют минимумам поверхности потенциальной энергии. На последнем этапе определяются барьеры миграции вдоль направлений, связывающих различные минимумы поверхности потенциальной энергии.

Результаты расчетов поверхности потенциальной энергии для адатомов кремния и углерода на поверхности кремния (100) показывают, что наиболее вероятный путь диффузии на такой поверхности проходит вдоль ряда димеров, а барьеры миграции равны: для адатома, $Si - E_m(Si) = 0.68$ эВ, для адатома углерода, $C - E_m(C) = 1.14$ эВ.

Сравнение результатов расчетов методом молекулярной динамики, полученных в диссертационной работе с экспериментом: $E_m(Si) = 0.67$ эВ [3] и с расчетами из первых принципов: $E_m(Si) = 0.7$ эВ [4], $E_m(C) = 1.0$ эВ [5] показывает, что использованный метод может быть применен для расчета барьеров миграции адатомов кремния и углерода на поверхности кремния.

Для расчета поверхности потенциальной энергии для адатомов кремния и углерода на поверхности (111) кремния была выбрана минимальная ячейка периодичности для этой поверхности.

Анализ полученной поверхности потенциальной энергии для адатома углерода (рис 1,а) показывает, что наиболее вероятный путь миграции по минимумам поверхности потенциальной энергии проходит вдоль путей: $A-D$, $D-B$, $A-B$. При этом барьеры миграции вдоль их этих направлений равны и составляют $E_m^{D-B} = 1.09$ эВ (см. рис 1.б). Таким образом, барьер активации миграции для адатома углерода на поверхности кремния (111) составляет 1.09 эВ.

Аналогичные расчеты поверхности потенциальной энергии и барьеров миграции для адатома кремния на поверхности (111) кремния показывают, что барьер активации миграции составляет величину 0.53 эВ.

Для исследования влияния кластеров карбида кремния на кремнии на диффузию адатомов кремния и углерода по поверхности кремния проведены расчеты поверхности потенциальной энергии при наличии кластера карбида кремния разного размера.

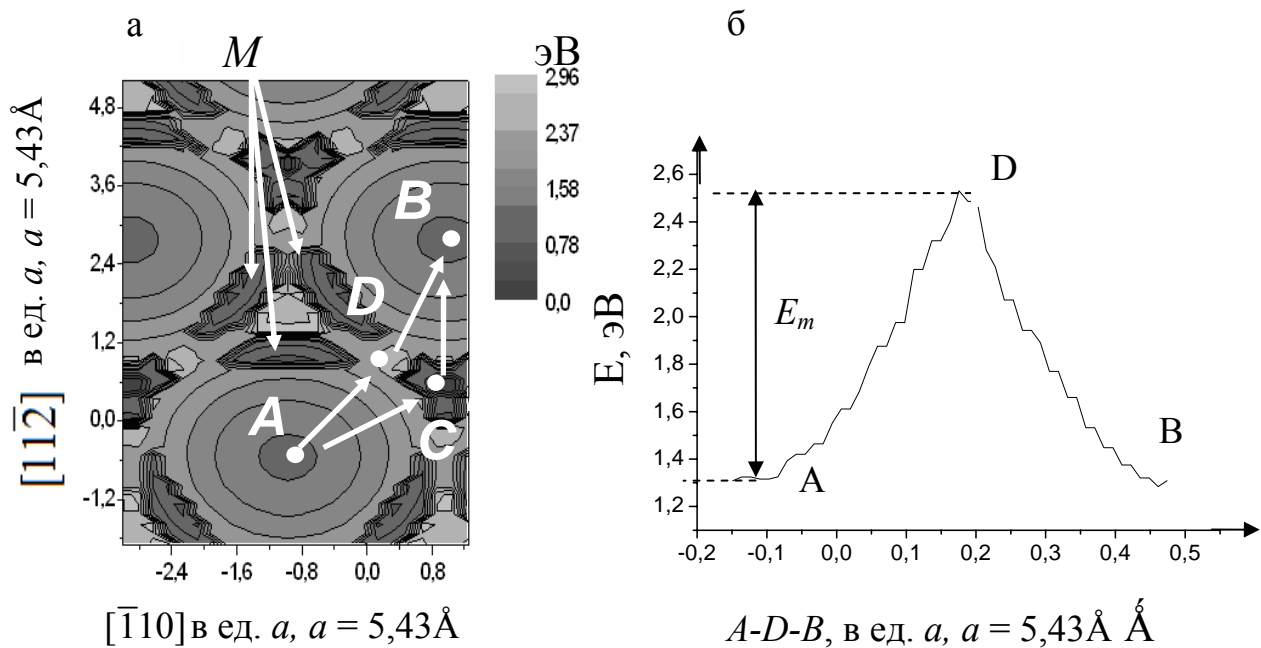


Рис. 1. а – контурный график поверхности потенциальной энергии для адатома углерода на ячейки периодичности поверхности $Si(111)1 \times 1$; б – график изменения потенциальной энергии при движении вдоль пути $A-D-B$ рис. 1а.

Методика расчета такой поверхности более сложная, чем для случая чистой поверхности кремния.

Она состоит из следующих этапов:

- кластер карбида кремния помещается на подложку кремния;
- производится релаксация подложки с кластером;
- затем система нагревается до температуры роста карбида кремния на кремнии, при этом проверяется устойчивость кластера карбида кремния на поверхности кремния;
- снова производится релаксация системы;

После проведения данной процедуры рассчитывается поверхность потенциальной энергии.

Такие расчеты проведены для кластеров, содержащих 56, 74, 164 и 479 атомов. На рис. 2 в качестве примера приведены результаты, полученные для кластера из 164 атомов.

Рассчитанная поверхность потенциальной энергии (рис. 2) для адатома углерода на поверхности кремния с кластером карбида кремния показывает, что барьеры миграции на расстоянии, превышающим одного межатомное расстояние от границ кластера, увеличиваются по сравнению с барьером миграции на чистой поверхности, но сам вид поверхности потенциальной энергии (характерное расположение минимумов) совпадает с таковой для поверхности без кластера.

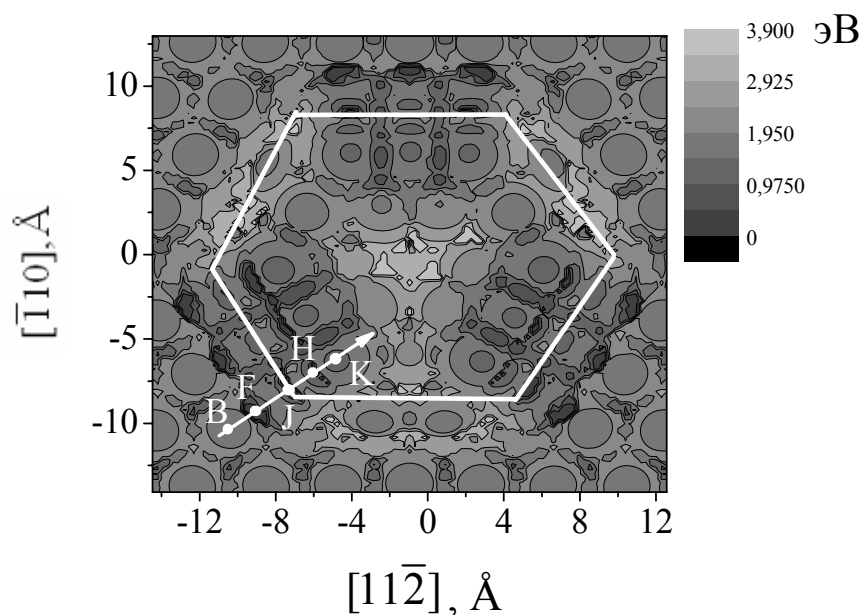


Рис. 2 Контурный график поверхности потенциальной энергии для адатома кремния на поверхности $Si(111)1 \times 1$ с кластером карбида кремния из 164 атомов. Шестиугольник на рисунке обозначает границы кластера.

На границах кластера (в пределе одного межатомного расстояния от края кластера) и на нем самом появляются глубокие минимумы: F, J, H, K (см. рис 2). Атомы, диффундирующие по подложке, или осаждаемые из источника будут захватываться (образовывать химические связи с атомами кластера) в эти минимумы, тем самым, приводя к росту кластера. При этом попадание адатома в минимум типа F будет приводить к латеральному росту кластера, а в минимумы типа J, H к вертикальному росту.

Анализ поверхности потенциальной энергии для адатомов кремния и углерода на поверхности кремния в присутствии кластеров карбида кремния разного размера показывает, что в области, где влияние кластера велико, меняется вид поверхности потенциальной энергии (характерное расположение минимумов). Границы этой области малы – всего около одного межатомного расстояния, $\sim 5 \text{Å}$. При этом адатомы, попадая в область сильного влияния, встраиваются в основание кластера, т.е. приводят к его латеральному росту. На расстояниях более одного межатомного кластер меняет только величину барьеров миграции, например для кластера из 164 атомов эта область простирается на расстояние около 25Å .

Также необходимо отметить, что величина минимума типа F уменьшается с увеличением размера кластера, так для кластера карбида кремния из 74 атомов глубина минимума F для углерода составляет 3.6 эВ, а уже для кластеров из 164 и 479 атомов 0.9 эВ и 0.78 эВ соответственно. Такое изменение указывает на то, что «большие» кластеры сильно деформируют кремниевую подложку вблизи своих границ, в результате чего, энергетически

более выгодным становится присоединение не к основанию кластера, а к одной из его боковых граней.

Для выявления влияния кластера на подложку кремния проведены расчеты деформации под кластером карбида кремния на кремнии.

Для описания локальных объемных деформаций вокруг каждого атома используется параметр ε – выражающий среднюю относительную деформацию. Положительные значения ε означают напряжения сжатия, а отрицательные – напряжение растяжения.

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \sum_i \frac{r_0 - r_i}{r_0} \quad (1)$$

Здесь n – число ближайших соседей кластера, r_0 – расстояние до ближайших соседей в кристаллическом кремнии, r_i – рассчитанное расстояние до i -го ближайшего соседа.

Подготовка модельного кристаллита с кластером карбида кремния разного размера к расчету упругих напряжений была такой же, как и для расчета поверхности потенциальной энергии для поверхности с кластером.

В качестве примера на рис. 3 приведены результаты моделирования кластера из 479 атомов.

Возникающая под кластером деформация сжатия, спадает от центра к его границам (см. рис 3). При этом существует область напряжений растяжения под границами кластера, которая частично компенсирует напряжение сжатия.

Аналогичные расчеты были проведены для кластера карбида кремния из 56, 74 и 164 атомов. Результаты этих расчетов демонстрируют, что деформация в подложке увеличивается с размером кластера.

Анализ распределения деформации в подложки и величин барьеров миграции адатомов (кремния и углерода) показывает, что последние зависят от величины деформации подложки. Также распределение деформации в подложке кремния под кластером разного размера показывает, что атомы кремния приходящие в кластер SiC из подложки в первую очередь будут приходить из областей, расположенных непосредственно под самим кластером. Также необходимо отметить, что наибольший поток атомов кремния в кластеры карбида кремния будет идти из области подложки, в которой максимален градиент упругой деформации (а значит и градиент упругого напряжения).

Уход атомов кремния из подложки в кластер карбида кремния, означает, что в подложке будут образовываться пустоты (вакансии). При этом по мере роста карбида кремния их концентрация будет возрастать, что при достижении некоторого критического значения приведет к образованию зародышей вакансионных кластеров (вакансионных нанопор).

Таким образом, при росте карбида кремния на кремнии при осаждении углерода в подложке под краями кластеров карбида кремния будут формироваться вакансионные нанопоры.

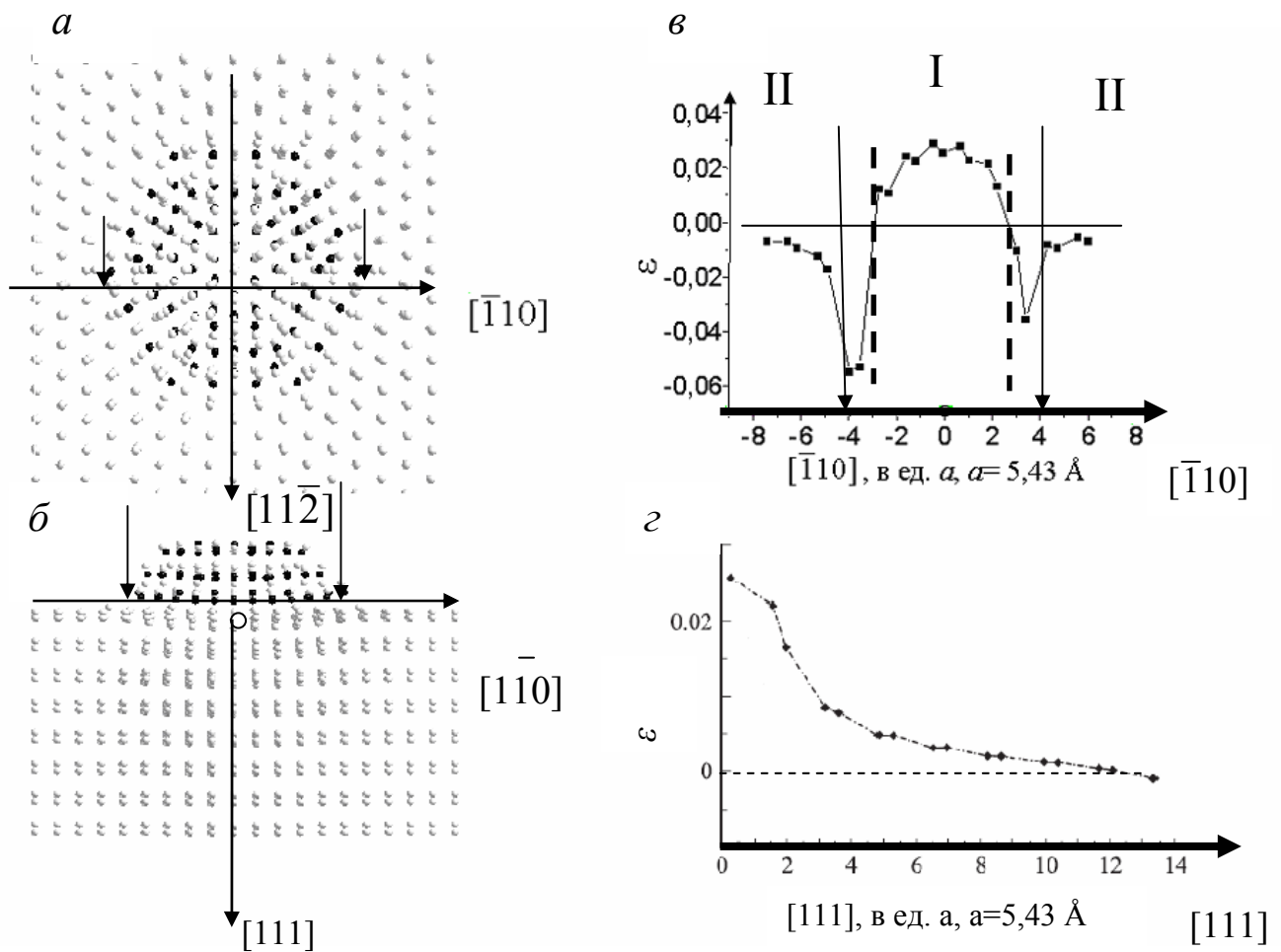


Рис. 3 Изменение деформации ε . Вид сверху (а) и сбоку (б) на кластер, карбида кремния, состоящий из 479 атомов и: (в) изменения параметра ε в направлении $[\bar{1}10]$, (г) изменения параметра ε в направлении $[111]$. Вертикальными стрелками указаны границы кластера, Штрихпунктирными границы между областями I и II.

Третья глава посвящена исследованию роста массивов нитевидных нанокристаллов соединений III-V.

В данной главе сформулирована модель роста массива нитевидных нанокристаллов GaAs на поверхности (111) GaAs, активированной каплями-катализаторами золота при молекулярно-пучковой эпитаксии. Выявлена роль флуктуаций состава раствора в капле-катализаторе на процесс формирования кристаллической структуры нитевидных нанокристаллов.

Модель основывается на следующих предположениях.

1. Массив нитевидных нанокристаллов, распределен равномерно. Плотность нитевидных нанокристаллов такова, что каждый нанокристалл растет независимо от остальных.

2. У каждого нитевидного нанокристалла в массиве при его росте радиус R_W остается постоянным и равным радиусу капли-катализатора $R_d(t)$ в начальный момент времени: $R_W = R_d(t = t_0)$.

3. Капля-катализатор представляет собой к моменту времени t шаровой сегмент радиуса $R_d(t)$ с контактным углом $\beta(t)$ и соответственно объемом $V_d(t)$. Плотность капель золота на подложке фактически определяет плотность массива нитевидных нанокристаллов.

4. Все атомы галлия, диффундирующие на боковую поверхность растущего нитевидного нанокристалла с подложки, попадают в объем капли.

5. Нитевидный нанокристалл растет послойно путем образования из капли золота двумерных зародышей моноатомной высоты [6] кристаллической структуры σ ($\sigma = ZB$ – кубическая (типа цинковой обманки), $\sigma = WZ$ – гексагональная (вюрцитная)), когда концентрация галлия $C_{Ga}(t)$ в капле превышает ее равновесное значение C_{Ga}^{eq} в растворе Au-Ga-As.

6. Для нанокристаллов с радиусами $R_W = 10 - 100$ nm можно считать, что зарастание верхней грани происходит гораздо быстрее, чем образуется следующий зародыш (так называемый моноцентрический режим роста) [7].

7. Количество атомов мышьяка n_{As} и золота n_{Au} в капле остается практически неизменным на протяжении всего процесса роста нанокристалла [8].

8. В ходе роста нитевидного нанокристалла состав раствора может изменяться как за счет прихода атомов с подложки и из источника, так и за счет флуктуаций.

Основываясь на предложенной модели запишем систему кинетических уравнений [9] для физических величин, характеризующих процесс роста нитевидного нанокристалла: концентрации атомов галлия на подложке $N_{Ga}(t)$, количества атомов галлия в капле $n_{Ga}(t)$, радиуса капли $R_d(t)$ и свободной энергии $F_\sigma(n_c)$ образования зародыша кристаллической структуры σ , содержащего критическое число n_c молекул GaAs. Уравнения для первых трех физических величин имеют вид.

$$\frac{dN_{Ga}(t)}{dt} = g - q - D_{Ga} N_{Ga}(t) (k_{Ga}^W)^2 - \frac{N_{Ga}(t)}{\tau_{Ga}^s}, \quad (2)$$

$$\frac{dn_{Ga}(t)}{dt} = g\pi R_d^2(t) + 2\pi R_W D_{Ga} \frac{N_{Ga}(t)}{a} - \frac{2\pi R_d^2(t)b}{\tau^{ev}} \frac{n_{Ga}(t)}{V_d(t)} - \frac{(\pi R_W^2)^2}{a^2} I_\sigma(n_{Ga}(t), R_d(t)). \quad (3)$$

$$R_d(t) = \sqrt[3]{\frac{3(\Omega_{Au} n_{Au} + \Omega_{As} n_{As} + \Omega_{Ga} n_{Ga}(t))}{2\pi \left\{ 1 - \sqrt{1 - R_W^2 R_d^{-2}(t)} \left[1 + \frac{1}{2} R_W^2 R_d^{-2}(t) \right] \right\}}}. \quad (4)$$

Здесь g – плотность потока осаждаемых атомов галлия, q – плотность потока атомов галлия, присоединяющихся к подложке, что приводит к ее росту, D_{Ga} – коэффициент диффузии галлия, а $(k_{Ga}^W)^2$ – сумма сил стоков адатомов галлия на все нитевидные нанокристаллы, τ_{Ga}^s – среднее время жизни адатома галлия на подложке до испарения. В уравнении (2) первое слагаемое – это количество атомов галлия, осаждающихся в единицу времени на каплю. Второе слагаемое – количество атомов галлия, приходящих в каплю за счет

диффузии с подложки или с боковой поверхности растущего нанокристалла. Третье слагаемое – количество атомов галлия, испаряющихся из капли. Четвертое слагаемое – количество атомов галлия уходящих на кристаллизацию на верхней грани нитевидного нанокристалла. При этом b – толщина поверхностного слоя, из которого происходит испарение, τ^{ev} – среднее время жизни атома в поверхностном слое жидкой капли, $I_\sigma(n_{Ga}(t), R_d(t))$:

$$I_\sigma(n_{Ga}(t), R_d(t)) = \frac{\Omega_{Ga}}{a^2 \tau \sqrt{\pi}} \frac{n_{Ga}(t)}{V_d(t) C_{Ga}^{eq}} \sqrt{\Delta\mu_{ls}(n_{Ga}(t), R_d(t))} \exp\left(-\frac{F_\sigma(n_c)}{kT}\right). \quad (5)$$

– скорость образования зародышей кристаллической фазы, где a – параметр решетки,

Ω_{Ga} – объем, приходящийся на один атом галлия в капле, τ – среднее время присоединения молекулы GaAs к моноатомной ступени кристаллической структуры σ , T – температура, k – постоянная Больцмана, $\Delta\mu_{ls}$ – разность химических потенциалов жидкой (l) и твердой (s) фаз с учетом размерного эффекта Гиббса-Томсона [6].

Для расчета свободной энергии зародыша $F_\sigma(n_c)$ со структурой σ критического размера n_c необходимо написать для нее выражение через поверхностные энергии границ раздела поверхности зародыша и критическое число частиц в нем:

$$F_\sigma(n_c) = \left(\frac{\chi a}{2}\right)^2 \frac{[(1-\omega)\gamma_1(\sigma) + \omega\gamma_2(\sigma) - \omega\gamma_3 R_w R_d^{-1}(t)]^2}{h_\sigma \Delta\mu_{ls}(n_{Ga}(t), R_d(t)) - \gamma_4(\sigma, j)}, \quad (6)$$

где χ – коэффициент, учитывающий геометрическую форму зародыша; ω – часть его периметра, граничащая с паром; h_σ – моноатомная высота боковой грани зародыша структуры σ ; индексы удельной поверхностной энергии границы раздела обозначают: 1 – «боковая грань зародыша – капля», 2 – «боковая грань зародыша – капля», 3 – «боковая грань зародыша – пар», 4 – «зародыш – нитевидный нанокристалл».

Тип формирующейся структуры нанокристалла определяется вероятностью p_σ образования зародыша структуры σ :

$$p_\sigma = S_\sigma \exp\left(-\frac{F_\sigma(n_c)}{kT}\right) \quad (6)$$

где S_σ – площадь области, в которой идет зародышеобразование кристаллической структуры σ .

Скорость роста слоя нанокристалла $v_\sigma(t)$ структуры σ с учетом предположения 6 модели, определяется числом зародышей, образующихся в единицу времени в области зародышеобразования верхней грани нитевидного нанокристалла:

$$v_\sigma(t) = h_\sigma S_\sigma I_\sigma(n_{Ga}(t), R_d(t)) \quad (7)$$

Высоту отдельного слоя $H_\sigma(t)$ с кристаллической структурой σ можно выразить как:

$$H_\sigma(t) = \int_{t_1}^{t_2} v_\sigma(t) dt = h_\sigma S_\sigma \int_{t_1}^{t_2} I_\sigma(n_{Ga}(t'), R_d(t')) dt', \quad (8)$$

где t_1 и t_2 – время начала и завершения роста данного слоя соответственно.

Полная высота нанокристалла $H(t)$ представляет собой сумму высот всех слоев в нем.

Для моделирования процесса роста нитевидного нанокристалла необходимо решить полученную систему уравнений (2) – (6), (8).

В работе рассмотрен процесс роста нитевидных нанокристаллов при наличии и отсутствии флуктуаций состава раствора капли-катализатора. Проведено моделирование роста нитевидных нанокристаллов $GaAs$ на поверхности (111) $GaAs$.

Для решения системы кинетических уравнений разработана компьютерная программа, реализующая численное решение данной системы.

В работе показано, что возникновении флуктуаций состава раствора капли-катализатора приводит к смене режима формирования кристаллической структуры нанокристалла. Для выявления особенностей рассмотрение процесса роста нанокристаллов было разделено на два этапа. На первом этапе анализировался рост массива нанокристаллов при отсутствии флуктуаций состава раствора. На втором этапе допускалось возникновение флуктуаций, когда скорость роста $v_\sigma(t)$ нанокристалла становилась постоянной.

Проведенные численные расчеты модельной системы показывают, при отсутствии флуктуаций, что процесс формирования кристаллической структуры нанокристалла можно разбить на три стадии (см. рис. 4).

На начальной стадии роста в нитевидном нанокристалле формируется кубическая структура. Это обусловлено низким содержанием галлия в капле и типом кристаллической структуры подложки.

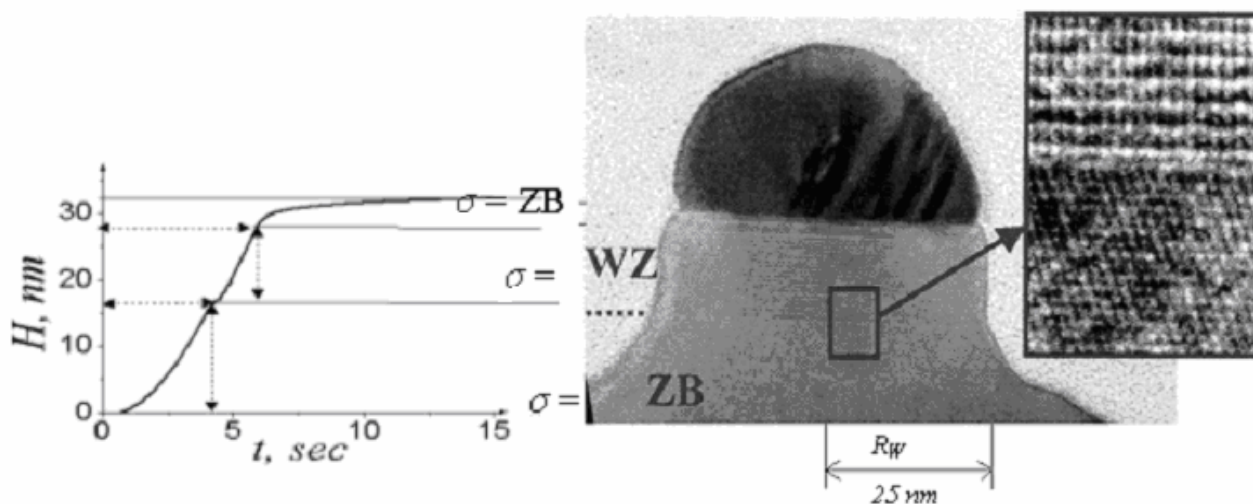


Рис.4 Зависимость от времени высоты H нитевидного нанокристалла $GaAs$ радиусом $R_W = 20$ nm (слева) и его электронно-микроскопическое изображение (справа) [10]. Нижняя часть нанокристалла имеет кубическую кристаллическую структуру ($\sigma = 1 = ZB$), средняя часть – гексагональную структуру ($\sigma = 2 = WZ$), верхняя часть – кубическую структуру ($\sigma = 1$).

С течением времени осаждения концентрация галлия в капле растет, и более выгодным становится образование зародышей гексагональной фазы. По

достижении критической концентрации галлия C_{Ga}^{cr} в капле формируется гексагональная структура. Для нитевидного нанокристалла с радиусом 25 nm эта концентрация составила 26% весового состава.

Выключение потока галлия на конечной стадии роста нитевидного нанокристалла приводит к уменьшению его концентрации в капле, и тогда снова становится более выгодным образование кубической фазы.

Расчеты высот нитевидных нанокристаллов с радиусами 20 и 25 nm при отсутствии флуктуаций проведены для скорости 1 МС/с и 0.5 МС/с и времени осаждения 1000 сек. и 6 сек соответственно при температуре подложки 585⁰С. После указанного времени источник галлия выключался, и рост шел только за счет галлия, накопленного в капле. На втором этапе рассмотрено влияние флуктуаций на процесс формирования кристаллической структуры нанокристаллов. Показано, что причиной образования квазипериодических кристаллических структур, состоящих из чередующихся слоев кубической и гексагональной фаз, являются флуктуации состава раствора в капле-катализаторе.

Возникающие в капле флуктуации могут изменить концентрацию галлия в капле так, что она станет меньше критической. Такие флуктуации выводят систему из стационарного состояния и приводят к изменению вероятности p_{σ} образования зародыша кубической или гексагональной фаз, поскольку она зависит от величины концентрации галлия в капле (определение p_{σ} в (6)) (см. рис. 5).

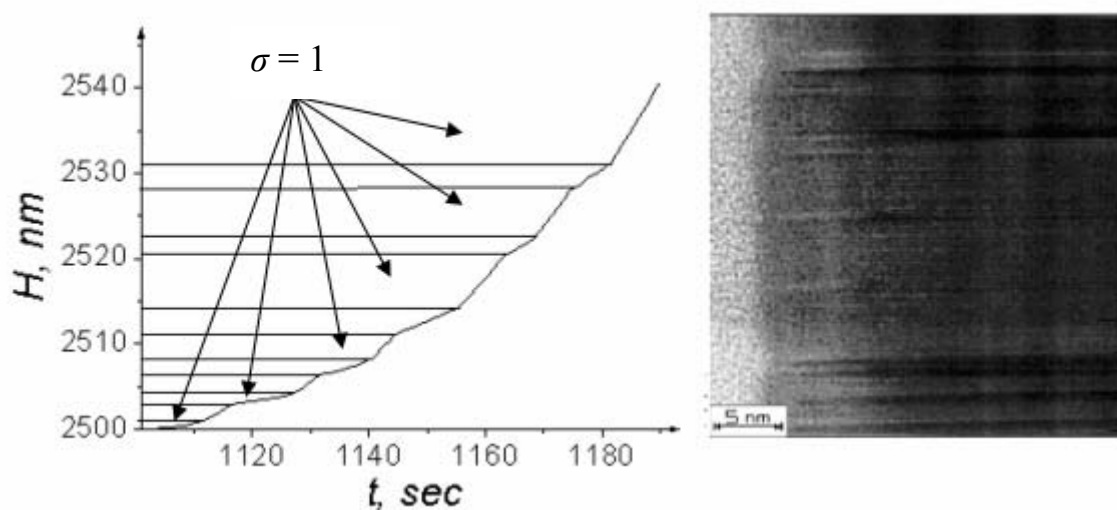


Рис.5 Зависимость от времени высоты H нитевидного нанокристалла GaAs с радиусом $R_w = 25\text{nm}$ с квазипериодической структурой, состоящей из чередующихся слоев кубической и гексагональной фаз (слева) его электронно-микроскопическое изображение с радиусом (справа) [11]. На электронно-микроскопическом изображении темные полосы соответствуют кубической структуре ($\sigma = 1$), светлые – гексагональной ($\sigma = 2$). На графике (слева) стрелками указаны участки кубической структуры ($\sigma = 1$), остальные участки соответствуют гексагональной структуре ($\sigma = 2$).

Вследствие флуктуаций состава раствора процесс образования кристаллической структуры нитевидного нанокристалла может стать

автоколебательным и квазипериодическим (см. рис. 5). При этом необходимо учитывать изменение энергии взаимодействия между слоями с различной кристаллической структурой, γ_4 . Такие слои имеют малую высоту и поэтому энергия границы «зародыш-нитевидный нанокристалл» зависит не только от типа кристаллической структуры зародыша и верхнего слоя нанокристалла, на котором идет зародышеобразование, но и от типа кристаллической структуры нижележащих слоев.

В заключении приведены основные результаты работы и сделаны выводы.

В диссертационной работе получены следующие основные результаты:

1. Методом молекулярной динамики определены барьеры миграции кремния и углерода на поверхностях кремния как при наличии нанокластера карбида кремния, так и без него
2. Рассчитано распределение величины деформации в подложке кремния под кластерами карбида кремния разного размера.
3. Разработана самосогласованная кинетическая модель нестационарного роста нитевидных нанокристаллов арсенида галлия на поверхности арсенида галлия под каплями-катализаторами золота при молекулярно-пучковой эпитаксии.
4. Методом компьютерного решения системы кинетических уравнений показана последовательная смена кристаллических фаз в нитевидных нанокристаллах арсенида галлия.
5. Выявлена роль флуктуаций состава раствора капли-катализатора в процессе формирования квазипериодических кристаллических структур в нитевидных нанокристаллах.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- [A1] Lubov M.N. Modelling of surface diffusion of Si and C adatoms on Si surfaces / M.N. Lubov, V.S.Kharlamov, Yu.V.Trushin, E.E.Zhurkin, J.Pezoldt // Proc. of 7th Intern. Moscow Sch. of Physics, Moscow. – 2004. – P.129-134.
- [A2] Трушин Ю.В. Исследование начальных стадий роста нанокластеров карбида кремния на подложке кремния / Е.Е.Журкин, К.Л.Сафонов, А.А.Шмидт, В.С.Харламов, С.А.Королев, М.Н.Лубов, Й.Пецольт // ПЖТФ. – 2004. – Т.30. – В.15. – С.48-54.
- [A3] Kharlamov V.S. Molecular Dynamics study of diffusion barriers of Si and C adatoms on Si surfaces / V.S. Kharlamov, M.N. Lubov, J. Pezoldt, Yu. V.Trushin, E.E. Zhurkin // Proc. of SPIE. – 2005. – V.5831. – P.51-55.
- [A4] Харламов В.С. Исследование методом молекулярной динамики барьеров диффузии адатомов кремния и углерода на поверхности (111) кремния / В.С.Харламов, М.Н.Лубов, Е.Е.Журкин, Ю.В.Трушин // ПЖТФ. – 2006. – Т. 32. – В. 15. – С. 88-94.
- [A5] Харламов В.С. Исследование методом молекулярной динамики адатомов Si и C и кластеров SiC на поверхности кремния / В.С. Харламов,

Ю.В. Трушин, Е.Е. Журкин, М.Н. Лубов, Й.Пецольт // ЖТФ. – 2008. – Т. 78. – В.11. – С.104-118.

- [A6] Лубов М.Н. Компьютерное моделирование роста нитевидных нанокристаллов GaAs с неоднородной кристаллической структурой / М.Н. Лубов, Д.В. Куликов, Ю.В. Трушин // ПЖТФ. – 2008. – Т.35. – В. 3. – С. 1-8.
- [A7] Лубов М.Н. Квазипериодические структуры в нитевидных нанокристаллах GaAs, активированные каплями золота / М.Н. Лубов, Д.В. Куликов, Ю.В. Трушин // ПЖТФ. – 2009. – Т. 35. – В. 8. – с. 67-72.
- [A8] Лубов М.Н. Кинетическая модель роста нитевидных нанокристаллов GaAs / М.Н. Лубов, Д.В. Куликов, Ю.В. Трушин // ЖТФ. – 2010. – Т.80. – В.1. – С. 85-91.
- [A9] Lubov M.N. Growth and crystal phase of III-V nanowire / M.N.Lubov, Yu.V.Trushin, D.V. Kulikov, V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev // Proc. of 17 Intern. Symp. Nanostructures: Physics and Technology, 2009. – P. 285-286.
- [A10] Lubov M.N. Influence of wurtzite-zinc-blende interfacial energy on growth and crystal phase of the III-V nanowires / M.N. Lubov, D.V. Kulikov, Yu. V. Trushin // Phys. Status Solidi C. – 2010. – V.7. – P. 378-381.

Список цитированной литературы:

- [1] Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems / J. Tersoff. // Phys Rev B. – 1988. – V.37. – P.6991–7000.
- [2] Scharmann F. Investigation of the nucleation and growth of SiC nanostructures on Si / F. Scharmann, P. Maslarski, W. Attenberger, J.K.N. Lindner, B. Stritzker, Th. Stauden, J. Pezoldt // Thin. Sol. Films. – 2000. – V. 380. – P. 92–96.
- [3] Mo Y.M. Surface self-diffusion of Si on Si(001) / Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, M. G. Lagally // Surf. Sci – V. 268. – P.275–295.
- [4] Brocks G. Binding and diffusion of a Si adatom on the Si(100) surface / G. Brocks, P.J. Kelly, R.Car // Phys. Rev. Lett. – 1991. –V. 66. – P.1729–1732.
- [5] Cicera M. C adsorption and diffusion at the Si(001) surface: implications for SiC growth / M. Cicera, G. Catellani // Appl. Surf. Sci. – 2001. –V. 184. – P. 113–117.
- [6] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. / Е.И. Гиваргизов. М.: Наука. – 1977. – 240 С.
- [7] Dubrovskii V.G. Theoretical analysis of the vapor-liquid-solid mechanism of nanowire growth during molecular beam epitaxy / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, J. C. Harmand, and V. M. Ustinov // Phys. Rev. E. – 2006. – V.73. – P. 021603-1 – 021603-10.
- [8] Person. A.I. Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth. / A.I. Persson, M.W. Larsson, S. Stenstroem, B.J. Ohlsson, L. Samuelson, L.R. Wallenberg // Nature Mater. – 2004. – V. 3. – P. 677–681.
- [9] Трушин Ю.В. Радиационные процессы в многокомпонентных материалах. Теория и компьютерное моделирование. / Ю.В. Трушин СПб.: Наука, 2002. – 383 С.

- [10] Glas F. Why Does Wurtzite Form in Nanowires of III-V Zinc Blende Semiconductors? / F. Glas, J-C. Harmand, G. Patriarche // PRL. – 2007. – V. 99. – P. 146101-1–146101-4.
- [11] Сошников И.П. Атомная структура нитевидных нанокристаллов GaAs, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии / И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, А.А.Тонких, Ю.Б. Самсоненко, В.Г. Дубровский, В.М.Устинов, О.М.Горбенко, D.Litvinov, D.Gerthsen // ФТТ. –2005. – Т.47. – С.2121–2126.