

ЭЛЕКТРОННО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОРМИРОВАНИИ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

© 2012 г. М.В. ГРАНКИН, А.И. БАЖИН*

Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь, Украина,
*Донецкий национальный университет, г. Донецк, Украина
e-mail: theflint@gmail.com

Введение

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию процессов формирования и физических свойств полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) [1]. Массивы ННК полупроводниковых материалов из-за их уникальных свойств представляют интерес для создания полевых эмиттеров, одноэлектронных диодов и транзисторов [2], структур для микрохроматографии и наномеханики [3], химических сенсоров [4] и др. На основе ННК были построены полевые транзисторы [5] и нанолазеры [6]. Однако исследованию непосредственно процессов формирования ННК посвящено ограниченное число работ [7]. Поэтому механизмы роста ННК до конца не построены.

Наиболее распространенными методами получения ННК являются метод молекулярно-лучевой эпитаксии [8], химического газотранспортного осаждения [9] и метод магнетронного осаждения [10]. Как правило, для стимулирования роста ННК поверхность полупроводника активируется металлическими каплями катализатора роста (например, Au). Формирование ННК может протекать либо по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [9], либо по диффузионному механизму, т.е. в результате поверхностной диффузии (транспорта) и встраивания атомов компонентов на интерфейсе (границе) капли-катализатора и ННК [8]. В зависимости от условий осаждения и радиуса капли, возможно несколько режимов роста ННК [11]. В [11] развита кинетическая модель роста полупроводниковых ННК по механизму ПЖК и диффузионному механизму. Рассматривается однокомпонентная модель (например, рост ННК Si на поверхности Si(111)), которая в случае ННК III-V относится к элементу III группы (Ga) в стабилизированных по элементу V группы (As) условиях роста (ННК GaAs на поверхности GaAs(111)). Для диффузионного механизма диффузионный поток адатомов на вершину ННК складывается из адатомов, адсорбированных непосредственно на боковых гранях ННК и из адатомов, пришедших на боковые стенки с поверхности подложки [11]. В диффузионных моделях роста ННК предполагается равновесная диффузия адатомов по боковой поверхности. Процессы образования в актах адсорбции горячих атомов и их движение по поверхности на длину пробега L до момента релаксации, а также процессы аккомодации их энергии (по различным каналам) в существующих моделях роста ННК не рассматриваются. Вместе с тем акты захвата атомных частиц поверхностью сопровождаются образованием новых связей и протекают с большим энерговыделением, что приводит к образованию горячих атомов (высоковозбужденных колебательных связей). После этого неравновесное колебательно-возбужденное состояние релаксирует, отдавая избыточную энергию на различные степени свободы твердого тела (процесс аккомодации).

Целью работы было построение механизма роста ННК, учитывающего процессы неравновесной диффузии горячих адатомов, образованных в актах адсорбции, по

поверхности подложки и ННК, а также аккомодацию теплоты реакции горячих адатомов по электронному каналу на нанокляпях катализаторах.

Результаты и обсуждение

При большой теплоте реакции адсорбции и обычных температурах Дебая твердых тел освобождающаяся в акте реакции энергия велика по сравнению с энергией фононов, так что размен энергии высоковозбужденных колебаний на фононы весьма затруднителен [12]. На поверхности в этом случае может образоваться долгоживущее (в масштабе жизни однофононных возбуждений) неравновесное колебательное состояние со временем жизни $\tau \gg 10^{-13}$ с. Это делает весьма вероятным распад возникающего колебательно-возбужденного состояния до исходного состояния [13].

В общем случае колебательное состояние взаимодействует как с атомной (решеточной), так и с электронной подсистемой кристалла с переводом соответствующих подсистем в возбужденные состояния. Электронная аккомодация проявляется экспериментально и является основой таких явлений, как гетерогенная хемилюминесценция (ГХЛ) и хемозмиссия электронов и ионов с поверхности [14]. В работе [15] было открыто новое явление – высокоэффективная электронная гетерогенная аккомодация (ВЭГА) энергии колебательно-возбужденных состояний (образующихся в реакции) на поверхности электронно-возбужденных полупроводников и диэлектриков. Явление заключается в увеличении в несколько раз скорости реакции при возбуждении образцов УФ светом и на несколько порядков величины скорости аккомодации теплоты реакции по электронному каналу (для системы H^2_v-ZnS на 5 порядков величины). Эффект обусловлен электронами на мелких ловушках и связан с аккомодацией энергии колебательно-возбужденных молекул, образующихся в реакции, по электронному каналу [16] (происходит заброс электрона с уровня мелкой ловушки в зону проводимости энергией колебательно-возбужденной молекулы – процесс аккомодации, в результате которого образуется стабильная молекула - продукт гетерогенной реакции).

В [17] было показано, что еще большая эффективность стабилизации на поверхности колебательно-возбужденных (горячих) продуктов гетерогенной экзотермической реакции за счет электронной аккомодации будет происходить на поверхности металлов. Эффект связан с тем, что образованная колебательно-возбужденная частица на поверхности не локализована на центре, где произошла адсорбция, а движется по поверхности в прекурсор на большие длины пробега (сотни нанометров) до ее термализации (в результате аккомодации теплоты реакции по фононному каналу или высокоэффективному электронному каналу при «столкновении» колебательно-возбужденной частицы с электроном на мелкой ловушке).

Если на поверхности полупроводника или диэлектрика разместить наноточку из металла (каплю катализатора), а затем производить эпитаксиальный рост полупроводника на этой поверхности, то согласно явлению ВЭГА на наноточках (каплях катализатора) будет происходить релаксация колебательно-возбужденных состояний, возникающих в реакции на поверхности полупроводника, по электронному каналу со скоростью на несколько порядков больше, чем по фононному каналу на подложке (из полупроводника или диэлектрика). Реализуется механизм электронного релаксационного катализа. Катализ эпитаксиального роста капель катализатора обусловлен тем, что вследствие явления ВЭГА осуществляется эффективная (с вероятностью близкой к 1) релаксация колебательно-возбужденных состояний (горячих атомов) на поверхности в результате колебательно-электронного перехода, т.к. все уровни в металлической наноточке выше уровня Ферми свободны и электрон ниже уровня Ферми может принять любую порцию энергии от «горячего атома» и быть заброшенным на свободный уровень выше уровня Ферми (резонансный колебательно-электронный переход). Возникает градиент концентрации колебательно-возбужденных состояний, направленный от наноточки, что приведет к потоку вещества (горячих атомов) и теплоты реакции к наноточке с площадки вокруг нее $S = \pi(r+L)^2 - \pi r^2$, определяемой длиной пробега L колебательно-возбужденной (горячей) частицы, возникающей в реакции эпитаксиального роста (здесь r – радиус наноточки). Это может привести к эпитаксиальному росту нанови-

скера под каплей катализатора. Здесь, также как и в работе [11] предполагается, что лимитирует скорость роста вискера диффузия атомов (например, Ga) к периметру капли-катализатора (в нашем случае диффузия в прекурсор горячих атом на большие длины пробега), тогда как равновесная диффузия атома (Ga) от периметра нанокapли к поверхностному центру под нанокapлей-катализатором и процесс кристаллизации (например, GaAs) не является лимитирующим (одноатомное приближение)

Кинетический механизм эпитаксиального роста в одноатомном приближении включает следующие основные стадии: адсорбция атома на поверхность полупроводника с образованием горячего адатома, процессы аккомодации теплоты адсорбции по фононному каналу на полупроводнике и электронному каналу при достижении горячего атома периметра капли-катализатора из металла, неравновесную диффузию (в прекурсор) горячего адатома по поверхности полупроводника. Рассматривается, что диффузионный поток горячих адатомов на вершину ННК складывается из атомов, адсорбированных непосредственно на боковых гранях ННК и из адатомов, пришедших на боковые стенки с поверхности подложки.

Для изучения таких процессов на пространственно неоднородной поверхности необходимо использование стохастических методов решения. Был разработан алгоритм и написана программа для моделирования процессов на поверхности полупроводников с ННК вероятностным методом Монте-Карло, которая позволяет рассчитывать скорость эпитаксиального роста в зависимости от расстояния между нанокapлями катализатора, их диаметра и условий протекания процессов, а также получать длины пробега горячих адатомов по поверхности полупроводника-подложки и ННК в условиях эпитаксиального роста.

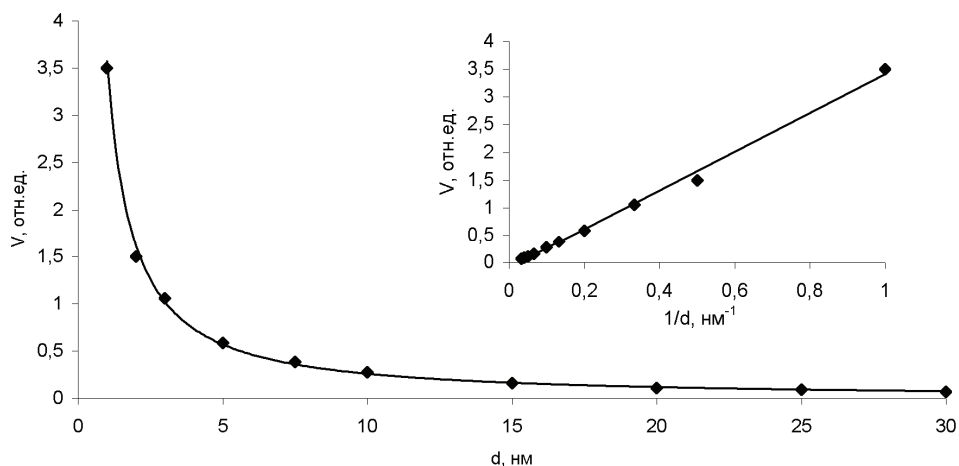


Рис. 1. Зависимость скорости роста вискера на поверхности полупроводника от диаметра нанокapли катализатора из металла. Во вставке приведена перестроенная зависимость в координатах V от $1/d$. $L = 300$ нм, $l = 50$ нм (расчет).

Произведен расчет скорости роста ННК для случая, когда высота ННК h меньше длины пробега L горячего адатома по поверхности полупроводника и $L > l$ или $L < l$ (l – расстояния между ННК на поверхности) для различных диаметров наноточек-катализаторов. На Рис. 1 представлена зависимость скорости роста ННК под каплей катализатором для случая $L > l$, h . Скорость роста вискера зависела от диаметра d нанокapли катализатора и росла с уменьшением d . С хорошей точностью скорость роста была пропорциональна величине $1/d$. Во вставке приведена зависимость, представленная на Рис. 1, перестроенная в координатах V от $1/d$, которая хорошо укладывается на прямую линию. Для случая $L < l$ скорость роста ННК также росла с уменьшением диаметра нанокapли катализатора (при $L=10$ нм, $l=50$ нм V росла пропорционально $1/d^{0.75}$). Аналогичная зависимость скорости роста ННК от d была получена экспериментально (см. [8] и ссылки там).

Выводы

Предложен механизм эпитаксиального роста вискеров, учитывающий электронно-релаксационные процессы в формировании ННК на поверхности полупроводников. Показано, что в некоторых условиях роста основным в формировании ННК может быть неравновесная диффузия горячих адатомов, образованных в актах адсорбции, и их релаксация при столкновении с наноклапелем-катализатором в результате аккомодации теплоты реакции по электронному каналу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения. // Физика и техника полупроводников. – 2009, т. 43, №12, с. 1585.
2. Cui Y., Lieber C.M. Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks. // Science. – 2001, v. 291, p. 851.
3. Lieber C. // Nature. – 2001, v. 414, p. 142.
4. Wan Q., Li Q.H., Chen Y.J., Wang T.H., He X.L., Li J.P., Lin C.L. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. // Appl. Phys. Lett. – 2004, v. 84, p. 3654.
5. Landre O., Bourgeol C., Renevier H., Daudin B. Nucleation mechanism of GaN nanowires grown on (111) Si by molecular beam epitaxy. // Nanotechnology – 2009. v. 20, №41, p. 415602.
6. Johnson I.C., Choi H.J., Knutsen K.P., Schaller R.D., Yang P., Saykally R.J. Single gallium nitride nanowire lasers. // Nature Materials – 2002, v. 1, p. 106.
7. Сибирев Н.В., Тchernycheva M., Цырлин Г.Э., Patriarche G., Harmand J.C., Дубровский В.Г. Влияние диффузии с боковой поверхности на скорость роста нитевидных нанокристаллов GaN. // Физика и техника полупроводников – 2012, т. 46, №6, с. 857.
8. Dubrovskii V. G., Cirilin G. E., Soshnikov I. P., Tonkikh A. A., Sibirev N. V., Samsonenko Yu. B., Ustinov V. M. Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy: Theory and experiment. // Phys. Rev. – 2005, v. B71, p. 205325.
9. Гаваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. // Наука. – М. 1977, 304 с.
10. Сошников И.П., Цырлин Г.Э., Дубровский В.Г., Веретеха А.В., Гладышев А.Г., Устинов В.М. Исследование основных закономерностей формирования массивов нитевидных нанокристаллов GaAs методом магнетронного осаждения. // ФТТ. – 2006, т. 48, №4, с. 737.
11. Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Тимофеева М.А. Нелинейные эффекты при росте полупроводниковых нитевидных нанокристаллов. // ФТП. – 2009, т. 43 № 9, с. 1267.
12. Zhdanov V.P. Elementary Physico-chemical process on solid surface. // Springer-Verlag. – New York, LLC, 2007, 320 p.
13. Семенов Н.Н., Воеводский В.В. Гетерогенный катализ в химической промышленности. // Госхимиздат – М., 1955, 233 с.
14. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел. // Энергоатомиздат. – М., 2003, 507 с.
15. Гранкин В.П. Фотодесорбция и фотоадсорбция атомов водорода на поверхности сульфидов // Письма в ЖТФ. – 1994, т 20., вып. 14, с. 27.
16. Гранкин В.П. Гетерогенная рекомбинация атомов водорода катализируемых электронной подсистемой широкозонных твердых тел // Кин. и катализ. – 1996, т. 37, с. 863.
17. Grankin V.P., Shalamov V.Yu., Uzunoglu N.K. High-efficiency electronic accommodation of energy of heterogeneous recombination of hydrogen atoms on the surface of the monocrystal ZnS. // Chemical Physics Letters. – 2000, v, 328, p. 10.