

УДК 621.315.592

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения

Обзор

© В.Г. Дубровский[¶], Г.Э. Цырлин^{¶¶}, В.М. Устинов^{¶¶¶}

Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр Российской академии наук,
195220 Санкт-Петербург, Россия
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190103 Санкт-Петербург, Россия

(Получен 24 февраля 2009 г. Принят к печати 6 марта 2009 г.)

Дан обзор современных результатов исследований полупроводниковых нитевидных нанокристаллов. Изложены физические основы выращивания нитевидных нанокристаллов по механизму „пар–жидкость–кристалл“ и представлены основные эпитаксиальные технологии синтеза нитевидных нанокристаллов. Детально рассмотрены термодинамические и кинетические факторы, определяющие морфологические свойства, состав и кристаллическую структуру нитевидных нанокристаллов. Изложены основные теоретические модели роста и структуры нитевидных нанокристаллов. Приведены данные по физическим свойствам нитевидных нанокристаллов и возможностям их применений в нанопотонике, наноэлектронике и нанобиотехнологии.

PACS: 68.55.-a, 68.70.+w, 81.07.Bc, 81.07.Vb, 81.10.Aj

1. Введение

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

ния наноструктур с заданными размерами, плотностью и формой.

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

[¶] E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

^{¶¶} E-mail: Cirlin@beam.ioffe.ru

^{¶¶¶} E-mail: Vmust@beam.ioffe.ru

относятся: физика нуклеации в системах пониженной размерности, модификация свободной энергии за счет поверхностных эффектов, кристаллографическая структура ННК, одномерный транспорт носителей, эффекты размерного квантования, большие отношения площади поверхности к объему, высокая чувствительность проводимости к управлению полем и к модификации поверхности кристалла. Одномерность объектов, сосуществование нескольких фаз вещества при формировании ННК, наличие нетривиальных размерных эффектов делают актуальной задачу моделирования процессов роста и физических свойств ННК.

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

Несмотря на значительный технологический прогресс в области синтеза и диагностики полупроводниковых ННК, достигнутый в последнее время благодаря работам групп Ч. Либера (Гарвардский университет, США), Л. Самуэльсона (университет г. Лунда, Швеция), П. Янга (Университет Беркли, США) и многих других исследователей, физика полупроводниковых ННК является развивающейся, а не завершенной областью нанотехнологии. Поэтому целью обзора является не только описание достигнутых результатов, но и анализ наиболее актуальных проблем. В целом развитие исследований в области полупроводниковых ННК в России необходимо для решения важнейшей задачи — создания новых материалов с контролируемыми свойствами и широкой областью применения на основе непланарных нанообъектов. Следует подчеркнуть, что ННК формируются не в результате процессов самоорганизации, как многие другие наноструктуры, а за счет предварительной подготовки поверхности. Возможность прецизионного контроля диаметра, высоты, формы, плотности,

структуры и состава ННК является, на наш взгляд, главным преимуществом, позволяющим существенно улучшить параметры материала и создать новое поколение функциональных наноструктур с качественно новыми характеристиками.

2. Процессы формирования нитевидных нанокристаллов

2.1. Механизм роста „пар–жидкость–кристалл“

Концепция одномерных квантово-размерных структур (квантовых проволок) была предложена Сакаки в 1980 г. [1]. В дальнейшем были разработаны экспериментальные методы формирования квантовых проволок в плоскости подложки, использующие рост в V-образных канавках, рост на vicinalных поверхностях и т.д. Возможность выращивания нитевидных кристаллов (вискеров) на поверхностях, активированных каплями катализатора роста, была впервые продемонстрирована в 1964 г. в классической работе Вагнера и Эллиса [2]. В данной работе проводилось газофазное осаждение Si из паров SiCl_4 и H_2 на подложку Si(111) при температуре поверхности $\sim 1000^\circ\text{C}$. В качестве катализатора использовались частицы Au размером ~ 1 мкм. Было показано, что в тех местах поверхности, где расположена частица Au, происходит вертикальный рост нитевидного кристалла в направлении $\langle 111 \rangle$ с радиусом, примерно равным радиусу начальной капли, а рост на неактивированной поверхности практически отсутствует. В результате на поверхности формируется одномерный кристалл, перпендикулярный поверхности подложки, длина которого определяется скоростью и временем осаждения. Значение работы [2] было осознано немедленно, и работы по выращиванию и исследованию свойств вискероидов различных материалов стали развиваться многими исследовательскими группами [3–6]. В нашей стране большой вклад в развитие данного направления сыграли работы группы Гиваргизова и написанная на их основе книга [3]. Структурные исследования показали высокое кристаллографическое совершенство вискероидов, прочность, близкую к теоретической, и многие другие уникальные свойства. В 1960-х и 1970-х годах характерный латеральный размер вискероидов находился в микрометровом диапазоне. В дальнейшем развитие ростовых технологий и методов диагностики привели к созданию ННК с характерным радиусом ~ 10 нм и длиной до нескольких десятков мкм. Всплеск интереса к полупроводниковым ННК, возникший в начале 2000-х годов, связан прежде всего с работами Либера [7–20], Самуэльсона [21–34] и Янга [35–42] с сотрудниками. Были разработаны воспроизводимые технологии формирования ансамблей ННК с контролируемой морфологией и предложен ряд новых перспективных применений ННК в различных наноприборах и наноструктурах. К ним относятся: использование ННК в качестве проводящего канала

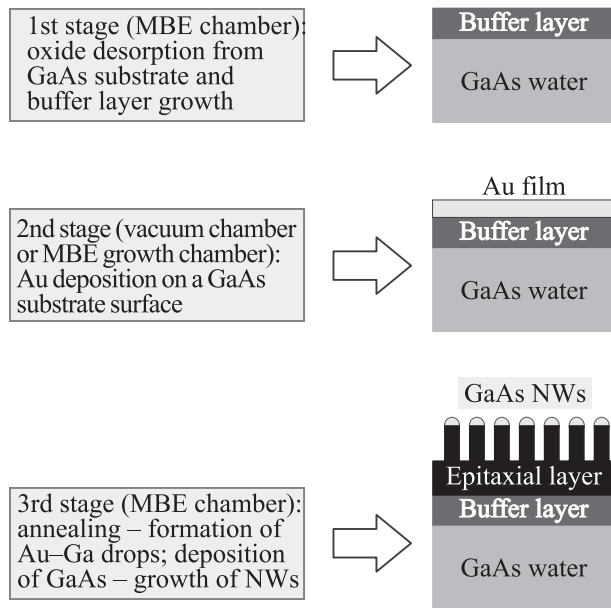


Рис. 1. Трехэтапная методика формирования ННК по механизму ПЖК — пример МПЭ ННК GaAs [6]: 1 этап — осаждение буферного слоя GaAs на поверхность GaAs(111)B; 2 этап — напыление тонкой пленки Au; 3 этап — отжиг поверхности при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ для формирования капель и осаждение GaAs при ростовой температуре.

полевых транзисторов [8,9,19,40], транзисторов с высокой подвижностью электронов [13], создание высокоэффективных светоизлучающих устройств [14,22,24,38,41], фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии [39], наносенсоров для диагностики различных биологических и химических соединений [11,15,16,18], автоэмиссионных катодов [43], одноэлектронных элементов памяти [32,33], других функциональных наноустройств с высокой степенью интеграции [8,10,20]. Важным направлением исследований является возможность объединения оптоэлектронных и микроэлектронных компонентов на кремниевой платформе [20,37,44]. Приложения полупроводниковых ННК будут рассмотрены далее. Современные ростовые технологии синтеза ННК включают различные варианты газофазной эпитаксии (ГФЭ) [6,7,29,33,37,44], химическую высоковакуумную эпитаксию [34,45], молекулярно-пучковую эпитаксию (МПЭ) [46–58], магнетронное осаждение (МО) [59,60] и некоторые другие методы. В большинстве случаев используется активация поверхности частицами (каплями) металлического катализатора роста и классический механизм ПЖК [2,3], к описанию которого мы и переходим.

Выращивание ННК обычно проводится в три этапа (рис. 1) [6]. На первом этапе осуществляется нанесение буферного эпитаксиального слоя материала (например, Si или GaAs) на поверхность для выравнивания шероховатостей и неоднородностей подложки. Поскольку ННК имеют преимущественное направление роста $\langle 111 \rangle$, для получения кристаллов, перпендикулярных

поверхности, используются подложки ориентации (111) (например, Si(111) или GaAs(111)B). На втором этапе формируются капли катализатора роста. В простейшем случае для этого на поверхность напыляют тонкую пленку Au толщиной $d_{\text{Au}} \sim 1$ нм. Для создания регулярных массивов ННК используются более сложные способы подготовки частиц катализатора: электронная литография [27,37,61], литография „nanoimprint“ [28], осаждение монодисперсных коллоидных частиц [44]. На третьем этапе поверхность разогревают до температуры выше эвтектической температуры плавления. В результате на поверхности образуются капли насыщенного жидкого раствора катализатора и полупроводникового материала (Au–Si, Au–GaAs). Затем проводится осаждение полупроводникового материала. Эффект активации частицами катализатора заключается в том, что рост на поверхности под каплями происходит во много раз быстрее, чем на неактивированной поверхности.

Объяснение направленного роста кристаллов, впервые предложенное Вагнером и Эллисом [2], в современном изложении заключается в следующем. Пусть раствор

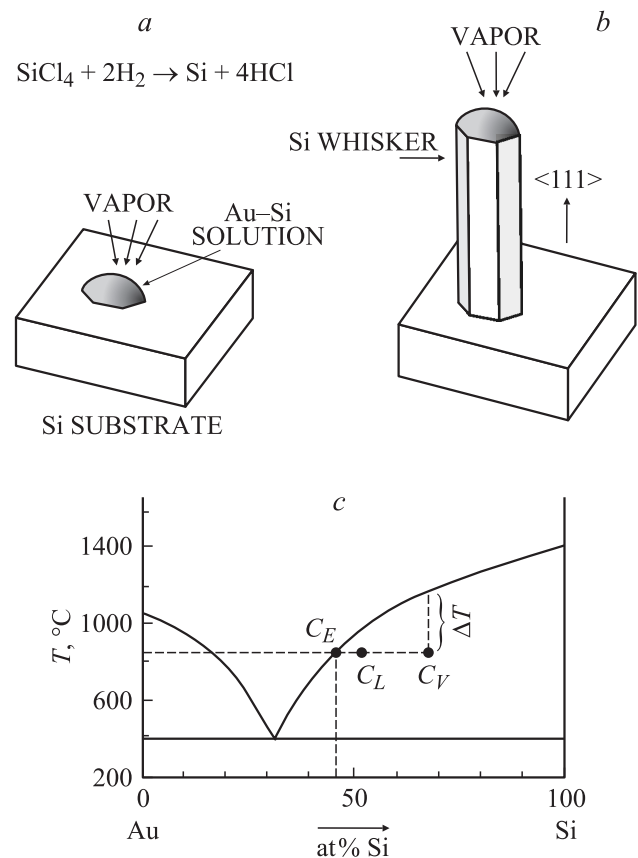


Рис. 2. Рост по механизму ПЖК Si-вискеров при высокотемпературной ГФЭ из паров SiCl_4 и H_2 на капле Au-катализатора (a, b) и упрощенная фазовая диаграмма раствора Au–Si (c). $C_E(T)$ — равновесная концентрация Si в жидком растворе, C_L — неравновесная концентрация Si при росте вискеров, C_V — концентрация раствора в равновесии с паром в заданных условиях осаждения [3].

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

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

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

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

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

Примеры изображений ансамбля ННК GaAs, полученного методом МПЭ на поверхности GaAs(111)В, активированной Au, и одиночного ННК даны на рис. 3 [62]. На вершинах ННК отчетливо видны капли, из которых

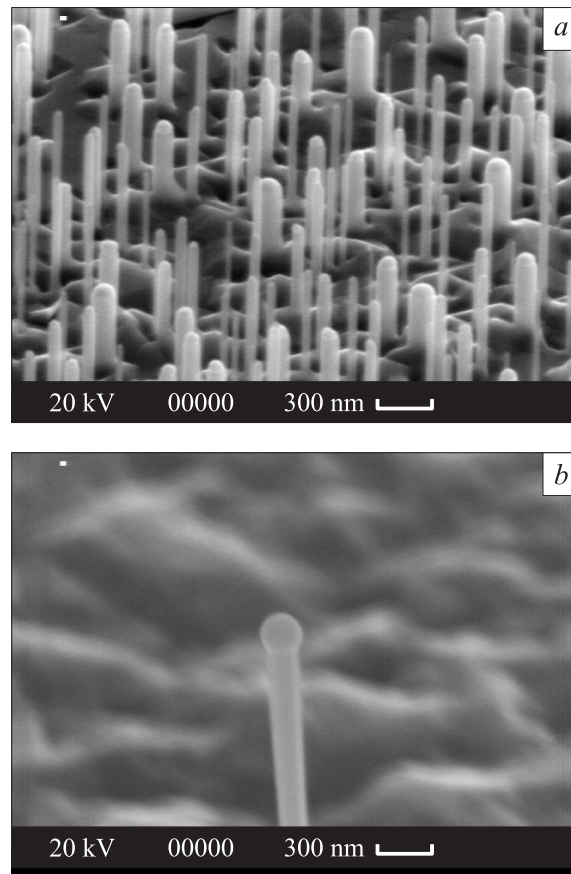


Рис. 3. Изображения ансамбля ННК GaAs (а) и одиночного ННК (b), полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). ННК выращивались при следующих условиях МПЭ: $T = 550^\circ\text{C}$, скорость осаждения $V = 0.5 \text{ МС/с}$, эффективная толщина осаждения $H = 500 \text{ нм}$, толщина пленки золота $d_{\text{Au}} = 2 \text{ нм}$, соотношение потоков $\text{As}_4/\text{Ga} = 1$. Данные работы [62].

происходил рост. На рис. 4 схематически показаны основные кинетические процессы, приводящие к росту ННК [63]. Термодинамической движущей силой ростового процесса является пересыщение газообразной среды $\Phi = \exp(\Delta\mu_{VS}/k_B T) - 1$, где $\Delta\mu_{VS} = \mu_V - \mu_S$ — разность химических потенциалов пара (μ_V) и подложки (μ_S), T — ростовая температура поверхности и k_B — постоянная Больцмана. Движущей силой нуклеации на вершине ННК является эффективное пересыщение раствора $\xi = \exp(\Delta\mu_{LW}/k_B T) - 1$, где $\Delta\mu_{LW} = \mu_L - \mu_W$ — разность химических потенциалов жидкости (μ_L) и ННК (μ_W) с учетом кривизны поверхности капли. Условия роста задаются температурой T , скоростью осаждения материала V , эффективной толщиной осаждения H , радиусом капли R_{drop} , соотношением потоков (в случае осаждения двух и более материалов) и методом осаждения (химическое, газофазное, высоковакуумное и т.д.). Распределение по размерам и положение капель определяются способом активации поверхности. В простейшем случае получения капель путем отжига слоя Au размер

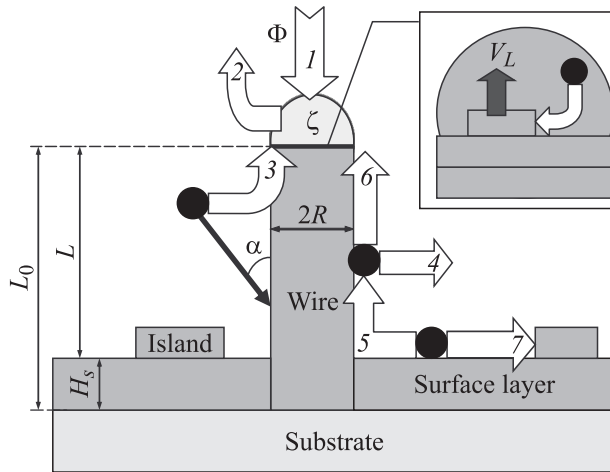


Рис. 4. Процессы, происходящие при росте ННК [63]: 1 — прямое попадание в каплю, 2 — десорбция из капли, 3 — диффузия частиц с боковых граней, 4 — десорбция с боковых граней, 5, 6 — диффузия с поверхности на боковые грани и через боковые грани на вершину, 7 — рост подложки (H_s — средняя высота слоя). На вставке показана нуклеация из пересыщенного раствора капли, приводящая к удлинению ННК со скоростью $V_L = dL_0/dt$; L_0 — длина ННК, отсчитанная от подложки, t — время.

и плотность капель зависят от толщины слоя d_{Au} и от способа его разогрева [3,48]. Уменьшение d_{Au} приводит к уменьшению среднего размера и увеличению однородности. Среди процессов, определяющих длину, форму и кристаллическую структуру ННК, основную роль играют: адсорбция–десорбция на поверхности кристалла, подложки и на боковых стенках, двумерная нуклеация на вершине ННК, диффузия на вершину ННК, десорбция с боковых стенок, диффузия и рост на поверхности подложки. Кроме того, необходимо учитывать различные размерные эффекты роста: кривизну поверхности капли радиуса R_{drop} и ННК радиуса R , конечный размер грани

и моноцентрический характер нуклеации, вклад поверхностных энергий в полную энергию формирования ННК.

Метод ПЖК в современных эпитаксиальных технологиях имеет следующие особенности:

- положение и поверхностная плотность ННК определяются структурой начального ансамбля капель;
- радиус ННК при оптимальных условиях роста равен радиусу капли, а длина ННК определяется условиями осаждения, временем роста и радиусом;
- рост на специально подготовленных однородных и упорядоченных массивах капель позволяет формировать регулярные ансамбли ННК с одинаковыми радиусом, длиной и формой.

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

2.2. Альтернативные механизмы роста нитевидных кристаллов

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

Механизм роста „пар–кристалл–кристалл“ (ПКК) [30,33]. ННК некоторых полупроводниковых материалов выращиваются при температуре ниже точки плавления раствора с катализатором. Типичным примером является выращивание ННК InAs с Au-катализатором в температурном диапазоне 380–430° [33,66], что ниже минимальной эвтектической точки раствора Au–In, равной 454.3°С [67]. Поэтому в работах [30,33] был предложен механизм ПКК, согласно которому рост происходит из твердого раствора на вершине ННК. Принимая во внимание сложный состав и малый размер капли, ответ на вопрос о фазовом состоянии катализатора неочевиден. Во-первых, фазовая диаграмма может существенно изменяться за счет

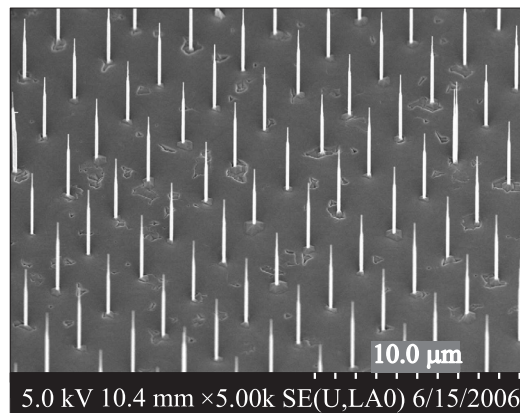
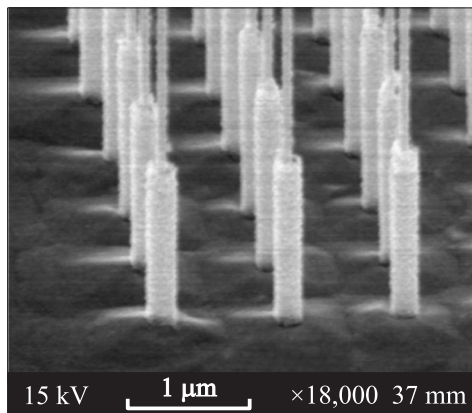


Рис. 5. Регулярные массивы ННК III–V, выращенных на упорядоченных массивах капель Au: InAs [64] (слева) и GaAs [65] (справа).

поверхностной энергии капли. Во-вторых, при росте ННК III–V необходимо рассматривать не бинарный, а тройной раствор (Au–InAs). В-третьих, состав раствора при росте зависит от кинетических факторов. Для более подробного исследования фазового состояния в работе [66] были проведены измерения картин дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) от поверхности InAs(111)В с частицами Au в ростовой камере МПЭ. После осаждения слоя Au толщиной ~ 1 нм проводился отжиг при температуре 460°C в потоке As_2 . Затем поверхность охлаждалась со скоростью $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и проводилась запись картин ДБЭО. При температурах выше 380°C наблюдались только линейчатые рефлексы (2×2), характерные для дифракции от поверхности InAs. При $T = (360 \pm 20)^\circ\text{C}$ появлялись дополнительные точечные рефлексы, расположенные вне линейчатых сигналов и, следовательно, не связанные с отражением от поверхности. Наличие точечных рефлексов показывает, что часть электронного пучка отражается от объемной кристаллической фазы раствора, т.е. по крайней мере часть капель находится в твердом состоянии. При разогреве поверхности до $(425 \pm 20)^\circ\text{C}$ объемные рефлексы полностью исчезают. Циклическое изменение температуры поверхности дает повторяющиеся результаты. Полученные данные свидетельствуют о фазовом переходе в области между 360 и 425°C , где состояние раствора зависит от истории образца. Ниже 360°C все капли находятся в твердом, а выше 425°C — в жидком состоянии. Поскольку область гистерезиса перекрывается с температурным диапазоном роста, однозначного ответа о фазе катализатора дать нельзя, однако жидкое состояние не исключается.

Рост III-нитридных ННК без внешнего катализатора. Наличие металлической капли (Au) на вершине ННК не всегда желательна с технологической точки зрения, поскольку миграция Au на боковую поверхность и в объем ННК создает глубокие примесные центры и ухудшает параметры материала, особенно в случае Si и нитридов элементов III группы (III-нитридов). В работах [54–56,68] было показано, что III-нитридные ННК можно выращивать в отсутствие внешнего катализатора. Роль центров зарождения ННК, по-видимому, играют частицы In [68], Al [54] или Ga [55,56], образующиеся на поверхности на начальном этапе осаждения. В работах [55,56] висеры GaN выращивались на поверхности Si(111) методом плазменно-индуцированной молекулярно-пучковой эпитаксии при температуре поверхности $\sim 800^\circ\text{C}$. Следует отметить, что различные исследования *in situ* (насколько нам известно) ни разу не позволили зарегистрировать наличие металлических капель ни на вершине висера, ни на поверхности подложки. Возможно, что капли Ga исчезают при выдержке образцов в потоке азота после остановки роста, и для их наблюдения необходимо привлечение различных вариантов диагностики *in situ* [55]. Для начала вертикального роста необходимо образование анизотропных зародышей GaN. В рассматриваемом случае в процессе

участвует сегрегированный на поверхности Ga, поэтому естественно говорить о гетерогенной нуклеации. Наличие Ga снижает активационный барьер нуклеации, и зародыши образуются преимущественно в областях, обогащенных Ga. Согласно результатам работы [55], для низких значений потока Ga в процессе осаждения GaN наблюдается постоянное во времени зарождение новых ННК. При увеличении потока Ga нуклеация происходит только на начальном этапе роста. Вертикальный рост за счет прямого попадания на вершину ННК и последующей нуклеации двумерных слоев может осуществляться только при условии $\mu_V > \mu_{\text{tip}} > \mu_S$, где μ_V — химический потенциал газообразной среды, μ_{tip} — химический потенциал адатомов на вершине висера и μ_S — химический потенциал кристаллической фазы подложки. Первое неравенство необходимо для адсорбции на вершинной грани, второе — для кристаллизации адатомов; оба условия в сильно неравновесных условиях МПЭ должны быть выполнены. Для диффузии с поверхности подложки (или смачивающего слоя) через боковые грани на вершину требуется выполнение неравенств $\mu_V > \mu_A > \mu_{\text{tip}}$, где μ_A — химический потенциал адатомов на поверхности. Величина разности $\mu_A - \mu_{\text{tip}}$ определяет диффузионный поток и диффузионную составляющую скорости роста ННК. По-видимому, условие $\mu_A > \mu_{\text{tip}}$ легче осуществимо в случае гетероэпитаксии, так как при автоэпитаксиальном росте в отсутствие капли вершина ННК и поверхность подложки — одна и та же грань.

Формирование ННК методом селективной эпитаксии на предварительно обработанных поверхностях без катализатора. Данное направление представлено, в частности, работами группы Фукуи [69–72]. На рис. 6, а приведены основные стадии роста ННК GaAs [69]. На первой стадии на поверхность GaAs(111)В наносится слой SiO_2 толщиной 20 нм. Затем с помощью стандартных процедур электронной литографии и жидкофазного химического травления на поверхности создаются упорядоченно расположенные отверстия (рис. 6, б). Диаметр отверстий d_0 варьируется от 50 до 200 нм, а шаг решетки a — от 0.4 до 3 мкм. Латеральный размер

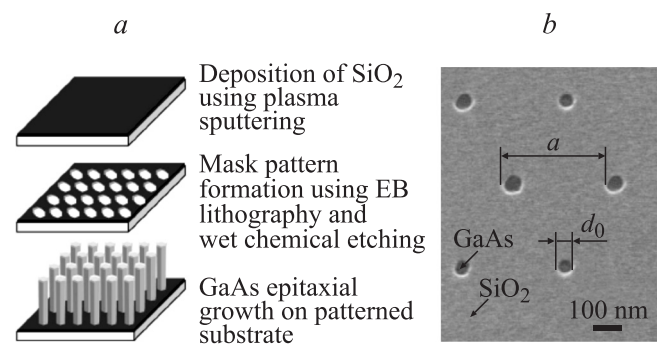


Рис. 6. Изображение основных стадий селективной эпитаксии ННК (а) и электронно-микроскопическое изображение поверхности с отверстиями (б). Данные работы [69].

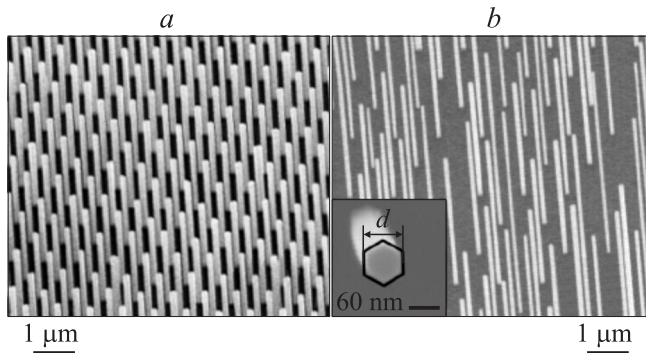


Рис. 7. ННК GaAs, выращенные на поверхности GaAs(111)В при $a = 1$ мкм, $d_0 = 200$ (а) и 50 нм (b). Данные работы [69].

ННК определяется диаметром отверстия. Осаждение GaAs на поверхность с отверстиями осуществляется методом МОС-гидридной эпитаксии (ГФЭ из металл-органических соединений, ФЭМО, МОСVD) из паров триметилгаллия и арсина при температуре подложки $T = 750^\circ\text{C}$. Типичные изображения ННК GaAs, выращенных по изложенной методике, приведены на рис. 7. Видно, что ННК перпендикулярны поверхности (111) и имеют сечение в форме правильного шестиугольника, так что боковая поверхность ННК состоит из шести эквивалентных граней {110}. ННК, представленные на рис. 7, а, имеют диаметр 200 нм и длину 2.8 мкм, а ННК на рис. 7, б — диаметр 60 нм и длину 5 мкм. Поскольку условия осаждения и время роста (20 мин) для обоих образцов были одинаковыми, рис. 7 показывает, что уменьшение размера отверстий приводит к увеличению скорости роста ННК. Аналогичный метод используется для создания регулярных ансамблей ННК InGaAs [73] и InP [74].

2.3. Роль размерных эффектов

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

Эффект Гиббса–Томсона увеличивает значение химического потенциала в капле и в кристалле за счет кривизны поверхности [3,34,45,63,75–77]. Данный эффект связан с лапласовскими поверхностными давлениями $P_L = 2\gamma_{LV}/R_{\text{drop}}$ и $P_W = \gamma_{WV}/R$, действующими в сферически искривленной капле и цилиндрически искривленном кристалле (с радиусами кривизны R_{drop} и R соответственно). Здесь γ_{LV} есть поверхностная энергия на границе жидкости (L) и пара (V), γ_{WV} — поверхностная энергия на боковой границе ННК (W) с паром (V).

В случае ограненного ННК с поперечным сечением в форме правильного многоугольника R есть радиус окружности, вписанной в многоугольник. Рассмотрим в

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

$$\mu_L = \mu_L^\infty + \frac{2\gamma_{LV}\Omega_L}{R_{\text{drop}}}, \quad \mu_W = \mu_W^\infty + \frac{2\gamma_{WV}\Omega_S}{R}. \quad (1)$$

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

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

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

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

или, наоборот, значение γ_{wv} при известном $\Delta\mu_{vW}$, а также минимальный размер капли R_{\min} [3,68].

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

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

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

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

На рис. 8, *b* приведена экспериментальная возрастающая зависимость длины ННК GaAs от диаметра $D = 2R$, полученная в работе [48]. Теоретические расчеты проводились на основе формулы (2) при $K = 2.5$ МС/с,

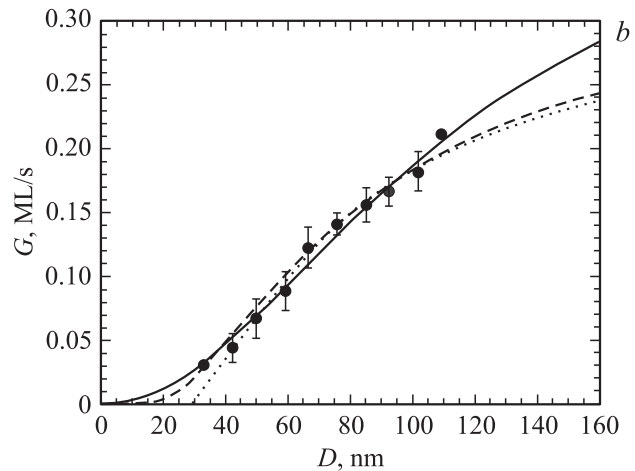
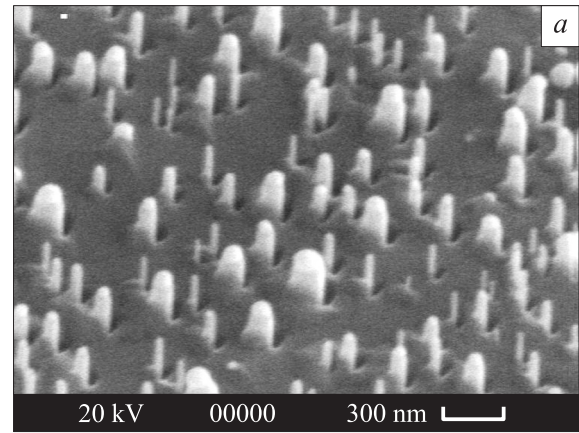


Рис. 8. *a* — РЭМ-изображение ННК GaAs, выращенных на поверхности GaAs(111) в методе МПЭ с Au-катализатором при $T = 550^\circ\text{C}$, $V = 0.4$ МС/с и $H = 200$ нм. *b* — зависимость длины ННК ($G = V_L/h$) от диаметра $D = 2R$: точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формуле (3) [81], точечная линия — расчет по формуле (2), штриховая линия — обобщенная модель работы [77].

$R_{GC} = 2\gamma_{wv}\Omega_S/k_B T = 5.2$ нм, $\Delta\mu_{vW}/k_B T = 0.37$, по формуле (3) при $I = 42$ мкм $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ и $v = 34$ нм/с, а также на основе модели [77], учитывающей как эффект Гиббса–Томсона, так и моноцентрический характер нуклеации. Результаты моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментом, однако кривая (3) не описывает прекращение роста ННК на каплях малого размера.

Нуклеация на тройной линии (ТЛ) сосуществования кристаллической, жидкой и газообразной фаз (рис. 9) рассматривалась в работе [85], посвященной образованию вюрцитной кристаллической фазы в ННК III–V с объемной структурой типа цинковой обманки. Ранее на ТЛ-нуклеацию при формировании ННК GaP указывалось в [30] в связи с малой растворимостью фосфора в золоте. Предположим, что объемные вклады в свободную энергию Гиббса образования зародыша, связанные с изменением химического потенциала $\mu_L - \mu_W$, одинаковы. Эффективная поверхностная энергия боковой границы

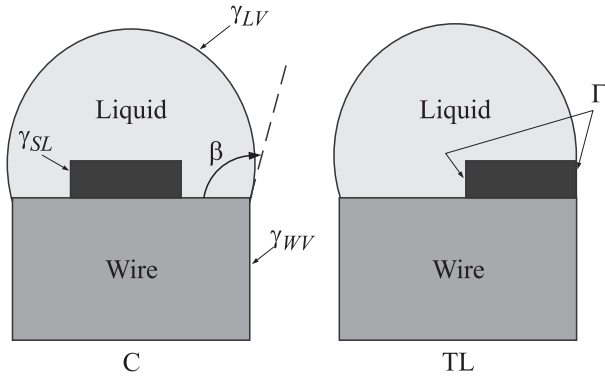


Рис. 9. Нуклеация в центре (С) и на тройной линии (ТЛ) [84]. Показаны поверхностные энергии на границе жидкость–пар (γ_{LV}), на латеральной границе кристалл–жидкость (γ_{SL}), на границе ННК–пар (γ_{WV}) и эффективная поверхностная энергия зародыша Γ .

зародыша равна $\Gamma = \gamma_{SL}$ в случае нуклеации в центре (С) и $\Gamma = (1 - x)\gamma_{SL} + x(\gamma_{WV} - \gamma_{LV} \sin \beta)$ в случае нуклеации на тройной линии (ТЛ). В последнем выражении x есть доля границы зародыша, лежащей на тройной линии, β — контактный угол капли на вершине ННК (рис. 9). Вычитание $x\gamma_{LV} \sin \beta$ соответствует уничтожению изначально существовавшей поверхности жидкость–пар в результате образования зародыша. Сравнение поверхностных вкладов в энергию образования ΓhA (A — площадь поверхности зародыша) показывает, что ТЛ-нуклеация выгодна при выполнении условия

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

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

2.4. Роль поверхностной диффузии

При высокотемпературном росте в процессе ГФЭ, характерном для ранних экспериментов [2,3], осуществляется адсорбционный рост вискероидов за счет прямого попадания из пара в каплю. Диффузионные длины адатомов на поверхности подложки и на боковых гранях малы, поэтому малы и соответствующие диффузионные потоки. В современных эпитаксиальных технологиях выращивания ННК, напротив, роль диффузии адатомов является определяющей. В случае роста ННК GaAs при температуре поверхности $T = 580^\circ\text{C}$ диффузионная длина одиночного атома Ga (лимитированная десорбцией) на поверхности GaAs(111)В составляет ~ 6 мкм [86], а

на боковой поверхности GaAs(110), по разным оценкам, от 3 [51] до 10 мкм [87]. Следовательно, для ННК с длиной до нескольких мкм адатомы, мигрирующие к основанию ННК, затем достигают вершины и увеличивают скорость вертикального роста. При оптимальных условиях роста капля является центром сбора адатомов с поверхности подложки и с боковых граней, играя роль физического катализатора диффузионного процесса. Диффузионный характер роста ННК Si, различных ННК III–V и II–VI при МПЭ [46,49,50,58], ГФЭ из металлоорганических соединений (ГФЭМО) [29], химической эпитаксии из молекулярных пучков [34,45], магнетронном осаждении [59] подтверждается следующими экспериментально установленными фактами:

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

Отметим, что диффузионный рост экспериментально наблюдался и для ННК GaN на поверхности кремния в отсутствие внешнего катализатора [55]. В данном

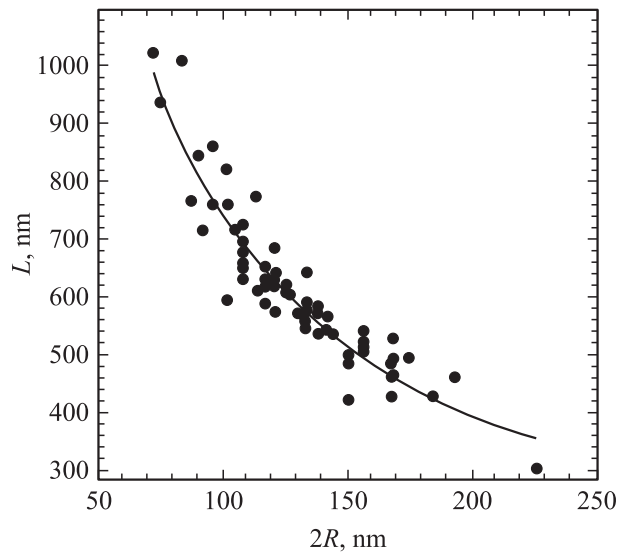
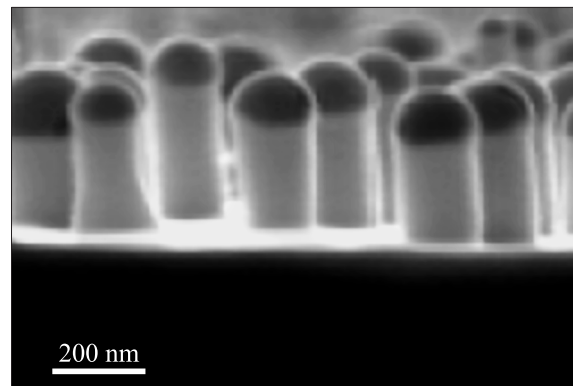


Рис. 10. РЭМ-изображение и зависимость длины L от диаметра $2R$ ННК Si, выращенных при $T = 525^\circ\text{C}$ и эффективной толщине осаждения $H = 360$ нм. Данные работы [46].

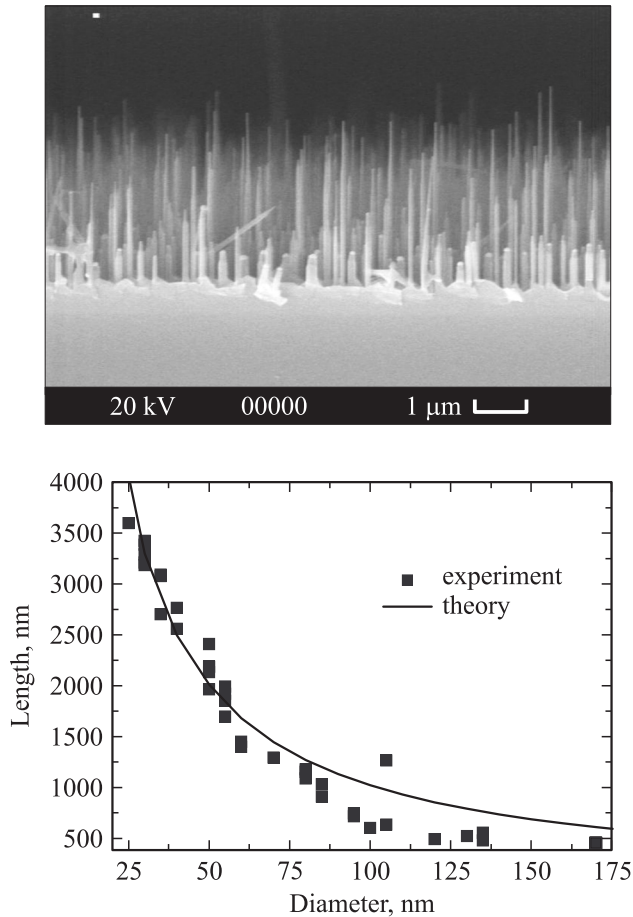


Рис. 11. РЭМ-изображение и зависимость длины от диаметра ННК GaAs, выращенных при $T = 585^\circ\text{C}$ и эффективной толщине осаждения $H = 500$ нм. Данные работы [49].

случае источником притяжения адатомов является, по-видимому, верхняя грань ННК.

На рис. 10, 11 приведены результаты, свидетельствующие о диффузионном механизме роста ННК в системах Si/Si(111)–Au [46] и GaAs/GaAs(111)В–Au [49] при МПЭ. Максимальная длина тонких ННК в обоих случаях превосходит толщину осаждения (в 3 раза для Si и в 7 раз для GaAs). Экспериментальные кривые $L(R)$ имеют вид, качественно отличный от изображенного на рис. 8, и удовлетворительно описываются выражением $L(R) \approx \text{const} + R_*/R$, где R_* — эффективная диффузионная длина (или радиус диффузионного сбора) адатомов. Подобная зависимость $L(R)$ была теоретически обоснована в ранних работах по диффузионному росту вискерсов [88–90]. В диффузионном режиме роста число атомов, попадающих на поверхность капли из пара, пропорционально площади поверхности капли (R^2), а диффузионный поток на вершину пропорционален периметру ННК (RR_*). Оба процесса вносят вклад в скорость удлинения ННК ($R^2 dL/dt$), откуда после деления на R^2 и интегрирования при $R_* = \text{const}$ следует приведенная формула для L .

Более подробный анализ [45,91–96] показывает, что диффузионный радиус R_* не является постоянной величиной, а зависит от характера диффузионных процессов на подложке, диффузионных длин, высоты, плотности ННК и т.д. Чисто диффузионный рост ННК осуществляется в случае, если пересыщение в капле много меньше пересыщения пара и адатомов на подложке [96]. Тогда рост лимитируется не нуклеацией, а транспортом частиц на вершину ННК. Размерные задержки роста, рассмотренные выше, становятся несущественными. Выражение для dL/dH ($H = Vt$ — толщина осаждения в момент времени t), полученное в [91] на основе решения стационарных диффузионных уравнений для концентрации адатомов на подложке и на боковой поверхности ННК, имеет вид

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

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

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

где θ — угол падения потока (при ГФЭ $\theta = 90^\circ$). Когда длина ННК значительно превосходит диффузионную длину на боковых гранях, рост происходит за счет частиц, адсорбированных на расстоянии $\sim \lambda_f$ от вершины. Все адатомы, поступившие на боковые грани с поверхности подложки, десорбируются и не дают вклада в скорость роста ННК. В противоположном случае $L \ll \lambda_f$, а также при $R_W \gg \lambda_s$ длина ННК определяется формулой

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

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

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

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

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

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

2.5. Релаксация упругих напряжений

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

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

- для данного рассогласования ε_0 критическая толщина увеличивается при уменьшении радиуса ННК;
- при $R \rightarrow \infty$ значение h_c переходит в критическую толщину для двумерных слоев;
- критическая толщина обращается в бесконечность при некотором критическом радиусе $R_c(\varepsilon_0)$, уменьшающемся при увеличении ε_0 .

Последний результат означает, что при данном значении ε_0 существует критический радиус ННК, ниже которого возможно выращивание когерентных слоев бесконечной толщины. При достаточно малых радиусах энергия бесконечно толстого слоя с дислокациями всегда превосходит упругую энергию когерентного слоя,

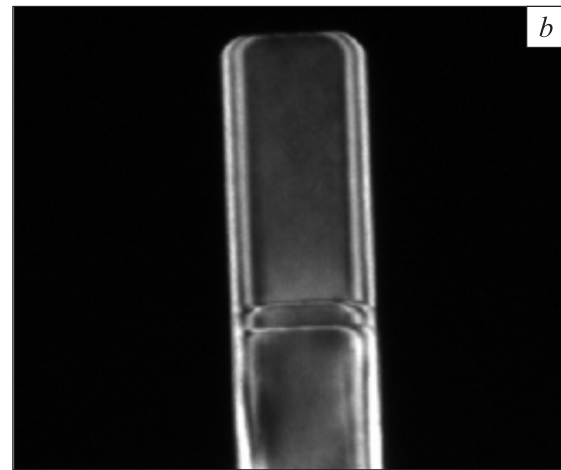


Рис. 12. Гетероструктурные вставки InAs в ННК InP [97] (а) и AlN в ННК GaN [54] (b).

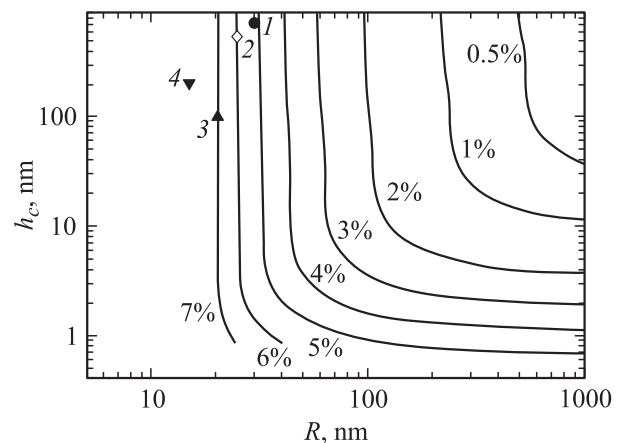


Рис. 13. Зависимость критической толщины от радиуса ННК для различных значений ε_0 — расчет для 60-градусных дислокаций и простой кубической решетки. Вертикальные асимптоты соответствуют критическому радиусу, а горизонтальные — соответствующим критическим толщинам для двумерных слоев. Точки — характеристики когерентных гетероструктур (1, 3, 4) и гетероструктур с дислокациями (2) в вискерах, выращенных при $\varepsilon_0 = 0.9\%$ [105] (1), 3.2% [97] (3), 3.7% [106] (4) и 7.1% [6] (2). Данные работы [100].

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

Критическая толщина формирования дислокаций несоответствия в осевых гетероструктурах в первом приближении совпадает с критической толщиной когерентного роста ННК на рассогласованных подложках. Наличие критического радиуса особенно важно для роста полупроводниковых соединений III–V на поверхности Si(111). На рис. 14 и 15 представлены результаты работы [44], посвященной исследованию роста ННК III–V на различных подложках. ННК выращивались методом ГФЭМО в системах с различным рассогласованием решеток между материалом ННК и подложкой. Частицы Au создавались путем осаждения на поверхность предварительно подготовленных монодисперсных суспензий капель различного диаметра. Рис. 14 показы-

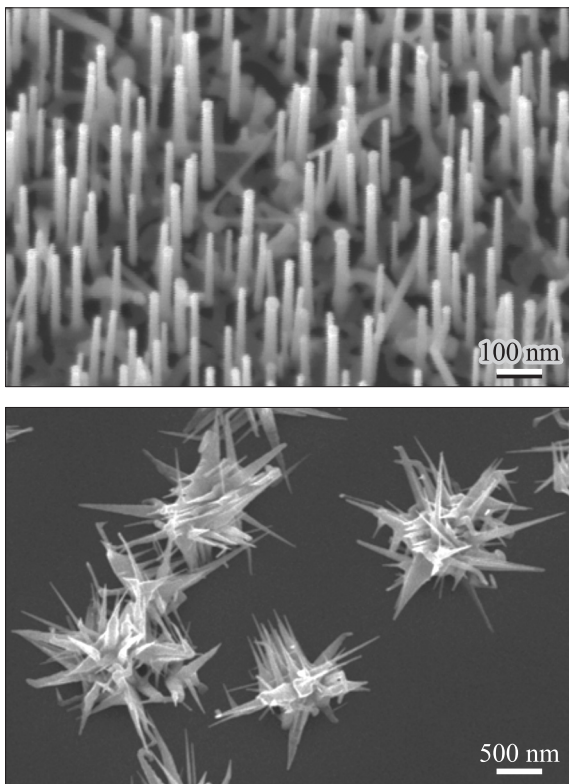


Рис. 14. Структура поверхности в системе InP/Si(111) при диаметре капель Au 20 нм (вверху) и 100 нм (внизу) [44].

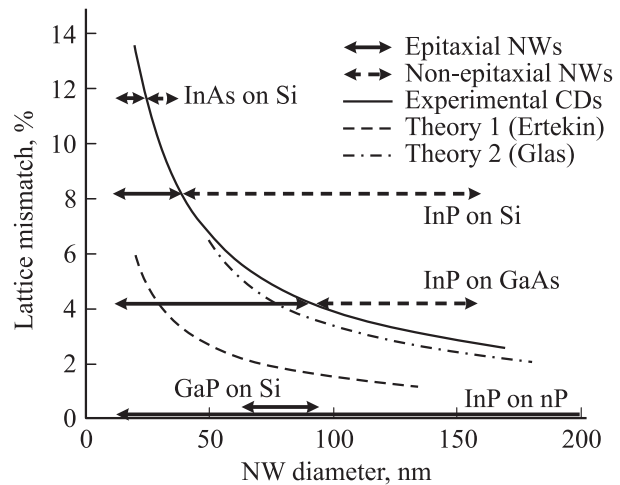


Рис. 15. Критический диаметр (CD) эпитаксиального роста ННК в зависимости от рассогласования решеток ϵ_0 [44]. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных (точки) для систем InAs/Si, InP/Si, InP/GaAs, штриховая и штрихпунктирная — расчет на основе моделей [107] и [100].

вает, что рост в системе InP/Si(111) с рассогласованием решеток 8.1% при диаметре капель Au 20 нм приводит к формированию эпитаксиальных цилиндрических ННК; структурные исследования свидетельствуют об отсутствии дислокаций по всей длине ННК. Выращивание ННК при диаметре капель 60 нм приводит к образованию неупорядоченных дислокационных структур. Аналогичные результаты получены для системы InAs/Si(111) (рассогласование 11.6%) и InP/GaAs(111)В (рассогласование 4.1%). Критический диаметр для роста эпитаксиальных ННК уменьшается с увеличением рассогласования решеток (рис. 15) и составляет 26 нм для системы InAs/Si, 36 нм для системы InP/Si и 96 нм для системы InP/GaAs. ННК GaP на подложке Si (рассогласование 0.4%) растут когерентно при любых диаметрах капель, по крайней мере в области размеров до 200 нм. Расчет критических диаметров по формуле работы [100] дает согласие с экспериментом в пределах 10%.

2.6. Кристаллическая структура нитевидных нанокристаллов III-V

Известно, что все полупроводниковые соединения III–V, кроме нитридных, в объемной форме имеют стабильную кубическую (CUB) кристаллическую решетку типа цинковой обманки (рис. 16, a). Образование гексагональной (HEX) вюрцитной решетки (рис. 16, b) в обычных условиях невозможно; для преодоления разности объемных энергий образования требуется приложение колоссальных давлений. В качестве примера: для GaAs разность энергий образования HEX- и CUB-кристалла ψ_{HEX} составляет, по разным оценкам, величину от 16.6 [109] до 24 мэВ [110] на пару атомов при нулевом давлении. Гексагональная фаза GaAs образуется при давлении среды несколько десятков ГПа, ее наблю-

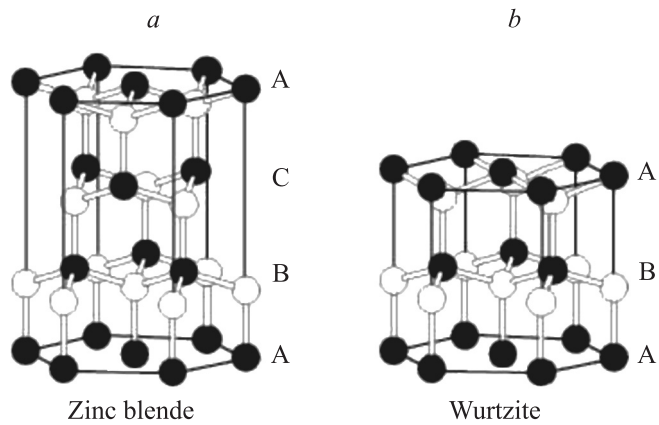


Рис. 16. CUB-решетка типа цинковой обманки ABCABC... (a) и вюрцитная HEX-решетка ABAB... (b) бинарных полупроводниковых соединений III–V [108]. Третий слой A HEX-ориентации отличается от слоя C CUB-решетки поворотом на угол, кратный 60° .

дение в объемном материале само по себе считается уникальным экспериментальным результатом [108].

Одним из наиболее удивительных свойств ННК III–V является их преимущественное формирование в HEX-фазе. Данный эффект наблюдается для большинства ННК III–V (GaAs, InAs, GaP, InP и т.д.) в различных ростовых технологиях, как при каталитическом росте на частицах Au [26,30,51,66,111], так и в отсутствие катализатора [70], на подложках III–V и Si(111) [98,112]. Примеры вюрцитной структуры ННК III–V, подтверждаемые анализом изображений просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения и картин электронной дифракции, приведены на рис. 17 и 18. Недавно алмазоподобная HEX-фаза была экспериментально обнаружена в ННК Si, выращенных на поверхности Si(111) методом ГФЭМО с Au-катализатором [114]. Во многих случаях HEX-структура не является стабильной; наблюдаются спонтанные переброжки кристаллической фазы и образование двойников, приводящие к дефектам упаковки [51,111], что отрицательно сказывается на качестве материала. Поэтому контроль кристаллической фазы в настоящее время рассматривается как одна из главных проблем на пути практического использования полупроводниковых ННК. С другой стороны, HEX-структуры соединений III–V и Si представляют собой по существу новые материалы, которые могут привести к открытию новых эффектов, свойств и приложений.

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

1) ННК III–V [30,51,66,70,98,111,112] на поверхностях (111) формируются преимущественно в вюрцитной фазе при радиусах по крайней мере до 50–70 нм.

2) В области микрометровых диаметров HEX-фаза не наблюдается [3].

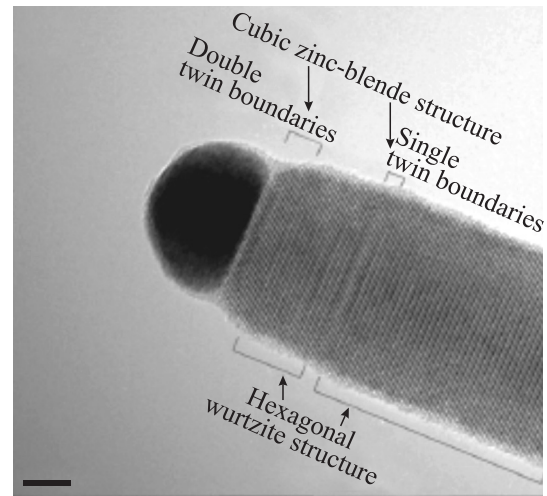


Рис. 17. ПЭМ-изображение ННК GaAs(111) на поверхности Si(111), полученного методом МПЭ [113], свидетельствующее о преимущественном формировании вюрцитной HEX-фазы. На изображении видны области со спонтанной переброжкой в CUB-фазу (в частности под каплей), которая сопровождается дефектами упаковки.

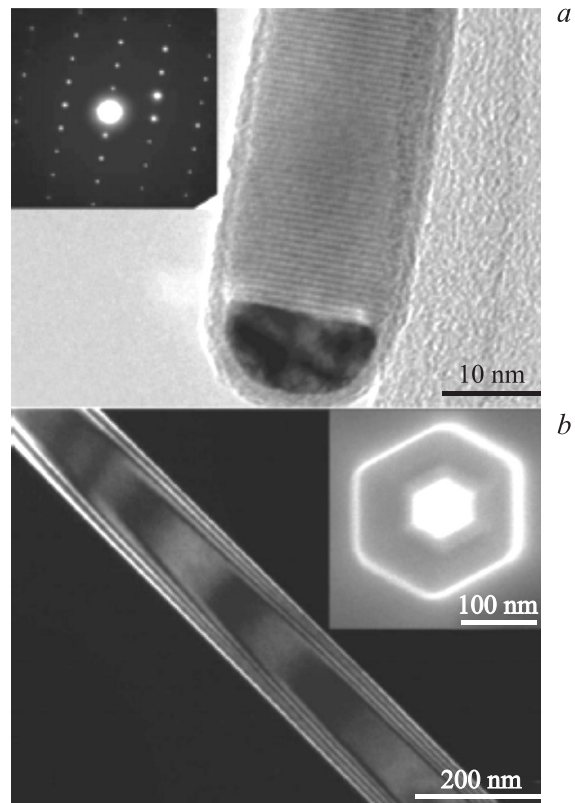


Рис. 18. HEX-структура ННК InAs, выращенного методом МПЭ на поверхности InAs(111)В с Au-катализатором: a — ПЭМ-изображение и картина электронной дифракции; b — огранка боковой поверхности ННК шестью эквивалентными плоскостями $\{1\bar{1}00\}$. Типичная длина HEX-областей составляет более 0.5 мкм [66].

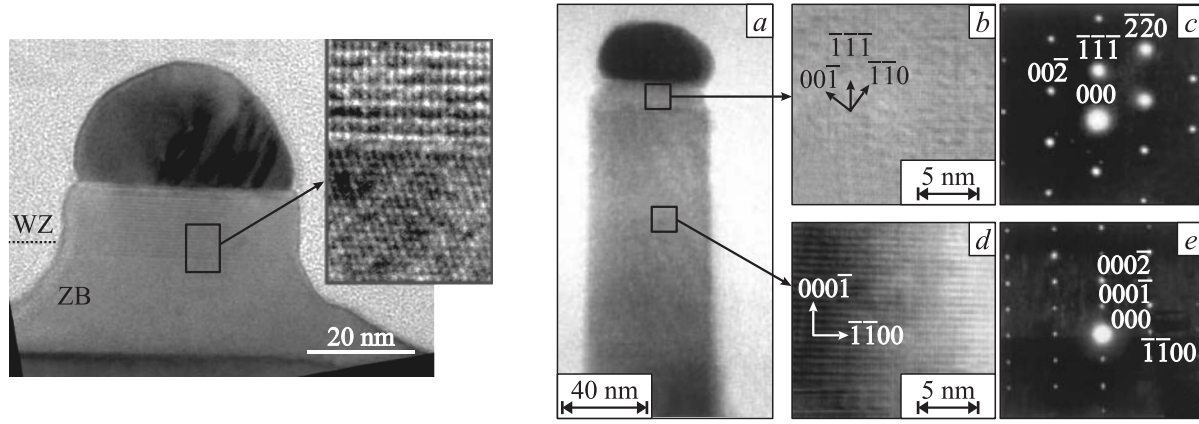


Рис. 19. Переход от CUB- к HEX-фазе в ННК GaAs на начальной (слева) [118] и конечной (справа) [111] стадии роста при МПЭ на поверхности GaAs(111)В, активированной Au. На вставках справа — ПЭМ-изображения высокого разрешения (*b, d*) и электронные дифрактограммы (*c, e*) от выделенных областей (см. *a*) со структурой CUB (*b, c*) и HEX (*d, e*).

3) Образование HEX-структуры в ННК не специфично для соединений III–V [70], не зависит от ростовой технологии (ГФЭ или МПЭ) и, по-видимому, является общим свойством кубических материалов, связанным с геометрией и особенностями роста ННК при осаждении из газообразной среды.

4) В некоторых случаях в ННК GaAs экспериментально наблюдается формирование политипа 4H с последовательностью слоев АВАСАВАС... [115].

5) Эффект не может быть объяснен влиянием лапласовского поверхностного давления в капле и(или) ННК, которое на 2 порядка меньше давления объемного фазового перехода (см. приведенные выше оценки для GaAs).

6) Образование HEX-фазы и(или) кристаллографических политипов объясняется меньшей поверхностной энергией боковых граней вюрцитного ННК по сравнению с кубическим кристаллом [85,109,115–118].

7) Равновесное рассмотрение баланса объемного и поверхностного вкладов в свободную энергию образования ННК естественно приводит к наличию критического радиуса перехода от CUB-фазы к HEX-фазе или политипу [109,118], который, однако, на порядок меньше экспериментально наблюдаемых значений (менее 10 нм для GaAs).

8) ННК GaAs формируются в фазе CUB в начале [85] и в конце (после прекращения осаждения Ga) роста [30,111] и преимущественно в фазе HEX в стационарном режиме [30,111,118], что наглядно показывает влияние ростовой кинетики на структуру ННК (рис. 17 и 19).

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

в капле может быть представлена в виде [118]

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

Здесь $\psi_{PT} \geq 0$ есть разность химических потенциалов политипа и CUB-фазы, γ_{PT} — поверхностная энергия боковых граней политипного ННК, перпендикулярных поверхности (111). В случае CUB-кристалла боковая поверхность обычно состоит из шести эквивалентных граней (110) или (211), в случае HEX-фазы боковая поверхность ограничена шестью гранями $\{1\bar{1}00\}$ или $\{11\bar{2}0\}$. Для анализа (8) удобно ввести следующие параметры:

$$\alpha_{PT} = \psi_{PT}/\psi_{HEX}, \quad \tau = \gamma_{PT}/\gamma_{CUB},$$

$$R_0 = \gamma_{CUB} \Omega_S / \psi_{HEX}. \quad (9)$$

Величина α_{PT} по физическому смыслу — коэффициент гексагональности [119], в первом приближении равный отношению слоев HEX-ориентации к общему числу слоев. Очевидно, значения коэффициента гексагональности для CUB- и HEX-фазы таковы: $\alpha_{CUB} = 0$ и $\alpha_{HEX} = 1$. Коэффициент поверхностной энергии τ есть отношение поверхностной энергии боковых граней политипного и кубического ННК ($\tau_{CUB} = 1$). Образование ННК из пара возможно только при $\Delta G_{PT} < 0$. Для того чтобы рост гексагональной структуры был энергетически выгоден по сравнению с объемной CUB-фазой, требуется выполнение условия $\Delta G_{PT} < \Delta G_{CUB}$. Данные условия определяют диапазон радиусов, отвечающий преимущественному формированию политипных ННК [118]:

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

Наличие минимального радиуса R_{\min} связано с эффектом Гиббса–Томсона для ННК. Нижнее ограничение (10)

Таблица 1. Характерный радиус R_0 для ННК III–V и Si

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

эквивалентно критерию Гиваргизова–Чернова [75]. Критический радиус R_C перехода от CUB-фазы к политипной фазе в термодинамической модели не зависит от условий роста и определяется только значениями коэффициентов τ , α_{PT} и характерным радиусом R_0 . Переход возможен только в случае $\tau < 1$, когда имеется выигрыш в поверхностной энергии, компенсирующий разность объемных энергий образования.

Простейшее объяснение уменьшения поверхностной энергии гексагональных ННК иллюстрирует рис. 20. Подсчет числа оборванных связей в плоскости, перпендикулярной поверхности (111), дает значение $4/3$ для CUB-фазы и 1 для HEX-фазы и $4H$ -политипа; аналогичным образом анализируются и другие известные политипы между CUB и HEX. Предполагая в первом приближении, что коэффициент поверхностной энергии τ равен отношению числа оборванных связей, получаем для HEX и $4H$ $\tau_{\text{HEX}} = \tau_{4H} = 3/4$. Данная оценка применима только для некоторых типов поверхностей и, по-видимому, дает минимальное значение τ среди существующих моделей [85,109,116–118]. Поскольку

$\alpha_{\text{HEX}} = 1$ и $\alpha_{4H} = 1/2$, для критического радиуса перехода от CUB- к HEX-фазе из (10) получаем $R_C = R_0/2$ и в 2 раза большее значение для политипа $4H$. В табл. 1 приведены оценки характерного радиуса R_0 для различных бинарных соединений III–V и для Si. В расчетах использованы данные работ [109,110,120] для ψ_{HEX} и работ [79,121,122] для γ_{CUB} . Значения ψ_{HEX} и элементарного объема Ω_S даны для 1 атома в случае Si и для пары атомов III–V в случае бинарных соединений. Данные табл. 1 подтверждают вывод 7): равновесный радиус перехода от CUB- к HEX-фазе в ННК GaAs (9–12.5 нм) оказывается на порядок меньшим, чем экспериментально наблюдаемый.

3. Морфология и структура нитевидных нанокристаллов III–V

3.1. Условия роста нитевидных нанокристаллов

При исследовании процессов формирования ННК и построении теоретических моделей роста, морфологии

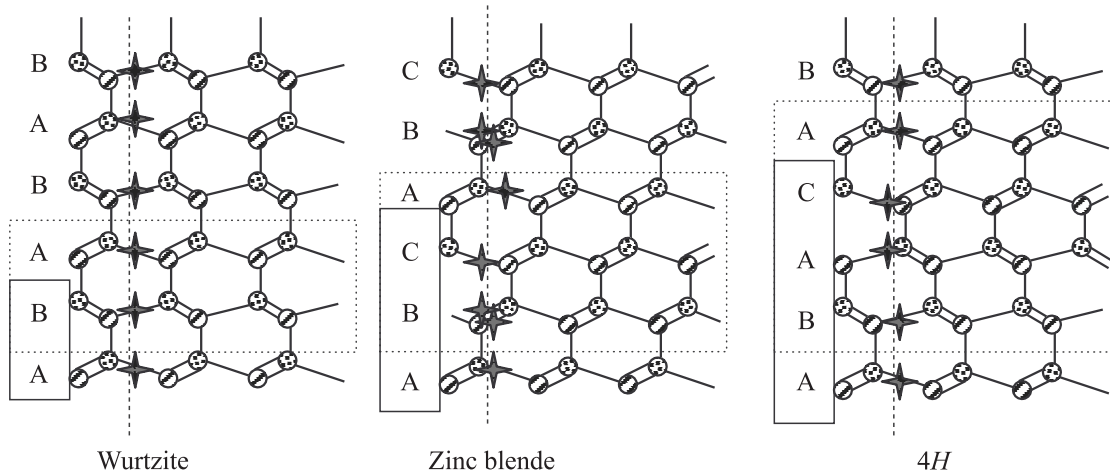


Рис. 20. Структура вюрцитного, кубического и $4H$ -политипного ННК III–V (вид сбоку). Звездочками показаны оборванные связи на боковых гранях. Число оборванных связей равно 1 на монослой для ННК HEX и $4H$, $4/3$ для ННК CUB [118].

и кристаллической структуры полупроводниковых ННК необходимо учитывать следующие факторы:

1) эффект Гиббса–Томсона в капле [29,45] и ННК [3,75–77] с искривленной поверхностью;

2) характер нуклеации из пересыщенного раствора в капле, приводящей к послыному росту на вершине ННК в моноцентрическом режиме [3,77,85];

3) диффузионный транспорт адатомов с поверхности подложки на вершину ННК [29,34,45,46,49,50,55,58,66,91–93,123];

4) возможность образования вюрцитной ННХ-фазы в ННК III–V [30,51,66,70,85,111,118].

Рассмотрим рост по механизму ПЖК одиночного ННК III–V на поверхности (111)В в стабилизированных по атомам V группы условиях, когда ростовая кинетика лимитирована транспортом атомов III группы. В соответствии с фактами 3) и 4) материал в общем случае может находиться в пяти фазовых состояниях: пар (V) с химическим потенциалом μ_V , адатомы на поверхности подложки (A) с химическим потенциалом μ_A , жидкость (L) с химическим потенциалом μ_L , кристаллическая фаза ННК (W) с химическим потенциалом μ_W и подложка (S) в фазе SUB с химическим потенциалом μ_S . Термодинамической движущей силой ростового процесса является разность химических потенциалов пара и подложки, определяемая технологически контролируруемыми значениями температуры T и скорости осаждения V : $\Delta\mu_{VS} = E_A + \Lambda - k_B T \ln(v_A/V)$ [120,124]. Здесь E_A есть активационный барьер десорбции, Λ — скрытая теплота конденсации на поверхности, v_A — предэкспоненциальный множитель в скорости десорбции. Для химического потенциала адатомов вдали от ННК используется выражение $\Delta\mu_{AS}^\infty = \Delta\mu_{VS} - 2k_B T \ln(\lambda_s^0/\lambda_s)$, где λ_s^0 — диффузионная длина одиночного адатома на поверхности подложки (лимитированная десорбцией) и λ_s — эффективная диффузионная длина с учетом нуклеации. Модельные выражения для λ_s приведены в работах [92,93]. Типичные температурные зависимости $\Delta\mu_{VS}$ и $\Delta\mu_{AS}^\infty$ представлены на рис. 21. При расчете использовались параметры поверхности GaAs(111)В при МПЭ из атомарного Ga и димеров As₂ при соотношении потоков атомов V и III групп V/III = 3 и фиксированной эквивалентной скорости роста $V = 0.2$ МС/с: $E_A = 1.8$ эВ, $\Lambda = 0.22$ эВ, $v_A = 10^{10}$ с⁻¹, $\lambda_s^0 = 1.5$ мкм при $T = 550^\circ\text{C}$ [79,87], а также аррениусовская температурная зависимость $\lambda_s^0 \propto \exp[(E_A - E_D)/2k_B T]$ с активационным барьером диффузии $E_D = 0.4$ эВ [79]. Для расчета λ_s использовалось модельное выражение [93]

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

Здесь $\lambda_* = \lambda_s^0(T_*)$ и $N_* = N(T_*, V_*)$ есть значения диффузионной длины Ga и средней поверхностной плотности двумерных островков при температуре T_* и

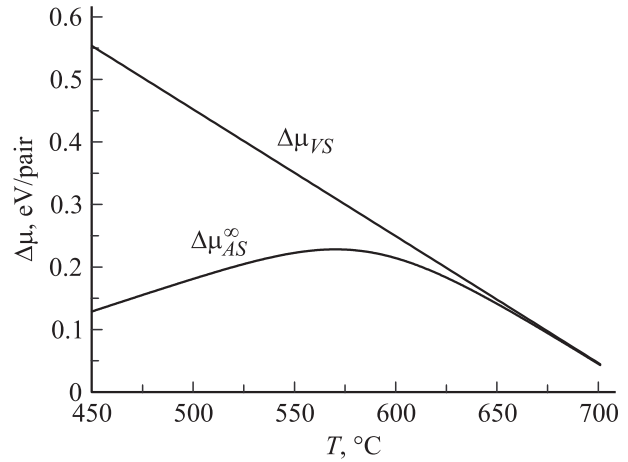


Рис. 21. Зависимости $\Delta\mu_{VS}$ и $\Delta\mu_{AS}^\infty$ от T при $V = 0.6$ МС/с для значений параметров, приведенных в основном тексте [84].

потоке V_* ($T_* = 550^\circ\text{C}$, $V_* = 1$ МС/с, $N_* = 10^8$ см⁻²). Согласно рис. 21, $\Delta\mu_{VS}$ линейно убывает с ростом T . Поведение $\Delta\mu_{AS}^\infty$ в высокотемпературной области такое же, как и $\Delta\mu_{VS}$, поскольку роста подложки нет и химический потенциал адатомов равен химическому потенциалу пара. В области больших пересыщений пара (низкие T и высокие V) $\Delta\mu_{AS}^\infty$ много меньше $\Delta\mu_{VS}$ за счет поверхностной нуклеации, скорость которой возрастает с уменьшением T (и увеличением V) [125]. В результате зависимость $\Delta\mu_{AS}^\infty(T)$ имеет максимум при определенной температуре. В рассматриваемом случае МПЭ GaAs при $V = 0.6$ МС/с максимум достигается при $T = 570^\circ\text{C}$. Значения $\Delta\mu_{VS}$ и $\Delta\mu_{AS}^\infty$ при росте ННК в любой ростовой технологии контролируются условиями осаждения.

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

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

где учтено геометрическое соотношение между радиусами кривизны капли и ННК $R_{\text{drop}} = R/\sin\beta$.

Второе условие формирования ННК следует из рассмотрения активационных барьеров нуклеации на вершине ННК из жидкого раствора и на поверхности подложки из адатомов. Можно показать, что свободная энергия Гиббса образования зародыша линейного размера r_i , монослойной высоты h , площади $A = c_1 r_i^2$ и периметра $P = c_2 r_i$ из жидкого раствора капли при постоянных температуре, давлении в капле и числе

частиц в системе капля–зародыш равна

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

Первый, объемный вклад содержит величину ψ , связанную с кристаллической фазой ($\psi = 0$ для СУВ-фазы и $\psi = \psi_{\text{HEX}}$ для HEX-фазы; политипные структуры далее не рассматриваются), а также поправку на изменение элементарного объема при переходе из жидкого в твердое состояние. Эффективная поверхностная энергия зародыша с учетом возможности нуклеации на тройной линии определяется выражением $\Gamma = (1-x)\gamma_{SL} + x(\gamma_{WV} - \gamma_{LV} \sin\beta)$, приведенным в разд. 2.3. Согласно результатам разд. 2.6, поверхностная энергия боковых граней ННК γ_{WV} для фазы HEX ниже, чем для СУВ. Поверхностная энергия границы кристалл–жидкость γ_{SL} , по-видимому, не зависит от кристаллической фазы в связи с идентичной атомной структурой поверхности [85,120]. Формула (12) обобщает результат [85] на случай $\Omega_L \neq \Omega_S$. Энергия образования зародыша идентичной формы на поверхности подложки равна

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

где $\gamma_{SV} = \gamma_{\text{CUB}}$ — поверхностная энергия боковых граней СУВ-ННК. Максимумы функций (12) и (13) по r_i определяют соответствующие барьеры нуклеации:

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

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

Очевидно, анизотропный рост с $R = \text{const}$ возможен только в случае, когда скорость вертикального роста ННК dL/dt превосходит скорость роста неактивированной поверхности dH_s/dt . Поскольку достаточно тонкие ННК всегда формируются по моноцентрическому механизму (см. разд. 2.3), $dL/dt \propto (1/\tau_L)(R/l_0)^2 \exp(-\Delta G_{\text{WIRE}}^*/k_B T)$, где τ_L есть характерное время роста островка из жидкой фазы и l_0 — постоянная решетки. Подложка всегда растет по полицентрическому механизму, поэтому $dH_s/dt \propto (1/\tau_A) \exp(-\Delta G_{\text{SURFACE}}^*/3k_B T)$, где τ_A — характерное время роста островка из пара адатомов. Считая в первом приближении предэкспоненты приведенных выражений одинаковыми по порядку величины, получаем второе условие формирования ННК в виде $\Delta G_{\text{WIRE}}^* < \Delta G_{\text{SURFACE}}^*/3$. С учетом выражений (14) это приводит к ограничению снизу на допустимые значения пересыщения раствора при росте ННК:

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

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

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

3.2. Зависимость скорости роста от радиуса

В соответствии с результатами, изложенными в разд. 2.3, размерные эффекты Гиббса–Томсона и моноцентрического режима нуклеации из раствора в капле приводят к уменьшению, а диффузия адатомов — к увеличению скорости роста ННК при малых R . Большинство наблюдаемых в эксперименте зависимостей имеют диффузионный вид, соответствующий выражению (5) или его частным случаям (6), (7). На качественном уровне длина ННК L при диффузионном росте пропорциональна либо $1/R$, либо $1/R^2$, в зависимости от диапазона радиусов и характера роста на неактивированной поверхности (определяющего значения α_{surf} и λ_s). Наблюдаются также переходные режимы, описываемые зависимостью (7a). Несколько конкретных примеров сопоставления экспериментальных результатов с диффузионными моделями представлено далее.

В работах [91,92] было проведено детальное экспериментальное и теоретическое исследование зависимостей $L(R)$ в случае роста ННК GaAs и AlGaAs при МПЭ на поверхностях GaAs(111)В, активированных Au. Приведем результаты для двух образцов. Образец 1 с ННК AlGaAs выращивался на установке ЭП1203 из пучков атомарного Ga и As₄ на подготовленной подложке (буферный слой GaAs толщиной ~ 300 нм), на которую был предварительно нанесен слой Au толщиной $d_{\text{Au}} = 1.25$ нм. Затем образец переносился через атмосферу в ростовую камеру и нагревался до температуры 630°C. Общая длительность цикла нагрева была равна 5 мин. После этого проводилось осаждение слоя Al_{0.3}Ga_{0.7}As эффективной толщиной 725 нм с эквивалентной скоростью роста $V = 1.4$ МС/с. Температура поверхности при росте ННК составляла $T = 585^\circ\text{C}$. Рост вискерообразных GaAs в другом случае (образец 2) проводился на установке МПЭ Riber-32P на легированных подложках n^+ -GaAs(111)В, на которые в вакуумной части установки МПЭ предварительно наносился буферный слой GaAs толщиной 170 нм при температуре подложки 640°C. Далее без нарушения высоковакуумных условий

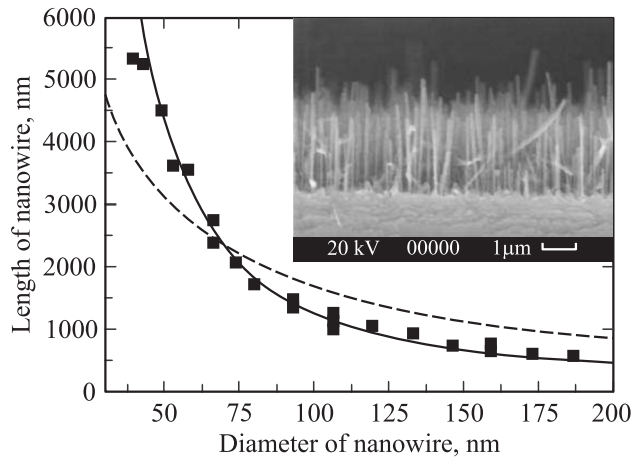


Рис. 22. Экспериментальная (точки) и теоретические (линии) зависимости длины ННК AlGaAs от R для образца 1. Штриховая линия — зависимость $1/R$, сплошная линия — расчет по формуле (76) при $\lambda_s = 43$ нм, $\alpha_{\text{surf}} = 0.32$, $\alpha_{\text{des}} = 0.07$. На вставке — РЭМ-изображение образца 1.

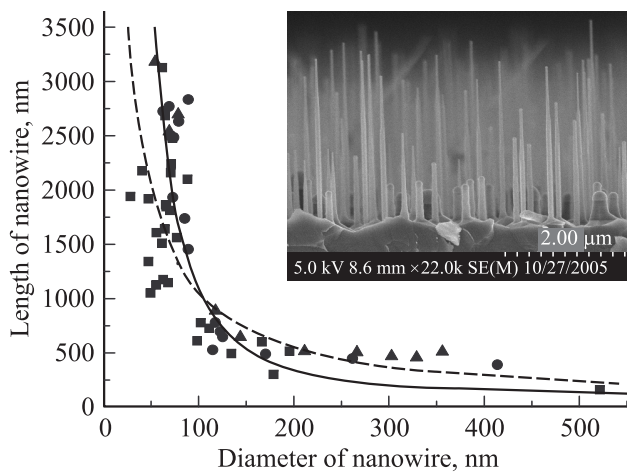


Рис. 23. То же, что на рис. 22, для образца 2 ННК GaAs. Разные символы соответствуют измерениям с различных участков поверхности. Сплошная линия — расчет по формуле (76), штриховая линия — расчет по формуле (7а) при $\lambda_s = 35$ нм, $\alpha_{\text{surf}} = 0.15$, $\alpha_{\text{des}} = 0.05$. Данные работы [92].

на подготовленную подложку наносился слой Au некоторой толщины $d_{\text{Au}} = 2$ нм. В ростовой камере установки МПЭ поверхность нагревалась до температуры 590°C , и из атомарного пучка Ga и молекулярного пучка As_2 с соотношением потоков $V/\text{III} = 2$ проводилось осаждение GaAs эффективной толщины 1000 нм со скоростью осаждения $V = 1$ МС/с при ростовой температуре поверхности $T = 560^\circ\text{C}$. Морфологические исследования образцов проводились методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рис. 22, 23 приведены РЭМ-изображения образцов 1 и 2 ННК и со-

ответствующие экспериментальные зависимости длины от диаметра, а также результаты расчетов по формулам диффузионной модели. Видно, что в обоих случаях экспериментальные кривые хорошо укладываются на зависимость типа $(\lambda_s/R)^2$ при значениях эффективных диффузионных длин порядка нескольких десятков нм. Скорость десорбции из капли составляет 5–7% от скорости осаждения. Максимальная длина ННК превосходит эффективную толщину осаждения в 7 раз для образца 1 и в 3.2 раза для образца 2.

На рис. 24 приведено РЭМ-изображение и зависимость высоты от диаметра для ННК GaN, выращенных методом МПЭ на поверхности Si(111) при температуре поверхности 800°C в отсутствие внешнего катализатора [55]. Убывание длины ННК при увеличении радиуса подтверждает диффузионный характер роста. В данном случае экспериментальная кривая описывается зависимостью $L = H(1 + \lambda_s/R)$ при $H = 470$ нм и $\lambda_s = 40$ нм. Образуется смачивающий слой GaN на поверхности Si не наблюдается. Представленные результаты показывают, что эффект Гиббса–Томсона не оказывает влияния на рост ННК при МПЭ, по крайней мере в рассмотренных условиях осаждения и диапазонах радиусов.

Обобщенный механизм роста ННК при наличии как поверхностной диффузии, так и эффекта Гиббса–Томсона в области малых размеров был рассмотрен применительно к выращенным методом МOCVD ННК InAs [45]. Уточненное выражение для скорости роста может быть получено на основе диффузионной модели с учетом первого условия формирования ННК (11). Вклад в суммарную скорость роста ННК дают процессы диффузии с поверхности подложки, адсорбции–десорбции на поверхности капли и рост на неактивированной поверхности. Для определения диффузионного потока рассматривается стационарная диффузионная

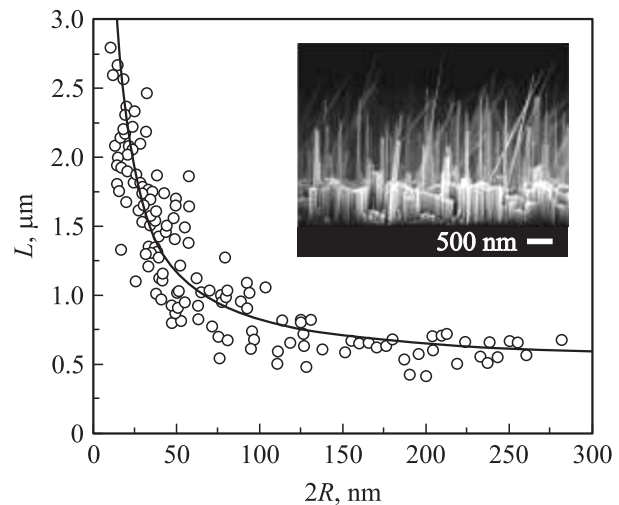


Рис. 24. РЭМ-изображение ННК GaN на поверхности Si(111), экспериментальная зависимость высоты ННК L от диаметра $2R$ (точки) и ее теоретическая аппроксимация (сплошная линия). По данным [55].

задача для концентрации адатомов n на поверхности подложки $D_s \Delta n + J - n/\tau_s = 0$. Ее решение имеет вид $n(r) = J\tau_s + CK_0(r/\lambda_s)$. Здесь r — расстояние до центра ННК, C — постоянная, зависящая от граничного условия в основании ННК, $J = V/\Omega_S$ — плотность потока осаждения, D_s — коэффициент диффузии адатома на поверхности подложки, τ_s — время жизни адатома на поверхности. В простейшем приближении бесконечно быстрого перемещения адатомов от основания до вершины ННК химический потенциал адатомов у основания ННК равен химическому потенциалу в капле: $\Delta\mu_{AS}(r=R) = \Delta\mu_{LS}$. Десорбцией и нуклеацией на боковой поверхности при этом пренебрегается, что справедливо для достаточно коротких ННК и высоких ростовых температур [96,126]. Учитывая модификацию $\Delta\mu_{LS}$ за счет кривизны поверхности капли, а также $\Delta\mu_{AS}(r) = k_B T \ln[n(r)/n_{eq}]$ (n_{eq} — равновесная концентрация адатомов), нетрудно определить константу C . Диффузионный поток находится затем по стандартной формуле $j_{diff} = 2\pi R D_s (dn/dr)_{r=R}$. Диффузионный вклад в скорость роста равен $(\pi R^2/\Omega_S) j_{diff}$. При расчете адсорбционно-десорбционного вклада необходимо учесть увеличение скорости десорбции α_{des} за счет эффекта Гиббса–Томсона, эквивалентное увеличению равновесного значения потока (давления насыщенного пара) над искривленной поверхностью жидкости: $\alpha_{des} = a_{des}^\infty \exp(R_{GT}/R)$ [113]. Характерный радиус R_{GT} определяется выражением

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

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

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

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

Анализ выражения (17) показывает, что зависимость dL/dt от радиуса имеет вид функции с одним максимумом. Типичные расчетные зависимости при фиксированной скорости осаждения и различных температурах показаны на рис. 25. При расчетах использовались приведенные выше параметры для МПЭ ННК GaAs. Для неизвестного пересыщения жидкости в (17) была выбрана

аппроксимация $\Delta\mu_{LS}^\infty = 0.75\Delta\mu_{AS}^\infty + 0.15[(\Delta\mu_{AS}^\infty)^2/\Delta\mu_{VS}]$, что обеспечивает нахождение $\Delta\mu_{LS}^\infty$ внутри ростового диапазона (неравенства (11) и (15)). В области ма-

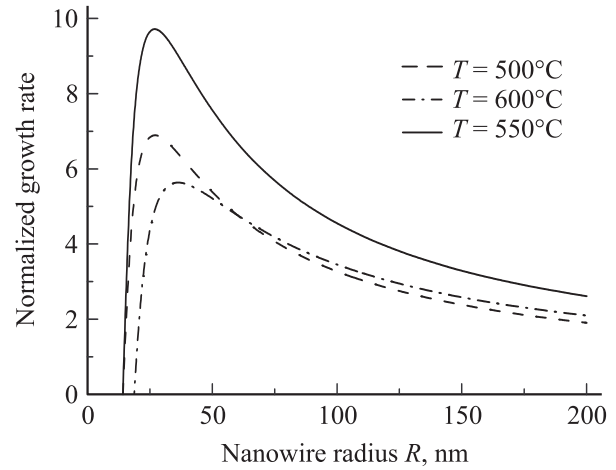


Рис. 25. Расчетные зависимости $(dL/dt)/V$ от R для случая МПЭ ННК GaAs при $V = 0.6$ МС/с и трех различных температурах поверхности.

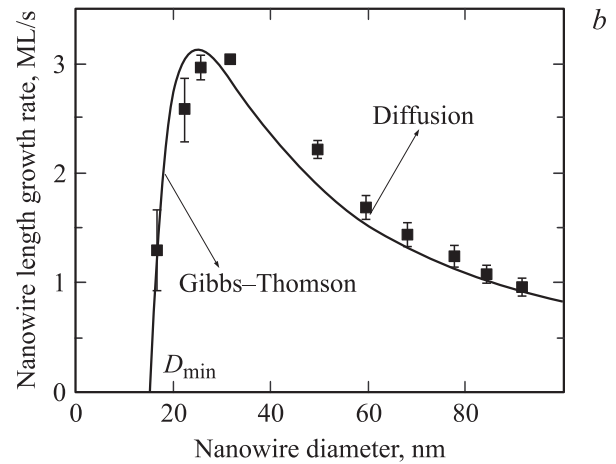
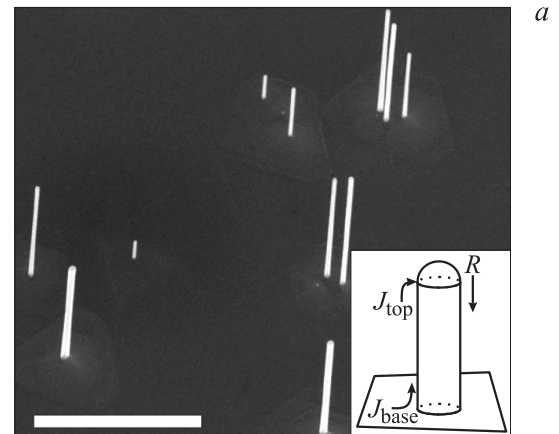


Рис. 26. ННК InAs, полученные методом ГФЭМО с Au-катализатором на поверхности InAs(111)В (модель роста показана во вставке) и зависимость длины от диаметра — эксперимент (точки) и аппроксимация согласно (17). По данным [45].

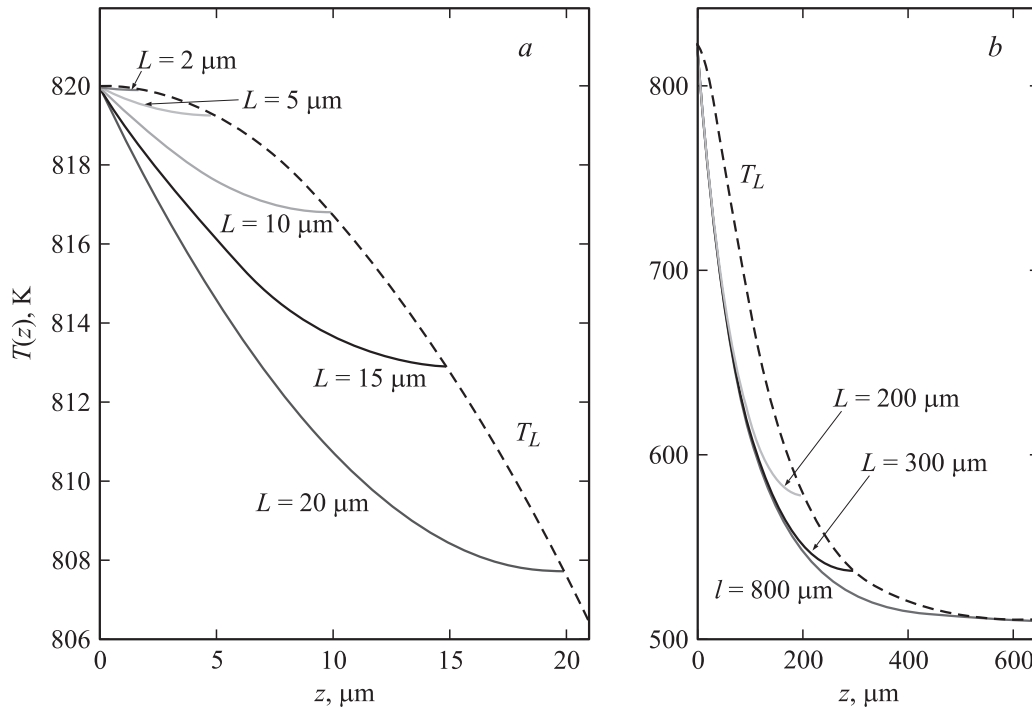


Рис. 27. Расчетные зависимости $T(z)$ для ННК GaAs при $T_s = 550^\circ\text{C}$, коэффициенте теплопроводности $20\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $R = 10\text{ нм}$, $\varepsilon = 0.3$: *a* — короткие, *b* — длинные ННК. Штриховые кривые соответствуют температуре на вершине T_L , сплошные кривые дают распределения температуры по длине ННК при различных длинах L . По данным работы [128].

ных R рост лимитирован эффектом Гиббса–Томсона и длина ННК увеличивается при увеличении радиуса. В области $R_{\text{GT}}/R \ll 1$ рост контролируется диффузией адатомов и зависимость $L(R)$ переходит в рассмотренную в разд. 2.4. Максимум достигается в результате конкуренции эффекта Гиббса–Томсона и поверхностной диффузии. Минимальный радиус, при котором возможен эпитаксиальный рост ННК, определяется выражением $R_{\text{min}} = (2\gamma_{LV}\Omega_L \sin\beta)/(\Delta\mu_{AS}^\infty - \Delta\mu_{LS}^\infty)$. На рис. 26 приведена зависимость длины от латерального размера ННК InAs, выращенных методом ГФЭМО на подложках InAs(111)В с использованием Au-катализатора. Расчет по формуле вида (17) (сплошная линия) дает хорошее согласие с экспериментом. Минимальный радиус в данном случае равен $\sim 8\text{ нм}$, а максимум зависимости $L(R)$ достигается в диапазоне 14–16 нм.

3.3. Температурная зависимость морфологических параметров нитевидных нанокристаллов

При исследовании зависимости длины и формы ННК от температуры подложки обычно предполагается, что температура по всей длине ННК постоянна и равна температуре подложки. Как показано в работах [127,128] применительно к случаю высоковакуумного осаждения, данное предположение оправдано при длине ННК до $\sim 10\text{ мкм}$. Для более высоких ННК становится существенным охлаждение вершины ННК (и капли) за счет

теплового излучения Стефана–Больцмана. Аналогичные оценки получены в [129] для случая ГФЭ при учете теплопередачи между ННК и паро-газовой средой.

Полученные в [128,129] результаты позволяют сформулировать несколько общих выводов о распределении температуры по длине ННК:

- температура вершины вискера уменьшается при увеличении длины; можно показать, что при $L \rightarrow \infty$ T_L не убывает неограниченно, а стремится к предельному значению, примерно равному $T_\infty = (\varepsilon_B/2)^{1/4}T_s$, где T_s — температура подложки и ε_B — интегральная степень черноты;

- зависимость температуры от расстояния до подложки, $T(z)$, всегда является убывающей;

- при фиксированном расстоянии до подложки z температура в данной точке убывает по мере увеличения длины ННК.

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

Считая $T = T_s = \text{const}$, теоретические зависимости скорости роста от температуры при диффузионном механизме формирования ННК можно рассчитать на основе выражения (17). Типичный вид теоретических кривых при фиксированной скорости осаждения и различных R показан на рис. 28. При расчете использовались приведенные выше параметры МПЭ ННК GaAs на

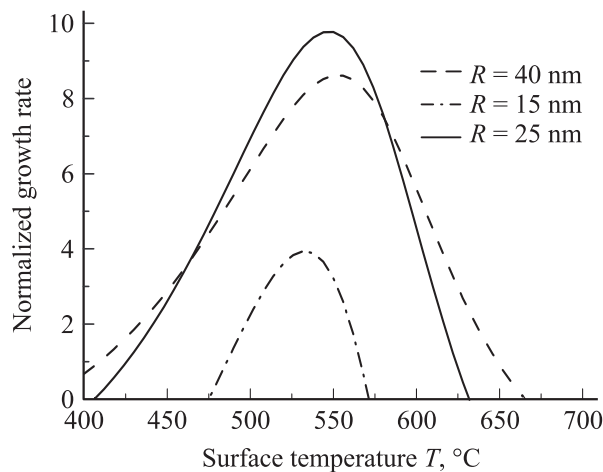


Рис. 28. Теоретические зависимости $(dL/dt)/V$ от T . $V = 0.6 \text{ МС/с}$, $R = 15, 25$ и 40 нм . Остальные значения параметров расчета приведены в тексте.

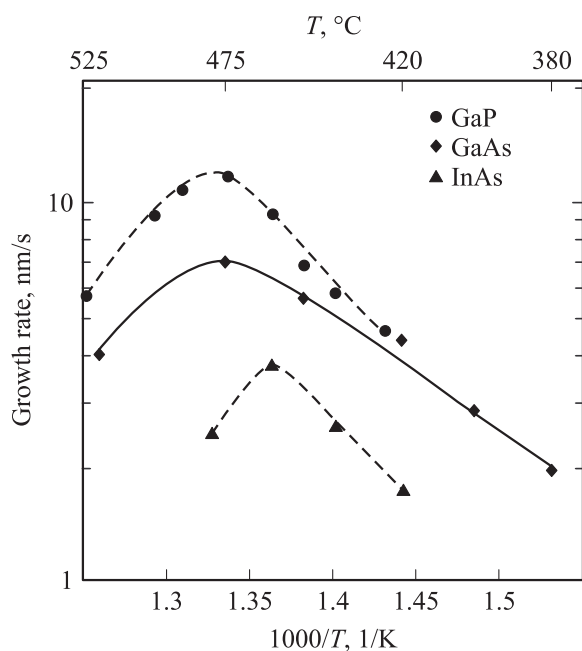


Рис. 29. Температурные зависимости скорости роста ННК GaAs, GaP и InAs в методе ГФЭМО [29].

поверхности GaAs(111)В, активированной Au. Видно, что зависимости $L(T)$ имеют вид функций с одним максимумом, положение которого зависит от R . Температурный диапазон роста сужается с уменьшением радиуса ННК. Минимальное значение температуры, при которой скорость роста обращается в нуль, может быть значительно выше эвтектической точки плавления. Поэтому низкотемпературная граница не обязательно связана с замерзанием капли. Прекращение роста может происходить в результате интенсивной нуклеации на неактивированной поверхности, препятствующей диффузионному движению адатомов к основанию ННК.

Высокотемпературная граница ростового диапазона для достаточно тонких ННК объясняется уменьшением эффективного пересыщения в капле.

Экспериментальные зависимости $L(T)$ при МПЭ [52,66,92] и ГФЭМО [6,29,34,130] различных ННК III–V в целом соответствуют рассмотренному поведению. Температурные диапазоны роста зависят от ростовой технологии и существенно различаются для различных систем материалов. На рис. 29 представлены экспериментальные температурные зависимости скорости роста для ННК GaAs, GaP и InAs при получении методом ГФЭМО [29]. Подложки ориентации (111) были активированы аэрозольными частицами Au радиуса $\sim 25 \text{ нм}$ с поверхностной плотностью $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$. Подложки отжигались в течение 10 мин в атмосфере H_2/AsH_3 (H_2/PH_3) при давлении 10 кПа и температурах 580°C для GaAs, InAs и 650°C для GaP. В течение отжига происходила десорбция окисного слоя и образование жидких капель раствора Au с полупроводниковым материалом. Затем подложки охлаждались до ростовой температуры T и включались потоки триметилгаллия (TMG) или триметилиндия (TMI). Приведенные на рисунке температурные зависимости скорости роста соответствуют одинаковой молярной доле прекурсоров (TMG, TMI) $1.2 \cdot 10^{-5}$. Максимум длины ННК GaAs наблюдается в диапазоне $T = 450\text{--}475^\circ\text{C}$, что примерно соответствует результатам работ [131]. Максимум длины ННК GaP лежит в том же диапазоне, тогда как для InAs наблюдается существенный сдвиг максимума в область низких температур. Температурный диапазон формирования InAs в методе МOCVD заметно уже, чем для GaAs; скорость роста ННК InAs меньше во всем исследованном диапазоне.

В работе [52] были проведены детальные исследования температурной зависимости морфологии ННК GaAs при МПЭ на подложках GaAs(111)В с Au-катализатором. Образцы выращивались по описанной выше трехстадийной методике из пучков атомарного Ga и димеров As_2 при толщине слоя Au 1 нм. Отжиг поверхности в потоке As_2 проводился в течение 5 мин при температуре 550°C , после чего подложка охлаждалась. Исследование поверхности после отжига методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показало образование сферических капель с размерами 10–50 нм. При $T = 520^\circ\text{C}$ картины дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) показывали реконструкцию с (1×1) на (2×2) , что типично для чистой поверхности GaAs(111)В (рис. 30, a). Наличие капель в картинах ДБЭО не проявлялось. Однако при дальнейшем охлаждении до 340°C в картинах ДБЭО появлялись дополнительные точечные рефлексы (рис. 30, b), наложенные на рефлексы (2×2) и лежащие вне поверхностных линий. При повышении T до 400°C дополнительные рефлексы исчезали. При циклическом изменении температуры картина воспроизводилась. Указанные точечные рефлексы, очевидно, соответствуют дифракции от трехмерных твердых частиц катализатора, видимых на

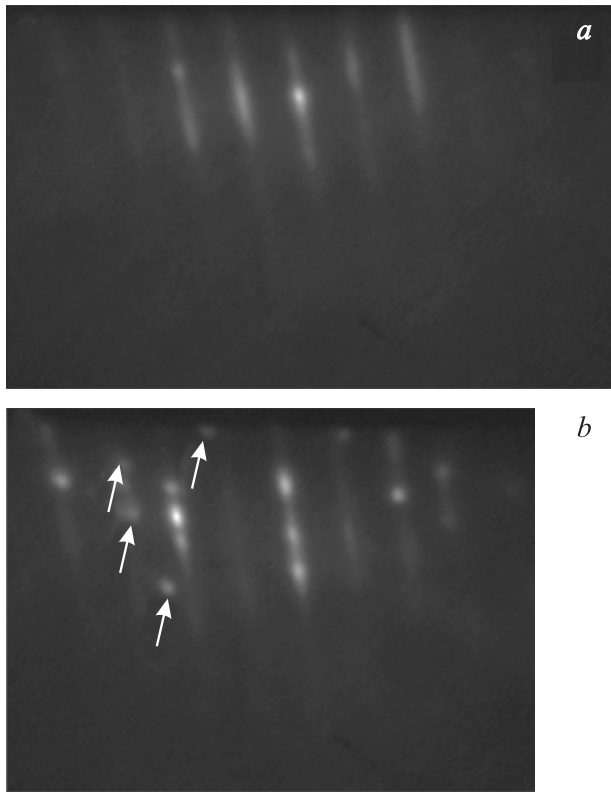


Рис. 30. Картины ДБЭО от поверхности GaAs(111)В с каплями Au: *a* — $T = 500^\circ\text{C}$, после отжига; *b* — $T = 300^\circ\text{C}$, после отжига. *b*: стрелками показаны дополнительные точечные рефлексы от твердых трехмерных частиц раствора Au–Ga. Данные работы [52].

АСМ-изображениях, а их исчезновение — плавлению капель. Таким образом, диагностика *in situ* методом ДБЭО показывает, что капли являются твердыми при $T < 340^\circ\text{C}$ и жидкими при $T > 400^\circ\text{C}$. В промежуточной области наблюдается гистерезис, характерный для фазового перехода жидкость–твердое тело. Точка кристаллизации $T = 340^\circ\text{C}$ близка к двум нижним эвтектическим точкам объемного раствора Au–Ga (339 и 349°C [67]). Осаждение GaAs при фиксированной скорости $V = 0.2\text{ нм/с}$ и различных температурах поверхности приводит к следующим результатам. При $T = 300^\circ\text{C}$ все частицы Au зарастают шероховатым слоем GaAs; роста НК не наблюдается (рис. 31, *a*). В области гистерезиса ($T = 370^\circ\text{C}$, рис. 31, *b*) НК формируются, однако их рост нестабилен из-за случайного образования новых кристаллов, растущих на вершине и боковых поверхностях НК в различных направлениях. Это, по-видимому, связано с неустойчивостью фазового состояния капли. В диапазоне $T \approx 420\text{--}620^\circ\text{C}$ наблюдается регулярный рост НК. При низких температурах ($T = 420^\circ\text{C}$, рис. 31, *c*) форма НК — коническая, причем размер основания больше размера начальной капли, что объясняется нуклеацией на боковой поверхности (см. разд. 3.4). При повышении температуры ($T = 580^\circ\text{C}$, рис. 31, *d*) форма НК становится цилиндрической (при длине менее 3 мкм), а их длина возрастает. В области $T > 620^\circ\text{C}$ (рис. 31, *e*) образования НК не наблюдается. Усредненные по ансамблю НК различного радиуса зависимости скорости роста от температуры, полученные в результате анализа РЭМ-изображений, приведены на рис. 32. Таким

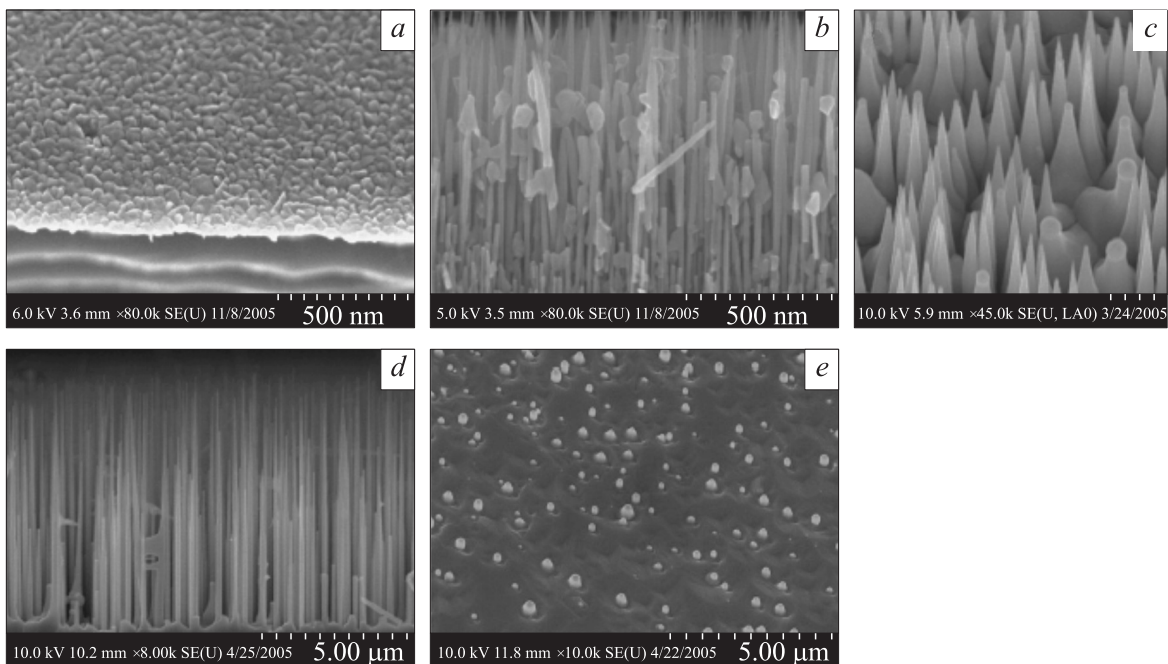


Рис. 31. РЭМ-изображения поверхности при $T = 300$ (*a*), 370 (*b*), 420 (*c*), 580 (*d*) и 630°C (*e*) [52].

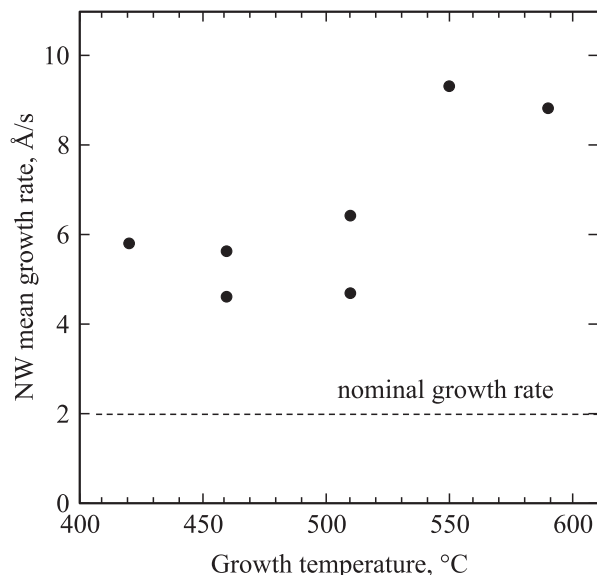


Рис. 32. Температурная зависимость скорости роста ННК GaAs. Штриховая прямая — постоянная для всех образцов скорость осаждения GaAs.

образом, температурный диапазон роста ННК GaAs при МПЭ составляет примерно 420–620 °C с максимумом в области 550–580 °C. Прекращение роста в высокотемпературной области объясняется сменой знака диффузионного потока адатомов, а в низкотемпературной — либо обращением диффузионного потока, либо замерзанием капли (в зависимости от размера последней).

Как в случае ГФЭМО, температурный диапазон роста при МПЭ для ННК InAs — более узкий, чем для ННК GaAs [66]. Ростовые эксперименты [25] проводились на установке МПЭ Riber 32P, оснащенной твердотельными источниками мономеров In и димеров As₂. Осаждение проводилось на подложках InAs(111)В. Эквивалентная толщина слоя Au составляла 1 нм, который осаждался в вакуумной камере МПЭ при температуре поверхности 430 °C, достаточной для формирования эвтектических капель Au–In. Характерный размер капель составлял 20–40 нм. Скорость осаждения равнялась 0.2 нм/с, отношение потоков V/III равнялось 3, значения T ва-

рировались. При данных условиях рост ННК наблюдается в диапазоне от 350 до 430 °C. Анализ изображений (рис. 33), полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приводит к зависимости dL/dt от T , представленной на рис. 34. Данная кривая по виду совпадает с теоретической кривой на рис. 28. Максимальная скорость роста, равная 1.75 нм/с, достигается при температуре ~ 410 °C. Отметим, что форма низкотемпературных ННК InAs — не цилиндрическая: при достижении некоторой характерной длины наблюдается ступенчатое изменение радиуса (рис. 33, *a*). Ростовые температуры лежат ниже минимальной температуры плавления объемного раствора Au–In, равной 454.3 °C [67], что соответствует результату [33] для случая MOCVD. Как уже отмечалось в разд. 2.2, для объяснения роста ниже эвтектики в [33] был предложен механизм ПЖК. Исследования методом ДБЭО состояния капель Au на поверхности InAs(111)В (проводившиеся аналогично случаю GaAs) показывают, однако, что металлические частицы являются жидкими выше 425 °C и твердыми ниже 360 °C [66]. Поскольку переходная область 360–425 °C перекрывается с ростовым диапазоном 350–430 °C, однозначного ответа на вопрос о фазовом состоянии катализатора при росте дать нельзя, но существование жидкой фазы не исключается.

3.4. Изменение формы нитевидных нанокристаллов

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

Заострение вершины наблюдается как при МПЭ [51,96], так и при ГФЭМО [29] для достаточно длинных ННК. В работе [51] экспериментально показано, что ННК GaAs при $T = 590$ °C растут с постоянным радиусом первые 3 мкм длины; заострение со скоростью ~ 25 нм на 1 мкм длины начинается при достижении критического значения $L_c = 3$ мкм (рис. 35). РЭМ-изображения заостренных ННК GaAs приведены на рис. 5. Объяснение эффекта заострения, данное в [51]

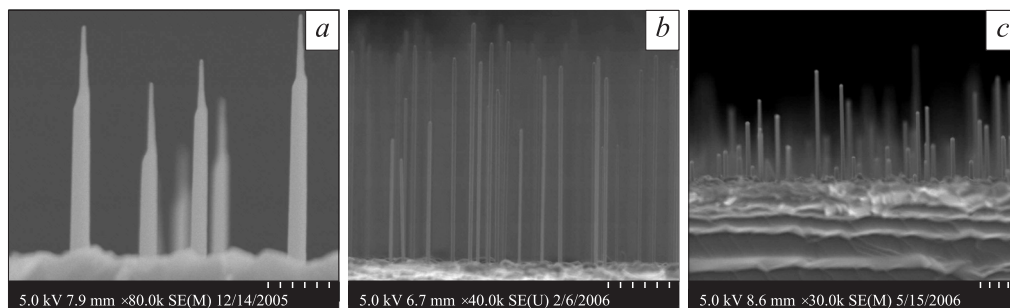


Рис. 33. РЭМ-изображения ННК InAs, выращенных при $T = 390$ (*a*), 410 (*b*), 430 °C (*c*) с одинаковым временем роста $t = 20$ мин [66].

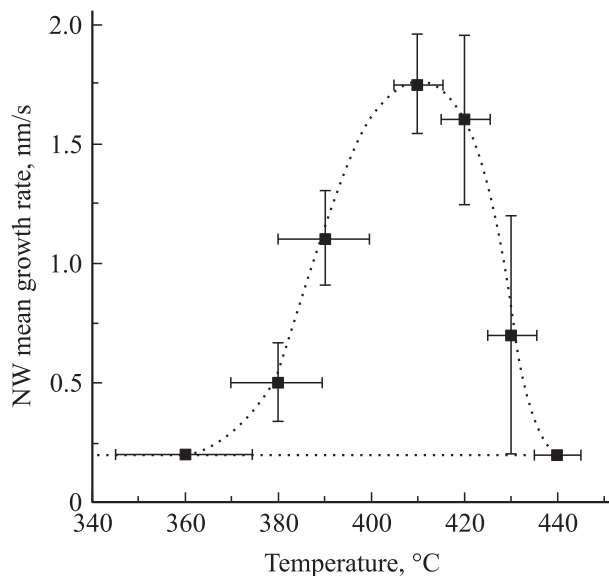


Рис. 34. Температурная зависимость скорости роста ННК InAs [66]. Горизонтальная пунктирная прямая соответствует эквивалентной скорости осаждения.

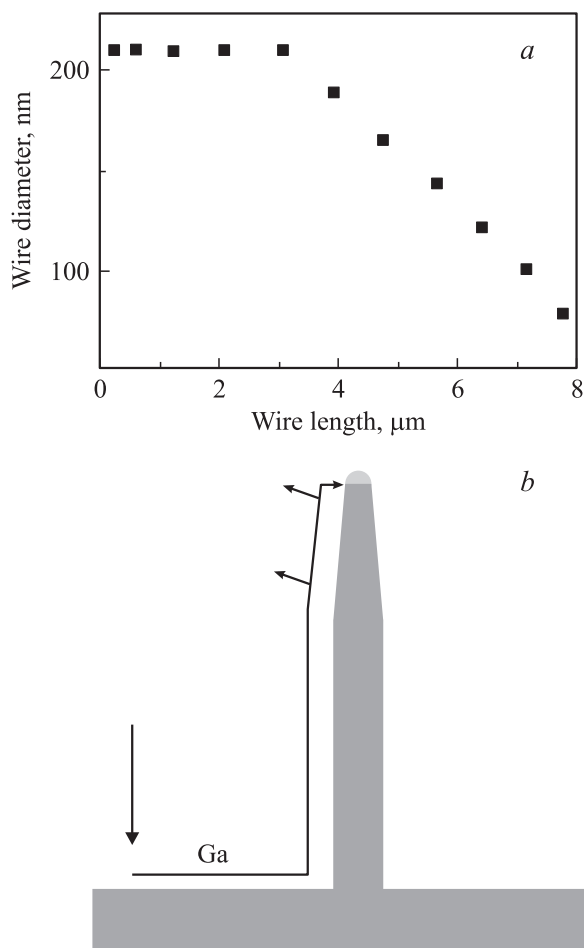


Рис. 35. Зависимость диаметра ННК GaAs от длины [51], показывающая эффект заострения при $L > 3$ мкм (a) и иллюстрация эффекта заострения (b).

и теоретически рассмотренное в рамках нестационарной модели роста [96], заключается в следующем. При выращивании ННК в высоковакуумных условиях, когда длина свободного пробега в газообразной фазе велика и поток примерно перпендикулярен поверхности, основным механизмом роста является диффузия адатомов с подложки на вершину ННК. При постоянных условиях осаждения, считая температуру ННК равной температуре подложки, любую систему материалов можно характеризовать определенным значением диффузионной длины на боковой поверхности λ_f . Величина λ_f в отсутствие бокового роста лимитирована исключительно десорбцией. В случае роста GaAs на GaAs(111) речь идет о диффузионной длине атомов Ga на поверхности GaAs (110) или (211). До тех пор пока $\lambda_f \gg L$, все частицы, пришедшие на боковую поверхность, достигают вершины. Концентрация полупроводникового материала в капле, а значит, и размер капли остаются постоянными. Вертикальный рост ННК протекает в стационарном режиме, и форма остается цилиндрической. Когда длина ННК становится сравнимой с λ_f , начинает сказываться испарение с боковой поверхности. Диффузионный поток в каплю уменьшается, что приводит к уменьшению концентрации раствора в капле, уменьшению размеров самой капли и, как следствие, к заострению вершины. Система, состоящая из капли, ННК и среды, переходит из первоначального стационарного состояния при $\lambda_f \ll L$ к новому устойчивому состоянию, в котором концентрация раствора регулируется исключительно прямым попаданием частиц в каплю. Данное состояние установится при $L/\lambda_f \gg 1$, когда диффузионный поток с поверхности в каплю обратится в нуль.

Боковой рост, приводящий к конической форме ННК и уменьшению их длины, экспериментально наблюдался при МПЭ в системах GaAs/GaAs(111)B–Au [52], GaP/GaP(111)–Au [126] и при выращивании ННК InAs методом ГФЭМО [33]. РЭМ-изображения конических ННК GaAs, полученных при $T = 420^\circ\text{C}$, приведены на рис. 31, c. Переход от цилиндрической к конической форме ННК GaAs наблюдается при температурах менее 500°C . Это же относится к росту ННК GaP при МПЭ; соответствующие изображения конических ННК при $T = 420^\circ\text{C}$ и цилиндрических ННК при $T = 580^\circ\text{C}$ приведены на рис. 36. ННК InAs, выращиваемые методом ГФЭМО, приобретают характерную коническую форму при понижении температуры до 460°C (рис. 37). Можно сделать вывод, что боковой рост начинается при достаточно низких температурах поверхности. Данный эффект отмечался ранее в монографии [3]. Физической причиной возникновения бокового роста является уменьшение диффузионного потока с поверхности подложки к границе ННК, увеличение пересыщения на боковых гранях и, следовательно, возрастание вероятности нуклеации островков. Латеральное уширение ННК от вершины к основанию связано, во-первых, с большим временем роста и, во-вторых, с большими значениями пересыщения у основания.

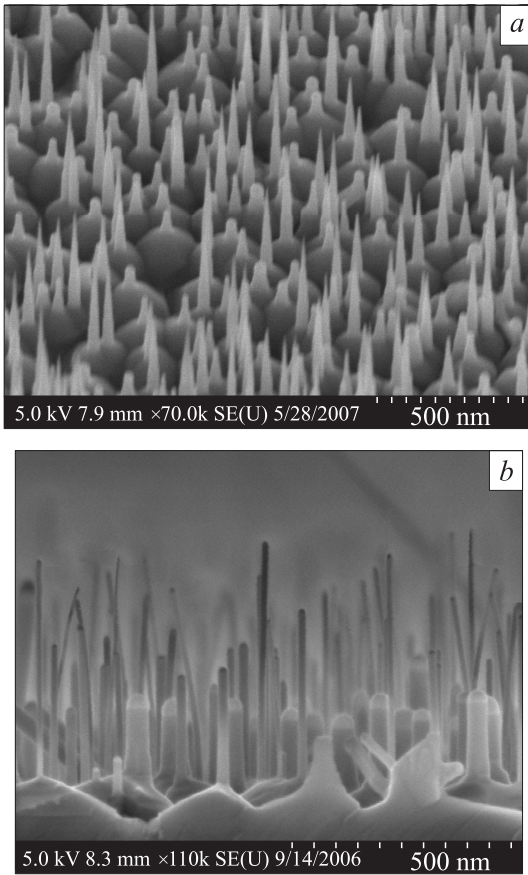


Рис. 36. РЭМ-изображения ННК GaP, выращенных методом МПЭ при температуре 420°C, вид под углом 45° (a) и 580°C, вид сбоку (b) [126].

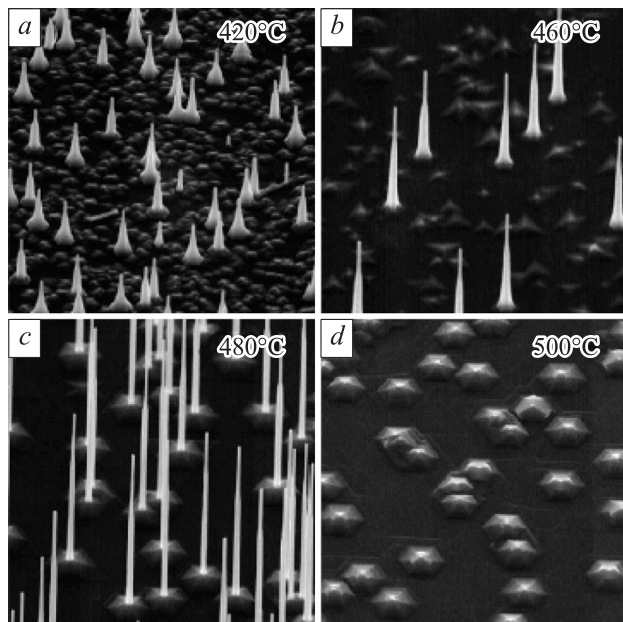


Рис. 37. РЭМ-изображения поверхности (под углом 45°) после осаждения InAs при $T = 420$ (a), 460 (b), 480 (c) и 500°C (d) [33].

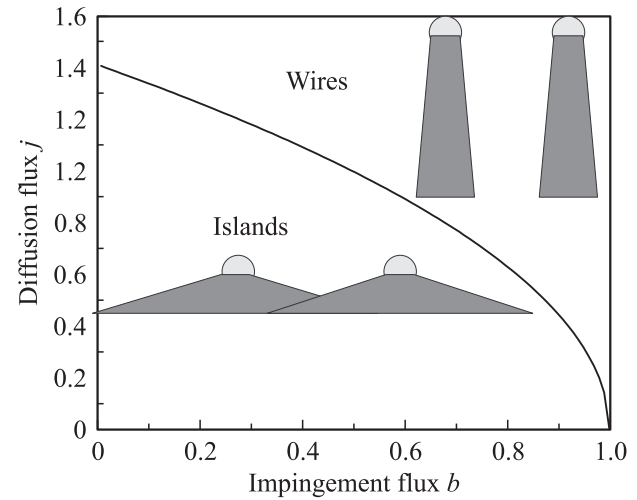


Рис. 38. Кинетическая ростовая диаграмма. Критическая кривая разделяет области вертикального и бокового роста. Данные работы [126].

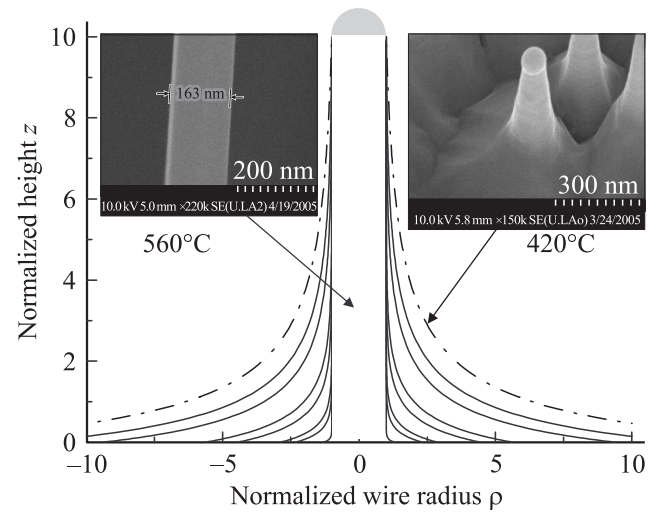


Рис. 39. Форма ННК $\rho(z, l)$ при $l = 10$ и $j = 13$ (цилиндр), 7,8, 4,5, 3,3, 2,4, 1,9, 1,5, $\sqrt{2}$ (штрихпунктирная линия). Уменьшение j приводит к расширению ННК. На вставках — РЭМ-изображения ННК GaAs при $T = 420$ и 560°C. Данные работы [126].

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

$$d^2U/dz^2 = -\exp(-U) + b,$$

$$U(z = 0) = 0, \quad U'(z = 0) = j. \quad (18)$$

Здесь $U(z)$ — функция, связанная с пересыщением адатомов на боковой поверхности, $z = Z/L_*$ — нормированная вертикальная координата вдоль оси роста, L_* — характерная диффузионная длина пробега на боковой поверхности (лимитированная нуклеацией), b — безразмер-

ная скорость адсорбции на боковую поверхность (пропорциональная углу падения потока), j — безразмерный диффузионный поток с поверхности к основанию ННК. Кинетическая ростовая диаграмма (рис. 38) показывает, что ННК могут формироваться только в области выше критической кривой $j = j_c = \sqrt{2(1 - b + \ln b)}$, где вертикальный рост быстрее латерального. Область ниже критической кривой соответствует преимущественно латеральному росту. Все адатомы, приходящие к основанию ННК в результате диффузионного движения по подложке, захватываются растущими боковыми гранями и не успевают достичь вершины. В результате на поверхности образуется шероховатая пленка материала, и капли катализатора зарастают. Для пучка, направленного строго перпендикулярно подложке, критическое значение диффузионного потока равно $\sqrt{2}$. Диффузионный поток уменьшается при понижении температуры поверхности, поскольку при низких T увеличиваются скорость нуклеации и число островков на подложке [92,125].

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

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

Здесь $l = L/L_*$ — длина ННК, v — вклад в скорость роста от адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности капли. На рис. 39 показано изменение формы ННК при уменьшении j от 13 до $\sqrt{2}$ (при $\beta = 0$), что примерно соответствует уменьшению температуры от 560 до 420°C в случае МПЭ ННК GaAs. Форма ННК, показанная штрихпунктирной линией, отвечает критическому значению диффузионного потока, минимальной температуре и максимально широким ННК. В терминах безразмерных переменных критическая форма определяется автомодельным выражением

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

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

Отметим, что форма ННК III–V зависит также от соотношения потоков. В частности, ННК InP, выращенные методом ГФЭМО на подложках Si(111), активированных Au, при $T = 470^\circ\text{C}$ [44,98], имеют цилиндрическую форму при соотношении потоков $V/\text{III} = 67$ и коническую форму при $V/\text{III} > 180$ за счет бокового роста.

Ступенчатое изменение радиуса — эффект, наблюдаемый в некоторых системах материалов и некоторых ростовых технологиях, например, при МПЭ ННК InAs и InP. Изображения низкотемпературных ННК InAs с при-

мерно постоянным радиусом верхней и нижней частей даны на рис. 33, а. Детальное исследование ростовой кинетики [66] показывает, что на начальном этапе имеет место только вертикальный рост; однако после достижения некоторой длины ННК начинается расширение нижней части с постоянной по длине скоростью.

Периодическое изменение радиуса было впервые отмечено для ННК Si, выращенных методом высоковакуумной химической эпитаксии [131]. Соответствующие изображения и иллюстрации представлены на рис. 40. Амплитуда колебаний увеличивается с увеличением радиуса ННК. Фасетирование граней, по-видимому, может наблюдаться для любых кубических ННК III–V, растущих в направлении $\langle 111 \rangle$, поскольку кубический кристалл не имеет стабильной кристаллографической плоскости в направлении роста. Гексагональные ННК, напротив, имеют разрешенные плоскости, строго параллельные направлению $\langle 0001 \rangle$.

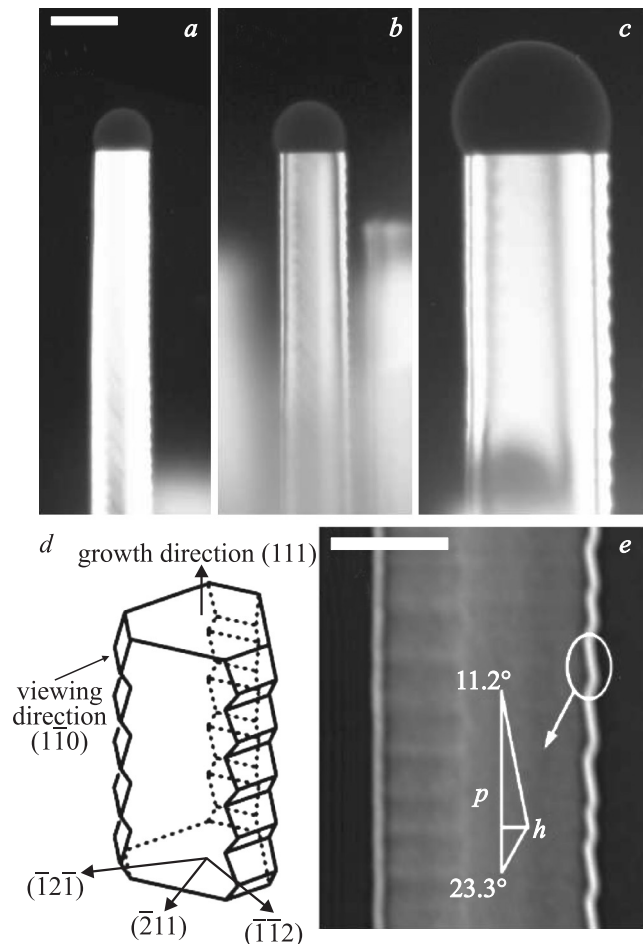


Рис. 40. ПЭМ-изображения ННК Si разных радиусов, выращенных при $T = 600^\circ\text{C}$ и давлении дисилана 10^{-6} Торр из капли раствора Au–Si (a–c); c — отчетливо видны фасетирование и асимметрия контактного угла капли в ННК достаточно большого радиуса. d — трехмерная кристаллическая структура ННК.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

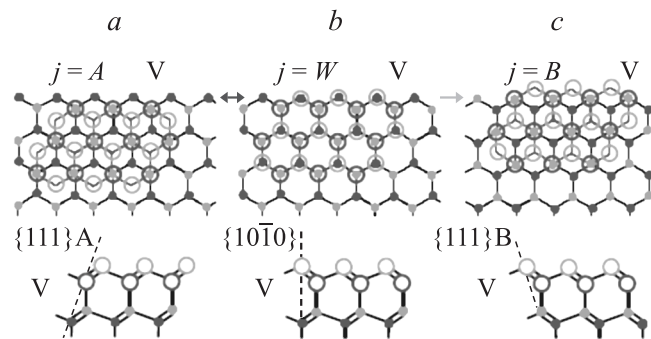


Рис. 41. Вид сверху и сбоку на остовки [85]: *a* — в положении CUB с атомом Ga ($j = A$); *b* — в положении HEX ($j = W$); *c* — в положении CUB с атомом As ($j = B$) на боковой поверхности. Граница ННК с паром на верхних рисунках отмечена стрелкой, на нижних — V. Штриховые линии обозначают оборванные связи.

Различие атомной структуры поверхности кубических и гексагональных ННК иллюстрирует рис. 41 из работы [85], посвященной исследованию кристаллических фаз ННК III–V. На рисунке изображены различные варианты структуры боковой поверхности ННК при образовании зародыша на тройной линии (TL). Ограничимся случаем низкоэнергетических поверхностей, содержащих не более одной неперпендикулярной оборванной связи, а также стехиометрического зародыша GaAs. Если островок CUB-ориентации имеет атом Ga на TL, то боковая граница ННК (и зародыша) с паром представляет собой наклонную фасетку типа $\{111\}A$ (рис. 41, *a*). Зародыш в положении HEX имеет атом As на тройной линии, поэтому возникающая фасетка вертикальна и имеет вюрцитный тип $\{10\bar{1}0\}$ (рис. 41, *b*). Поскольку образование HEX-фазы требует повторяющегося образования монослоев соответствующей ориентации, последнее условие должно выполняться также для атомов Ga на TL. Таким образом, HEX-ННК с шестью симметричными боковыми гранями $\{10\bar{1}0\}$ имеет поверхность, параллельную направлению роста. В случае CUB-зародыша с атомом As на TL формируется наклонная фасетка типа $\{111\}B$ (рис. 41, *c*), тогда как в HEX-положении зародыш имеет атом Ga на границе и образует вертикальную фасетку $\{10\bar{1}0\}$, т.е. ситуация аналогична рис. 41, *a*. В применении к атомным слоям углы между гранями поверхности кубического ННК (рис. 41, *a* и *c*) и направлением роста равны $\pm 19.5^\circ$. Наблюдаемое в эксперименте фасетирование CUB-ННК зависит, разумеется, от кинетики роста и может иметь период, превосходящий 1 монослой.

Отметим, что рассмотренное фасетирование боковой поверхности кристаллографическими гранями отличается от описанных в литературе колебаний размера капли в процессе роста [132–135] или при отжиге [136], когда наблюдается плавное изменение радиуса ННК. Неустойчивость размера капли на вершине ННК может объясняться различными причинами: частичным замерзанием

раствора, периодическим изменением контактного угла, релеевской неустойчивостью капли, а также миграцией Au из капли.

3.5. Условия формирования гексагональной фазы

Рассмотренный в разд. 2.6 эффект образования вюрцитной HEX-фазы в ННК III–V с объемной CUB-структурой типа цинковой обманки зависит от условий роста, радиуса, химического состава ННК, катализатора, материала и ориентации подложки и т.д. Как уже отмечалось, необходимым условием для кристаллографического фазового перехода является уменьшение эффективной поверхностной энергии боковых граней в HEX-ННК (неравенство $\tau < 1$) [26,85,118,136]. Некоторые общие закономерности кристаллических фаз можно сформулировать на основе общих условий формирования ННК, изложенных в разд. 3.1.

Для этого удобно ввести нормированный химический потенциал раствора, $f = \Delta\mu_{LS}/\psi_{\text{HEX}}$, и адатомов, $a = \Delta\mu_{AS}/\mu_{\text{HEX}}$, где ψ_{HEX} — разность объемных энергий образования HEX- и CUB-фазы (см. табл. 1). Выраженные в единицах $k_B T$ барьеры нуклеации зародышей (14) для CUB- и HEX-фазы принимают вид

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

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

Соответствующие значения критических размеров равны

$$\rho_{\text{CUB}}^* = \frac{c_2}{4\sqrt{3}c_1} \frac{\varepsilon}{[f - (\omega - 1)\delta/\rho]},$$

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

Параметр $Q = (c_2^2/24c_1)(\gamma_{\text{CUB}}R_0h/k_B T)$ зависит от формы островка, поверхностной энергии боковых граней CUB-кристалла, характерного радиуса R_0 (см. табл. 1) и температуры. Остальные коэффициенты в (21), (22) определены следующим образом: $\varepsilon \equiv \sqrt{3}\Gamma_{\text{CUB}}/\gamma_{\text{CUB}}$, $\eta \equiv \Gamma_{\text{HEX}}/\Gamma_{\text{CUB}}$, $\delta \equiv 2\gamma_{LV}\Omega_L/\gamma_{\text{CUB}}\Omega_S$, $\omega = \Omega_S/\Omega_L$, где Γ_{CUB} — эффективная поверхностная энергия островка в положении CUB и Γ_{HEX} — аналогичная величина для островка в положении HEX. Рост ННК возможен только в случае $\varepsilon < 1$. Коэффициент η зависит от характера нуклеации (С или TL, см. рис. 9), равен 1 при нуклеации С и меньше 1 при нуклеации TL. Условие $g_{\text{CUB}}(f_{\text{CR}}) = g_{\text{HEX}}(f_{\text{CR}})$ определяет критическое значение химического потенциала жидкой фазы f_{CR} , разделяющего области преимущественного формирования ННК CUB ($f < f_{\text{CR}}$) и HEX ($f > f_{\text{CR}}$).

Минимальный, критический и максимальный химические потенциалы жидкой капли в соответствии с (11), (14), (15) имеют вид [84]

$$\begin{aligned} f_{\min}^{\text{CUB}} &= a\varepsilon^2 + \frac{(\omega - 1)\delta}{\rho}, \\ f_{\min}^{\text{HEX}} &= 1 + a(\eta\varepsilon)^2 + \frac{(\omega - 1)\delta}{\rho}, \\ f_{\text{CR}} &= \frac{1}{1 - \eta^2} + \frac{(\omega - 1)\delta}{\rho}, \\ f_{\max} &= a - \frac{\delta}{\rho}. \end{aligned} \quad (23)$$

Значение минимального химического потенциала f_{\min} зависит от кристаллической фазы ННК (f_{\min}^{CUB} для CUB или f_{\min}^{HEX} для HEX). Выражение (23) для f_{CR} имеет смысл только при нуклеации в положении TL ($\eta = \eta_{\text{TL}} < 1$). Максимальный химический потенциал f_{\max} определяется исключительно условиями роста. Поправка на эффект Гиббса–Томсона в капле $-\delta/\rho$ одинакова для всех химических потенциалов и поэтому не оказывает влияния на кристаллическую структуру.

Для эффективных поверхностных энергий островка используются выражения разд. 2.3:

$$\Gamma_{\text{CUB}} = (1 - x)\gamma_{\text{SL}} + x(\gamma_{\text{CUB}} - \gamma_{\text{LV}} \sin \beta),$$

$$\Gamma_{\text{HEX}} = (1 - x)\gamma_{\text{SL}} + x(\tau\gamma_{\text{CUB}} - \gamma_{\text{LV}} \sin \beta).$$

Поверхностная энергия латеральной поверхности кристалл–жидкость может быть в принципе оценена из соотношения Юнга на латеральной границе кубического кристалла, $\gamma_{\text{CUB}} = \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{LV}} \cos \varphi$, при измеренном контактном угле φ . Если считать угол β постоянным для обеих фаз, для коэффициентов ε и η зародыша в положениях С и TL получим:

$$\varepsilon_{\text{C}} = \sqrt{3} \left(1 - \frac{\gamma_{\text{LV}} \cos \varphi}{\gamma_{\text{CUB}}} \right), \quad \eta_{\text{C}} = 1; \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{TL}} &\approx \varepsilon_{\text{C}} - \sqrt{3}x \frac{\gamma_{\text{LV}}}{\gamma_{\text{CUB}}} (\sin \beta - \cos \varphi), \\ \eta_{\text{TL}} &\approx \frac{\varepsilon_{\text{TL}} - \sqrt{3}x(1 - \tau)}{\varepsilon_{\text{TL}}}. \end{aligned} \quad (25)$$

Оценки типичных значений параметров для МПЭ в системе GaAs/GaAs(111)B–Au дают следующие результаты. При $\gamma_{\text{CUB}} = 1.5 \text{ Дж/м}^2$, $\gamma_{\text{LV}} = 1 \text{ Дж/м}^2$ [78], $\Omega_{\text{S}} = 0.0451 \text{ нм}^3$ на пару атомов GaAs в кристалле и $\Omega_{\text{L}} = 0.038 \text{ нм}^3$ в жидкости [79] получаем значения $\delta = 1.12$ и $\omega = 1.19$. Для контактного угла капли $\beta = 100^\circ$ (лежащего в экспериментально наблюдаемом диапазоне $90 < \beta < 125^\circ$) [85], с учетом условия формирования ННК $\varepsilon_{\text{C}} < 1$ при $\gamma_{\text{LV}}/\gamma_{\text{CUB}} = 2/3$, допустимые значения φ лежат в области от 0 до 50° . Среднее значение $\varphi = 25^\circ$ приводит к оценкам $\gamma_{\text{SL}} = 0.594 \text{ Дж/м}^2$ и $\varepsilon_{\text{C}} = 0.686$. Для зародыша в форме правильного треугольника, одна из сторон которого лежит на

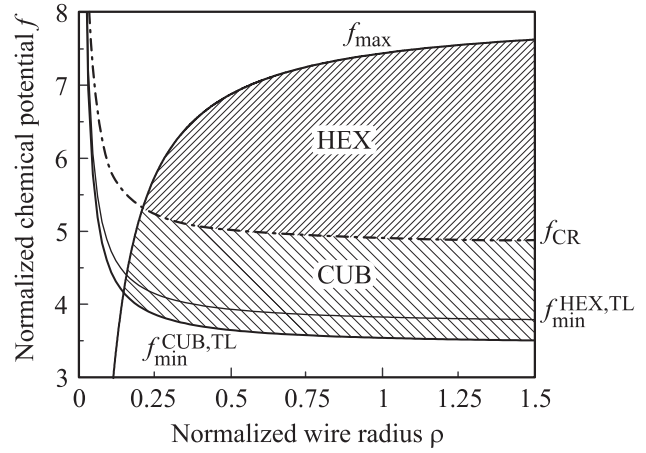


Рис. 42. Структурные диаграммы в случае TL-нуклеации при $a = 8$ и $\tau = 0.875$. Заштрихованные области, разделенные кривой $f_{\text{CR}}(\rho)$, соответствуют преимущественному росту фаз CUB и HEX. Данные работы [84].

TL [85] ($x = 1/3$, $c_1 = \sqrt{3}/4$, $c_2 = 3$), имеем величину $\varepsilon_{\text{TL}} = 0.656$. Значения η_{TL} при данном τ получаются из второй формулы (25). При $\psi_{\text{HEX}} = 24 \text{ мэВ}$ значение характерного радиуса R_0 равно 18 нм. Параметр Q в (21) равен 1294 при $T = 570^\circ\text{C}$ (для $h = 0.325 \text{ нм}$). Из рис. 21 при $T = 570^\circ\text{C}$ оцениваем значение химического потенциала адатомов $\Delta\mu_{\text{AS}}^\infty = 230 \text{ мэВ}$, откуда получаем максимальный нормированный химический потенциал $a_{\max} = 9.6$ (в оптимальных условиях осаждения).

В соответствии с выражениями (23) для случая С-нуклеации ($\eta_{\text{C}} = 1$) кривая f_{\min}^{CUB} всегда ниже f_{\min}^{HEX} , что соответствовало бы формированию CUB-ННК. Однако для рассматриваемых значений параметров TL-нуклеация оказывается энергетически выгодной как для CUB-, так и для HEX-зародышей. В данном случае необходимо сравнивать кривые $f_{\min}^{\text{CUB,TL}}$, f_{CR} и f_{\max} . Структурные диаграммы в плоскости (ρ, f) , полученные на основе выражений (23)–(26) при $a = 8$ и $\tau = 0.875$, приведены на рис. 42. В общем случае CUB-фаза доминирует между кривыми $f_{\min}^{\text{CUB,TL}}(\rho)$ и $f_{\text{CR}}(\rho)$, а HEX-фаза — между $f_{\text{CR}}(\rho)$ и $f_{\max}(\rho)$. Это объясняет изложенные в разд. 2.6 экспериментальные результаты: при данном ρ CUB-ННК формируются при низких, а HEX-ННК — при высоких значениях пересыщения в капле. Комбинация кинетических и энергетических факторов позволяет определить области образования чистых фаз. Очевидно, что CUB-фаза не может наблюдаться при выполнении условия $f_{\text{CR}}(\rho) < f_{\min}^{\text{CUB}}(\rho)$, отвечающего $\eta_{\text{TL}} < \sqrt{1 - 1/(a\varepsilon_{\text{TL}})^2}$ и $\tau < 0.82$. HEX-фаза не образуется в случае $f_{\text{CR}}(\rho) > f_{\max}(\rho)$, что при $\rho \gg 1$ сводится к неравенству $\eta_{\text{TL}} > \sqrt{1 - 1/a}$, примерно соответствующему $\tau > 0.93$.

Исследование вероятностей образования CUB- и HEX-фаз (p_{CUB} и p_{HEX} соответственно) позволяет учесть различные механизмы роста, барьеры нуклеации, определить области переброски между CUB- и

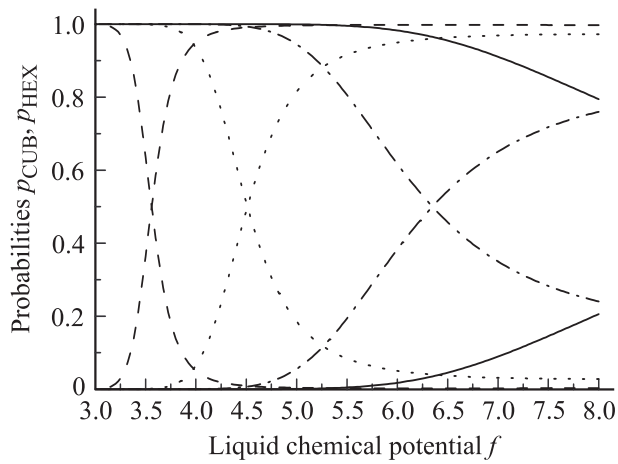


Рис. 43. Вероятности формирования CUB (убывающие кривые) и HEX (возрастающие кривые) в зависимости от пересыщения f при фиксированном радиусе $\rho = 1.14$, $\tau = 0.95$ (сплошная линия), 0.91 (штрихпунктирная), 0.875 (пунктирная) и 0.83 (штриховая). Данные работы [84].

HEX-структурой. В первом приближении p_{CUB} и p_{HEX} можно вычислять по формулам [84]

$$p_{\text{CUB}} = p_{\text{CUB,C}} + p_{\text{CUB,TL}}, \quad p_{\text{HEX}} = p_{\text{HEX,C}} + p_{\text{HEX,TL}}, \quad (26)$$

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

$$I_{\text{C}} = \rho^2 \exp(-g_{\text{C}}) \Theta(k_{\text{C}}\rho - \rho_{\text{C}}^*),$$

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

Здесь $\Theta(x) = 1$ при $x > 0$ и $\Theta(x) = 0$ при $x < 0$ — функция ступени, k_{C} и k_{TL} — геометрические коэффициенты, для которых $k_{\text{C}}\rho$ и $k_{\text{TL}}\rho$ — максимально возможные размеры зародыша ρ в положении С и TL. Для ННК в виде правильной шестиугольной призмы и треугольного зародыша значения указанных коэффициентов таковы: $k_{\text{C}} = 3/2$ и $k_{\text{TL}} = 1$.

На рис. 43 даны вероятности образования CUB- и HEX-ННК, полученные на основе формул (26), (27) для рассматриваемых значений параметров. Вероятности построены в зависимости от пересыщения f при данном $\rho = 1.14$, соответствующем $R = 20$ нм для ННК GaAs, и различных τ . Видно, что ННК формируются в CUB-фазе во всем ростовом диапазоне практически с

вероятностью 100% при $\tau > 0.97$. Кривые при $\tau = 0.95$ отвечают появлению HEX-фазы только при больших f с вероятностью $\sim 20\%$. Кривые при $\tau = 0.91$ и $\tau = 0.875$ дают перемешивание фаз в области промежуточных пересыщений (50%-е смешивание при $f = 6.4$ для $\tau = 0.91$ и при $f = 4.5$ для $\tau = 0.875$). В таких случаях наиболее вероятно появление двойников и дефектов упаковки. В области низких пересыщений ННК растут в CUB-фазе, а при высоких пересыщениях — в HEX-фазе. Уменьшение коэффициента поверхностной энергии до значения $\tau = 0.83$ приводит к тому, что CUB-фаза образуется только при низких пересыщениях ($f < 4$), а HEX-структура доминирует в остальном ростовом диапазоне.

В заключение отметим, что при увеличении диаметра ННК краевой эффект TL-нуклеации уменьшается. Кроме того, не гарантирован моноцентрический характер роста. Поэтому кристаллическая структура ННК зависит от латерального размера. Результаты работы [137] показывают, что ННК InP, выращиваемые методом ГФЭМО на поверхности GaAs(111)В с использованием Au-катализатора, имеют гексагональную структуру по всей длине при диаметре 12 нм. Увеличение диаметра до 45 нм при неизменных условиях осаждения приводит к появлению двойников и дефектов упаковки, связанных со спонтанной переброской фаз CUB–HEX.

4. Свойства и применения нитевидных нанокристаллов

4.1. Оптические свойства нитевидных нанокристаллов и излучатели на их основе

К настоящему времени имеется достаточно большое количество работ, посвященных оптическим свойствам, для широкого спектра полупроводниковых ННК. Интерес к оптическим свойствам полупроводниковых ННК появился с развитием технологических методов формирования ННК, позволяющих создавать объекты, имеющие характерные размеры порядка длины волны де-Бройля. К таким методам относятся, например, ГФЭ, ГФЭМО и МПЭ. Первые работы, посвященные исследованию оптических свойств ННК на основе GaAs, появились в середине 90-х годов [138]. В работе исследовались спектры фотолюминесценции (ФЛ) и электролюминесценции (ЭЛ) для ННК p - n -GaAs, полученных методом ГФЭМО. Несмотря на то что диаметр ННК составлял ~ 30 нм, авторы наблюдали коротковолновый сдвиг на величину 10–13 мэВ максимума сигнала ФЛ для ансамбля ННК по отношению к объемному материалу вплоть до комнатной температуры. Данное отличие было объяснено наличием эффекта квантования электронов в ННК GaAs, окруженном бесконечным барьером (вакуум). Важным наблюдением, полученным в данной работе, явилось обнаружение поляризации излучения при снятии спектров ЭЛ в направлениях, параллельных

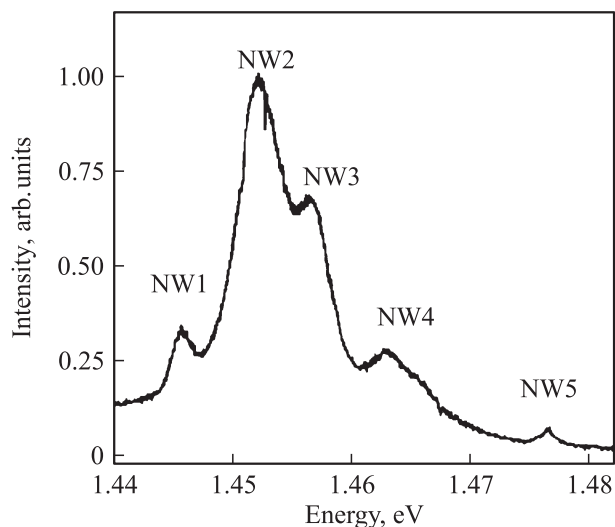


Рис. 44. Спектры микро-ФЛ индивидуальных ННК (NW1–NW5) в системе InP/Si при 10 К. Данные работы [140].

и перпендикулярных ННК. При этом интенсивность сигнала ЭЛ, снятого в направлении роста ННК, превышала в ~ 1.5 раза интенсивность ЭЛ, регистрируемой в направлении, параллельном подложке.

Позднее было установлено, что увеличить эффективность излучения ННК возможно путем зарощивания ННК более широкозонным материалом. Использовалась система ННК GaAs/AlGaAs. Важным в данном случае является тот факт, что более тугоплавкий твердый раствор AlGaAs повторяет геометрию ННК GaAs таким образом, что рост происходит в латеральном направлении [139]. При этом происходит эффективное снижение плотности поверхностных состояний, связанных с GaAs, и интенсивность экситонной реплики существенно возрастает по отношению к ННК GaAs.

В работах [98,140] методом локальной микро-ФЛ были идентифицированы отдельные ННК в системе InP/Si. На рис. 44 приведен спектр микро-ФЛ, снятый при 10 К с площади $\sim 10 \mu\text{м}^2$. В спектре различимы 5 пиков от индивидуальных ННК с энергиями в диапазоне 1.445–1.476 эВ. Таким образом, сдвиг линии ФЛ по отношению к объемному InP за счет эффектов размерного квантования составил 25–56 мэВ. На основе проведенных расчетов с помощью метода эффективных масс [141], были получены диаметры индивидуальных ННК в диапазоне 15–50 нм. В работе [98] наблюдались отдельные ННК, в которых энергия уровня квантования отличалась на 178 мэВ по отношению к объемному InP, при этом ширина линии на полувысоте (FWHM) составляла лишь 1.4 мэВ. Важным результатом работы [141] явилось установление факта малой скорости поверхностной рекомбинации носителей заряда, полученной с помощью метода время-разрешенной ФЛ. При 4 К величина времени затухания ФЛ составила 2.6 нс, однако уже при 27 К безызлучательная поверхностная реком-

бинация термически активировалась, что приводило к уменьшению времени затухания ФЛ до 1.1 нс.

Отметим, что ННК InP, полученные в работах [98,140], были выращены на кремниевой подложке, при этом наблюдалась интенсивная ФЛ вплоть до комнатной температуры. В ряде других работ сообщалось об успешном выращивании ННК InAsP/Si(111) методом ГФЭМО без использования внешнего катализатора (золота) [142], о ННК GaAs/Si(111), полученных методами МПЭ [143] и магнетронного напыления [60], для которых также была зарегистрирована интенсивная ФЛ при 300 К от ННК. Указанные результаты позволяют прогнозировать развитие на кремниевой базе технологии светоизлучающих элементов на основе ННК III–V.

Важным этапом в развитии технологии ННК являлась демонстрация возможности встраивания более узкозонного материала нанометрового диапазона в матрицу широкозонного ННК. В работе [144] рассмотрены технологические особенности роста при МПЭ, структурные и оптические свойства ННК в системе InP/InAsP/InP, при этом характерные размеры нановключений InAsP составляли ~ 20 нм. На рис. 45,а приведено типичное ПЭМ-изображение высокого разрешения вставки InAsP в ННК InP. Следует отметить, что в отличие от случая ННК GaAs при оптимизированных условиях роста не наблюдается эффекта смены кристаллографических фаз [111], а структура ННК является чисто гексагональной. Оказалось, что данная система типа „квантовая точка в ННК“ обладает высокой эффективностью ФЛ. На рис. 45,б приведены спектры ФЛ при 300 К ансамблей ННК InP/InAs_xP_{1-x}, в которых включения были выращены при различных соотношениях элементов V группы (As/P = 1 и 1.5), при этом состав при данных соотношениях потоков варьировался в пределах содержания As 35–50%. В спектрах ФЛ, помимо высокоэнергетичного пика InP (1.35 эВ), присутствуют пики ФЛ от нановключений (с максимумами при 1.25 и 0.8 эВ для $x = 0.35$ и 0.50 соответственно). Следует отметить, что данный спектральный диапазон покрывает технологически важный сегмент для телекоммуникаций. В работе были также исследованы оптические свойства одиночных ННК InP/InAs_xP_{1-x}/InP. На рис. 45,с приведен спектр микро-ФЛ при 10 К индивидуальных ННК, имеющих 2 нановключения, различающихся временем роста квантовых точек (30 и 45 с). Ширина линий ФЛ оказалась ~ 0.12 мэВ, что является, во-первых, свидетельством нуль-мерного характера включений, а во-вторых, рекордной величиной для всех ННК в системе III–V.

В последнее время появилось достаточно большое количество работ по оптическим свойствам ННК на основе азота. Интерес к данному типу ННК связан, во-первых, с возможностью получения излучения в широком диапазоне длин волн, от инфракрасного до ультрафиолетового, а во-вторых, с возможностью получения ННК без металла-катализатора, и в том числе на кремнии. Еще одним важным преимуществом ННК

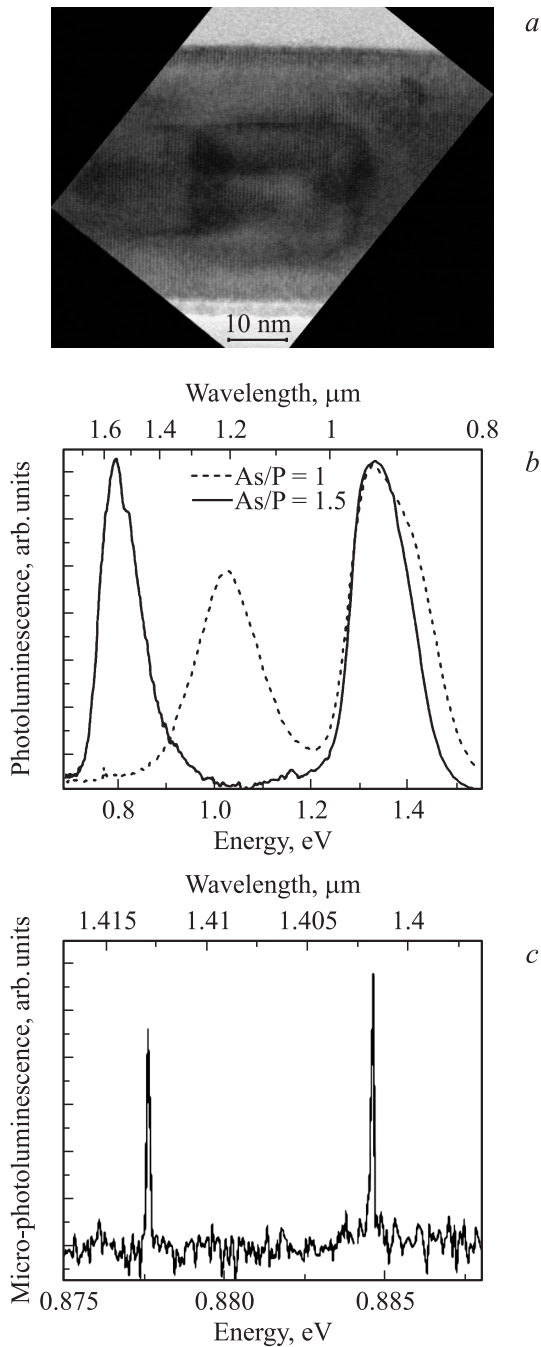


Рис. 45. ПЭМ-изображение высокого разрешения ННК $\text{InP}/\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$ (a), спектры ФЛ при комнатной температуре образцов ННК $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$, содержащих нановключения различного состава (b, штриховая линия — $x = 35\%$, сплошная — $x = 50\%$), и спектр микро-ФЛ при 10 К ННК $\text{InP}/\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$, содержащих 2 нановключения (c).

на основе нитридов является отсутствие эффекта изменения кристаллографических фаз. В работе [145] приводятся результаты исследования оптических свойств ННК InN , полученных методом радиочастотной МПЭ на поверхности $\text{Si}(111)$. Было установлено, что максимум излучения попадает в спектральный диапазон 730–750 нм, а концентрация свободных электронов в

нелегированных ННК составляет $8 \cdot 10^{17} - 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Также было установлено, что основная доля кристаллических дефектов (точечные дефекты и дефекты упаковки) сосредоточена на границе подложка–ННК. Подобного эффекта не наблюдалось для ННК GaN , полученных тем же методом [54]. Методом микрокатодолюминесценции были исследованы локальные оптические свойства ННК GaN , регистрация осуществлялась в различных частях одиночного ННК. Изменение в интенсивности излучения составило ~ 3 раза при перемещении точки наблюдения от вершины к основанию, что значительно меньше, чем наблюдалось в работах [146,147] для ННК GaN , полученных методом ГФЭМО или ННК ZnO , полученных методом МПЭ. В работе [54] приведены также спектры ФЛ при комнатной температуре для ансамбля ННК GaN ($\text{FWHM} = 85 \text{ мЭВ}$), а также спектры микро-ФЛ для одиночных ННК ($\text{FWHM} = 7 \text{ мЭВ}$).

Исследовалось влияние лазерного излучения на структуру и отражательные свойства ННК GaAs [148]. Было показано, что характер спектральных зависимостей отражательной способности наноструктур определяется формой нанокристаллов: наноструктуры с каплевидной и остроугольной вершиной по-разному взаимодействуют с электромагнитным излучением. Выявлено спектрально-селективное воздействие лазерного излучения с плотностью мощности 100 мВт/мм^2 на массив ННК, что приводит к изменению высоты и „спеканию“ вершечек наноструктур, изменяя отражательную способность образца. При очень мощном или длительном воздействии наноструктуры могут быть окончательно разрушены и может быть сформирован слой, имеющий высокую отражательную способность (близкую к отражательной способности подложки). Этот процесс можно использовать при формировании каналов, дорожек и площадок в массиве ННК для решения различного рода задач, в том числе при создании сенсоров на основе ННК.

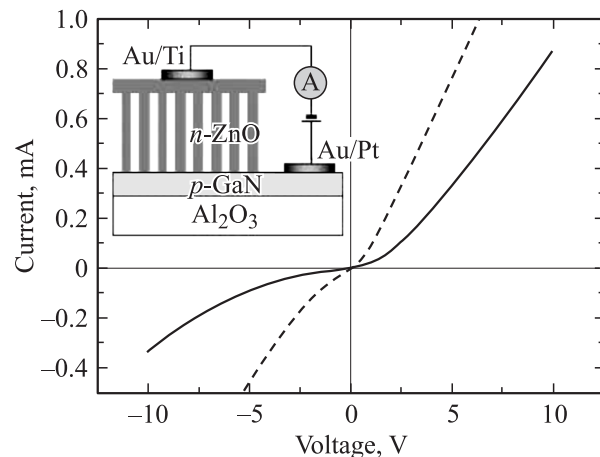


Рис. 46. Вольт-амперные характеристики светодиода на основе ННК $n\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$, снятые в темноте (сплошная кривая) и при освещении галогеновой лампой (штриховая). На вставке — схема приборной структуры в измерительной цепи.

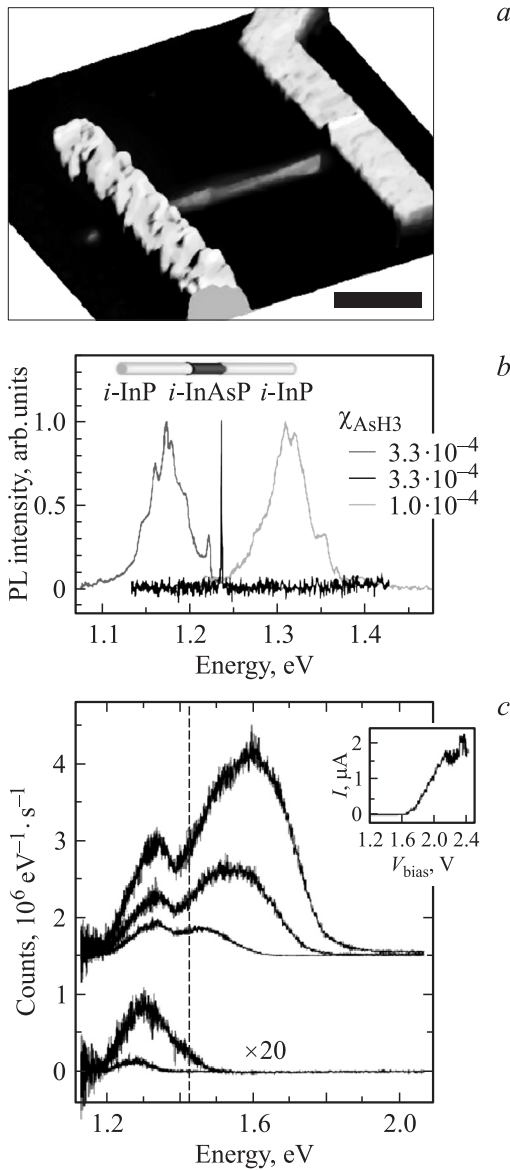


Рис. 47. *a* — РЭМ-изображение светодиодной структуры на основе одиночного ННК $n\text{-InP}/\text{InAsP}/p\text{-InP}$: слева и справа — контактные слои, в центральной части — одиночный ННК. *b* — спектры ФЛ ННК при 10 К: слева и справа — ФЛ вставок InAsP , превышающих по размеру радиус Бора экситона, в центре — ФЛ квантовой точки InAsP . *c* — ЭЛ при 10 К и напряжениях 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2; на вставке — ВАХ.

Развитие технологии создания ННК в различных системах, а также установление взаимосвязи между структурными и оптическими свойствами ННК, создание гетероструктурированных ННК привели к созданию первых светоизлучающих приборных структур на их основе. В частности, были реализованы фотоприемники и светодиоды на основе различных материалов: гибридные фотодиоды на основе ННК InP , выращенных на ITO [149], светодиоды на основе ZnO [150]. На рис. 46 приведены типичные вольт-амперные (ВАХ) характеристики светодиода на основе ННК ZnO/GaN , полученных методом

ГФЭМО. Длина волны максимума излучения составила 440 нм, что делает подобные структуры перспективными для излучателей в видимом (синем) диапазоне.

Важным этапом создания светоизлучающих приборов на основе ННК явилась реализация светодиодов на основе одиночных ННК. В работе [151] сообщается о реализации светодиода $n\text{-InP}/\text{InAsP}/p\text{-InP}$, содержащего одиночную квантовую точку. В этом случае после выращивания методом ГФЭМО ННК удалялись с подложки и помещались на поверхность SiO_2/Si . Далее с помощью метода электронной литографии формировались омические контакты к n - и p -областям. На рис. 47 приведены РЭМ-изображение, спектры ФЛ и ЭЛ для подобной структуры (пояснения даны в подписях к рисунку). При оптимизированных условиях роста спектры микро-ФЛ (рис. 47, *b*) подтверждают нуль-мерный характер нановключения InAsP .

Несомненным успехом стала демонстрация лазерного излучения от одиночных ННК. Так, в работах [152,153] сообщается о лазерной генерации при оптической накачке ННК CdS и ZnO соответственно. В работе [14] анализируются спектры лазерной генерации для ННК GaN . На рис. 48 представлены спектры ФЛ, снятые при различной плотности возбуждения. При увеличении плотности возбуждения одиночных ННК длиной 13 мкм

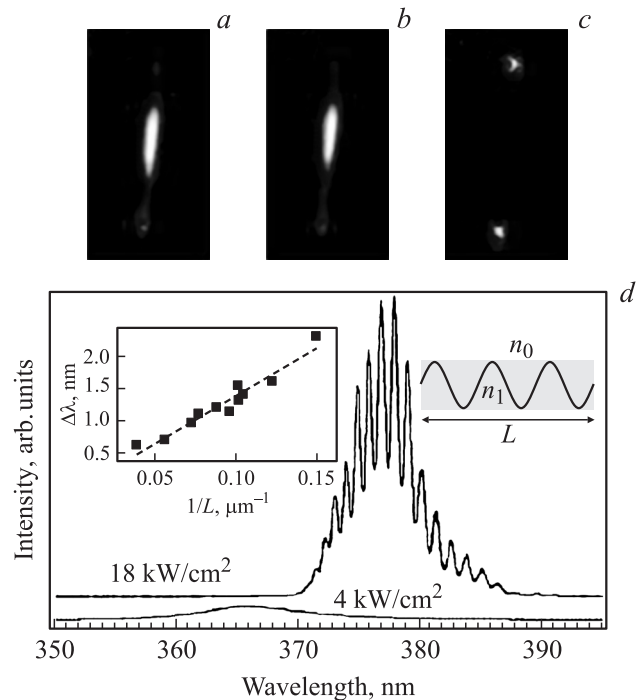


Рис. 48. Распределение излучения в видимом диапазоне вдоль одиночных ННК GaN , снятые при плотностях мощности возбуждения 4 (*a*), 16 (*b*) и 66 kW/cm^2 (*c*). *d* — спектры микро-ФЛ при плотностях мощности возбуждения 4 и 18 kW/cm^2 на конце ННК, свидетельствующие о наличии резонансных мод Фабри–Перо с периодом 1.1 нм. L — длина ННК, $\Delta\lambda$ — сдвиг волны излучения, n_1 и n_0 — показатели преломления ННК и воздуха соответственно. Данные работы [14].

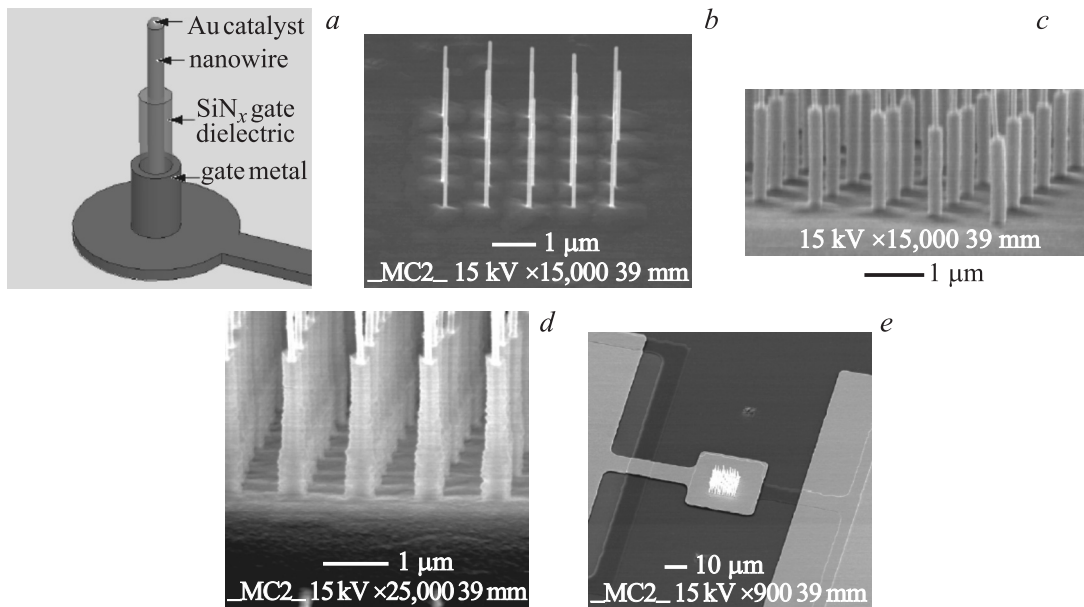


Рис. 49. Схематическое изображение структуры полевого транзистора на основе вертикальных ННК InAs (a) и СЭМ-изображения регулярного массива ННК (b), ННК с нанесенным слоем SiN_x (c), после нанесения контактного металлического слоя (d), итоговой приборной структуры (e). Данные работы [127].

излучение концентрировалось на концах ННК, в связи с чем был сделан вывод о том, что ННК является эффективным волноводом. Наблюдаемый длинноволновый сдвиг и характерная периодичность интенсивности спектра свидетельствовали о наличии естественного резонатора Фабри–Перо. Пороговая плотность мощности составила 22 кВт/см².

В настоящее время ведутся активные работы по исследованию возможности реализации лазеров на ННК с токовой накачкой. Сложности в этом направлении объясняются тем, что до сих пор не удается получить контролируемо легированные ННК, обладающие высоким кристаллическим качеством и (или) подавлением бокового роста при переключении типа легирования.

Одним из важных достоинств излучателей на ННК является простая по своей природе (но не простая технологически) возможность реализации однофотонных излучателей. Недавно был реализован прототип подобного прибора [154]. Рассматривались квантовые точки InP, помещенные в ННК GaAsP. На основании проведенных корреляционных измерений был сделан вывод о возможности наблюдения излучения одиночного фотона для подобных гетероструктурированных ННК. В данном направлении ведутся активные исследования.

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

Значительный интерес наблюдается к изучению электрофизических и транспортных свойств ННК, а также к созданию прототипов приборов на их основе. Это

объясняется тем, что на базе единичных ННК возможно создание ультрамалых электрофизических приборов, размеры которых определяются диаметром и длиной ННК. В частности, в работе [22] рассмотрены электрофизические характеристики одиночных ННК InAs, а также транспортные свойства ННК InAs с аксиальными вставками InP. Оказалось, что даже преднамеренно не легированные ННК обладают проводимостью *n*-типа, а в зависимости от приложенного напряжения на затворе проводимость может быть изменена на 5 порядков.

В этой же работе исследовались ННК InAs/InP/InAs, ширина барьера составляла 80 нм. Как и ожидалось, ВАХ данных ННК были сугубо нелинейными вследствие туннелирования через барьер. Измеренная высота барьера составила 0,6 эВ.

На основании проведенных исследований были реализованы вертикальные полевые транзисторы на основе ННК InAs [27]. На рис. 49 приведены РЭМ-изображения различных стадий изготовления приборной структуры и ее схематическое изображение. Технология изготовления состояла из следующих стадий: а) рост регулярных ННК InAs с помощью электронной литографии; на данной стадии создавались регулярные золотые затравки на поверхности подложки, которые определяли диаметр и места роста ННК (рис. 49, b); б) осаждение SiN_x для создания диэлектрического слоя для затвора и частичное его удаление у вершины ННК (рис. 49, c); в) осаждение контактного слоя затвора (100 нм Ti + 50 нм Au) (рис. 49, d); г) создание общего контакта для массива ННК (рис. 49, e). Типичные ВАХ массива, содержащего 120, и 1 ННК приведены на рис. 50, a, b соответственно.

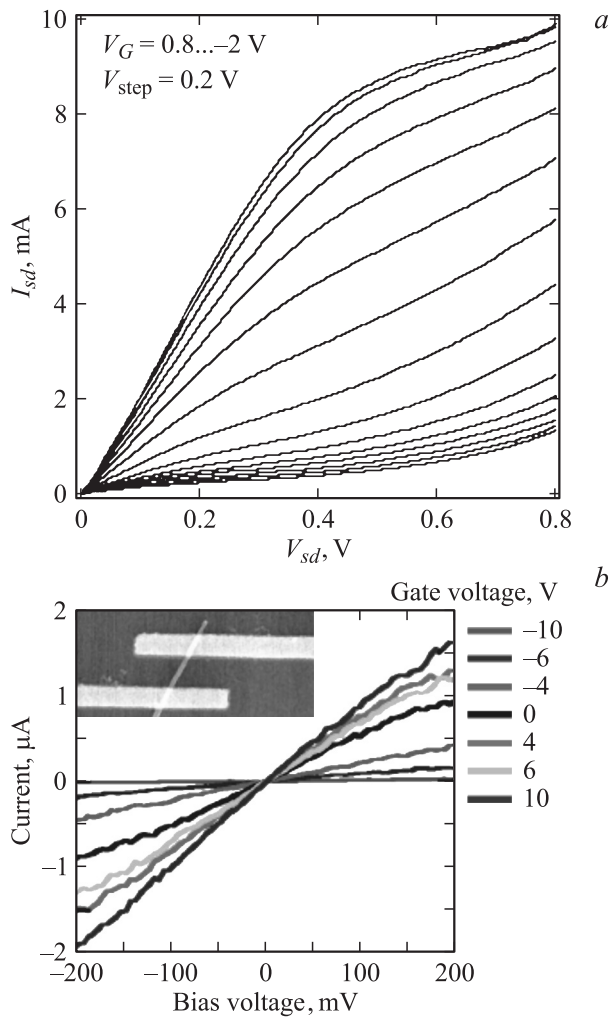


Рис. 50. *a* — типичные ВАХ транзисторной структуры, содержащей 120 ННК InAs (I_{sd} — ток, V_{sd} — напряжение исток–сток в зависимости от потенциала затвора V_G). *b* — ВАХ полевого транзистора на одиночном ННК InAs. На вставке — РЭМ-изображение измеряемого образца (затвор — с обратной стороны подложки, не показан). Данные работы [127].

В работе [155] рассмотрен другой тип полевого транзистора на основе ННК. После выращивания ННК ZnO были диспергированы на поверхность Si/SiO₂ и были подведены Au-контакты для случаев затвора как со стороны подложки, так и сверху ННК. Схематически приборы изображены на рис. 51 (*a* — затвор снизу, *c* — затвор сверху). В результате проведенных измерений было установлено, что второй вариант реализации приборной структуры (затвор сверху) является предпочтительным для всех основных характеристик прибора.

К настоящему времени известны также работы по изготовлению полевых транзисторов на основе Si, Ge и ННК AlGaIn/GaN [8,9,17], а также транзисторов с высокой подвижностью электронов на основе ННК AlGaIn/GaN [13]. Тем не менее основной проблемой, сдерживающей развитие данного направления, является

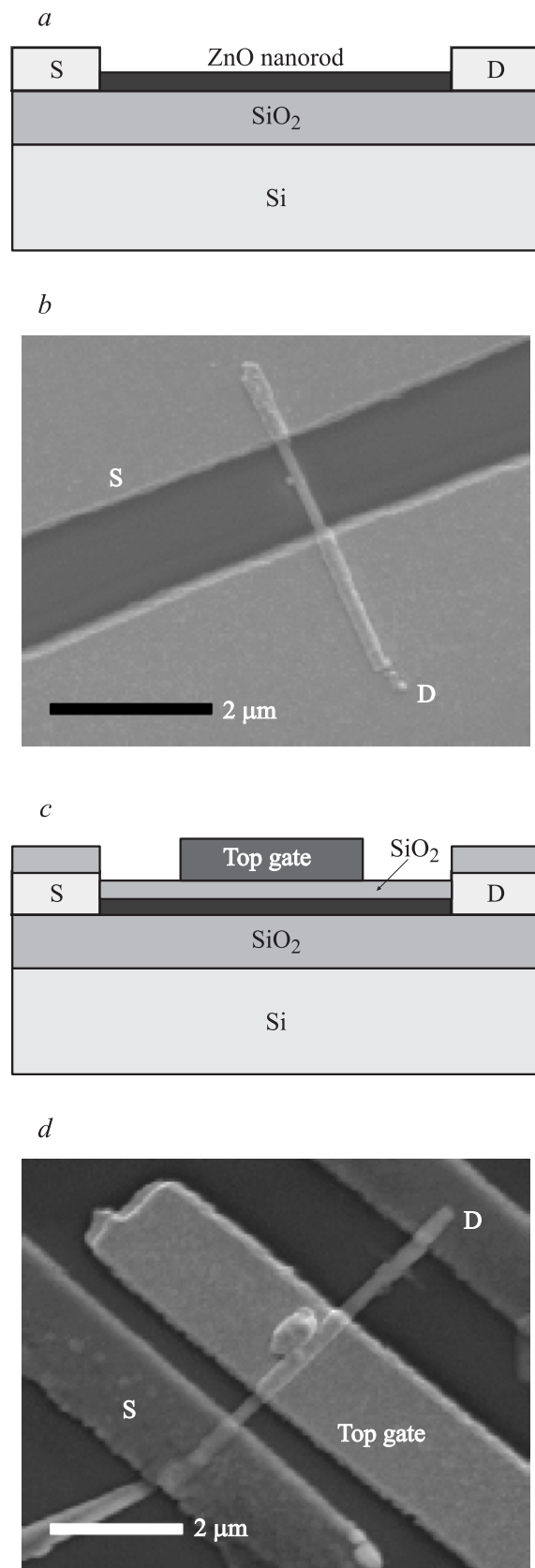


Рис. 51. Схематические (*a, c*) и РЭМ-изображения (*b, d*) полевых транзисторов на основе горизонтальных ННК ZnO: *a, b* — затвор со стороны подложки, *c, d* — затвор сверху ННК. S и D — исток и сток соответственно. Данные работы [155].

проблема контролируемого легирования. Действительно, вследствие эффекта изменения кристаллографических фаз в ННК возможно встраивание атомов легирующей примеси как в подрешетку катионов, так и в подрешетку анионов. В этом случае одна и та же примесь может служить как донором, так и акцептором. Поэтому понимание процессов, влияющих на минимизацию эффекта смены фазы, является одним из ключевых вопросов для приборных приложений ННК.

4.3. Магнитные свойства нитевидных нанокристаллов

Наличие сильной анизотропии по одному из направлений роста ННК, способность контролировать геометрические размеры и структуру индивидуальных ННК, а также их расположение могут предоставить уникальные возможности для создания систем с заранее запрограммированными магнитными свойствами. Область потенциального применения подобных систем простирается от медицинских приложений до принципиально новых приборов как нано- и оптоэлектроники, так и спинтроники. При этом, несмотря на то что большинство коммерчески доступных на сегодняшний день приборов спинтроники основано на использовании магнитных металлов, полупроводниковая спинтроника обладает рядом существенных преимуществ. Во-первых, она принципиально совместима с существующими технологиями полупроводниковой микроэлектроники. Во-вторых, так как во многих магнитных проводниках природа магнетизма обусловлена магнитными свойствами свободных носителей заряда, магнитные свойства таких систем могут контролироваться путем простого приложения внешнего электрического поля. Кроме того, некоторые магнитные явления проявляются намного сильнее в полупроводниках — например, эффекты спиновой поляризации. Одной из главных проблем в данной области является поиск материалов, которые могли бы быть скомбинированы (лучше всего эпитаксиально) в рамках существующей полупроводниковой технологии и при этом имели бы температуру Кюри выше или порядка комнатной. К таким материалам следует отнести ННК на основе магнитных материалов.

В частности, в работах [156,157] были получены магнитные ННК на основе Ge и MnP методом МПЭ. Для роста ННК Ge катализатором являлись кластеры на основе Mn. Рост ННК MnP был осуществлен на поверхности подложек InP(100), а также GaAs(111)B без использования какого-либо предварительно нанесенного катализатора. Следует отметить, что были получены ННК как MnP, так и Mn₂P. Исследования магнитных свойств с помощью сверхпроводящего квантового интерференционного магнетометра (СКВИД) показали, что образцы с ННК Ge и MnP проявляют ферромагнитные свойства вплоть до комнатной температуры. На рис. 52 представлены зависимости намагниченности

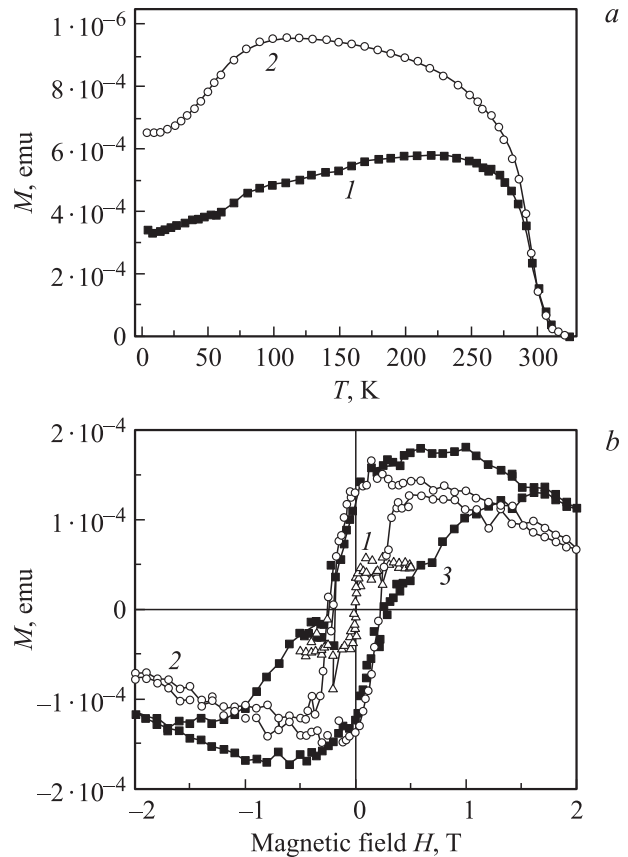


Рис. 52. *a* — температурные зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные в приложенном магнитном поле $H = 100$ Э после охлаждения образца без приложения внешнего магнитного поля (1) и с включенным магнитным полем (2). *b* — полевые зависимости намагниченности при температурах 295 (1), 220 (2) и 15 К (3). Данные работ [156,157].

образцов с ННК MnP, свидетельствующие о достаточно высокой пиковой температуре образцов (280 К) и величине коэрцитивности (3000 Э), позволяющие рассматривать данные структуры в качестве перспективных материалов для создания новых ячеек памяти.

Кроме того, с помощью МПЭ были синтезированы ННК на основе GaAs:Mn в условиях сегрегации фазы MnAs [158]. Авторами также были получены температурные и полевые зависимости намагниченности. Ферромагнитные свойства образцов с ННК вплоть до температуры 170 К, по-видимому, определяются формированием во время роста ННК тонкого слоя (GaMn)As, а резкое возрастание намагниченности при температурах ниже 30 К обусловлено наличием нанокластеров MnAs, встроенных в ННК.

4.4. Полевые эмиттеры на основе нитевидных нанокристаллов

Судя по природной геометрии, вертикально расположенные ННК являются привлекательными объектами для создания полевых катодов на их основе. Действительно, в последнее время появился ряд работ, посвя-

ценных исследованию эмиссионных свойств ННК. В работе [43] рассматривались ННК GaAs, полученные прямым травлением подложки GaAs. Латеральные размеры ННК варьировались в диапазоне 15–100 нм, что сопоставимо с ННК, полученными эпитаксиальными методами. Измерения электронной эмиссии проводились в вакуумной камере на образцах площадью 40 мм² при внешнем напряжении до 5 кВ. Типичный пример полученных ВАХ приведен на рис. 53, а на вставке к рисунку зависимость представлена в координатах Фаулера–Нордгейма. Несмотря на то что теория Фаулера–Нордгейма была разработана для эмиссии из металлов, в случае ННК она оказалась применимой и для полупроводниковых сред, а линейный характер ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма свидетельствует о туннельном характере эмиссии электронов из ННК GaAs через барьер в вакуум. Типичные значения величины отсечки поля при плотности тока $I = 1 \text{ мА/см}^2$, полученные из данных эксперимента, составили $E = 6.5 \text{ В/мкм}$, что превышает аналогичные значения для квазипланарных полевых эмиттеров.

Для формирования структур для полевой эмиссии были использованы также другие ННК. В качестве материалов ННК использовались оксид индия, легированный цинком [159], Ni₃₁Si₁₂ [160], а также ННК Si, выращенные на углеродных волокнах [161]. Для последнего случая было установлено, что с помощью метода осаждения силана на обработанные золотом углеродные волокна возможно получение массивов ННК различной плотности. На рис. 54, *a, b* приведены типичные РЭМ-изображения полученных ННК для высокой (образец А) и низкой (образец В) плотности объектов соответственно. На рис. 54, *c* приведены типичные ВАХ для 2 типов образцов. При этом для образца с малой плотностью ННК были получены рекордные на сегодняшний день значения отсечки поля при 1 мА/см²

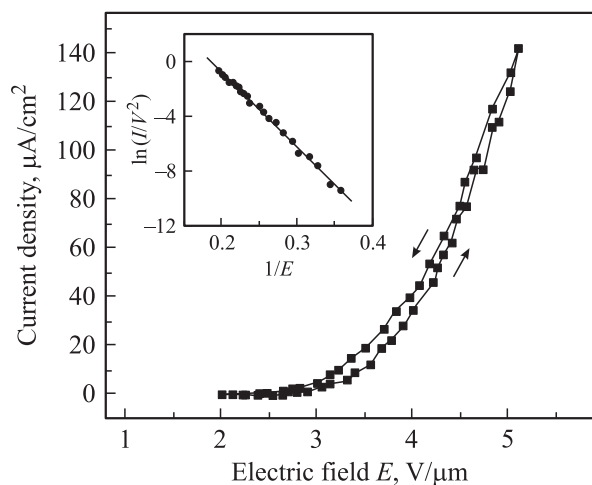


Рис. 53. Типичные ВАХ $I(V)$ в режиме полевой эмиссии для ННК GaAs [43]. На вставке — та же зависимость в координатах Фаулера–Нордгейма.

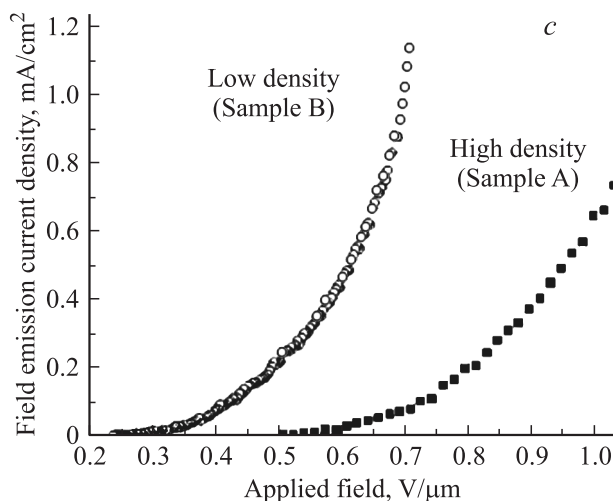
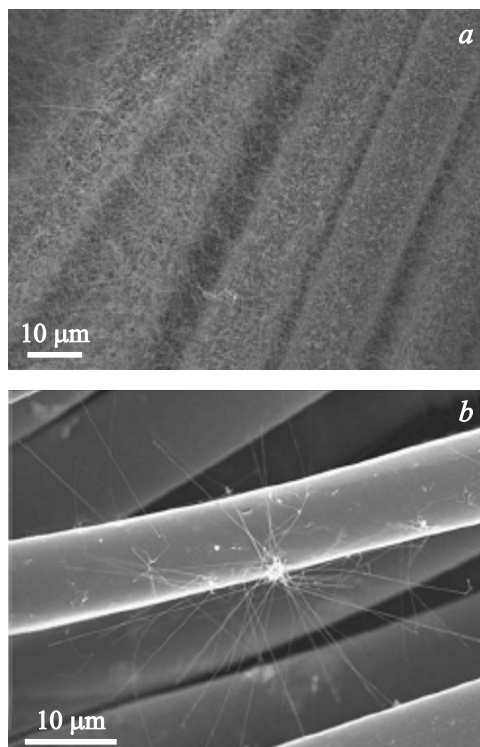


Рис. 54. РЭМ-изображения ННК Si, выращенных на углеродных волокнах: *a* — высокая плотность ННК, образец А; *b* — низкая плотность ННК, образец В. *c* — ВАХ в режиме полевой эмиссии образцов А и В. Данные работы [161].

(0.7 В/мкм), что наряду с относительной дешевизной изготовления данных ННК делает их весьма привлекательными для изготовления эффективных полевых эмиттеров.

4.5. Фотоэлектрические преобразователи

В последнее время наблюдается большой интерес к применению полупроводниковых ННК (Si [162], CdSe [163], ZnO [164–166]), GaAs [167], выращенных на различных подложках, в качестве оптических элементов фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечной

энергии. Большинство имеющихся на сегодняшний день коммерческих солнечных батарей основано на использовании поликристаллического Si. Солнечные батареи второго поколения используют тонкие слои различных материалов [168]. Наиболее современные концепции ФЭП солнечной энергии третьего поколения с высоким отношением КПД/цена требуют применения наноструктур различного типа [169]. Устройства, основанные на ННК, имеют следующие потенциальные преимущества перед стандартными планарными конструкциями [167]:

- низкая цена за счет уменьшения расхода материала;
- увеличение фототока (или фотонапряжения) за счет горячих носителей или многоэкситонных эффектов [170,171], а также за счет увеличения поглощения света [172];
- возможность выращивания на рассогласованных подложках, что радикально расширяет перспективы комбинации материалов с различной шириной запрещенной зоны.

Одной из первых демонстраций использования ННК с p - n -переходом в качестве ФЭП является работа [162]. Оценки [162] приводят к возможным значениям коэффициента преобразования солнечной энергии 15–18% для ННК Si, в зависимости от размеров и морфологии ННК. ННК Si выращивались стандартным методом ГФЭМО на различных подложках (стекло, металлическая фольга, p -Si). На рис. 55 представлена функциональная схема устройства на подложке из нержавеющей стали и типичное РЭМ-изображение солнечного элемента. Изготовление устройства начинается с очистки подложки, на которую методом магнетронного осаждения наносится пленка Ta₂N толщиной 100 нм. Пленка Ta₂N является нижним омическим контактом, а также создает барьер для диффузии частиц при росте ННК. Синтез p -легированных ННК Si:В диаметром (110 ± 30) нм и длиной ~ 16 мкм осуществлялся по механизму ПЖК с использованием Au-катализатора. После этого образец подвергался технологической обработке (с использованием стандартных процедур оксидирования, нанесения фоторезиста и его частичного удаления ионным травлением) для создания диэлектрического изолирующего слоя между ННК. Затем производился рост тонкой (~ 40 нм) аморфной пленки n -легированного кремния a -Si:H методом плазменного химического осаждения. Такой метод создания p - n -перехода одновременно позволяет понизить поверхностную рекомбинацию на ННК. Следующим этапом является осаждение прозрачного проводящего слоя (ITO), создающего электрический контакт между ННК. Точечные омические контакты создаются путем нанесения металлов Ti(50 нм)/Al(2000 нм).

Результаты исследования оптических свойств данного ФЭП приведены на рис. 56. Сравнение спектрального коэффициента отражения с таковым для планарного ФЭП p - i - n -Si (рис. 56, *a*) показывает значительное уменьшение отражения, на 1–2 порядка величины, во всем спектральном диапазоне 300–1000 нм. Данное свойство,

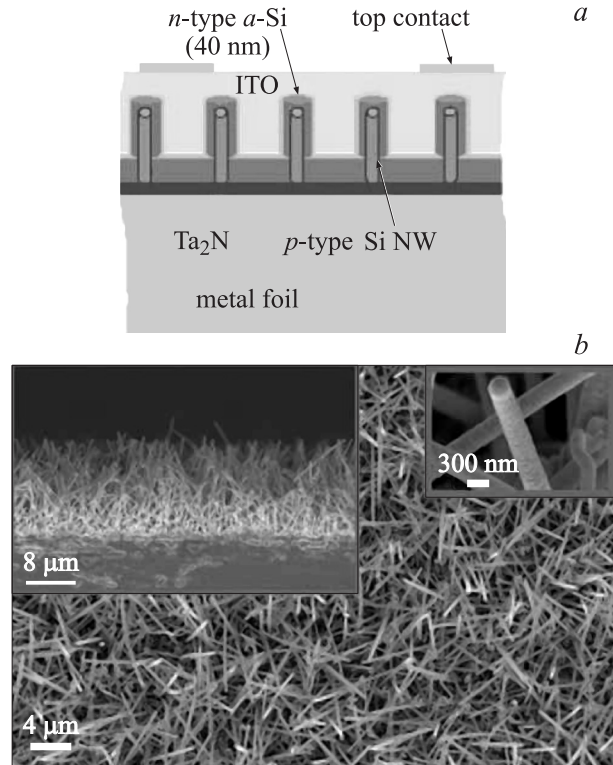


Рис. 55. Структура ФЭП солнечной энергии на основе ННК Si: *a* — функциональная схема устройства; *b* — РЭМ-изображения (вид сверху) ННК Si на фольге из нержавеющей стали. Данные работы [162].

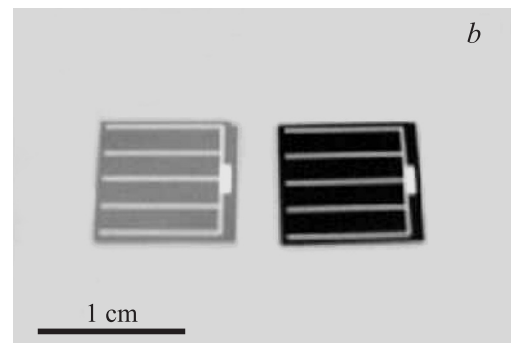
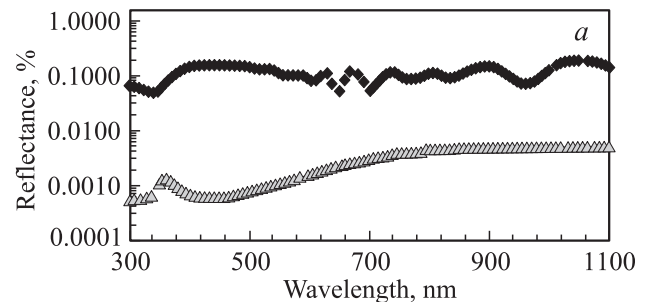


Рис. 56. Оптические характеристики ФЭП солнечной энергии на основе ННК Si: *a* — спектральное распределение коэффициента отражения (нижняя кривая) в сравнении с характеристикой планарного ФЭП p - i - n -Si (верхняя кривая); *b* — внешний вид ФЭП на основе ННК (справа) и планарного ФЭП (слева). Данные работы [162].

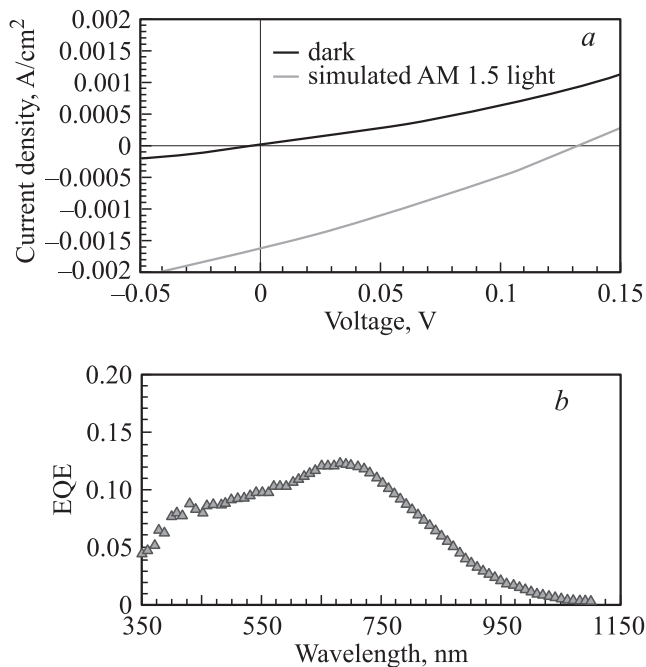


Рис. 57. Оптоэлектрические характеристики ФЭП солнечной энергии на основе ННК Si: *a* — темновая (верхняя кривая) и световая (нижняя кривая) вольт-амперные характеристики; *b* — спектральное распределение EQE. Данные работы [162].

связанное, по-видимому, с геометрическими особенностями ННК, наглядно подтверждается рис. 56, *b*: солнечный элемент с ННК выглядит более темным, чем планарный. Опто-электрические характеристики устройств (при освещении в условиях AM1.5), представленные на рис. 57, *a*, позволяют сделать следующие выводы. В ФЭП на основе ННК Si площадью 1.8 см^2 генерация мощности осуществляется за счет фотовольтаического эффекта с фототоком $\sim 3 \text{ мА}$. Типичное значение напряжения разомкнутой цепи составляет 130 мВ . Несмотря на низкий интегральный коэффициент преобразования ($\sim 0.1\%$), внешний квантовый выход (EQE) ФЭП имеет широкую спектральную характеристику (рис. 57, *b*), показывающую, что фотовольтаический эффект связан с поглощением света в массиве ННК Si. Максимальное значение EQE, равное 12% , достигается при длине волны 690 нм .

В работе [167] для создания прототипа ФЭП солнечной энергии использовались ННК GaAs с *p-n*-переходом радиального типа, когда *p*-легированный материал окружает *n*-легированный. ННК GaAs выращиваются методом МПЭ на *n*-легированных подложках GaAs(111)В с Au-катализатором по стандартной методике ПЖК. Для *n*-легирования используется Te из эффузионной ячейки GaTe; для *p*-легирования используется Be. Номинальные уровни легирования, определенные по спутниковым планарным образцам, составляют $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (Te) и $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (Be). После выращивания легированных ННК ФЭП изготавливаются по следующей методике. На массив ННК методом плазмохимического осаждения

наносится слой оксида SiO_x толщиной $\sim 200 \text{ нм}$. Затем образец покрывается фоторезистом Shipley S1808, проникающим в пространство между ННК. Ионное травление образца в кислородной плазме в течение 2 мин приводит к удалению верхнего слоя фоторезиста над оксидным слоем. Используя фоторезист в пространстве между ННК в качестве маски травления, оксид удаляли с вершин ННК. Данная процедура приводит к электрической изоляции вершин ННК и контактов к тонкой пленке между ННК. Верхний контактный слой изготавливается путем осаждения металлической пленки, состоящей из 50 нм Ti , 100 нм Pt и 1 мкм Au , методом электронного испарения через маску, обеспечивающую точечные контакты диаметром 800 мкм . В некоторых случаях создаются прозрачные контакты из слоя ITO толщиной $\sim 1.2 \text{ мкм}$. Нижний электрический контакт создается путем осаждения 25 нм Ni , 50 нм Ge и 120 нм Au электронным испарением. Затем образцы отжигаются при температуре 400°C в течение 30 с и с помощью эпоксидного клея с Ag присоединяются (со стороны подложки) к медному проводнику для измерения вольт-амперных характеристик.

Далее приводятся результаты измерений для 4 образцов, выращенных в идентичных условиях (толщина слоя золота 1 нм , температура поверхности при росте ННК 550°C , соотношение потоков $\text{As}_2/\text{Ga} = 4.7$, скорость осаждения GaAs 1 мкм/ч). Варьировались только времена легирования Te и Be (см. табл. 2); во всех случаях общее время роста ННК составляло 25 мин. Морфологические исследования ННК проводились методом РЭМ. Оптоэлектрические характеристики ФЭП определялись при освещении устройства симулятором солнечного света Newport 96000 с фильтром AM1.5 G с плотностью мощности $\sim 260 \text{ мВт/см}^2$ (~ 2.6 солнца). Коэффициент полезного действия ФЭП определялся по формуле $I_m V_m / P_{\text{sun}}$, где I_m , V_m — значения тока и напряжения в точке максимума выходной мощности на кривой ВАХ $I(V)$, P_{sun} — оптическая мощность излучателя.

Результаты [167], представленные на рис. 58–60, позволяют сделать следующие выводы:

— осаждение Te для *n*-легирования увеличивает радиальную скорость роста ННК GaAs, что, по-видимому, связано с уменьшением диффузионной длины адатомов на боковых гранях ННК за счет сегрегации Te; данное свойство позволяет получить радиальный *p-n*-переход;

Таблица 2. Времена осаждения Te и Be при легировании GaAs

Образец	Время осаждения Te, мин	Время осаждения Be, мин
A	5	20
B	10	15
C	12.5	12.5
D	15	10

— увеличение времени осаждения Те приводит к уменьшению КПД ФЭП за счет теневого эффекта и перераспределения концентраций легирующих элементов;
 — увеличение КПД в точках, расположенных ближе к краю образца, может объясняться локальным увеличением температуры поверхности и уменьшением влияния Те как поверхностного сурфактанта;

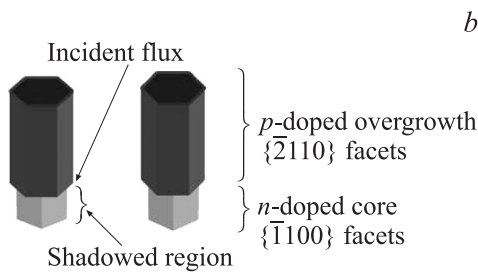
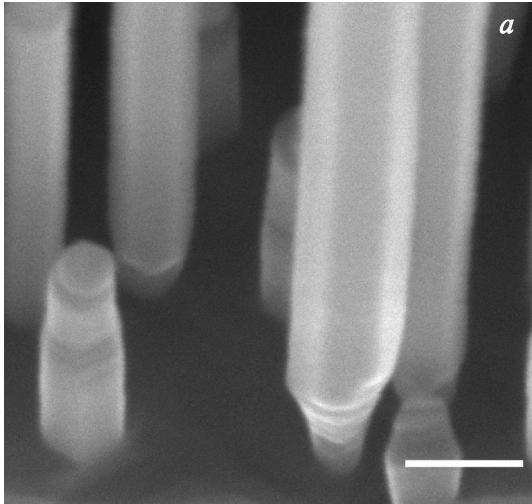


Рис. 58. РЭМ-изображение образца D (масштабная метка 100 нм), на котором видно заострение ННК внизу (a), и модель, иллюстрирующая теновый эффект при заданном угле падения молекулярного пучка (b). Данные работы [167].

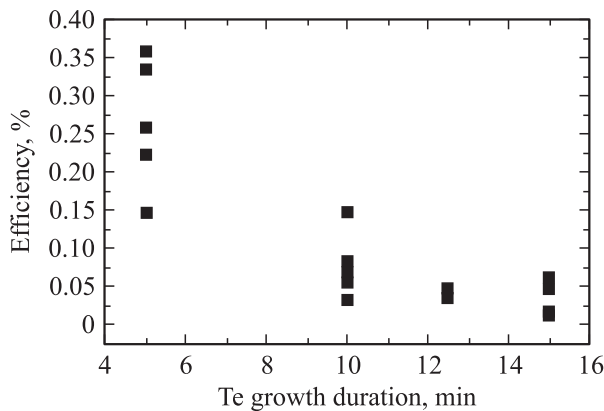


Рис. 59. Коэффициент полезного действия ФЭП на основе образцов А–D. Более высокие значения эффективности соответствуют точкам на периферии образцов. Данные работы [167].

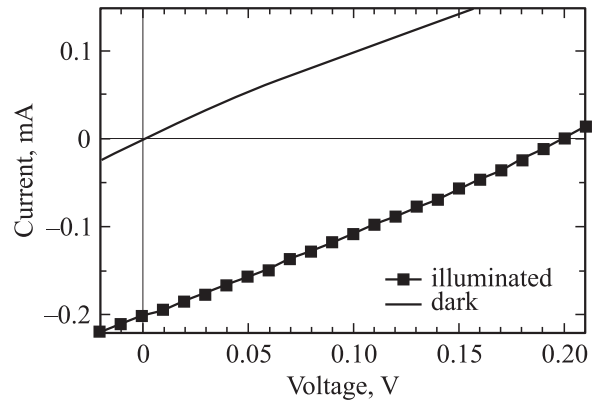


Рис. 60. Вольт-амперные характеристики образца А в темных условиях и при освещении. Данные работы [167].

— наивысшее значение КПД, достигнутое на образце А с осаждением Те в течение 5 мин, составляет 0.38%.

Тем не менее в этой же работе сообщается, что на крае образца (более высокая температура роста) значение КПД достигает 0.83%.

4.6. Наносенсоры

В работах [11,15,16,18] исследовались возможности применения полупроводниковых ННК в качестве активного элемента наносенсоров для экспресс-диагностики различных химических и биологических объектов. В частности, в [11] ННК Si использовались для электрического детектирования одиночных вирусов. Как известно [173], вирусы являются одним из наиболее распространенных источников заболеваний человека; в последнее время увеличивается опасность их применения в биологическом оружии и при террористических атаках. Имеющиеся методы анализа, описанные в [174–176], не обеспечивают детектирование вирусов в малых концентрациях и часто требуют сложных манипуляций с образцами, что неудобно для инфицированных проб. Одним из перспективных новых подходов является прямой анализ электрических сигналов от ННК, изменяющих сопротивление при адсорбции заряженных макромолекул на рецепторах, присоединенных к поверхности.

Использованные в [11] легированные ННК Si были выращены методом ГФЭМО по механизму ПЖК с каплями Au диаметром 20 нм. Стандартными методами фотолитографии данные ННК были затем сконфигурированы как планарные полевые транзисторы с омическими Ni-контактами на подложках Si с окисным слоем толщиной ~ 600 нм. Для изоляции контактов производилось осаждение ~ 50 нм Si₃N₄. Расстояние между электродами (длина ННК) составляло 2 мкм. Поверхность ННК модифицировалась специфическими к исследуемым вирусам антителами (например, антигемагглютинин для гриппа А) путем специальной реакции в растворе. Поверхностная плотность антител изменялась в зависимости от времени

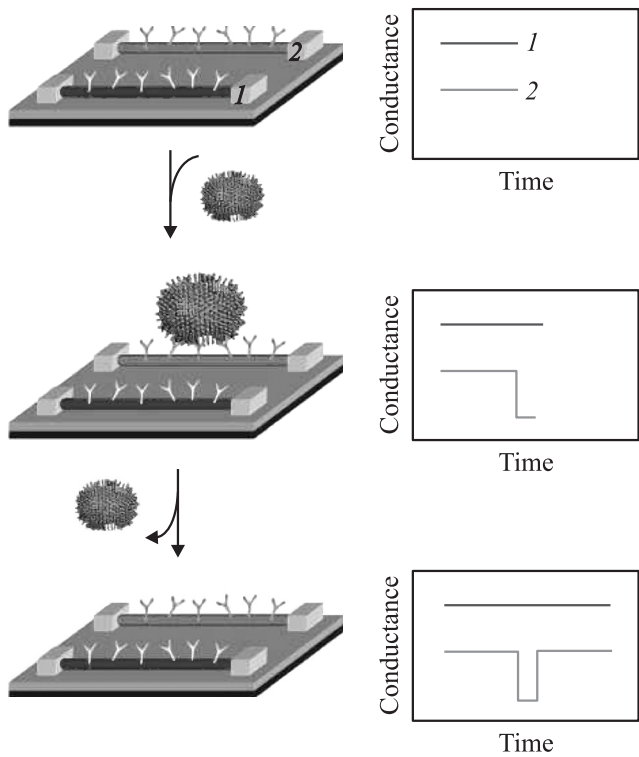


Рис. 61. Модель детектирования одиночных вирусов с помощью ННК 1 и 2, модифицированных специфическими антителами. Слева — связывание и отрыв вируса от поверхности ННК 2, справа — соответствующий скачок проводимости [11].

реакции. Жидкие пробы с растворенными в различных концентрациях вирусами (грипп А и некоторые другие) доставлялись к устройству через микрофлюидные каналы. Схематическое изображение процесса детектирования дано на рис. 61. Связывание вируса со специфическим антителом на поверхности ННК приводит к скачку проводимости от базового значения; отрыв вируса от антитела соответствует обратному скачку. Для ННК с проводимостью p -типа величина проводимости уменьшается при положительном и возрастает при отрицательном поверхностном заряде вируса. Проводимость второго ННК в отсутствие вируса остается неизменной. При регистрации сигналов от одиночных ННК сенсор позволяет проводить одновременное детектирование нескольких вирусов с разрешением в реальном времени.

Результаты исследований вирусов гриппа А позволяют сделать следующие выводы [11]. Во-первых, измерения проводимости двух ННК из приборного массива (рис. 62, *a*) регистрируют хорошо разрешенные во времени дискретные скачки в процессе протекания раствора, содержащего ~ 100 вирусов на 1 мл. Во-вторых, амплитуда и длительность пиков специфичны для данного ННК, что свидетельствует о воспроизводимости электрических характеристик и равномерной по поверхности плотности антител. В-третьих, имеется оптимальная концентрация антител, повышение которой сопровождается потерей разрешения электрических сигналов, а

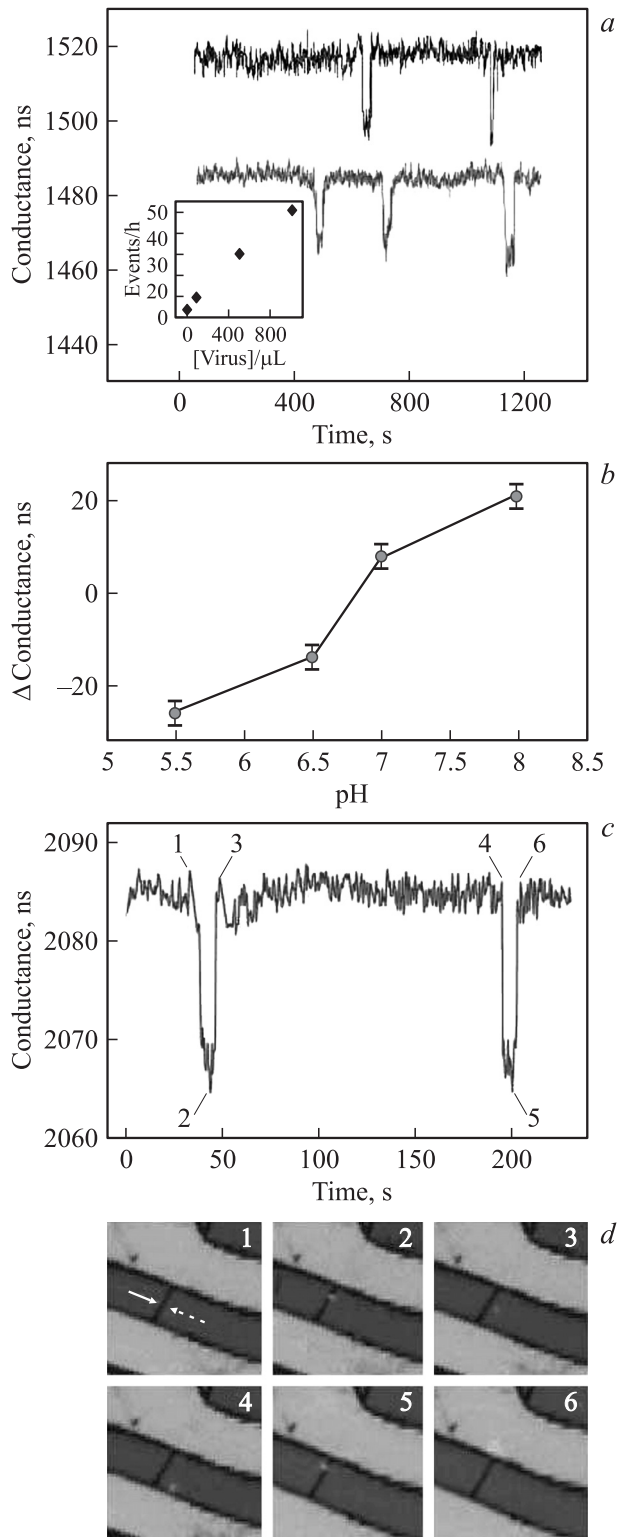


Рис. 62. Селективное детектирование вирусов. *a* — временные зависимости проводимости двух ННК после введения раствора с вирусами гриппа А; на вставке — зависимость частоты пиков от концентрации вирусов. *b* — зависимость разности проводимости модифицированного и немодифицированного ННК от pH раствора. (*c*, *d*) — электрическое (*c*) и оптическое (*d*) детектирование вирусов; точки 1–6 (*c*) соответствуют оптическим изображениям 1–6 (*d*), где вирус изображается в виде темного пятна. Данные работы [11].

понижение — потерей чувствительности. В-четвертых, скачки проводимости от двух ННК в микрофлюидном канале некоррелированы во времени, что подтверждает стохастический характер процесса связывания вирусов. Наконец, число регистрируемых импульсов оказывается прямо пропорциональным концентрации вирусов (см. вставку на рис. 62, *a*). Измеренные зависимости от pH (рис. 62, *b*) показывают увеличение разности проводимости при увеличении pH раствора с нулевой точкой между 6.5 и 7 pH. Сравнение электрических измерений с независимой оптической диагностикой вирусов с флюоресцентной меткой (рис. 62, *c*) доказывает, что каждое изменение проводимости в точности соответствует связыванию и отрыву вируса на поверхности ННК.

Авторы выражают благодарность Р.А. Сурису (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН), И.П. Сошникову, Н.В. Сибиреву, А.Д. Буравлеву, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.А. Егорову (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, ИАП РАН, СПбФТ НОЦ РАН), F. Glas, J.C. Harmand, G. Patriarche, M. Tchernycheva (LPN CNRS), C. Chang-Hasnain (UC Berkeley) за предоставленные материалы и полезные обсуждения.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке различными научными программами президиума РАН и президиума СПбНЦ РАН, грантами РФФИ и программой SANDiE.

Список литературы

[1] H. Sakaki. *Jpn. Appl. Phys.*, **19**, L735 (1980).
 [2] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
 [3] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
 [4] P.M. Petroff, A.C. Gossard, W. Wiegmann. *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 620 (1984).
 [5] R. Bhat, E. Kapon, S. Simhony, E. Colas, D.M. Hwang, N.G. Stoffel, M.A. Koza. *J. Cryst. Growth*, **107**, 716 (1991).
 [6] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi. *J. Appl. Phys.*, **77**, 447 (1995).
 [7] Y. Cui, C.M. Lieber. *Science*, **91**, 851 (2001).
 [8] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, C.M. Lieber. *Adv. Mater.*, **16**, 1890 (2004).
 [9] A.B. Greytak, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, C.M. Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4176 (2004).
 [10] Y. Huang, C.M. Lieber. *Pure Appl. Chem.*, **76**, 2051 (2004).
 [11] E. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, C.M. Lieber. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 14017 (2004).
 [12] R.S. Friedman, M.C. McAlpine, D.S. Ricketts, D. Ham, C.M. Lieber. *Nature*, **434**, 1085 (2005).
 [13] Y. Li, J. Xiang, F. Qian, S. Gradecak, Y. Wu, H. Yan, D.A. Blom, C.M. Lieber. *Nano Lett.*, **6**, 1468 (2006).
 [14] S. Gradecak, F. Qian, Y. Li, H.G. Park, C.M. Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 173111 (2005).
 [15] F. Patolsky, G.F. Zheng, C.M. Lieber. *Anal. Chem.*, **78**, 4260 (2006).
 [16] O. Hayden, G.F. Zheng, P. Agarwal, C.M. Lieber. *Small*, **3**, 2048 (2007).

[17] J. Xiang, W. Lu, Y.J. Hu, Y. Wu, H. Yan, C.M. Lieber. *Nature*, **441**, 489 (2006).
 [18] F. Patolsky, G. Zheng, C.M. Lieber. *Nanomedicine*, **1**, 51 (2006).
 [19] G.C. Liang, J. Xiang, N. Kharache, G. Klimeck, C.M. Lieber, M. Lundstrom. *Nano Lett.*, **7**, 642 (2007).
 [20] W. Lu, C.M. Lieber. *Nature Mater.*, **6**, 841 (2007).
 [21] B.J. Ohlsson, M.T. Björk, M.H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3335 (2001).
 [22] M.T. 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).
 [23] M.T. Björk, B.J. Ohlsson, C. Thelander, A.I. Persson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4458 (2002).
 [24] B.J. Ohlsson, M.T. Björk, A.I. Persson, C. Thelander, L.R. Wallenberg, M.H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson. *Physica E*, **13**, 1126 (2002).
 [25] K.A. Dick, K. Deppert, M.W. Larsson, T. Martensson, W. Seifert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *Nature Mater.*, **3**, 380 (2004).
 [26] J. Johansson, L.S. Karlsson, C.P.T. Svensson, T. Martensson, B.A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert. *Nature Mater.*, **5**, 574 (2006).
 [27] T. Bryllert, L.E. Wernersson, T. Lowgren, L. Samuelson. *Nanotechnology*, **17**, S227 (2006).
 [28] T. Martensson, P. Carlberg, M. Borgstrom, L. Montelius, W. Seifert, L. Samuelson. *Nano Lett.*, **4**, 699 (2004).
 [29] W. Seifert, M. Borgstrom, K. Deppert, K.A. Dick, J. Johansson, M.W. Larsson, T. Martensson, N. Skold, C.P.T. Svensson, B.A. Wacaser, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *J. Cryst. Growth*, **272**, 211 (2004).
 [30] A.I. Persson, M.W. Larsson, S. Stengstrom, B.J. Ohlsson, L. Samuelson, L.R. Wallenberg. *Nature Mater.*, **3**, 677 (2004).
 [31] C. Thelander, H.A. Nilsson, L.E. Jensen, L. Samuelson. *Nano Lett.*, **5**, 635 (2005).
 [32] H.A. Nilsson, C. Thelander, L.E. Froberg, J.B. Wagner, L. Samuelson. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 163101 (2006).
 [33] K.A. Dick, K. Deppert, T. Martensson, S. Mandl, L. Samuelson, W. Seifert. *Nano Lett.*, **5**, 761 (2005).
 [34] A.I. Persson, L.E. Froberg, S. Jeppesen, M.T. Björk, L. Samuelson. *J. Appl. Phys.*, **101**, 034313 (2007).
 [35] D. Li, Y. Wu, P. Kim, P. Yang, A. Majumdar. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3186 (2003).
 [36] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2934 (2003).
 [37] A.I. Hochbaum, R. Fan, R. He, P. Yang. *Nano Lett.*, **5**, 457 (2005).
 [38] P.J. Pauzauskie, P. Yang. *Mater. Today*, **9**(10), 36 (2006).
 [39] M. Law, L.E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, P. Yang. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22652 (2006).
 [40] R. Fan, P. Yang. *Nano Lett.*, **6**, 973 (2006).
 [41] P. Pauzauskie, D. Sirbulys, P. Yang. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 143903 (2006).
 [42] Y. Nakayama, P.J. Pauzauskie, A. Radenovic, R.M. Onorato, R.J. Saykally, J. Liphardt, P. Yang. *Nature*, **447**, 1098 (2007).
 [43] C.Y. Zhi, X.D. Bai, E.G. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 213108 (2005).
 [44] L.C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, C. Chase, N.P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 043115 (2007).

- [45] L.E. Fröberg, W. Seifert, J. Johansson. *Phys. Rev. B*, **76**, 153 401 (2007).
- [46] L. Schubert, P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, F.M. Kolb, L. Long, U. Gösele, T.Y. Tan. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4968 (2004).
- [47] B. Fuhrmann, H.S. Leipner, H.-R. Hoche, L. Shubert, P. Werner, U. Gösele. *Nano Lett.*, **5**, 2524 (2005).
- [48] А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, И.П. Сошников, В.М. Устинов. *ФТП*, **38**, 1217 (2004).
- [49] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B*, **71**, 205 325 (2005).
- [50] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов. *ФТП*, **39**, 587 (2005).
- [51] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M.-N. Mérat-Combes, L. Travers, F. Glas. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203 101 (2005).
- [52] J.C. Harmand, M. Tchernycheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, G. Cirlin. *J. Cryst. Growth*, **301–302**, 853 (2007).
- [53] А.А. Тонких, Г.Э. Цирлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, Н.К. Полиakov, В.М. Устинов. *Phys. Status Solidi A*, **203**, 1365 (2006).
- [54] M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J.-C. Harmand, Le Si Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou, F. Julien. *Nanotechnology*, **18**, 385 306 (2007).
- [55] R.K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, H. Lüth. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123 117 (2007).
- [56] R. Meijers, T. Richter, R. Calarco, T. Stoica, H.P. Boehm, M. Marso, H. Lüth. *J. Cryst. Growth*, **289**, 381 (2006).
- [57] M.C. Plante, R.R. LaPierre. *J. Cryst. Growth*, **286** (2), 394 (2006).
- [58] G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, I.P. Soshnikov, N.K. Polyakov, V.G. Dubrovskii, V.M. Ustinov. *Czechoslovak. J. Phys.*, **56**, 13 (2006).
- [59] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. *J. Cryst. Growth*, **289**, 31 (2006).
- [60] И.П. Сошников, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Б.Т. Барченко, А.В. Вертеха, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. *Письма ЖТФ*, **32** (12), 28 (2006).
- [61] H.T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y.P. Chen, M. Meuyappan. *Nano Lett.*, **4**, 1247 (2004).
- [62] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, N.V. Sibirev, V.M. Ustinov. *Phys. Status Solidi B*, **241**, R30 (2004).
- [63] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *J. Cryst. Growth*, **304**, 504 (2007).
- [64] T. Bryllert, L.-E. Wernersson, L.E. Froberg, L. Samuelson. *IEEE Electron Dev. Lett.*, **27** (5), 323 (2006).
- [65] Г.Э. Цырлин, М. Тchernycheva, С. Sartel, J. Patriarche, L. Vila, J.C. Harmand. *Тр. X Межд. симп. „Нанотехника и наноэлектроника“* (Н. Новгород, ИФМ РАН, 2007) с. 211.
- [66] M. Tchernycheva, L. Travers, G. Patriarche, J.C. Harmand, G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii. *J. Appl. Phys.*, **102**, 094 313 (2007).
- [67] *Binary alloy phase diagrams, 2nd edn*, ed. by T.V. Massalski (ASM Int. Metals Park, Ohio, 1990) v. 1, p. 369.
- [68] В.В. Мамутин. *Письма ЖТФ*, **25** (18), 55 (1999).
- [69] J. Noborisaka, J. Motohisa, T. Fukui. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 213 102 (2005).
- [70] P. Mohan, J. Motohisa, T. Fukui. *Nanotechnology*, **16**, 2903 (2005).
- [71] J. Noborisaka, J. Motohisa, S. Hara, T. Fukui. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 093 109 (2005).
- [72] J. Motohisa, T. Fukui. *Proc. SPIE*, **6370**, 637 00B (2006).
- [73] M. Akabori, J. Takeda, J. Motohisa, T. Fukui. *Nanotechnology*, **14**, 1071 (2003).
- [74] M. Inari, J. Takeda, J. Motohisa, T. Fukui. *Physica E*, **21**, 620 (2004).
- [75] Е.И. Гиваргизов, А.А. Чернов. *Кристаллография*, **18**, 147 (1973).
- [76] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин. *Письма ЖТФ*, **30** (16), 41 (2004).
- [77] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys. Rev. E*, **70**, 031 604 (2004).
- [78] A. Zangwill. *Physics at surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [79] Landolt-Börnstein. *New Series, Group III, v. 41, pt A* (Springer, Berlin, 2006). [*Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds*, ed. by U. Rössler.]
- [80] D. Kashchiev. *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Oxford, Butterworth Heinemann, 2000).
- [81] D. Kashchiev. *Cryst. Growth and Design*, **6**, 1154 (2006).
- [82] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров. *Современная кристаллография. Т. 3: Образование кристаллов* (М., Наука, 1980).
- [83] Н.В. Сибирев, В.Г. Дубровский. *Письма ЖТФ*, **30** (18), 79 (2004).
- [84] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, J.C. Harmand, F. Glas. *Phys. Rev. B*, **78**, 235 301 (2008).
- [85] F. Glas, J.C. Harmand, J. Patriarche. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 146 101 (2007).
- [86] S. Koshiba, Y. Nakamura, M. Tsuchiya, H. Noge, H. Kano, Y. Nagamune, T. Noda, H. Sakaki. *J. Appl. Phys.*, **76**, 4138 (1994).
- [87] T. Takebe, M. Fujii, T. Yamamoto, K. Fujita, T. Watanabe. *J. Appl. Phys.*, **81**, 7273 (1997).
- [88] W. Dittmar, K. Neumann. In: *Growth and perfection of crystals*, ed. by R.H. Doremus, B.W. Roberts, E. Turnbull (N.Y., John Wiley, 1958) p. 121.
- [89] J.M. Blakely, K.A. Jackson. *J. Chem. Phys.*, **37**, 428 (1962).
- [90] V. Ruth, J.R. Hirth. *J. Chem. Phys.*, **41**, 31 (1964).
- [91] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Р.А. Сурис, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов, М. Тchernycheva, J.C. Harmand. *ФТП*, **40**, 1103 (2006).
- [92] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, R.A. Suris, G.E. Cirlin, J.C. Harmand, V.M. Ustinov. *Surf. Sci.*, **601**, 4395 (2007).
- [93] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, W.H. Chen, R. Larde, E. Cadel, P. Pareige, T. Xu, B. Grandidier, J.-P. Nys, D. Stievenard, M. Moewe, L.C. Chuang, C. Chang-Hasnain. *Phys. Rev. B*, **79**, 205316 (2009).
- [94] J. Johansson, C.P.T. Svensson, T. Mårtensson, L. Samuelson, W. Seifert. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13 567 (2005).
- [95] W. Miller, S. Succi. *Phys. Rev. E*, **76**, 031 601 (2007).
- [96] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, J.C. Harmand, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. E*, **73**, 021 603 (2006).
- [97] M.T. Björk, B.J. Ohlsson, T. Saas, A.I. Persson, C. Thelander, M.H. Magnusson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *Nano Lett.*, **2** (2), 87 (2002).

- [98] L.C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, C. Chang-Hasnain. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 013 121 (2008).
- [99] V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, A.Yu. Egorov, N.A. Maleev. *Quantum dot lasers* (N.Y., Oxford University Press, 2003).
- [100] F. Glas. *Phys. Rev. B*, **74**, 121 302 (2006).
- [101] M.V. Barton. *J. Appl. Mech.*, **8**, A97 (1941).
- [102] E.A. Fitzgerald. *Mater. Sci. Rep.*, **7**, 87 (1991).
- [103] I.A. Ovid'ko. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 046 103 (2002).
- [104] B.J. Spencer, J. Tersoff. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2633 (2000).
- [105] C.P.T. Swensson, W. Seifert, M.W. Larsson, L.R. Wallenberg, J. Strangl, G. Bauer, L. Samuelson. *Nanotechnology*, **16**, 936 (2005).
- [106] M.A. Verheijen, G. Immink, T. de Smet, M.T. Borgstrom, E.P.A.M. Bakkers. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1353 (2006).
- [107] E. Ertekin, P.A. Greaney, D.C. Chrzan. *J. Appl. Phys.*, **97**, 114 325 (2005).
- [108] M.I. McMahon, R.J. Nelmes. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 215 505 (2005).
- [109] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, T. Ito. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L275 (2006).
- [110] C.-Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **46**, 10 086 (1992).
- [111] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, А.А. Тонких, Ю.Б. Самсоненко, В.Г. Дубровский, В.М. Устинов, О.М. Горбенко, D. Litvinov, D. Gerthsen. *ФТП*, **47**, 2121 (2005).
- [112] S.-G. Ihn, J.-I. Song, Y.-H. Kim, J.Y. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 053 106 (2006).
- [113] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика* (М., Наука, 1964).
- [114] A. Fontcuberta i Morral, J. Arbiol, J.D. Prades, A. Cirera, J.R. Morante. *Adv. Mater.*, **19**, 1347 (2007).
- [115] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, Н.В. Сибирев, В.Г. Дубровский, Ю.Б. Самсоненко, D. Litvinov, D. Gerthsen. *Письма ЖТФ*, **34** (12), 88 (2008).
- [116] T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito. *Phys. Rev. B*, **73**, 235 308 (2006).
- [117] R. Leitsmann, F. Bechstedt. *J. Appl. Phys.*, **102**, 063 528 (2007).
- [118] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys. Rev. B*, **77**, 035 414 (2008).
- [119] I.T. Steinberger. *Progr. Cryst. Growth Charact.*, **7**, 7 (1983).
- [120] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, A. Fontcuberta i Morral. *Phys. Rev. B*, **77**, 155 326 (2008).
- [121] D.J. Eaglesham, A.E. White, L.C. Feldman, N. Moriya, D.C. Jacobson. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1643 (1993).
- [122] A.A. Stekolnikov, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **72**, 125 326 (2005).
- [123] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев. *Письма ЖТФ*, **32** (5), 1 (2006).
- [124] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН*, **168**, 1083 (1998).
- [125] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин. *ФТП*, **39**, 1312 (2005).
- [126] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, M. Tchernycheva, J.C. Harmand, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. E*, **77**, 031 606 (2008).
- [127] Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, В.Г. Дубровский, Е. Аршанский. *Письма ЖТФ*, **32** (7), 28 (2006).
- [128] F. Glas, J.C. Harmand. *Phys. Rev. B*, **73**, 155 320 (2006).
- [129] А.Т. Галисултанов, И.А. Федоров, И.П. Сошников, Н.В. Сибирев, В.Г. Дубровский. *Письма ЖТФ*, **34** (12), 34 (2008).
- [130] M. Borgström, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert. *J. Cryst. Growth*, **260**, 18 (2004).
- [131] F.M. Ross, J. Tersoff, M.C. Reuter. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 146 104 (2005).
- [132] E.I. Givargizov. *J. Cryst. Growth*, **31**, 20 (1975).
- [133] H.Z. Zhang, D.P. Yu, Y. Ding, Z.G. Bai, Q.L. Hang, S.Q. Feng. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3396 (1998).
- [134] F.M. Kolb, H. Hofmeister, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gosele, D.D. Ma, S.-T. Lee. *J. Electrochem. Soc.*, **151**, G472 (2004).
- [135] J.B. Hannon, S. Kodambaka, F.M. Ross, R.M. Tromp. *Nature*, **440** (2), 69 (2006).
- [136] H.Y. Peng, N. Wang, W.S. Shi, Y.F. Zhang, C.S. Lee, S.T. Lee. *J. Appl. Phys.*, **89**, 727 (2001).
- [137] M. Moewe, L.C. Chuang, V.G. Dubrovskii, C. Chang-Hasnain. *J. Appl. Phys.*, **104**, 044 313 (2008).
- [138] K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma. *J. Appl. Phys.*, **75**, 4220 (1994).
- [139] Z.H. Wu, M. Sun, X.Y. Mei, H.E. Ruda. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 657 (2004).
- [140] S. Reitzenstain, S. Muench, C. Hoffmann, A. Forchel, S. Crankshaw, L.C. Chuang, M. Moewe, C. Chang-Hasnain. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 091 103 (2007).
- [141] M.S. Gudiksen, J. Wang, C. Lieber. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4036 (2002).
- [142] M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen, H. Jiang, E.I. Kauppinen. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 063 119 (2006).
- [143] Ю.Б. Самсоненко, Г.Э. Цырлин, В.А. Егоров, Н.К. Поляков, В.П. Улин, В.Г. Дубровский. *ФТП*, **42**, 1478 (2008).
- [144] M. Tchernycheva, G.E. Cirlin, G. Patriarche, L. Travers, V. Zwiller, U. Perinetti, J.-C. Harmand. *Nano Lett.*, **7**, 1500 (2007).
- [145] T. Stoica, R.J. Meijers, R. Calarco, T. Richter, E. Sutter, H. Lüth. *Nano Lett.*, **6**, 1541 (2007).
- [146] Y.S. Park, S.-H. Lee, J.-E. Ob, C.-M. Park, T.-W. Kang. *J. Cryst. Growth*, **282**, 313 (2005).
- [147] B. Peichal, J. Yoo, A. Elshaer, A. Che Mofor, G.-C. Yi, A. Bakin, A. Waag, F. Donatini, Le Si Dang. *Phys. Status Solidi B*, **244**, 1458 (2007).
- [148] О.А. Неучева, А.А. Евстапов, Ю.Б. Самсоненко, Г.Э. Цырлин. *Письма ЖТФ*, **33** (21), 56 (2007).
- [149] C.J. Novotny, E.T. Yu, P.K.L. Yu. *Nano Lett.*, **8**, 775 (2008).
- [150] S.H. Park, S.-H. Kim, S.-W. Han. *Nanotechnology*, **18**, 055 608 (2007).
- [151] E.D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J. A. van Dam, L.P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M.T. Borgstrom, O. Wunnicke, M.A. Verheijen, E.P.A.M. Bakkers. *Nano Lett.*, **7**, 367 (2007).
- [152] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Wever, R. Russo, P. Yang. *Science*, **292**, 1897 (2001).
- [153] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C.M. Lieber. *Nature (London)*, **421**, 17 (2003).
- [154] C. Ellstrom, W. Seifert, C. Pryor, L. Samuelson, M.-E. Pistol. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 295 211 (2007).
- [155] H.-J. Kim, C.-H. Lee, D.-W. Kim, G. Chul. *Nanotechnology*, **17**, S327 (2006).
- [156] A.D. Bouravleuv, K. Minami, T. Ishibashi, K. Sato. *Phys. Status Solidi A*, **203**, 2793 (2006).
- [157] A.D. Bouravleuv, S. Mitani, Re. M. Rubinger, M.C. do Carmo, N.A. Sobolev, T. Ishibashi, A. Koukitu, K. Takanashi, K. Sato. *Physica E*, **40**, 2037 (2008).
- [158] J. Sadowski, P. Dłuzewski, S. Kret, E. Janik, E. Łusakowska, J. Kanski, A. Presz, F. Terki, S. Charar, D. Tang. *Nano Lett.*, **7**, 2724 (2007).

- [159] Q. Wan, P. Feng, T.H. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 123 102 (2006).
- [160] C.-Y. Lee, M.-P. Lu, K.-F. Liao, W.-W. Wu, L.-J. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 113 109 (2008).
- [161] B. Zeng, G. Xiong, S. Chen, W. Wang, D.Z. Wang, Z.F. Ren. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 033 112 (2007).
- [162] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B.A. Korevaar, O. Sulima, J. Rand. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 233 117 (2007).
- [163] W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos. *Science*, **295**, 2425 (2002).
- [164] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang. *Nature Mater.*, **4**, 455 (2005).
- [165] J.B. Baxter, E.S. Aydil. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 053 114 (2005).
- [166] J.B. Baxter, A.M. Walker, K. van Ommering, E.S. Aydil. *Nanotechnology*, **17**, S304 (2006).
- [167] J.A. Czaban, D.A. Thompson, R.R. LaPierre. *Nano Lett.*, **9**, 148 (2009).
- [168] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, H. Keppner. *Science*, **285**, 692 (1999).
- [169] M.A. Green. *Proc. 4th World Conf. Photovoltaic Energy Conversion* (2006) v. 1, p. 15.
- [170] A. Luque, A. Marti, A.J. Nozik. *MRS Bull.*, **32**, 236 (2007).
- [171] R.D. Schaller, V.M. Agranovich, V.I. Klimov. *Nature Phys.*, **1**, 189 (2005).
- [172] L. Hu, G. Chen. *Nano Lett.*, **7**, 3249 (2007).
- [173] E. Strauss, J. Strauss, E.G. Strauss. In: *Viruses and Human Disease*, ed. by J. Strauss, E. Strauss (Academic, San Diego, 2001) p. 1.
- [174] *Essentials of Diagnostic Virology*, ed. by G.A. Storch (Churchill-Livingstone, N.Y., 1999) p. 1.
- [175] E.M. Elnifro, A.M. Ashshi, R.J. Cooper, P.E. Klapper. *Clin. Microbiol. Rev.*, **13**, 559 (2000).
- [176] I.M. Mackay, K.E. Arden, A. Nitsche. *Nucleic Acids Res.*, **30**, 1292 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

Semiconductor nanowires: synthesis, properties and applications

V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov

Saint-Petersburg Physics and Technology Center for Research and Education, Russian Academy of Sciences, 195220 St. Petersburg, Russia
 Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia
 Institute for Analytical Instrumentation, Russian Academy of Sciences, 190103 St. Petersburg, Russia

Abstract We present a review of recent concerning semiconductor nanowires. Physical aspects of the „vapor-liquid-solid“ growth of nanowires as well as different epitaxy techniques of nanowire fabrication are presented. We consider in detail various thermodynamic and kinetic factors influencing the morphology, composition and crystal structure of nanowire ensembles. Major theoretical models of nanowire growth and crystal phase are analyzed. We also present the data on physical properties of nanowires and discuss the potential applications in nanophotonic, nanoelectronic and nanosensing devices.