

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

На правах рукописи

Настовьяк Алла Георгиевна

Кинетика и механизмы формирования нановискеров в системах Si-Au, Ge-Au (моделирование)

01.04.10 «Физика полупроводников»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель: к. ф.-м. н. Шварц Наталия Львовна

Новосибирск – 2010

Список используемых обозначений и сокращений

а.м. – атомное место

ГП - гетеропереход

ГФМЛЭ – газофазная молекулярно-лучевая эпитаксия

МК – Монте-Карло

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

МС - монослой

НВ - нановискер

ПЖК – пар-жидкость-кристалл

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ab initio – расчеты из первых принципов

CVD (chemical vapor deposition) – химическое осаждение из газовой фазы

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
ГЛАВА 1. Основные закономерности роста	11
1.1. Общая схема роста нановискеров.	11
1.2. Структура, морфология и распределение по размерам ансамбля нитевидных нанокристаллов	21
1.3. Влияние ростовых условий на рост нановискеров.	28
1.4. Зависимость скорости роста нановискеров от диаметра капиллярной затравки	29
1.5. Создание p-n и гетеропереходов в нановискерах	30
1.6. Нановискеры на основе растворов $Si_{1-x}Ge_x$	34
1.7. Основные модели роста нановискеров.	35
1.8. Минимальный и максимальный диаметр нановискеров.	39
1.9. Лимитирующая стадия процесса	40
Заключение к главе 1	44
ГЛАВА 2. Монте-Карло модель роста нитевидных нанокристаллов	45
2.1. Описание модели	45
2.2. Описание модельной системы	47
Заключение к главе 2	62
ГЛАВА 3. Моделирование роста однокомпонентных нитевидных нанокристаллов	63
3.1. Влияние смачиваемости поверхности подложки веществом затравки на морфологию нановискеров	63
3.2. Морфология нановискеров в зависимости от условий роста	65
3.3. Зависимость скорости роста нановискеров Si от диаметра капли.	73
3.4. Зависимость скорости роста нановискеров Si от условий осаждения	78
Заключение к главе 3	81
ГЛАВА 4. Моделирование роста Si-Ge нановискеров.	82

4.1. Аксиальные гетеропереходы Si-Ge в нанопроволоках	82
4.2. Рост $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ нановискеров	92
Заключение к главе 4	95
Заключение	96
Публикации по теме диссертации	98
Список литературы	102

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В последнее время в микро- и наноэлектронике находят применения вертикальные нанопроволоки или нановискеры (НВ) – нанокристаллы с отношением длина/диаметр 10 и более. Рост таких нитевидных кристаллов возможен на основе широкого круга материалов: металлов, керамик, полупроводников [1]. Полупроводниковые НВ обладают уникальными электронными и оптическими свойствами [2-4], что делает возможным применение нановискеров в современных микро- и оптоэлектронных приборах [5-7]. На основе вертикальных нитевидных кристаллов созданы полевые транзисторы [8-10]. Отдельные вертикальные Si нанокристаллы применяются как зонды для атомно-силовой микроскопии, а регулярные ансамбли вискероов используются в качестве полевых острийных эмиттеров электронов и ионов [11]. Вертикальные нанопроволоки на основе A^3B^5 перспективны с точки зрения получения люминесценции в видимом и инфракрасном диапазоне. Одной из перспектив применения НВ является их использование в качестве химических и биологических сенсоров [12-13]. Особый интерес представляют кремниевые и германий-кремниевые нановискеры в связи с возможностью создания наноэлектронных приборов на их основе, совместимых с традиционной кремниевой технологией. Использование гетероструктур кремний - германий позволяет улучшить приборные характеристики. Так, на германиевых вискерах, покрытых кремниевой оболочкой, создаются вертикальные транзисторы с более высокой подвижностью, а вискеры с аксиальной гетероструктурой Si-Ge пригодны для создания туннельных приборов. Si и Ge образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения $Si_{1-x}Ge_x$, что позволяет менять физические свойства материала.

Для выращивания полупроводниковых нановискеров применяют различные методики: газофазную эпитаксию из металл-органических соединений [14], химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [15], молекулярно-лучевую эпитаксию (МЛЭ) [16], метод магнетронного осаждения [17], газофазную МЛЭ (ГФМЛЭ) [18], лазерную абляцию [19].

В зависимости от условий роста и используемых материалов НВ имеют различную морфологию: могут расти прямыми или искривленными, быть полыми, иметь ответвления [20-22]. Практический интерес представляют упорядоченные массивы прямых НВ с малым разбросом по размерам и полые НВ. Полые НВ обладают меньшей массой и большей площадью поверхности по сравнению со сплошными, что повышает их чувствительность как сенсоров массы [23]. Так как морфология может влиять на электронно-оптические и механические свойства НВ, то процессы роста интенсивно исследуются как экспериментально, так и теоретически. Электронно-оптические и структурные свойства рассчитываются методами *ab initio* [3, 24-25], а для изучения кинетики роста используется аналитическое описание [26]. Получение вискероидов с заданной морфологией является сложной экспериментальной задачей, решение которой может облегчить моделирование.

Важным этапом создания электронных приборов на основе НВ является формирование р-п переходов и гетеропереходов (ГП). Создание аксиальных р-п переходов и гетеропереходов в НВ не требует дополнительных технологических операций в отличие от планарных структур, так как гетеропереходы формируются непосредственно в процессе роста. Однако, как отмечалось в [27], при этом не удастся получить атомарно узкий гетеропереход.

Одним из наиболее подходящих методов для выяснения кинетики и деталей роста НВ является моделирование методом Монте-Карло (МК), позволяющее исследовать кинетические атомарные процессы в сложных физико-химических системах с размерами, сопоставимыми с реальными размерами нанообъектов. Монте-Карло моделирование дает информацию не

только о кинетике ростового процесса, но и морфологии ростовой поверхности, и позволяет учесть пространственно-временные флуктуации, часто существенные для кинетики рассматриваемого процесса.

Цель работы

Целью данной работы является изучение на атомно-молекулярном уровне процесса диффузии, химических превращений и морфологических преобразований поверхности при росте Si и Ge нановискеров в процессах газофазной и молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности Si(111), активированной Au.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Реализована атомарная кинетическая Монте-Карло модель МЛЭ и CVD роста Si НВ на поверхности Si(111), активированной Au.
2. С помощью этой модели исследовано влияние условий роста и параметров физико-химической системы на морфологию нановискеров.
3. Исследован процесс формирования аксиальных гетеропереходов в НВ.

Научная новизна работы

Разработана Монте-Карло модель роста НВ. С ее помощью изучено влияние ростовых условий и физико-химических свойств пары катализатор-полупроводник на морфологию растущих вискероидов. Исследованы характеристики аксиальных гетеропереходов в зависимости от условий роста и параметров капли катализатора.

- Впервые реализована атомарная кинетическая Монте-Карло модель роста нитевидных нанокристаллов кремния на поверхности Si(111), активированной золотом. В основу модели положен механизм роста пар-жидкость-кристалл.

- Впервые показано, что при достаточно большом контактном угле между каплей и вискером и существенном потоке атомов, встраивающихся вдоль тройной линии пар-жидкость-кристалл, возможно формирование полых вискероидов. Определены области модельных ростовых условий, соответствующих росту НВ и нанотрубок.

- Впервые найдено, что резкость аксиальных гетеропереходов зависит от типа ростового процесса. Показано, что при CVD росте, в отличие от МЛЭ, при уменьшении диаметра НВ увеличивается резкость ГП.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Реализованная атомарная кинетическая Монте-Карло модель роста нитевидных нанокристаллов кремния на поверхности Si(111), активированной золотом, пригодна для изучения процессов формирования нановискероидов по механизму пар-жидкость-кристалл.
2. На основе анализа результатов моделирования роста НВ при различных параметрах смачивания материала вискера веществом катализатора предложен атомарный механизм формирования вискероидов с полостью. Определены области модельных ростовых условий, соответствующих росту нановискероидов и нанотрубок.
3. При исследовании формирования гетеропереходов в вискерах найдено, что резкость переходов зависит от радиуса нановискера: в адсорбционном режиме роста, характерном для CVD процесса, с увеличением диаметра резкость падает, а в диффузионном, характерном для МЛЭ роста, растет.

Личный вклад автора

По всем основным результатам настоящей работы личный вклад автора оценивается не менее, чем на 50%. В общий объем работ, выполненных автором, входит:

- обоснование задач исследований и определение способов их решения;
- проведение вычислительных экспериментов;
- анализ полученных результатов.

Публикации и апробация результатов

Результаты диссертационной работы были представлены на 14 Российских и международных конференциях, в том числе: Восьмая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2006), 15th International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology» (Novosibirsk, Russia, 2007), 1-ая Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» ММПЧН-2008 (Москва, 2008), 9th International Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM-2008 (Erlagol, Russia, 2008), 10 всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2008), 16th international symposium "Nanostructures: Physics and Technology" (Minsk, Belarus Republic, 2009), II Всероссийская конференция "Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях", ММПЧН-2009 (Москва, 2009), 10th International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices EDM-2009 (Erlagol, Russia, 2009), the XIII International Autumn Meeting on Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology GADEST 2009 (Germany, 2009), 9-я Российская конференция по физике полупроводников (Новосибирск-Томск, 2009), IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (NMS-V) & 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (Shanghai, China, 2009), 18th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology" (St.Petersburg, Russia, 2010), 11-ой Международная конференция-семинар по микро/нанотехнологиям и электронным приборам EDM'2010

(Erlagol, Russia, 2010), 30th International Conference on the Physics of Semiconductors ICPS (Seoul, Korea, 2010).

Основные результаты опубликованы в 5 статьях в центральных отечественных и зарубежных журналах и в 15 трудах и тезисах Российских и международных конференций.

Структура и содержание диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав и заключения.

В **первой главе** представлен литературный обзор современных публикаций, посвященных процессам формирования нитевидных нанокристаллов.

Во **второй главе** описана кинетическая Монте-Карло модель роста нановискеров по механизму пар-жидкость-кристалл.

В **третьей главе** представлены результаты моделирования роста НВ в различных режимах. Рассмотрена роль диффузионной и адсорбционной составляющей роста. Исследовано влияние условий роста и физико-химической природы материалов вискера и катализатора на морфологию НВ.

В **четвертой главе** представлены результаты моделирования формирования гетеропереходов Si-Ge в нановискерах. Рассмотрена зависимость состава и резкости аксиального гетероперехода от соотношения потоков, длительностей осаждения германия и кремния и диаметра вискера.

Объем работы составляет 114 страниц. Работа содержит 37 рисунков. Прилагаемый список цитируемой литературы включает 109 наименований.

ГЛАВА 1. Основные закономерности роста

1.1. Общая схема роста нановискеров

Наиболее распространенным способом получения НВ является рост из каталитических капель-затравок. На подложку осаждается тонкая пленка вещества-активатора (чаще всего металла), которое в результате отжига собирается в капли. Затем из газовой фазы или методом МЛЭ осаждается полупроводниковый материал. Наличие жидких капель на поверхности приводит к тому, что скорость роста под каплей больше, чем на поверхности без катализатора. Это связано с более низким барьером на образование двумерных зародышей на границе раздела жидкость-кристалл по сравнению с границей пар-кристалл. Причиной этого является разная величина поверхностной энергии для границ раздела пар-кристалл и жидкость-кристалл. Такой способ роста называют ростом по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК). Механизм роста ПЖК был предложен Вагнером [28]. Схема роста полупроводникового нановискера методом CVD представлена на рис. 1.1а на примере осаждения Si на поверхность Si(111), активированную золотом. Бинарная система Si-Au имеет простую фазовую диаграмму эвтектического типа (рис. 1.1б) [29], то есть в твердом состоянии компоненты совсем не смешиваются, а выше температуры эвтектики в равновесии находятся смешанная жидкая фаза Si+Au (не образующая химических соединений) и твердая фаза Si. Поэтому частица золота, осажденного на поверхность, сплавляется с подложкой, образуя жидкий сплав Si-Au. При поступлении кремния из газовой среды на каплю раствор Si-Au станет пересыщенным, и кремний начнет кристаллизоваться на границе раздела капля/подложка. Это приводит к селективному росту кристалла только под каплей золота, то есть формированию вискера, диаметр которого приблизительно определяется диаметром затравки. Механизм ПЖК, предложенный вначале для роста

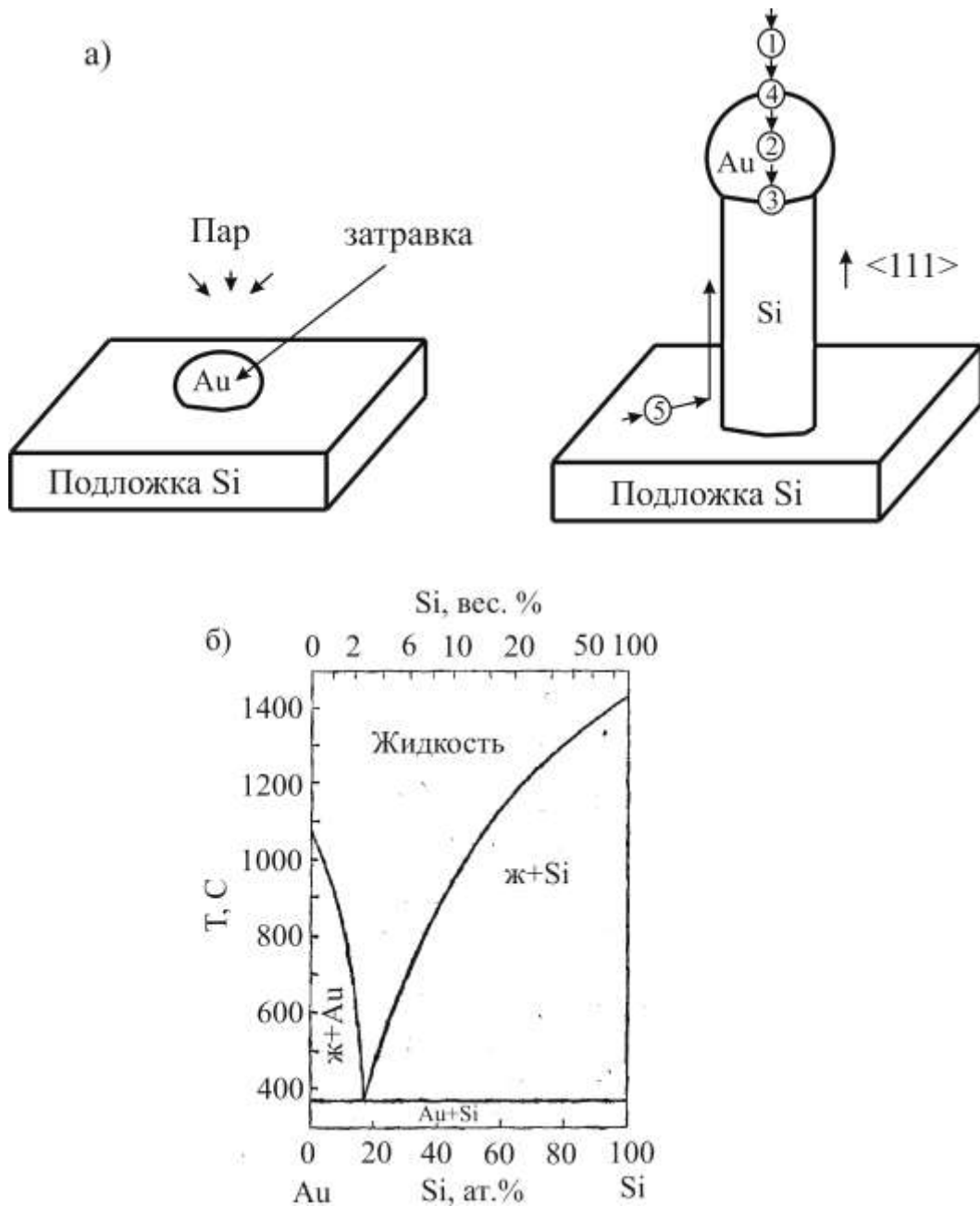


Рис. 1.1. а) Общая схема роста полупроводниковых НВ и процессы в системе Si-Au; исходное состояние поверхности (слева) и рост нитевидного кристалла (справа): 1 - массоперенос в газовой фазе; 2 - диффузия через частицу-затравку; 3 - кристаллизация вещества на границе жидкость-кристалл; 4 - реакция на границе пар-жидкость; 5 - диффузия вещества с поверхности подложки к капле; б) фазовая диаграмма для системы Si-Au [29].

микрометровых кристаллов, годен и для описания процессов формирования нанометровых нитевидных кристаллов [15].

Пример ансамблей НВ, полученных методом CVD и МЛЭ, приведен на рис. 1.2. В методе МЛЭ рост осуществляется в основном за счет диффузионного притока вещества, адсорбированного на поверхность подложки, а капля-активатор является некоторой затравкой, выгодным местом для роста. В CVD процессе капля может также играть роль катализатора при диссоциации молекул-прекурсоров, и рост вискероидов осуществляется в основном за счет атомов, адсорбированных на поверхность капли.

Рост НВ возможен на основе широкого круга материалов и при использовании различных веществ в качестве затравки. Большинство работ посвящено росту Si и A^3B^5 НВ на подложках той же химической природы, активированных золотом [15, 30-33]. Использование золота обусловлено его способностью образовывать эвтектические расплавы с низкой температурой плавления. На рис. 1б и 3а приведены фазовые диаграммы для систем Si-Au и Ge-Au [34]. Температуры эвтектики этих материалов приблизительно одинаковы и составляют 363°C и 361°C для Si-Au и Ge-Au, соответственно. Однако, процентный состав сплавов в точке эвтектики несколько отличается: доля кремния составляет 18.6 ат.%, а доля германия – 28.0 ат.%. В ряде работ [1, 35] используются другие данные для системы Si-Au, согласно которым содержание кремния в эвтектическом сплаве составляет 31 ат.%. Однако, согласно [29], это неточные данные, так как они были получены при использовании недостаточно чистого кремния (96% Si) для приготовления сплава Si-Au.

Состав бинарного расплава зависит от размеров капли. Этот вопрос подробно исследовался в работе [36] для системы Ge-Au. Были проведены *in situ* наблюдения за составом нанометровой капли катализатора в условиях термодинамического равновесия при различных температурах. Данные о

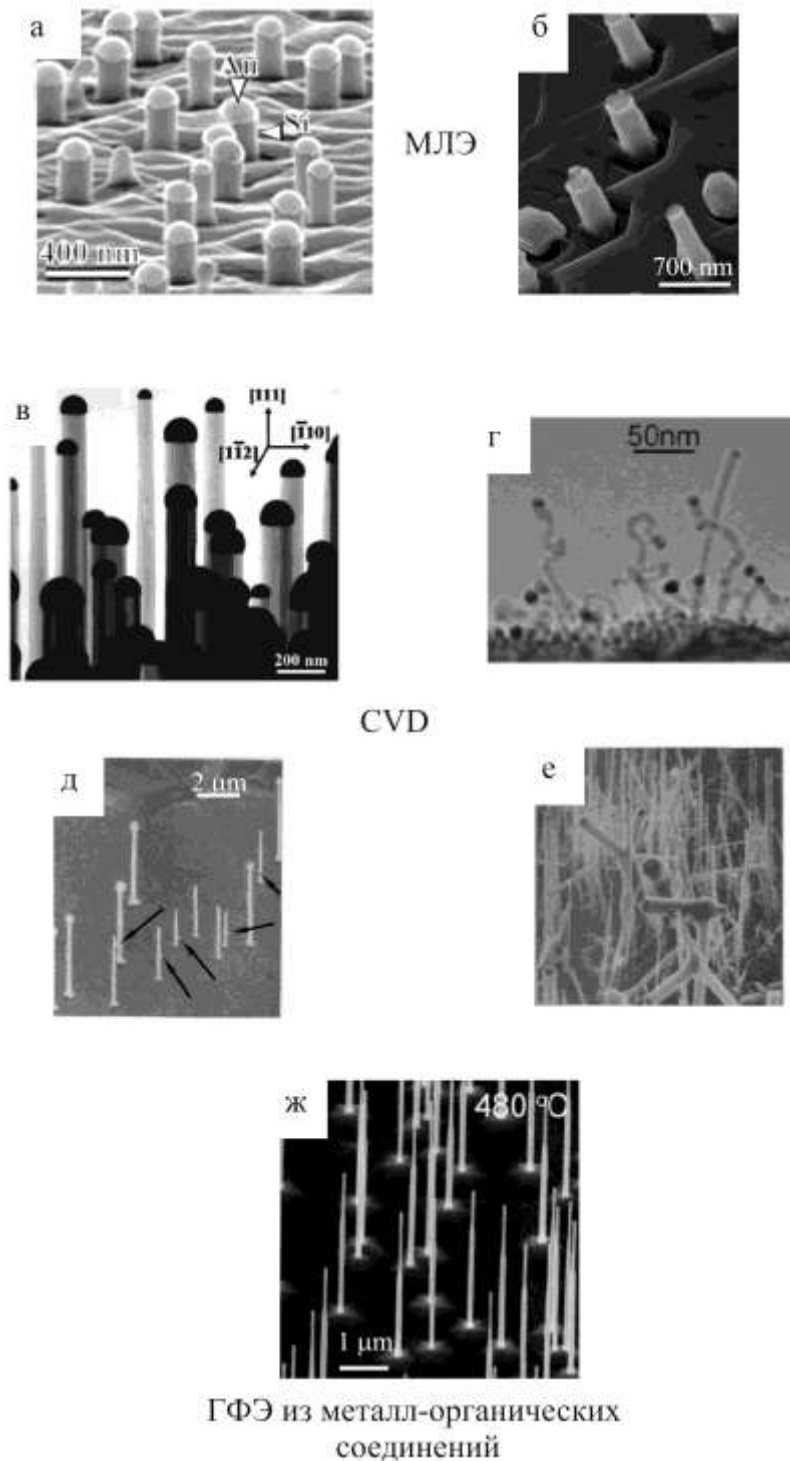


Рис.1.2. Нитевидные нанокристаллы, полученные различными методами с использованием золота в качестве активатора роста: (а, б, в, г, е) - Si НВ; д - Ge; ж - InAs; (а, б) - метод роста МЛЭ [16, эксперимент Л.В. Соколов] (на рис. (б) золотые частицы удалены травителем); (в-е) - метод роста CVD: в) - [32], г) - [15], (д, е) - [1]; ж) - газофазная эпитаксия из металл-органических соединений [14].

составе капли извлекались из измерения ее объема. Содержание Ge рассчитывалось по формуле $N_{Ge}=(V(T)-N_{Au}v_{Au})/v_{Ge}$, где V – объем капли, T – температура, N_{Au} – число атомов золота в капле, v_{Au} , v_{Ge} – элементарный объем, занимаемый атомом Au и Ge в жидкой фазе, определенный из значений плотности жидкого Au и Ge ($\rho_{Au} = 17,4 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_{Ge} = 5,49 \cdot 10^3$ кг/м³). Результаты этого эксперимента представлены пунктирной линией на фазовой диаграмме для системы Ge-Au рис. 1.3а. Видно, что температуры плавления капель нанометрового размера оказываются ниже, чем для объемного материала. Зависимость фазовой диаграммы не только от размера капли катализатора, но и от формы вискера теоретически исследовалась в работе [37] для системы Si-Au. Рассматривалось термодинамическое равновесие между нанометровой жидкой каплей и твердой фазой разных форм и размеров: объемной подложкой, нанометровой сферической частицей и нанометровым цилиндрическим кристаллом. Результаты расчета представлены на рис. 1.3б. Уменьшение размера капли, находящейся в равновесии с макроскопической подложкой, приводит к увеличению температуры эвтектики и процентного содержания кремния в ней по сравнению с макроскопической фазовой диаграммой. При равновесии нанометровой капли и нанометровой сферической частицы линия ликвидуса оказывается ниже, чем для макроскопической системы, а при равновесии нанометровой капли и вискера того же диаметра - выше. Этот результат находится в противоречии с данными расчетов [38], согласно которым линия ликвидуса для кремния и германия лежит ниже для наноразмерных капель (рис. 1.3в-г).

Рост НВ по механизму ПЖК возможен лишь при определенных значениях смачивания твердой фазы насыщенным ею расплавом и поверхностного натяжения капли катализатора [1]. В работе [35] исследовались поверхностные и контактные свойства для расплавов Si-Au и Ge-Au. На рис. 1.4 приведены изменения поверхностного натяжения в зависимости от состава капли.

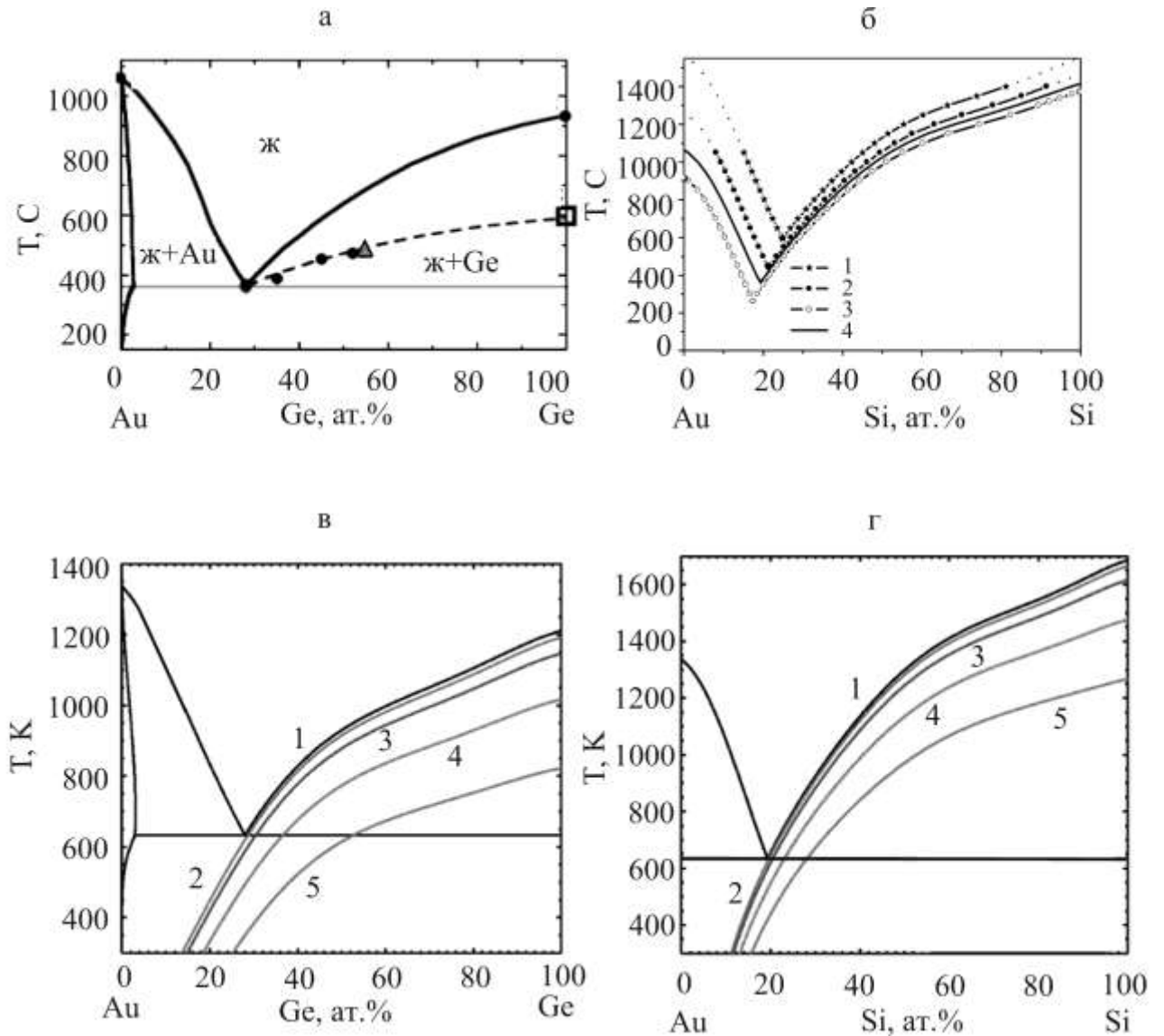


Рис. 1.3. а) Фазовая диаграмма системы Ge-Au: сплошная линия – для макроскопической системы, точки и пунктир – экспериментальные данные и их аппроксимация для нанометровых капель [36]; б) фазовая диаграмма системы Si-Au для различных размеров и форм жидкой и твердой фаз: равновесие нанометровой жидкой капли с объемной подложкой (1), нанометровым цилиндрическим кристаллом (2), нанометровой сферической частицей (3) и макроскопическая фазовая диаграмма (4) [37]; в-г) фазовые диаграммы системы Ge-Au и Si-Au, рассчитанные для макроскопической системы (1) и для равновесия нанометрового цилиндрического кристалла с каплями диаметром 100 нм (2), 30 нм (3), 10 нм (4), 5 нм (5) [38].

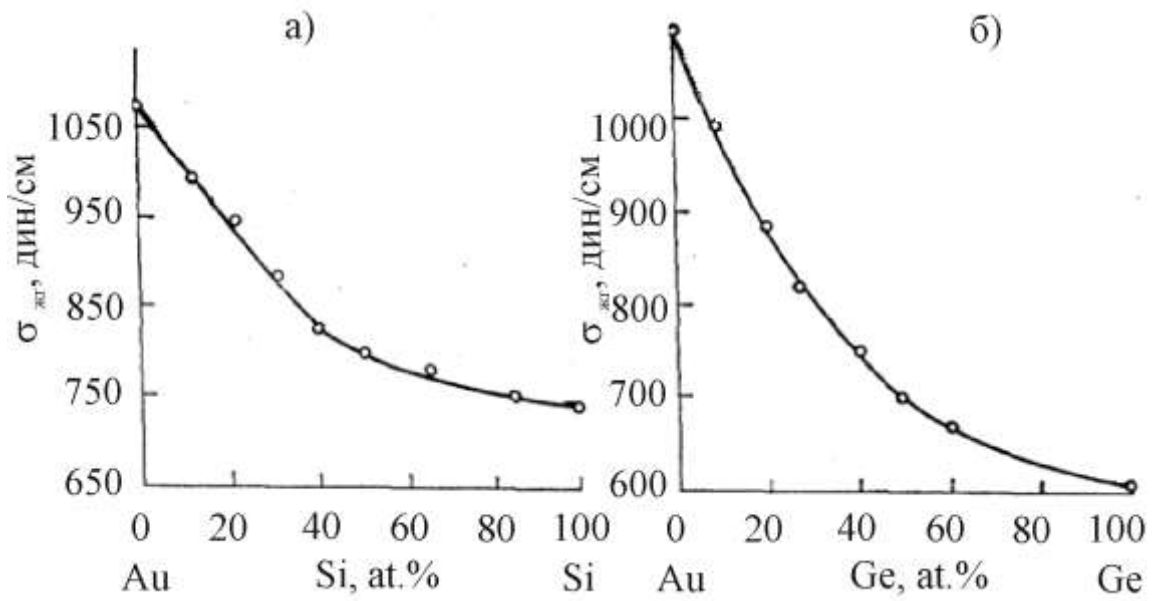


Рис. 1.4. Изотермы поверхностного натяжения расплавов Si-Au (1450° C) (а) и Ge-Au (1200° C) (б) [35].

Найдено, что с увеличением доли полупроводникового материала в расплаве поверхностное натяжение уменьшается, а смачивание повышается (θ понижается).

В работе [39] изучался рост Ge вискером с использованием Au в качестве катализатора роста и Ge_2H_6 в качестве прекурсора. Исследовалось влияние давления газа прекурсора Ge_2H_6 на форму капли катализатора. На рис. 1.5 приведена кинетика изменения диаметра и высоты капли при циклическом изменении давления в ростовой камере. При уменьшении давления высота капли уменьшается, а диаметр увеличивается (что соответствует уменьшению поверхностного натяжения и увеличению смачивания). Авторы полагают, что пересыщение капли германием должно возрастать с увеличением давления Ge_2H_6 . Однако, в соответствии с работой [35] это должно приводить к уменьшению поверхностного натяжения и увеличению смачивания и приводить к иной форме капли. Таким образом, данные работ [39] и [35] противоречат друг другу.

Золото применялось в качестве затравки также при росте других НВ: Ge на поверхности Si [40], ZnTe на подложке GaAs(001) [41], AlGaAs на GaAs(111) [42], GaP на поверхности Si(111) [43], оксида индия на циркониевых подложках [44], ZnO на поверхностях GaN и Si [45-46]. Помимо золота в качестве вещества активатора для роста Si НВ использовались Ti [47], Fe [48], Al [49], In [50], Cu [51] и Zn [52]. Возможен также самокаталитический процесс роста НВ (например, InP, GaAs), когда катализатором является один из составляющих компонентов нанокристалла (In, Ga) [53-55]. В качестве альтернативы был также предложен бескаталитический механизм роста кремниевых НВ из оксида [56-57].

В ряде работ [39, 40] рост нановискером был получен при температурах ниже эвтектической. В литературе ведется активное обсуждение причин такого роста. Ряд авторов полагает, что при таких низких температурах капля остается в жидком состоянии [39, 40]. Рост при субэвтектических температурах

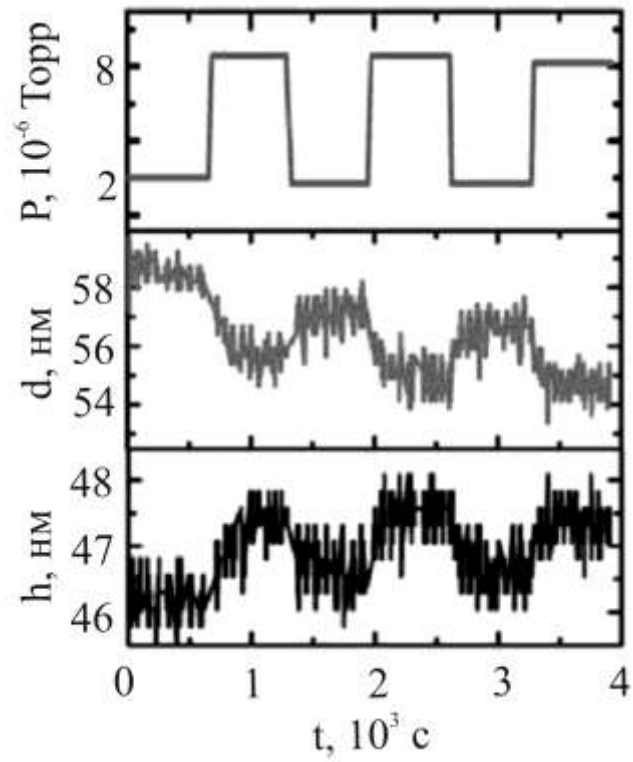


Рис. 1.5 Кинетика изменения диаметра (d) и высоты капли (h) при циклическом изменении давления газа-прекурсора Ge_2H_6 в ростовой камере [39].

наблюдался для Ge и Si НВ на поверхности Si, активированной Au ($T_{эвтGe-Au}=361^{\circ}\text{C}$, температура роста $T=295^{\circ}\text{C}$; $T_{эвтSi-Au}=363^{\circ}\text{C}$, температура роста $T=320^{\circ}\text{C}$) [40, 20]. Однако, как отмечалось выше, температура фазового перехода кристалл-жидкость может зависеть от размера и формы кристалла [38], и рассматриваемые нанометровые затравки могут находиться в жидком состоянии при температурах несколько ниже эвтектических.

В других работах обсуждается механизм роста пар-кристалл-кристалл [47, 51]. Отличие этого механизма от модели ПЖК заключается в использовании частицы катализатора в твердой фазе. Скорость диффузии через твердую частицу затравку значительно ниже, чем через жидкую, поэтому скорость роста по такому механизму, как правило, ниже (в 10-100 раз). В работе [14] получены InAs НВ на поверхности InAs, активированной Au, при температуре 420°C , при которой раствор Au-In находится в твердой фазе ($T_{эвтAu-In}=455^{\circ}\text{C}$). При этом при температуре выше 480°C скорость роста стремится к нулю. На основании этих данных авторы делают вывод о том, что рост InAs НВ инициируется твердой затравкой, а не жидкой. Авторы работы [47] исследовали рост Si нанопроволок на поверхности Si(111) и Si(001), активированной Ti, при температуре $640-670^{\circ}\text{C}$. Частица-затравка представляет собой твердую частицу TiSi_2 . Так как температура жидкой эвтектики Si-Ti составляет 1330°C , то при используемых температурах роста, частица-затравка должна находиться в твердом состоянии. Ti играет роль катализатора при декомпозиции кремний-содержащих газов (SiH_4 , SiH_2Cl_2). Полученные таким способом НВ имели большой разброс по размерам и малую длину.

В работе [39] при росте Ge вискеро́в при температуре ниже эвтектической найдено, что частица катализатора может находиться как в жидкой, так и в твердой фазе, причем агрегатное состояние зависит от температуры, давления газа прекурсора и термической истории образца. Авторы полагают, что стабилизация жидкой фазы в низкотемпературной области обусловлена

наличием пересыщения германия в капле. Поскольку кристаллическая фаза германия уже существует, лимитирующей стадией кристаллизации является затвердевание золота. Поэтому для начала кристаллизации требуется некоторое переохлаждение и линия ликвидуса для золота может быть продолжена в область температур ниже эвтектической (рис. 1.6). Таким образом, высокие пересыщения приводят к возможности роста вискеро́в по механизму ПЖК при температуре ниже эвтектической. В частности это наблюдается при высоком давлении газа прекурсора (рис. 1.7а). При уменьшении давления происходит затвердевание частиц затравок, причем капли с меньшим диаметром затвердевают быстрее (рис. 1.7б, в). Это связано с тем, что при уменьшении давления пересыщение в малой капле спадает быстрее, чем в большой, так как количество германия в капле $\sim \pi R^3$, а кристаллизация происходит на площади πR^2 . Эти результаты свидетельствуют о том, что существование жидкой фазы при температуре ниже эвтектической не связано с понижением температуры эвтектики в наноразмерных каплях, как это предполагалось в [38]. Если бы существование жидкой фазы было бы обусловлено малыми размерами капли, то в первую очередь кристаллизовались бы капли с большим диаметром.

1.2. Структура, морфология и распределение по размерам ансамбля нитевидных нанокристаллов

Морфология и структура НВ исследуется с помощью сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии. По данным этих методов независимо от методики роста боковая поверхность Si и GaAs НВ имеет огранку различными плоскостями - (211), (110), (111), параллельными направлению роста [16, 18, 31, 32, 48, 58] или образующими периодическую пилообразную структуру вдоль оси вискера [59-60]. Помимо периодического фасетирования наблюдалась также радиальная периодическая неустойчивость, связанная с изменением формы капли в процессе роста [1, 48]. Форма и направление роста кристаллов

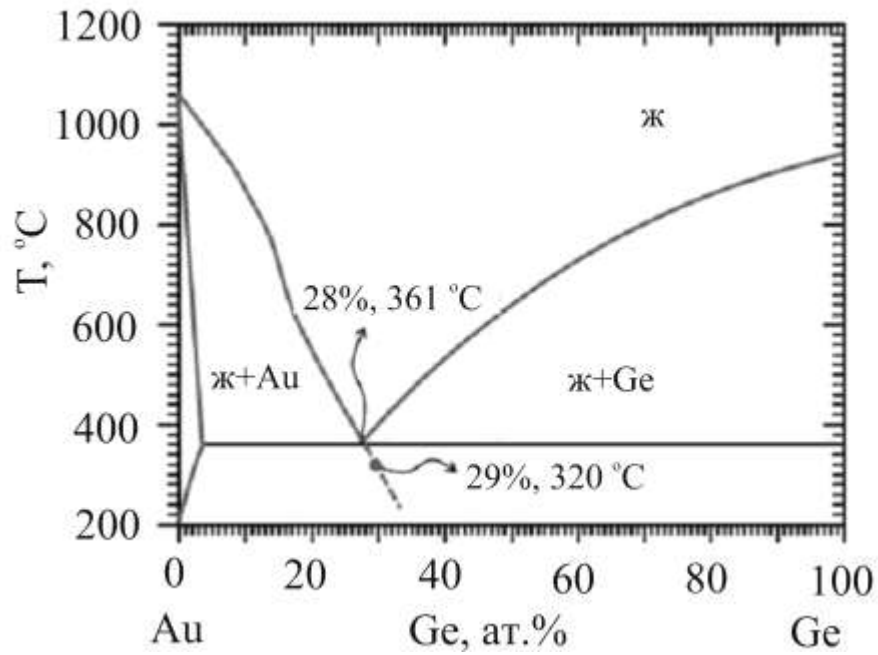


Рис. 1.6. Фазовая диаграмма для системы Au-Ge, полученная в работе [39]. Пунктиром показано продолжение линии ликвидуса для Au ниже температуры эвтектики. Увеличение пересыщения Ge на 1% приводит к уменьшению температуры кристаллизации примерно на 40 °C (обозначено точкой).

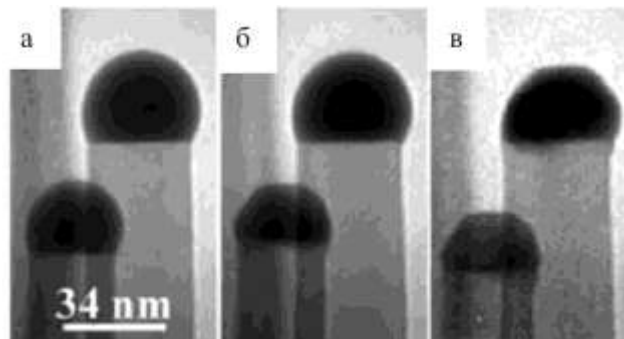


Рис 1.7. а) Нановис커ы диаметром 29 и 34 нм, полученные при давлении газа прекурсора 4.8×10^{-6} Торр ($T=350^\circ\text{C}$). При уменьшении давления до 8.6×10^{-7} Торр капля с меньшим диаметром кристаллизовалась за 106 с (б), а с большим диаметром – за 283 с (в) [39].

во многом определяются используемыми материалами подложки, затравки, материалом самих НВ и ориентацией подложки. Чаще всего Si и GaAs НВ выращивают на подложках из того же материала с ориентацией (111), активированных Au. В этом случае НВ имеют ось роста $\langle 111 \rangle$ и цилиндрическую [16, 18, 30, 32, 58] или призматическую [61] фасетированную форму (рис. 1.8). Иногда цилиндрические НВ имеют заострение в верхней части (рис. 1.2ж).

Некоторыми авторами отмечается, что направление роста НВ $\langle 111 \rangle$ характеризуется легким образованием двойниковых дефектов и дислокаций сдвига. Этого можно избежать при других направлениях роста, для чего требуется правильно подобрать исходную ориентацию поверхности. Например, направление роста $\langle 001 \rangle$ характерно для НВ оксида индия, легированного оловом при росте на подложке с ориентацией (001) [44]. На поверхности InP(001) также можно получить нановискеры в направлении $\langle 001 \rangle$, подавив сплавление золота в поверхность подложки до начала роста [33]. При этом выросшие кристаллы совершенно бездефектны. Следует отметить, однако, что образование дефектов в структуре НВ может быть связано не только с природой роста в направлении $\langle 111 \rangle$, но и с механическими напряжениями, возникающими в поверхностном слое подложки после осаждения золота и образования эвтектических капель [16]. Направления роста, отличные от $\langle 111 \rangle$, реализуются достаточно редко, поэтому для получения НВ, перпендикулярных подложке, большинство исследователей использует поверхности с ориентацией (111).

Плотность ансамбля вискероидов и их распределение по размерам в заданной системе материалов во многом определяется начальным распределением капле-катализаторов по размерам, которое в свою очередь зависит от метода нанесения вещества-катализатора на поверхность. Основным диапазоном диаметров выращиваемых НВ составляет десятки нанометров. Для формирования упорядоченных массивов НВ с малым разбросом по размерам

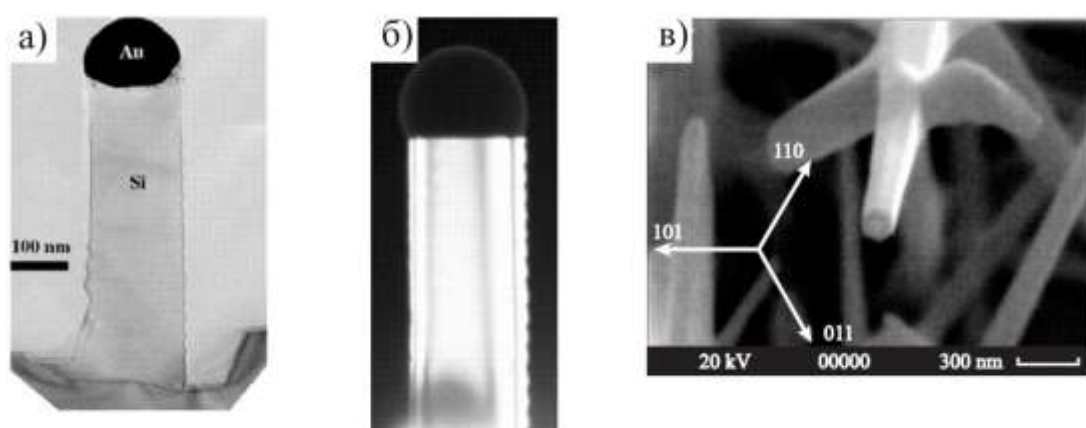


Рис. 1.8. Фасетирование НВ: а) Si (МЛЭ) [16]; б) Si (CVD) [60]; в) GaAs (МЛЭ) [61].

предлагалось использовать различные методы – наноканальные алюминиевые шаблоны при нанесении катализатора [62], электронно-лучевую литографию [63], литографию с использованием наносфер [45]. Применение SiO_2 маски позволяет получить бескаталитический рост нанокристаллов InP и GaAs [63]. Однородные массивы нанокристаллов выращивают, используя в качестве катализатора аэрозоль из золотых частиц, однородных по размеру, упорядоченное расположение которых на подложке создается с помощью атомно-силового микроскопа [64]. Самоорганизация массива вертикальных нанопроволок наблюдалась на вицинальных подложках Si(111) [43]. Современные методики роста позволяют получать массивы НВ с поверхностной плотностью $3.5 \cdot 10^7 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [17, 65] в достаточно широком диапазоне диаметров 3-200 нм и более. О наименьшем разбросе размеров НВ (диаметром $< 20 \text{ нм}$) $< \pm 10\%$ сообщается в работе [66].

Для получения массива тонких НВ авторами работы [67] был предложен особый способ формирования массива Au капель-затравок. Атомы золота осаждались на пассивированную водородом поверхность Si(111). На такой поверхности водород предотвращает непосредственное взаимодействие атомов золота с кремнием, необходимое для образования эвтектического сплава. На чистой поверхности Si(111)- 7×7 золото образует капли жидкой эвтектики. Таким образом, если создать на H-пассивированной поверхности Si(111) упорядоченно расположенные оголенные участки с перестройкой (7×7) (например, с помощью облучения пучком электронов), то будет получена тончайшая маска для нанесения нанокатализатора, а следовательно и роста нановискеров. При этом размер капель и плотность их расположения определяется размером непассивированного участка и количеством осажденного золота. Используя подложки, пассивированные водородом, и золото в качестве катализатора, авторам удалось получить тонкие НВ диаметром 2-40 нм с помощью низкотемпературного CVD метода [15].

При определенных условиях роста возможно формирование полых НВ (рис. 1.9). Они обладают меньшей массой и большей площадью поверхности по сравнению со сплошными НВ, что повышает их чувствительность как сенсоров массы [23]. В работе [23] трубки получали, вытравливая сердцевину радиальной гетероструктуры. Механизм же роста «снизу-вверх» остается неясным и представляет большой интерес, поскольку позволяет реализовать концепцию самосборки. В частности, наблюдался рост трубок InP из золотых капель-затравок при температурах более 500°C [22] и углеродных трубок из Ni затравок с прекурсором в виде метана ($P_{\text{CH}_4} = 0.5 - 2$ бар) и при температуре 700°C [68], что более чем на 600°C меньше температуры эвтектики Ni-C [1]. Есть также данные о росте углеродных нитей из углеводородов или монооксида углерода при температурах от 250 до 2500°C и о росте углеродных трубок с Fe катализатором [1]. В работе [69] были получены трубки состава $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ с частично незамкнутой боковой поверхностью. Недавно появились сообщения о росте Si нанотрубок из монооксида кремния без использования металлического катализатора [70].

В работах [22, 68, 69, 71] предлагаются модели роста нанотрубок на основе механизма ПЖК. Все они предполагают, что диффузия материала НВ в объеме капли затруднена, и поэтому кристаллизация идет только по периметру границы раздела. При этом наблюдалась грушевидная форма капли, что может быть как причиной [68], так и следствием [72] формирования полых НВ. Затруднение диффузии в капле может быть связано с пассивацией капли (формированием слоя материала на поверхности капли [68] или с химической реакцией на ее поверхности, например, окислением [72]).

В работе [22] констатируется факт перехода от роста сплошных НВ к росту полых при температурах более 500°C в системе Au-InP. Интересно, что именно при этой температуре образуется фосфид золота [73], то есть, возможно, вещество НВ вступает в химическую реакцию с катализатором. Это может являться причиной пассивации капли.

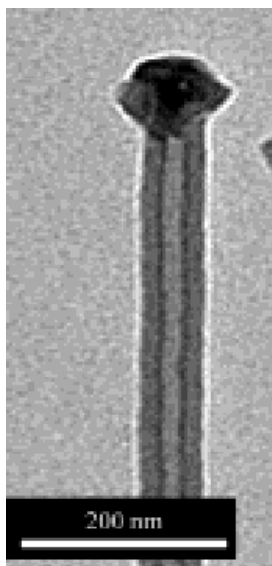


Рис. 1.9. Полый InP нановискер с каплей золота на вершине [22].

Механизм роста трубок имеет свои особенности в каждой из изучаемых систем, а потому необходимо детальное понимание процесса роста нанотрубок в каждом конкретном случае.

1.3. Влияние ростовых условий на рост НВ

Основными условиями, оказывающими влияние на характер роста, являются температура и скорость осаждения (давление). Для роста вискеро- A^3B^5 (GaAs, GaP, InAs, InP) методом МЛЭ и газофазной эпитаксии экспериментально [74] найдено, что длина НВ достигает максимума при определенной температуре.

Температурная зависимость скорости роста НВ методом CVD определяется температурной зависимостью диссоциации молекул-прекурсоров. Экспериментально найденная зависимость скорости роста от температуры носит активационный характер с энергией активации $E_a=0.53\pm 0.02$ эВ при использовании Si_2H_6 в качестве прекурсора [32], а при использовании прекурсора SiH_4 - $E_a=0.95$ эВ (92 кДж/моль) [75] или $E_a=2.39$ эВ (230 кДж/моль) [15]. Существенное различие в значениях E_a для роста Si НВ с использованием SiH_4 объясняют отсутствием или наличием химического катализа при диссоциации прекурсоров [75].

Влияние давления (скорости осаждения) на скорость роста НВ методом CVD и газофазной МЛЭ исследовалось в работах [32, 40, 75]. Эти исследования показали, что для различных материалов увеличение давления приводит к увеличению скорости роста. Экспериментально наблюдаемая возрастающая зависимость скорости роста НВ от давления в этих методах объясняется увеличением пересыщения - движущей силы ПЖК процесса - при увеличении давления. Отмечается, что увеличение давления приводит также к латеральному расширению кристаллов [40]. Авторы связывают это с увеличением неактивированного осаждения на боковых стенках НВ.

Исследования зависимости длины Si НВ от скорости осаждения Si на поверхности Si(111)-Au при росте методом МЛЭ показали, что увеличение потока также приводит к возрастанию скорости роста НВ. Однако, при достаточно высоких скоростях осаждения возрастает скорость роста слоя Si и на подложке, а так как длина НВ отсчитывается именно от этого слоя, то при больших потоках длина НВ оказывается меньше [16].

Важно отметить, что условия ростового процесса оказывают влияние не только на скорость роста, но и на его морфологию. Исследования характера CVD роста Si НВ на поверхности Si(111)-Au в диапазоне температур 320-600 °C и давлений 0.01-1 Торр показали, что вискеры, выращенные при высоких температурах (>480 °C) и низких давлениях (<0.5 Торр), прямые, а при других условиях имеют искривленную форму [20]. Аналогичное влияние температуры отмечалось и в работе [15], где констатируется факт, что очень тонкие Si НВ, полученные низкотемпературным методом CVD на поверхности Si(111)-Au, при температуре более 400 °C неизогнуты, а при более низких температурах искривлены (рис. 1.2г). При CVD росте НВ Ge на Si подложках найдено, что увеличение температуры роста приводит к расширению основания столбиков по сравнению с вершиной, что объясняется возрастанием скорости некаталитического роста боковых стенок [40]. Дополнительным возможным фактором, оказывающим влияние на рост, является непостоянство температуры вдоль НВ. Такое предположение было сделано в работе [15] для объяснения насыщения скорости роста НВ Si со временем.

1.4. Зависимость скорости роста НВ от диаметра капли-затравки

Экспериментально обнаружено, что скорость роста НВ V зависит от диаметра капли d . Многочисленные экспериментальные исследования роста нановискеров методом CVD показывают, что скорость роста тем больше, чем больше диаметр кристалла и существует минимальный размер капли-затравки, при котором скорость роста обращается в нуль [1, 15] (рис. 1.10а). В работе [32]

наблюдалась независимость скорости роста Si НВ методом CVD от диаметра кристалла (рис. 1.10б). Для роста методом МЛЭ и магнетронного распыления найдена обратная зависимость длины нитевидных кристаллов от диаметра, то есть вискеры с меньшим диаметром растут с большей скоростью [16-18, 31, 76] (рис. 1.10в, г). При этом для Si НВ обнаружено, что существует минимальный и максимальный критический диаметры капли [16, 77], а для GaAs НВ не найдено никаких свидетельств в пользу существования минимального диаметра капли, при котором скорость роста обращается в нуль [42]. Авторы работы [42] полагают, что этот результат для GaAs НВ обусловлен спецификой конкретного эксперимента, так как кристаллы с минимальным диаметром можно наблюдать лишь при наличии капель соответствующего размера. Если же методика получения капель-активаторов не позволяет получить капли достаточно малого размера, то ограничение по размеру не будет зафиксировано.

1.5. Создание p-n и гетеропереходов в НВ

Важной технологической стадией при создании электронных приборов на основе НВ является формирование p-n- и гетеропереходов. В нанопроволоках можно создавать аксиальные и радиальные переходы, например, ГП Si-Ge, GaAs-AlGaAs, GaAs-GaP и др. [27, 77-80]. Нанопроволоки с радиальными ГП используют для создания быстродействующих полевых транзисторов и эффективных излучателей [81-83]. На основе проволок с аксиальными гетеропереходами возможно создание сверхрешеток [84].

Создание аксиальных p-n переходов и гетеропереходов в нановискерах не требует дополнительных технологических операций в отличие от планарных структур, так как гетеропереходы формируются непосредственно в процессе роста. Одной из проблем создания быстродействующих транзисторных структур на основе нанопроволок является их легирование. При легировании

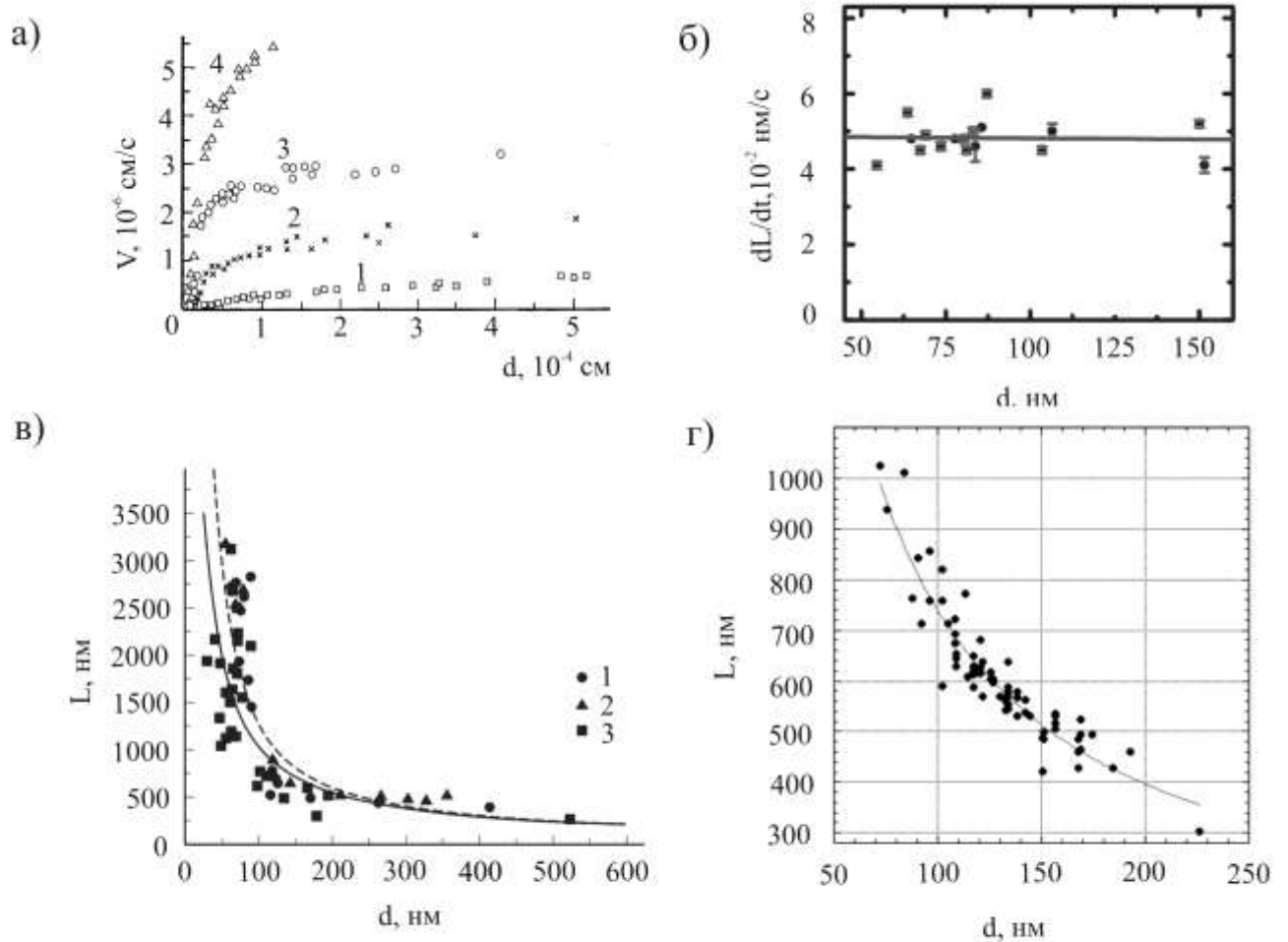


Рис. 1.10. Зависимости скорости роста НВ от диаметра при различных методиках роста: а) из газовой фазы с использованием в качестве прекурсора SiCl_4 [1], пересыщение возрастает от серии 1 к серии 4; б) CVD с использованием прекурсора Si_2H_6 [32]; в-г) зависимости длины нановискеров от диаметра при росте методом МЛЭ (1-3 на рис.в – данные анализа разных участков поверхности) [76, 31].

нанообъектов возникают такие нежелательные явления как сегрегация примеси на поверхности и/или на границах раздела, затруднение генерации носителей заряда из-за увеличения энергии ионизации примеси (вследствие размерного квантования) и захват носителей заряда на ловушки [85]. Последние два фактора снижают быстродействие приборов. Использование радиальных гетероструктур кремний - германий позволяет улучшить быстродействие электронных приборов. В частности, более высокой подвижностью обладают транзисторы, созданные на германиевых вискерах, покрытых кремниевой оболочкой [81]. Во-первых, подвижность носителей заряда в германии выше, чем в кремнии. Во-вторых, в радиальных структурах носители заряда пространственно отделены от ловушек на границе раздела Si/SiO₂. Важно, что гетероструктуры Si-Ge совместимы с традиционной кремниевой технологией.

Для формирования ГП Si-Ge в процессе роста производится смена осаждаемого материала. Одной из важных проблем является резкость ГП и состав полученных структур. На рис. 1.11 показан профиль концентрации Ge в кремниевом НВ с тремя внедренными слоями Ge [77]. Длительность включения германия увеличивалась от слоя к слою. На профиле видно, что максимальная концентрация германия растет с номером слоя. Авторы этой работы объяснили такой профиль концентрации возникновением напряжений при внедрении германия в кремниевый вискер из-за разницы в постоянных решетки. Получаемые гетеропереходы не являются атомарно узкими [27, 77], что связано с принципиальными ограничениями механизма роста ПЖК. В недавней работе [86] по росту Si вискеров с переходами Si-Ge предлагалось в качестве катализатора использовать сплав AlAu с более высокой температурой эвтектики Al-Au-Si, приводящий к другому механизму роста – механизму пар-кристалл-кристалл, что позволило получить более резкие аксиальные ГП Si-Ge. Исследованию параметров ГП Ge-Si, выращенного по механизму ПЖК, посвящена теоретическая работа [87]. В ней были получены аналитические зависимости ширины ГП от диаметра нановискера. Однако, в [87] не

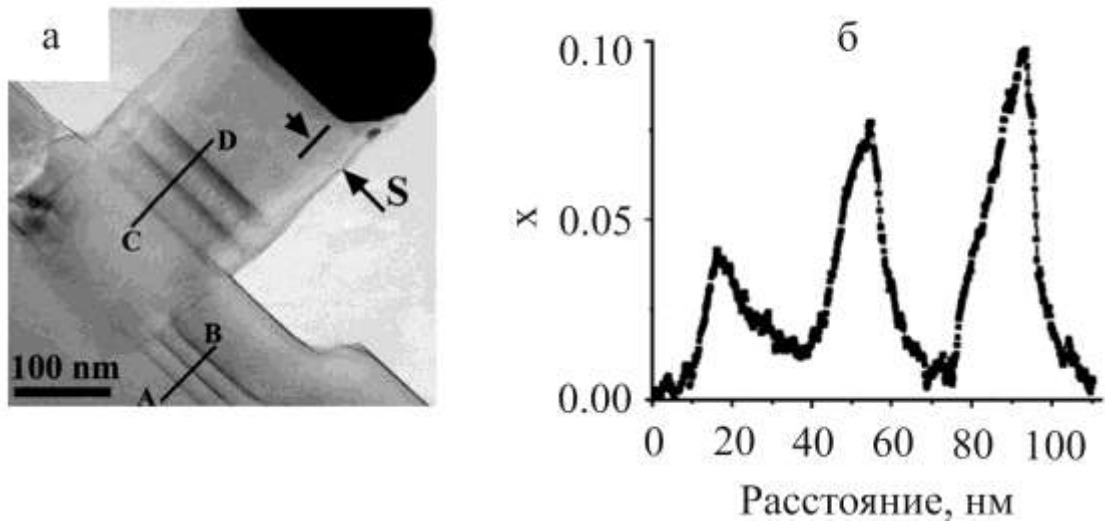


Рис. 1.11. а) ПЭМ изображение Si нановискера с тремя внедренными слоями Ge; б) профиль концентрации Ge вдоль линии C-D [77].

учитывалась зависимость скорости роста НВ от диаметра и различная химическая природа Si и Ge, в частности разная скорость кристаллизации и растворимость в золоте.

1.6. НВ на основе растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Кремниевые и германиевые проволоки исследуются уже несколько десятилетий, тогда как проволоки состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ впервые были синтезированы лишь несколько лет назад [88, 27]. Изменение состава растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ позволяет менять значения постоянной решетки, ширину запрещенной зоны, подвижность носителей заряда и ряд других физических свойств материала [89]. Транзисторы на основе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ НВ должны обладать более высоким быстродействием за счет увеличения подвижности [90]. В экспериментальных работах [89, 91] было показано, что состав НВ на основе раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ зависит от диаметра НВ. Нанопроволоки на основе растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ позволяют менять E_g в более широком диапазоне, чем объемный материал, так как ширина запрещенной зоны зависит не только от состава проволоки, но и от ее толщины. Экспериментально была продемонстрирована возможность варьировать E_g в диапазоне от 0.68 до 2.25 эВ, меняя состав и диаметр НВ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [89]. Причем размерный эффект ярче выражен для кремниевых проволок, чем для $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Было показано, что состав НВ на основе раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ зависит от диаметра НВ: чем больше диаметр, тем выше содержание германия [89, 91]. При росте аксиальных ГП Si/Si_{1-x}Ge_x было найдено, что на переднем фронте состав слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ неоднороден в радиальном направлении [27]. Оказалось, что доля германия выше в центре вискера и уменьшается по направлению к периферии. Однако в других работах [88-89, 92], где изучался рост НВ состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, найдено, что состав вискера практически неизменен (в пределах 3-5%) как в аксиальном, так и радиальном направлении.

1.7. Основные модели роста НВ

Для объяснения роста нитевидных кристаллов почти одновременно были предложены две основные модели: 1) диффузионно-дислокационная модель и 2) модель пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [1]. В рамках диффузионной теории основной вклад в рост кристалла дают атомы, адсорбирующиеся боковой поверхностью кристалла и подложкой и диффундирующие к вершине, где имеется активный участок роста [1]. Первоначально таким активным участком считалась винтовая дислокация, проходящая вдоль оси кристалла. Этот дефект создает на торце вискера незарастающую ступень, в край которой встраиваются почти все частицы, поступающие из потока. Позднее выяснилось, что таким активным участком роста могут служить частицы-затравки, в частности капли катализатора. Позднее Вагнером, Эллисом и Гиваргизовым был предложен механизм роста ПЖК, который в настоящее время является классической схемой роста [28].

Роль капли металла разными исследователями оценивается по-разному. Многие авторы называют действие капли каталитическим, но в разных работах под этим подразумеваются различные понятия. В ряде работ считается, что металл является химическим катализатором, ускоряющим выделение атомов полупроводника из транспортной молекулы [32, 75] («химический катализ»). Каталитическое действие капли металла должно утрачиваться при росте нановискеров методом МЛЭ, так как здесь полупроводник поступает непосредственно в атомарном виде и декомпозиция транспортных молекул не требуется. Однако, многочисленные эксперименты по росту полупроводниковых нановискеров показали возможность формирования нитевидных нанокристаллов методом МЛЭ [16, 31, 30]. Это свидетельствует о том, что металлические капли являются не только катализаторами процесса, но и некоторыми затравками, выгодными местами для роста («физический катализ»). Полагая, что металл в процессе роста находится в жидком состоянии,

некоторые авторы считают жидкую фазу активным стоком на вершине вискера [1, 93]. Тем самым происходит объединение двух основных теорий роста (ПЖК и диффузионной) в одну – диффузионно-капельную модель. Эта теория рассматривает жидкую каплю на вершине вискера как активный участок роста, куда собираются все атомы, поступающие на поверхность из потока. Таким образом, в рамках диффузионно-капельной модели Гиваргизова возможно описание роста нановискеров различными методиками: и МЛЭ, и CVD.

Возрастающая зависимость скорости роста V от диаметра кристалла d была объяснена Гиваргизовым в рамках модели ПЖК для роста, стимулированного прямым попаданием частиц полупроводникового материала из газовой фазы на поверхность капли [1, 94]. Характер зависимости $V(d)$ связан с эффектом Гиббса-Томсона, который заключается в том, что давление насыщенного пара p над искривленной поверхностью выше, чем над плоской:

$$p = p_0 \exp\left(\frac{4\Omega\alpha_{ПК}}{k_B T \cdot d}\right)$$

где d – диаметр кривизны;

p_0 – давление пара над плоской поверхностью;

Ω – удельный объем;

$\alpha_{ПК}$ – удельная свободная энергия фазовой границы «пар – конденсированная фаза»;

k_B – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Изменение химического потенциала при фазовых превращениях в системе равно $\Delta\mu = -\delta\Phi/\delta N$, где Φ – термодинамический потенциал, N – число частиц в системе. Применительно к росту нитевидного кристалла радиусом r вариация по высоте на величину δh сопровождается изменением термодинамического потенциала на величину:

$$\delta\Phi = -\pi r^2 \delta h \frac{\Delta\mu_0}{\Omega} + 2\pi r \delta h \alpha_{\text{ПК}},$$

где первый член выражает изменение свободной энергии системы, обусловленное переходом частиц из пара или раствора в кристаллическое состояние ($\Delta\mu_0$ - разность химических потенциалов Si в газовой фазе и в вискере над плоской поверхностью ($r \rightarrow \infty$)), а второй – приращение свободной энергии кристалла из-за увеличения его поверхности на цилиндрический участок высотой δh ($\alpha_{\text{ПК}}$ - удельная свободная энергия цилиндрической поверхности кристалла в контакте с собственным паром).

Этой вариации соответствует следующее изменение числа частиц в кристалле:

$$\delta N = \pi r^2 \frac{\delta h}{\Omega}$$

Следовательно:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 - \frac{2\Omega\alpha_{\text{ПК}}}{r} = \Delta\mu_0 - \frac{4\Omega\alpha_{\text{ПК}}}{d}$$

Зависимость скорости роста от пересыщения, определенная из эксперимента носит степенной характер:

$$V = b(T) \left(\frac{\Delta\mu}{k_B T} \right)^n$$

где $b(T)$ – кинетический коэффициент кристаллизации, не зависящий от пересыщения. Эта зависимость лучше всего аппроксимирует экспериментальные данные при $n=2$. Тогда зависимость скорости роста от диаметра имеет вид:

$$V = b \left(\frac{\Delta\mu_0}{k_B T} - \frac{4\Omega\alpha_{\text{ПК}}}{d \cdot k_B T} \right)^2 \quad (1)$$

Таким образом, согласно модели Гиваргизова скорость роста является возрастающей функцией диаметра кристалла и существует минимальный размер капли-затравки, при котором скорость роста обращается в нуль.

Обобщенная модель адсорбционно-стимулированного роста ПЖК, развитая в работах [93, 95], учитывающая эффект Гиббса-Томсона и возможность одноцентрического и полицентрического зарождения кристаллической фазы на границе раздела жидкость-кристалл, позволяет обосновать эмпирическую формулу (1) в некотором диапазоне параметров.

Рост нановискеров методом МЛЭ также объясняется действием механизма ПЖК, но с учетом диффузии осаждаемого вещества с поверхности подложки и боковых стенок к вершине вискера (диффузионно-стимулированный рост) [16, 30, 31]. Вклад диффузионного притока вещества с подложки особенно существенен, так как для метода МЛЭ характерна большая диффузионная длина адатомов на кристаллической поверхности (для адатомов по боковым стенкам НВ GaAs 1-10 мкм [18, 96]). В условиях диффузионно-стимулированного роста НВ скорость роста оказывается обратно пропорциональна радиусу кристалла R [76]. Такая зависимость качественно соответствует экспериментальным зависимостям $V(R)$ для роста НВ GaAs на поверхности GaAs(111)В-Au методом МЛЭ и магнетронного распыления [17, 42], роста Si НВ на поверхности Si(111)-Au в МЛЭ [16, 31], роста GaAs на поверхности GaAs(111)В-Au методом ГФМЛЭ [18]. Диффузионная составляющая роста может быть существенной и при газофазной эпитаксии. Так, при росте НВ GaAs, InAs, InP, GaP в газофазной эпитаксии [74] также наблюдалась убывающая зависимость $V(R)$.

Обобщение теорий для адсорбционного и диффузионного роста НВ методом МЛЭ с учетом характера зарождения на границе раздела жидкость-кристалл было сделано в работе [76, 97]. В работе [97] было показано, что в зависимости от размеров капель-затравок и условий проведения эксперимента может реализовываться либо диффузионно- либо адсорбционно-стимулированный рост. В диапазоне малых диаметров капель рост носит диффузионно-стимулированный характер и скорость роста является убывающей функцией диаметра, которая приблизительно аппроксимируется

как $dL/dt = c_1 + c_2/R$. При увеличении размера капель вклад атомов, поступающих на каплю сверху, возрастает и постепенно происходит переход к адсорбционному росту с возрастающей зависимостью $dL/dt(R)$, что связано с переходом характера зарождения от моноцентрического к полицентрическому.

1.8. Минимальный и максимальный диаметр НВ

Следует отметить, что распределение капель катализатора роста по размерам однозначно не определяет распределение по размерам ансамбля вискероов. Начиная с самых ранних работ в этой области, экспериментально найдено и теоретически обосновано существование минимального критического размера капли, при котором скорость роста стремится к нулю [1]. Наличие минимального диаметра объяснялось эффектом Гиббса-Томсона, который связан с увеличением давления насыщенного пара над искривленной поверхностью по сравнению с плоской. Согласно модели Гиваргизова скорость роста с учетом эффекта Гиббса-Томсона описывается формулой (1), из которой следует, что существует некоторый критический диаметр капли, при котором скорость роста обращается в нуль:

$$d_c = \frac{4\Omega\alpha_{ПК}}{\Delta\mu_0}$$

Минимальный диаметр Si НВ, определенный Гиваргизовым для роста из газовой смеси SiCl_4/H_2 при $T=1000$ °С, составил примерно 50 нм.

Из эксперимента известно, что минимальный диаметр НВ, полученных методом CVD, гораздо меньше, чем методом МЛЭ. Минимальный размер кристалла, полученный в CVD эксперименте [15], составляет 2 нм. В работе [37] проведен расчет минимального диаметра вискера с точки зрения термодинамики. Показано, что при температуре 1100 °С возможно зарождение и рост Si вискероов с диаметром 9 нм. При этом в течение ростового процесса возможно появление вискероов меньшего диаметра. Теоретические оценки минимального размера капли-активатора и кристалла с точки зрения

термодинамики показали, что минимальный размер кристалла зависит от состава и размера жидкой капли [98].

1.9. Лимитирующая стадия процесса

В литературе обсуждается вопрос о лимитирующем процессе роста НВ [1, 15, 32]. Выделяют 5 основных стадий процесса роста (рис. 1.1а):

1) массоперенос в газовой фазе; 2) диффузия через частицу-затравку; 3) кристаллизация вещества на границе жидкость-кристалл; 4) реакция на границе пар-жидкость; 5) диффузия вещества с поверхности подложки к капле.

Экспериментально найденная температурная зависимость скорости роста имеет экспоненциальный характер, а не степенной, характерный для массопереноса в газовой фазе. Из этого следует, что массоперенос транспортных молекул не может быть лимитирующей стадией [1].

Диффузия через частицу-затравку также не может являться лимитирующей стадией при CVD росте по механизму ПЖК, так как кристаллы с меньшей каплей растут медленнее, чем кристаллы с большими каплями, хотя диффузионный путь через меньшую каплю меньше (форма капли близка к полусферической) [1].

Вероятнее всего, лимитирующей стадией являются процессы на границе жидкость-кристалл. Согласно [95], скорость роста НВ обратно пропорциональна квадрату межфазовой энергии на границе жидкость-кристалл α_{ls} , которая для большинства веществ в 5-6 раз меньше, чем на границе газ-кристалл α_{vs} . Например, для Si $\alpha_{ls}(111)=3\cdot 10^{-5}$ Дж/см² (300 эрг/см²), а $\alpha_{vs}(111)=1.23\cdot 10^{-4}$ Дж/см² (1230 эрг/см²), $\alpha_{vs}(211)=1.734\cdot 10^{-5}$ Дж/см² (1734 эрг/см²), $\alpha_{vs}(110)=1.5\cdot 10^{-5}$ Дж/см² (1500 эрг/см²) (здесь в круглых скобках указаны индексы грани) [1]. Поэтому даже при одинаковых коэффициентах конденсации на поверхности жидкой капли и кристаллической подложки отношение скоростей роста активированной и неактивированной части поверхности при одном и том же размере грани примерно равно $(\alpha_{vs}/\alpha_{ls})^2\sim 30$.

Таким образом, наличие жидкой фазы на кристаллической поверхности приводит к более высокой скорости нуклеации двумерных зародышей на границе жидкость-кристалл по сравнению с границей газ-кристалл.

Как возможная лимитирующая стадия также рассматриваются процессы на границе пар-жидкость. В работах [15, 32] найдено, что фактор, ограничивающий скорость роста, это реакция на границе пар-жидкость (выделение Si из Si_2H_6 и SiH_4). В режиме адсорбционно-стимулированного роста рост вискеро́в преимущественно происходит за счет вещества, адсорбированного на капле. Увеличение скорости роста под каплей по сравнению с неактивированной поверхностью может объясняться 1) большим коэффициентом конденсации на поверхности капли благодаря идеальной шероховатости жидкой поверхности (такая поверхность состоит из выступов и впадин, разделенных лишь межатомными промежутками); 2) преимущественным выделением кремния из прекурсоров на поверхности капли вследствие химического катализа [32, 75]. В первом случае скорость роста будет возрастающей функцией радиуса, так как пересыщение на поверхности капли в газовой фазе не слишком велико и сказывается эффект Гиббса-Томсона. Во втором случае НВ различного диаметра должны расти с одинаковой скоростью, так как при больших пересыщениях эффект Гиббса-Томсона будет подавлен. Количество адсорбированного вещества пропорционально площади поверхности капли $\sim \pi R^2$. Изменение объема вискера в единицу времени равно изменению объема вещества на капле:

$\pi R^2 \frac{dL}{dt} = \pi R^2 \frac{dn}{dt}$, где n – концентрация адатомов на боковой поверхности

вискера, L – длина кристалла, отсюда следует, что $\frac{dL}{dt}(R) = \text{const}$. Такая

зависимость наблюдалась при росте Si вискеро́в методом CVD [32], т.к. при CVD росте основной вклад в рост дают атомы, адсорбируемые каплей. В ряде

случаев при адсорбционно-стимулированном росте dL/dt является возрастающей функцией радиуса НВ, что связано с эффектом Гиббса-Томсона.

Диффузия вещества с поверхности подложки к капле начинает играть существенную роль при росте НВ методом МЛЭ. В этом случае максимальная длина кристалла лимитируется диффузионной длиной адатомов на поверхности подложки и боковой поверхности вискера.

Следует отметить, что помимо пяти рассмотренных стадий, в ряде работ как возможное дополнение к ПЖК модели рассматривается диффузия частиц по поверхности капли-затравки [18, 47, 99]. Проведенные в работе [99] расчеты скорости диффузионного массопереноса показали, что диффузия по поверхности жидкой капли становится тем существеннее, чем меньше диаметр затравки, чем меньше растворимость осаждаемого вещества в жидкой фазе и чем больше отношение коэффициента диффузии по поверхности к коэффициенту через объем капли.

Помимо описанных моделей роста теоретически исследованы и другие аспекты формирования нановискеров. Расчеты из первых принципов показали, что для Si НВ с диаметром менее 10 нм энергетически выгодной является гексагональная структура, не характерная для объемного Si [100]. Этим авторы объясняют тот факт, что очень тонкие НВ (диаметром менее 10 нм) растут в направлениях, отличных от $\langle 111 \rangle$. В то же время *ab initio* расчеты, проведенные в [24] для Si НВ диаметром 1-3 нм, показали, что самым стабильным в широком диапазоне температур с точки зрения термодинамики является направление роста $[111]$. Расчеты *ab initio*, проведенные для Si и Ge НВ субнанометрового диапазона, показали, что алмазоподобная структура не стабильна при диаметре кристаллов менее 1 нм и трансформируется в аморфную структуру [101]. При диаметре 0.8-1 нм стабильной является структура фуллерена, а при диаметре менее 0.5 нм – простая гексагональная структура. Исследования стабильной геометрии НВ из первых принципов

показали, что для ультратонких Si НВ (диаметром менее 1.7 нм) с осью роста $\langle 001 \rangle$ оптимальным является ромбовидное сечение с острыми углами [102].

Заключение к главе 1.

Несмотря на то, что модель ПЖК позволила объяснить механизм роста НВ и большую часть экспериментальных зависимостей и фактов, наблюдающихся при росте различных НВ, до сих пор существует ряд неясных вопросов. Как было показано выше, конкурирующими путями попадания вещества под каплю в ПЖК механизме могут быть диффузия через объем жидкой капли и диффузия по ее поверхности с последующим встраиванием вдоль тройной линии ПЖК. До сих пор нет ясности в соотношении этих вкладов при различных условиях роста для разных материалов. Возможным способом выявления того или иного вклада могут служить исследования границы раздела капля-вискер. Существуют разногласия в интерпретации формы верхней части нановискеров. Заострение НВ может быть связано с постепенным растворением затравки в растущем кристалле [1], диффузией части или всей капли с вершины столбика на боковые стенки или поверхность подложки [32] или с достижением высоты кристалла диффузионной длины адатомов [18].

Неясным остается механизм формирования полых нановискеров при росте по механизму ПЖК. Нет однозначной интерпретации экспериментальных результатов по росту $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ НВ. Не до конца изучен вопрос зависимости резкости гетеропереходов Si-Ge в НВ от ростовых условий.

ГЛАВА 2. Монте-Карло модель роста нитевидных нанокристаллов

2.1. Описание модели

Моделирование осуществлялось с помощью вычислительного комплекса SilSim3D, разработанного для исследования атомарных процессов, происходящих в трехмерном поверхностном слое на кристаллической подложке с алмазоподобной и кубической структурой при росте и отжиге тонких слоев различного химического состава (до 7-ми компонент) [103-104]. В модели пространство твердого тела представляется в виде набора решеточных мест, каждое из которых может быть свободно, либо занято только одной частицей. Взаимодействие между частицами ограничивается некоторой, заранее определенной координационной сферой. Характер такого взаимодействия зависит от конкретного окружения в данном месте решетки.

В модели использован обратный алгоритм с планированием событий в реальном времени. Возможными элементарными актами являются акт адсорбции, десорбции, диффузии, химической реакции. В модельной системе размером до 10^7 атомных мест (а.м.) задается состав, тип кристаллической структуры и ориентация подложки, морфология исходного слоя и возможные элементарные акты. Одним из наиболее важных событий в модели является диффузионный скачок атома на свободные места первых, вторых или третьих соседей в решетке. Каждый диффузионный шаг происходит в два этапа: 1) выход атома из своего узла и 2) встраивание его в свободный соседний узел. В модели каждый из этих этапов описывается своими независимыми параметрами. Предусмотрена возможность учета неаддитивного ковалентного взаимодействия, так как в действительности все атомы, окружающие данный, взаимодействуют с ним ансамблем, и, в общем случае, энергия связи атома с окружением не может описываться простой суммой элементарных взаимодействий данного атома с каждым ближайшим атомом из своего

окружения. Десорбция атома представляет собой частный случай диффузионного шага, когда в первой координационной сфере узла, в который встраивается атом, нет ни одного атома. Дополнительный энергетический барьер, который необходимо преодолеть атому для десорбции, зависит только от сорта атома. В модели, для описания этого барьера, существует специальный параметр $E_{sub}(i)$, где i – индекс сорта атома.

Вероятность диффузионного скачка атома сорта k с места кристаллической решетки a в b определяется следующим выражением:

$P_{k(dif)} = A \exp(-\frac{E_{k(dif)}}{k_B T})$, где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура,

$E_{k(dif)}$ – энергия активации диффузионного скачка атома сорта k :

$E_{k(dif)} = \sum_i n_i E_{i,k} - \sum_i dE_{i,k} + \sum_i dE_{i,k}$, где $\sum_i n_i E_{i,k}$ – суммарная энергия ковалентного

взаимодействия атома k с окружающими его соседями в первой координационной сфере. Энергетические поправки $\sum_i dE_{i,k}$ понижают энергию

активации диффузионного скачка из энергетически невыгодного места a .

Энергетическая поправка $\sum_i dE_{i,k}$ является дополнительным барьером для

встраивания данного атома сорта k в невыгодную конфигурацию на месте b .

Алгоритм, заложенный в программный комплекс SilSim3D, оперирует временем ожидания, которое определяется энергией в соответствии с выражением:

$$\tau_0 = \nu^{-1} \exp(\frac{E_{dif}}{k_B T}),$$

где ν – частота Дебая.

Основными параметрами модельного процесса являются температура подложки T , скорость осаждения i -того компонента F_i и время протекания ростового процесса t (при рассмотрении процесса отжига $F_i = 0$). В программе есть возможность моделирования молекулярно-лучевой эпитаксии и CVD – процессов. В последнем случае предполагается, что в модельном реакторе

присутствует какой-либо газ, атомы которого отклоняют частицы потока под произвольными углами. При моделировании МЛЭ все частицы в осаждаемом потоке падают под одним углом к поверхности.

В модели предусмотрена возможность задания химических превращений следующего вида: $A + B \rightarrow C + D$. В газовой фазе химические реакции не рассматриваются. Скорость химической реакции определяется ее энергией активации E_r . Энергия активации химической реакции E_R зависит от окружения реагентов и вычисляется по формуле:

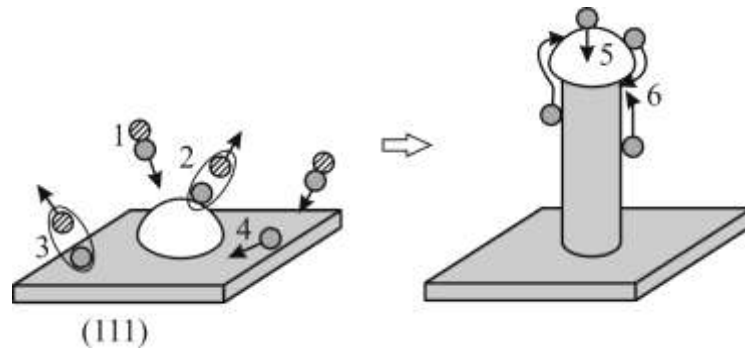
$$E_R = E_{R0} + \sum_{i \neq n_B} dE_A[S_i] + \sum_{i \neq n_A} dE_B[S_i],$$

где E_{R0} – базовая величина энергетического барьера; n_A и n_B – номера узлов, в которых располагаются частицы A и B ; dE_A и dE_B – энергетические добавки к барьеру на реакцию; S_i – сорт частицы, находящейся в узле i . Введение зависимости барьера на химическую реакцию от окружения реагентов позволило учесть в модели часть эффектов, наблюдаемых экспериментально. Элементарные акты диффузии и химической реакции в модели являются конкурирующими: если для выбранной частицы возможны оба этих события, то произойдет более вероятное из них.

2.2. Описание модельной системы

Моделирование проводилось для полупроводника с алмазоподобной кристаллической решеткой. Схема модельной системы для роста НВ представлена на рис. 2.1а. В качестве исходного модельного слоя рассматривалась подложка с ориентацией (111), активированная каплей катализатора. Модельная подложка представляла собой полубесконечный кристалл в направлении Z , а для направлений X , Y выполнялись циклические граничные условия. Рост НВ осуществлялся за счет поступления в систему полупроводникового материала. Частицы внешнего потока осаждались в атомарном или молекулярном виде либо перпендикулярно подложке, либо под

а



б

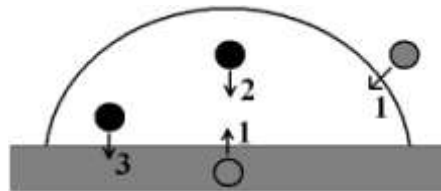


Рис. 2.1. а) Схема модельной системы. Цифрами обозначены процессы: (1) – поток транспортных молекул; (2) – каталитическая и (3) некаталитическая диссоциация транспортных молекул с выделением полупроводникового материала и побочных продуктов реакции; (4) – диффузия по поверхности подложки; (5) – растворение полупроводникового материала в капле с последующей кристаллизацией на границе раздела капля-вискер; (6) – встраивание атомов вдоль периметра границы раздела капля-вискер. б) Схема реализации процесса ПЖК в Монте-Карло модели: 1 – растворение Si(s) в капле; 2 – обменная диффузия Si(liq) в капле; 3 – кристаллизация Si(liq) . Серым цветом обозначен Si(s) , белым – капля катализатора, черным – Si(liq) , заштрихованные кружки – побочные продукты реакции

диссоциации

прекурсора.

случайными углами. Вещество попадало на каплю-катализатор непосредственно из потока и за счет диффузионного сбора с подложки. Рост НВ осуществлялся за счет: (1) растворения полупроводникового материала в капле с последующей кристаллизацией на границе раздела капля-вискер (классический механизм ПЖК); (2) встраивания атомов вдоль тройной линии ПЖК (механизм встраивания).

Ограничения модели: 1) не рассматривался градиент температуры вдоль оси НВ; 2) не учитывалось возможное изменение энергий связи из-за возникновения механических напряжений в системе Si-Ge. Второе ограничение является оправданным, так как моделировался рост вискероидов малых диаметров, когда количество поверхностных атомов велико по сравнению с количеством атомов, занимающих объемное положение, и происходит эффективная релаксация напряжений.

Основные стадии процесса роста НВ по механизму ПЖК на примере кремния: растворение кремния в капле золота с образованием раствора Si-Au, диффузия Si в капле и кристаллизация на границе раздела капля-подложка. Эти стадии были реализованы с помощью реакций вида $A+B \rightarrow C+D$. Энергия активации химической реакции E_r зависела от окружения реагентов. В решеточной модели диффузионные шаги атомов возможны только по свободным узлам кристаллической решетки, которые отсутствуют в объеме капли. Поэтому для моделирования процессов диффузии в капле использовалась реакция вида: $A+B \rightarrow B+A$, где A – атом полупроводникового материала, B – атом вещества катализатора.

В целом схема процесса выглядела следующим образом (рис. 2.1б). Атомы кремния (из поверхностного слоя подложки или поступающие из потока), Si(s), растворялись в капле золота: $Si(s)+Au \rightarrow Si(liq)+Au$ ($E_r=2.55$ эВ), где Si(s) и Si(liq) – кремний в твердой и жидкой фазах, соответственно. Диффузия кремния в капле имитировалась с помощью реакции $Si(liq)+Au \rightarrow Si(liq)+Au$ ($E_r=3.6$ эВ). Кристаллизация кремния Si(liq) происходила только при контакте с

кристаллической фазой кремния: $\text{Si}(\text{liq}) + \text{Si}(\text{s}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + \text{Si}(\text{s})$ ($E_r = 2.5$ эВ). Аналогичным образом процесс ПЖК был организован и для германия. При одновременном осаждении Si и Ge процесс кристаллизации полупроводникового материала мог происходить при контакте с кристаллическими фазами обоих полупроводников: $\text{Si}(\text{liq}) + \text{Ge}(\text{s}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + \text{Ge}(\text{s})$ и $\text{Ge}(\text{liq}) + \text{Si}(\text{s}) \rightarrow \text{Ge}(\text{s}) + \text{Si}(\text{s})$, где Ge(s) и Ge(liq) – кремний в твердой и жидкой фазах, соответственно.

При формировании эвтектического расплава решающую роль играют процессы, протекающие на границе раздела жидкость-кристалл, растворение и кристаллизация. В равновесии скорости этих процессов равны $V_{\text{dissol}} = V_{\text{cr}}$. Из этого условия можно найти равновесную концентрацию Si(liq) в растворе Si-Au. Скорость любой химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов. Тогда скорость растворения равна $V_{\text{dissol}} = K_{\text{dissol}} \cdot C_{\text{Si}(\text{s})} \cdot C_{\text{Au}}$, а кристаллизации – $V_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \cdot C_{\text{Si}(\text{liq})} \cdot C_{\text{Si}(\text{s})}$, где K_{dissol} и K_{cr} – константы скорости прямой и обратной реакций. K_{dissol} и K_{cr} имеют экспоненциальную зависимость от температуры: $k_{\text{dissol/cr}} = K_0_{\text{dissol/cr}} \cdot \exp(-E_{\text{dissol/cr}}/kT)$, где K_0 – предэкспоненциальный множитель. Приравняв V_{dissol} и V_{cr} , получим выражение для $C_{\text{Si}(\text{liq})} = K_0_{\text{dissol}}/K_0_{\text{cr}} \cdot \exp[(E_{\text{dissol}} - E_{\text{cr}})/kT] \cdot C_{\text{Au}}$. В соответствии с фазовой диаграммой для бинарной системы Si-Au, концентрация $C_{\text{Si}(\text{liq})}$ должна возрастать с температурой [28 Вол], следовательно, должно выполняться соотношение $E_{\text{dissol}} > E_{\text{cr}}$.

Поскольку модель является решеточной, то для реализации поверхностного натяжения жидкой капли и смачивания подложки (и вискера) веществом катализатора требовались особые приемы. Поверхностное натяжение определяется силой, действующей на поверхностные атомы со стороны атомов объема. Для жидкости она одинакова для любого атома поверхности. Однако в стандартной решеточной модели атомы поверхности, имеющие одного, двух или трех соседей, будут иметь разные энергии связи, что приведет к формированию огранки, свойственной твердому телу (рис. 2.2а, 1). Если же

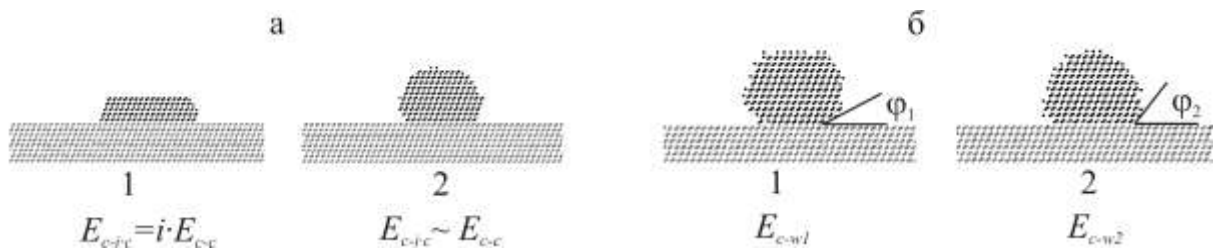


Рис. 2.2. Форма капли-затравки в модельной системе: а – задание поверхностного натяжения: аддитивное (1) и неаддитивное (2) взаимодействие между атомами катализатора (E_{c-c} – энергия связи между двумя атомами катализатора, i – количество атомов катализатора, окружающих данный атом); б – изменение смачивания при изменении энергии ковалентного взаимодействия между материалом катализатора и вискера E_{c-w} : $E_{(c-w)1} < E_{(c-w)2}$ (φ_1, φ_2 – контактные углы).

задать близкие значения энергии связи поверхностных атомов с разным количеством соседей, то удастся получить шарообразную форму капли (рис. 2.2а, 2).

Смачивание в модельной системе определяется параметрами взаимодействия между атомами катализатора и вискера E_{c-w} : с увеличением энергии взаимодействия смачивание увеличивается. Это иллюстрирует рис. 2.2б, на котором изображены сечения модельной поверхности для двух разных значений E_{c-w} .

Для двух основных способов получения НВ (МЛЭ и CVD) характерны различные режимы роста: диффузионно- и адсорбционно-стимулированный (рис. 2.3). При МЛЭ рост НВ осуществляется в основном за счет атомов, поступающих в каплю за счет диффузии с подложки, т.к. доля атомов, падающих на каплю непосредственно из потока, мала. При CVD росте, когда капля играет роль химического катализатора, диффузионная составляющая роста может быть много меньше адсорбционной.

Для моделирования адсорбционного режима роста, когда отсутствует диффузионный приток вещества с подложки к капле, задавалась десорбция прекурсора P с подложки. Десорбция в модельной системе возможна при малом сублимационном барьере и малой энергии связи. Поэтому для адсорбционного режима необходимы малая $E_{sub}(P)$ и соблюдение следующего соотношения $E_{P-Au} > E_{P-Si}$. В этом случае вещество P будет испаряться с поверхности подложки, но не будет испаряться с поверхности капли.

С учетом выше изложенных соображений были выбраны следующие энергетические параметры для моделирования: $E_{sub}(P) = 0.1$ эВ – для адсорбционно-стимулированного роста и $E_{sub}(P) = 3$ эВ – для диффузионно-стимулированного роста; энергии ковалентного взаимодействия: $E_{Si-Si} = 1$ эВ, $E_{Si-Au} = 0.6$ эВ, $E_{Au-Au} = 1$ эВ.

Рассматриваемый диапазон диаметров модельных капель золота $d=3-20$ нм соответствовал экспериментальным значениям для вискеро́в, полученных

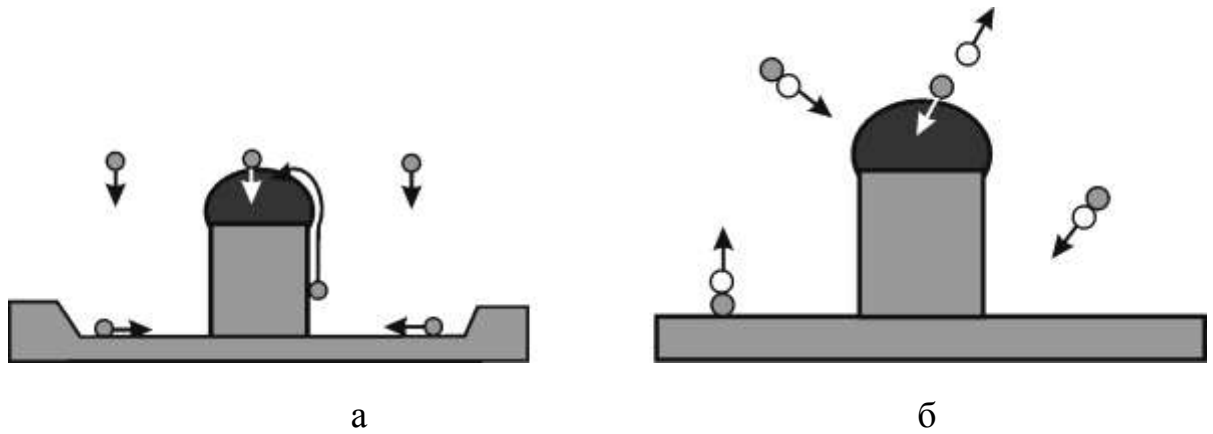


Рис. 2.3. Схема диффузионно-стимулированного (а) и адсорбционно-стимулированного (б) роста. Светло-серым цветом обозначен полупроводниковый материал, черным – вещество катализатора, белым – побочные продукты реакции диссоциации прекурсоров.

методом CVD [15], а диапазон температур $T=740-860$ К и потоков $F=0.01-0.055$ монослоев в секунду (МС/с) работам [31, 32].

Предварительно были проведены вычислительные эксперименты, подтверждающие адекватность предложенной Монте-Карло модели. Были исследованы модельные зависимости концентрации кремния в капле катализатора от температуры, интенсивности потока и исходного диаметра капли. На рис. 2.4а показана температурная зависимость концентрации кремния $C_{Si(liq)}$ в капле в равновесных (отсутствие потока) и неравновесных (в потоке) условиях. При отжиге капли золота, нанесенной на кремниевую подложку, при изменении температуры отжига в диапазоне 720-850 К концентрация кремния меняется примерно от 17 до 20%. Так как внешний поток кремния создает пересыщение в капле, то при включении потока ($F=0.05$ МС/с) при тех же температурах концентрация повышается. Как следует из рис. 2.4б, концентрация $C_{Si(liq)}$ слабо зависит от величины интенсивности потока в рассматриваемом диапазоне потоков при фиксированной температуре роста. Зависимости $C_{Si(liq)}$ от диаметра капли катализатора приведены на рис. 2.4в. Повышение $C_{Si(liq)}$ в каплях меньшего размера является проявлением эффекта Гиббса-Томсона, так как для роста НВ меньшего диаметра требуется большее пересыщение.

Рис. 2.5а иллюстрирует изменение концентрации кремния в каплях при росте НВ с диаметрами 3.6 и 9.6 нм. На кривых можно заметить выраженные колебания концентрации около некоторого среднего значения. Эти колебания не являются случайными флуктуациями, а напрямую связаны с протекающим процессом кристаллизации. Среднее значение концентрации – это та неравновесная концентрация, которая устанавливается в капле данного диаметра при заданных ростовых условиях. Максимумы на кривых соответствуют пересыщению, необходимому для начала кристаллизации. После начала кристаллизации концентрация кремния в капле падает до тех пор, пока под каплей полностью не сформируется один бислой (этот момент

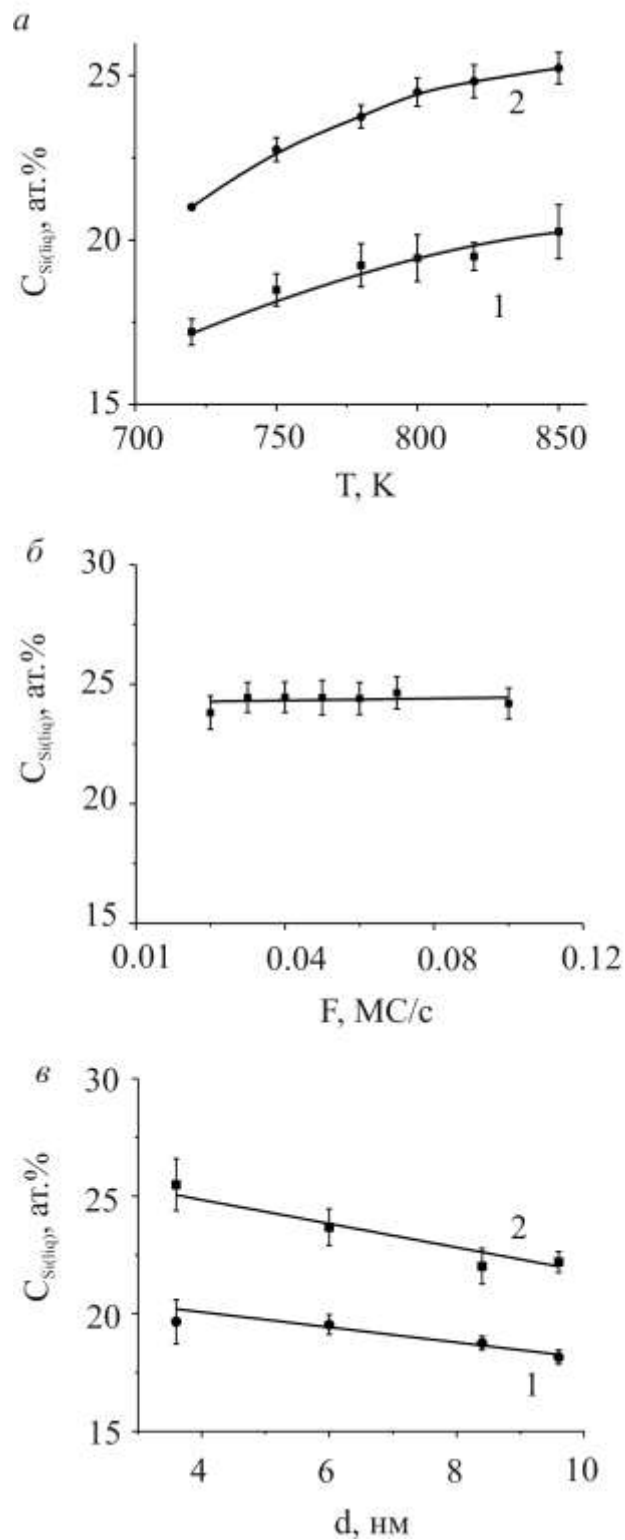


Рис. 2.4. Зависимость равновесной (1) ($F=0$ MC/c) и неравновесной (2) ($F=0.05$ MC/c) концентрации кремния $C_{Si(liq)}$ в капле: а – от температуры ($d=6$ нм); б – от интенсивности внешнего потока ($T=800$ К, $d=6$ нм); в – от диаметра капли ($T=800$ К, $F=0.05$ MC/c).

соответствует минимумам на кривой). На вставке к рис. 2.5а показаны сечения границы раздела капля-вискер в моменты, близкие к максимуму и минимуму кривой. Вблизи максимума происходит зарождение нового слоя НВ, а вблизи минимума завершение его формирования. В зависимости от диаметра капли, температуры и интенсивности потока меняется период колебаний концентрации около среднего значения. С увеличением диаметра, период колебаний возрастает (рис. 2.5а): медленнее происходит как процесс накопления $C_{Si(liq)}$, так как больше объем капли, так и уменьшение концентрации, поскольку площадь, на которой происходит кристаллизация $\sim d^2$. С возрастанием потока происходит уменьшение периода колебаний (рис. 2.5б), так как сокращается время накопления Si(liq) в капле. В рассмотренном диапазоне температур период колебаний практически не меняется с температурой, однако, средняя концентрация Si(liq) в капле возрастает с ростом T (рис. 2.5в, рис. 2.4а). Приведенные выше рассуждения и зависимости относились к бинарной системе Si-Au, но справедливы и для других пар полупроводник-катализатор с иными энергетическими параметрами (например, Ge-Au).

В модельной системе наблюдался ряд интересных явлений, связанных с поведением подвижной капли золота: перетекание маленьких капель золота в большие, уход капли с вершины вискера, ветвление НВ, захват золота растущим кремниевым кристаллом.

Примеры ветвления растущего кристалла приведены на рис. 2.6-2.7. При образовании на вершине вискера достаточно гладкой грани (рис. 2.6а) капля золота может сползти с нее (рис. 2.6б), собраться на боковой стенке кристалла (рис. 2.6в) и инициировать рост боковой ветви (рис. 2.6г). Это явление может служить причиной прекращения роста кристалла в высоту. Возможной причиной ветвления кристалла может стать также разделение капли-затравки на несколько частей, каждая из которых инициирует рост (рис. 2.7). Разделение

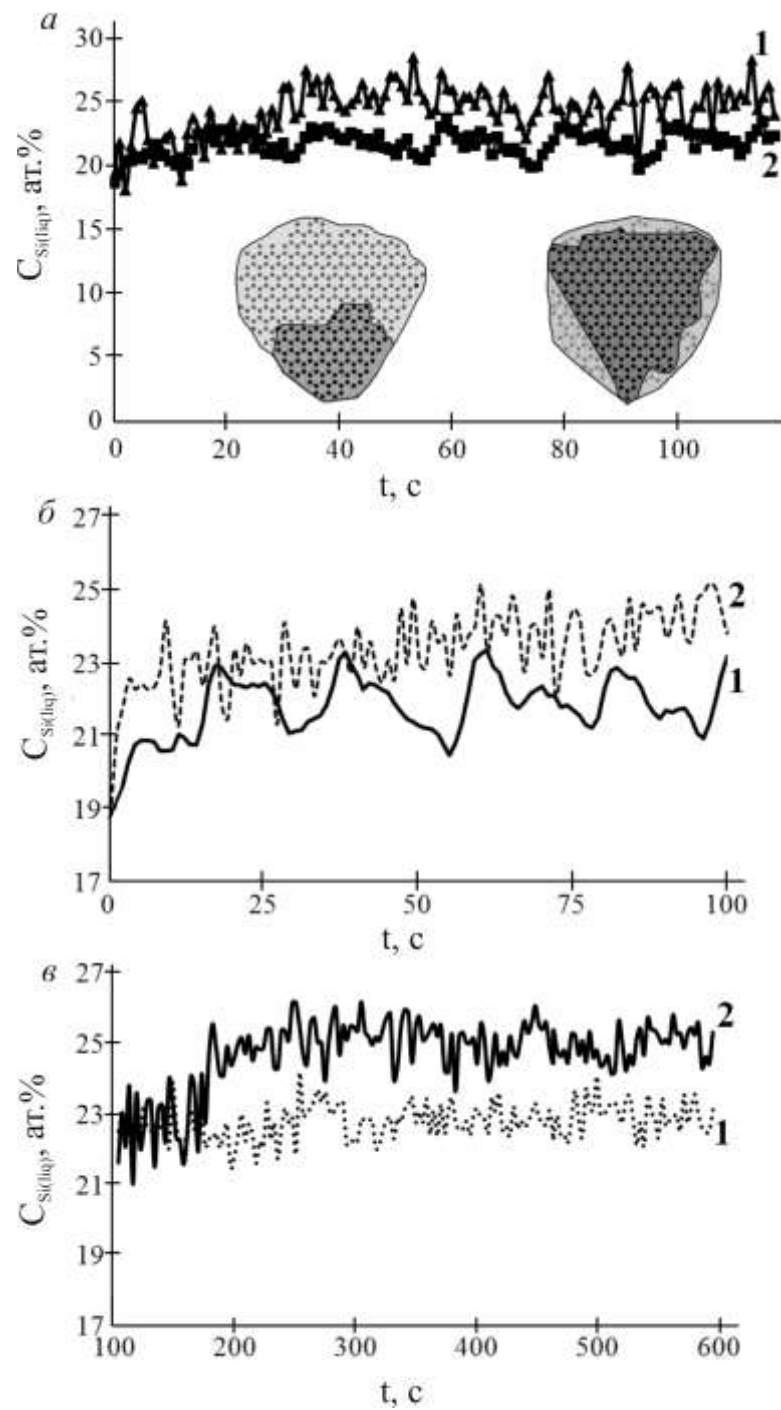


Рис. 2.5. Изменение неравновесной концентрации $C_{Si(liq)}$ со временем: а – $d=3.6$ нм (1), 9.6 нм (2) ($F=0.01$ МС/с, $T=800$ К); б – $F=0.02$ МС/с (1), 0.1 МС/с (2) ($d=6$ нм, $T=800$ К); в – $T=750$ К (1), 820 К (2) ($d=6$ нм, $F=0.05$ МС/с).

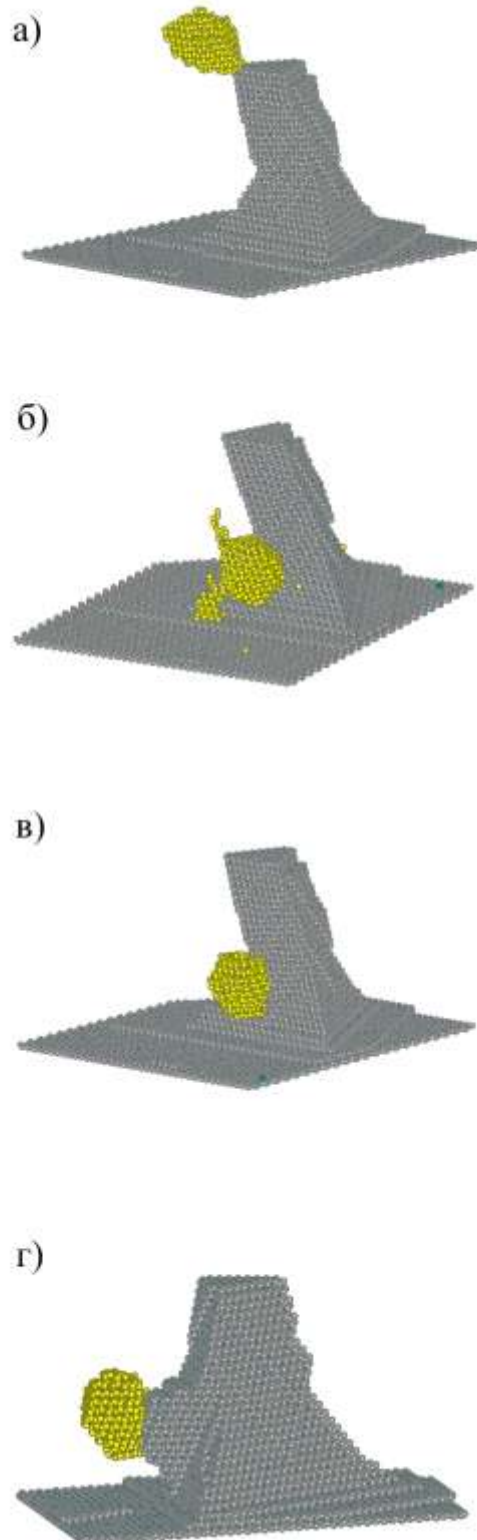


Рис. 2.6. Ветвление нитевидного кристалла. Фрагмент модельной поверхности в разные моменты времени: а) $t=60$ с; б) $t=61$ с; в) $t=62$ с; г) $t=89$ с ($T=800$ К, $F=0.05$ МС/с, $d_0=3.6$ нм).

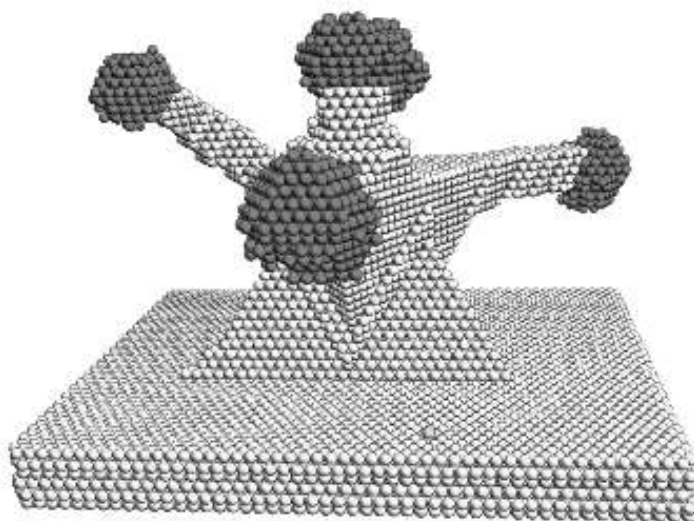


Рис. 2.7. Ветвление нановискера из-за распада капли при малом поверхностном натяжении.

капли на несколько частей характерно для капель большого диаметра в условиях высоких пересыщений в капле-затравке.

В модельной системе наблюдалось диффузионное перетекание маленьких капель золота в большие (аналог Оствальдовского созревания). На рис. 2.8 приведены сечения модельной поверхности с двумя каплями золота разного диаметра. Видно, что со временем одна из капель увеличилась за счет другой, и вырос только один кристалл. Такое перетекание капель возможно как на начальных стадиях роста, так и в более поздние моменты времени.

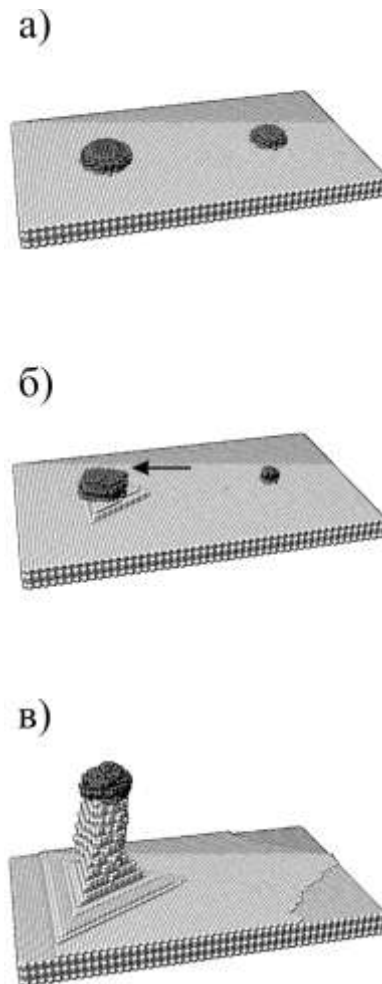


Рис. 2.8. Модельная поверхность с 2 каплями Au различного размера в разные моменты времени процесса осаждения: а) $t=0$ с, б) $t=3$ с, в) $t=110$ с; $T=800$ К, $F=0.05$ МС/с; размер поверхности 100×50 атомных мест (а.м.).

Заключение к главе 2

Предложена атомарная кинетическая Монте-Карло модель роста НВ, учитывающая адсорбцию вещества на поверхность капли, диффузионный сбор атомов с подложки, слабое смачивание между веществом вискера и катализатора, растворение и диффузию полупроводникового материала в капле и кристаллизацию на границе раздела капля-вискер. Получены зависимости состава капли катализатора при росте и отжиге от температуры, диаметра капли и интенсивности ростового потока. Концентрация полупроводникового материала в капле возрастает с увеличением температуры и количественно соответствует фазовым диаграммам для системы Si-Au. Увеличение стационарной концентрации кремния в капле с уменьшением диаметра свидетельствует о наличии эффекта Гиббса-Томсона в системе. Временные осцилляции концентрации кремния в капле связаны с необходимостью создания пересыщения для начала нуклеации нового слоя на границе раздела капля-вискер. Модельные результаты согласуются с данными эксперимента и термодинамических расчетов. Монте-Карло модель пригодна для изучения процессов формирования нановискеро́в по механизму пар-жидкость-кристалл.

ГЛАВА 3. Моделирование роста однокомпонентных нитевидных нанокристаллов

3.1. Влияние смачиваемости поверхности подложки веществом затравки на морфологию нановискеров

Как известно, рост нитевидных кристаллов может идти за счет двух механизмов: за счет диффузии кремния через затравку с последующей кристаллизацией на границе раздела капля-вискер и за счет встраивания Si вдоль периметра капли в места, обеспеченные слабой смачиваемостью (тройная линия ПЖК). Монте-Карло моделирование процесса роста НВ позволяет отдельно исследовать оба этих вклада в рост и выявить их роль. Встраиваться вдоль тройной линии могут атомы, пришедшие за счет диффузии с подложки и за счет диффузии по поверхности капли.

На рис. 3.1 приведена морфология модельной поверхности, слабо смачиваемой материалом капли, при отсутствии диффузии вещества через объем капли. При этом вещество попадает под каплю, только встраиваясь вдоль ее периметра в места, обеспеченные слабой смачиваемостью. Видно, что встраивание атомов кремния вдоль тройной линии не может обеспечить рост вискером. Даже при слабой смачиваемости поступающий из потока кремний не может занять всю площадь под каплей, так как всегда остается узкая ножка на границе раздела капля-подложка. В результате начинается рост слоя вокруг капли, и капля не приподнимается (рис. 3.1).

При наличии диффузии только через объем капли (ПЖК-модель) рост вискером происходит, однако, характер роста различен для хорошей и слабой смачиваемости кремния веществом капли. Специально было рассмотрено влияние смачиваемости поверхности на форму НВ для различных пар полупроводник-затравка. На рис. 3.2а показано сечение нановискера при слабой смачиваемости поверхности подложки веществом капли. В этом случае вершина кристаллического вискера имеет заостренную

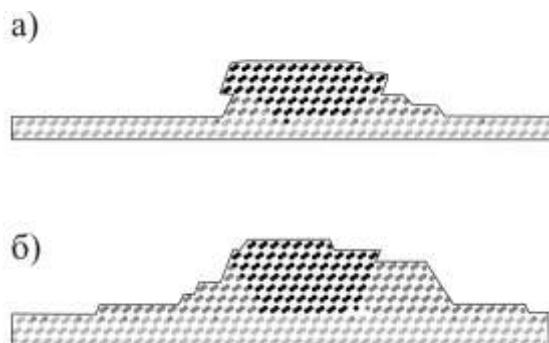


Рис. 3.1. Фрагмент сечения модельной поверхности при отсутствии диффузии вещества через объем капли в разные моменты времени: а) $t=23$ с, б) $t=150$ с ($T=800$ К, $F=0.05$ МС/с).



Рис. 3.2. Морфология нановискеров при механизме роста ПЖК и слабом смачивании между веществами вискера и катализатора (сечения модельной поверхности). Длительность роста: а – $t=40$ с, б – $t=143$ с. $T=800$ К, $F=0.05$ МС/с, $E_{sub}(P)=0.1$ эВ.

форму, так как кремний поступает на границу раздела капля-кристалл только через небольшую площадь соприкосновения между материалом затравки и вершиной вискера, значительно меньшую среднего сечения капли. Капля достаточно больших размеров тоже будет находиться на вершине тонкого столбика. Такая форма границы раздела капля-вискер приводит к неустойчивости капли. В этом случае часто наблюдается уход капли с вершины, приводящий к прекращению роста (рис. 3.2б). Проведенные исследования показали, что оптимальным с точки зрения скорости роста и вертикальности кристаллов является сочетание обоих путей встраивания Si под каплю: по периметру капли и за счет диффузии через объем капли (рис. 3.3). На рис. 3.3 видно, что боковая поверхность модельных кристаллов ограничена плоскостями (111). Фасетирование такими плоскостями наблюдалось экспериментально при росте Si вискером с достаточно малыми диаметрами (~13 нм) [48]. Отсутствие фасеток другой ориентации ((211), (110)), по-видимому, связано с тем, что при моделировании не учитывалась реконструкция поверхности.

3.2. Морфология НВ в зависимости от условий роста

Было проведено сравнение морфологии НВ, полученных в режиме CVD и МЛЭ роста. При моделировании эти режимы отличались типом осаждаемых частиц (атомарный и молекулярный поток) и углом их падения. На рис. 3.4 показаны трехмерные изображения нановискером, полученных при случайном угле падения частиц на подложку (рис. 3.4а) и при неизменном угле падения частиц (рис. 3.4б). Видно, что при случайном угле падения скорость роста НВ выше. При вертикальном осаждении вещество, собираясь с подложки, достигает капли, диффундируя вдоль всей длины вискера. А при произвольном угле падения часть частиц осаждается непосредственно на боковые стенки вискера, оказываясь ближе к вершине. В этом случае меньшая доля частиц

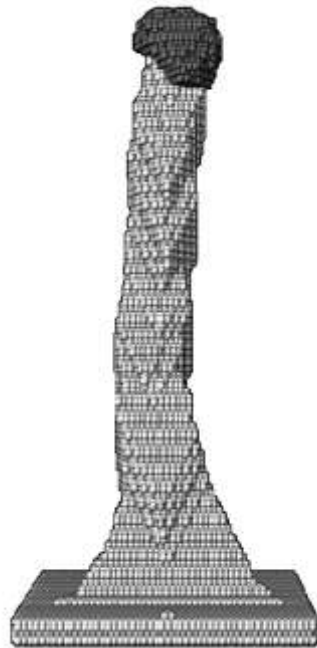


Рис. 3.3. Фрагмент 3D-изображения модельной поверхности: сочетание механизма ПЖК и встраивания Si вдоль тройной линии ($T=800$ К, $F=0.1$ МС/с, $t=651$ с, $d_0=6$ нм, размер поверхности 50×50 а.м.).

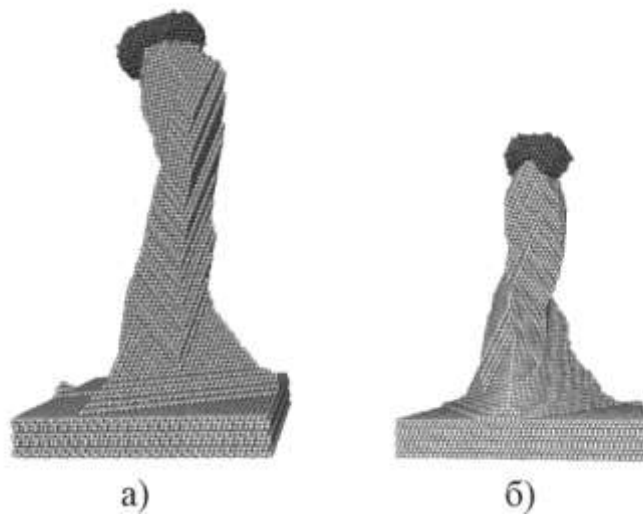


Рис. 3.4. Трехмерные изображения вискеров при случайном (а) и перпендикулярном (б) угле падения частиц на подложку. $R=3$ нм, $T=800$ К, $F=0.05$ МС/с.

встраивается в изломы на боковых стенках. Это является одной из причин меньшей длины и большей толщины вискеро́в при МЛЭ росте, чем при CVD.

Качество границы раздела капля-вискер и характер зарождения каждого нового слоя вискера могут определять дальнейшую морфологию растущего НВ. Исследовался процесс зарождения на границе раздела капля-подложка при различных температурах и скоростях осаждения. На рис. 3.5а-в показаны сечения границы раздела при различных условиях роста. Переход от полицентрического (рис. 3.5а) к моноцентрическому зарождению возможен либо при увеличении ростовой температуры (рис. 3.5б), либо при уменьшении потока (рис. 3.5в). Эта тенденция изображена в виде кривой $F(T)$, разделяющей области моно- и полицентрического зарождения (рис. 3.5г). Область I соответствует моноцентрическому зарождению, а область II – полицентрическому.

Рис. 3.6 иллюстрирует зависимость распределения зародышей нового слоя полупроводникового материала на границе раздела от вклада диффузионной компоненты в процесс роста НВ. При малой диффузионной составляющей зародыши распределены случайным образом (рис. 3.6а, 1). Увеличение диффузионной составляющей приводит к повышению концентрации зародышей вдоль периметра границы раздела (рис. 3.6а, 2). Такое распределение зародышей ожидается при МЛЭ росте. На рис. 3.6б показаны сечения модельных НВ, выращенных в режимах МЛЭ и CVD. Форма границы раздела капля-вискер для МЛЭ роста чашеобразная, а для CVD – плоская. Такая морфология границы раздела наблюдалась экспериментально [16, 32] и может быть объяснена влиянием диффузионной компоненты на процесс зарождения. Таким образом, на основе формы границы раздела НВ можно сделать предположение о механизмах роста.

Более высокая концентрация зародышей вдоль периметра границы раздела может быть причиной формирования нанотрубок [22, 105]. Были проведены модельные исследования роста полых вискеро́в. При увеличении контактного

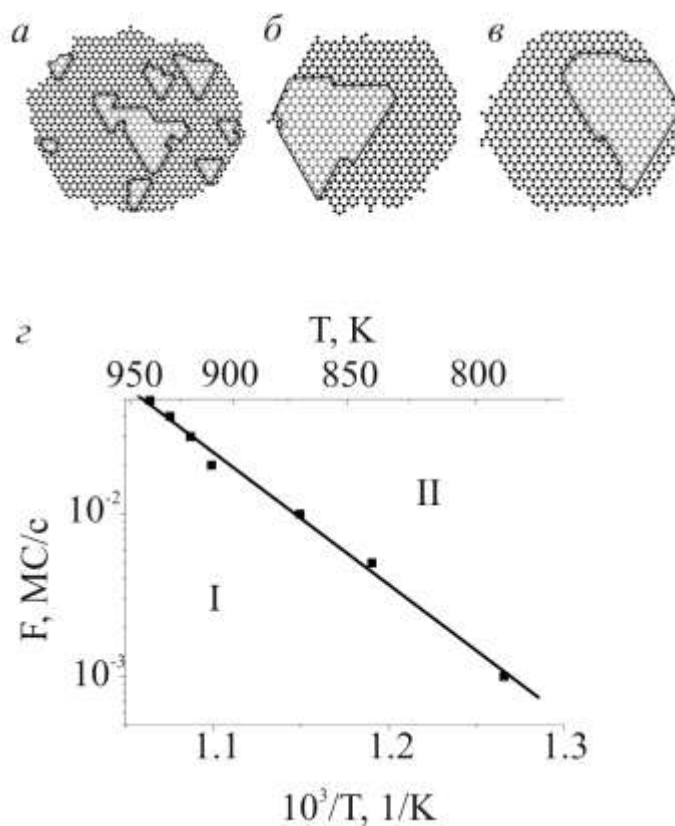


Рис. 3.5. Сечения границы раздела капля-вискер для $R=4.5$ нм при $T=800$ К, $F=0.05$ МС/с (а), $T=950$ К, $F=0.05$ МС/с (б), $T=800$ К, $F=0.001$ МС/с (в). Темно-серым цветом обозначено вещество катализатора, светло-серым – материал вискера; г) области ростовых условий, соответствующие моно- (I) и полицентрическому (II) зарождению; точки – результаты моделирования, прямая – аппроксимация по методу наименьших квадратов.

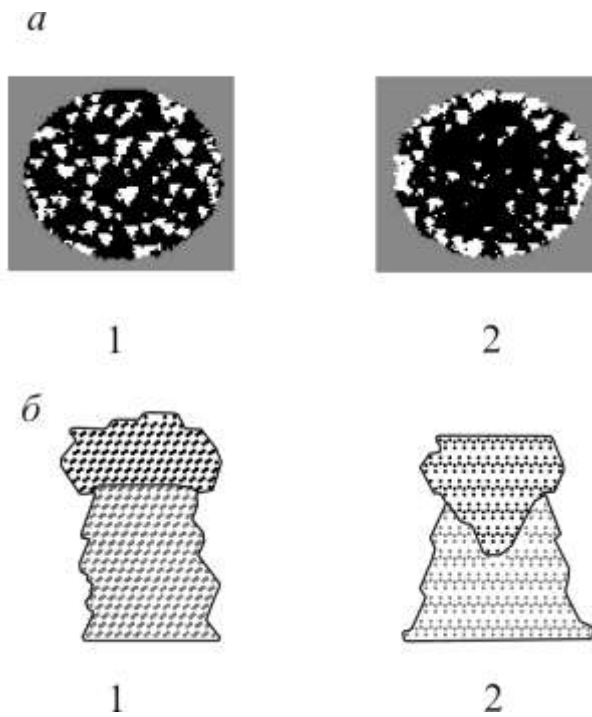


Рис. 3.6 а) Сечение границы раздела капля-вискер при малой (1) и большой (2) диффузионной составляющей роста; б) сечение фрагмента НВ с каплей катализатора на вершине при CVD (1) и МЛЭ (2) росте.

угла между каплей и вискером и уменьшении диаметра НВ встраивание вдоль периметра границы раздела в места, обеспеченные слабым смачиванием, может стать доминирующим механизмом роста. Как показало моделирование, в этом случае в определенном диапазоне ростовых условий возможен рост полых вискером. Была предложена схема их формирования (рис. 3.7а). На начальной стадии роста капля приподнимается и образует с подложкой контактный угол, соответствующий данной температуре. Поступающее из потока вещество встраивается под каплю, и вдоль периметра границы раздела зарождаются островки. Эти островки, разрастаясь, формируют кольцо, которое препятствует дальнейшему попаданию вещества под каплю и способствует формированию полости. При этом важно, чтобы количество атомов, попадающих под каплю сверху, через объем капли, было мало. Таким образом, условием формирования нанотрубок является слабое смачивание материала вискера веществом затравки и существенный поток атомов, встраивающихся вдоль тройной линии. Так как условия встраивания меняются при изменении внешних условий, то было проведено исследование морфологии НВ в зависимости от температуры и потока поступающего вещества. На рис. 3.7б показаны области ростовых условий, соответствующие росту НВ с различной морфологией. В областях 1 и 5 рост отсутствовал. Рост НВ наблюдался в области 2, в области 3 формировались вискеры с мелкими полостями, а в области 4 – НВ с одной полостью, ориентированной вдоль оси роста. Линии, отделяющие области 1-2 и 2-3, соответствуют росту сплошных НВ, а линии, разграничивающие области 3-4 и 4-5, отвечают росту нанотрубок. В высокотемпературной области 1 рост модельных вискером прекращался как из-за флуктуационных процессов, например, диффузионного перетекания капли с вершины вискера на боковую грань, так и из-за отсутствия перестроек, предотвращающих разрушение боковых стенок реальных НВ. В области 5 (низкие температуры и большие потоки) вещество, поступающее из потока, покрывает каплю сверху. Переход от роста сплошных вискером (область 2) к полым (области 3, 4) возможен либо

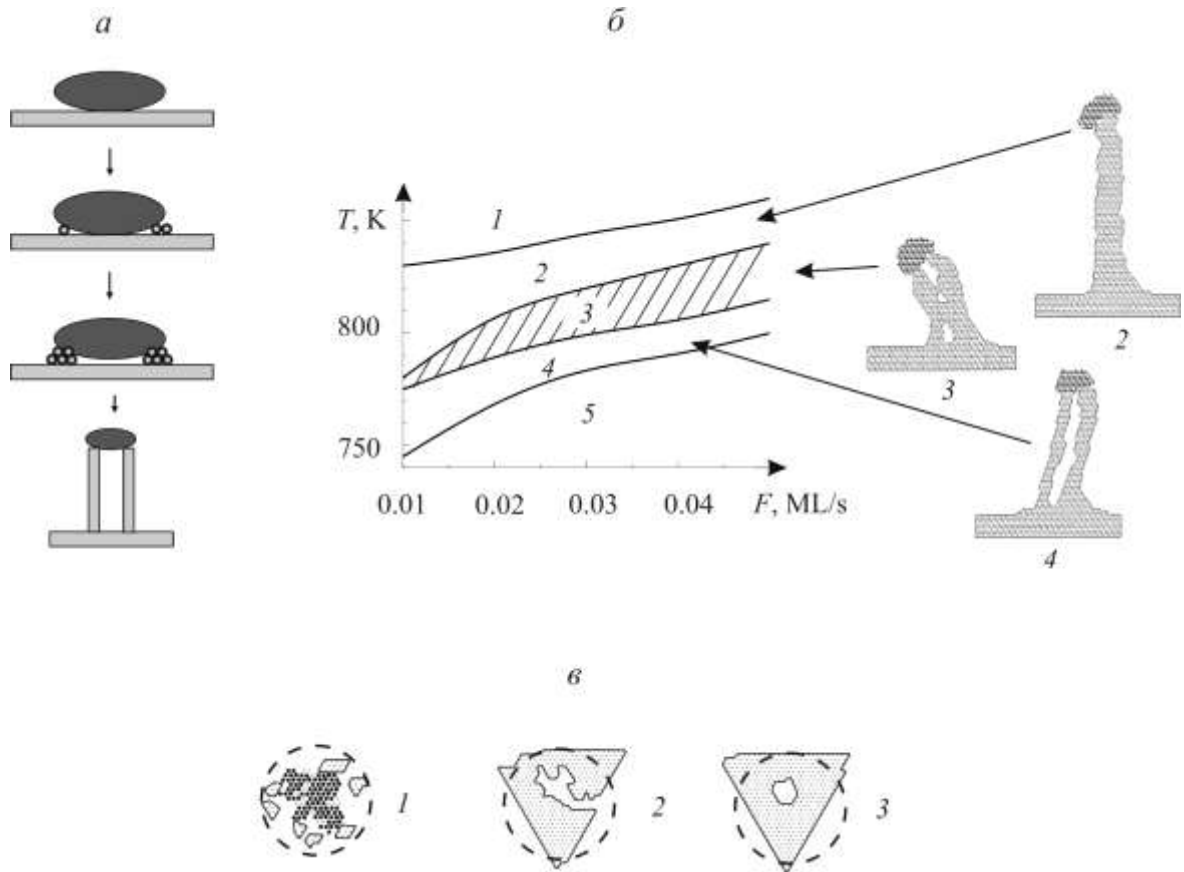


Рис.3.7. Формирование нановискеров с различной морфологией: а – схема формирования полых НВ; б – условия роста НВ с разной морфологией в координатах T - F ($d=4.8$ нм): 1 –рост отсутствует; 2 –сплошные НВ; 3 – НВ с мелкими полостями; 4 – нанотрубки; 5 – рост отсутствует. Темно-серым цветом обозначено вещество катализатора, светло-серым – материал вискера; в – горизонтальное сечение границы раздела капля-подложка в разные моменты времени t , с: 1 – 1, 2 – 7, 3 – 9; $T=800$ К; $F=0,05$ МС/с; диаметр исходной капли $d=6$ нм; пунктиром обозначено исходное положение капли.

при уменьшении температуры, либо при увеличении потока, так как меняются условия зарождения кольца по периметру границы раздела и становится возможным формирование полости по описанному выше механизму. Существование промежуточной области 3, в которой формируются вис커ры с несколькими мелкими полостями, обусловлено флуктуациями. На вставке к рис. 3.7б показаны сечения модельных вискерев, соответствующих областям 2-4. На рис. 3.7в показано сечение модельной границы раздела капля-подложка в различные моменты времени. Пунктиром обозначено положение исходной полусферической капли.

Толщина стенок трубки, а, следовательно, и диаметр полости зависят от ростовых условий. Рис. 3.8 иллюстрирует изменение внутреннего сечения трубки S (в атомных местах, ат.) с изменением потока F . При $F=0.01$ МС/с полость отсутствует, а при увеличении потока от 0.015 до 0.055 МС/с среднее сечение полости увеличивается в 8 раз. Разброс значений S изменялся в зависимости от величины потока от ± 1 ат. до ± 5 ат. Диаметр трубки определяется местом зарождения кольца. Чем больше интенсивность внешнего потока, тем дальше от контакта капля-подложка произойдет зарождение кольца и, следовательно, тем больше будет диаметр полости. Таким образом, увеличение потока приводит к увеличению внутреннего диаметра трубки.

3.3. Зависимость скорости роста НВ Si от диаметра капли

Анализ зависимости скорости роста от диаметра вискера позволяет судить о режимах роста, разделяя адсорбционно- и диффузионно-стимулированный рост [26]. Скорость роста можно записать как [30]:

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

где R – радиус капли (нм), Ω – элементарный объем, занимаемый одним атомом в кристалле (нм³), L – длина НВ (нм), t – время роста (с), V – скорость

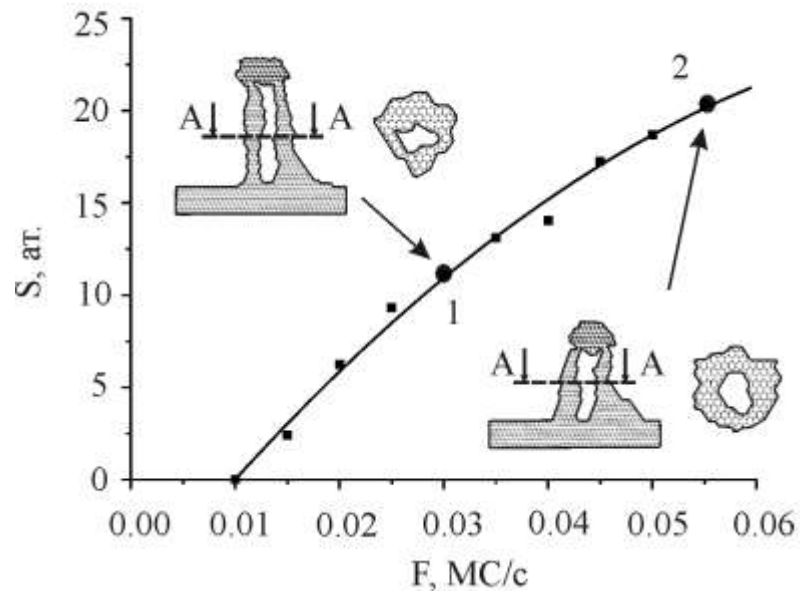


Рис. 3.8. Зависимость среднего сечения полости S (в атомных местах, ат.) от интенсивности потока F при $T=800$ К, $d=4.8$ нм; точки – результаты моделирования, сплошная линия – аппроксимация по методу наименьших квадратов. На вставках показана морфология полых вискероов и их сечения вдоль А-А для точек, обозначенных на графике цифрами 1 и 2.

осаждения (нм/с), V_s – скорость роста подложки (нм/с), C – концентрация полупроводникового материала в капле (нм⁻³), r_l – межатомное расстояние в жидкой фазе, τ_l – среднее время жизни атомов до десорбции в жидкой фазе (с), j_{diff} – диффузионный поток атомов к вершине НВ (с⁻¹). Первое слагаемое в правой части выражения описывает рост НВ за счет непосредственной адсорбции на поверхность капли, второе – десорбцию с поверхности капли, третье – диффузионную составляющую роста. Монте-Карло моделирование позволяет решить это уравнение в численном виде и найти скорость роста как для предельных случаев (диффузионного и адсорбционного режима), так и для сочетания разных составляющих роста.

На рис. 3.9 представлена модельная зависимость длины нановискеров от времени $L(t)$ для различных диаметров капли в режиме диффузионно-стимулированного роста при наличии диффузии через объем и встраивания Si по периметру капли. Видно, что длина приблизительно линейно зависит от времени, что свидетельствует о постоянной скорости роста. Этот результат согласуется с экспериментальными данными для роста НВ методом МЛЭ [16, 31] и CVD [32].

На рис. 3.10 представлены зависимости скорости роста нановискеров от их радиуса $dL/dt(R)$ в диффузионном и адсорбционном режимах. Приведенные на графиках результаты вычислительного эксперимента, обозначенные точками, есть результат усреднения по трем реализациям. В диффузионном режиме рост НВ в основном происходил за счет диффузионного притока вещества с подложки. Как видно из рис. 3.10а-б, скорость роста dL/dt убывает при увеличении радиуса R , причем $dL/dt \sim 1/R^2$, если доминирующей составляющей роста является диффузия вещества через объем капли с последующей кристаллизацией (рис. 3.10а) и $dL/dt \sim 1/R$, если рост осуществляется преимущественно за счет встраивания вещества вдоль тройной линии (рис. 3.10б). В случае преобладания диффузии вещества через объем капли (в предположении неизменности диаметра вискера) изменение объема

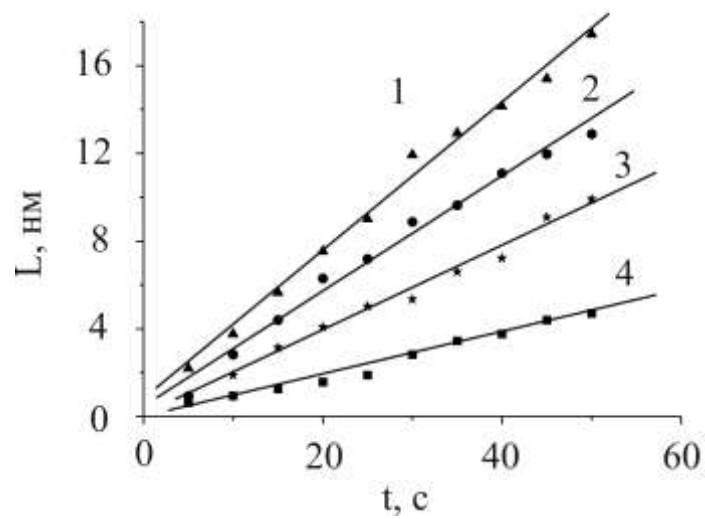


Рис. 3.9. Зависимость длины нитевидных кристаллов от времени при различных диаметрах исходной капли золота d_0 : 1 - 3 нм, 2 - 3.6 нм, 3 - 4.8 нм, 4 - 6 нм ($T=800$ К, $F=0.05$ МС/с).

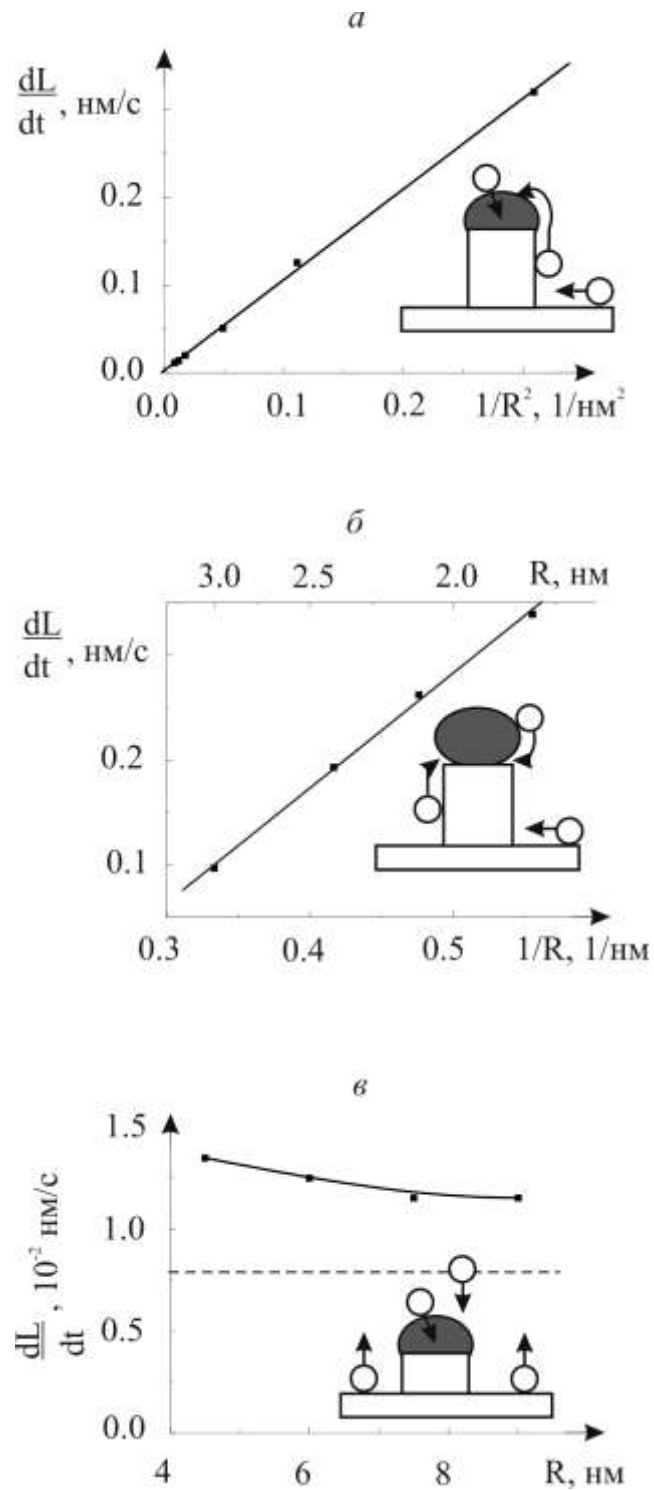


Рис. 3.10. Скорость роста НВ в зависимости от радиуса капли катализатора R : от $1/R^2$ (а), $1/R$ (б) и R (в) в диффузионном (а-б) и адсорбционном режимах (в) при $T=800$ К, $F=0.05$ МС/с. Точками обозначены результаты вычислительного эксперимента, кривыми – аппроксимация по методу наименьших квадратов.

вискера за время dt равно $dL/dt \cdot \pi R^2 = F \cdot S$, где L и R – длина и радиус НВ (нм), F – величина внешнего потока (нм/с), S – площадь, с которой происходит диффузионный сбор вещества (нм²). Площадь S включает поверхность капли и площадь подложки вокруг вискера, определяемую диффузионной длиной атомов. Так как в модельной системе расстояние между вискерами много меньше диффузионной длины пробега адатомов, то S не зависит от радиуса капли и $dL/dt \sim 1/R^2$. В случае преобладания механизма встраивания $dL/dt \cdot \pi R^2 = (dN/dt) \cdot \Omega + F \cdot \pi R^2$, где Ω – объем, занимаемый одним атомом, dN – количество атомов, встроившихся за время dt вдоль периметра границы раздела капля-вискер. Первое слагаемое описывает изменение объема вискера за счет встраивания, а второе – за счет адсорбции вещества непосредственно на поверхность капли. Так как количество встроившихся частиц dN пропорционально длине периметра $2\pi R$, то скорость роста $dL/dt \sim 1/R$. В адсорбционном режиме диффузионный приток вещества к капле мал и рост вискером осуществляется преимущественно за счет адсорбции на поверхность капли. В этом случае $dL/dt = F$ и определяется только внешним потоком и не зависит от радиуса. Превышение скорости роста НВ над F на рис. 3.10в связано с наличием в модельной системе малой диффузионной составляющей роста. Таким образом, получая зависимости скорости роста от диаметра, можно судить о режимах и механизмах роста НВ. Отметим, что все три типа зависимостей $dL/dt(R)$ наблюдались экспериментально при различных ростовых условиях [16, 32, 76].

3.4. Зависимость скорости роста НВ Si от условий осаждения

На рис. 3.11 представлены зависимости скорости роста НВ V от температуры и интенсивности потока. Скорость роста НВ тем больше, чем больше поток F . Если сравнивать длины НВ при одной и той же осажденной дозе, то большему потоку соответствует меньшая длина. С увеличением потока возрастает концентрация осажденных атомов (адатомов), что приводит к

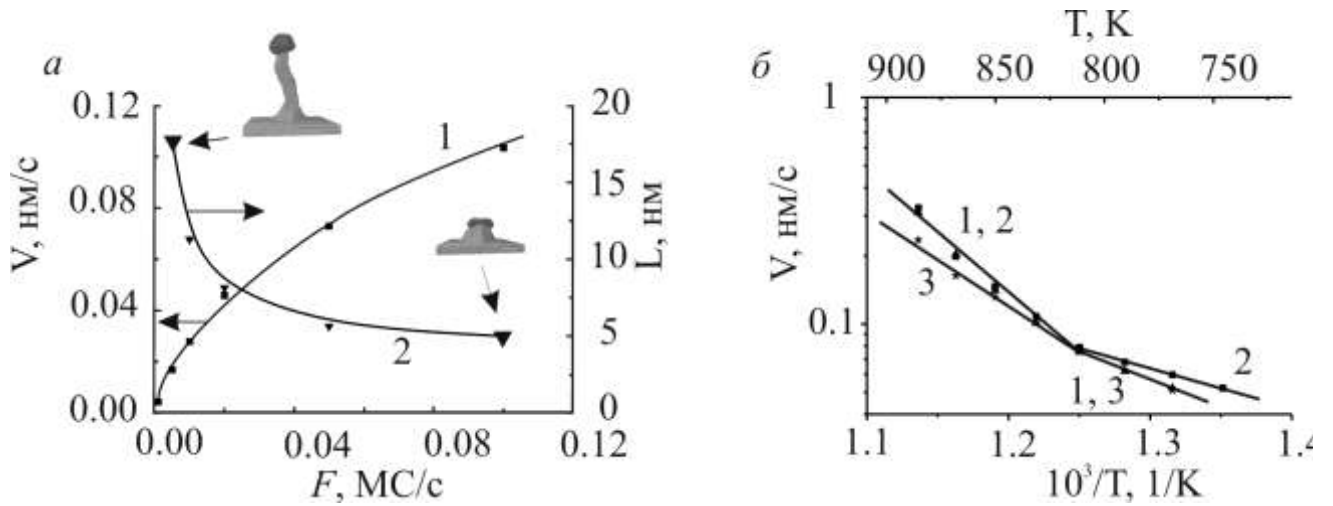


Рис. 3.11. а) Зависимости скорости роста V (1) и длины НВ L после осаждения дозы 2 МС (2) от величины потока F ($T=850$ К, $d_0=4.8$ нм), на вставках показаны 3D-изображения НВ, соответствующие точкам $F=0.005$ МС/с – слева и $F=0.1$ МС/с – справа; б) Зависимость скорости роста НВ от температуры при $F=0.05$ МС/с ($d=6$ нм) для разных энергий активаций E_{ex_diff} и E_{ss} : 1 - $E_{ex_diff}=1$ эВ, $E_{ss}=1$ эВ; 2 - $E_{ex_diff}=0.9$ эВ, $E_{ss}=1$ эВ, 3 - $E_{ex_diff}=1$ эВ, $E_{ss}=1.1$ эВ.

уменьшению диффузионной длины адатома и, как следствие, к формированию на поверхности подложки и боковых стенках вискера островков, обеспечивающих места для встраивания адатомов. Таким образом, с повышением интенсивности потока все большая доля осажденных атомов не доходит до вершины вискера, встраиваясь в основание НВ и изломы на его боковых стенках (рис. 3.11а).

На температурной зависимости скорости роста (рис. 3.11б) можно выделить два участка с разной энергией активации: в низкотемпературной области $E_a = 0.5$ эВ и $E_a = 1$ эВ в высокотемпературной области (кривая 1). В низкотемпературной области величина энергии активации близка к найденной экспериментально (0.53 ± 0.02 эВ) [32], но при этом не равна ни одному энергетическому параметру модельной системы. Следует отметить, что E_a в модельной системе была получена для ростовых условий, соответствующих экспериментальной работе [32]. Как видно из рис. 3.11б, E_a в низкотемпературной области меняется при изменении энергии активации обменной диффузии E_{ex_diff} , отвечающей за растворение полупроводникового материала в капле и его кристаллизацию. В высокотемпературной области E_a не зависит от E_{ex_diff} и чувствительна к изменению энергии связи E_{ss} , определяющей диффузию полупроводникового материала по подложке и боковым стенкам вискера.

Заключение к главе 3

Методом Монте-Карло моделирования исследована кинетика роста и морфология однокомпонентных нановискеров. Продемонстрировано, что параметры смачивания материала вискера веществом катализатора существенным образом влияют на морфологию НВ.

Исследовано зарождение нового слоя НВ на границе раздела капля-вискер. Показана зависимость формы границы раздела от типа ростового процесса: чашеобразная форма, характерная для МЛЭ, определяется большой диффузионной составляющей роста, а плоская граница раздела соответствует адсорбционному росту, характерному для CVD.

Показано, что при определенном выборе материалов катализатора и подложки возможен рост полых нановискеров. Формирование полых вискером возможно при большом контактном угле между каплей и вискером и существенном потоке атомов, встраивающихся вдоль тройной линии ПЖК. Найдены области ростовых условий, соответствующие формированию нанотрубок.

Получены зависимости скорости роста нановискеров от радиуса. В диффузионном режиме скорость роста пропорциональна $1/R^2$, если рост осуществляется по механизму ПЖК, или $\sim 1/R$, если основным вкладом в рост является встраивание вещества вдоль периметра границы раздела капля-вискер. В адсорбционном режиме скорость роста не зависит от радиуса и определяется только внешним потоком. Анализ зависимости скорости роста от диаметра НВ позволяет судить о механизмах роста вискером.

Оценена энергия активации скорости роста нановискеров: при низких температурах E_a чувствительна к изменению растворимости полупроводникового материала в капле катализатора, при высоких температурах – к изменению диффузии вдоль подложки и боковых стенок НВ.

ГЛАВА 4. Моделирование роста Si-Ge нановискеров

4.1 Аксиальные гетеропереходы Si-Ge в нанопроволоках

Важной характеристикой гетеропереходов, определяющей работу электронных приборов, является их резкость. В экспериментальных работах [27, 84] было показано, что в НВ, выращенных по механизму ПЖК, не удается получить атомарно резкие ГП. Важной задачей является выяснение факторов, влияющих на резкость границы раздела двух материалов.

Для моделирования роста аксиальных гетеропереходов была задана 5-ти компонентная система: Si, Ge, Si_{liq}, Ge_{liq}, Au, где Si_{liq}, Ge_{liq} – кремний и германий в жидкой фазе. Исходная подложка представляла собой поверхность Si(111) размером 100×100 а.м., активированную полусферической каплей золота. Диаметр каплей варьировался в диапазоне $d=3.6-12$ нм. Рост кремниевого и германиевого фрагментов вискера производился за счет попеременного включения потоков атомарного Si и Ge (F_{Si} и F_{Ge} , соответственно). Условия роста были выбраны в соответствии с экспериментальной работой [77]. Типичные значения потоков $F_{Si}=0.05$ монослоев/с (МС/с) и $F_{Ge}=0.01$ МС/с. Температура роста при осаждении и Si, и Ge не менялась и составляла $T=800$ К. Длительность роста первого Si фрагмента $t_{Si}=200$ с, а длительность включения Ge источника t_{Ge} варьировалась в диапазоне от 20 до 200 с.

При выборе значений энергетических параметров модели учитывалось, что энергии взаимодействия полупроводника и катализатора (E_{Au-Si} , E_{Au-Ge}) должны быть меньше, чем энергии взаимодействия E_{Si-Si} , E_{Ge-Ge} и E_{Au-Au} для обеспечения условия слабого смачивания между Si-Au и Ge-Au. Для взаимодействий Si-Ge были выбраны соотношения: $E_{Ge-Ge} < E_{Si-Si} < E_{Si-Ge}$ на основании литературных данных. Принятые в работе значения энергий вытекали из анализа экспериментальной плотности островков в системах Si-Si,

Si-Ge, Ge-Ge [106-108], и на основании значений энергий связи для массивных твердых тел ($E_{\text{Si-Si}}=4.64$ эВ, $E_{\text{Ge-Ge}}=3.87$ эВ [109]) и температуры плавления Si и Ge (1412 и 958 °С [29]). Моделирование осуществлялось при следующих энергиях ковалентного взаимодействия: $E_{\text{Si-Si}}=1$ эВ, $E_{\text{Si-Ge}}=1.2$ эВ, $E_{\text{Ge-Ge}}=0.95$ эВ, $E_{\text{Au-Si}}=E_{\text{Au-Ge}}=0.6$ эВ, $E_{\text{Au-Au}}=1$ эВ. Отметим, что при моделировании не учитывалось возможное изменение энергий связи из-за возникновения механических напряжений в системе Si-Ge, так как поверхность вискероов достаточно велика по сравнению с объемом, что способствует эффективной релаксации напряжений.

Вид модельного вискера с аксиальными гетеропереходами приведен на рис. 4.1а. При росте кремниевого НВ в него последовательно было внедрено три тонких слоя Ge. На рис. 4.1б приведен профиль концентрации германия вдоль НВ. Видно, что граница раздела между Si и фрагментами Ge нерезкая, а внедренные слои имеют состав $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. На рис. 4.2а приведены профили концентрации германия при различной длительности включения германиевого источника $t_{\text{Ge}}=20, 100, 200$ с. Чем больше длительность включения, тем больше максимальная концентрация Ge x_{max} , достигаемая в слое. Это связано с постепенным изменением состава капли катализатора при переключении потоков. Рост НВ происходит за счет растворения осаждаемого материала в капле катализатора и кристаллизации под каплей. Так как в капле сохраняется стационарная концентрация полупроводникового материала, то скорости растворения и кристаллизации одинаковы. Тогда согласно [87]:

$$\frac{dn_{\text{Si}}^l}{dt}(in) + \frac{dn_{\text{Ge}}^l}{dt}(in) + \frac{dn_{\text{Si}}^l}{dt}(out) + \frac{dn_{\text{Ge}}^l}{dt}(out) = 0,$$

где $n_{\text{Si}}^l, n_{\text{Ge}}^l$ – количество атомов Si и Ge в жидкой фазе, растворяющихся в капле и кристаллизующихся на границе раздела жидкость-кристалл (*in* и *out*, соответственно). Количество растворяющихся и кристаллизующихся атомов Si равно:

$$\frac{dn_{\text{Si}}^l}{dt}(out) = -C_{\text{Si}}^s v \frac{\pi R^2}{\Omega},$$

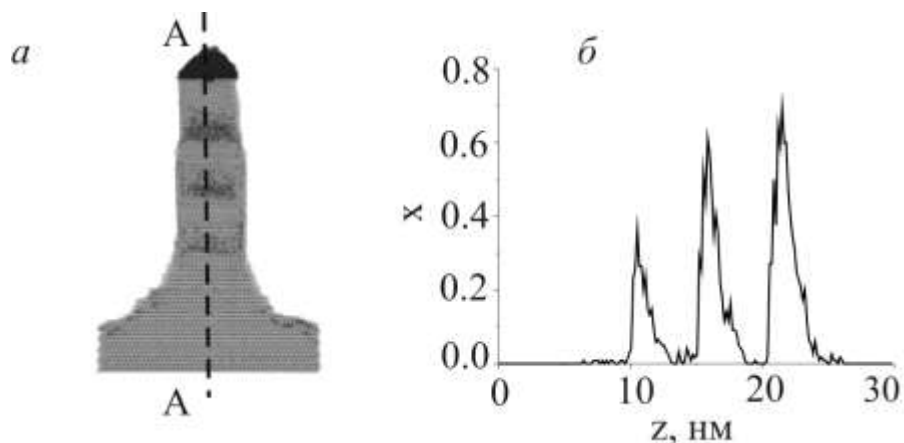


Рис. 4.1. а – Si нановискер с тремя аксиальными слоями Ge (Si обозначен светло-серым, а Ge – темно-серым цветом): $F_{\text{Si}}=0.05$ МС/с, $F_{\text{Ge}}=0.01$ МС/с, $d=6$ нм, длительность осаждения слоев Ge $t_{\text{Ge}1}=20$ с, $t_{\text{Ge}2}=40$ с, $t_{\text{Ge}3}=60$ с; б – профиль концентрации Ge вдоль линии А-А, x – доля Ge в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

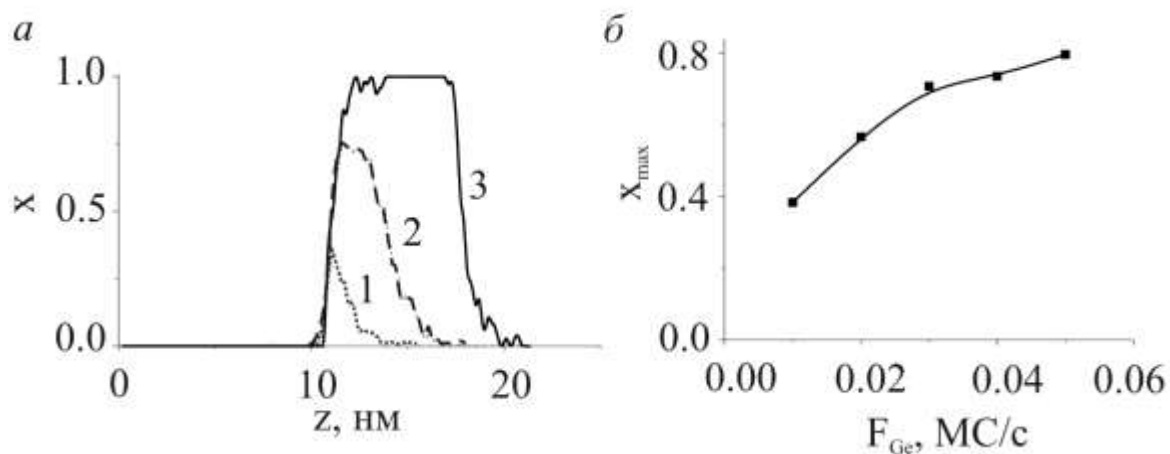


Рис. 4.2. а – профиль концентрации Ge в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ для 3-х значений t_{Ge} : 1 – 20 с, 2 – 100 с, 3 – 200 с ($d=6$ нм, $F_{\text{Si}}=0.05$ МС/с, $F_{\text{Ge}}=0.01$ МС/с); б – зависимость максимальной концентрации германия x_{max} в слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от интенсивности потока Ge ($t_{\text{Ge}}=20$ с).

где C_{Si}^s – молярная доля Si в растущем кристалле, v – скорость роста (нм), R – радиус капли (нм), Ω – элементарный объем, занимаемый атомом кремния в кристаллической фазе.

Считая, что состав капли катализатора однозначно определяет состав растущего вискера, получаем

$$C_{Si}^s = \frac{n_{Si}^l}{n_{Si}^l + n_{Ge}^l} = \frac{n_{Si}^l}{n_{\Sigma}^l} \quad \text{и}$$

$$\frac{dn_{Si}^l}{dt}(out) = -\frac{n_{Si}^l}{n_{\Sigma}^l} v \frac{\pi R^2}{\Omega}$$

При переключении потока Si на Ge количество атомов кремния в капле начинает уменьшаться. Скорость изменения количества вещества в капле равна скорости кристаллизации:

$$\frac{dn_{Si}^l}{dt} = \frac{dn_{Si}^l}{dt}(out) = -\frac{n_{Si}^l}{n_{\Sigma}^l} v \frac{\pi R^2}{\Omega}$$

Решение этого уравнения есть

$$n_{Si}^l = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{v}{n_{\Sigma}^l} \frac{\pi R^2}{\Omega} t\right) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{\pi R^2}{n_{\Sigma}^l \Omega} z\right),$$

где $z=v \cdot t$ – координата вдоль оси вискера.

Таким образом, даже если переключение источника Si на Ge происходит мгновенно, в капле сохраняется остаточное количество Si, которое постепенно будет кристаллизоваться совместно с Ge. Это приведет к формированию гетероперехода Si-Ge конечной ширины.

Исследовалась кинетика изменения состава капли катализатора при переключении потоков. Скорость изменения состава капли оказалась зависящей от ее диаметра. При включении германиевого источника кремний, растворенный в капле, начинает замещаться германием, поступающим из потока. На рис. 4.3 показано изменение концентрации Si и Ge в капле со временем при включении германиевого источника. Чем больше t_{Ge} , тем меньше кремния останется в капле и тем больше будет доля германия в растущем слое.

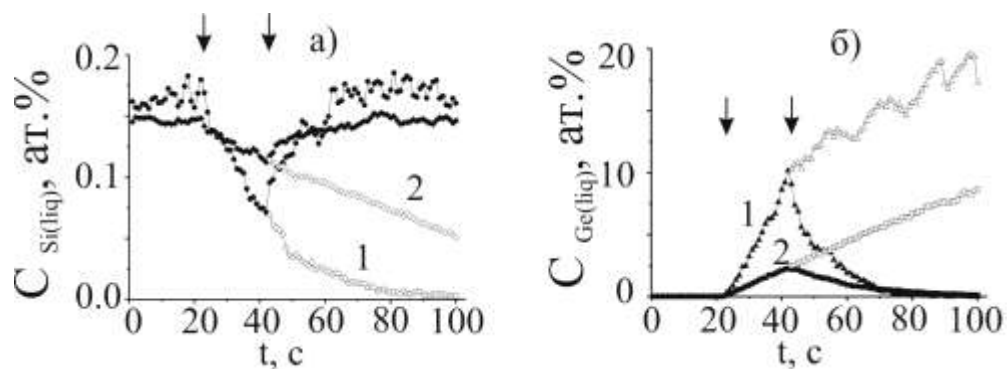


Рис. 4.3. Изменение концентрации кремния в жидкой фазе $Si(lig)$ (а) и германия в жидкой фазе $Ge(lig)$ (б) в капле со временем для различных диаметров d_0 и длительностей включения германиевого источника τ : 1- $d_0=6$ нм, 2- $d_0=12$ нм; τ_1 – 20 с (сплошные значки), τ_2 – 100 с (незаштрихованные значки). Стрелками обозначены моменты переключения потоков.

При фиксированной длительности включения германиевого источника x_{\max} зависит от интенсивности потока Ge (рис. 4.2б).

На приведенных профилях концентрации (рис. 4.1б, 4.2а) можно выделить области нарастания и спада концентрации Ge – передний и задний фронт, соответственно. Эти области характеризуют ширину ГП Si-Ge. В работе [87] были получены решения для переднего и заднего фронтов в виде затухающих экспоненциальных функций вида: $n_{\text{Ge}}(z)=n_0-A\cdot\exp(-z/\alpha)$ и $n_{\text{Ge}}(z)=n_0+B\cdot\exp(-z/\beta)$, где n_0 – концентрация Ge после выхода на стационар, A , B – коэффициенты, z – координата вдоль оси вискера. Коэффициенты α и β характеризуют резкость гетерограниц: чем они меньше, тем резче гетеропереход. Моделирование, однако, показало, что экспоненциальная аппроксимация пригодна только для заднего фронта, как это наблюдалось и ранее в экспериментальной работе [27], где передний фронт был описан функцией ошибок $n_{\text{Ge}}(z)=n_0+A\cdot\text{Erf}(-z/\lambda)$, где λ – подгоночный параметр. При этом ширина ГП в [27] определялась как расстояние, на котором концентрация Ge возрастает с 10% до 90%. Аналогичным образом резкость ГП определялась и в данной работе.

Исследовалась зависимость резкости гетеропереходов от диаметра НВ, интенсивности потока, растворимости полупроводникового материала в капле катализатора и длительности включения германиевого источника. На рис. 4.4 показана зависимость резкости переднего фронта гетероперехода α от диаметра НВ в различных режимах роста. В адсорбционном режиме с увеличением диаметра резкость гетероперехода уменьшается, а в диффузионном – увеличивается. Ширину ГП можно оценить из выражения: $\alpha=v\cdot t_{\text{st}}$, где v – скорость роста НВ, t_{st} – время, необходимое для полного замещения Si на Ge в капле катализатора (время выхода состава $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ фрагмента НВ на насыщение). В общем случае и v , и t_{st} зависят от диаметра капли катализатора. На рис. 4.5 показана зависимость t_{st} от диаметра НВ d . Линейный характер зависимости связан с тем, что количество остаточного кремния

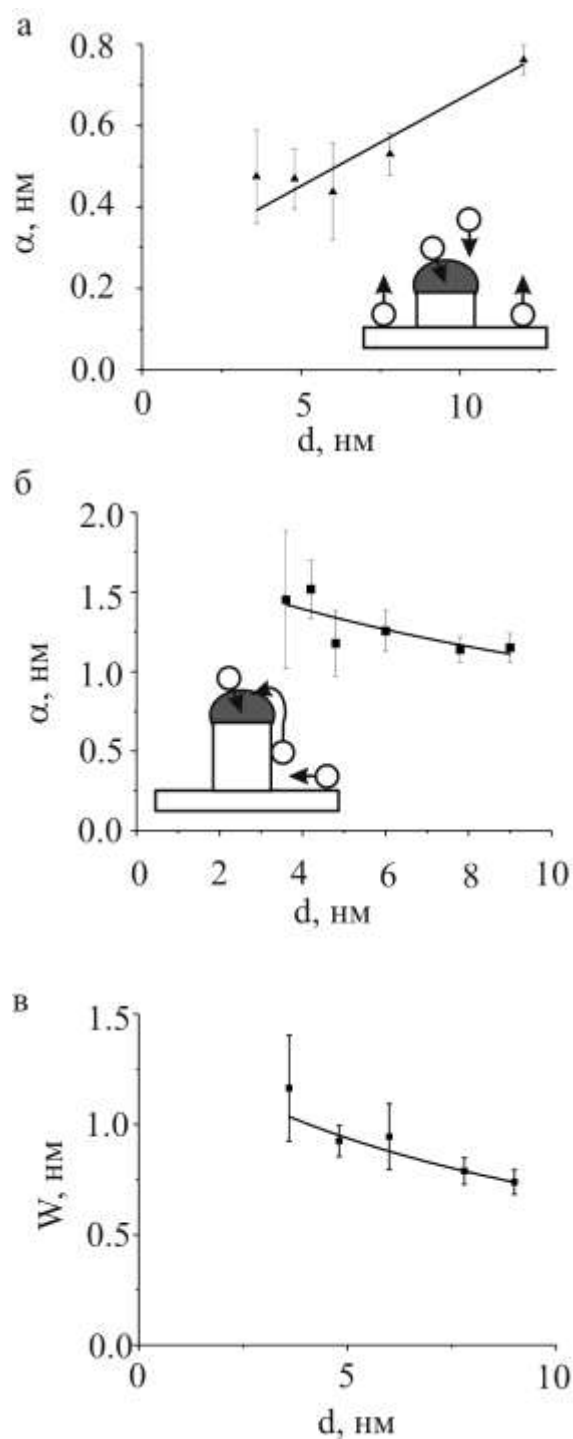


Рис. 4.4. Зависимость резкости гетероперехода α от диаметра НВ в адсорбционном (а) и диффузионном (б) режимах роста; в - зависимость полуширины пика Ge от диаметра НВ в диффузионном режиме при $t_{\text{Ge}} < t_{\text{st}}$ ($t_{\text{Ge}}=20$ с, $F_{\text{Si}}=0.05$ МС/с, $F_{\text{Ge}}=0.01$ МС/с). На врезках показаны схемы адсорбционного и диффузионного роста, (а) и (б) соответственно.

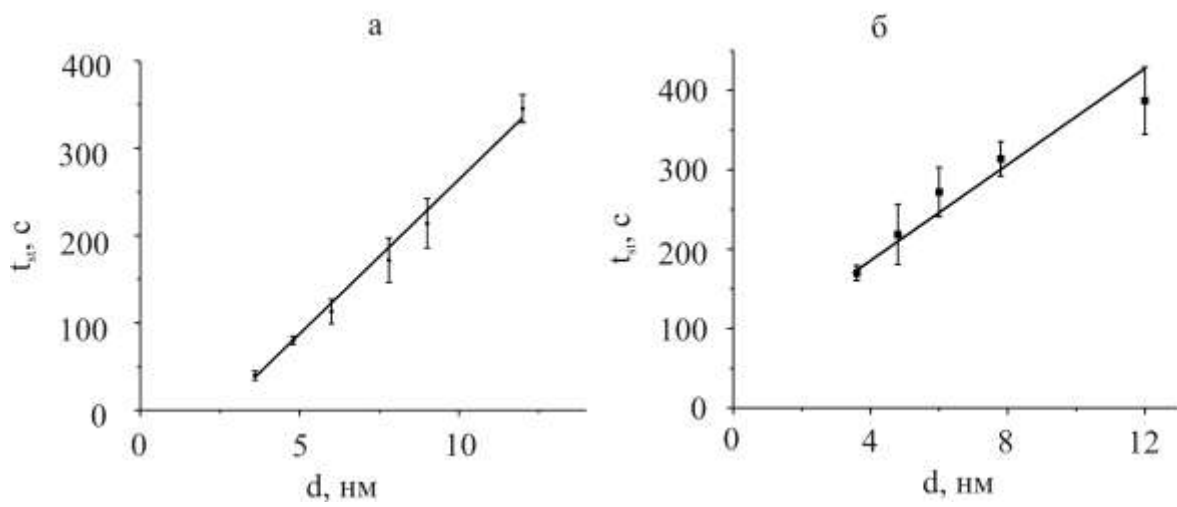


Рис. 4.5. Время выхода состава германиевого фрагмента вискера на насыщение в зависимости от диаметра: а) в диффузионном режиме роста; б) в адсорбционном режиме роста.

пропорционально объему капли $\sim 2/3 \cdot \pi d^3$, а кристаллизация происходит на площади $\pi d^2/4$. Таким образом, время выхода на стационар прямо пропорционально диаметру d . Выше было показано, что в адсорбционном режиме скорость роста не зависит от диаметра НВ, а в диффузионном – пропорциональна $1/d$ или $1/d^2$ (п.3.3, рис. 3.10). Тогда для адсорбционного роста $\alpha \sim d$, а для диффузионного либо не зависит от d , либо $\sim 1/d$. Если длительность включения германиевого источника меньше, чем время выхода состава $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ вискера на насыщение, то резкость гетероперехода можно характеризовать не коэффициентами α и β , а полушириной пика Ge на профиле концентрации. Зависимость полуширины пика Ge от диаметра НВ выращенного в диффузионном режиме показана на рис. 4.4в. Эта зависимость имеет убывающий характер. Таким образом, в адсорбционном режиме роста размытость ГП $\sim d$ (рис. 4.4а), а в диффузионном режиме является убывающей функцией d (рис. 4.4б, в). Невозможность увеличить резкость ГП за счет уменьшения диаметра вискера является теоретическим предсказанием для МЛЭ роста. Ранее экспериментально при росте аксиальных гетеропереходов Si-Ge методом CVD была получена зависимость $\alpha(d)$ [27]. Авторами работы [87] она была аппроксимирована как $\alpha \sim d$, хотя анализ этой зависимости показал, что $\alpha \sim d^n$ с $n > 1$. Такое несоответствие мы связываем с тем, что в [87] не учитывается зависимость скорости роста от диаметра НВ, в то время как в работе [27] найдено, что $v \sim d$ (для малых d) и тогда, согласно нашим рассуждениям, резкость ГП должна зависеть от d как $\alpha \sim d^2$ ($n=2$).

Анализ результатов моделирования показал, что ширина ГП почти не зависит от интенсивности потоков (рис. 4.6). Отметим, что изучение резкости ГП проводилось на примере переднего фронта, однако, все полученные результаты качественно описывают и задний фронт. Специальный вычислительный эксперимент показал, что если считать Si и Ge одинаковыми по физико-химической природе, то $\alpha = \beta$. Это согласуется с данными работы [87], в которой Si и Ge рассматривались как изотопы одного и того же

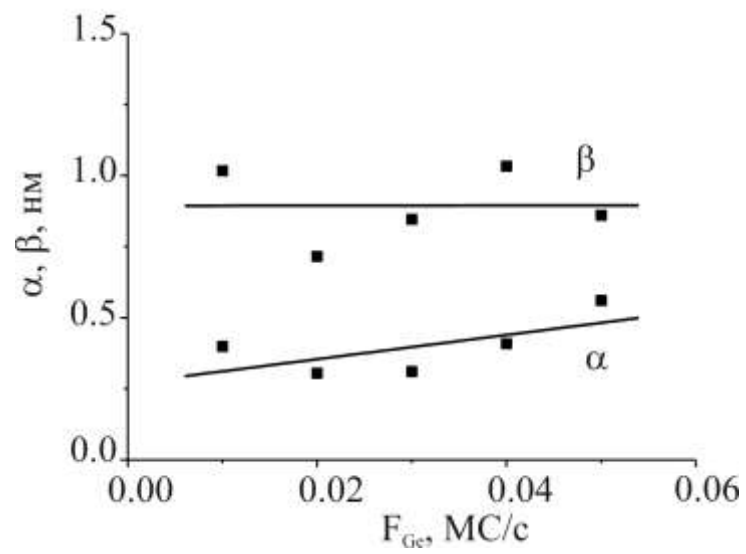


Рис. 4.6. Зависимость резкости переднего (α) и заднего (β) фронта гетероперехода от интенсивности потока F ($t_{Ge}=20$ с, $d=6$ нм).

вещества. Однако, все результаты настоящей работы были получены с учетом ряда различий между Si и Ge: разные величины ковалентных связей, растворимости в золоте и поверхностного натяжения расплавов Si-Au и Ge-Au. Найдено, что решающее влияние на резкость ГП имеет растворимость полупроводникового материала в капле: чем выше растворимость, тем более размыт переход. В соответствии со справочными данными [29], растворимость Ge в золоте выше, чем Si, поэтому задний фронт оказывается менее резким, чем передний ($\beta > \alpha$) (рис. 4.6). Однако в эксперименте по МЛЭ росту НВ с аксиальными ГП задний фронт оказался более резким [77]. Авторы работы [77] связывают все особенности роста с механическими напряжениями, возникающими в Si-Ge ГП, такое предположение можно считать оправданным, т.к. в эксперименте рассматривались вискеры с диаметрами более 100 нм. В нашей модельной системе диаметр вискеро́в мал, и как отмечалось выше, механические напряжения не существенны. Модельный результат ($\beta > \alpha$) согласуется с данными эксперимента по росту НВ с аксиальными ГП Si-Ge методом CVD [27], когда удается получить тонкие вискеры.

4.2 Рост $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ нановискеро́в

Был рассмотрен рост НВ состава $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при совместном осаждении Si и Ge (рис. 4.7а). Была исследована зависимость состава нановискеро́в от их диаметра. Ранее экспериментально было обнаружено, что концентрация Ge возрастает с увеличением диаметра капли [89, 91]. В литературе рассматриваются две возможные причины этого: влияние размеров на кинетику каталитического распада молекул прекурсора (SiH_4 , GeH_4) [89] и эффект Гиббса-Томсона [91]. Нами предлагается альтернативное объяснение наблюдаемой зависимости состава нановискеро́в $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от их диаметра. На рис. 4.7б приведены модельные зависимости концентрации Ge от диаметра НВ для двух ростовых температур, имеющие возрастающий характер аналогично

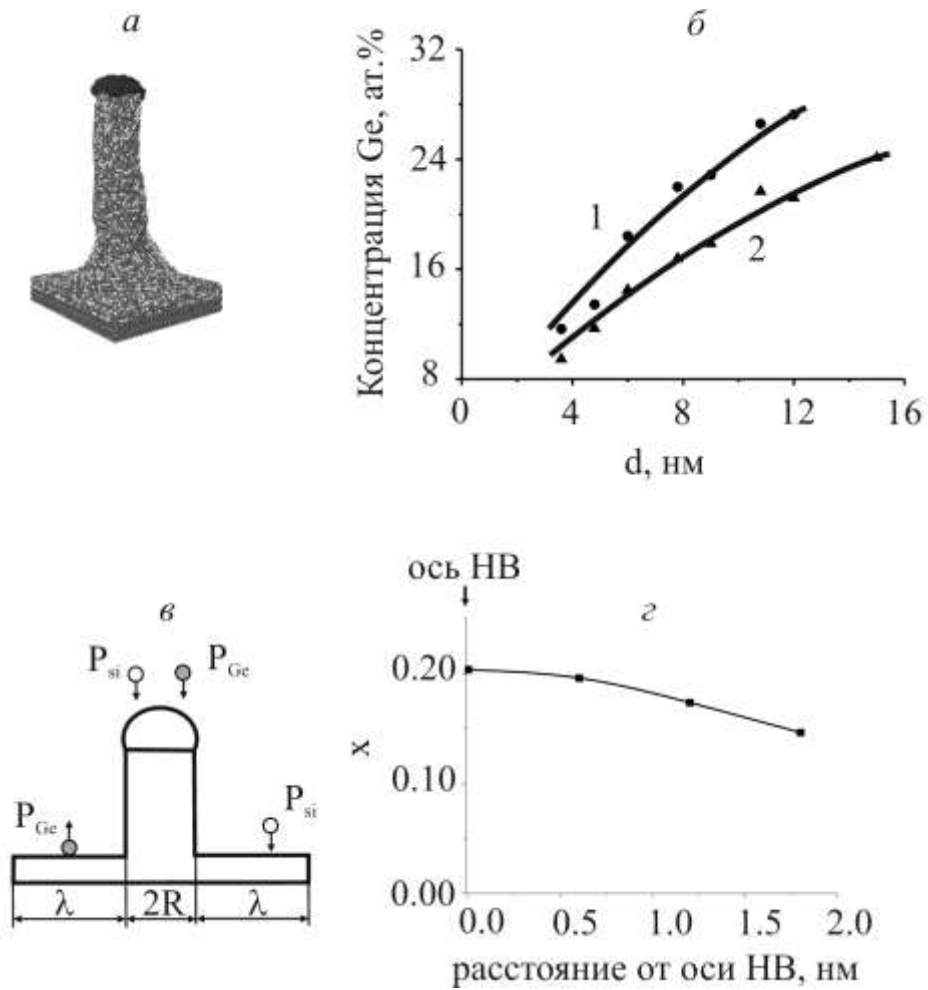


Рис. 4.7. а) 3D вид модельного Ge_xSi_{1-x} вискера; б) – зависимость состава НВ Ge_xSi_{1-x} от диаметра капли катализатора для двух температур роста T : 1 – 750 К, 2 – 800 К ($F_{P_{Si}} = 0.01$ ML/s; $F_{P_{Ge}} = 0.005$ ML/s); в) схема процессов адсорбции-десорбции прекурсоров: белые кружки – Si-содержащие прекурсоры (P_{Si}), серые – Ge-содержащие прекурсоры (P_{Ge}), R – радиус нановискера, λ – диффузионная длина для атомов Si; г) – изменение состава нановискера Ge_xSi_{1-x} в латеральном направлении.

эксперименту. При моделировании были учтены разные адсорбционные свойства для Si- и Ge-содержащих прекурсоров (P_{Si} и P_{Ge}): если P_{Ge} адсорбируется преимущественно на капле, а P_{Si} – на капле и на подложке, то процент Ge в НВ будет меняться в зависимости от размера капли (рис. 4.7б). В предельном случае, когда Ge-содержащий прекурсор адсорбируется только на капле, доля Ge в расплаве Ge_xSi_{1-x} пропорциональна πR^2 , а доля Si – $\pi(R+\lambda)^2$, где R – радиус капли, λ – диффузионная длина адатомов, определяющая площадь сбора кремния. В этом случае содержание Ge в растворе Ge_xSi_{1-x} можно записать как $a \cdot \pi R^2 / [a \cdot \pi R^2 + b \cdot \pi (R+\lambda)^2]$, где a , b – коэффициенты, задающие интенсивности потоков Ge и Si соответственно. Коэффициенты a , b зависят от температуры: чем больше температура роста, тем интенсивнее десорбция прекурсоров и тем меньше a и b . Мы рассматривали случай, когда энергия активации десорбции для P_{Ge} ниже, чем для P_{Si} . В этом случае с повышением температуры роста содержание Ge в НВ уменьшается, что видно на рис. 4.6б. Таким образом, возрастание x в НВ состава Ge_xSi_{1-x} с увеличением диаметра мы связываем с разными адсорбционными свойствами кремниевых и германиевых прекурсоров. На рис. 4.7г показано изменение концентрации германия в НВ состава Ge_xSi_{1-x} в латеральном направлении. Состав слоя $Si_{1-x}Ge_x$ неоднороден: доля германия выше в центре вискера и уменьшается по направлению к периферии. Это тоже связано с разными адсорбционными свойствами Si- и Ge-содержащих прекурсоров: так как Si поступает к капле преимущественно за счет диффузии с подложки, то его концентрация выше вдоль тройной линии ПЖК, а следовательно доля германия ниже. Аналогичное латеральное распределение концентрации германия в НВ наблюдалось экспериментально [27], что является дополнительным подтверждением нашей гипотезы о разных адсорбционных свойствах Si- и Ge-содержащих прекурсоров.

Заключение к главе 4

С помощью моделирования методом Монте-Карло рассмотрен процесс формирования гетероструктур Si-Ge в нанопроволоках, выращенных по механизму пар-жидкость-кристалл. Исследован рост аксиальных гетеропереходов Si-Ge в нановискерах. Найдено, что состав гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ зависит от соотношения потоков и длительностей осаждения германия и кремния. Зависимость состава слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от длительности осаждения германия связана с постепенным изменением состава капли при переключении потока (эффект остаточной концентрации). Показано, что при росте по классическому механизму пар-жидкость-кристалл невозможно получить атомарно резкие аксиальные гетеропереходы. Найдено, что резкость переходов зависит от радиуса нановискера: в адсорбционном режиме роста с увеличением диаметра резкость падает, а в диффузионном растет. Увеличение ширины ГП с увеличением диаметра НВ наблюдалось экспериментально при CVD росте. Невозможность увеличить резкость ГП при уменьшении диаметра вискера является теоретическим предсказанием для МЛЭ роста.

Рассмотрен рост НВ состава $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при одновременном осаждении Si- и Ge-содержащих прекурсоров. В предположении разных адсорбционных свойств Si- и Ge-содержащих прекурсоров, дано объяснение неоднородному распределению германия вдоль радиуса НВ и возрастанию концентрации германия с увеличением диаметра капли катализатора, наблюдаемым экспериментально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Реализована атомарная кинетическая Монте-Карло модель роста нитевидных нанокристаллов на поверхности Si(111), активированной золотом. В модель заложено растворение вещества в капле катализатора с последующим выделением Si на границе раздела капля/вискер. Рассмотрен рост при наличии и отсутствии диффузионного потока вещества с подложки к затравке. В модельной системе найден ряд эффектов, наблюдаемых экспериментально: формирование капель эвтектического состава при отжиге Si подложки, покрытой золотом, рост вискером в потоке полупроводникового материала, фасетирование вискером, уход капли с вершины кристалла, ветвление, диффузионное перетекание маленьких капель золота в большие, захват золота растущим кристаллом.
2. Исследовано влияние смачиваемости подложки веществом затравки на характер роста по механизму ПЖК. Найдено, что параметры смачивания существенным образом влияют на морфологию растущих вискером. Определен диапазон модельных параметров системы, позволяющих добиться роста вертикальных и длинных нитевидных кристаллов. Найдено, что для получения тонких вискером с оптимальной морфологией, неискривленных и однородных по толщине, необходим правильный выбор катализатора роста: контактный угол между каплей и вискером должен быть достаточно большим. В такой физико-химической системе возможно формирование полых вискером. Предложен атомарный механизм формирования вискером с полостью. Определены области модельных ростовых условий, соответствующих росту НВ и нанотрубок.

3. Получены зависимости скорости роста НВ от температуры, скорости осаждения и типа потока (МЛЭ, CVD). С увеличением скорости осаждения увеличивается как вертикальная, так и латеральная скорость роста. Из температурной зависимости скорости роста оценена энергия активации процесса роста нановискеров: при низких температурах E_a чувствительна к изменению растворимости полупроводникового материала в капле катализатора, при высоких температурах – к изменению диффузии вдоль подложки и боковых стенок НВ. В низкотемпературной области величина энергии активации равна 0.5 эВ, что близко к экспериментально найденному значению (0.53 ± 0.02 эВ).
4. Исследованы зависимости скорости роста нановискеров от диаметра в различных режимах роста. В диффузионном режиме скорость роста убывает при увеличении радиуса пропорционально $1/R^2$, если рост осуществляется по механизму ПЖК, или $\sim 1/R$, если основным вкладом в рост является встраивание вещества вдоль тройной линии. В адсорбционном режиме скорость роста не зависит от радиуса и определяется только внешним потоком.
- 4 Исследован процесс формирования гетероструктур Si-Ge на основе нановискеров (НВ) выращенных по механизму пар-жидкость-кристалл. Найдено, что при росте аксиальных гетеропереходов невозможно получить атомарно гладкую гетерограницу Si-Ge, что связано с постепенным изменением состава капли катализатора при переключении потоков. Исследована зависимость состава переходного слоя Ge_xSi_{1-x} от соотношения потоков и длительностей осаждения германия и кремния. Найдено, что ширина аксиальных гетеропереходов Si-Ge зависит от диаметра НВ. В адсорбционном режиме роста она линейно зависит от диаметра, а в диффузионном ширина ГП убывает с увеличением диаметра.

Публикации по теме диссертации

1. Настовьяк А. Г. Исследование механизмов роста нитевидных нанокристаллов методом Монте-Карло моделирования / А. Г. Настовьяк, Н. Л. Шварц // Восьмая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и опто- и наноэлектронике. Тезисы докладов. - 4-8 декабря 2006. - Санкт-Петербург. - С. 74.
2. Nastovjak A. G. Monte Carlo simulation of silicon nanowhiskers growth / A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz, Z.Sh.Yanovitskaja, A.V.Zverev // 15th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". - June 25-29, 2007. - Novosibirsk, Russia. P. 179-180.
3. Настовьяк А. Г. Монте-Карло модель роста нитевидных кристаллов / А. Г. Настовьяк, И. Г. Неизвестный, Н. Л. Шварц, З. Ш. Яновицкая // I Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». Сборник тезисов докладов. 2008. - Москва, МИФИ. С. 224-225.
4. Nastovjak A. G. Effect of substrate-drop parameters on nanowhiskers morphology / A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz, E. S. Sheremet, Z. Sh. Yanovitskaja // Proceedings of 9th International Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM-2008. July 1-5, 2008. - Erlagol, Altai. P. 41-44.
5. Настовьяк А. Г. Монте-Карло моделирование роста кремниевых нановискеров на основе механизма пар-жидкость-кристалл / А. Г. Настовьяк, Н. Л. Шварц // Тезисы докладов X всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. - 1-5 декабря 2008 г. - Санкт-Петербург. - С. 35.
6. Настовьяк А. Г. Исследование особенностей роста кремниевых нановискеров методом Монте-Карло моделирования / А. Г. Настовьяк,

- И. Г. Неизвестный, Н. Л. Шварц // *Электроника Сибири*. – 2008. - №3. С. 12-14.
7. Настовьяк А. Г. Особенности реализации процесса кристаллизации при Монте-Карло моделировании роста нановискеров / А. Г. Настовьяк, И. Г. Неизвестный, С. В. Усенков, Н. Л. Шварц // Тезисы докладов II Всероссийской конференции "Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях". Сборник тезисов докладов. - 27-28 мая 2009. Москва. - С. 294-295.
 8. Настовьяк А. Г. Механизмы формирования нановискеров: Монте-Карло моделирование / А. Г. Настовьяк, И. Г. Неизвестный, Н. Л. Шварц, Е. С. Шеремет // *Автометрия*. – 2009. - Т. 45, №4. - С. 72-79.
 9. Nastovjak A. G. Monte Carlo simulation of growth condition effect on nanowhisker characteristics Si Au drop / A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz // Proceedings of the 16th international symposium "Nanostructures: Physics and Technology". June 22-26, 2009. - Minsk, Belarus Republic. - P.157-158.
 10. Sheremet E. S. Examination of nanotube growth conditions by Monte Carlo simulation / E. S. Sheremet, A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz // Proceedings of 10th International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices. EDM-2009. - July 1-6, 2009. - Erlagol, Altai. - P. 80-82.
 11. Настовьяк А. Г. Влияние условий роста на морфологию нановискеров (Монте-Карло моделирование) / А. Г. Настовьяк, И. Г. Неизвестный, Н. Л. Шварц // 9-я Российская конференция по физике полупроводников. Сборник тезисов. 28.09-3.10 2009 г. - Новосибирск-Томск. С. 53.
 12. Nastovjak A. G. Examination of nanowhisker growth mechanisms by Monte Carlo simulation / A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz // Abstract of IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and their Synthesis

- (NMS-V) & 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers. 18-24 October, 2009. - Shanghai, China. - P.109.
13. Настовьяк А. Г. Особенности реализации процесса кристаллизации при Монте-Карло моделировании роста нановискеров / А. Г. Настовьяк, И. Г. Неизвестный, С. В. Усенков, Н. Л. Шварц // Известия ВУЗов (Физика). – 2009. - Вып. 11. С.52-57.
 14. Настовьяк А. Г. Моделирование роста нановискеров методом Монте-Карло / А. Г. Настовьяк, И. Г. Неизвестный, Н. Л. Шварц, З. Ш. Яновицкая // ФТП. – 2010. - Т.44, Вып.1. С. 130-135.
 15. Nastovjak A. G. Monte Carlo simulation of Si-Ge nanowhisker growth / A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz // Proceedings of the 18th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". - June 21-26, 2010. - St.Petersburg, Russia. - P.179-180.
 16. Nastovjak A. G. Effect of growth conditions and catalyst material on nanowhisker morphology: Monte Carlo simulation / A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz // Solid State Phenomena. – 2010. - Vols. 156-158. - P. 235-240.
 17. Nastovjak A. G. Abruptness of axial Si-Ge heterojunctions in nanowires / A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz // Proceedings of 11th International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices. EDM-2010. June 30 - July 4, 2010. - Erlagol, Altai. - P. 55-58.
 18. Nastovjak A. G. Peculiarities of vapor-liquid-solid process realization in Monte Carlo model of nanowhisker growth / A. G. Nastovjak, N. L. Shwartz, Y. V. Titovskaya // Proceedings of 11th International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices. EDM-2010. - June 30 - July 4, 2010. - Erlagol, Altai. - P. 64-67.
 19. Nastovjak A. G. Examination of Si-Ge heterostructure nanowire growth using Monte Carlo simulation / A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz //

Abstract book of the 30th International Conference on the Physics of Semiconductors. ICPS-30", Coex, Seoul, Korea. - July 25-30, 2010. - P.709.

20. Nastovjak A. G. Possibilities of Monte Carlo simulation for examination of nanowhisker growth / A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz // Pure Appl. Chem. – 2010. - Vol. 82, N 11. - P. 2017-2025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е. И. Гиваргизов. - Москва : Наука, 1977. - 304 стр.
2. Zhao X. Quantum confinement and electronic properties of silicon nanowires / X. Zhao, C. M. Wei, L. Yang, M. Y. Chou // PRL. - 2004. - Vol. 92. - P. 236805-1-4.
3. Fagas G. Ballistic conductance in oxidized Si nanowires / G. Fagas, J. C. Greer // Nano Lett.. - 2009. - Vol. 9, N 5. - P. 1856-1860.
4. Persson M. P. Electronic structure of nanometer-scale GaAs whiskers / M. P. Persson, H. Q. Xu // APL. - 2002. - Vol. 81, N 7. - P. 1309-1311.
5. Bjork M. T. Nanowire resonant tunneling diodes / M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, C. Thelander, A. I. Persson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson // APL. - 2002. - Vol. 81, N 23. - P. 4458-4460.
6. De Franceschi S. Single-electron tunneling in InP nanowires / S. De Franceschi, J. A. van Dam, E. P. A. M. Bakkers, L. F. Feiner, L. Gurevich, L. P. Kouwenhoven // APL. - 2003. - Vol. 83, N 2. - P. 344-346.
7. Kim S. Integrating phase-change memory cell with Ge nanowire diode for crosspoint memory - experimental demonstration and analysis / S. Kim, Y. Zhang, J. P. McVittie, H. Jagannathan, Y. Nishi, H.-S. P. Wong // IEEE Transactions on electron devices. - 2008. - Vol. 55, N 9. - P. 2307-2313.
8. Lugstein A. Scalable approach for vertical device integration of epitaxial nanowires / A. Lugstein, M. Steinmair, C. Henkel, E. Bertagnolli // Nano Lett. - 2009. - Vol. 9, N 5. - P. 1830-1834.
9. Goldberger J. Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors / J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, P. Yang // Nano Lett. - 2006. - Vol. 6, N 5. - P. 973-977.

10. Bryllert T. Vertical high-mobility wrap-gated InAs nanowire transistor / T. Bryllert, L. Wernersson, L.E. Froberg, L. Samuelson // IEEE Electron Device Letters. – 2006. - Vol. 27, N 5. - P. 323-325.
11. Гиваргизов Е. И. Управляемый рост нитевидных кристаллов и создание монокристаллических висцерных зондов / Е. И. Гиваргизов // Кристаллография. - 2006. - Т. 51, №5. – С. 947-953.
12. Patolsky F. Nanowire-based nanoelectronic devices in the life sciences / F. Patolsky, B. P. Timko, G. Zheng, Ch. M. Lieber // MRS bulletin. - 2007. - Vol. 32. - P. 142-149.
13. Koto M. Vertical germanium nanowire arrays in microfluidic channels for charged molecule detection / M. Koto, P. W. Leu, P. C. McIntyre // J. Electrochem. Soc. - 2009. – Vol. 156, N 2. - P. K11-K16.
14. Dick K. A. Failure of the vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted MOVPE growth of InAs nanowires / K. A. Dick, K. Deppert, T. Martensson, B. Mandl, L. Samuelson, W. Seifert // Nano Lett. - 2005. - Vol. 5, N 4. – P. 761-764.
15. Kikkawa J. Growth rate of silicon nanowires / J. Kikkawa, Y. Ohno, S. Takeda // APL. - 2005. - Vol. 86. - P. 123109-1-3.
16. Zakharov N. Growth of Si whiskers by MBE: Mechanism and peculiarities / N. Zakharov, P. Werner, L. Sokolov, U. Gosele // Physica E. – 2007. - Vol. 37, Is. 1-2. - P. 148-152.
17. Сошников И. П. Формирование массивов GaAs нитевидных нанокристаллов на подложке Si (111) методом магнетронного осаждения / И. П. Сошников, В. Г. Дубровский, Н. В. Сибирев, В. Т. Барченко, А. В. Веретеха, Г. Э. Цырлин, В. М. Устинов // Письма в ЖТФ. – 2006. - Т. 32, Вып. 12. С. 28-33.
18. Plante M. C. Growth mechanisms of GaAs nanowires by gas source molecular beam epitaxy / M. C. Plante, R. R. LaPierre // J. Cryst. Growth. – 2006. - Vol. 286. - P. 394-399.

19. Wang K. Morphology of Si nanowires fabricated by laser ablation using gold catalysts / K.Wang, S.Y. Chung, D. Kim // *Appl. Phys. A.* – 2004. – Vol. 79. - P. 895-897.
20. Westwater J. Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction / J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda // *J. Vac. Sci. Technol. B.* -1997. – Vol. 15, N 3. - P. 554-557.
21. Regolin I. Growth and characterisation of GaAs/InGaAs/GaAs nanowhiskers on (111) GaAs // I. Regolin, D. Sudfeld, S. Lutjohann, V. Khorenko, W. Prost, J. Kastner, G. Dumpich, C. Meier, A. Lorke, F.-J. Tegude // *J. Cryst. Growth.* - 2007. - Vol.298. - P. 607-611.
22. Bakkers E. P. A. M. Synthesis of InP nanotubes / E. P. A. M. Bakkers, M. A. Verheijen // *J. Am. Chem. Soc.* - 2003. – Vol. 125, N 12. - P. 3440-3441.
23. Quitariano N. J. Single-crystal, Si nanotubes, and their mechanical resonant properties / N. J. Quitariano, M. Belov, S. Evoy, T. I. Kamins // *Nano Lett.* - 2009. - Vol. 9, N 4. - P. 1511-1516.
24. Wu Zh. Charge separation via strain in silicon nanowires / Zh. Wu, J. B. Neaton, J. C. Grossman // *Nano Lett.* – 2009. - Vol. 9, N 6. – P. 2418-2422.
25. Vo T. First principles simulations of the structural and electronic properties of silicon nanowires / T. Vo, A. J. Williamson, G. Galli // *Phys. Rev. B.* - 2006. Vol. 74. - P. 045116-1-12.
26. Dubrovskii V. G. General form of the dependences of nanowire growth rate on the nanowire radius / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev // *J. Cryst. Growth.* - 2007. – Vol. 304. - P. 504-513.
27. Clark T. E. Diameter dependent growth rate and interfacial abruptness in vapor-liquid-solid Si/Si_{1-x}Ge_x heterostructure nanowires / T. E. Clark, P. Nimmatoori, K.-K. Lew, L. Pan, J. M. Redwing, E. C. Dickey // *Nano Lett.* – 2008. - Vol. 8, N 4. - P. 1246-1252.

28. Wagner R. S. Study of the filamentary growth of silicon crystals from vapor / R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson, S. M. Arnold // J. Appl. Phys. – 1964. - Vol. 35, N 10. - P. 2993-3000.
29. Вол А. Е. Структура и свойства двойных металлических систем / А. Е. Вол. – Москва : Физматгиз, 1962. – 814 стр.
30. Dubrovskii V. G. Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy: Theory and experiment / V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov, A. A. Tonkikh, N. V. Sibirev, Yu. B. Samsonenko, V. M. Ustinov // Phys. Rev. B. – 2005. - Vol. 71. – P. 205325-1-6.
31. Schubert L. Silicon nanowhiskers grown on <111>Si substrates by molecular-beam epitaxy / L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gosele, T. Y. Tan // APL. – 2004. - Vol. 84, N. 24. - P. 4968-4970.
32. Kodambaka S. Diameter-independent kinetics in the vapor-liquid-solid growth of Si nanowires / S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, F. M. Ross // Phys. Rev. Lett. – 2006. - Vol. 96. – P. 096105-1-4.
33. Krishnamachari U. Defect-free InP nanowires grown in [001] direction on InP (001) / U. Krishnamachari, M. Borgstrom, B. J. Ohlsson, N. Panev, L. Samuelson, W. Seifert, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg // APL. – 2004. - Vol. 85, N 11. - P. 2077-2079.
34. Massalski T. B. Binary alloy Phase Diagrams / T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Каспрзак. - ASM International: Material Park, OH, 1990.
35. Найдич Ю. В. Исследование капиллярных явлений и смачиваемости при кристаллизации сплавов по линиям фазового равновесия диаграмм состояния. Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела / Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, Л. П. Обущак. – Киев: Наукова думка, 1975. с. 3.

36. Sutter E. Phase diagram of nanoscale alloy particles used for vapor-liquid-solid growth of semiconductor nanowires / E. Sutter, P. Sutter // Nano Lett. – 2008. - Vol. 8, N 2. - P. 411-414.
37. Hourlier D. The answer to the challenging question: Is there a size limit of nanowires? / D. Hourlier, P. Perrot // J. Nano Research. – 2008. - Vol. 4. – P. 135-144.
38. Schwalbach E. J. Phase equilibrium and nucleation in VLS-grown nanowires / E. J. Schwalbach, P. W. Voorhees // Nano Lett. – 2008. - Vol. 8, N 11. - P. 3739-3745.
39. Kodambaka S. Germanium nanowire growth below the eutectic temperature / S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, F. M. Ross // Science. – 2007. - Vol. 316. - P. 729-732.
40. Jagannathan H. Nature of germanium nanowire heteroepitaxy on silicon substrates / H. Jagannathan, M. Deal, Y. Nishi, J. Woodruff, C. Chidsey, P. C. McIntyre / J. Appl. Phys. – 2006. - Vol. 100. – P. 024318-1-10.
41. Janik E. ZnTe nanowires grown on GaAs(100) substrates by molecular beam epitaxy / E. Janik, J. Sadowski, P. Dluzewski, S. Kret, L. T. Baczewski, A. Petrouchik, E. Iusakowska, J. Wrobel, W. Zaleszczyk, G. Karczewski, T. Wojtowicz, A. Presz // APL. – 2006. - Vol. 89. – P. 133114-1-3.
42. Цырлин Г. Э. Диффузионный механизм роста нановискеров GaAs и AlGaAs в методе молекулярно-пучковой эпитаксии / Г. Э. Цырлин, В. Г. Дубровский, Н. В. Сибирев, И. П. Сошников, Ю. Б. Самсоненко, А. А. Тонких, В. М. Устинов / ФТП. – 2005. – Т. 39, Вып. 5. - С. 587-594.
43. Tateno K. Vertical GaP nanowires arranged at atomic steps on Si(111) substrates / K. Tateno, H. Hibino, H. Gotoh, H. Nakano // APL. – 2006. - Vol. 89. - P. 033114-1-3.
44. Wan Q. Vertically aligned tin-doped indium oxide nanowire arrays: Epitaxial growth and electron field emission properties / Q. Wan, P. Feng, T. H. Wang // APL. – 2006. - Vol. 89. P. 123102-1-3.

45. Fan H. J. Well-ordered ZnO nanowire arrays on GaN substrate fabricated via nanosphere lithography / H. J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholz, F. Syrowatka, A. Dadgar, A. Krost, M. Zacharias // *J. Cryst. Growth.* – 2006. - Vol. 287. - P. 34-38.
46. Zhang G. Au-assisted growth approach for vertically aligned ZnO nanowires on Si substrate / G. Zhang, A. Nakamura, T. Aoki, J. Temmyo, Y. Matsui // *APL.* – 2006. - Vol. 89. P. 113112-1-3.
47. Kamins T. I. Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms / T. I. Kamins, R. Stanley Williams, D. P. Basile, T. Hesjedal, J. S. Harris // *J. Appl. Phys.* – 2001. - Vol. 89, N 2. P. 1008-1016.
48. Feng S. Q. The growth mechanism of silicon nanowires and their quantum confinement effect / S. Q. Feng, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, Y. Ding // *J. Cryst. Growth.* – 2000. - Vol. 209. P. 513-517.
49. Ke Y. Fabrication and electrical properties of Si nanowires synthesized by Al catalyzed vapor-liquid-solid growth / Y. Ke, X. Weng, J. M. Redwing, Ch. M. Eichfeld, Th. R. Swisher, S. E. Mohny, Y. M. Habib // *Nano Lett.* – 2009. - Vol. 9, N 12. - P. 4494-4499.
50. Wang Z. W. Structures and energetics of indium-catalyzed silicon nanowires. Z. W. Wang, Z. Y. Li // *Nano Lett.* – 2009. - Vol. 9, N 4. - P. 1467-1471.
51. Wen C.-Y. Structure, growth kinetics, and ledge flow during vapor-solid-solid growth of copper-catalyzed silicon nanowires / C.-Y. Wen, M. C. Reuter, J. Tersoff, E. A. Stach, F. M. Ross // *Nano Lett.* – 2010. - Vol. 10. - P. 514-519.
52. Chung S. Silicon nanowire devices / S. Chung, J. Yu, J. R. Heath // *APL.* – 2000. - Vol. 76, N 15. - P. 2068-2070.
53. Woo R. L. Kinetic control of self-catalyzed indium phosphide nanowires, nanocones, and nanopillars / R. L. Woo, L. Gao, N. Goel, M. K. Hudait,

- K. L. Wang, S. Kodambaka, R. F. Hicks // *Nano Lett.* – 2009. - Vol. 9, N 6. - P. 2208-2211.
54. Mattila M. Catalyst-free growth of In(As)P nanowires on silicon / M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen, H. Jiang, E. I. Kauppinen // *APL.* – 2006. - Vol. 89. P. 063119-1-3.
55. Morral A.F. i Nucleation mechanism of gallium-assisted molecular beamepitaxy growth of gallium arsenide nanowires / A. F. i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol, J. R. Morante // *APL.* – 2008. – Vol. 92. - P. 063112.
56. Mohammad S. N. Investigation of the oxide-assisted growth mechanism for nanowire growth and a model for this mechanism / S. N. Mohammad // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2008. - Vol. 26, N 6. - P. 1993-2007.
57. Zhang Y. F. One-dimensional growth mechanism of crystalline silicon nanowires / Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee // *J. Cryst. Growth.* – 1999. - Vol. 197. – P. 136-140.
58. Dujardin R. Growth mechanism of Si nanowhiskers and SiGe heterostructures in Si nanowhiskers: X-ray scattering and electron microscopy investigations / R. Dujardin, V. Poydenot, T. Devillers, V. Favre-Nicolin, P. Gentile, A. Barski // *APL.* – 2006. - Vol. 89. P. 153129-1-3.
59. Сошников И. П. Исследование основных закономерностей формирования массивов нитевидных нанокристаллов GaAs методом магнетронного осаждения / И. П. Сошников, Г. Э. Цырлин, В. Г. Дубровский, А. В. Веретеха, А. Г. Гладышев, В. М. Устинов // *ФТТ.* – 2006. – Т. 48, Вып. 4. - С. 737-741.
60. Ross F. M. Sawtooth faceting in silicon nanowires / F. M. Ross, J. Tersoff, M. C. Reuter // *Phys.Rev. Lett.* – 2005. - Vol. 95. – P. 146104-1-4.
61. Сошников И. П. Некоторые особенности формирования нанометровых нитевидных кристаллов на подложках GaAs (100) методом МПЭ /

- И. П. Сошников, А. А. Тонких, Г. Э. Цырлин, Ю. Б. Самсоненко, В. М. Устинов / Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, Вып. 18. С. 28-35.
62. Wu Z. H. Growth of Au-catalyzed ordered GaAs nanowire arrays by molecular-beam epitaxy / Z. H. Wu, X. Y. Mei, D. Kim, M. Blumin, H. E. Ruda // APL. – 2002. - Vol. 81, N 27. P. 5177-5179.
63. Noborisaka J. Catalyst-free growth of GaAs nanowires by selective-area metalorganic vapor-phase epitaxy / J. Noborisaka, J. Motohisa, T. Fukui // APL. – 2005. - Vol. 86. – P. 213102-1-3.
64. Ohlsson B. J. Size-, shape-, and position-controlled GaAs nano-whiskers // B. J. Ohlsson, M. T. Bjork, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, L. R. Wallenberg // APL. – 2001. - Vol. 79, N 20. - P. 3335-3337.
65. Paiano P. Size and shape control of GaAs nanowires grown by metalorganic vapor phase epitaxy using tertiarybutylarsine / P. Paiano, P. Prete, N. Lovergine, A. M. Mancini // J. Appl. Phys. – 2006. - Vol. 100. – P. 094305-1-4.
66. Pauzauskie J. Nanowire photonics / J. Pauzauskie, P. Yang // Materialstoday. – 2006. - Vol. 9, N 10. – P. 36-45.
67. Takeda S. Formation mechanism of nanocatalysts for the growth of silicon nanowires on a hydrogen-terminated Si{111} surface template / S. Takeda, K. Ueda, N. Ozaki, Y. Ohno // APL. – 2003. - Vol. 82, N. 6. – P. 979-981.
68. Snoeck J.-W. Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-State Growth / J.-W. Snoeck, G. F. Fromen, M. Fowles // J. of Catalysis. – 1997. - Vol. 69. – P. 240 – 249.
69. Yan Ch. Single crystalline semi-nanotubes of indium germinate / Ch. Yan, T. Zhang, P. S. Lee // Crystal Growth & Design. – 2008. - Vol. 8, N 9. P. 3144-3147.

70. Chen Y.-W. Self-assembled silicon nanotubes grown from silicon monoxide / Y.-W. Chen, Y.-H. Tang, L.-Zh. Pei, Ch. Guo // *Adv. Mater.* – 2005. - Vol. 17, N 5. - P. 564-567.
71. Huang J. From germanium nanowires to germanium-silicon oxide nanotubes: influence of germanium tetraiodide precursor / J. Huang, W. K. Chim, S. Wang, S. Y. Chiam, L. M. Wong // *Nano Lett.* – 2009. - Vol. 9, N 2. – P. 583 – 589.
72. Tuan H.-Y. Silicon nanowires and Silica Nanotubes Seeded by Copper nanoparticles in an Organic Solvent / H.-Y. Tuan, A. Ghezelbash, B. A. Korgel // *Chem Mater.* – 2008. - Vol. 20. - P. 2306 – 2313.
73. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов / М. П. Славинский. – Москва : Металлургиздат, 1952. - 766 стр.
74. Seifert W. Growth of one-dimensional nanostructures in MOVPE / 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.* – 2004. - Vol. 272. – P. 211–220.
75. Lew K. Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates / K. Lew, J. M. Redwing // *J. Cryst. Growth.* – 2003. - Vol. 254. - P. 14–22.
76. Дубровский В. Г. О роли поверхностной диффузии адатомов при формировании нанометровых нитевидных кристаллов / В. Г. Дубровский, Н. В. Сибирев, Р. А. Сурис, Г. Э. Цырлин, В. М. Устинов, М. Tchernycheva, J. C. Harmand / *ФТП.* – 2006. – Т. 40, Вып. 9. - С. 1103-1110.
77. Zakharov N. D. Growth phenomena of Si and Si/Ge nanowires on Si(111) by molecular beam epitaxy / N. D. Zakharov, P. Werner, G. Gerth, L. Schubert, L. Sokolov, U. Gosele // *J. Cryst. Growth.* – 2006. - Vol. 290. - P. 6-10.

78. Goldthorpe I. A. Inhibiting strain-induced surface roughening: dislocation-free Ge/Si and Ge/SiGe core-shell nanowires / I. A. Goldthorpe, A. F. Marshall, P. C. McIntyre // *Nano Lett.* – 2009. - Vol. 9, N 11. - P. 3715-3719.
79. Chen Ch. Self-directed growth of AlGaAs core-shell nanowires for visible light applications / Ch. Chen, Sh. Shehata, C. Fradin, R. LaPierre, Ch. Couteau, G. Weihs // *Nano Lett.* – 2007. - Vol. 7, N 9. - P. 2584-2589.
80. Krogstrup P. Junctions in axial III-V heterostructure nanowires obtained via an interchange of group III elements / P. Krogstrup, J. Yamasaki, C. B. Sorensen, E. Johnson, J. B. Wagner, R. Pennington, M. Aagesen, N. Tanaka, J. Nygard // *Nano Lett.* – 2009. - Vol. 9, N 11. - P. 3689-3693.
81. Xiang J. Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors / J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan, Ch. M. Lieber // *Nature.* – 2006. - Vol. 441. - P. 489-493.
82. Jiang X. InAs/InP radial nanowire heterostructures as high electron mobility devices / X. Jiang, Q. Xiong, S. Nam, F. Qian, Y. Li, Ch. M. Lieber // *Nano Lett.* – 2007. - Vol. 7, N 10. - P. 3214-3218.
83. Spirkoska D. GaAs nanowires and related prismatic heterostructures / D. Spirkoska, G Abstreiter, A Fontcuberta i Morral *Semicond // Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 24. – P. 113001-1-13.
84. Wu Y. Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe superlattice nanowires / Y. Wu, R. Fan, P. Yang // *Nano Lett.* – 2002. - Vol. 2, N 2. - P. 83-86.
85. Bjork M. T. Donor deactivation in silicon nanostructures / M. T. Bjork, H. Schmid, J. Knoch, H. Riel, W. Riess // *Nature Nanotechnol.* – 2009. - Vol. 4. - P. 103-107.
86. Wen C.-Y. Formation of compositionally abrupt axial heterojunctions in silicon-germanium nanowires / C.-Y. Wen, M. C. Reuter, J. Bruley,

- J. Tersoff, S. Kodambaka, E. A. Stach, F. M. Ross // *Science*. – 2009. - Vol. 326. - P. 1247-1250.
87. Li N. Transition region width of nanowire hetero- and pn-junctions grown using vapor-liquid-solid processes / N. Li, T. Y. Tan, U. Gosele // *Appl. Phys. A*. – 2008. - Vol. 90. - P. 591-596.
88. Givan U. Pressure-modulated alloy composition in $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ nanowires / U. Givan, F. Patolsky // *Nano Lett.* – 2009. - Vol. 9, N 5. – P. 1175-1779.
89. Yang J.-E. Band-gap modulation in single-crystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanowires / J.-E. Yang, Ch.-B. Jin, Ch.-J. Kim, M.-H. Jo // *Nano Lett.* – 2006. - Vol. 6, N 12. - P. 2679-2684.
90. Paul D. J. Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits / D. J. Paul // *Semicond. Sci. Technol.* - 2004. – Vol. 19, N 10. - P. R75-R108.
91. Zhang X. Diameter-dependent composition of vapor-liquid-solid grown $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanowires / X. Zhang, K.-K. Lew, P. Nimmatoori, J. M. Redwing, E. C. Dickey // *Nano Lett.* – 2007. – Vol. 7. – P. 3241-3245.
92. Qi Ch. SiGe nanowire growth and characterization / Ch. Qi, G. Goncher, R. Solanki, J. Jordan // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18. – P. 075302-1-5.
93. Dubrovskii V. G. Growth rate of a crystal facet of arbitrary size and growth kinetics of vertical nanowires / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev // *Phys. Rev. E*. – 2004. - Vol. 70. P. 031604-1-7.
94. Givargizov E. I. Fundamental aspects of VLS growth / E. I. Givargizov // *J. Cryst. Growth*. 1975. - Vol. 31. - P. 20-30.
95. Дубровский В. Г. Кинетическая модель роста нанометровых нитевидных кристаллов по механизму "пар-жидкость-кристалл" / В. Г. Дубровский, Н. В. Сибирев, Г. Э. Цырлин // *Письма в ЖТФ*. 2004. - Т. 30, Вып. 16. - С. 41-50.

96. Nomura Y. Surface diffusion length of Ga adatoms on (111)B surfaces during molecular beam epitaxy / Y. Nomura, Y. Morishita, S. Goto, Y. Katayama, T. Isu // *APL.* – 1994. - Vol. 64, N 9. - P. 1123-1125.
97. Dubrovskii V. G. Theoretical analysis of the vapor-liquid-solid mechanism of nanowire growth during molecular beam epitaxy / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, J. C. Harmand, V. M. Ustinov / *Phys. Rev. E.* – 2006. - Vol. 73. - P. 021603-1-10.
98. Tan T. Y. Is there a thermodynamic size limit of nanowires grown by the vapor-liquid-solid process? / T. Y. Tan, N. Li, U. Gosele // *APL.* – 2003. - Vol. 83, N 6. - P. 1199-1201.
99. Wang H. Role of liquid droplet surface diffusion in the vapor-liquid-solid whisker growth mechanism / H. Wang, G. S. Fischman // *J. Appl. Phys.* – 1994. - Vol. 76, N 3. P. 1557-1562.
100. Akiyama T. Stacking sequence preference of pristine and hydrogen-terminated Si nanowires on Si(111) substrates / T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito // *Phys. Rev. B.* – 2006. - Vol. 74. – P. 033307-1-4.
101. Kagimura R. Structures of Si and Ge nanowires in the subnanometer range / R. Kagimura, R.W. Nunes, H. Chacham // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. - Vol. 95. – P. 115502-1-4.
102. Cao J. X. Sharp corners in the cross section of ultrathin Si nanowires / J. X. Cao, X. G. Gong, J. X. Zhong, R. Q. Wu // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. - Vol. 97. P. 136105-1-4.
103. Neizvestny I. G. 3D-model of epitaxial growth on porous {111} and {100} Si surfaces / I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz, Z. Sh. Yanovitskaya, A. V. Zverev // *Comput. Phys. Commun.* – 2002. – Vol. 147. – P. 272-275.
104. Зверев А. В. Монте-Карло моделирование процессов роста наноструктур с алгоритмом планирования событий на шкале времени / А. В. Зверев, К. Ю. Зинченко, Н. Л. Шварц, З. Ш. Яновицкая // *Российские нанотехнологии.* – 2009. - № 3-4. - С. 85-93.

105. Yan C. Catalytic growth of germanium oxide nanowires, nanotubes, and germanium nanowires: temperature-dependent effect / C. Yan, M. Y. Chan, T. Zhang, P. S. Lee // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – P. 1705.
106. Voigtlander B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth / B. Voigtlander // *Surf. Science Rep.* – 2001. - Vol. 43. - P. 127-254.
107. Cherepanov V. Influence of material, surface reconstruction, and strain on diffusion at the Ge(111) surface / V. Cherepanov, B. Voigtlander // *Phys. Rev. B.* – 2004. - Vol. 69. - P. 125331-1-8.
108. Zverev A. V. Causes of the stability of three-bilayer islands and steps on a Si (111) surface / Zverev A. V., Neizvestny I. G., Reizvikh I. A., Romanyuk K. N., Teys S. A., Shwartz N. L., Yanovitskaya Z. Sh. // *Semiconductors.* - 2005. - Vol. 39, N 8. - P. 967–977.
109. Китель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Китель. – Москва : Наука, 1978. – 792 стр.