Министерство науки и высшего образования Российской Федерации НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ) Физический факультет Кафедра физики полупроводников

#### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП Главный научный сотрудник, доцент 10.Н. Чайковская июна 2018 г.

#### ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

СОГЛАСОВАННАЯ МОДЕЛЬ АКСИАЛЬНОГО И ЛАТЕРАЛЬНОГО РОСТА НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

по основной образовательной программе подготовки бакалавров направление подготовки 03.03.02 – Физика

Уразбеков Артур Еркынович

Руководитель ВКР

Доктор физ.-мат. наук

Ю.Ю. Эрвье

«<u>68</u>» июня 2018 г.

#### Автор работы

студент группы № 542

А. Е.Уразбеков

Томск 2018

Томский государственный университет Физический факультет Кафедра физики полупроводников

"Утверждаю"

Зав. кафедрой физики полупроводников 74 Эрвье. Ю.Ю. 2017 г.

### ЗАДАНИЕ

по подготовке бакалаврской работы

студенту Уразбекову А. Е. группа № 0542, курс 4

Тема работы: Согласованная модель аксиального и латерального роста нитевидных нанокристаллов

Цель и содержание работы: Целью работы является разработка согласованной модели аксиального и латерального роста нитевидных нанокристаллов (ННК). Содержание работы: (1)Вывод уравнений, описывающих движение ступеней по боковым граням ННК; (2) Вывод выражения для времени ожидания появления зародыша у основания ННК; (3) Написание компьютерной программы, позволяющей моделировать процесс образования и движения ступеней на боковых гранях ННК; (4) Проведение моделирования.

Сроки выполнения основных этапов работы: 1) явиться к руководителю не позднее 01.10.2017 2) доклад на студенческой конференции или на кафедре май 2018 3) представить оформленную работу июнь 2018

Контрольные точки

Руководитель курсовой работы (Ф.И.О.) Эрвье Ю.Ю. Кафедра физики полупроводников ФФ ТГУ, тел. 89138717848 (место работы, должность, телефон)

Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_\_ 45 05 17 / Д

#### ΡΕΦΕΡΑΤ

Целью бакалаврской работы было разработка согласованной модели образования и движения ступеней на боковых гранях нитевидных нанокристаллов.

При выполнении работы были получены следующие результаты:

- Получены аналитические выражения для скорости удлинения ННК и для скоростей перемещения ступеней по боковой поверхности ННК, учитывающие возможность десорбции адатомов с поверхности подложки и с боковой поверхности ННК
- 2) Получены численные оценки времени ожидания появления зародыша при значениях параметров модели, соответствующих эксперименту по самокаталитическому росту ННК нитрида галлия в системе молекулярнопучковой эпитаксии
- 3) Проведено моделирование роста ННК путем численного интегрирования указанных уравнений с учетом процессов образования новых ступеней и слияния ступеней с верхней гранью ННК. Это позволило согласованным образом описать изменение высоты и радиуса ННК со временем при различных значениях температуры роста и других параметров.
- В результате исследования были обнаружены важные особенности роста нитевидных нанокристаллов.

Объем бакалаврской работы составляет 29 страниц, работа включает 12 рисунков и 22 источника литературы.

# Согласованная модель аксиального и латерального роста нитевидных нанокристаллов

# СОДЕРЖАНИЕ

Введение	2
1. Диффузионно-стимулированный рост ННК	3
2. Скорость образования зародыша ступени	5
3. Краевая задача поверхностной диффузии	8
4. Зависимость пересыщения у основания ННК от времени	11
5. Время ожидания появления зародыша	17
6. Уравнения движения ступеней на боковой поверхности ННК	20
7. Моделирование аксиального и латерального роста ННК	23
Заключение	26
Список использованной литературы	28

#### Введение

(HHK) Вертикально-ориентированные нитевидные нанокристаллы перспективны ДЛЯ использования в качестве функциональных элементов наноэлектроники и нанофотоники [1-3]. В частности, были продемонстрированы различные возможности использования ННК в области фотовольтаики, для создания солнечных элементов. Кроме этого, ННК могут найти применение в устройствах. термоэлектрических и пьезоэлектрических ННК могут быть использованы для создания различных электронных устройств, например p-n переходов и транзисторов. Было проведено множество работ, использующих ННК в качестве активного элемента наносенсоров для экспресс-диагностики различных химических и биологических объектов, в частности вирусов. Оптические свойства НКК, и гетероструктур на их основе, могут быть использованы для различных светоизлучающих и детектирующих применений. Так, были продемонстрированы возможности создания на основе ННК лазеров, источников излучения для передачи сигналов, фотодетекторов, светодиодов и других оптических приборов.

Для получения ННК требуемых размеров и формы необходимо глубокое понимание процессов образования и роста ННК [4]. Несмотря на то, что ННК растут преимущественно в вертикальном (аксиальном) направлении, латеральный рост также играет важную роль, влияя на толщину и форму ННК. Считается, что во многих случаях латеральный рост происходит в результате образования элементарных ступеней на боковых гранях ННК у его основания с последующим движением в сторону вершины ННК [4-9]. Однако кинетика зарождения ступени у основания ННК детально не рассматривалась. В работе предлагается модель данного процесса, основанная на классической теории зародышеобразования. Модель учитывает изменение энергии края зародыша из-за контакта зародыша с поверхностью подложки и зависимость пересыщения адсорбционного слоя у основания ННК от времени роста. Получены численные оценки времени ожидания появления зародыша при значениях параметров модели, соответствующих эксперименту по самокаталитическому росту ННК нитрида галлия в системе молекулярно-пучковой эпитаксии [6-8].

2

Описание движения ступеней по боковой поверхности ННК проводилось в рамках подхода, развитого в работе [9]. Получены аналитические выражения для скоростей перемещения ступеней, учитывающие возможность десорбции адатомов с поверхности подложки и с боковой поверхности ННК. Данные выражения можно рассматривать как систему нелинейных уравнений для высоты ННК и координат ступеней. Проведено моделирование роста ННК путем численного интегрирования указанных уравнений с учетом процессов образования новых ступеней и слияния ступеней с верхней гранью ННК. Это позволило согласованным образом описать изменение высоты и радиуса ННК со временем при различных значениях температуры роста и других параметров.

#### 1. Диффузионно-стимулированный рост ННК

Первые полупроводниковые ННК (ННК кремния) были получены с использованием газофазной эпитаксии (ГФЭ) [10]. При характерных для этого метода температурах десорбция молекул, содержащих ростовое вещество (например, молекулы SiCl<sub>4</sub>), с поверхности кремния происходит очень интенсивно. Попадание молекул на поверхность жидких капель, как правило, капель золота, предварительно нанесенных на поверхность кремния, существенно замедляет десорбцию и способствует диссоциации молекул. Объем капли оказывается пересыщенным ростовым веществом, в результате чего под каплей происходит отложение кристаллических слоев. Таким образом, реализуется классический механизм роста ННК - механизм "пар-жидкость-кристалл" (ПЖК [4,10-12]) в котором жидкая капля является катализатором роста.

Рост ННК с использованием современных методов эпитаксии, таких как химическая высоковакуумная эпитаксия и молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ), проводится при существенно более низких температурах, чем в методе ГФЭ. Десорбция ростового вещества в этом случае протекает значительно менее интенсивно или полностью исключена. Поступление атомов ростового вещества в каплю может осуществляться различными путями: (1) за счет адсорбции непосредственно на поверхность капли; (2) за счет диффузии атомов, осажденных на боковых гранях ННК; (3) за счет диффузии адатомов с поверхности подложки

3

через боковую поверхность ННК на вершину ННК (Рис. 1). Причем, в большинстве случаев вклад диффузии в скорость роста ННК является определяющим. При таком диффузионно-стимулируемом механизме роста капля выступает не в роли катализатора (как в методе ПЖК), а в роли коллектора адатомов.

В роли жидкой капли может выступать грань кристалла, встраивание адатомов в которую облегчено по сравнению с другими гранями (эффект анизотропии скорости роста). В частности, рост ННК GaN методом МПЭ непосредственно на поверхности подложки осуществляется без использования катализатора роста. Самоиндуцированные GaN ННК образуются из двух или трехмерных островков Фольмера – Вебера, формирующихся на поверхности на начальном этапе осаждения.



Рис. 1. Схематическое представление элементарных процессов роста ННК.

Движущей силой образования зародыша ступени на боковой поверхности ННК является разность соответствующих химических потенциалов, которая пропорциональна пересыщению. В случае диффузионно-стимулируемого роста зависит от времени через зависимость длины ННК от времени, L(t). Знание данной зависимости необходимо для вычисления времени ожидания появления зародыша. В свою очередь, зависимость L(t), можно найти, решая задачу поверхностной диффузии с учетом выражения для скорости удлинения ННК. В работе предлагается один из вариантов отыскания нужных зависимостей, которые могут помочь понять закономерности малоизученного явления, и могут быть использованы в эксперименте.

#### 2. Скорость образования зародыша ступени

Образование зародыша ступени на боковой поверхности ННК рассматривалось в рамках классического феноменологического подхода [12-14]. Полагалось, что зародыш имеет форму прямоугольного параллелепипеда высотой h (высота элементарной ступени) и длинами сторон  $\rho$  и d (Рис. 1). Изменение потенциала Гиббса системы при образовании такого зародыша на регулярном участке боковой поверхности ННК, без контакта с поверхностью подложки (положение A на Puc. 2), равно



Рис.2. Возможные положения зародыша ступени на боковой поверхности ННК.

$$\Delta G = -\frac{h\rho d}{\Omega} \Delta \mu + 2\gamma_{\perp} d + 2\gamma\rho$$

где  $\Omega$  - удельный объем кристалла;  $\gamma_{\perp}$  - удельная энергия сегмента края зародыша, перпендикулярного подложке;  $\gamma$  - удельная энергия сегмента края зародыша, параллельного подложке;  $\Delta \mu$  - разность химических потенциалов атомов в адслое и в кристаллической фазе. Равновесная форма зародыша должна соответствовать минимуму энергии края зародыша (  $\Phi = 2d\gamma_{\perp} + 2\rho\gamma$  ) при постоянной площади

зародыша (в этом случае  $\rho \delta d + d\delta \rho = 0$ ). Это дает  $\delta \Phi = 2(\gamma - \gamma_{\perp} d / \rho)\delta \rho = 0$  или  $d = \gamma \rho / \gamma_{\perp}$ . Тогда изменение потенциала Гиббса при образовании зародыша равновесной формы равно  $\Delta G = -\frac{h\gamma}{\Omega \gamma_{\perp}} \Delta \mu \rho^2 + 4\gamma \rho$ . Полагая для критического

зародыша 
$$\frac{\delta\Delta G}{\delta\rho}\Big|_{\rho=\rho_*} = 0$$
, получим  
 $\rho_* = \frac{2\Omega\gamma_{\perp}}{h\Delta\mu}, \qquad \qquad d_* = \frac{2\Omega\gamma}{h\Delta\mu}, \qquad \qquad \Delta G_* \equiv \Delta G_*(\rho_*) = \frac{4\Omega\gamma_{\perp}\gamma}{h\Delta\mu}.$ 

В случае образования зародыша у основания ННК (положение Б на Рис. 2, z = 0)

$$\Delta G = -\frac{h\rho d}{\Omega} \Delta \mu + 2\gamma_{\perp} d + \Delta \gamma \rho \,.$$

Здесь  $\Delta \gamma = \gamma + \gamma_{sc} - \gamma_s$ , где  $\gamma_{sc}$ - удельная энергия участка границы раздела подложка-ННК площадью  $h\rho$ , образующегося при появлении ступени,  $\gamma_s$  - удельная энергия исчезающего при этом участка поверхности подложки. Действуя по аналогии со случаем образования зародыша на регулярном участке поверхности ННК, получим

$$\rho_* = \frac{2\Omega\gamma_{\perp}}{h\Delta\mu}, \qquad \qquad d_* = \frac{\Omega\Delta\gamma}{h\Delta\mu}, \qquad \qquad \Delta G_* = \frac{2\Omega\gamma_{\perp}\Delta\gamma}{h\Delta\mu}. \tag{1}$$

Данные выражения справедливы, лишь если  $\rho_* < 2\pi R$  и  $d_* > b_f$ , где  $b_f$ - межатомное расстояние в направлении нормали к подложке. Если  $\rho_* \ge 2\pi R$ , т.е.  $\gamma_\perp \ge 2\pi h R \Delta \mu / 2\Omega$  (слабые отклонения от равновесия или тонкие ННК), то образование зародыша термодинамически невыгодно в силу эффект Гиббса-Томсона. Если  $d_* \le b_f$  (т.е.  $\Delta \gamma \le h b_f \Delta \mu / \Omega$ ), то образование зародыша происходит безбарьерно, как и должно быть в одномерном случае.

В случае гомоэпитаксии  $\Delta \gamma = \gamma - \gamma_s$ . Заметим, что использование стандартного приближения  $\gamma = h\gamma_{s\ u}$ , где  $\gamma_{surf}$  - удельная энергия соответствующей грани (в данном случае поверхности подложки), дает  $\Delta \gamma = 0$ . Следующее из этого безбарьерное образование зародыша обусловлено тем, что в рассматриваемом приближении участок подложки, примыкающий к основанию ННК, представляет собой "готовую" ступень. Таким образом, существование критического зародыша требует  $\gamma > h\gamma_{surf}$ . Это возможно, например, из-за различия реконструкций на ступени и на "регулярном" участке подложки.

Следуя Кашчиеву [14,15], запишем формулу Зельдовича для скорости образования зародыша В расчете на одно атомное В виде  $J_{nuc} = Z \omega_+^* n \exp[-(\Delta G_* - \Delta G_1)/k_B T]$ , где  $\omega_+^*$  - частота присоединения адатома к критическому зародышу, Z - фактор Зельдовича. Слагаемое  $\Delta G_1$  в показателе экспоненты представляет собой изменение потенциала Гиббса при добавлении одного адатома в адслой на боковой поверхности ННК. Учитывая соотношение  $n = n_0 \exp(-\Delta G_1 / k_B T)$ , где  $n_0$  - плотность адсорбционных центров ( $n_0 = 1/(a_f b_f)$ ), имеем

$$J_{nuc} = Z\omega_{+}^{*}n_{0}\exp(-\Delta G_{*}/k_{B}T).$$
<sup>(2)</sup>

Фактор Зельдовича для двумерных зародышей можно представить в виде  $Z = \sqrt{\Delta \mu / (4\pi k_B T i_*)}$ , где  $i_*$  - размер критического зародыша, выраженный в числе атомов (для зародыша в виде прямоугольного параллелепипеда  $i_* = h d_* \rho_* / \Omega$ ).

Входящие в (2) величины Z,  $\omega_{+}^{*}$  и  $\Delta G_{*}$  зависят от места образования критического зародыша и от времени роста. В настоящей работе рассматривается образование зародыша у основания ННК, что во многих случаях должно быть предпочтительным по сравнению с образованием зародыша на регулярном участке ввиду меньшей энергии образования зародыша ( $\Delta G_{*}$ ) и большей разности химических потенциалов (большего локального пересыщения адслоя). Полагая, что потенциальный барьер для присоединения адатома с боковой поверхности ННК к критическому зародышу равен энергии активации поверхностной диффузии,  $E_{dif}$ , можно записать

$$\omega_{+}^{*}(0,t) = v e^{-E_{dif}/k_{B}T} b_{f} n(0,t) \rho_{*} + 2v e^{-E_{dif}/k_{B}T} a_{f} n(0,t) d_{*} =$$
$$= v e^{-E_{dif}/k_{B}T} b_{f} n(0,t) \left(1 + \frac{\Delta \gamma_{st} a_{f}}{\gamma_{st}^{\perp} b_{f}}\right) \left(\frac{2\gamma_{st}^{\perp} \Omega}{\Delta \gamma_{st} h}\right)^{\frac{1}{2}} i_{*}^{1/2}$$

Здесь  $a_f$  - межатомное расстояние в направлении параллельном ступени, v частотный множитель и n(0,t) - концентрация адатомов на боковой поверхности ННК вблизи его основания:  $n(0,t) = (\sigma(0,t)+1)\tilde{n}_{\infty}$ , где  $\tilde{n}_{\infty}$  - концентрация адслоя в равновесии с прямолинейной ступенью на грани, соответствующей ориентации боковой поверхности ННК,  $\sigma(0,t)$  - пересыщение в адслое по отношению к такой ступени. Используя соотношения  $\Delta \mu(0,t) = k_B T \ln(\sigma(0,t)+1)$  и  $\tilde{n}_{\infty} = n_0 \exp[-(E_{kink}^- - E_{dif})/k_B T]$ , где  $E_{kink}^-$  - энергия активации отрыва атома из излома на ступени в положение адсорбции на боковой поверхности [12,13], имеем

$$J_{nuc}(0,t) = K_{nuc}n_0\nu(\sigma(0,t)+1)[\ln(\sigma(0,t)+1)]^{1/2}\exp[-(\Delta G_*(0,t)+E_{kink}^-)/k_BT],$$

где  $\Delta G_*(0,t)$  удовлетворяет (1) (с учетом  $\Delta \mu = \Delta \mu(0,t)$ ) и

$$K_{nuc} = \frac{1}{2\pi} \left( 1 + \frac{\Delta \gamma_{st} a_f}{\gamma_{st}^{\perp} b_f} \right) \left( \frac{2\pi \gamma_{st}^{\perp} b_f}{\Delta \gamma_{st} a_f} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Для вычисления скорости образования зародыша необходимо найти пересыщение на боковой поверхности у основания ННК,  $\sigma(0,t)$ . Это требует решения задачи поверхностной диффузии адатомов, рассматриваемой в следующем разделе.

#### 3. Краевая задача поверхностной диффузии

Для описания поверхностной диффузии адатомов при росте ННК использовались стандартные приближения. Рассматривался массив одинаковых, регулярно расположенных ННК цилиндрической формы (Рис. 3). Полагалось, что концентрации адатомов на поверхности подложки, *n<sub>s</sub>*, и на боковой поверхности ННК, *n*, удовлетворяет стационарным уравнениям непрерывности

$$\frac{D_s}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dn_s}{dr}\right) + J\cos\alpha - \frac{n_s}{\tau_s} = 0$$
(3)

И

$$D_f \frac{d^2 n}{dz^2} + J\omega \sin \alpha - \frac{n}{\tau_f} = 0, \qquad (4)$$

соответственно [4], где  $D_s$  и  $D_f$ - коэффициенты поверхностной диффузии;  $\tau_s$  и  $\tau_f$  времена жизни (до десорбции) адатома на подложке и на боковой поверхности ННК, соответственно; J - плотность потока адсорбирующихся атомов;  $\alpha$  - угол между направлением адсорбционного потока и нормалью к поверхности подложки (принимается, что ННК ориентированы вдоль нормали); коэффициент  $\omega$  равен  $1/\pi$ в случае роста в системах молекулярно-пучковой эпитаксии, рассматриваемом в данной работе.

Решение уравнений (3)-(4) дает распределение адатомов на подложке вокруг ННК

$$n_s(r) = J\tau_s \cos\alpha + C_1 I_0(r/\lambda_s) + C_2 K_0(r/\lambda_s), \qquad (5)$$

где  $I_0(r/\lambda_s)$  и  $K_0(r/\lambda_s)$  - модифицированные функции Бесселя, и распределение адатомов на боковой грани ННК

$$n(z) = J\tau_f \omega \sin \alpha + A_1 \cosh(z/\lambda_f) + A_2 \sinh(z/\lambda_f).$$
(6)

Здесь  $\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}$  и  $\lambda_f = \sqrt{D_f \tau_f}$  - длины диффузионного пробега адатома по поверхности подложки и по боковой поверхности ННК, соответственно. Постоянные  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $A_1$  и  $A_2$  определяются с помощью соответствующих краевых условий.



Рис. 3. Схематичное изображение формы ННК, принятой в модели.

Краевые условия включали стандартное условие отсутствия потока на границе питающей полосы подложке вокруг ННК [4]

$$\left. \frac{dn_s}{dr} \right|_{r=R_W} = 0, \tag{7}$$

где *R*<sub>w</sub> - внешний радиус полосы (Рис. 3). В качестве краевых условий на границе подложка – ННК использовались уравнения баланса диффузионных потоков и результирующих потоков адатомов через данную границу [16]

$$D_{s} \frac{dn_{s}}{dr} \bigg|_{r=R} = k_{sf} n_{s}(R) - k_{fs} n(0);$$

$$D_{f} \frac{dn}{dz} \bigg|_{z=0} = k_{fs} n(0) - k_{sf} n_{s}(R).$$
(8)

Здесь  $k_{sf}$  и  $k_{fs}$  - константы скоростей переходов адатомов с подложки на боковую поверхность ННК и с боковой поверхности на подложку, соответственно; *R* - радиус ННК. Краевое условие на границе боковая поверхность – вершина ННК также формулировалось в виде уравнения баланса диффузионного потока и результирующего потока адатомов к вершине ННК [16]

$$-D_{f} \frac{dn}{dz}\Big|_{z=L} = k_{ft} n(L) - k_{tf} n_{top} = k_{ft} [n(L) - \tilde{n}_{t}], \qquad (9)$$

где *L* - длина ННК;  $k_{ft}$  и  $k_{tf}$  - константы скоростей прямого и обратного переходов адатома с боковой поверхности ННК на его вершину (в объем капли-катализатора), соответственно;  $n_{top}$  - концентрация атомов на верхней грани ННК вблизи границы с боковой поверхностью. Концентрация  $\tilde{n}_t$  ( $\tilde{n}_t = k_{tf} n_{top} / k_{ft}$ ) в преобразованной правой части уравнения (9) имеет смысл концентрации атомов в адслое на боковой поверхности ННК, находящемся в динамическом равновесии с вершиной ННК.

При использовании стандартных аррениусовских выражений полагалось  $k_{\alpha\beta} = b_{\alpha}v_{\alpha} \exp(-E_{\alpha\beta}/k_{B}T)$  ( $\alpha, \beta = s, f, t$ ), где  $E_{\alpha\beta}$ - соответствующая энергия активации,  $v_{\alpha}$  - частотный множитель,  $k_{B}$  - постоянная Больцмана, T - температура,  $b_{\alpha}$  - межатомное расстояние на соответствующей поверхности в направлении нормали к границе. Для коэффициентов поверхностной диффузии принималось  $D_{\alpha} = a_{\alpha}b_{\alpha}v_{\alpha}\exp(-E_{dif,\alpha}/k_{B}T)$  ( $\alpha = s, f$ ), где  $a_{\alpha}$  - межатомное расстояние в направлении, параллельном границе, и  $E_{dif,\alpha}$  - энергия активации поверхностной диффузии.

Обозначим  $\sigma_f = \frac{J\tau_f \omega \sin \alpha}{\tilde{n}_t} - 1$ и  $\sigma_s = \frac{J\xi \tau_s \cos \alpha}{\tilde{n}_t} - 1$  - пересыщение адсорбционного слоя относительно вершины ННК на боковой поверхности ННК и на поверхности подложки, соответственно. Здесь  $\xi = k_{sf}/k_{fs} = \exp[(E_{fs} - E_{sf})/k_BT]$  - параметр, учитывающий различие энергий связи адатома с подложкой и с боковой гранью [16]. Поскольку в рассматриваемой модели  $\tau_s$  и  $\tau_f$  - времена жизни адатома,

определяемые энергией десорбции адатома с соответствующей поверхности  $(\tau_{s,f} = v^{-1} \exp(E_{s,f}^{des}/k_BT))$ , то имеет место равенство  $\xi \tau_s = \tau_f$ .

Будем полагать, что барьер для перехода адатома с боковой грани на вершину ННК равен энергии активации поверхностной диффузии. В этом случае можно положить  $k_{ft} = D_f / a_f$ . Поскольку обычно диффузионная длина  $\lambda_f$ существенно превосходит межатомное расстояние  $a_f$ , то  $\cosh(L/\lambda_f) >> (a_f / \lambda_f) \sinh(L/\lambda_f)$  и  $\sinh(L/\lambda_f) >> (a_f / \lambda_f) \cosh(L/\lambda_f)$ . Тогда использование краевых условий (7)-(9) дает следующие приближенные выражения для констант в выражении (6):

$$A_{1} \approx \frac{\sigma_{s} \sinh \overline{L} - \sigma_{f} (\sinh \overline{L} + \Gamma_{sf})}{\sinh \overline{L} + \Gamma_{sf} \cosh \overline{L}} \cdot \widetilde{n}_{t},$$

$$A_{2} \approx -\frac{\sigma_{s} \cosh \overline{L} - \sigma_{f} (\cosh \overline{L} - 1)}{\sinh \overline{L} + \Gamma_{sf} \cosh \overline{L}} \cdot \widetilde{n}_{t},$$
(10)

где  $\overline{L} = L/\lambda_f$  и  $\Gamma_{sf} = \frac{D_f}{\lambda_f k_{fs}} \left( 1 + \frac{k_{sf}}{D_s} \lambda_s G(\lambda_s) \right)$ . Здесь  $G = -U(R/\lambda_s)/U'(R/\lambda_s)$ , где через

U(x) обозначена комбинация модифицированных функций Бесселя  $K_1(R_s/\lambda_s)I_0(x) + I_1(R_s/\lambda_s)K_0(x)$ , а через U'(x) - ее производная, взятая при  $x = R/\lambda_s$ .

#### 4. Зависимость пересыщения у основания ННК от времени

Используя (6) и (10) получаем следующее выражение для пересыщения у основания ННК

$$\sigma(0,t) = \frac{V_{gr0}[g_s \sinh \overline{L} + g_f \Gamma_{sf} \omega \tan \alpha (\cosh \overline{L} - 1)]}{h\nu(\sinh \overline{L} + \Gamma_{sf} \cosh \overline{L})} \exp\left(\frac{E_{subl}}{k_B T}\right) - g_t, \qquad (11)$$

где  $V_{gr0} = J\Omega \cos \alpha$  - поток атомов на поверхность подложки (номинальная скорость роста),

$$g_{f} = 1 - \frac{\tilde{n}_{t}}{J\tau_{f}\omega\sin\alpha} = 1 - \frac{h\nu\exp\left(-\frac{E_{subl}}{k_{B}T} + \frac{\Omega\gamma_{st}}{k_{B}ThR}\right)}{V_{gr0}\omega\tan\alpha},$$
$$g_{s} = 1 - \frac{\tilde{n}_{t}}{J\tau_{f}\cos\alpha} = 1 - \frac{h\nu\exp\left(-\frac{E_{subl}}{k_{B}T} + \frac{\Omega\gamma_{st}}{k_{B}ThR}\right)}{V_{gr0}},$$

11

$$g_t = 1 - \frac{\tilde{n}_t}{\tilde{n}_{\infty}} = 1 - \exp\left(\frac{\Omega \gamma_{st}}{k_B T h R}\right), E_{subl} = \Delta E_{kink,f} + E_{des,f}$$
 - энергия отрыва атома из излома в

газовую фазу, которая равна энергии сублимации кристалла ( $\Delta E_{kink,f} = E_{kink,f}^- - E_{dif,f}$  - глубина потенциальной ямы для атома в изломе относительно минимума энергии для адатома на террасе). При выводе выражений для  $g_f$ ,  $g_s$  и  $g_t$  учитывалось, что концентрация адслоя находящегося в равновесии со ступенью (краем двумерного островка) на верхней грани ННК,  $\tilde{n}_t$ , отлична от концентрации адслоя в равновесии с бесконечной ступенью из-за эффекта Гиббса-Томсона [12,13].

В рассматриваемом квазистационарном приближении пересыщение зависит от времени через зависимость от времени длины ННК, *L*(*t*). Скорость удлинения ННК равна [4,8]

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{2\Omega D_f}{R} \frac{dn}{dz}\Big|_{z=L} + V_{gr0}(1-\kappa) ,$$

где первое слагаемое учитывает вклад диффузии адатомов по боковой поверхности, а второе слагаемое – адсорбцию атомов непосредственно на вершину ННК (здесь *к* - доля адатомов, десорбирующихся с верхней грани ННК). Решение краевой задачи (3)-(9) позволяет записать выражение

$$\frac{d\overline{L}}{dt} = \frac{V_{gr0}}{\lambda_f} \left( 1 - \kappa + \frac{2\lambda_f [g_s + g_f \omega \tan \alpha (\Gamma_{sf} \sinh \overline{L} + \cosh \overline{L} - 1)]}{R(\sinh \overline{L} + \Gamma_{sf} \cosh \overline{L})} \right),$$
(12)

которое можно рассматривать как уравнение, решение которого дает зависимость L(t) и, следовательно, зависимость от времени пересыщения вблизи основания ННК,  $\sigma(0,t)$ .

Уравнение (12) решалось численно с использованием значений параметров, соответствующих эксперименту по самокаталитическому росту ННК GaN: T = 1053К,  $\alpha = 21^{\circ}$ ,  $V_{gro} = 0.045$  нм/с, R = 10 нм. Значения  $a_f = 0.31893$  нм,  $b_f = 0.51851$  нм, h = 0.2762 нм выбирались в соответствии с параметрами решетки GaN вюрцитной структуры (при этом элементарный объем *в расчете на пару GaN* равен  $\Omega = ha_f b_f / 2 = h/(2n_0) = 0.0229$  нм<sup>3</sup>). Следуя [8,17], полагалось  $\kappa = 0.1$ . Принималось  $v = 0.5 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $\gamma_{st} = h\gamma$ ,  $\Delta \gamma_{st} = h\Delta \gamma$ . Поверхностная энергия  $\gamma$  полагалась равной 11.8 эВ (энергия m-грани GaN [4]).

Использовались результаты расчетов энергии активации десорбции и диффузии

Ga на m-(1100) грани GaN на основе теории функционала плотности (DFT) [18]:  $E_{des,f} = 2.17$  эВ и  $E_{D,f} = 0.93$  эВ (энергия активации диффузии в направлении [0001]), соответственно. Для энергии сублимации использовалось значение  $E_{subl} = 3.15$  эВ [19]. Это позволяет оценить значение диффузионной длину на боковой грани HHK,  $\lambda_f = (b_f/2) \exp[(E_{des,f} - E_{D,f})/2k_BT] = 241$  нм, и глубину потенциальной ямы для атома в изломе,  $\Delta E_{kink,f} = E_{subl} - E_{des,f} = 0.98$  эВ. В качестве варьируемых параметров модели выступали энергия  $\Delta \gamma$ , диффузионная длина адатома на поверхности подложки  $\lambda_s$  и величина дополнительного барьера для перехода адатома с поверхности подложки на боковую поверхность HHK  $\Delta E_{sf} = E_{sf} - E_{dif,s}$ .

Численное интегрирование уравнения (12) проводилось при начальном условии L(0) = 38 нм, что согласно [7,17] соответствует высоте ННК GaN по истечении "инкубационного периода" 270 с (характерное время, в течении которого 3D островок GaN превращается в ННК).

На Рис. 4 представлены зависимости пересыщения от времени при различных  $\lambda_s$ . Полагалось  $\Delta \gamma = 3.5$  эВ и  $\Delta E_{sf} = 0$ . Здесь пересыщение  $\sigma(0,t)$  нормировано на не зависящее от времени значение пересыщения, достигаемое при  $\Gamma_{sf} \rightarrow 0$  (см. (11)):

$$\sigma_{\max}(0) = \frac{V_{gr0} \exp(E_{subl}/k_B T)}{h\nu} g_s - g_t = \frac{J\tau_f \cos\alpha}{\widetilde{n}_{co}} - 1 = \frac{\overline{\zeta}\overline{n}_s}{\widetilde{n}_{co}} - 1$$

где  $\bar{n}_s = J\tau_s \cos \alpha$  концентрация адатомов на поверхности подложки в условиях баланса адсорбционного И десорбционного потоков. Равенство  $n(z=0) = \overline{n}_s = J\tau_s \cos \alpha$  использовалось в работах [8,20] в качестве краевого условия для уравнения диффузии по боковой поверхности (следует отметить, что в [8,20] не учитывалось различие энергий десорбции адатома с поверхности подложки и с боковой поверхности, т.е. отличие параметра  $\xi$  от единицы). Полагалось, что длина поверхностной диффузии адатомов на поверхности подложки велика и не рассматривалось диффузионное уравнение для концентрации адатомов на данной поверхности (концентрация адатомов по подложке n, считалась не зависящей от времени и от расстояния до ННК). Следует отметить, что  $\sigma(0,t)$  увеличивается с уменьшением параметра Г<sub>sf</sub>, за исключением нетипичного случая почти горизонтального направления адсорбционного потока, когда  $\tan \alpha < 1/\omega$ . Поэтому  $\sigma_{\max}(0)$  соответствует максимальному возможному пересыщению у основания ННК.

Полученные зависимости имеют вид монотонно возрастающих функций, стремящихся к постоянному значению  $\sigma(0,\infty)$  в пределе большого времени роста. Такое поведение  $\sigma(0,t)$  объясняется удалением стока для адатомов (верхней грани ННК) по мере роста ННК. Необходимо отметить, что  $\sigma(0,\infty)$  отличается от значения пересыщения при  $\Gamma_{sf} \rightarrow 0$  (пересыщение  $\sigma_{max}(0)$ ), несмотря на то, что влияние стока на вершине ННК на концентрацию адатомов у основания ННК в



Рис. 4. Зависимости пересыщения у основания ННК от времени при различных значениях диффузионной длины для адатома на поверхности подложки

этом случае также несущественно. Различие  $\sigma(0,\infty)$  и  $\sigma_{\max}(0)$  следует и непосредственно из выражения (11). Действительно, полагая в (11)  $\overline{L} >> 1$  (что соответствует большим временам роста), получим

$$\sigma(0,\infty) = \sigma_{\max}(0) + \frac{\Gamma_{sf}(\sigma_{\max}(0)+1)}{1+\Gamma_{sf}}(\omega \tan \alpha - 1).$$

Из данного соотношения следует, что  $\sigma(0,\infty) \le \sigma_{\max}(0)$ , за исключением случая

почти горизонтального направления адсорбционного потока (  $\tan \alpha < 1/\omega$  ). Неравенство  $\sigma(0,\infty) \le \sigma_{max}(0)$  показывает, что помимо встраивания адатомов с поверхности подложки в ННК, необходимо учитывать десорбцию этих адатомов с боковой поверхности ННК.

Рис. 4 демонстрирует также, что увеличение диффузионной длины  $\lambda_s$  приводит к увеличению  $\sigma(0,t)$  и к уменьшению характерного время достижения предельного пересыщения  $\sigma(0,\infty)$ . Увеличение  $\sigma(0,t)$  с увеличением  $\lambda_s$  можно объяснить следующим образом. В случае  $R_W >> \lambda_s >> R$  имеем  $G(\lambda_s) \approx (R/\lambda_s) \ln(\lambda_s/R)$ . Тогда, с учетом соотношений  $k_{sf}/k_{fs} = b_s \tau_f/(b_f \tau_s)$  и  $k_{sf}/D_s = a_s^{-1} \exp(-\Delta E_{sf}/k_BT)$ , выражение для параметра  $\Gamma_{sf}$  можно представить в виде

$$\Gamma_{sf} = \frac{b_s \lambda_f R \ln(\lambda_s / R)}{b_f \lambda_s^2} \left[ 1 + \frac{a_s \exp(\Delta E_{sf} / k_B T)}{R \ln(\lambda_s / R)} \right].$$
(13)

Согласно (13), уменьшение отношения диффузионных длин  $\lambda_f / \lambda_s$  приводит к уменьшению  $\Gamma_{st}$  и, следовательно, к увеличению пересыщения  $\sigma(0,t)$ . Такое поведение  $\sigma(0,t)$  при уменьшении  $\lambda_f / \lambda_s$  обусловлено видом потенциального рельефа для адатома переходящего с поверхности подложки на боковую Действительно, поскольку  $\lambda \sim \exp[(E_{des} - E_{dif})/2k_BT]$ , то поверхность ННК. потенциальный рельеф для адатома в случае  $\lambda_f / \lambda_s < 1$  и  $\Delta E_{sf} = 0$  имеет вид, представленный сплошными кривыми на Рис. 5 а,б. При таком потенциальном рельефе адатом, перешедший с поверхности подложки в положение 0 на боковой поверхности у основания ННК, имеет большие шансы вернуться на поверхность подложки. Здесь ННК является слабым стоком для таких адатомов и не препятствует установлению баланса адсорбционного и десорбционного потоков на подложке ( $n_s(0) \approx J\tau_s \cos \alpha$  и  $\sigma(0,t) \approx \sigma_{\max}(0)$ ). Напротив, в случае  $\lambda_f / \lambda_s > 1$ (сплошные кривые на Рис. 5 в,г), адатом с большой вероятностью совершает миграцию вдоль боковой поверхности ННК, в результате чего имеет возможность: (а) десорбироваться с боковой поверхности ННК, (б) достичь вершины ННК и перейти на верхнюю грань ННК. Поэтому в данном случае концентрация адатомов на подложке вблизи ННК меньше достигаемой при балансе адсорбционного и десорбционного потоков на подложке (  $n_s(0) < J\tau_s \cos \alpha$ ) и, следовательно,  $\sigma(0,t) < \sigma_{\max}(0) \, .$ 



Рис. 5. Вид потенциального рельефа для адатома у основания ННК

Наличие положительного дополнительного барьера  $\Delta E_{sf}$  препятствует возвращению адатома на поверхность подложки (см. пунктирные линии на Рис. 5) и, таким образом, увеличивает отличие пересыщения  $\sigma(0,t)$  от  $\sigma_{max}(0)$ . Зависимости  $\sigma(0,t)$  при различных значениях  $\Delta E_{sf}$  представлены на Рис. 6. Наличие отрицательного барьера  $\Delta E_{sf}$  не сказывается на пересыщении  $\sigma(0,t)$ , поскольку отношение  $a_s/R$ , фигурирующее в выражении (13) для параметра  $\Gamma_{sf}$ , мало. Указанные особенности зависимости  $\sigma(0,t)$  учитываются при вычислении времени ожидания появления зародыша, которое проводится в следующем разделе.



Рис. 6. Зависимости пересыщения у основания ННК от времени при различных значениях дополнительного барьера для перехода адатома с поверхности подложки на боковую поверхность ННК

#### 5. Время ожидания появления зародыша

Среднее время ожидания появления зародыша ступени рассчитывалось с использованием известного выражения [20]

$$t_{nuc} = \int_{0}^{\infty} tf(t)dt \,. \tag{14}$$

Здесь f(t) - плотность вероятности образования зародыша: f = dF/dt, где F(t) - функция распределения времени ожидания появления зародыша. Для функции распределения F(t) можно записать

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\int_{0}^{t} W(t)dt\right),$$
(15)

где W(t) - интегральная скорость (частота) образования зародыша [21]. Для частоты образования зародыша у основания ННК цилиндрической формы положим  $W(t) = 2\pi R d_* J_{nuc}(0,t)$ . Здесь  $2\pi R d_*$  - площадь полосы у основания ННК, в пределах

которой возможно образование критического зародыша, имеющего контакт с поверхностью подложки. Используя выражение (2) для локальной скорости нуклеации и выражение (1) для размера критического зародыша *d*<sub>\*</sub>, имеем

$$W(t) = \frac{2\pi R\Omega n_0 \Delta \gamma_{st} K_{nuc} \nu(\sigma(0,t)+1)}{h k_B T [\ln(\sigma(0,t)+1)]^{1/2}} \exp[-(\Delta G_*(0,t) + E_{kink}^-)/k_B T].$$

Если принять,  $\Delta \gamma_{st} = h \Delta \gamma$  и  $\Omega n_0 = h/2$ , то

$$W(t) = \frac{\pi Rh \Delta \gamma K_{nuc} \nu(\sigma(0,t)+1)}{k_B T [\ln(\sigma(0,t)+1)]^{1/2}} \exp[-(\Delta G_*(0,t) + E_{kink}^-)/k_B T].$$
(16)

На Рис. 7 представлены результаты расчетов времени ожидания появления зародыша  $t_{nuc}$  по формулам (14)-(16) в зависимости от энергии  $\Delta \gamma$  при различных значениях диффузионной длины  $\lambda_s$  (сплошные линии). Кроме того, пунктирными линиями представлены соответствующие зависимости в пределе больших времен роста,  $t_{nuc}^{\infty}(\Delta \gamma)$  ( $t_{nuc}^{\infty} = 1/W|_{\sigma(0,t)=\sigma(0,\infty)}$ ). Штрихпунктирная линия соответствует времени ожидания появления зародыша в случае адсорбционно-десорбционного баланса на поверхности подложки вблизи ННК,  $t_{nuc}^{\min}$  ( $t_{nuc}^{\min} = 1/W|_{\sigma(0,t)=\sigma_{\max}(0)}$ ). При вычислении пересыщения  $\sigma(0,t)$  использовалось численное решение уравнения (12) при тех же значениях параметров, что и в предыдущем разделе.



Рис. 7. Зависимость времени ожидания появления зародыша ступени от величины изменения поверхностной энергии *∆γ* при различных значениях диффузионной длины адатома на поверхности подложки

Согласно Рис. 7, времена ожидания появления зародыша  $t_{nuc}$ ,  $t_{nuc}^{\infty}$  и  $t_{nuc}^{\min}$ увеличиваются с увеличением  $\Delta \gamma$ , что обусловлено увеличением работы образования критического зародыша,  $\Delta G_*$ . Следует отметить, что при относительно небольших  $\lambda_s$  время ожидания появления зародыша  $t_{nuc}$  более чем на порядок превосходит значение  $t_{nuc}^{\min}$ . Это связано с тем, что уменьшение  $\lambda_s$  приводит к уменьшению пересыщения вблизи основания ННК (см. Рис. 4) и, следовательно, к уменьшению разности химических потенциалов в знаменателе выражения для  $\Delta G_*$ (при этом  $\Delta G_*$  увеличивается, также как и при увеличении  $\Delta \gamma$ ). В тоже время, отличие  $t_{nuc}$  от  $t_{nuc}^{\infty}$  не столь существенно и уменьшается с увеличением  $\Delta \gamma$ . Это обусловлено тем, что при таких больших значениях  $\Delta \gamma$  частота образования зародыша очень мала. Соответственно, время  $t_{nuc}^{\infty}$  гораздо больше характерного времени достижения предельного пересыщения  $\sigma(0,\infty)$ , а высота ННК, достигаемая к моменту образования зародыща, гораздо больше длины миграции адатома по боковой поверхности,  $\lambda_f$ . В этом случае отличие  $\sigma(0,t)$  от  $\sigma(0,\infty)$  не играет роли и  $t_{nuc}/t_{nuc}^{\infty} \sim 1$ .

Увеличение дополнительного барьера для перехода адатома с поверхности подложки на боковую поверхность ННК,  $\Delta E_{sf}$ , имеет следствием уменьшение пересыщения  $\sigma(0,t)$  (см. Рис. 5), как и уменьшение длины миграции  $\lambda_s$ . Поэтому время ожидания появления зародыша  $t_{nuc}$  должно увеличиваться с увеличением  $\Delta E_{sf}$ . Соответствующие зависимости  $t_{nuc}(\Delta \gamma)$  при различных  $\Delta E_{sf}$  представлены на Рис. 8.



Рис. 8. Зависимость времени ожидания появления зародыша ступени от величины изменения поверхностной энергии  $\Delta \gamma$  при различных значениях дополнительного барьера для перехода адатома с поверхности подложки на боковую поверхность ННК.

#### 6. Уравнения движения ступеней на боковой поверхности ННК

Для описания движения ступеней на боковой поверхности ННК использовался подход, предложенный в работе [9]. Ступени представлялись в виде циллиндрических слоев толщиной в одно межатомное расстояние (Рис. 9). Как и в случае отсутствия ступеней, для описания поверхностной диффузии адатомов при росте ННК полагалось, что концентрации адатомов на поверхности подложки и на террасах на боковой поверхности ННК удовлетворяет уравнениям непрерывности (3) и (4), соответственно. Общее решение данных уравнений имеет вид

$$n_{s}(r) = J\tau_{s} \cos \alpha + C_{1}I_{0}(r/\lambda_{s}) + C_{2}K_{0}(r/\lambda_{s}),$$
  
$$n_{i}(z) = J\tau_{f}\omega \sin \alpha + A_{i} \cosh(z/\lambda_{f}) + B_{i} \sinh(z/\lambda_{f}),$$

где i = 1, K, k+1 ( k - число ступеней). Оно содержит 2k+4 констант интегрирования, удовлетворяющих соответствующим краевым условиям.



Рис. 9. Нитевидный нанокристалл с моноатомными ступенями на боковой поверхности

Краевые условия на поверхности подложки, на границе подложка - боковая поверхность ННК и на границе боковая поверхность - вершина ННК, имеют такой же вид как и в отсутствие ступеней (см. выражения (7)-(9)). Дополнительные 2*k* краевых условий удовлетворяют условиям материального баланса на ступенях

$$D_{f} \frac{dn_{i}}{dz}\Big|_{z=l_{i}} = \beta_{+}[n_{i}(l_{i}) - \widetilde{n}_{i}],$$

$$-D_{f} \frac{dn_{i+1}}{dr}\Big|_{z=l_{i}} = \beta_{-}[n_{i+1}(l_{i}) - \widetilde{n}_{i}],$$
(17)

где  $\beta_+$ ,  $\beta_-$  коэффициенты встраивания адатомов с нижней и верхней террасы, соответственно,  $\tilde{n}_i$  - концентрация адатомов в равновесии с *i* - ой ступенью. В отсутствие дополнительных барьеров для присоединения адатома к ступени:  $\beta_+ = \beta_- = D_f / a_f$ . В этом случае решение сформулированной краевой задачи дает следующие выражения для скорости аксиального роста ННК и скоростей

перемещения ступеней

$$\frac{dL}{dt} = \frac{2D_f h}{\lambda_f R} \frac{\left[\Gamma \sinh(\overline{L} - \bar{l}_1) + \cosh(\overline{L} - \bar{l}_1) - 1\right] (J\tau_f \sin\alpha - \tilde{n}_t) + \tilde{n}_1 - \tilde{n}_t}{\sinh(\overline{L} - \bar{l}_1) + 2\Gamma \cosh(\overline{L} - \bar{l}_1)} + (1 - \kappa)J, \qquad (18)$$

$$\frac{dl_{1}}{dt} = \frac{D_{f}}{\lambda_{f}} \frac{[\Gamma \sinh(\bar{L} - \bar{l}_{1}) + \cosh(\bar{L} - \bar{l}_{1}) - 1](J\tau_{f} \sin \alpha - \tilde{n}_{1}) - \tilde{n}_{1} + \tilde{n}_{t}}{\sinh(\bar{L} - \bar{l}_{1}) + 2\Gamma \cosh(\bar{L} - \bar{l}_{1})} + \frac{D_{f}}{\lambda_{f}} \frac{[\Gamma \sinh(\bar{l}_{1} - \bar{l}_{2}) + \cosh(\bar{l}_{1} - \bar{l}_{2}) - 1](J\tau_{f} \sin \alpha - \tilde{n}_{1}) + \tilde{n}_{2} - \tilde{n}_{1}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{1} - \bar{l}_{2}) + \sinh(\bar{l}_{1} - \bar{l}_{2})},$$
(19)

$$\frac{dl_{i}}{dt} = \frac{D_{f}}{\lambda_{f}} \frac{[\Gamma \sinh(\bar{l}_{i-1} - \bar{l}_{i}) + \cosh(\bar{l}_{i-1} - \bar{l}_{i}) - 1](J\tau_{f} \sin \alpha - \tilde{n}_{i}) + \tilde{n}_{i-1} - \tilde{n}_{i}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{i-1} - \bar{l}_{i}) + \sinh(\bar{l}_{i-1} - \bar{l}_{i})} + \frac{D_{f}}{\lambda_{f}} \frac{[\Gamma \sinh(\bar{l}_{i} - \bar{l}_{i+1}) + \cosh(\bar{l}_{i} - \bar{l}_{i+1}) - 1](J\tau_{f} \sin \alpha - \tilde{n}_{i}) + \tilde{n}_{i+1} - \tilde{n}_{i}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{i} - \bar{l}_{i+1}) + \sinh(\bar{l}_{i} - \bar{l}_{i+1})},$$
(20)
$$\frac{dl_{k}}{dt} = \frac{D_{f}}{\lambda_{i}} \frac{[\Gamma \sinh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) + \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) - 1](J\tau_{f} \sin \alpha - \tilde{n}_{k}) + \tilde{n}_{k-1} - \tilde{n}_{k}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) - 1](J\tau_{f} \sin \alpha - \tilde{n}_{k}) + \tilde{n}_{k-1} - \tilde{n}_{k}} + \frac{D_{f}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) + \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) - 1](J\tau_{f} \sin \alpha - \tilde{n}_{k}) + \tilde{n}_{k-1} - \tilde{n}_{k}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) + \sinh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k})} + \frac{D_{f}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) + \sinh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) - 1](J\tau_{f} \sin \alpha - \tilde{n}_{k}) + \tilde{n}_{k-1} - \tilde{n}_{k}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) + \sinh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k})} + \frac{D_{f}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) + \frac{D_{f}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) - 1}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) + \frac{D_{f}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k-1} - \frac{D_{f}}{2\Gamma \cosh(\bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k-1} - \bar{l}_{k}) + \frac{D_{f}}{2\Gamma \cosh($$

$$dt \quad \lambda_{f} \qquad 2\Gamma \cosh(l_{i-1} - l_{i}) + \sinh(l_{i-1} - l_{i}) \\ + \frac{D_{f}}{\lambda_{f}} \frac{[\Gamma_{sf} \sinh(\bar{l}_{k}) + \cosh(\bar{l}_{k}) - 1](J\tau_{f} \sin \alpha - \tilde{n}_{k}) + \xi J\tau_{s} \cos \alpha - \tilde{n}_{k}}{(\Gamma + \Gamma_{sf}) \cosh(\bar{l}_{k}) + (1 + \Gamma_{sf}\Gamma) \sinh(\bar{l}_{k})} \qquad (21)$$

где  $\Gamma = a_f / \lambda_f$  .

Выражения (18)-(21) являются более общими, чем приведенные в работе [9], поскольку учитывают возможность десорбции адатомов. Как и в [9], учитывалась кривизна ступеней (эффект Гиббса-Томсона) и упругое взаимодействие ступеней. Это отражается в выражениях для равновесных концентраций адатомов

$$\begin{split} \widetilde{n}_{1} &= \widetilde{n}_{\infty} \exp\left(\frac{\Omega \gamma_{st}}{k_{B}TR_{1}} - \frac{C}{(l_{1} - l_{2})^{3}}\right), \\ \widetilde{n}_{i} &= \widetilde{n}_{\infty} \exp\left(\frac{\Omega \gamma_{st}}{k_{B}TR_{i}} + \frac{C}{(l_{i-1} - l_{i})^{3}} - \frac{C}{(l_{i} - l_{i+1})^{3}}\right) \quad (i = 1, K, k) \\ \widetilde{n}_{k} &= \widetilde{n}_{\infty} \exp\left(\frac{\Omega \gamma_{st}}{k_{B}TR_{k}} + \frac{C}{(l_{k-1} - l_{k})^{3}}\right), \end{split}$$

где С - константа взаимодействия.

Кореме того, решение данной краевой задачи дает выражение для пересыщения у основания ННК при наличии ступеней, подобное выражению (11)

$$\sigma(0,t) = \frac{V_{gr0}[g_s \sinh \bar{l}_k + g_f \Gamma_{sf} \omega \tan \alpha (\cosh \bar{l}_k - 1)]}{h \nu (\sinh \bar{l}_k + \Gamma_{sf} \cosh \bar{l}_k)} \exp\left(\frac{E_{subl}}{k_B T}\right) + \frac{\tilde{n}_k}{\tilde{n}_{\infty}} - 1.$$
(22)

#### 7. Моделирование аксиального и латерального роста ННК

Выражения (18)-(21) можно рассматривать как систему нелинейных дифференциальных уравнений относительно высоты ННК и положений ступеней боковой поверхности. Проводилось моделирование роста ННК путем на численного интегрирования данных уравнений и вычисления времени ожидания появления зародыша новой ступени, с использованием выражений представленных в разделах 2 и 5 и выражений (11) и (22) для пересыщения у основания ННК. При появлении новой ступени число уравнений увеличивалось на единицу и соответствующим образом изменялись начальные условия. При слиянии ступени с вершиной ННК число уравнений уменьшалось на единицу, а радиус верхней грани ННК увеличивалися на одно межатомное расстояние, равное высоте ступени h. Использовались значений параметров, соответствующих эксперименту по самокаталитическому росту ННК GaN (см. раздел 4). Начальный радиус ННК полагался равным 10 нм.

На рис.10 представлены типичные траектории ступеней на боковой поверхности ННК и зависимость высоты ННК от времени. Видно, что скорость перемещения ступени гораздо больше скорости удлинения ННК. Это связано с тем, что продвижение ступени на одну позицию происходит при отложении атомного ряда вдоль края ступени, длина которого пропорциональна радиусу ННК, R, а для удлинения ННК необходимо отложение атомного слоя, площадь которого пропорциональна  $R^2$ . Поэтому ступени "догоняют" вершину ННК и сливаются с ней. Скорость роста ННК после слияния ступени с вершиной ННК уменьшается, что обусловлено увеличением площади атомного слоя на вершине ННК.

Согласно результатам моделирования, представленным на рис. 11 скорость латерального роста ННК резко уменьшается с увеличением температуры подложки. Это обусловлено резким (сверхлинейным) уменьшением пересыщения у основания ННК и, как следствие, уменьшением скорости формирования ступеней у основания ННК.

Скорость аксиального роста относительно длинных ННК увеличивается с увеличением температуры (рис. 12), что согласуется с подавлением латерального роста (уменьшением радиуса ННК). Однако при малых временах роста (короткие

23

ННК) увеличение температуры приводит к небольшому уменьшению скорости роста. Это связано с тем, что латеральный рост при малых ННК несуществен (радиус ННК приблизительно равен начальному радиусу), а повышение температуры приводит к более интенсивной десорбции адатомов с боковой поверхности ННК и с поверхности подложки.



Рис. 10. Зависимость высоты ННК от времени (красная линия) и траектории ступеней на боковой поверхности ННК (черные линии)



Рис. 11. Зависимость радиуса ННК от времени роста при разных температурах



Рис. 12. Зависимость длины ННК от времени при различных температурах

#### Заключение

В работе предложена согласованная модель аксиального и латерального роста ННК. Полагалось, что латеральный рост ННК происходит за счет образования моноатомных ступеней у основания ННК и движения сторону его вершины. Зародыш ступени представлялся в виде островка прямоугольной формы высотой в межатомное расстояние. Локальная скорость образования зародыша одно определялась с использованием классической формулы Зельдовича. Учитывалось изменение энергии края зародыша из-за контакта с поверхностью подложки. Пересыщение у основания ННК определялось путем решения краевой задачи поверхностной диффузии адатомов по поверхности подложки и по боковой поверхности растущего ННК. Проведены численные расчеты пересыщения и среднего времени ожидания появления зародыша. Значения параметров модели выбирались в соответствии с экспериментами по самоиндуцированному росту ННК нитрида галлия в системах молекулярно-пучковой эпитаксии. Решение диффузионной задачи при наличии ступеней на боковой поверхности ННК позволило получить аналитические выражения для скоростей перемещения ступеней и скорости роста ННК. Путем численного интегрирования данных выражений и расчета времени ожидания появления зародыша ступени проведено моделирование аксиального и латерального роста ННК.

Показано, что:

а) пересыщение у основания ННК существенным образом зависит от вида потенциального рельефа для адатома, который определяется отношением диффузионных длин для адатома на поверхности подложки и на боковой грани ННК, а также наличием дополнительного (к энергии активации диффузии по подложке) энергетического барьера для перехода адатома с подложки на боковую грань,  $\Delta E_{sf}$ ;

б) стандартное предположение о постоянном пересыщении  $\sigma_{max}$  (0), определяемом балансом адсорбционного и десорбционного потоков на поверхности подложки, справедливо лишь в случае обратимого перехода адатома с поверхности подложки на боковую грань ННК. В отсутствие барьера  $\Delta E_{sf}$  обратимый переход возможен

26

если диффузионная длина адатома на подложке,  $\lambda_s$ , превосходит диффузионную длину на боковой грани,  $\lambda_f$ . При малых  $\lambda_s$  возвращение адатома с боковой грани на поверхность подложки маловероятно. В этом случае пересыщение зависит от интенсивности десорбции адатомов с боковой грани и возможности встраивания адатомов в верхнюю грань растущего ННК в результате миграции вдоль боковой грани. Пересыщение у основания ННК увеличивается со временем роста (с увеличением длины ННК) и достигает постоянного значения  $\sigma(0,\infty)$  при больших временах роста (длинных ННК), когда адатом скорее десорбируется, чем достигнет вершины ННК;

в) при относительно небольшой диффузионной длине  $\lambda_s$  время ожидания появления зародыша ступени,  $t_{nuc}$ , более чем на порядок превосходит время ожидания в случае баланса адсорбционного и десорбционного потоков на поверхности подложки, когда  $\sigma(0,t) = \sigma_{max}(0)$ . При этом отличие  $t_{nuc}$  от времени ожидания появления зародыша при достижении предельного пересыщения  $\sigma(0,\infty)$ (время ожидания  $t_{nuc}^{\infty}$ ) не столь существенно и уменьшается со временем роста. Поэтому при достаточно больших временах роста равенство  $t_{nuc} = t_{nuc}^{\infty}$  можно рассматривать в качестве хорошего приближения.

г) увеличение температуры роста приводит к резкому уменьшению пересыщения у основания ННК и, как следствие, к уменьшению скорости образования ступеней и подавлению латерального роста ННК.

д) при наличии десорбции адатомов влияние температуры на скорость аксиального роста ННК неоднозначно: при малой длине ННК (малых временах роста) скорость роста уменьшается с увеличением температуры, а при больших – увеличивается.

#### Список использованной литературы

1. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения // ФТП. – 2009. – Т.43. - № 12. – С.1585-1628.

2. Yang P., Yan R., Fardy M. Semiconductor Nanowire: What's Next? // Nano Lett. – 2010. – V. 10. – P.1529-1536.

3. Meyyappan M., Sunkara M.K. Inorganic Nanowires: Applications, Properties and Characterization, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009.

4. Дубровский В.Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. Москва: Физматлит, 2009

5. Chen C., Plante M.C., Fradin C., LaPierre R.R. Layer-by-layer and step-flow growth mechanisms in GaAsP/GaP nanowire heterostructures // J. Mater. Res. – 2006. – V.21. – P.2801.

6. Galopin E., Largeau L., Patriarche G., Travers L., Glas F., Harmand J.C. Morphology of self-catalyzed GaN nanowires and chronology of their formation by molecular beam epitaxy. // Nanotechnology - 2011. - V.22. - P.245606.

7. Dubrovskii V.G., Consonni V., Geelhaar L., Trampert A., Riechert H. Scaling growth kinetics of self-induced GaN nanowires // Appl. Phys. Lett. - 2012. - V.100. - P.153101.

Consonni V., Dubrovskii V.G., Trampert A., Geelhaar L., Riechert H. Quantitative description for the growth rate of self-induced GaN nanowires // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 85. – P.155313.

9. Filimonov S.N., Hervieu Yu.Yu. Model of step propagation and step bunching at the sidewalls of nanowires // J. Cryst. Growth.-2015.-V.427.-P.60-66.

 Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // Appl. Phys. Lett. – 1964. – V.4. – P.89.

Гиваргизов Е.И. Кристаллические вискеры и наноострия // Природа. - 2003. - Т.
 - С.20.

12. Современная кристаллография. ТЗ. Образование кристаллов / Под ред. Б.К. Вайнштейна. – М.: Наука, 1980. – 407 с.

13. Markov I.V. Crystal growth for beginners, Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy, second ed., World Scientific, Singapore, 2003.

14. Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.

15. Kashchiev D. Toward a better description of the nucleation rate of crystals and crystalline monolayers // J. Chem. Phys. – 2008. – V.129. – P.164701.

16. Dubrovskii V.G., Hervieu Yu.Yu. Diffusion-induced growth of nanowires: Generalized boundary conditions and self-consistent kinetic equation // J. Cryst. Growth. -2014. - V.401. - P.431-440.

17. Дубровский В.Г., Тимофеева М.А. Моделирование роста GaN нитевидных нанокристаллов на кремнии // ПЖТФ - 2013. - Т. 39. № 2. - С.61.

Lymperakis L., Neugebauer J. Large anisotropic adatom kinetics on nonpolar GaN surfaces: Consequences for surface morphologies and nanowire growth // Phys. Rew. B. - 2009. – V.79. – P. 241308(R).

19. Morkoc H. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth. Weinheim, Wiley-VCH, 2008.

Дубровский В.Г., Тимофеева М.А., Tchernycheva М., Большаков А.Д.
 Радиальный рост и форма полупроводниковых нитевидных нанокристаллов // ФТП – 2013. – Т.47, вып. 1. - С.53.

21. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. Т.2. М.: Мир, 1984.

22. Michely T., Krug J. Islands, Mounds and Atoms. Patterns and Processes in Crystal Growth Far from Equilibrium.—Springer, Heidelberg, 2004.



## Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: <u>artur.urazbekov@mail.ru</u> / ID: 5816539 Проверяющий: (<u>artur.urazbekov@mail.ru</u> / ID: 5816539)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- http://www.antiplagiat.ru

#### ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ № документа: 2 Последний готовый отчет (ред.) Начало загрузки: 10.06.2018 10:29:03 Начало проверки: 10.06.2018 10:29:04 Длительность загрузки: 00:00:00 Длительность проверки: 00:00:03 Комментарии: не указано Имя исходного файла: Курсовая Уразбеков Размер текста: 967 кБ Модули поиска: Символов в тексте: 38108 ЗАИМСТВОВАНИЯ ЦИТИРОВАНИЯ ОРИГИНАЛЬНОСТЬ Слов в тексте: 5400 8.12% 0% 91.88% Число предложений: 292

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа. Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативноправовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа. Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

N₂	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	1,98%	2,2%	Нитевидный нанокристалл	http://ru.wikipedia.org	01 Дек 2014	Модуль поиска Интернет	9	10
[02]	1,88%	1,88%	Публикации   Сайт Академи	http://spbau.ru	07 Окт 2016	Модуль поиска Интернет	7	7
[03]	1,06%	1,21%	Humboldt-Universität zu Berlin	http://edoc.hu-berlin.de	28 Апр 2017	Модуль поиска Интернет	5	6

Еще источников: 12 Еще заимствований: 3,19%