Управление направлением роста планарных нитевидных нанокристаллов

© Н.В. Сибирев [1,2], И.В. Штром [1]

[1] 1Институт аналитического приборостроения,
198095 Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: n.sibirev@mail.spbu.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2025 г.
В окончательной редакции 25 июня 2025 г.
Принята к публикации 26 июня 2025 г.

Предложена модель, описывающая рост планарного нитевидного нанокристалла по механизму пар–жидкость–кристалл. Найдены условия для изменения направления роста планарного нитевидного нанокристалла в плоскости подложки и условия для отрыва планарного нитевидного нанокристалла от подложки. Показано, что направление роста планарного нитевидного нанокристалла можно изменить, управляя потоками V и III групп.

Ключевые слова: планарные нитевидные нанокристаллы, механизм пар–жидкость–кристалл.

DOI: 10.61011/FTP.2025.04.61248.8078

Планарные полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК) III-V групп часто рассматриваются как перспективные активные компоненты для новых опто- и наноэлектронных устройств [1–7]. Управление ростом и легированием ННК на наноуровне в процессе формирования наноструктур является одной из ключевых задач изготовления устройств.

При создании на основе ННК интегральных как оптических, так и электрических схем на кремнии, управление на наноуровне положением, формой, количеством дефектов, типом и уровнем легирования являются критически важными. Современное развитие ННК позволяет благодаря ряду уникальных свойств использовать их в качестве практически любых микро- и нанокомпонент интегральных схем. Например, ННК активно используются как волноводы, где прямо во время роста задаются геометрические параметры ННК волновода, необходимые для эффективного распространения заданной волны. В фотонных схемах ННК используются как нанолазеры и источники одиночных фотонов.

Для создания коммутирующих и переключающих узлов интегральных схем необходимо строго контролировать легирование ННК. Так как большинство из этих элементов основано на $p-n$-переходе, созданном во время синтеза ННК, где переключение происходит при приложении электрического поля или механического напряжения, вызывающего пьезоэффект. Последние успехи, достигнутые в этом направлении для ННК, синтезированных по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) при росте снизу-вверх, сталкиваются с большими сложностями при переносе ННК с подложки на планарную интегральную схему. Поэтому в данной работе мы рассматриваем управляемый процесс синтеза и легирования планарных ННК (п-ННК). Такие п-ННК при правильном подборе параметров могут быть синтезированы как готовые компоненты интегральных схем.

Обычно процессы изменения направления роста и легирования рассматриваются отдельно [8,9]. С другой стороны, имеется много экспериментальных фактов, показывающих, что изменение уровня легирования п-ННК может приводить к изменению направления роста п-ННК [1–3,9]. На рис. 1 представлены такие изменения направления роста п-ННК: повороты п-ННК в плоскости подложки и отрыв п-ННК от подложки. Описание роста данного ННК приведено в статье [2].

В данной работе обсуждаются условия синтеза, приводящие к контролируемому изменению направления роста п-ННК в плоскости подложки, а также условия синтеза, приводящие к отрыву п-ННК от подложки. Показано, что, управляя потоками V и III групп, можно изменять направление роста п-ННК.

Мы сосредоточились на следующих аспектах роста п-ННК: поворот в плоскости подложки, отмеченный R

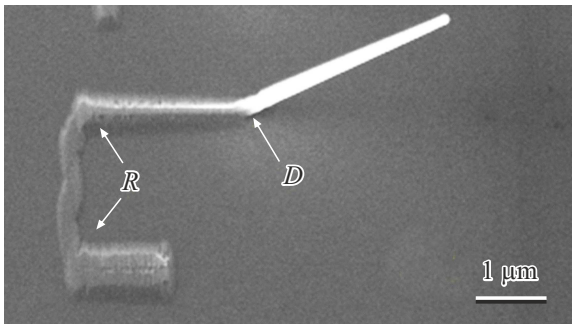

Рис. 1. Изменение направления роста п-ННК, вызванное изменением уровня легирования: вращение в плоскости — R, отрыв ННК — D.

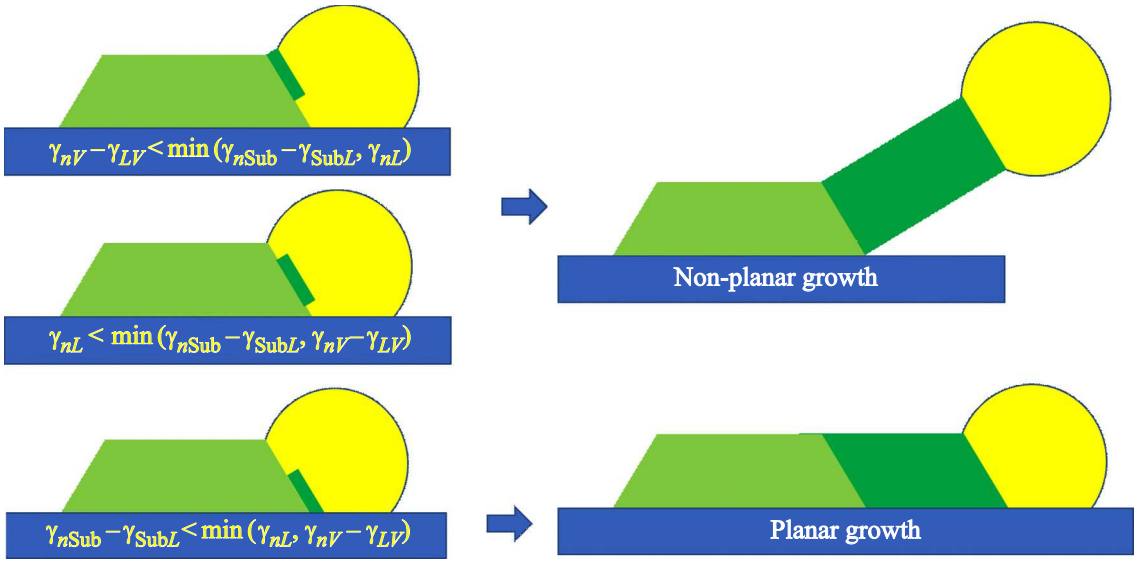

Рис. 2. Условие роста п-ННК.

на рис. 1, и отрыв от подложки ННК, обозначенный D на рис. 1.

В работах [5,6] было показано, что рост п-ННК определяется местом положения зародыша нового слоя. Если зародыш нового слоя образуется на границе капля–ННК–подложка, то продолжается планарный рост. Если зародыш нового слоя образуется в другом месте, то ННК отрывается от подложки и растет наклонно (см. рис. 2).

Это позволяет записать условие планарного роста ННК:

$$\gamma_{n\mathrm{Sub}} - \gamma_{\mathrm{Sub}L} < \min\left(\gamma_{nL},\ \gamma_{nV} - \gamma_{LV}\right). \qquad (1)$$

Здесь $\gamma_{n\mathrm{Sub}}$, $\gamma_{\mathrm{Sub}L}$, γ_{nL}, γ_{nV}, γ_{LV} — поверхностные энергии раздела зародыш–подложка, подложка–капля, зародыш–капля, зародыш–пар, капля–пар. Положение зародыш определяется минимумом из трех значений γ_{nL}, $\gamma_{nV} - \gamma_{LV}$ и $\gamma_{n\mathrm{Sub}} - \gamma_{\mathrm{Sub}L}$. Если $\gamma_{nSub} - \gamma_{SubL}$ минимально, то зародыш образуется на тройной линии подложка–капля–ННК. ННК продолжает рост в плоскости подложки. Если γ_{nL} минимально, то зародыш образуетсяпод каплей. Если капля продолжает смачивать подложку и $\gamma_{n\mathrm{Sub}} < \gamma_{\mathrm{Sub}L} + \gamma_{nL}$, то рост может какое-то время продолжаться вдоль поверхности подложки, но в неустойчивом режиме. Грань п-ННК, касающаяся подложки, будет постепенно расширяться, и в какой-то момент капля не сможет смачивать растущую фасетку ННК и подложку одновременно. Если $\gamma_{nV} - \gamma_{LV}$ минимально, то зародыш образуется на тройной линии пар–капля–ННК. Все грани зародыша будут направлены перпендикулярно растущей фасетке в направлении [111]B [2,7,10,11], так же как и в наклонных ННК. Обычно это направление не лежит в плоскости подложки. Толщина п-ННК будет увеличиваться, площадь растущей фасетки будет расти и в какой-то момент капля оторвется от подложки. Если зародыш нового слоя образуется не на тройной линии, то ННК отрывается от подложки [5,6].

В работе [5] были сформулированы условия, приводящие к повороту п-ННК на подложке. Было показано, что при встрече п-ННК с барьером или высоким эшелоном ступеней возможны четыре принципиально разные ситуации: п-ННК растет вдоль ступени, отражается от ступени, продолжает рост прямо или отклоняется вверх. На рис. 3 представлены все эти ситуации и соответствующие им изображения п-ННК, полученные методом растровой микроскопии.

Если ввести обозначения γ_{nB}, γ_{BL} — поверхностные энергии между барьером и зародышем (ННК) и барьером и каплей, то можно сформулировать требования для каждой из ситуаций: отражение — $\gamma_{nB} - \gamma_{BL} > \gamma_{nL}$ и $\gamma_{n\mathrm{Sub}} - \gamma_{\mathrm{Sub}L} < \gamma_{nL}$, рост вдоль барьера — $\gamma_{nB} - \gamma_{BL} < \gamma_{nL}$ и $\gamma_{n\mathrm{Sub}} - \gamma_{\mathrm{Sub}L} < \gamma_{nL}$, наклонный рост — $\gamma_{nB} - \gamma_{BL} > \gamma_{nL}$ и $\gamma_{n\mathrm{Sub}} - \gamma_{\mathrm{Sub}L} > \gamma_{nL}$, продолжение роста — $\gamma_{nB} - \gamma_{BL} < \gamma_{nL}$ и $\gamma_{n\mathrm{Sub}} - \gamma_{\mathrm{Sub}L} < \gamma_{nL}$ [5]. Там же было показано, что, меняя состав капли (долю галлия), можно изменять эти соотношения и, соответственно, менять направления роста ННК. Однако в работе предполагалось, что барьеры надо формировать заранее при подготовке подложки.

В работе [2] было обнаружено, что п-ННК могут поворачивать и при касании естественных неоднородностей на подложке. Большим преимуществом использования естественных неоднородностей является то, что они упорядочены вдоль одного конкретного направления [12]. Таким образом, возникает естественная сетка из двух направлений — вдоль ступеней и поперек. Однако при росте п-ННК с использованием только золото-галлиевого катализатора нарушить условия роста не удается. Рост с золотым катализатором происходит в

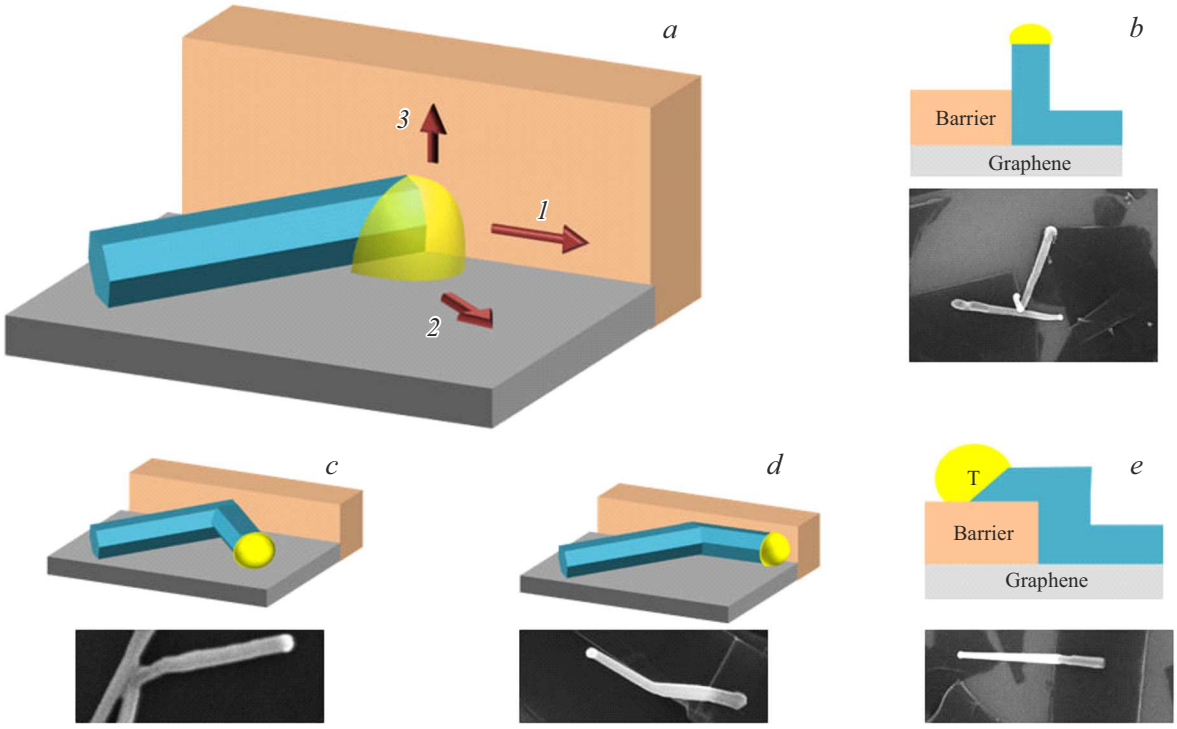

Рис. 3. *a* — возможные направления роста п-ННК после касания барьера; *b* — отражение ННК от барьера; *c* — продолжение роста ННК вдоль барьера; *d* — наклонный рост; *e* — продолжение роста через барьер.

одном из двух режимов — вблизи эвтектики Au_2Ga или с каплей, сильно обогащенной галлием (> 70 %). При росте вблизи эвтектики поверхностная энергия капли оказывается достаточно большой величиной и рост быстро переходит в наклонный. При росте с галлиевой каплей изменять поверхностные энергии довольно сложно.

Более интересная ситуация наблюдается, когда состав капли можно изменять в широких пределах. Наиболее простым вариантом является рост антимонидов. Сурьма довольно легко растворяется в материале катализатора [11,13]. Реже такое возможно и при росте арсенидов с катализаторами из группы углерода — оловом или свинцом [14]. В этом случае тройная диаграмма содержит несколько точек эвтектики с сильно отличающимися свойствами (см. рис. 4).

$A^{III}B^{V}$ ННК может расти, как минимум, в трех принципиально отличающихся режимах: эвтектика катализатора и металла III группы, эвтектика катализатора и элемента группы азота, и с чистым катализатором. Рост с чистым катализатором, обедненным обоими элементами, используется довольно редко, так как сам катализатор может начать расходоваться при росте ННК. Два других режима вполне осуществимы на практике. Рост GaSb ННК с In-каплей возможен вблизи эвтектики — $InGa_7$ и вблизи эвтектики $InSb_2$. Рост GaSb ННК с Sn-каплей, несмотря на отсутствие эвтектики Sn–Sb, тоже возможен в разных режимах с каплей, богатой галлием,

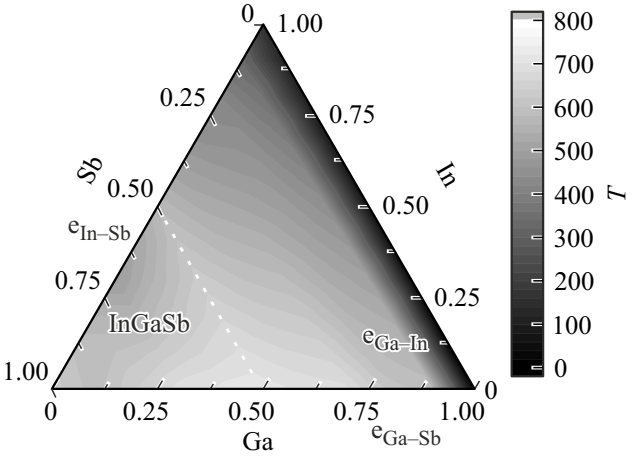

Рис. 4. Тройная фазовая диаграмма в системе Ga–In–Sb на основе данных работ [13,15].

и каплей, богатой сурьмой [16]. Переключение между двумя режимами роста позволяет изменять направление роста п-ННК, правда, в статьях, где наблюдалось данное явление, оно рассматривается, скорее, как негативный эффект [16,17]. Обычно авторы хотели изменить состав или легирование п-ННК и старались избежать изменения направления роста. Для роста п-ННК выбирались сингулярные поверхности, где поворот налево и направо при изменении состава капли был равно вероятен.

Добавление в состав капли цинка [2,3], олова [2,9,16] или свинца [9] — материалов, которые могут встраиваться/легировать п-ННК, увеличивает возможности управления. Рост GaAs ННК с Sn-каплей возможен вблизи эвтектики — As_3Sn_2 [18] и вблизи эвтектики $Ga_{12}Sn$ [19]. Таким образом, в олове и свинце может хорошо растворяться не только элемент III группы, например Ga или In, но и элемент V группы, например As или P. Данное свойство обычно и рассматривали его как главный фактор при изменении направления роста п-ННК [9].

Тройные диаграммы состояний для систем Ga–As–Sn и Ga–As–Pb, приведенные в справочнике Landolt–Bornstein [20], и бинарные диаграммы показывают, что олово и свинец хорошо растворяют любой из этих элементов при типичных температурах роста. А менно кратковременным выключением одного из потоков элементов мы можем изменить состав капли катализатора от Sn–Ga к Sn–As и наоборот. При этом если п-ННК с Sn–Ga-каплей катализатора предпочитают расти вдоль ступеней, то п-ННК с Sn–As предпочитают расти поперек.

В данной работе развита модель роста п-ННК, предложен новый метод управления направлением роста п-ННК арсенидов и фосфидов с оловянным или свинцовым катализатором.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета в рамках гранта № 129360164.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S.A. Fortuna, J. Wen, I.S. Chun, X. Li. Nano Lett., **8**, 4421 (2008). DOI: 10.1021/nl802331m
[2] B.R. Borodin, P.A. Alekseev, V. Khayrudinov, E. Ubyivovk, Y. Berdnikov, N. Sibirev, H. Lipsanen. CrystEngComm, **25**, 1374 (2023). DOI: 10.1039/D2CE01438F
[3] R.S. Dowdy, C. Zhang, P.K. Mohseni, S.A. Fortuna, J.-G. Wen, J.J. Coleman, X. Li. Opt. Mater. Express, **3**, 1687 (2013). DOI: 10.1364/OME.3.001687
[4] Z. Liu, L. Yin, H. Ning, Z. Yang, L. Tong, C.Z. Ning. Nano Lett., **13**, 4945 (2013). DOI: 10.1021/nl4029686
[5] Y. Berdnikov, N.V. Sibirev, V. Khayrudinov, A. Alaferdov, S. Moshkalev, E.V. Ubyivovk, H. Lipsanen, A. Bouravleuv. CrystEngComm, **21**, 6165 (2019). https://doi.org/10.1039/C9CE01027K
[6] J. Wallentin, D. Kriegner, J. Stangl, M.T. Borgström. Nano Lett., **14**, 1707 (2014). DOI: 10.1021/nl403411w
[7] W. Du, X. Yang, H. Pan, X. Ji, H. Ji, S. Luo, X. Zhang, Z. Wang, T. Yang. Nano Lett., **16**, 877 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03587
[8] R.E. Algra, M.A. Verheijen, L.-F. Feiner, G.G.W. Immink, W.J.P. van Enckevort, E. Vlieg, E.P.A.M. Bakkers. Nano Lett., **11**, 1259 (2011). DOI: 10.1021/nl104267p
[9] R. Bhat, C. Caneau, C.E. Zah, M.A. Koza, W.A. Bonner, D.M. Hwang, S.A. Schwarz, S.G. Menocal, F.G. Favire. J. Cryst. Growth, **107**, 772 (1991). DOI: 10.1016/0022-0248(91)90556-K
[10] J.A. Steele, J. Horvat, R.A. Lewis, M. Henini, D. Fan, Y.I. Mazur, V.G. Dorogan, P.C. Grant, S.Q. Yu, G.J. Salamo. Nanoscale, **7**, 20442 (2015). DOI: 10.1039/c5nr06676j
[11] M.B. Borg, L.E. Wernersson. Nanotechnology, **24** (20), 202001(2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/20/202001
[12] C. Orme, M.D. Johnson, K.T. Leung, B.G. Orr, P. Smilauer, D. Vvedensky. J. Cryst. Growth, **150**, 128 (1995). DOI: 10.1016/0022-0248(95)80194-H
[13] G.M. Blom, T.S. Plaskett. J. Electrochem. Soc., **118**, 1831 (1971). DOI: 10.1149/1.2407845
[14] I.V. Shtrom, N.V. Sibirev, I.P. Soshnikov, I.V. Ilkiv, E.V. Ubyivovk, R.R. Reznik, G.E. Cirlin. Nanomaterials, **14**, 1860 (2024). DOI: 10.3390/nano14231860
[15] T.-C. Yu, R.F. Brebrick. Metall. Mater. Trans. A, **25**, 2331 (1994). DOI: 10.1007/BF02648854
[16] R.R. Zamani, S. Gorji Ghalamestani, J. Niu, N. Sköld, K.A. Dick. Nanoscale, **9**, 3159 (2017). DOI: 10.1039/C6NR09477E
[17] R.M. Biefeld. Mater. Sci. Eng. R: Rep., **36**, 105 (2002). DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00002-5
[18] R. Sun, N. Vainorius, D. Jacobsson, M.E. Pistol, S. Lehmann, K.A. Dick. Nanotechnology, **27**, 215603 (2016). DOI: 10.1088/0957-4484/27/21/215603
[19] L.B. Karlina, A.S. Vlasov, I.P. Smirnova, I.P. Soshnikov. J. Phys.: Conf. Ser., **1697** (1), 012109 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012109
[20] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (eds). *Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter 41A1β Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds*. Part b — *Electronic, Transport, Optical and Other Properties* (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg, 2002). DOI: 10.1007/b80447

Редактор Г.А. Оганесян

The variation of the growth direction of planar nanowire

N.V. Sibirev[1,2], *I.V. Sibirev*[1]

[1] Institute for Analytical Instrumentation of Russian Academy of Sciences,
198095 St. Petersburg, Russia
[2] St. Petersburg State University,
199034 St. Petersburg, Russia

Abstract A model describing the growth of a planar nanowire via the vapor-liquid-solid mechanism is developed. The conditions for changing the growth direction of the planar nanowire in the substrate plane and the conditions for detaching from the substrate have been found. It is shown that the growth direction of a planar nanowire can be changed by variation the V and III group flows.