

08

Влияние увеличения радиуса гетероструктуры на профиль гетероперехода $\text{III}_x\text{V}_{1-x}$ нитевидных нанокристаллов

© Е.Д. Лещенко¹, В.Г. Дубровский²¹ НТЦ микроэлектроники РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: leshchenko.spb@gmail.com

Поступило в Редакцию 3 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 3 октября 2025 г.

Принято к публикации 3 октября 2025 г.

Проведено теоретическое исследование процесса формирования осевой гетероструктуры в нитевидных нанокристаллах $\text{III}_x\text{V}_{1-x}$ и рассчитаны профили состава. Рассмотрен случай, когда радиус нитевидного нанокристалла меняется во время роста. Показано, что для тонких наноструктур при увеличении радиуса резкость гетероперехода меняется незначительно. Эффект становится заметным при высокой скорости радиального роста или для наноструктур, имеющих большой радиус. Показано, что увеличение радиуса наноструктуры во время роста приводит к формированию более резкого гетероперехода, что особенно ярко проявляется у наноструктур с большим радиусом.

Ключевые слова: моделирование, нитевидные нанокристаллы, гетероструктуры $\text{III}-\text{V}-\text{V}$, профиль гетероперехода.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.03.62182.20488

С момента первой реализации в 1995 г. [1] осевые гетероструктуры на основе нитевидных нанокристаллов (ННК) вызывают значительный интерес благодаря своим уникальным электронным, оптическим и механическим свойствам. Широкий функционал гетероструктур обусловил их применение в многочисленных типах приборов, включая полевые транзисторы [2], фотодетекторы [3], светодиоды [4], лазеры [5] и солнечные батареи [6]. Одной из ключевых характеристик гетероструктур, влияющей на эффективность работы устройств, является резкость гетероперехода. За счет „эффекта резервуара“ в капле катализатора происходит накопление ростовых материалов [7], что приводит к размыванию гетерограниц, особенно для систем $\text{III}-\text{III}-\text{V}$ [8]. Для преодоления данного эффекта используются серии кратковременных потоков атомов или молекул [7], а также остановка роста в момент смены газовых потоков [9]. Полная смена состава капли во время остановки роста делает возможным синтез гетероструктур InAs/GaAs на основе ННК с атомарно резкими гетеропереходами [10]. *In situ* исследования роста с помощью просвечивающей электронной микроскопии предоставляют обширные сведения о динамике процесса формирования гетероструктур [11].

Моделирование процесса формирования гетероструктур на основе ННК направлено в первую очередь на установление взаимосвязи между композиционным профилем гетероперехода и ростовыми параметрами. Большинство моделей представляет собой комбинацию материального баланса в капле и режима встраивания атомов в ННК и делится на четыре типа [12]: равновесные [13], лимитированные нуклеацией [14], кинети-

ческие [15] и модели регулярного роста [16]. В одной из последних работ [17] представлен анализ процесса формирования гетероструктур на основе самосогласованной модели, которая учитывает такие элементарные процессы, как газовый поток в каплю, десорбция атомов V группы в виде димеров и рост ННК. Однако в работе [17], как и в большинстве других [12–16], предполагается, что радиус ННК не меняется во время роста. Подобное предположение нередко нарушается, особенно при синтезе гетероструктур на основе ННК, содержащих сурьму, в частности при росте гетероструктур $\text{GaAs/GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [18,19], $\text{InAs/InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [20] и $\text{InSb/Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ [21]. Также увеличение радиуса более чем в 1.5 раза наблюдалось во время роста гетероструктур InAs/InP на основе ННК [22]. Настоящая работа направлена на исследование влияния увеличения радиуса ННК на формирование гетероструктур в ННК соединений $\text{III}-\text{V}-\text{V}$.

Большинство осевых гетероструктур на основе ННК выращивается по механизму пар-жидкость-кристалл [23]. К числу наиболее распространенных методов эпитаксии относятся газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений [24] и молекулярно-пучковая эпитаксия [25]. Рост осевой гетероструктуры начинается с формирования капли катализатора, в качестве которого зачастую используется Au [23] (золото обозначено как элемент U на рис. 1). Однако капля может состоять из элемента III группы, входящего в состав ННК (т.е. без использования внешнего катализатора). Такой рост называется автокаталитическим [26]. При осаждении полупроводникового материала атомы B и C попадают в каплю, что при условии ее пере-

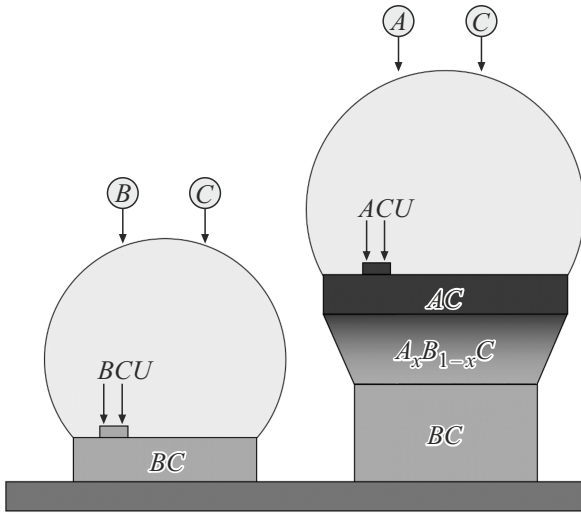


Рис. 1. Схема роста гетероструктуры BC/AC на основе ННК.

сыщения приводит к формированию ННК BC. Одним из способов формирования гетероперехода BC/A_xB_{1-x}C является замена потока атомов B на поток атомов A. Со временем количество атомов B в капле снижается, а содержание AC в ННК увеличивается. При нулевой концентрации атомов B растет ННК AC. Описанная схема роста представлена на рис. 1.

Из соображений материального баланса [17] уравнения, описывающие изменение количества атомов элементов группы V в капле N_i ($i = A, B$), имеют вид

$$\frac{dN_i}{dt} = V_i - V_i^{des} - K_i \chi_i. \quad (1)$$

Здесь V_i — газовый поток атомов, V_i^{des} — поток десорбции, K_i — скорость кристаллизации пар AC и BC, t — время, $\chi_i = N_i/N_{tot}$ — концентрация элемента i в капле, $N_{tot} = N_A + N_B + N_C + N_U$, где N_C и N_U — число атомов C и U в капле соответственно. Вертикальная скорость роста может быть найдена из уравнения

$$\frac{\pi R^2 h}{\Omega_s} \frac{d\xi}{dt} = K_A \chi_A + K_B \chi_B, \quad (2)$$

где h — высота монослоя, Ω_s — объем пары III–V в твердой фазе, R — радиус ННК, ξ — координата вдоль оси ННК в монослоях (ML). Газовый поток атомов и поток десорбции определяются уравнениями

$$V_i = \frac{h}{\Omega_s} \sigma_i v_i \frac{2\pi R^2}{1 + \cos \beta}, \quad (3)$$

$$V_i^{des} = \frac{h}{\Omega_s} \sigma_i v_i^{des} \frac{2\pi R^2}{1 + \cos \beta} \chi_i^2, \quad (4)$$

где σ_i — коэффициенты конденсации, β — контактный угол, v_i — скорость осаждения атомов V группы, v_i^{des} — скорость десорбции [27]. Изменение количества атомов

элементов группы V в капле можно представить в виде

$$\frac{dN_i}{dt} = N_{tot} \frac{d\chi_i}{dt} + \chi_i \frac{dN_{tot}}{dt}. \quad (5)$$

Предполагая малые концентрации атомов V группы ($N_{tot} \approx N_C + N_U$) и используя $N_{tot} \approx \pi R^3 f(\beta)/(3\Omega_l)$, где $f(\beta)$ — функция, зависящая от контактного угла [27], Ω_l — объем атома III группы в жидкости, уравнения, описывающие скорость вертикального роста и изменение концентрации атомов V группы, можно представить в виде

$$\frac{d\xi}{dt} = g_A \chi_A + g_B \chi_B, \quad (6)$$

$$\frac{d\chi_i}{dt} = \gamma \left(\Phi_i - \Phi_i^{des} \chi_i^2 - g_i \chi_i - \frac{3}{R\gamma} \frac{dR}{dt} \chi_i \right). \quad (7)$$

Здесь коэффициенты

$$\Phi_i = \frac{2\sigma_i}{1 + \cos \beta} v_i, \quad (8)$$

$$\Phi_i^{des} = \frac{2\sigma_i}{1 + \cos \beta} v_i^{des}, \quad (9)$$

$$\gamma = \frac{3\Omega_l h}{\Omega_s R f(\beta)}, \quad (10)$$

$$g_i = \frac{\Omega_s}{\pi R^2 h} K_i. \quad (11)$$

Состав ННК тройного соединения x задан однопараметрическим ($c_l = g_A/g_B$) уравнением [27]:

$$x = \frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B/c_l}. \quad (12)$$

Анализ начнем со сравнения композиционных профилей гетероперехода при постоянном и меняющемся радиусах (рис. 2, а и с). Теоретические кривые получены при численном решении уравнений (6) и (7) при параметрах $\gamma R = 0.0675$ nm, $\Phi_A = 1$ ML/s, $\Phi_B = 0$ ML/s, $\Phi_A^{des} = \Phi_B^{des} = 100$ ML/s, $g_A R^2 = 9000$ nm²/s, $c_l = 0.1$ и начальных концентрациях $\chi_A^0 = 0$ и $\chi_B^0 = 0.02$. В качестве скорости радиального роста использовалась приближенная зависимость $dR/dt = -a + b/R$ [28] при начальных радиусах $R_0 = 30$ nm (рис. 2, а) и 50 nm (рис. 2, с). Из рис. 2, а видно, что для тонких ННК ($R_0 = 30$ nm) медленное увеличение радиуса ННК ($dR/dt = -0.5 + 25/R$) не приводит к значительному изменению профиля гетероперехода. Однако в том случае, если скорость увеличения радиуса большая ($dR/dt = -2 + 100/R$), имеет место существенное расхождение между кривыми. Далее расхождение увеличивается, если начальный радиус больше (рис. 2, с). Из сравнения рис. 2, а и с видно, что чем тоньше ННК, тем резче гетеропереход. Зависимости радиуса ННК от координаты вдоль оси наноструктуры, рассчитанные при различных скоростях радиального роста, представлены на рис. 2, b ($R_0 = 30$ nm) и рис. 2, d ($R_0 = 50$ nm). Параметры a и b подобраны так, чтобы стационарный

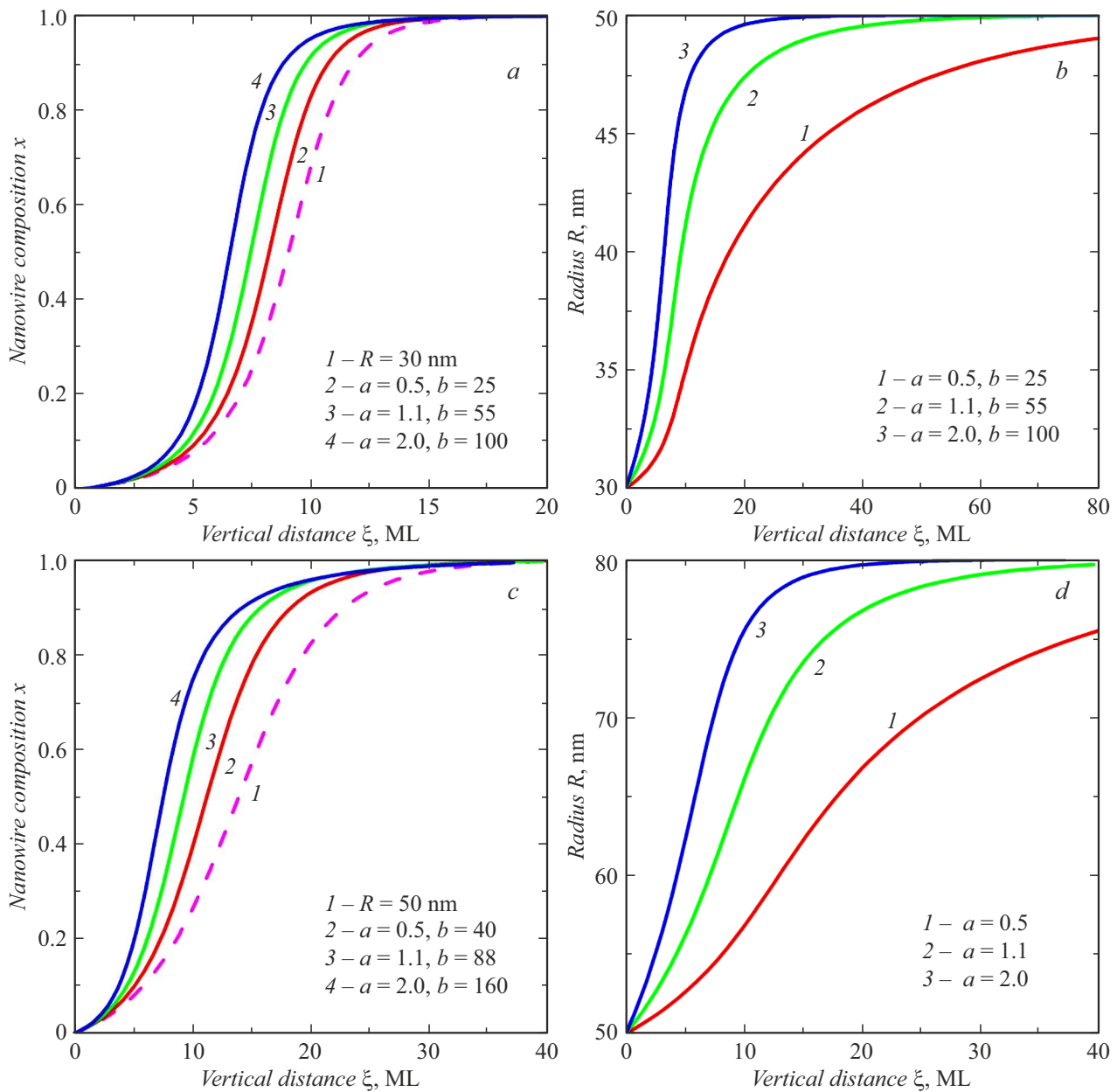


Рис. 2. *a, c* — профили состава гетероперехода $BC/A_xB_{1-x}C$ в ННК, рассчитанные при различных скоростях радиального роста и начальных радиусах $R_0 = 30$ и 50 nm соответственно. Штриховые линии соответствуют гетероструктурам, имеющим постоянный радиус $R = 30$ (*a*) и 50 nm (*c*). *b, d* — зависимости радиуса наноструктуры от координаты вдоль оси ННК, рассчитанные при начальных радиусах $R_0 = 30$ и 50 nm соответственно.

радиус, к которому стремится ННК, был равен 50 nm (рис. 2, *b*) и 80 nm (рис. 2, *d*).

Влияние отношения скоростей встраивания (c_I) на резкость гетероперехода представлено на рис. 3. Видно, что увеличение скорости встраивания атомов B приводит к увеличению резкости гетероперехода. Наконец, во всех представленных случаях увеличение радиуса гетероструктуры во время роста ведет к формированию ННК с более резким гетеропереходом.

Проведено теоретическое исследование формирования гетероструктур III–V–V на основе модели, учи-

тывающей изменение радиуса наноструктуры во время роста. Показано, что для тонких ННК при увеличении радиуса ННК резкость гетероперехода меняется незначительно. Учет вклада, связанного с ростом радиуса, необходим, если радиус ННК меняется быстро или если ННК имеют большой радиус. Показано, что чем выше скорость кристаллизации BC по отношению к скорости кристаллизации AC , тем резче гетеропереход. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации параметров роста гетероструктур на основе ННК с заранее заданным профилем гетероперехода.

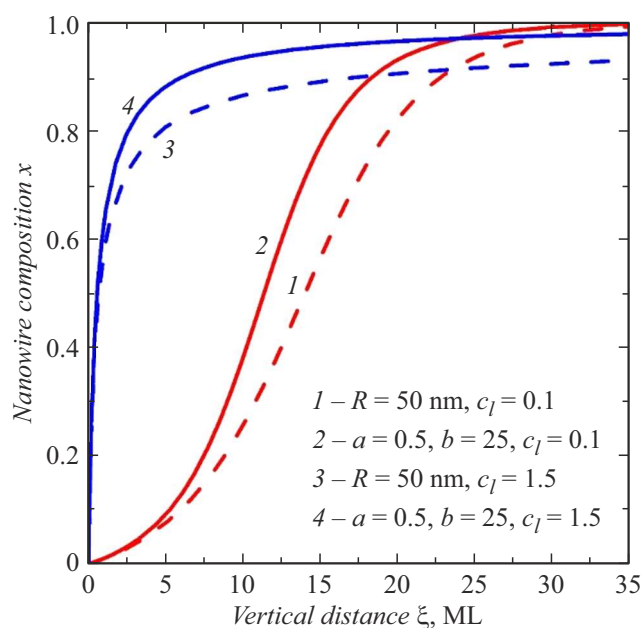


Рис. 3. Профили состава гетероперехода $BC/A_xB_{1-x}C$ в ННК, рассчитанные при отношениях скоростей кристаллизации $c_l = 0.1$ и 1.5 . Штриховые линии соответствуют гетероструктурам, имеющим постоянный радиус $R = 50$ nm.

Финансирование работы

В.Г. Дубровский благодарит исследовательский грант СПбГУ (ID 129360164) за финансовую поддержку аналитических исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Hiruma, H. Murakoshi, M. Yazawa, T. Katsuyama, J. Cryst. Growth, **163**, 226 (1996). DOI: 10.1016/0022-0248(95)00714-8
- [2] H.A. Nilsson, P. Caroff, E. Lind, M.-E. Pistol, C. Thelander, L.-E. Wernersson, J. Appl. Phys., **110**, 064510 (2011). DOI: 10.1063/1.3633742
- [3] M. Spies, E. Monroy, Semicond. Sci. Technol., **34**, 053002 (2019). DOI: 10.1088/1361-6641/ab0cb8
- [4] R. Ha, S.-W. Kim, H.-J. Choi, Nanoscale Res. Lett., **8**, 299 (2013). DOI: 10.1186/1556-276X-8-299
- [5] D. Ren, L. Ahtapodov, J.S. Nilsen, J. Yang, A. Gustafsson, J. Huh, G.J. Conibeer, A.T.J. van Helvoort, B.O. Fimland, H. Weman, Nano Lett., **18**, 2304 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b05015
- [6] D. Alcer, M. Tirrito, L. Hrachowina, M.T. Borgstrom, ACS Appl. Nano Mater., **7**, 2352 (2024). DOI: 10.1021/acsnm.3c05909
- [7] K.A. Dick, J. Bolinsson, B.M. Borg, J. Johansson, Nano Lett., **12**, 3200 (2012). DOI: 10.1021/nl301185x
- [8] V. Zannier, D. Ercolani, U.P. Gomes, J. David, M. Gemmi, V.G. Dubrovskii, L. Sorba, Nano Lett., **16**, 7183 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b03524
- [9] G. Priante, G. Patriarche, F. Oehler, F. Glas, J.-C. Harmand, Nano Lett., **15**, 6036 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02224
- [10] D. Scarpellini, C. Somaschini, A. Fedorov, S. Bietti, C. Frigeri, V. Grillo, L. Esposito, M. Salvalaglio, A. Marzegalli, F. Montalenti, E. Bonera, P.G. Medaglia, S. Sanguinetti, Nano Lett., **15**, 3677 (2015). DOI: 10.1021/nl504690r
- [11] M. Marnauza, R. Sjökvist, A. Kraina, D. Jacobsson, K.A. Dick, ACS Nanosci. Au, **5**, 208 (2025). DOI: 10.1021/acsnanoscienceau.5c00015
- [12] E.D. Leshchenko, N.V. Sibirev, Nanomaterials, **14**, 1816 (2024). DOI: 10.3390/nano14221816
- [13] G. Priante, F. Glas, G. Patriarche, K. Pantzas, F. Oehler, J.-C. Harmand, Nano Lett., **16**, 1917 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b05121
- [14] V.G. Dubrovskii, A.A. Koryakin, N.V. Sibirev, Mater. Des., **132**, 400 (2017). DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.012
- [15] E.D. Leshchenko, V.G. Dubrovskii, Nanotechnology, **34**, 065602 (2023). DOI: 10.1088/1361-6528/aca1c9
- [16] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, Cryst. Growth Des., **16**, 2019 (2016). DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01613
- [17] V.G. Dubrovskii, Nanomaterials, **14**, 821 (2024). DOI: 10.3390/nano14100821
- [18] S.G. Ghalamestani, M. Ek, M. Ghasemi, P. Caroff, J. Johansson, K.A. Dick, Nanoscale, **6**, 1086 (2014). DOI: 10.1039/c3nr05079c
- [19] L. Li, L. Pan, Y. Xue, X. Wang, M. Lin, D. Su, Q. Zhang, X. Yu, H. So, D. Wei, B. Sun, P. Tan, A. Pan, J. Zhao, Nano Lett., **17**, 622 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b03326
- [20] M. Borg, K.A. Dick, J. Eymery, L.-E. Wernersson, Appl. Phys. Lett., **98**, 113104 (2011). DOI: 10.1063/1.3566980
- [21] S.G. Ghalamestani, M. Ek, M. Ghasemi, B. Ganjipour, C. Thelander, J. Johansson, P. Caroff, K.A. Dick, Nano Lett., **12**, 4914 (2012). DOI: 10.1021/nl302497r
- [22] V. Zannier, F. Rossi, V.G. Dubrovskii, D. Ercolani, S. Battiatto, L. Sorba, Nano Lett., **18**, 167 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03742
- [23] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett., **4**, 89 (1964). DOI: 10.1063/1.1753975
- [24] P. Caroff, M.E. Messing, M. Borg, K.A. Dick, K. Deppert, L.E. Wernersson, Nanotechnology, **20**, 495606 (2009). DOI: 10.1088/0957-4484/20/49/495606
- [25] F. Jabeen, S. Rubini, F. Martelli, Microelectronics J., **40**, 442 (2009). DOI: 10.1016/j.mejo.2008.06.001
- [26] P. Krogstrup, R. Popovitz-Biro, E. Johnson, M.H. Madsen, J. Nygård, H. Shtrikman, Nano Lett., **10**, 4475 (2010). DOI: 10.1021/nl102308k
- [27] F. Glas, M.R. Ramdani, G. Patriarche, J.-C. Harmand, Phys. Rev. B, **88**, 195304 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.195304
- [28] V.G. Dubrovskii, T. Xu, A. Diaz Alvarez, S.R. Plissard, P. Caroff, F. Glas, B. Grandidier, Nano Lett., **15**, 5580 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02226