08

Моделирование состава нитевидных нанокристаллов тройных соединений III–V при селективной эпитаксии в двумерных массивах отверстий

© В.Г. Дубровский, А.Е. Мельников, Н.И. Маркова

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: v.dubrovskii@spbu.ru

Поступило в Редакцию 21 июля 2026 г.
В окончательной редакции 3 августа 2026 г.
Принято к публикации 10 августа 2026 г.

Проведено теоретическое исследование состава нитевидных нанокристаллов (ННК) тройных соединений III–V, основанных на смешении атомов группы III, при селективном росте в массивах отверстий радиуса R и шага P любой геометрии. Показано, что в условиях, обогащенных по группе V, диаграмма состава определяется формулой Ленгмюра–МакЛина с коэффициентом, зависящим от R и P. При малых P и больших R состав ННК равен составу пара. При больших P и малых R состав ННК отличается от состава пара из-за различия в диффузионных длинах адатомов группы III на поверхности маски.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, селективный рост, тройные соединения III–V, состав, моделирование.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.22.63882.20853

Вертикальные наногетероструктуры на основе нитевидных нанокристаллов (ННК) тройных соединений III–V и III–N позволяют подавить формирование дислокаций несоответствия в сильно рассогласованных системах материалов, интегрировать полупроводниковую оптоэлектронику с кремнием и использовать преимущества, связанные с одномерным транспортом носителей заряда и направленным излучением [1–4]. В кинетическом режиме роста тройного соединения в ННК происходит подавление термодинамически запрещенных областей состава (miscibility gaps), что позволяет, например, получить высокоэффективную люминесценцию в красной области спектра от $In_xGa_{1-x}As$ с высоким содержанием In [5,6]. III–V ННК часто выращиваются методом селективного роста (СР) в регулярных массивах литографически подготовленных отверстий в диэлектрической маске (с каплями катализатора [7] или в отсутствие таковых [5,8]) либо по механизму самоиндуцированного роста (при молекулярно-пучковой эпитаксии III–N ННК на подложках кремния [6]). Представляют интерес распространение существующих моделей состава ННК тройных соединений III–V [9–12] на случай СР и исследование зависимости состава от радиуса ННК и расстояния между отверстиями (шага), что и является целью настоящей работы.

Рассмотрим массив ННК тройного состава $A_xB_{1-x}C$, основанный на смешении атомов группы III (A и B — элементы группы III, C — элемент группы V), выращиваемый по механизму СР из атомарных газовых потоков v_A, v_B и v_C [nm/s]. Геометрия тройных ННК одинаковой длины L в квадратном массиве отверстий радиуса R с расстоянием между центрами отверстий (шагом) P представлена на рис. 1. Отметим, что модель подходит для любого типа двумерной решетки (квадратная, гексагональная и т. д.), который сказывается на определении параметра P, но не влияет на вид решений. Рассматриваются цилиндрические ННК постоянного радиуса R, равного радиусу отверстий, т. е. радиальный рост ННК не учитывается. Задача состоит в отыскании распределения пар–кристалл, связывающего состав ННК x и пара z:

$$z = \frac{v_A}{v_A + v_B}, \qquad x = \frac{V_A}{V_A + V_B}, \tag{1}$$

где V_k — потоки атомов группы III $k = A, B$ в ННК. В условиях, обогащенных по группе V ($v_C \gg v_A + v_B$), и в отсутствие эффектов, связанных с истощением концентрации адатомов группы V при моноцентрическом росте [6,13], распределение пар–кристалл имеет вид распределения Ленгмюра–МакЛина (ЛМ) [11,12]:

$$x = \frac{cz}{1 + (c-1)z}, \tag{2}$$

где зависимость кинетической константы c от геометрии и физических параметров системы подлежит определению.

До тех пор пока длина ННК не превосходит наименьшей диффузионной длины адатомов A и B на боковой поверхности ННК, потоки V_k на вершину ННК определяются согласно [7,11,12,14–20]:

$$V_k = \sigma_k v_k \frac{\pi R^2}{\Omega} + 2\pi R j_k. \tag{3}$$

Здесь σ_k — эффективности сбора атомов $k = A, B$ на вершине и боковой поверхности ННК, Ω — элементарный объем на пару III–V в твердом теле, j_k — диффузионные потоки адатомов $k = A, B$ с поверхности маски

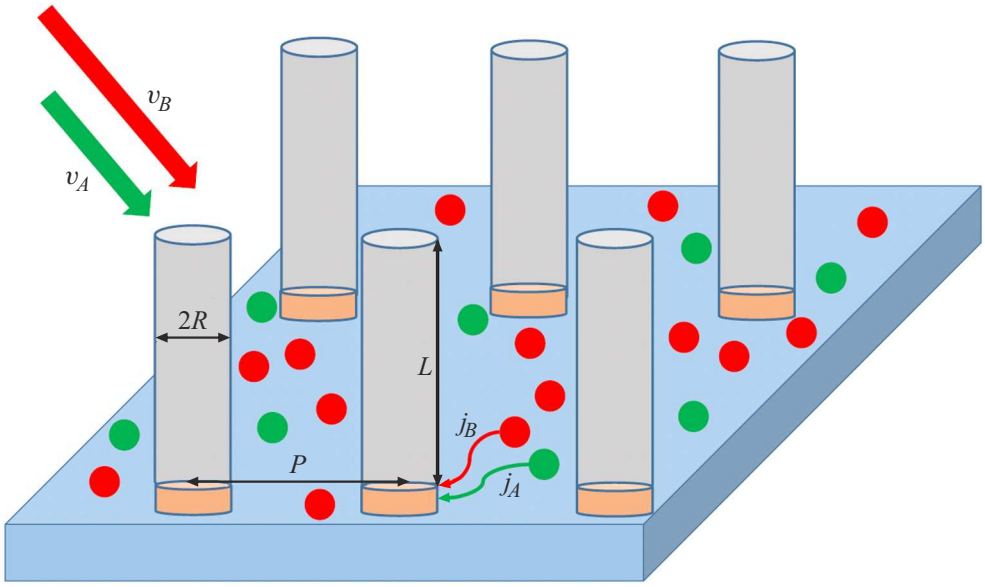

Рис. 1. Массив цилиндрических ННК длины L (отсчитанной от поверхности маски), радиуса R с расстоянием между центрами ННК P. ННК тройного состава выращиваются из газовых потоков атомов группы III v_A и v_B. Атомарный поток элемента группы V v_C не влияет на состав ННК при $v_C \gg v_A + v_B$. Диффузионные потоки адатомов группы III j_A и j_B с поверхности маски влияют на состав и подлежат определению.

на вершину ННК. Для σ_k имеем выражения [15–20]:

$$\sigma_A = \sigma_B = \alpha_3 + \eta_3 \frac{2L}{R}. \tag{4}$$

Это соответствует сбору атомов группы III с плоской поверхности на вершине ННК с эффективностью α_3 и с боковой поверхности ННК радиуса R и длины L с эффективностью η_3. При СР методом молекулярно-пучковой эпитаксии без капли на вершине с одинаковыми углами наклона потоков A и B к нормали к поверхности ($\varphi_A = \varphi_B = \varphi_3$) имеем $\alpha_3 = 1$ и $\eta_3 = \tan\varphi_3/\pi$. В присутствии капли α_3 есть функция контактного угла капли β и угла φ_3; $\alpha_3 = 1/\sin^2\beta$ при $\varphi_3 \geqslant \beta - \pi/2$. При СР методом газофазной эпитаксии имеем $\alpha_3 = \eta_3 = 1$. Диффузионные потоки определяются согласно [15–20]:

$$j_k = D_k \left.\frac{dn_k}{dr}\right|_{r=R}, \tag{5}$$

где R — радиус ННК, определяемый радиусом отверстия при СР.

Общее решение двумерного стационарного уравнения диффузии для концентраций адатомов группы III на поверхности маски имеет вид [7]:

$$n_k(r) = \frac{v_k}{\Omega}\tau_k + a_k I_0\left(\frac{r}{\lambda_k}\right) + b_k K_0\left(\frac{r}{\lambda_k}\right). \tag{6}$$

Здесь I_0, K_0 — модифицированные функции Бесселя нулевого порядка, $\lambda_k = \sqrt{D_k\tau_k}$ — лимитированные десорбцией диффузионные длины адатомов $k = A, B$ на поверхности маски. Две константы общего решения определяются граничными условиями, которые мы выбираем в виде

$$n_k(r = R) = 0, \qquad \left.\frac{dn_k}{dr}\right|_{r=P/2-R} = 0. \tag{7}$$

Первое условие соответствует полному поглощению потока адатомов ННК, а второе возникает из соображений симметрии и требует обращения в нуль диффузионного потока на расстоянии $P/2 - R$ от центра отверстий. Используя (7) в (6) и рассчитав диффузионные потоки по формуле (5), получаем основной результат работы:

$$c = \frac{\alpha_3 + 2\eta_3 L/R + (2\lambda_A/R)F_A}{\alpha_3 + 2\eta_3 L/R + (2\lambda_B/R)F_B}, \tag{8}$$

$$F_k = \frac{I_1\left(\frac{P/2-R}{\lambda_k}\right)K_1\left(\frac{R}{\lambda_k}\right) - K_1\left(\frac{P/2-R}{\lambda_k}\right)I_1\left(\frac{R}{\lambda_k}\right)}{I_1\left(\frac{P/2-R}{\lambda_k}\right)K_0\left(\frac{R}{\lambda_k}\right) + K_1\left(\frac{P/2-R}{\lambda_k}\right)I_0\left(\frac{R}{\lambda_k}\right)}. \tag{9}$$

Здесь I_1 и K_1 — модифицированные функции Бесселя первого порядка.

В приближении $R/\lambda_k \ll 1$, которое представляется разумным для ННК радиуса ~ 100 nm при типичных значениях диффузионных длин на поверхности макси $\lambda_k \sim 1000$ nm, полученные выражения упрощаются:

$$c = \frac{\alpha_3 + 2\eta_3 L/R + 2(\lambda_A/R)^2 f_A}{\alpha_3 + 2\eta_3 L/R + 2(\lambda_B/R)^2 f_B},$$

$$F_k = \frac{1}{\ln(\lambda_k/R) - \gamma + K_1\left(\frac{P/2-R}{\lambda_k}\right)/I_1\left(\frac{P/2-R}{\lambda_k}\right)}. \tag{10}$$

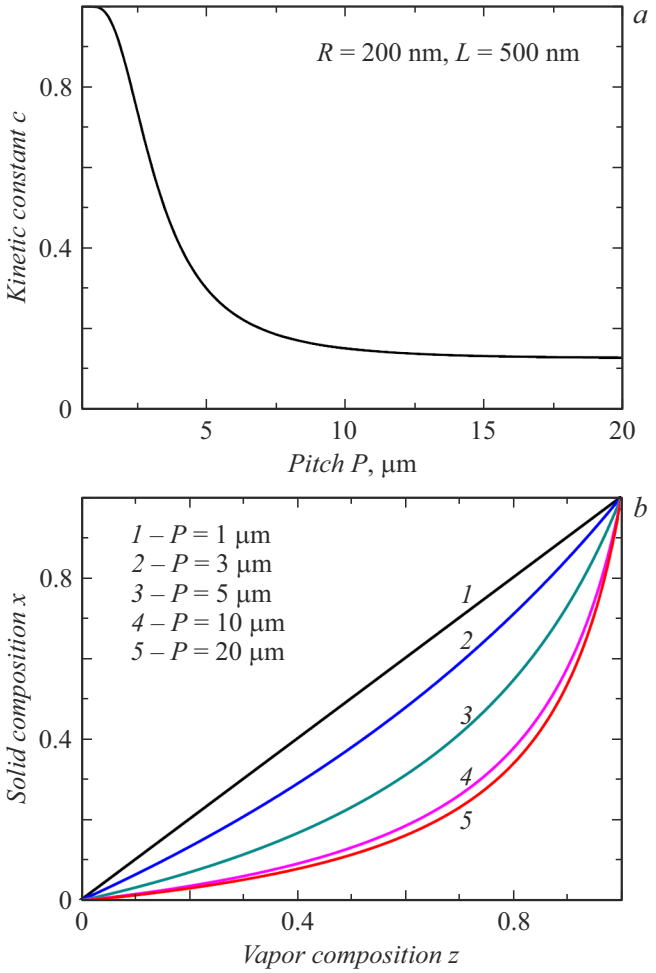

Рис. 2. *a* — зависимость кинетической константы в распределении ЛМ от шага P для модельной системы с диффузионными длинами $\lambda_A = 1000$ nm и $\lambda_B = 4000$ nm. *b* — распределения пар–кристалл при различных P от 1 до 20 μm. Расчеты проведены по формулам (2), (8) и (9) при фиксированном радиусе $R = 200$ nm и длине $L = 500$ nm для газофазной эпитаксии ($\alpha_3 = \eta_3 = 1$).

Здесь использованы известные асимптотики модифицированных функций Бесселя при малых значениях аргумента: $I_0(R/\lambda_k) \cong 1$, $I_1(R/\lambda_k) \cong 0$, $K_1(R/\lambda_k) \cong \lambda_k/R$ и $K_0(R/\lambda_k) \cong \ln(\lambda_k/R) - \gamma$, где $\gamma \cong 0.5772$ — постоянная Эйлера–Маскерони. Выражения (10) содержат лишь зависимость от приведенного расстояния $(P/2 - R)/\lambda_k$. Очевидно, что $c \cong 1$ при $(P/2 - R)/\lambda_k \ll 1$ и $c \cong (\lambda_A/\lambda_B)^2$ при $(P/2 - R)/\lambda_k \gg 1$ для не слишком больших аспектных соотношений при $\eta_3 L/R \ll (\lambda_k/R)^2$. Таким образом, кинетическая константа c в распределении пар–кристалл типа ЛМ приближается к единице при малых шагах двумерного массива P и больших радиусах R. Данный предельный случай соответствует по существу сбору адатомов A и B со всей поверхности маски. Другой предельный случай осуществляется при больших P и малых R, когда становится существенным различие в диффузионных длинах λ_A и λ_B.

На рис. 2, *a* представлена зависимость кинетической константы c от шага P, составляющего от 1 до 20 μm, при фиксированном радиусе 200 nm и длине 500 nm. Расчеты проведены в случае газофазного осаждения ($\alpha_3 = \eta_3 = 1$) для модельной системы с диффузионными длинами $\lambda_A = 1000$ nm и $\lambda_B = 4000$ nm. Это соответствует меньшей подвижности адатомов A в сравнении с B, как при росте ННК $Al_xGa_{1-x}As$ или $Al_xGa_{1-x}N$ [7]. При умеренных ростовых температурах поверхности адатомы In обладают, наоборот, более высокой подвижностью в сравнении с Ga [6,7], так что приведенный пример справедлив при записи соответствующих тройных соединений в виде $Ga_xIn_{1-x}As$ или $Ga_xIn_{1-x}N$. Видно, что величина c быстро убывает с ростом P. Распределения $x(z)$, приведенные на рис. 2, *b*, наглядно демонстрируют переход от простейшей зависимости $x = z$ при $P = 1$ μm к сильно нелинейным зависимостям $x(z)$ с $x < z$ во всем диапазоне от 0 до 1 при возрастании шага. На рис. 3 те же характеристики состава тройного ННК с теми же параметрами, представленные в виде зависимостей от радиуса в диапазоне от 25 до 700 nm при фиксированном $P = 3$ μm, демонстрируют обратную

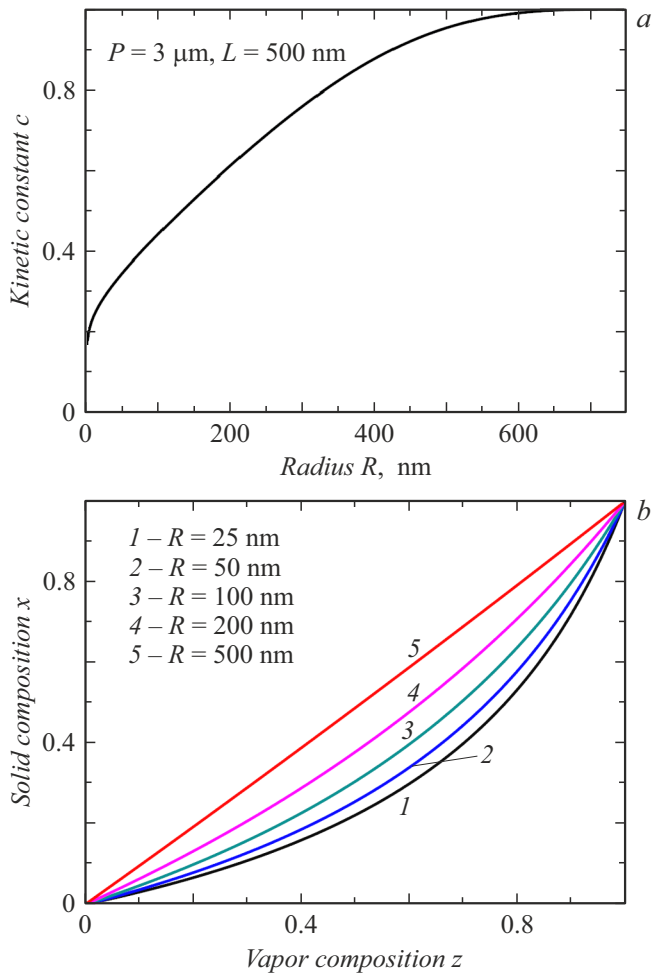

Рис. 3. Те же характеристики состава ННК, что и на рис. 2, в зависимости от радиуса R при фиксированном шаге $P = 3$ μm.

тенденцию. При больших R (более 500 nm в данном примере) имеет место простейшее распределение $x = z$, тогда как при малых радиусах наблюдаются нелинейные распределения $x(z)$ с подавлением встраивания атомов A за счет их меньшей диффузионной длины на поверхности маски. Обратные тенденции в зависимостях состава от шага и радиуса неудивительны, поскольку в соответствии с формулами (10) состав ННК зависит от геометрии массива отверстий через разность $P/2 - R$.

Таким образом, построенная модель позволяет рассчитывать состав тройных ННК, выращиваемых методом СР в регулярных массивах отверстий, в зависимости от трех геометрических параметров (P, R и L) и диффузионных длин адатомов группы III на поверхности маски. Показано, что при больших P и малых R происходит преимущественное встраивание атомов с большей диффузионной длиной, тогда как при малых P и больших R состав ННК практически совпадает с составом газовой среды. Модель может применяться и для других наноструктур, получаемых методом СР, например изотропных островков. Полученные аналитические выражения дают практические рекомендации по управлению составом тройных III–V ННК за счет изменения геометрии двумерного массива отверстий. Представляет интерес учет радиального роста и формы ННК, которые слабо влияют на состав коротких ННК, но становятся существенными на более поздних этапах СР. Это будет являться предметом отдельной публикации.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Санкт-Петербургского научного фонда № 26-12-20010 (https://rscf.ru/project/26-12-20010).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P.C. McIntyre, A. Fontcuberta i Morral, Mater. Today Nano, **9**, 100058 (2020). DOI: 10.1016/j.mtnano.2019.100058
[2] L.C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N.P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain, S. Crankshaw, Appl. Phys. Lett., **90**, 043115 (2007). DOI: 10.1063/1.2436655
[3] F. Glas, Phys. Rev. B, **74**, 121302(R) (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.121302
[4] G. Boras, X. Yu, H. Liu, J. Semicond., **40**, 101301 (2019). DOI: 10.1088/1674-4926/40/10/101301
[5] E. Roche, Y. Andre, G. Avit, C. Bougerol, D. Castelluci, F. Reveret, E. Gil, F. Medard, J. Leymarie, T. Jean, V.G. Dubrovskii, A. Trassoudain, Nanotechnology, **29**, 465602 (2018). DOI: 10.1088/1361-6528/aaddc1
[6] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, D.A. Kirilenko, K.P. Kotlyar, I.S. Makhov, R.R. Reznik, V.O. Gridchin, Nanoscale Horiz., **9**, 2360 (2024). DOI: 10.1039/d4nh00412d
[7] V.G. Dubrovskii, F. Glas, in *Fundamental properties of semiconductor nanowires*, ed. N. Fukata, R. Rurali (Springer, 2020), p. 3–107. DOI: 10.1007/978-981-15-9050-4_1
[8] X. Yuan, D. Pan, Y. Zhou, X. Zhang, K. Peng, B. Zhao, M. Deng, J. He, H.H. Tan, C. Jagadish, Appl. Phys. Rev., **8**, 021302 (2021). DOI: 10.1063/5.0044706
[9] M. Ghasemi, E.D. Leshchenko, J. Johansson, Nanotechnology, **32**, 072001 (2020). DOI: 10.1088/1361-6528/abc3e2
[10] V.G. Dubrovskii, E.D. Leshchenko, Phys. Rev. Mater., **7**, 056001 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.7.056001
[11] V.G. Dubrovskii, E.D. Leshchenko, Phys. Rev. Mater., **7**, 074603 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.7.074603
[12] V.G. Dubrovskii, Phys. Rev. Mater., **9**, 036002 (2025). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.9.036002
[13] V.G. Dubrovskii, Cryst. Growth Des., **17**, 2589 (2017). DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00124
[14] D. McLean, *Grain boundaries in metals* (Oxford University Press, N.Y., 1957).
[15] J. Johansson, C.P.T. Svensson, T. Møartensson, L. Samuelson, W. Seifert, J. Phys. Chem. B, **109**, 13567 (2005). DOI: 10.1021/jp051702j
[16] M.C. Plante, R.R. LaPierre, J. Appl. Phys., **105**, 114304 (2009). DOI: 10.1063/1.3131676
[17] E. De Jong, R.R. LaPierre, J.Z. Wen, Nanotechnology, **21**, 045602 (2010). DOI: 10.1088/0957-4484/21/4/045602
[18] J.C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche, Phys. Rev. B, **81**, 235436 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.235436
[19] M. Borg, J. Johansson, K. Storm, K. Deppert, J. Cryst. Growth, **366**, 15 (2013). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.142
[20] D. Mosiiets, Y. Genuist, J. Cibert, E. Bellet-Amalric, M. Hocevar, Cryst. Growth Des., **24**, 3888 (2024). DOI: 10.1021/acs.cgd.4c00186