

01;08

Моделирование формирования InAs квантовых точек на боковой поверхности GaAs нитевидных нанокристаллов

© А.Д. Большаков, В.Г. Дубровский, Xin Yan,
Xia Zhang, Xiaomin Ren

Санкт-Петербургский Академический университет, Санкт-Петербург,
Россия
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
Россия
Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications
(Ministry of Education), Beijing University of Posts and Telecommunications,
China
E-mail: acg1235@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 апреля 2013 г.

Проведено теоретическое исследование эффекта образования InAs квантовых точек на боковых поверхностях GaAs нитевидных нанокристаллов. Проведено сравнение эффективных энергий образования тонкого слоя и квантовых точек на боковой поверхности нитевидных нанокристаллов с учетом упругих напряжений на радиальной гетерогранице двух материалов, рассогласованных по параметру решетки. Введено понятие критической толщины внешнего слоя, при достижении которой механические напряжения стимулируют трехмерный рост квантовых точек. Определена зависимость критической толщины от диаметра нитевидного нанокристалла и упругих констант системы. Объяснен эффект частичного заполнения квантовыми точками боковой поверхности нитевидного нанокристалла за счет уменьшения толщины осажденного InAs с увеличением высоты. Получено хорошее совпадение экспериментальных данных и результатов моделирования.

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК) [1–3] являются перспективными объектами для применения в приборах микро- и оптоэлектроники [4–6]. GaAs ННК являются одними из наиболее изученных наноструктур данного типа. Важнейшей задачей на пути создания оптоэлектронных приборов на базе ННК является синтез гетеропереходов в ННК в рассогласованных по параметру решетки

системах материалов [7–10]. Гетеропереход InAs/GaAs в ННК может быть получен различными способами. С точки зрения геометрии гетероперехода можно выделить осевые [11] и радиальные [12] гетеропереходы.

Эксперименты по выращиванию радиальных InAs/GaAs гетеропереходов в GaAs ННК методом газофазной эпитаксии металлоорганических соединений (ГФЭМО) [13] показали, что рост может сопровождаться образованием InAs квантовых точек (КТ) на боковой поверхности GaAs ННК. Данный эффект является ожидаемым, принимая во внимание рассогласование решеток двух материалов $\varepsilon_0 \cong 0.07$. В работе [14] было экспериментально продемонстрировано, что покрытие боковой поверхности GaAs ННК InAs КТ обычно наблюдается не по всей длине ННК, а только в нижней их части, причем степень и максимальная высота покрытия зависят от диаметра GaAs ННК. Насколько нам известно, данный эффект ранее не наблюдался и теоретического объяснения не имеет. Отметим также, что образование КТ на боковых поверхностях ННК существенно отличается от их образования на верхней грани при безкаталитическом росте в отсутствие капли на вершине (процесс, недавно теоретически рассмотренный в [15]). Данная работа посвящена теоретическому исследованию процесса формирования InAs КТ на боковой поверхности GaAs ННК и в особенности определению механизмов, определяющих максимальную высоту покрытия.

Экспериментальные изображения InAs КТ на поверхности GaAs ННК, полученных методом ГФЭМО по методике, подробно изложенной в [14], показывают неоднородное заполнение боковой поверхности по длине ННК (рис. 1). На рис. 2 точками показаны экспериментальные данные по зависимости максимальной высоты, покрытой КТ нижней части ННК от диаметра ННК. Видно, что высота покрытия увеличивается при уменьшении диаметра. Моделирование данной зависимости является одной из целей работы.

Изначально мы предполагаем, что зависимость высоты покрытия ННК квантовыми точками от геометрии ННК связана с изменением критической толщины смачивающего слоя при изменении диаметра ННК и с неоднородностью толщины смачивающего слоя по длине ННК. Известно, что формирование КТ по механизму Странского–Крастанова на рассогласованной поверхности связано с конкуренцией упругих и поверхностных энергий: образование КТ приводит к релаксации упругих напряжений, но повышает поверхностную энергию системы [9,16,17].

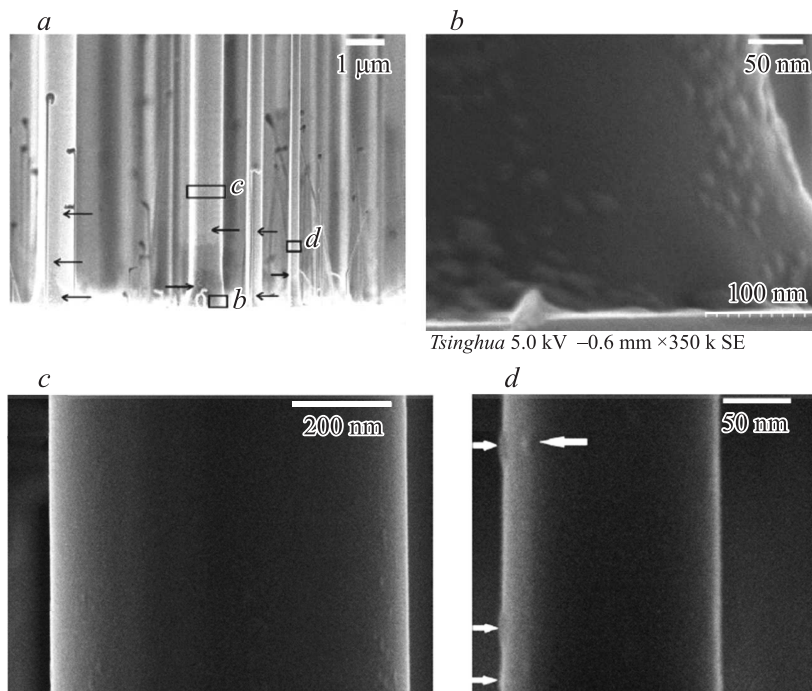


Рис. 1. *a* — изображения нижних частей ННК, полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ); *b*, *c* — увеличенные РЭМ изображения разных частей одного ННК диаметром 635 нм, выделенных соответствующими буквами на фрагменте *a*; *d* — увеличенное РЭМ изображение сечки ННК диаметром 170 нм, соответствующее части *d* на фрагменте *a*. КТ указаны стрелками.

Для определения зависимости критической толщины смачивающего слоя от диаметра ННК мы исследуем соотношение между энергиями образования тонкого слоя и образования КТ из того же объема осажденного материала. Пользуясь результатами работы [16], запишем приращение энергии внешнего слоя при эпитаксиальном осаждении малого числа атомов dN , считая геометрию ННК цилиндрической:

$$dW_{2D} = dW_{el} + dW_{attr} + dW_{surf}. \quad (1)$$

Здесь dW_{el} — приращение упругой энергии, dW_{attr} — приращение энергии химических связей между атомами ННК и внешнего слоя,

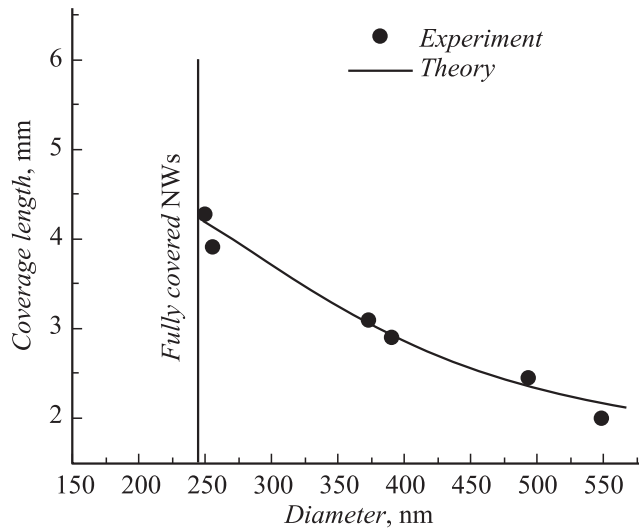


Рис. 2. Зависимость высоты покрытия GaAs ННК InAs квантовыми точками от диаметра ННК: экспериментальные данные и результаты теоретического моделирования.

благодаря которой и наблюдается существование смачивающего слоя, dW_{surf} — приращение поверхностной энергии. Запишем выражение для упругой энергии ННК с гетеропереходом, приходящейся на единицу длины ННК, найденное в [18]:

$$\varpi_{el} = \frac{\partial W_{el}}{\partial L} = \pi G_c g \varepsilon_0^2 (1 + \nu) ((C + s)^2 - C^2) C^2 \times \left\{ \frac{(C+s)^2 + 3C^2 + 3g((C+s)^2 - C^2)}{[C^2 + g((C+s)^2 - C^2)][(C+s)^2 + (1-2\nu)C^2 + g(1-2\nu)((C+s)^2 - C^2)]} \right\}. \quad (2)$$

Здесь C есть радиус ННК, s — толщина внешнего слоя, L — длина ННК, $g = G_s/G_c$ — отношение модулей сдвига внешнего слоя и материала ННК, ν — коэффициент Пуассона (близкий по значению для GaAs и InAs), ε_0 — величина рассогласования решеток. Известно, что критическая толщина смачивающего слоя в объемном случае для InAs на GaAs составляет 1.5–1.8 монослоя. Будем считать, что в нашей геометрии критическая толщина не отличается значительно, и определим

приращение упругой энергии dW_{el} , запасенной в кольце внешнего слоя высотой dL и толщиной ds при добавлении $dN = (2\pi(C + s)dsdL)/\Omega_s$ атомов, где Ω_s — эффективный объем атома внешнего слоя в твердой фазе, считая $s \ll C$, что при наших допущениях справедливо для ННК даже малых толщин ($C \approx 10$ nm):

$$dW_{el} = \frac{E_s \varepsilon_0^2 \Omega_s}{1 - \nu} \left\{ 1 - \frac{1 + \nu + g(3 - 5\nu)}{1 - \nu} \frac{s}{C} \right\} dN, \quad (3)$$

где $E_s = 2(1 + \nu)G_s$ — модуль Юнга материала внешнего слоя. Перейдем к изучению остальных слагаемых, входящих в (1). Согласно [16], приращение энергии химических связей запишется в следующем виде:

$$dW_{attr} = dN \left[-\Phi_{22} - \delta \exp\left(-\frac{s}{d_0 a}\right) \right], \quad (4)$$

где $-\Phi_{22}$ — энергия химических связей материала внешнего слоя на один атом в объеме, $\delta = (\Phi_{12} - \Phi_{22}) \exp(1/a)$, $-\Phi_{12}$ — энергия химических связей первого внешнего монослоя на один атом, a — коэффициент релаксации, значение которого близко к единице [17], d_0 — толщина монослоя.

Теперь запишем последнее слагаемое в (1), связанное с изменением площади боковой поверхности ННК с учетом $s \ll C$:

$$dW_{surf} = \gamma_s 2\pi ds dL = \gamma_s \frac{\Omega_s}{C + s} dN \approx \gamma_s \frac{\Omega_s}{C} \left(1 - \frac{s}{C} \right) dN, \quad (5)$$

где γ_s — удельная поверхностная энергия границы внешний слой — атмосфера.

Рассмотрим теперь прирост энергии системы в случае, если то же число атомов dN идет не на увеличение толщины смачивающего слоя, а на образование КТ. Будем считать, что на поверхности ННК формируются КТ одинаковой геометрии. Тогда, согласно [16], приращение энергии системы запишется в следующем виде:

$$dW_{3D} = (1 - f)dW_{el} + dN \left[-\Phi_{22} + \frac{\Delta S_{qd}}{V_{qd}/\Omega_s} \gamma_s \right], \quad (6)$$

где f — коэффициент релаксации упругой энергии в объеме КТ, V_{qd} — объем одной КТ, ΔS_{qd} — разность площадей поверхности

КТ и ее основания. Подытоживая, находим условие образования КТ ($dW_{3D} < dW_{2D}$):

$$f \frac{E_s \varepsilon_0^2}{1-\nu} - \gamma_s \left(\frac{\Delta S_{qd}}{V_{qd}} - \frac{1}{C} \right) - \left(f \frac{E_s \varepsilon_0^2}{1-\nu} \frac{1+\nu+g(3-5\nu)}{1-\nu} + \frac{\gamma_s}{C} \right) \frac{s}{C} - \frac{\delta}{\Omega_s} \exp\left(-\frac{s}{d_0 a}\right) > 0. \quad (7)$$

Проанализируем полученную зависимость. Во-первых, устремляя радиус ННК к бесконечности, мы получаем значение критической толщины смачивающего слоя в объемном случае:

$$s_{bulk}^* = d_0 a \left[\ln\left(\frac{\delta}{\Omega_s}\right) - \ln\left(f \frac{E_s \varepsilon_0^2}{1-\nu} - \gamma_s \frac{\Delta S_{qd}}{V_{qd}}\right) \right]. \quad (8)$$

Теперь рассмотрим, как меняется критическая толщина в зависимости от радиуса ННК. Для этого продифференцируем левую часть условия (7) по C :

$$F'(s) = \frac{1}{C^2} \left(f \frac{E_s \varepsilon_0^2}{1-\nu} \frac{1+\nu+g(3-5\nu)}{1-\nu} s + \frac{2\gamma_s}{C} s - \gamma_s \right). \quad (9)$$

Определим значения слагаемых, входящих в полученное выражение, считая $E_s = 5.14 \cdot 10^{10}$ Па, $\varepsilon_0 = 0.07$, значение коэффициента Пуассона возьмем среднее для InAs и GaAs $\nu = 0.33$, $g \approx 1.90/3.285 \approx 0.58$, $s = 0.6$ нм, или 2 монослоя, радиус ННК выберем равным 10 нм, $\gamma_s = 0.7 \text{ Дж м}^{-2}$. Тогда значение выражения в скобках составит $(0.7f + 0.7 \cdot 0.12 - 0.7) \text{ Дж м}^{-2}$ и будет отрицательным при $f < 0.88$ для слоев толщиной менее двух монослоев, радиусе ННК более 10 нм, что, в свою очередь, означает, что критическая толщина с ростом радиуса ННК будет увеличиваться при таких модельных параметрах.

Так как значение δ нам неизвестно, а значение критической толщины в объеме — известно, перепишем (7) с учетом (8):

$$\frac{\gamma_s}{C} - \left(f a_\nu W_{el}^{2D} + \frac{\gamma_s}{C} \right) \frac{s}{C} + (f W_{el}^{2D} - \Delta \gamma_s) \left(1 - \exp\left(-\frac{s - s_{*}^{bulk}}{d_0 a}\right) \right) > 0. \quad (10)$$

Здесь мы ввели следующие обозначения:

$$W_{el}^{2D} = \frac{E_s \varepsilon_0^2}{1 - \nu}, \quad \Delta\gamma_s = \gamma_s \frac{\Delta S_{qd}}{V_{qd}}, \quad a_\nu = \frac{1 + \nu + g(3 - 5\nu)}{1 - \nu}.$$

Теперь разложим экспоненту в ряд вблизи s_*^{bulk} и найдем зависимость критической толщины от радиуса ННК вблизи этой точки:

$$s_*(C) = \frac{\frac{fW_{el}^{2D} - \Delta\gamma_s}{d_0 a} s_*^{bulk} - \frac{\gamma_s}{C}}{\frac{fW_{el}^{2D} - \Delta\gamma_s}{d_0 a} - (f a_\nu W_{el}^{2D} + \frac{\gamma_s}{C}) \frac{1}{C}}. \quad (11)$$

Вблизи нулевого значения критической толщины из выражения (10) следует иная зависимость $s_*(C)$

$$s_*(C) = \frac{\frac{\gamma_s}{C} + (fW_{el}^{2D} - \Delta\gamma_s) \left(1 - \exp\left(\frac{s_*^{bulk}}{d_0 a}\right)\right)}{(f a_\nu W_{el}^{2D} + \frac{\gamma_s}{C}) \frac{1}{C} - (fW_{el}^{2D} - \Delta\gamma_s) \left(\frac{1}{d_0 a} \exp\left(\frac{s_*^{bulk}}{d_0 a}\right)\right)}. \quad (12)$$

Используя указанные выше значения параметров, а также $s_*^{bulk} = 1.5 \text{ ML}$, $\Delta S_{qd}/V_{qd} = 0.05 \text{ nm}^{-1}$ (в предположении пирамидальной геометрии КТ, использованы геометрические параметры КТ из [13]) были построены графики зависимостей (11) и (12) при различных коэффициентах релаксации f (рис. 3). Отметим, что эти зависимости построены при фиксированном значении s_*^{bulk} , в этом случае энергия δ зависит от f согласно (8), поэтому не стоит удивляться росту критической толщины с увеличением f при фиксированном радиусе ННК.

Рассмотрим теперь, как меняется поведение зависимости $s_*(C)$ при фиксированном значении δ/Ω_s . Рассмотрим аппроксимацию вблизи $s = 0$:

$$s_*(C) = \frac{\Delta\gamma_s - \frac{\gamma_s}{C} - fW_{el}^{2D} + \frac{\delta}{\Omega_s}}{\frac{\delta}{\Omega} \frac{1}{d_0 a} - (f a_\nu W_{el}^{2D} + \frac{\gamma_s}{C}) \frac{1}{C}}. \quad (13)$$

Графики зависимости (13) при $\delta/\Omega_s = 0.748 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ и различных значениях f изображены на рис. 4. Видно, что в этом случае критическая толщина уменьшается с ростом коэффициента релаксации f , как и ожидалось.

Подводя итог анализу зависимости критической толщины от геометрии ННК, отметим, что эта зависимость значительно меняется

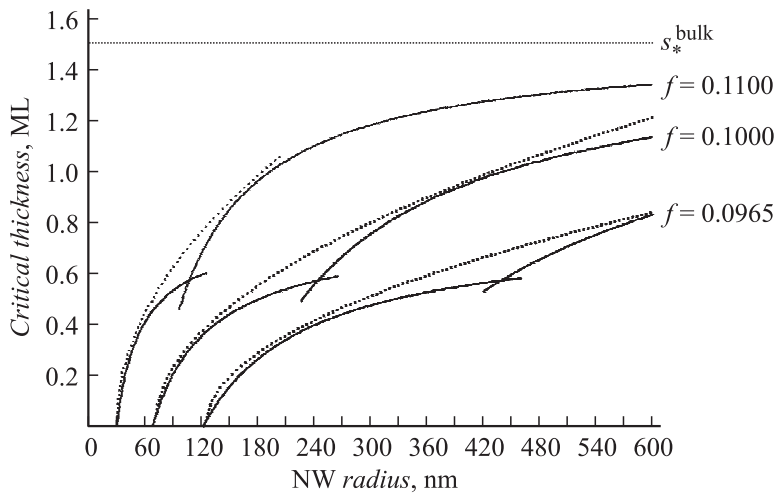


Рис. 3. Зависимость критической толщины смачивающего слоя от радиуса ННК для различных значений коэффициента релаксации упругой энергии в объеме КТ, при фиксированной критической толщине в объеме. Показаны две аппроксимации для каждого из значений f : для меньших значений критической толщины использована аппроксимация (11), для больших — (12), штриховыми линиями показаны огибающие, примерно соответствующие истинным зависимостям.

при малых изменениях f . Кроме того, при малых значениях радиуса ННК критическая толщина равна нулю, т.е. формирование КТ должно идти без образования смачивающего слоя, а начиная с определенного значения критическая толщина монотонно растет с радиусом.

Для теоретического описания явления частичного покрытия боковой поверхности GaAs ННК InAs КТ перейдем к изучению распределения толщины тонкой пленки на боковой поверхности по длине ННК. Согласно [19], толщину тонкой пленки на высоте z от подложки в момент времени t можно определить как

$$s(z, t) = B \int_0^t n_f(z) dt' = B n_f(z) t. \quad (14)$$

Здесь B — константа, зависящая от геометрии системы и условий роста; $n_f(z)$ — концентрация адатомов на боковой поверхности ННК

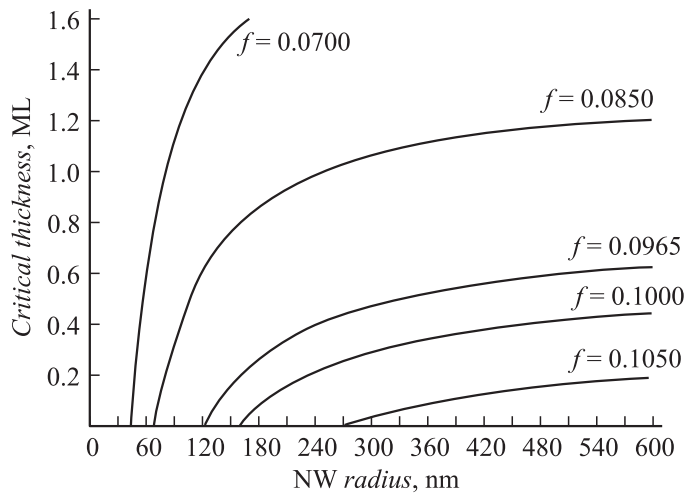


Рис. 4. Зависимость критической толщины смачивающего слоя от радиуса ННК для различных значений коэффициента релаксации упругой энергии в объеме КТ, при фиксированном значении δ/Ω_s .

на высоте z от подложки, которая не зависит от времени ввиду постоянства длины ННК [19]. Подставляя выражение для функции $n_f(z)$ из работы [19], получаем толщину тонкого слоя на боковой поверхности ННК на высоте z в момент времени t в явном виде:

$$s(\xi, t) = \frac{Bn_f^0 t}{\sinh(l)} (\sinh(l) + a_{top} \sinh(\xi) + a_s \sinh(l - \xi)). \quad (15)$$

Здесь n_f^0 — константа; l — длина ННК, нормированная на диффузионную длину λ адатомов на боковой поверхности ННК; ξ — расстояние z от подложки, нормированное на λ ; $a_s \geq -1$, $a_{top} \geq -1$ — параметры, зависящие от концентраций адатомов в основании и у верхней грани ННК соответственно. Будем рассматривать пленку, толщина которой строго убывает от основания к верхней грани. Условие для реализации данного режима, согласно [19], имеет вид: $a_{top} \leq 0 \leq a_s$. Тогда максимальную толщину слой InAs имеет в основании ННК: $\max(s(\xi, t)) = s(0, t) = s_0(t)(1 + a_s)$, $s_0(t)^{def} = Bn_f^0 t$. Для определения высоты части ННК, покрытой КТ, найдем сначала зависимость $\xi(s)$,

Модельные параметры роста InAs КТ на боковой поверхности GaAs ННК

λ , μm	s_0 , ML	l , r.u.	a_{top} , r.u.	a_s , r.u.	f , r.u.	W_{el}^{2D} , 10^7 Pa	$\Delta\gamma_s$, 10^7 Pa	s_*^{bulk} , ML	γ_s , Jm^{-2}	a_v , r.u.	$d_0 a$, nm
1.4	0.31	4.3	-1	5	0.0965	38	3.5	1.5	0.7	3.15	0.3

обратную (15). Запишем корни уравнения на e^{ξ} , с учетом $a_{top} \leq 0 \leq a_s$:

$$e^{\xi_{1,2}(s)} = \left(\frac{\left(\frac{s}{s_0} - 1\right) \sinh(l) \pm \sqrt{\left(\frac{s}{s_0} - 1\right)^2 \sinh^2(l) + a_{top}^2 + a_s^2 + 2|a_{top}a_s| \cosh(l)}}{-(|a_{top}| + |a_s|e^{-l})} \right). \quad (16)$$

Положительным здесь является только тот корень, которому соответствует знак минус. Тогда высота ННК, покрытая КТ, определяется следующим выражением:

$$z_{cov}(C, t) = \lambda \ln \left(\frac{\sqrt{\left(1 - \frac{s_*(C)}{s_0(t)}\right)^2 \sinh^2(l) + a_{top}^2 + a_s^2 + 2|a_{top}a_s| \cosh(l)} + \left(1 - \frac{s_*(C)}{s_0(t)}\right) \sinh(l)}{|a_{top}| + |a_s|e^{-l}} \right). \quad (17)$$

Отметим, что полученная формула демонстрирует зависимость высоты покрытия от времени: чем дольше время осаждения внешнего слоя, тем толще слой по всей длине ННК и, следовательно, тем больше высота покрытия ННК квантовыми точками.

Используя значения модельных параметров, приведенных в таблице, был построен график зависимости высоты покрытия GaAs ННК InAs квантовыми точками (рис. 2), используя выражения (11), (12) и (17). Значение коэффициента f было выбрано таким образом, что критическая толщина равна нулю при диаметрах ННК менее 250 nm, и, следовательно, КТ на таких ННК растут без образования смачивающего слоя. Теоретическая кривая $z_{cov}(2C)$ показана сплошной линией. Видно хорошее соответствие между экспериментальными данными и результатами моделирования.

В заключение, в работе построена теоретическая модель формирования КТ Странского Крастанова на боковой поверхности ННК. Определена зависимость критической толщины смачивающего слоя от диаметра ННК. Показано, что эта зависимость сильно меняется при малом изменении коэффициента релаксации упругой энергии в объекте КТ. Теоретически продемонстрировано, что КТ растут без образования смачивающего слоя на тонких ННК, а начиная с определенного значения диаметра ННК критическая толщина монотонно возрастает с увеличением диаметра. Найдено распределение толщины внешнего осажденного тонкого слоя по длине ННК. Установлена зависимость между высотой покрытия КТ боковой поверхности ННК и диаметром ННК. Показано, что высота покрытия увеличивается при уменьшении диаметра и с увеличением времени осаждения внешнего слоя. В результате сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными определены значения важных кинетических параметров системы, в частности диффузионная длина адатомов In на боковой поверхности GaAs ННК.

Работа выполнена при финансовой поддержке различными грантами РФФИ, президиума РАН, контрактами с Министерством образования и науки РФ, а также проектами 7 Рамочной программы Европейского союза FUNPROB, SOBONA и NANOEMBRACE.

Список литературы

- [1] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [2] *Гиваргизов Е.И.* // Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- [3] *Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М.* // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1585.
- [4] *Li Y., Qian F., Xiang J.* et al. // Mater. Today. 2006. V. 9. P. 18.
- [5] *Joyce H.J., Gao Q., Tan H.H.* et al. // Prog. Quant. Electron. 2011. V. 35. P. 23.
- [6] *Cirlin G.E., Bouravleuv A.D., Soshnikov I.P.* et al. // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 5. P. 360.
- [7] *Hayden O., Agarwal R., Lu W.* // Nano Today. 2008. V. 3. N 5–6. P. 12.
- [8] *Glas F.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 121 302.
- [9] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Zhang X.* et al. // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 3949.
- [10] *Zhang X., Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* et al. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 5441.

- [11] *Messing M.E., Wong-Leung J., Zanolli Z. et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 3899.*
- [12] *Popovitz-Biro R., Kretinin A., Von Huth P. et al. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 3858.*
- [13] *Yan X., Zhang X., Ren X. et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 3941.*
- [14] *Yan X., Zhang X., Ren X. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 1851.*
- [15] *Glas F., Daudin B. // Phys. Rev. B 2012. V. 86. P. 174 112.*
- [16] *Shchukin V.A., Bimberg D., Ng K.W. // Reviews of Modern Physics. 1999. V. 71. N 4. P. 1125.*
- [17] *Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Ustinov V.M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 075 409.*
- [18] *Aifantis K.E., Kolesnikova A.L., Romanov A.E. // Philosophical Magazine. 2007. V. 87. P. 4731.*
- [19] *Дубровский В.Г., Тимофеева М.А., Тchernycheva M. et al. // ФТП. 2013. Т. 47. С. 53.*