

08

## Начальный этап автокаталитического роста нитевидных нанокристаллов GaAs

© Е.Д. Лещенко<sup>1,3</sup>, М.А. Турчина<sup>1</sup>, В.Г. Дубровский<sup>1–4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский академический университет

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 15 марта 2016 г.

Исследован начальный этап роста автокаталитических нитевидных нанокристаллов GaAs по механизму „пар–жидкость–кристалл“ из капли Ga, когда диффузионный сбор адатомов галлия осуществляется со всей длины кристалла. Проведен теоретический анализ зависимости радиуса кристалла от его длины при различных соотношениях потоков элементов группы III и V. Рассмотрены различные режимы роста, в частности режим самофокусировки радиуса и исчезновения капли. Расчеты для кристаллов малого радиуса произведены с учетом эффекта Гиббса–Томсона.

Автокаталитический рост нитевидных нанокристаллов (ННК) GaAs по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) из Ga-капель представляет большой интерес для синтеза ННК высокой степени чистоты и кристаллического совершенства, а также гетероструктур на основе тройных соединений III-As [1–9]. Для оптоэлектронных применений крайне важно синтезировать максимально однородные по длине и диаметру ансамбли ННК. Недавно в работах [6,10,11] был теоретически предсказан, а в работе [10] и экспериментально подтвержден эффект самофокусировки диаметра Ga-каталитических ННК GaAs. Эффект проявляется только тогда, когда газовый поток мышьяка в каплю превосходит газовый поток галлия и имеется положительный диффузионный поток адатомов галлия с боковых поверхностей ННК. Газовые потоки пропорциональны площади поверхности капли  $R^2$ , а диффузионный поток — периметру основания капли  $R$ . Уход атомов галлия из капли за счет кристаллизации при автокаталитическом росте определяется скоростью поступления мышьяка [6]. В результате в режиме фокусировки

для радиуса вершины ННК получаем уравнение  $dR/dt = -a + b/R$  с некоторыми положительными постоянными  $a$  и  $b$ , имеющее устойчивое стационарное решение  $R_s = b/a$  [10]. Это означает, что независимо от начального распределения капель по размерам радиусы всех ННК будут стремиться к  $R_s$ .

Предложенная в [6,10] модель не учитывает, однако, одного аспекта, существенного на начальной стадии роста ННК. Известно [12–15], что до тех пор, пока длина ННК  $L$  меньше диффузионной длины металлических адатомов  $\lambda_3$  (в данном случае — галлия), диффузионный сбор осуществляется со всей длины ННК, а при  $L > \lambda_3$  — только с верхней части ННК длиной  $\lambda_3$ . В [6,10] диффузионный поток принимался не зависящим от длины ННК. Прямым следствием этого приближения является завышение диффузионного потока при малых  $L$ . Поэтому в настоящей работе мы более детально исследуем общие кинетические уравнения автокаталитического ПЖК-роста.

Из соображений материального баланса [10] уравнения, описывающие изменения количества атомов элементов группы V ( $N_5$ ) и III ( $N_3$ ) в капле, имеют вид

$$\frac{dN_5}{dt} = \chi_5 I_5 \pi R^2 - \frac{\pi R^2}{\Omega_{35}} \frac{dL}{dt}, \quad (1)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \chi_3 I_3 \pi R^2 + 2I_3 \lambda_3 R \sin \alpha_3 \tanh\left(\frac{L}{\lambda_3}\right) - \frac{\pi R^2}{\Omega_{35}} \frac{dL}{dt}. \quad (2)$$

Здесь  $dL/dt$  есть скорость вертикального роста ННК,  $\chi_k$  — геометрические коэффициенты,  $I_k$  — атомарные газовые потоки в каплю ( $k = 3, 5$ ),  $\alpha_3$  — угол падения потока галлия и  $\Omega_{35}$  — объем пары III–V в твердой фазе. Первые слагаемые в правых частях (1) и (2) дают прямые потоки в каплю, последние — уменьшение количества атомов элементов групп V и III за счет удлинения ННК в результате кристаллизации на ростовом интерфейсе. Второе слагаемое уравнения (2) описывает диффузию адатомов галлия с боковой поверхности ННК. Член с гиперболическим тангенсом дает правильное значение диффузионного потока при любых  $L$  [15]. Пренебрегается эффектами, связанными с антикорреляцией последовательных актов нуклеации из капли [16–18], что требует усреднения по интервалу времени, существенно превосходящему время формирования одного монослоя.

Далее предполагаем стационарный режим роста по мышьяку ( $dN_5/dt = 0$ ) и постоянную форму капли. Тогда число атомов

галлия  $N_3$  связано с радиусом вершины ННК  $R$  соотношением  $N_3 = (\pi R^3/3)[f(\beta)/\Omega_l]$ , где  $f(\beta)$  — геометрическая функция, зависящая от контактного угла капли  $\beta = \text{const}$ , и  $\Omega_l$  — элементарный объем в жидкой фазе. Уравнения для вертикальной и радиальной скоростей роста принимают вид

$$\frac{dL}{dt} = v_5, \quad (3)$$

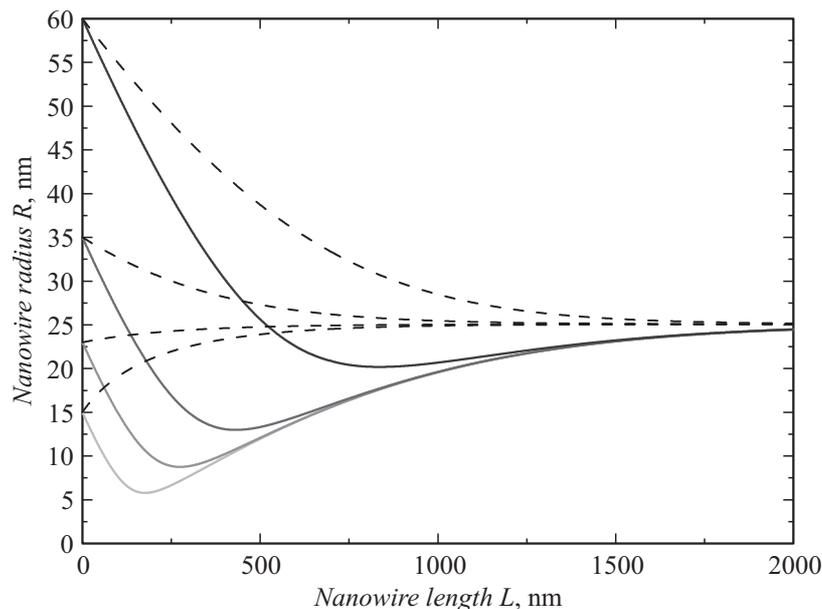
$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Omega_l}{\Omega_{35}f(\beta)} \left( v_3 - v_5 + \frac{2 \sin \alpha_3}{\pi} \frac{v_3}{\chi_3} \frac{\lambda_3}{R} \tanh\left(\frac{L}{\lambda_3}\right) \right), \quad (4)$$

где  $v_k = \chi_k I_k \Omega_{35}$  — эффективные газовые потоки в nm/s. Исключая время роста  $t$ , получаем

$$\frac{dR}{dL} = \frac{\Omega_l}{\Omega_{35}f(\beta)} \left( \left( \frac{v_3}{v_5} - 1 \right) + \frac{2 \sin \alpha_3}{\pi \chi_3} \frac{v_3}{v_5} \frac{\lambda_3}{R} \tanh\left(\frac{L}{\lambda_3}\right) \right). \quad (5)$$

Уравнение (5) не имеет аналитического решения. Для его численного решения используем типичные параметры при росте ННК GaAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии [10]:  $\Omega_l = 0.02 \text{ nm}^3$ ,  $\Omega_{35} = 0.0438 \text{ nm}^3$ ,  $\alpha_3 = 25^\circ$ ,  $\beta = 115^\circ$ ,  $\chi_3 = 1/\sin^2 \beta$  и  $\lambda_3 = 750 \text{ nm}$ . На рис. 1 представлено сравнение численного решения уравнения (5) с параметрами  $v_5 = 3.33 \text{ nm/s}$  и  $v_3 = 0.438 \text{ nm/s}$  (соответствующими режиму фокусировки) при различных значениях начального радиуса с результатами модели [10], не учитывающей зависимости диффузионного потока от длины ННК. Видно, что уточненная зависимость радиуса от длины имеет более сложный характер и перестает быть монотонной функцией. При выполнении условия  $v_5 > v_3$ , независимо от начального радиуса  $R_0$  на начальном этапе роста радиус уменьшается, в то время как в упрощенной модели радиус любого ННК с  $R_0 < R_s$  монотонно увеличивается до  $R_s$ .

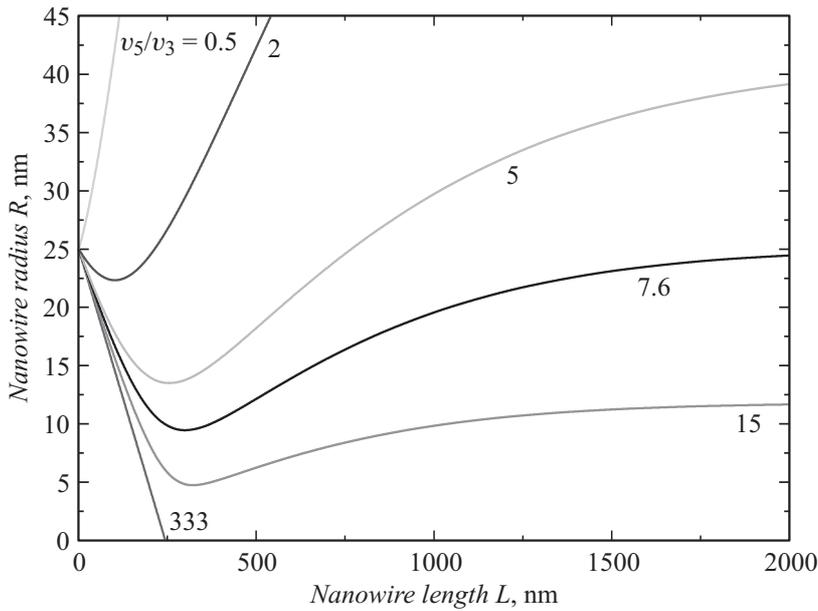
Из анализа уравнения (5) следуют три режима радиального роста в зависимости от знака разности потоков  $v_3 - v_5$  (рис. 2). Так как второе слагаемое (5) является положительной величиной, то  $dR/dL > 0$  при  $v_3 > v_5$ , т.е. реализуется неограниченный режим радиального роста [6]. В обратном случае, когда выполнено условие  $v_5 > v_3$ , функция  $R(L)$  имеет минимум и в довольно широком диапазоне значений отношений потоков реализуется режим фокусировки [10,11], когда радиус стремится к стационарному значению. В случае, когда  $v_5 \gg v_3$ , минимальное



**Рис. 1.** Зависимости радиуса автокаталитических ННК GaAs от длины при различных значениях начального радиуса с учетом (сплошные кривые) и без учета (пунктирные кривые) зависимости диффузионного потока от длины ННК.

значение радиуса стремится к нулю, что физически означает исчезновение капли и прекращение ПЖК-роста, чего не было в упрощенной модели [10]. С увеличением эффективного соотношения потоков  $V/III$   $v_5/v_3$  увеличивается значение стационарного радиуса и характерное время достижения этого радиуса. Так, при отношении потоков, равном  $v_5/v_3 = 2$ , характерная длина, при которой достигается стационарный радиус, приблизительно равна  $20 \mu m$ . Рост диффузионной длины также увеличивает характерное время достижения стационарного радиуса.

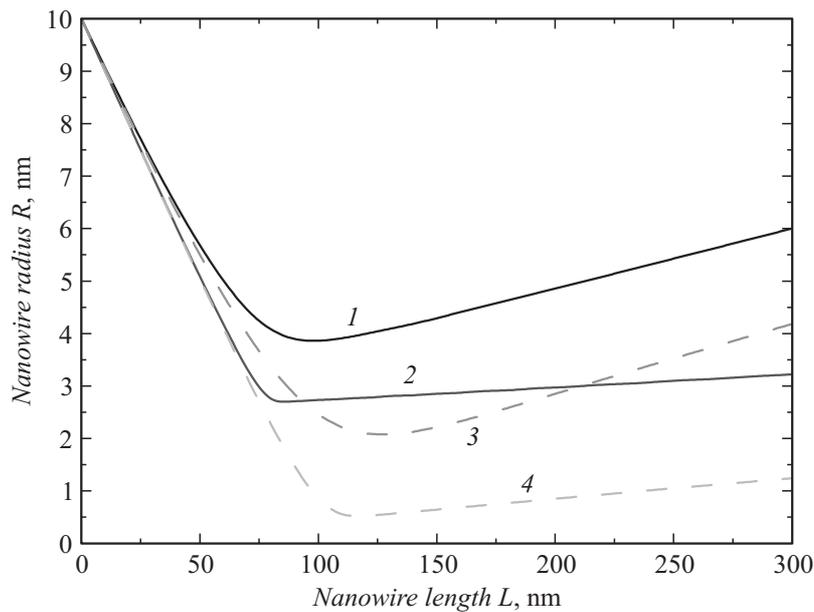
При рассмотрении режимов с замедлением или даже полным прекращением ПЖК-роста в области малых радиусов капли требуется учет эффекта Гиббса–Томсона [19], который заключается в увеличении скорости десорбции за счет кривизны поверхности капли. Поскольку десорбция мышьяка всегда более существенна, чем галлия, можно ожидать, что эффект Гиббса–Томсона прежде всего скажется на значении эффективного газового потока мышьяка. Поэтому при малых значениях



**Рис. 2.** Зависимости радиуса ННК GaAs от длины, рассчитанные по формуле (5), при различных эффективных соотношениях потоков V/III и фиксированном  $v_5 = 3.33$  nm/s.

радиуса поток  $v_5$  уже нельзя рассматривать как постоянную величину. Для учета эффекта Гиббса–Томсона запишем  $v_5$  в виде разности прямого потока в каплю  $v_5^{dir}$  и десорбции, зависящей от радиуса как  $v_5^{des} \exp(R_{GT}/R)$ , где  $R_{GT} = 2\gamma_3\Omega_l \sin\beta/(k_B T)$  — характерный радиус Гиббса–Томсона [19],  $\gamma_3$  — поверхностная энергия жидкого галлия,  $k_B$  — постоянная Больцмана и  $T$  — температура поверхности. Тогда уравнение (5) принимает вид

$$\frac{dR}{dL} = \frac{\Omega_3^l}{\Omega_{35}^s f(\beta)} \left( \left( \frac{v_3}{v_5^{dir} - v_5^{des} \exp(R_{GT}/R)} - 1 \right) + \frac{2 \sin \alpha}{\pi \chi_3} \frac{v_3}{v_5^{dir} - v_5^{des} \exp(R_{GT}/R)} \frac{\lambda_3}{R} \tanh\left(\frac{L}{\lambda_3}\right) \right). \quad (6)$$



**Рис. 3.** Зависимость радиуса ННК GaAs от длины с учетом (сплошные кривые) и без учета эффекта Гиббса–Томсона (пунктирные кривые) для двух соотношений потоков V/III. Кривая 1 —  $v_3 = 0.07$  nm/s,  $v_5^{dir} = 1.25$  nm/s,  $v_5^{des} = 0.25$  nm/s,  $R_{GT} = 4.5$  nm; кривая 2 —  $v_3 = 0.04$  nm/s,  $v_5^{dir} = 1$  nm/s,  $v_5^{des} = 0.4$  nm/s,  $R_{GT} = 4.5$  nm; кривая 3 —  $v_3 = 0.07$  nm/s,  $v_5 = 1$  nm/s,  $R_{GT} = 0$ ; кривая 4 —  $v_3 = 0.04$  nm/s,  $v_5 = 2$  nm/s,  $R_{GT} = 0$ . Видно, что увеличение десорбции мышьяка уменьшает вероятность полного исчезновения галлиевой капли.

Для расчетов примем значение  $R_{GT} = 4.5$  nm. Характерные зависимости  $R(L)$  для различных соотношений потоков  $v_5/v_3$  с учетом эффекта Гиббса–Томсона и без него приведены на рис. 3. Для демонстрации необходимости учета эффекта Гиббса–Томсона оценим скорость роста. Для потоков  $v_5^{dir} = 2.4$  nm/s,  $v_5^{des} = 0.4$  nm/s и  $v_3 = 0.04$  nm/s скорость вертикального роста в точке  $R_{min}$  равна 0.3 nm/s, что на порядок меньше соответствующего значения без учета эффекта Гиббса–Томсона (3.33 nm/s). Следует отметить, что значение радиуса, при котором скорость роста обращается в ноль, равно  $R_c = 2.5$  nm.

Таким образом, предложена модификация кинетических уравнений для автокаталитического ПЖК-роста ННК полупроводниковых соединений III–V, приводящая к существенным отличиям в морфологии на начальном этапе роста. Представлены характерные зависимости радиуса от длины Ga-каталитических ННК GaAs. Выделены различные режимы роста в зависимости от соотношения потоков V/III. Если газовый поток элемента группы III превосходит поток элемента группы V, реализуется неограниченный режим роста. В противном случае наблюдается эффект фокусировки радиуса, кроме тех случаев, когда соотношение потоков V/III очень велико. Тогда наблюдается исчезновение капли и прекращение ПЖК-роста. Показано, что учет эффекта Гиббса–Томсона для ННК малого радиуса приводит к уменьшению скорости вертикального роста на порядок величины. Отметим, что в работе рассматривался только радиус вершины ННК, поэтому в режиме фокусировки следует ожидать появления морфологии, расширяющейся или сужающейся к стационарному значению  $R_s$ . Однако если присутствует рост ступеней на боковых поверхностях ННК, подстраивающийся к текущему значению радиуса его вершины [20], то ННК будут иметь цилиндрическую морфологию. Полученные результаты могут быть использованы для выбора оптимальных режимов автокаталитического роста GaAs и других III–V ННК, соответствующих максимальной однородности по размерам.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 14-22-00018.

## Список литературы

- [1] Jabeen F., Grillo V., Rubini S. et al. // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. P. 275 711.
- [2] Colombo C., Spirkoska D., Frimmer M. et al. // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 155 326.
- [3] Plissard S., Dick K.A., Larrieu G. et al. // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. P. 385 602.
- [4] Rudolph D., Hertenberger S., Bolte S. et al. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 3848.
- [5] Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Sibirev N.V. et al. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 1247.
- [6] Priante G., Ambrosini S., Dubrovskii V.G. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2013. V. 13. P. 3976.
- [7] Munshi A.M., Dheeraj D.L., Fauske V.T. et al. // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 960.
- [8] Matteini F., Dubrovskii V.G., Ruffer D. et al. // *Nanotechnology*. 2015. V. 26. P. 105 603.

- [9] *Priante G., Patriarche G., Oehler F.* et al. // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 6036.
- [10] *Dubrovskii V.G., Xu T., D'Áz Álvarez A.* et al. // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 5580.
- [11] *Tersoff J.* // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 6609.
- [12] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Harmand J.C.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. P. 235 301.
- [13] *Harmand J.C., Glas F., Patriarche G.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 235 436.
- [14] *Consonni V., Dubrovskii V.G., Trampert A.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 155 313.
- [15] *Kelrich A., Dubrovskii V.G., Calahorra Y.* et al. // *Nanotechnology.* 2015. V. 26. P. 085 303.
- [16] *Wen C.Y., Tersoff J., Hillerich K.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. P. 025 503.
- [17] *Glas F.* // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. P. 125 406.
- [18] *Dubrovskii V.G.* // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. P. 195 426.
- [19] *Glas F., Ramdani M.R., Patriarche G.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 195 304.
- [20] *Dubrovskii V.G., Consonni V., Geelhaar L.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 153 101.