

## Новый метод формирования гетеропереходов в $A^{III}B^V$ нитевидных нанокристаллах

© Н.В. Сибирев<sup>\*+</sup>, А.А. Корякин<sup>\*•</sup>, В.Г. Дубровский<sup>\*♦■</sup>

\* Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

+ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195220 Санкт-Петербург, Россия

• Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

♦ Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

■ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: NickSibirev@yandex.ru

(Получена 27 апреля 2016 г. Принята к печати 10 мая 2016 г.)

Рассматривается процесс образования осевых гетероструктур в нитевидных нанокристаллах на основе модели роста по механизму пар–жидкость–кристалл. Предложен новый способ формирования гетеропереходов в  $(Al,Ga)As$  нитевидных нанокристаллах, с помощью изменения потока мышьяка.

В настоящее время наблюдается большой интерес к исследованию процессов формирования и физических свойств  $A^{III}B^V$  полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) [1–6]. Одним из преимуществ III–V полупроводниковых ННК является возможность эпитаксиального выращивания аксиальных (осевых) гетероструктур внутри них из материалов, сильно несогласованных по параметру решетки. Поэтому имеется большой интерес к формированию и исследованию свойств гетероструктур различного типа (осевых, радиальных и комбинированных) внутри ННК, основанных на чередовании как элементов группы III ( $InGaAs/GaAs$ ,  $GaAs/AlGaAs$ ) [3,5,7,8], так и группы V ( $InAsP/InP$ ,  $GaAs/GaP$ ) [7–9]. Важнейшими задачами при этом являются сохранение направления роста ННК и получение резких гетерограниц [2–5,7–8,10–14].

Наиболее часто ННК выращивают на активированных поверхностях по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [2–4,7,8,11–13,15]. Высокая скорость кристаллизации материала под каплей может объясняться химическими [4,11,12,15] или физическими причинами [2,4,7,16]. Однако быстрый рост ННК одновременно предполагает хорошую растворимость материалов [8,10], из которых состоит ННК, в капле. Это приводит, во-первых, к появлению эффекта резервуара, размывающего гетерограницу [4,6,8,10]. Во-вторых, в момент переключения потоков капля может раздуться и съехать на боковую стенку, что приводит к изменению направления роста ННК (kinked nanowires) [7].

При исследовании процессов образования гетеропереходов в ННК необходимо учитывать два типа процессов: транспортировка материала из газовой среды или молекулярного пучка в каплю и процесс кристаллизации на границе капля–кристалл. Достаточно легко показать, что резкость гетерограницы определяется главным образом процессами кристаллизации на границе

жидкость–кристалл [6,8,17]. Недавно в работах было показано, что резкость гетеропереходов по III группе определяется потоком V группы [2] или скоростью осаждения [6], диаметром [11] и температурой [13]. В работе [2] была предложена простая модель, дающая качественное объяснение большинству из указанных эффектов. В настоящей работе на основе предложенной модели рассматривается возможность создания гетеропереходов в  $(Al,Ga)As$  ННК с помощью изменения потока мышьяка.

Процесс роста  $(Al,Ga)As$  ННК по ПЖК механизму можно приближенно описать уравнениями материального баланса вещества (1)–(4) в капле [2], уравнений должно быть четыре по числу элементов растворенных в капле:

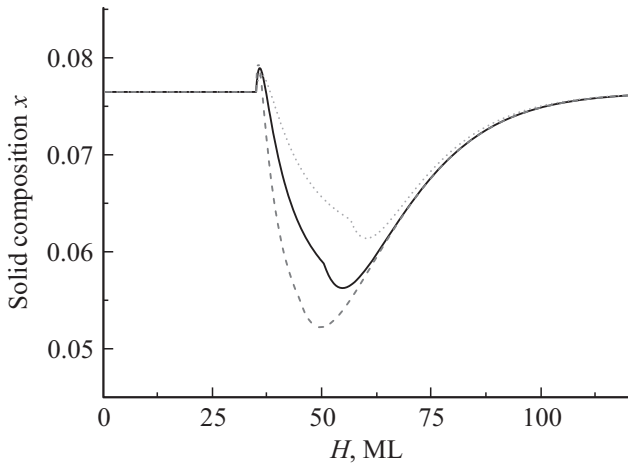
$$N = N_{Au} + N_1 + N_2 + N_0 = [\pi f(\beta)/3\Omega_L]R^3. \quad (1)$$

Здесь  $N$  — общее число атомов, растворенных в капле,  $N_i$  — количество атомов каждого сорта, где индексы Au, 1, 2 и 0 относятся к атомам золота, галлия, алюминия и мышьяка соответственно,  $\Omega$  — объем, приходящийся на один атом в жидкой фазе,  $R$  — радиус ННК,  $f(\beta)$  — известная константа формы (зависящая от контактного угла капли  $\beta$ ). Следующие уравнения описывают поступление и расход элементов третьей группы в капле:

$$\frac{dN_1}{dt} = \pi R^2 \chi_1 I_1 + 2\pi R \lambda_1 I_1 - \frac{2\pi R h}{\Omega_{35}} \frac{D_1}{\lambda_1} c_1 - \omega_1 \pi R^2 c_0 c_1, \quad (2)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \pi R^2 \chi_2 I_2 + 2\pi R \lambda_2 I_2 - \frac{2\pi R h}{\Omega_{35}} \frac{D_2}{\lambda_2} c_2 - \omega_2 \pi R^2 c_0 c_2. \quad (3)$$

Первые слагаемые описывают прямое поступление вещества в каплю атомов элементов группы III на по-



Состав по алюминию в осевой гетероструктуре (Al,Ga)As при различных изменениях потока мышьяка, штрихи — уменьшение потока мышьяка в 5 раз, сплошная линия — уменьшение потока мышьяка в 3 раза, пунктир — уменьшение потока мышьяка в 2 раза.

верхность капли ( $I_i$ ) с некоторыми коэффициентами  $\chi_i$ , учитывающими геометрию или эффективность распада прекурсоров на поверхности капли. Вторые слагаемые описывают диффузию с боковых стенок в каплю с эффективными диффузионными длинами  $\lambda_i$  (лимитированным боковым ростом) и коэффициентом поверхностной диффузии  $D_i$ . Третьи слагаемые описывают обратный уход вещества из капли на боковые стенки,  $h$  высоту слоя (Al,Ga)As,  $\Omega_{35}$  объем на пару III–V в твердом теле. Мы предполагаем, что постоянные решетки для AlAs и GaAs одинаковые.  $c_i = N_i/N$  — концентрации элементов в капле,  $i = \text{Au}, 1, 2$  и 0. Последние слагаемые учитывают кристаллизацию Al и Ga на границе капля ННК, здесь  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — вероятности кристаллизации. Аналогично выписывается уравнение материального баланса на атомы мышьяка:

$$\frac{dN_0}{dt} = \pi R^2 \chi_0 I_0 - \frac{2}{1 + \cos \beta} \pi R^2 I_0^{\text{des}} c_0 - \pi R^2 c_0 (\omega_1 c_1 + \omega_2 c_2). \quad (4)$$

Первое слагаемое описывает прямое попадание мышьяка в каплю, второе — испарение, третье — кристаллизацию,  $I_0^{\text{des}}$  — коэффициент испарения мышьяка.

Концентрация алюминия в твердом растворе (Al,Ga)As в данной модели равна  $x = \frac{a_2}{a_1 + a_2}$ , где

$$a_i = \frac{\omega c_i (1 + \cos \beta)}{2 I_0^{\text{des}}}$$

— эффективные скорости кристаллизации. Если считать, что имеется большое превышение мышьяка над потоками третьей группы, то вместо дифференциального уравнения (4) можно использовать стационарное значение концентрации мышьяка

$$c_0 = \frac{1 + \cos \beta}{2} \frac{\chi_0 I_0}{I_0^{\text{des}} (1 + a_1 + a_2)}.$$

Если при этом предположить, что объем капли во время роста ННК меняется мало,  $dN/dt \ll dN_i/dt$ , то уравнения на скорости кристаллизации могут быть записаны в следующем виде:

$$\frac{da_1}{dt} = \frac{1}{\tau_1} \left( v_1 - \delta_1 a_1 - \frac{a_1}{1 + a_1 + a_2} \right), \quad (5)$$

$$\frac{da_2}{dt} = \frac{1}{\tau_2} \left( v_2 - \delta_2 a_2 - \frac{a_2}{1 + a_1 + a_2} \right). \quad (6)$$

Здесь

$$\tau_i = \frac{2N}{\omega_i (1 + \cos \beta)} \frac{1}{\pi R^2 \chi_0} \frac{I_0^{\text{des}}}{I_0}$$

— характерные времена изменения концентрации в капле,

$$v_i = \left( 1 + \frac{2\lambda_i}{\chi_i R} \right) \frac{\chi_i I_i}{\chi_0 I_0}$$

— безразмерное поступление материала в каплю,

$$\delta_i = \frac{2h}{\Omega_{35}} \frac{D_i}{\lambda_i R} \frac{2I_0^{\text{des}}}{\chi_0 I_0} \frac{1}{\omega_i (1 + \cos \beta)}$$

— безразмерное испарение материала из капли. Скорость роста ННК в этих предположениях может быть записана в виде:

$$G = V_0 \frac{a_1 + a_2}{1 + a_1 + a_2}. \quad (7)$$

Здесь  $V_0 = \Omega_{35} \chi_0 I_0$  — эффективная скорость поступления мышьяка в каплю. В работах [2,4,13] подробно рассматривался вопрос, что будет при переключении потоков III группы. На рисунке представлено типичное решение уравнений (5)–(7). Поток мышьяка уменьшали на 20 с для следующих параметров роста:  $\tau_1 = 10$  с,  $\tau_2 = 5$  с,  $v_1 = 0.125$ ,  $v_2 = 0.025$ ,  $\delta_1 = 0.5$ ,  $\delta_2 = 2.5$ ,  $V_0 = 20$  ML/s. Изменение потоков мышьяка во время роста (Al,Ga)As ННК приводит к достаточно заметному изменению его состава, хотя рост происходит всегда в мышьяк-обогащенных условиях, отношение потоков III и V группы всегда заметно меньше 1. Следует отметить, что наличие упругих напряжений приведет к уменьшению этого эффекта из-за возникновений осцилляций состава ННК, вызванных упругими напряжениями [4]. Детальный анализ уравнений (5)–(7) показывает, что наиболее важным параметром, влияющим на величину градиента, оказывается параметр  $\delta_1$ , который определяется процессами диффузии  $\frac{D_i}{\lambda_i}$ , кристаллизации  $\omega_i$  и радиусом ННК  $R$ , эффект сильнее для тонких ННК и сильнее для материалов, различающихся по коэффициенту диффузии. В работах [2,4] показано, что наиболее резкие гетеропереходы получаются, если элементы, по которым делается переход, в данном случае Al и Ga, содержатся в капле в минимальном количестве, т.е. при больших потоках мышьяка и низкой температуре роста. В этих условиях получить гетеропереход за счет изменения потока пятого элемента невозможно. В практических целях метод получения гетеропереходов по

элементам III группы за счет переключения V группы, представляет интерес только в специальных случаях. Например, при росте автокаталитических (Al,Ga)As ННК в квазистационарном режиме роста отношение потоков III и V группы поддерживается равным единице, и для получения обогащенной по Ga квантовой точки возможно кратковременное увеличение потока As.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России, соглашение 14.613.21.0044 от 11 ноября 2015 г., уникальный идентификатор проекта RFMEFI61315X0044.

## Список литературы

- [1] А.П. Беляев, В.В. Антипов, В.П. Рубец. ФТП, **50** (3), 420 (2016).
- [2] В.Г. Дубровский. Письма в ЖТФ, **42** (6), 104 (2016).
- [3] Р.В. Григорьев, И.В. Штром, Н.Р. Григорьева, Б.В. Новиков, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.И. Хребтов, А.Д. Буравлев, Г.Э. Цырлин. Письма ЖТФ, **41** (9), 71 (2015).
- [4] Н.В. Сибирев. Письма ЖТФ, **41** (5), 1 (2015).
- [5] J. Guo, H. Huang, Y. Ding, Z. Ji, M. Liu, X. Ren, X. Zhang, Y. Huang. J. Cryst. Growth, **359**, 30 (2012).
- [6] J.D. Christesen, C.W. Pinion, X. Zhang, J.R. McBride, J.F. Cahoon. ACS Nano, **8** (11), 11 790 (2014).
- [7] K.A. Dick. Progr. Cryst. Growth and Characterization of Materials, **54**, 138 (2008).
- [8] L. Ouattara, A. Mikkelsen, N. Sköld, J. Eriksson, T. Knaapen, E. Čavar, W. Seifert, L. Samuelson, E. Lundgren. Nano Lett., **7** (9), 2859 (2007).
- [9] W. Seifert, M. Borgstrom, K. Deppert, K.A. Dick, J. Johansson, M.W. Larsson, T. Martensson, N. Sköld, C.P.T. Svensson, B.A. Wacaser, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. J. Cryst. Growth, **272**, 211 (2004).
- [10] K.A. Dick, J. Bolinsson, B. M. Borg, J. Johansson. Nano Lett., **12**, 3200 (2012).
- [11] P. Periwai, N.V. Sibirev, G. Patriarche, B. Salem, F. Bassani, V.G. Dubrovskii, T. Baron. Nano Lett., **14** (9), 5140 (2014).
- [12] L. Lugani, D. Ercolani, L. Sorba, N.V. Sibirev, M.A. Timofeeva, V.G. Dubrovskii. Nanotechnology, **23** (9), 095 602 (2012).
- [13] A.A. Koryakin, N.V. Sibirev, D.A. Zeze, V.G. Dubrovskii. J. Phys.: Conf. Ser., **643**, 012 007 (2015).
- [14] X. Zhang, V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, X. Ren. Cryst. Growth Design, **11** (12), 5441 (2011).
- [15] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП, **43** (12), 1585 (2009).
- [16] Н.В. Сибирев, М.А. Тимофеева, А.Д. Большаков, М.В. Назаренко, В.Г. Дубровский. ФТТ, **52** (7), 1428 (2010).
- [17] М.В. Назаренко, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин, G. Patriarche, J.-C. Harmand, В.Г. Дубровский. Письма ЖТФ, **34** (17), 52 (2008).

Редактор А.Н. Смирнов

## A new method of A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> heterojunction nanowire formation

N.V. Sibirev\*<sup>+</sup>, A.A. Koryakin\*<sup>•</sup>, V.G. Dubrovskii\*<sup>•♦■</sup>

\* St. Petersburg Academic University,

194021 St. Petersburg, Russia

+ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,

195251 St. Petersburg, Russia

• ITMO University,

197101 St. Petersburg, Russia

♦ St. Petersburg State University,

199034 St. Petersburg, Russia

■ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** This paper is devoted to a theoretical study of the formation of axial heterostructures in nanowires based on the Vapor–Liquid–Solid mechanism of nanowire growth. A novel method of heterojunction formation in (Al,Ga)As nanowires using variation of arsenic flux is proposed.