

08

## Зависимость скорости роста и структуры III–V нитевидных нанокристаллов от площади сбора адатомов на поверхности подложки

© В.Г. Дубровский

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

Поступило в Редакцию 5 февраля 2021 г

В окончательной редакции 5 февраля 2021 г.

Принято к публикации 10 февраля 2021 г.

Проведено теоретическое исследование зависимости скорости роста и структуры нитевидных нанокристаллов полупроводниковых соединений III–V от площади диффузионного сбора адатомов на поверхности подложки. Получено выражение для максимальной скорости роста нитевидных нанокристаллов. Проанализированы причины ее уменьшения в различных технологиях. Показано, что скорость роста пропорциональна площади сбора и обратно пропорциональна квадрату радиуса нанокристалла. Продемонстрировано, что автокаталитические нитевидные нанокристаллы GaAs расширяются при больших и сужаются при малых значениях площади сбора и при этом в обоих случаях обладают кубической структурой. Вюрцитная фаза формируется в области промежуточных значений площади сбора.

**Ключевые слова:** нитевидный нанокристалл, полупроводниковые соединения III–V, механизм роста пар–жидкость–кристалл, скорость роста, площадь сбора адатомов.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.09.50906.18727

Нитевидные нанокристаллы (ННК) полупроводниковых соединений III–V представляют большой интерес как для исследований ростовых процессов и фундаментальных физических свойств, так и для приложений в нанофотонике, в особенности совмещенной с кремниевой электронной платформой [1]. Чрезвычайно эффективная релаксация упругих напряжений на развитой боковой поверхности позволяет выращивать III–V ННК на поверхностях кремния, а также комбинировать материалы с большим рассогласованием решеток в гетероструктурах на основе ННК без формирования дислокаций несоответствия [2]. Следует отметить, что бездислокационный рост в сильно рассогласованных системах, таких как InAs/Si (параметр рассогласования  $\varepsilon_0 = 11.6\%$ ), трудно осуществимый в планарных технологиях [3], в геометрии ННК требует лишь их достаточно малого диаметра (менее 25 nm). III–V ННК обычно синтезируются по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [4], где в качестве металлических катализаторов роста используются либо Au [5,6], либо элемент III группы (Ga для ННК GaAs) при автокаталитическом ПЖК-росте [7]. Последний позволяет не только полностью устранить возможное проникновение Au в ННК, но и использовать стандартные технологии подготовки регулярных массивов отверстий в оксидном слое SiO<sub>x</sub> на поверхности Si(111), в которые осаждаются капли Ga [8,9]. При этом экспериментальные данные указывают на нетривиальную зависимость скорости роста, морфологии и даже кристаллической фазы ННК GaAs от шага регулярной решетки массива отверстий  $P$  [8,9]. Поэтому целью настоящей работы является теорети-

ческое исследование зависимости указанных характеристик III–V ННК от площади сбора адатомов группы III (Ga) на поверхности подложки.

Определим сначала максимально возможную скорость вертикального роста ННК. Для этого необходимы: 1) полное отсутствие десорбции атомов группы III с поверхности и из капель катализатора роста; 2) отсутствие радиального роста ННК, т.е. их постоянный во времени и не зависящий от длины ННК радиус  $R$ . Для идеального ансамбля ННК цилиндрической формы, имеющих одинаковый радиус и длину  $L$ , закон сохранения полного числа атомов группы III, осаждаемых на поверхность из газового потока  $v_3$  [nm/s], дает

$$v_3 t = \pi R^2 L N = \frac{\pi R^2 L}{P^2}, \quad (1)$$

где  $N = 1/P^2$  — поверхностная плотность ННК. Из (1) следует

$$L = v_3 t \frac{P^2}{\pi R^2}, \quad \frac{dL}{dt} = v_3 \frac{P^2}{\pi R^2}. \quad (2)$$

Как уже указывалось, в случае литографически процессированных подложек  $P$  есть расстояние между отверстиями, а  $R$  есть радиус основания капли. При спонтанном формировании капель, например при термическом отжиге слоя Au [5,6],  $P$  есть среднее расстояние между ННК, зависящее от толщины слоя Au, температуры и времени отжига. Такой процесс приводит к естественной дисперсии по размерам  $R$  со средним значением  $\langle R \rangle$ ; обе эти величины также зависят от указанных выше параметров процесса отжига. Для

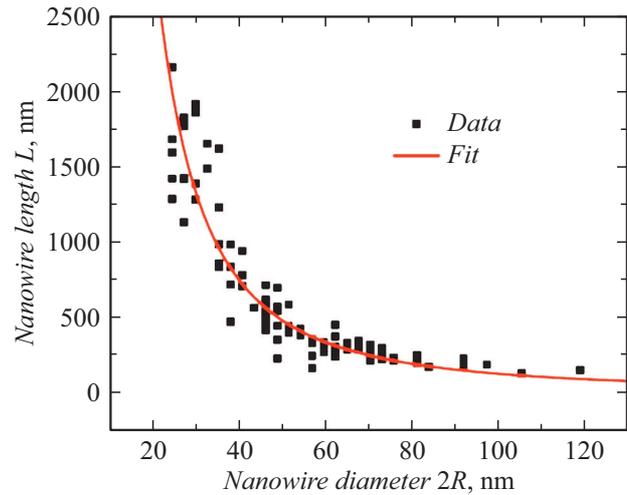
неидеального ансамбля ННК можно записать

$$v_3 t = \int dR f(R) \pi R^2 L(R, t), \quad (3)$$

где  $f(R)$  — функция распределения ННК по радиусу, удовлетворяющая условию нормировки  $\int dR f(R) = N = 1/P^2$ . Единственным решением данного уравнения будет длина  $L$ , определяемая формулой (2).

Согласно (2), длина ННК пропорциональна эффективной толщине осажденного материала  $v_3 t$  (в условиях, обогащенных по группе V) и коэффициенту ускорения роста  $P^2/(\pi R^2)$ , который показывает, во сколько раз скорость роста ННК больше скорости роста двумерного слоя в тех же условиях. Естественно, что ускорение происходит за счет селективности роста исключительно под каплями катализатора. Например, при  $P = 300$  nm и  $R = 30$  nm коэффициент ускорения равен 32, а соответствующая скорость вертикального роста ННК при типичной для молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) скорости осаждения Ga  $v_3 = 0.3$  nm/s равна примерно 10 nm/s. Увеличение  $P$  до 1000 nm при тех же прочих значениях приводит к коэффициенту ускорения 1110 и скорости роста ННК, равной 330 nm/s, что едва ли достижимо. Перечислим основные причины замедления скорости роста ННК по сравнению с максимальным теоретическим значением: 1) двумерный рост паразитного слоя на подложке [5,6,10]; 2) десорбция атомов группы III с поверхности твердого тела или из жидкой капли [5,11]; 3) радиальный рост ННК [6–9]; 4) лимитированный потоком элемента группы V автокаталитический рост [7–9,12,13], что обычно также приводит к радиальному росту. Первая и вторая причины могут быть устранены за счет использования селективных оксидных масок и понижения температуры поверхности соответственно, хотя десорбция Ga или In из капли требует отдельного исследования. Отметим также, что выражения (2) представляют собой простейший вид ранее исследованных моделей роста III–V ННК с Au-катализаторами [6,14,15], в которых зависимость  $L \propto 1/R^2$  возникла за счет доминирующей диффузии адатомов группы III с поверхности подложки.

Скорость роста (или длина) III–V ННК, обратно пропорциональная радиусу, также неоднократно наблюдалась экспериментально [6,16]. В частности, на рис. 1 показана зависимость длины Au-каталитических ННК InP от их диаметра из работы [16], которая очень хорошо описывается формулой (2) при  $P = 62$  nm. Отметим, однако, что такое расстояние между ННК соответствовало бы их поверхностной плотности  $2.6 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>, а измеренная на основании данных [12] плотность ННК на порядок меньше. Следовательно, далеко не все атомы осажденного In входят в состав ННК. В данном случае замедление роста ННК связано прежде всего с ростом паразитного слоя InP, поскольку данные ННК выращивались методом МПЭ на подложках InP(111)B



**Рис. 1.** Зависимость длины от диаметра ННК InP, выращенных методом МПЭ с Au-катализаторами на подложках InP(111)B при температуре 420°C [16] (символы), и ее аппроксимация, полученная из уравнения (2) при  $v_3 t = 250$  nm (экспериментальное значение) и  $P = 62$  nm (линия).

из капель Au, полученных термическим отжигом слоя Au толщиной 1 nm.

Рассмотрим теперь автокаталитический процесс ПЖК, при котором ННК GaAs не только растут вертикально, но и изменяют свой диаметр, который может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от соотношения потоков As/Ga [8,9,17]. Предполагая, как и ранее, отсутствие десорбции Ga, для цилиндрического ННК с  $L \gg R$  имеем

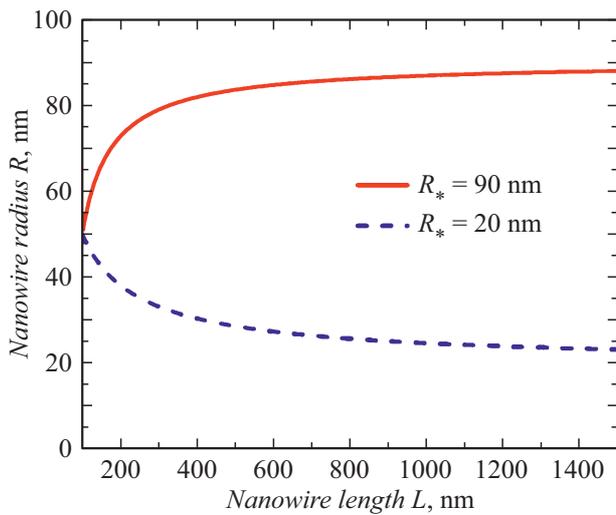
$$\frac{d}{dt}(\pi R^2 L) = v_3 P^2, \quad (4)$$

т.е. изменение объема ННК равно потоку Ga, приходящемуся на данный ННК. С другой стороны, скорость вертикального роста автокаталитического ННК пропорциональна атомарному потоку As  $v_5$ :

$$\frac{dL}{dt} = \chi_5 v_5. \quad (5)$$

В случае МПЭ геометрический коэффициент  $\chi_5(\alpha_5, \beta)$  зависит от угла падения потока As  $\alpha_5$  и контактного угла капли  $\beta$  согласно [18].

В соответствии с результатами работ [19,20] капля Ga на вершине ННК GaAs имеет два стабильных угла:  $\beta_{\min} \cong 100^\circ$  и  $\beta_{\max} \cong 127^\circ$ , между которыми ННК растут без изменения радиуса. В области  $100 < \beta < 125^\circ$  ННК формируются в гексагональной вюрцитной (WZ) кристаллической фазе, а вне ее — в кубической фазе цинковой обманки (ZB), характерной для объемного GaAs [19]. Узкая область  $125 < \beta < 127^\circ$  соответствует ННК GaAs в фазе ZB без бокового роста. При  $\beta = 127^\circ$  ННК расширяются, а при  $\beta = 100^\circ$  сужаются, т.е. происходит изменение их радиуса при  $\beta = \text{const}$  [20] (более



**Рис. 2.** Характерные зависимости радиуса автокаталитических III–V ННК от их длины, полученные из формулы (6) для ННК с начальным радиусом 50 nm при  $R_* = 90$  nm (расширяющиеся ННК при большой площади диффузионного сбора адатомов) и  $R_* = 20$  nm (сужающиеся ННК при малой площади диффузионного сбора адатомов).

сложная геометрия конусовидных ННК с расширением или сужением от основания к вершине здесь не рассматривается). При  $\beta = \text{const}$ , используя (4) и (5), получаем

$$R^2 = R_*^2 - \frac{(R_*^2 - R_0^2)L_0}{L}, \quad (6)$$

где  $L_0$  — длина ННК, имеющего радиус  $R_0$  по окончании короткой стадии инкубации. Очевидно, что радиус ННК стремится к стационарному значению  $R_*$ , которое зависит от контактного угла:

$$R_{\max}^2 = R_*^2(\beta_{\min}) = \frac{v_3}{\chi_5(\beta_{\min})v_5} \frac{P^2}{\pi},$$

$$R_{\min}^2 = R_*^2(\beta_{\max}) = \frac{v_3}{\chi_5(\beta_{\max})v_5} \frac{P^2}{\pi}. \quad (7)$$

При углах падения потока As, меньших  $40^\circ$ , можно использовать выражение  $\chi_5(\beta_{\max}) = 1/\sin^2 \beta_{\max}$  для расширяющихся ННК. При  $\beta_{\min} \cong 100^\circ$  выражение  $\chi_5 \cong (1 + \cos \alpha_5)/2$  является хорошим приближением для сужающихся ННК [18].

Таким образом, при  $R_0 < R_{\min}$  должно наблюдаться увеличение радиуса ННК от  $R_0$  до  $R_{\min}$  при контактном угле капли  $\beta_{\max}$ , а при  $R_0 > R_{\max}$  — уменьшение радиуса ННК от  $R_0$  до  $R_{\min}$  при контактном угле капли  $\beta_{\min}$ . Типичные морфологии показаны на рис. 2. Кристаллическая фаза расширяющихся или сужающихся ННК GaAs должна быть ZB. В случае промежуточных значений начального радиуса  $R_{\min} < R_0 < R_{\max}$  ННК должны расти только вертикально в кристаллической фазе WZ. Согласно (7), стационарные радиусы ННК

пропорциональны  $P$ . Следовательно, при заданном диапазоне размеров капель (определяющих значения  $R_0$ ) большие значения  $P$  (ННК малой поверхностной плотности) будут соответствовать расширяющимся ННК, а малые (ННК большой поверхностной плотности) — сужающимся. Кристаллическая фаза в обоих случаях будет ZB, при этом расширяющиеся ННК будут содержать меньше дефектов [19,20]. Промежуточные значения  $P$  будут соответствовать исключительно вертикальному росту при промежуточных значениях контактных углов  $\beta_{\min} < \beta < \beta_{\max}$ , преимущественно (при  $\beta < 125^\circ$ ) в фазе WZ. Можно предположить, что аналогичные качественные закономерности окажутся справедливыми и для других III–V ННК. Это обстоятельство открывает новую возможность управления морфологией и кристаллической фазой III–V ННК за счет изменения расстояния между каплями катализатора роста.

В заключение отметим, что в работе предложена простая модель роста III–V ННК в зависимости от характерного расстояния  $P$ , с которого происходит сбор адатомов группы III на поверхности подложки. Показано, что максимальная скорость роста ННК прямо пропорциональна  $P^2$  и обратно пропорциональна квадрату радиуса ННК. Показано, что при автокаталитическом росте ННК GaAs изменение  $P$  позволяет получать различные морфологии (сужающиеся, расширяющиеся и постоянного радиуса) в разных кристаллических фазах. Проведенное исследование позволяет заключить, что расстояние между ННК, легко изменяемое при росте в регулярных массивах литографически подготовленных отверстий, является важнейшим контрольным параметром, определяющим свойства III–V ННК.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Санкт-Петербургского государственного университета № 61520973.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A. Zhang, G. Zheng, C.M. Lieber, *Nanowires: building blocks for nanoscience and nanotechnology*(Springer, 2016).
- [2] F. Glas, Phys. Rev. B, **74**, 121302(R) (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.121302
- [3] G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, V.N. Petrov, N.K. Polyakov, N.P. Korneeva, V.N. Demidov, A.O. Golubok, S.A. Masalov, D.V. Kurochkin, O.M. Gorbenko, N.I. Komyak, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.R. Kovsh, M.V. Maximov, A.F. Tsatusul'nikov, B.V. Volovik, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 1262 (1998). DOI: 10.1088/0268-1242/13/11/005
- [4] R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964). DOI: 10.1063/1.1753975

- [5] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, N.V. Sibirev, V.M. Ustinov, *Phys. Status Solidi B*, **241**, R30 (2004). DOI: 10.1002/pssb.200409042
- [6] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, R.A. Suris, G.E. Cirlin, J.C. Harmand, V.M. Ustinov, *Surf. Sci.*, **601**, 4395 (2007). DOI: 10.1016/j.susc.2007.04.122
- [7] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, A. Fontcuberta i Morral, *Phys. Rev. B*, **77**, 155326 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.155326
- [8] V.G. Dubrovskii, T. Xu, A. Díaz Álvarez, G. Larrieu, S.R. Plissard, P. Caroff, F. Glas, B. Grandidier, *Nano Lett.*, **15**, 5580 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02226
- [9] S. Plissard, G. Larrieu, X. Wallart, P. Caroff, *Nanotechnology*, **22**, 275602 (2011). DOI: 10.1088/0957-4484/22/27/275602
- [10] J.C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche, *Phys. Rev. B*, **81**, 235436 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.235436
- [11] V.G. Dubrovskii, J. Grecenkov, *Cryst. Growth Design*, **15**, 340 (2015). DOI: 10.1021/cg5014208
- [12] F. Glas, M.R. Ramdani, G. Patriarche, J.C. Harmand, *Phys. Rev. B*, **88**, 195304 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.195304
- [13] M.R. Ramdani, J.C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche, L. Travers, *Cryst. Growth Design*, **13**, 91 (2013). DOI: 10.1021/cg301167g
- [14] B.M. Borg, J. Johansson, K. Storm, K. Deppert, *J. Cryst. Growth*, **366**, 15 (2013). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.142
- [15] J. Johansson, M.H. Magnusson, *J. Cryst. Growth*, **525**, 125192 (2019). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125192
- [16] R.J. Yee, S.J. Gibson, V.G. Dubrovskii, R.R. LaPierre, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 263106 (2012). DOI: 10.1063/1.4773206
- [17] J. Tersoff, *Nano Lett.*, **15**, 6609 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02386
- [18] F. Glas, *Phys. Status Solidi B*, **247**, 254 (2010). DOI: 10.1002/pssb.200945456
- [19] F. Panciera, Z. Baraissov, G. Patriarche, V.G. Dubrovskii, F. Glas, L. Travers, U. Mirsaidov, J.C. Harmand, *Nano Lett.*, **20**, 1669 (2020). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b04808
- [20] W. Kim, V.G. Dubrovskii, J. Vukajlovic-Plestina, G. Tütüncüoğlu, L. Francaviglia, L. Güniat, H. Potts, M. Friedl, J.-B. Leran, A. Fontcuberta i Morral, *Nano Lett.*, **18**, 49 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03126