08

Изменение формы наноостровка при селективной эпитаксии

© В.Г. Дубровский

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

Поступило в Редакцию 6 апреля 2021 г.
В окончательной редакции 23 апреля 2021 г.
Принято к публикации 23 апреля 2021 г.

Предложена модель, описывающая изменение формы наноостровков, выращиваемых методом селективной эпитаксии. Модель основана на минимизации поверхностной энергии при заданном объеме. Рассмотрена морфология, в которой островок огранен боковыми фасетками (101) и (112) и фасеткой (001) на вершине, размер которых изменяется в зависимости от объема. Проведены расчеты длин, аспектных соотношений и площадей поверхности конкурирующих фасеток в зависимости от объема островка.

Ключевые слова: селективная эпитаксия, форма островка, поверхностная энергия.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.14.51187.18811

Метод селективной эпитаксии (СЭ) используется для роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов [1–5], наномембран [6–8] и наноостровков [9,10]. Метод позволяет контролировать положение наноструктур на поверхности подложки, а также выращивать структуры заранее заданной геометрии. Во многих случаях наноструктуры, выращенные методом СЭ, имеют меньшую плотность структурных дефектов в сравнении с планарными слоями. Это относится, в частности, к наноостровкам фосфида цинка (Zn_3P_2) — перспективного материала для приложений в фотовольтаике [11–13]. Наноостровки Zn_3P_2, выращенные в отверстиях в слое SiO_2 на поверхности InP(001) [10], обладают рядом преимуществ в сравнении с тонкими пленками на различных подложках [14,15]. Настоящая работа посвящена моделированию формы наноостровков при наличии конкуренции между различными кристаллографическими гранями, подобной описанной в работе для островков Zn_3P_2 [10].

Рассматриваемая геометрия изображена на рис. 1. Островок выращивается в отверстии радиуса R_0 в оксидной маске на поверхности (001) и представляет собой комбинацию двух усеченных пирамид с известными углами α_1 и α_2 при основании. Для пирамиды в виде конуса (это не сказывается на конечных результатах) геометрия островка определяется тремя независимыми параметрами: радиусом основания нижнего конуса R, радиусом вершины нижнего конуса R_1 и радиусом вершины верхнего конуса R_2. Для определенности будем считать, что боковые фасетки представляют собой низкоэнергетические грани (101) (для нижнего конуса) и (112) (для верхнего конуса), тогда $\alpha_1 = 54.73°$ и $\alpha_2 = 45°$. Для $\upsilon = 3V/(\pi \tan\alpha_1)$ (где V — объем островка над заполненным отверстием) имеем

$$\upsilon = R^3 - (1-\beta)R_1^3 - \beta R_2^3, \quad \beta = \tan\alpha_2/\tan\alpha_1 = 0.707. \qquad (1)$$

Нашей целью является описание эволюции системы, изображенной на рис. 1, где происходит переход от усеченной пирамиды, ограненной поверхностью (001) сверху и гранями (112) сбоку, к пирамиде, ограненной фасетками (101). В начале роста имеем плоскую структуру с $R_1 = R_2 = R = R_0$. Из геометрических соображений $R \geqslant R_1 \geqslant R_2$. Фасетки (112) исчезают при $R_2 = R_1$, тогда как верхняя грань (001) исчезает при $R_1 = 0$. Идея состоит в минимизации поверхностной энергии и

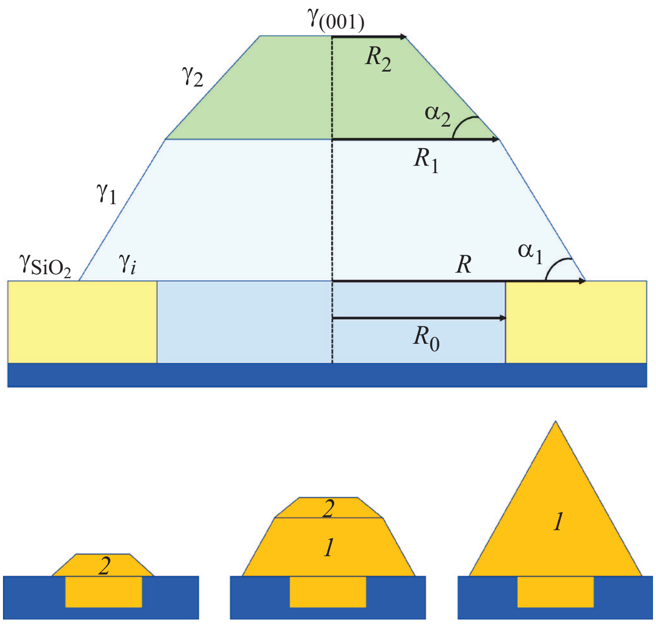

Рис. 1. Модельная геометрия островка. Материал заполняет цилиндрическое отверстие в оксидной маске радиусом R_0 и затем приобретает трехмерную форму, состоящую из комбинации двух усеченных конусов (*1* и *2*). Геометрия определяется тремя радиусами R, R_1 и R_2 при известных углах $\alpha_1 = 54.73°$ и $\alpha_2 = 45°$. Представляющие интерес поверхностные энергии включают энергию горизонтальной плоскости (001) $\gamma_{(001)}$, боковых фасеток (101) (γ_1) и (112) (γ_2), аморфного слоя SiO_2 γ_{SiO_2} и интерфейса полупроводниковый материал–SiO_2 γ_i. Внизу показано изменение формы островка при увеличении его объема.

нахождении энергетически выгодной формы островка в зависимости от объема (подобно работам [4,16]).

Изменение поверхностной энергии при образовании островка равно

$$\Delta F_{surf} = -\pi R_0^2\gamma_{(001)} + \pi(R^2 - R_0^2)(\gamma_i - \gamma_{\mathrm{SiO_2}}) + \pi(R^2 - R_1^2)\frac{\gamma_1}{\cos\alpha_1} + \pi(R_1^2 - R_2^2)\frac{\gamma_2}{\cos\alpha_2} + \pi R_2^2\gamma_{(001)}. \quad (2)$$

Первый член — поверхностная энергия зарощенной грани (001) Zn_3P_2 в отверстии, второй — изменение поверхностной энергии при формировании интерфейса $SiO_2{-}Zn_3P_2$ и удалении той же площади поверхности SiO_2, третий — энергия боковых граней (101), четвертый — энергия боковых граней (112), пятый — энергия верхней грани (001) (рис. 1). Опустив члены с R_0, поделив ΔF_{surf} на $\pi\gamma_{(001)}$ и выразив R через R_1, R_2 и v из формулы (1) для объема, получаем

$$f = (a+b)[v + (1-\beta)R_1^3 - \beta R_2^3]^{2/3} + (c-b)R_1^2 - (c-1)R_2^2 \quad (3)$$

с коэффициентами

$$a = (\gamma_i - \gamma_{\mathrm{SiO_2}})/\gamma_{(001)},$$

$$b = \gamma_1/\gamma_{(001)}\cos\alpha_1,$$

$$c = \gamma_2/\gamma_{(001)}\cos\alpha_2.$$

В соответствии с расчетами [10] поверхностные энергии Zn_3P_2 равны $\gamma_1 = \gamma_{(101)} = 0.60\,\mathrm{J/m^2}$, $\gamma_2 = \gamma_{(112)} = 0.84\,\mathrm{J/m^2}$, $\gamma_{(001)} = 1.03\,\mathrm{J/m^2}$, что дает $b = 1.01$ и $c = 1.15$. Для данной системы в выражении (3) известны все коэффициенты, кроме a (поскольку неизвестна энергия интерфейса γ_i). Естественно считать $\gamma_i < \gamma_{\mathrm{SiO_2}}$, поэтому $a < 0$. Неравенства $c - b > 0$ и $c - 1 > 0$ чрезвычайно важны в дальнейшем. Диффузионный обмен материалом между гранями должен быть достаточно быстрым для осуществления перехода в энергетически выгодную конфигурацию [17,18]. Релаксация упругих напряжений при росте на рассогласованных подложках (параметр рассогласования между Zn_3P_2 и InP равен 2% [10]) не учитывается, поскольку такая релаксация должна происходить внутри отверстия [19,20].

Частные производные f по переменным R_1 и R_2 равны

$$\frac{\partial f}{\partial R_1} = \frac{2(a+b)(1-\beta)}{[v + (1-\beta)R_1^3 - \beta R_2^3]^{1/3}}R_1^2 + 2(c-b)R_1 > 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial f}{\partial R_2} = \frac{2(a+b)\beta}{[v + (1-\beta)R_1^3 - \beta R_2^3]^{1/3}}R_2^2 - 2(c-1)R_2. \quad (5)$$

Минимум поверхностной энергии по переменной R_1 достигается при $R_1 = 0$, что соответствует исчезновению верхней грани. Как функция R_2 поверхностная энергия f имеет минимум при $R_2 = R_{2*}$, соответствующем нулю производной (5). Это оптимальное значение зависит от объема v и R_1 согласно

$$v = \varepsilon R_{2*}^3 - (1-\beta)R_1^3, \quad \varepsilon = \left[\frac{(a+b)\beta}{c-1}\right]^3 - \beta. \quad (6)$$

Таким образом, имеем два уравнения (1) и (6), связывающие три неизвестные величины: R, R_1 и R_2. Связь (1) является геометрической и удовлетворяет начальному условию $R_1 = R_2 = R = R_0$ при $v = 0$. Уравнение (6) отвечает минимуму энергии и начальному условию не удовлетворяет. Это означает, что энергетически выгодное значение $R_2 = R_{2*}$ устанавливается по достижении некоторого объема. Нахождение трех неизвестных R, R_1 и R_2 на основании энергетических соображений невозможно. Мы можем, однако, описать эволюцию формы островка в безразмерных переменных

$$z = \frac{V}{V_{\max}},\ V_{\max} = \frac{\pi\tan\alpha_1}{3}R^3,\ x = \frac{R_1}{R},\ y = \frac{R_2}{R}. \quad (7)$$

Очевидно, $V_{\max}$ есть максимальный объем островка в виде полной пирамиды с основанием R, поэтому $0 \leqslant z \leqslant 1$. Уравнения (1) и (6) принимают вид

$$z = 1 - (1-\beta)x^3 - \beta y^3, \quad z = \varepsilon y_*^3 - (1-\beta)x^3. \quad (8)$$

Теперь можно построить следующую последовательность стадий роста островка.

Стадия 1 (геометрическая)

$$x = 1, \quad y = \left(1 - \frac{z}{\beta}\right)^{1/3}, \quad 0 \leqslant z \leqslant z_*. \quad (9)$$

Трехмерный островок растет, увеличивая длину боковых фасеток (112) в отсутствие (101). Стадия 1 заканчивается при достижении z_*, при котором $y(z_*) = y_*(z_*)$: $z_* = \beta[\varepsilon - (1-\beta)]/(\beta+\varepsilon)$. Интересная ситуация с конкуренцией различных фасеток требует $0 < z_* < 1$, что накладывает определенные ограничения на значения a .

Стадия 2 (энергетическая)

$$x = \left[\frac{1}{1-\beta}\left(\frac{\varepsilon}{\beta+\varepsilon} - z\right)\right]^{1/3},$$

$$y = y_* = \frac{1}{(\beta+\varepsilon)^{1/3}}, \quad z_* \leqslant z \leqslant z_1. \quad (10)$$

На данной стадии образуются боковые грани (101), что соответствует убыванию $x(z)$. Значение y постоянно и равно энергетически выгодному y_*. Стадия 2 заканчивается при достижении $z_1 = z_*/\beta$, где $x(z_1) = y_*$ и боковые грани (112) полностью исчезают.

Стадия 3 (переход от усеченной к полной пирамиде)

$$x = (1-z)^{1/3}, \quad y = x.$$

На этой стадии увеличение объема происходит за счет увеличения длины боковых фасеток (101), которые растут до полной пирамиды ($x = 0$ при $z = 1$).

На рис. 2 приведены зависимости x и y от z при $\varepsilon = 0.485$ и 3, а также аспектные соотношения $H_1/R = \tan\alpha_1(1 - x)$ и $H_2/R = \tan\alpha_2(x - y)$, где H_1 и H_2 — высоты соответствующих сегментов. При $\varepsilon = 0.485$ фасетки (112) имеют малую длину и рано исчезают, после чего островок растет за счет увеличения фасеток (101). При увеличении ε до 3 фасетки (112) достигают значительной длины и сосуществуют с фасетками (101) длительное время. На рис. 3, a приведены зависимости полной площади поверхности островка S_{tot} (в единицах $\pi R^2/\cos\alpha_1$) от объема, определяемые выражением $S_{tot}\cos\alpha_1/\pi R^2 = 1 - x^2 + \delta(x^2 - y^2) + \cos\alpha_1 y^2$, где $\delta = \cos\alpha_1/\cos\alpha_2 = 0.812$. На рис. 3, b представлены удельные доли площадей поверхности фасеток (001) и (112). При $\varepsilon = 0.485$ фасетки (112) быстро исчезают, как и на рис. 2. При $\varepsilon = 3$ фасетки (112) ограничивают островок вплоть до объема $z_* = 0.532$ и исчезают только при $z_1 = 0.732$. Четыре типа морфологии (усеченная пирамида с гранями (112), усеченная пирамида с комбинированными гранями (112) и (101), усеченная пирамида с гранями (101) и полная пирамида с гранями (101)) присутствуют в течение длительного времени.

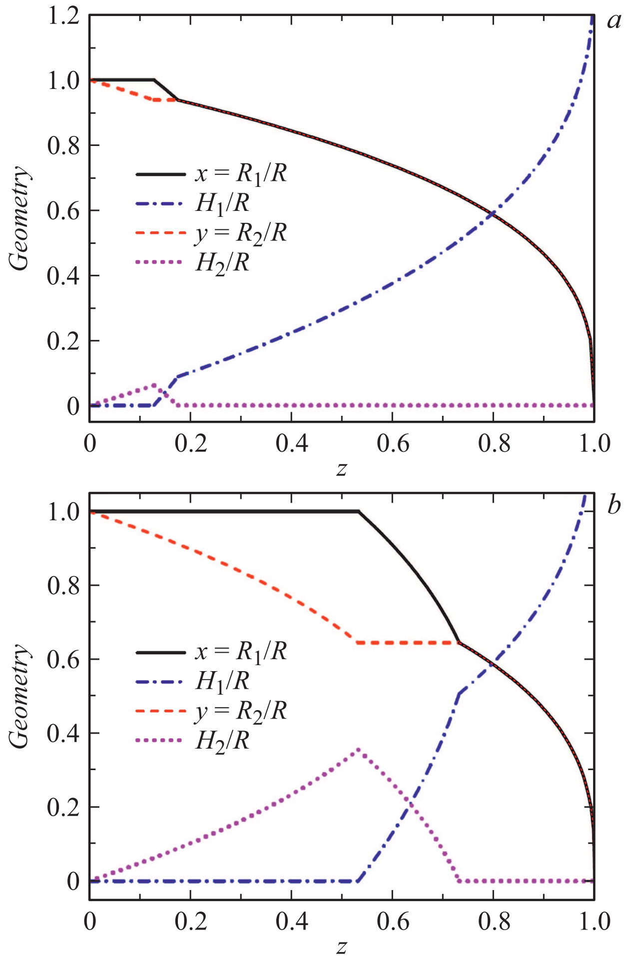

Рис. 2. Зависимости x, H_1/R и y, H_2/R от z при $\varepsilon = 0.485$ (a) и 3 (b).

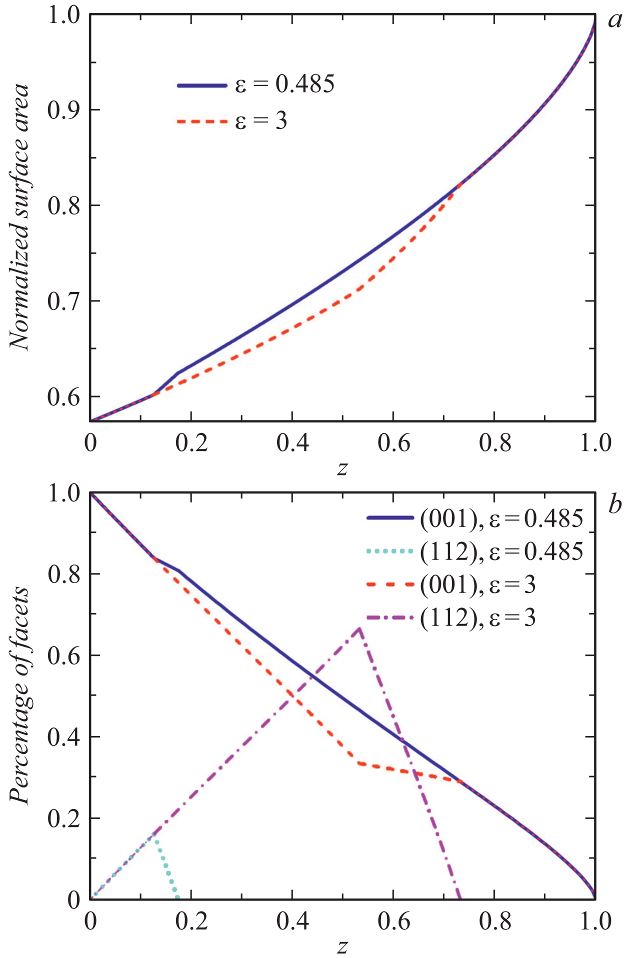

Рис. 3. a — безразмерная площадь поверхности островка $S_{tot}\cos\alpha_1/\pi R^2$ в зависимости от z при $\varepsilon = 0.485$ и 3; b — доли площади поверхности фасеток (001) и (112) в зависимости от z при $\varepsilon = 0.485$ и 3.

В работе построена энергетическая модель роста островка в методе СЭ и дана классификация морфологии в зависимости от объема островка, качественно отвечающая росту островков Zn_3P_2. Предложенная модель и ее обобщения могут применяться для моделирования и управления формой островков при СЭ для широкого круга материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 19-72-30004.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Noborisaka, J. Motohisa, T. Fukui, Appl. Phys. Lett., **86**, 213102 (2005). DOI: 10.1063/1.1935038

[2] H. Sekiguchi, K. Kishino, A. Kikuchi, Appl. Phys. Lett., **96**, 231104 (2010). DOI: 10.1063/1.3443734

[3] Q. Gao, V.G. Dubrovskii, P. Caroff, J. Wong-Leung, L. Li, Y. Guo, L. Fu, H.H. Tan, C. Jagadish, Nano Lett., **16**, 4361 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01461

[4] J. Vukajlovic-Plestina, W. Kim, L. Ghisalberti, G. Varnavides, G. Tütüncuoglu, H. Potts, M. Friedl, L. Güniat, W.C. Carter, V.G. Dubrovskii, A. Fontcuberta i Morral, Nature Commun., **10**, 869 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-08807-9

[5] W. Kim, V.G. Dubrovskii, J. Vukajlovic-Plestina, G. Tütncüoglu, L. Francaviglia, L. Güniat, H. Potts, M. Friedl, J.P. Leran, A. Fontcuberta i Morral, Nano Lett., **18**, 49 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03126

[6] C.-Y. Chi, C.-C. Chang, S. Hu, T.-W. Yeh, S.B. Cronin, P.D. Dapkus, Nano Lett., **13**, 2506 (2013). DOI: 10.1021/nl400561j

[7] M. Bollani, A. Fedorov, M. Albani, S. Bietti, R. Bergamaschini, F. Montalenti, A. Ballabio, L. Miglio, S. Sanguinetti, Crystals, **10**, 57 (2020). DOI: 10.3390/cryst10020057

[8] P. Aseev, A. Fursina, F. Boekhout, F. Krizek, J.E. Sestoft, F. Borsoi, S. Heedt, G. Wang, L. Binci, S. Martí-Sánchez, T. Swoboda, R. Koops, E. Uccelli, J. Arbiol, P. Krogstrup, L.P. Kouwenhoven, P. Caroff, Nano Lett., **19**, 218 (2019). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b03733

[9] S. Mokkapati, P. Lever, H.H. Tan, C. Jagadish, K.E. McBean, M.R. Phillips, Appl. Phys. Lett., **86**, 113102 (2005). DOI: 10.1063/1.1875745

[10] S. Escobar Steinvall, E.Z. Stutz, R. Paul, M. Zamani, N.Y. Dzade, V. Piazza, M. Friedl, V. de Mestral, J.-P. Leran, R.R. Zamani, A. Fontcuberta i Morral, Nanoscale Adv., **3**, 326 (2021). DOI: 10.1039/D0NA00841A

[11] G.M. Kimball, A.M. Mueller, N.S. Lewis, H.A. Atwater, Appl. Phys. Lett., **95**, 112103 (2009). DOI: 10.1063/1.3225151

[12] M. Bhushan, A. Catalano, Appl. Phys. Lett., **38**, 39 (1981). DOI: 10.1063/1.92124

[13] T. Suda, K. Kakishita, J. Appl. Phys., **71**, 3039 (1992). DOI: 10.1063/1.350989

[14] J.P. Bosco, G.M. Kimball, N.S. Lewis, H.A. Atwater, J. Cryst. Growth., **363**, 205 (2013). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.10.054

[15] R. Paul, N. Humblot, S. Escobar Steinvall, E.Z. Stutz, S.S. Joglekar, J.-B. Leran, M. Zamani, C. Cayron, R. Logé, A.G. del Aguila, Q. Xiong, A. Fontcuberta i Morral, Cryst. Growth Design, **20**, 3816 (2020). DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00125

[16] M. Zeghouane, Y. André, G. Avit, J. Jridi, C. Bougerol, P.-M. Coulon, P. Ferret, D. Castelluci, E. Gil, P. Shields, V.G. Dubrovskii, A. Trassoudaine, Nano Futures, **4**, 025002 (2020). DOI: 10.1088/2399-1984/ab8450

[17] V.G. Dubrovskii, Phys. Status Solidi B, **171**, 345 (1992). DOI: 10.1002/pssb.2221710206

[18] M. Albani, R. Bergamaschini, M. Salvalaglio, A. Voigt, L. Miglio, F. Montalenti, Phys. Status Solidi B, **256**, 1800518 (2019). DOI: 10.1002/pssb.201800518

[19] F. Glas, Phys. Rev. B, **74**, 121302(R) (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.121302

[20] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, X. Zhang, R.A. Suris, Cryst. Growth Design, **10**, 3949 (2010). DOI: 10.1021/cg100495b