

08.2

## Асимптотическая стадия роста автокаталитических III–V нитевидных нанокристаллов методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© В.Г. Дубровский<sup>1</sup>, М.В. Рылькова<sup>1</sup>, А.С. Соколовский<sup>1</sup>, Ж.В. Соколова<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный экономический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 октября 2021 г.

В окончательной редакции 11 октября 2021 г.

Принято к публикации 18 октября 2021 г.

Впервые построена аналитическая теория автокаталитического роста III–V нитевидных нанокристаллов (ННК) методом молекулярно-пучковой эпитаксии на асимптотической стадии, когда ННК адсорбируют все атомы III группы, поступающие из газовой фазы. Найдено выражение для длины затенения, соответствующее полной блокировке потока на поверхность подложки при молекулярно-пучковой эпитаксии. Получены решения для длины и радиуса ННК в зависимости от толщины осажденного материала. Показано, что длина ННК увеличивается, а их радиус уменьшается при уменьшении расстояния между ННК и увеличении соотношения потоков V/III.

**Ключевые слова:** III–V нитевидные нанокристаллы, эффект затенения, длина, радиус, поверхностная плотность, моделирование.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.03.51976.19049

III–V нитевидные нанокристаллы (ННК) являются перспективными объектами для создания оптоэлектронных гетероструктур, совмещенных с кремниевой платформой [1]. Благодаря эффективной релаксации упругих напряжений на боковых поверхностях III–V ННК могут выращиваться на рассогласованных подложках кремния без формирования дислокаций несоответствия [2,3]. Например, известные сложности получения когерентного InAs на Si (рассогласование решеток 11.6%) [4] могут быть преодолены в геометрии ННК с диаметром менее критического (25 nm) [3]. III–V ННК выращиваются по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) с использованием катализаторов Au [5] или металлов III группы (Ga, In) (в последнем случае ПЖК-рост называют автокаталитическим [6]) либо методом селективной эпитаксии [7]. Большинство используемых моделей роста ННК (их обзор можно найти в [8]) относится к одиночному ННК и пренебрегает коллективными эффектами, в том числе эффектом затенения (или теневым эффектом) блокировки направленных потоков на подложку и боковые поверхности ННК при молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [9].

Поток атомов группы III (Ga), попадающий на поверхность подложки между ННК, приводит либо к росту паразитного слоя [10,11], либо к отражению от поверхности оксидной маски [12]. Важную роль в кинетике роста ННК играет их радиальное расширение [11], особенно для автокаталитических ННК [13]. В работе [13] дан теоретический анализ данных по МПЭ-росту автокаталитических ННК GaP в упорядоченных массивах отверстий на поверхностях SiO<sub>x</sub>/Si(111) с учетом отраженного потока Ga, радиального роста и эффекта

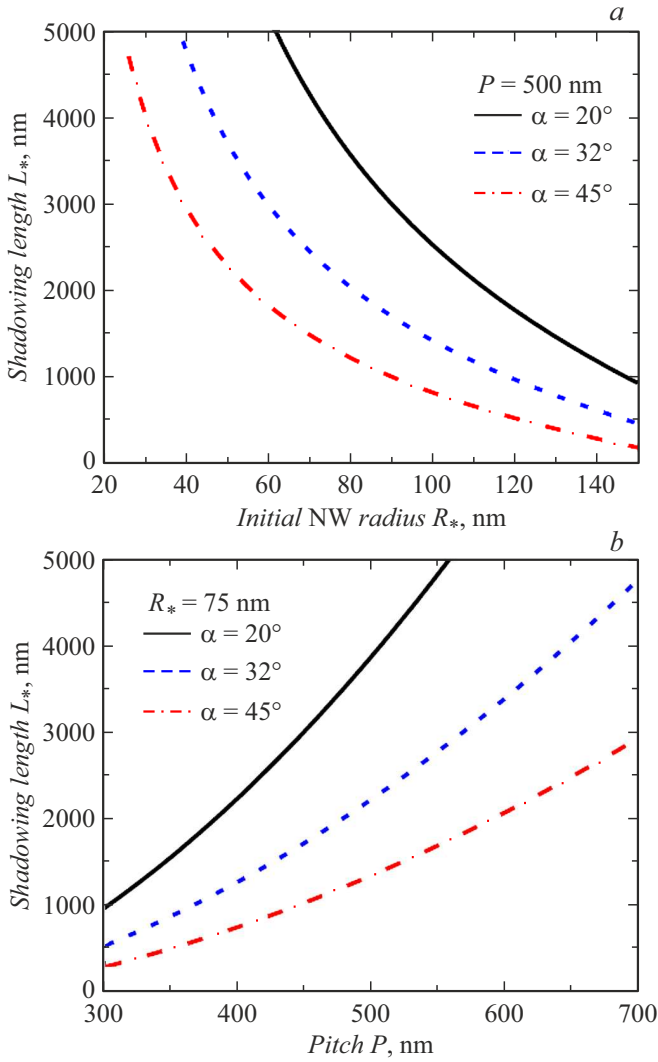
затенения подложки. Было показано, что поток Ga на ННК стремится к максимальному значению, равному прямому потоку на площадь поверхности, приходящейся на один ННК. Целью настоящей работы является построение теории МПЭ-роста ННК на этой стадии.

Рассматриваются потоки элементов групп III (индекс 3) и V (индекс 5), направленные под одинаковым углом к нормали к поверхности:  $\alpha_3 = \alpha_5 = \alpha$ . Из условия материального баланса для атомов Ga имеем

$$v_3 \cos \alpha = N \frac{d}{dt} (\pi R^2 L) + N \frac{dV_{drop}}{dt} + v_r. \quad (1)$$

Здесь  $v_3 \cos \alpha$  — скорость осаждения Ga (эквивалентная скорость двумерного роста) из потока  $v_3$  [nm/s],  $N$  — поверхностная плотность цилиндрических ННК одинакового радиуса  $R$  и длины  $L$ ,  $V_{drop}$  — объем капли на вершине ННК при ПЖК-росте,  $v_r$  — поток Ga, попадающий на подложку. При росте в регулярном квадратном массиве шага  $P$  имеем  $N = 1/P^2$ . Толщина осаждения Ga за время  $t$  равна  $H = v_3 \cos \alpha \cdot t$ . Объем капли в дальнейшем предполагаем постоянным:  $dV_{drop}/dt = 0$ , что требует определенного соотношения между контактным углом капли  $\beta$  и радиусом  $R$  в цилиндрической геометрии [14].

Начало асимптотической стадии соответствует обращению в нуль потока Ga на поверхность ( $v_r = 0$ ), при этом ННК потребляют весь осаждаемый материал согласно (1). Это происходит при определенных значениях  $H_*$ ,  $R_*$ ,  $L_*$ , а также контактного угла капли  $\beta_*$ . Если непосредственно перед началом асимптотической стадии объем ННК увеличивался за счет прямого попадания Ga в каплю и на боковую поверхность ННК [8], из



**Рис. 1.** Длина затенения, соответствующая полной блокировке поверхности подложки при МПЭ, в зависимости от радиуса ННК в начале асимптотической стадии при фиксированном  $P = 500$  nm и трех различных  $\alpha$  (a) и от расстояния между ННК при фиксированном  $R_* = 75$  nm и тех же значениях  $\alpha$  (b).

соотношения

$$\frac{d}{dt}(\pi R^2 L) = (\pi R^2 \chi + 2RL \sin \alpha) v_3 = \frac{v_3 \cos \alpha}{N} \quad (2)$$

при  $R = R_*$ ,  $L = L_*$  и  $\chi = \chi_*$  получаем длину затенения в виде

$$L_* = \frac{\cot \alpha}{2NR_*} - \frac{\pi R_* \chi_*}{2 \sin \alpha}. \quad (3)$$

В приведенных выражениях  $\chi = \chi_3 = \chi_5$  — геометрическая функция углов  $\alpha$  и  $\beta$ , определяющая площадь сечения капли направленным потоком при МПЭ [15]. Согласно данным рис. 1, длина  $L_*$  убывает с ростом  $R_*$  и возрастает с ростом расстояния между ННК  $P$ . Естественно, асимптотическая стадия наступает раньше при больших углах падения потока  $\alpha$ . В плотных массивах широких ННК асимптотическая стадия наступает факти-

чески в самом начале роста (при длине ННК  $\cong 300$  nm для  $R_* = 75$  nm,  $P = 300$  nm и  $\alpha = 45^\circ$ ).

Записывая (1) при  $v_r = 0$  в терминах  $H$  в виде  $d(R^2 L)/dH = 1/(\pi N)$  и интегрируя с соответствующим начальным условием, получаем

$$R = \left( \frac{h}{\pi N L} \right)^{1/2}, \quad h = H - H_* + \pi N R_*^2 L_*. \quad (4)$$

Закон удлинения ННК описывается известным выражением [8,10,11]:

$$\frac{dL}{dh} = \frac{\chi}{\cos \alpha} + \frac{2\xi_3 \lambda_{inc} \tan \alpha}{\pi R}, \quad (5)$$

означающим, что длина ННК увеличивается за счет прямого попадания материала в каплю и диффузии фракции атомов Ga  $\xi_3$  с длины  $\lambda_{inc}$ , в данном случае лимитированной встраиванием в ступени и боковым ростом ННК. Весь остальной материал затрачивается на боковой рост. Подстановка выражения (4) для  $R$  в (5) приводит к уравнению Чини, которое исследовано в [16]. При автокаталитическом росте часто выполнено соотношение  $dL/dt = \chi v_5$ , означающее, что скорость удлинения ННК пропорциональна атомарному потоку элемента группы V (As) в каплю [17,18]. Переписав это выражение в виде

$$\frac{dL}{dh} = \frac{\chi}{\cos \alpha} \frac{v_5}{v_3} \quad (6)$$

и приравняв его к (5), получаем

$$\chi = \frac{1}{v_5/v_3 - 1} \frac{2\xi_3 \lambda_{inc} \sin \alpha}{\pi R}. \quad (7)$$

Таким образом, постоянство объема капли Ga требует уменьшения  $\chi$  (а значит, и контактного угла  $\beta$ ) при росте радиуса ННК  $R$ .

Используя (7) в (5), получаем закон удлинения автокаталитического ННК

$$\frac{dL}{dh} = c \left( \frac{L}{h} \right)^{1/2}, \quad c = \frac{1}{1 - v_3/v_5} \frac{2\xi_3 \lambda_{inc} \tan \alpha}{\pi} (\pi N)^{1/2}. \quad (8)$$

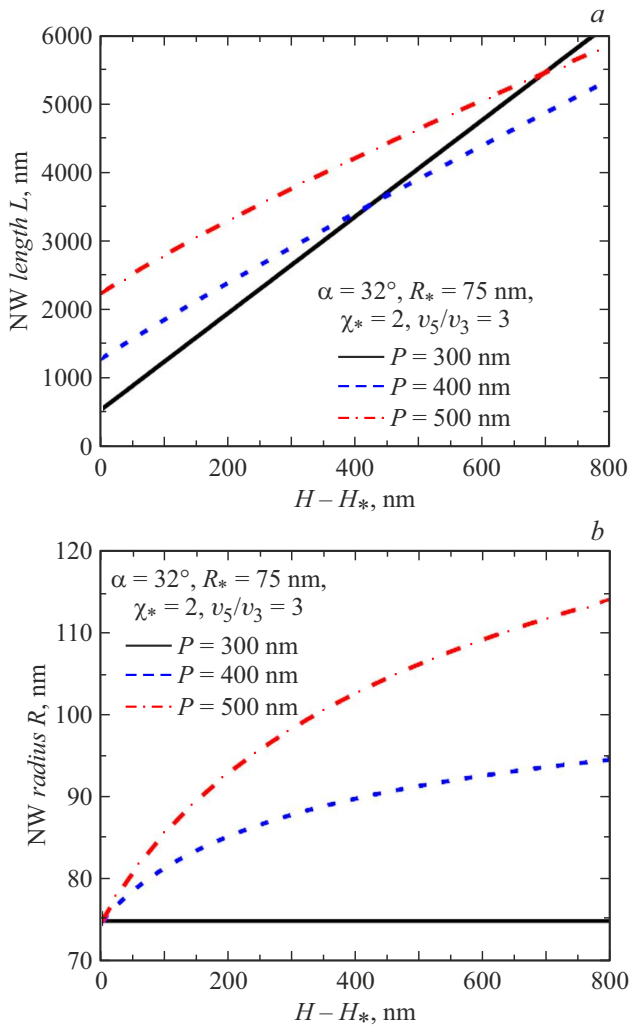
Его решение имеет вид

$$L = \left[ \sqrt{L_*} + c(\sqrt{h} - \sqrt{h_*}) \right]^2, \quad h_* = \pi N R_*^2 L_*. \quad (9)$$

Асимптотики при  $h \gg h_*$

$$L \rightarrow c^2 h, \quad R \rightarrow R_c = \frac{1}{(\pi N)^{1/2} c} \quad (10)$$

показывают, что длина ННК при больших временах пропорциональна толщине осажденного Ga и увеличивается с ростом коэффициента  $c$ . Радиус ННК стремится к стационарному значению  $R_c$ , которое уменьшается с ростом  $c$ . Поскольку значение  $R_N = 1/(\pi N)^{1/2}$  соответствует слиянию ННК в сплошную пленку, рост



**Рис. 2.** Длина (a) и радиус (b) ННК в зависимости от толщины осаждения Ga с начала асимптотической стадии  $H - H_*$  при параметрах, указанных на рисунке и в табл. 1, для трех различных  $P$  и фиксированного соотношения атомарных потоков V/III  $v_5/v_3 = 3$ . При минимальном  $P = 300$  nm асимптотическая стадия начинается при меньшей длине, однако в данном случае ННК растут только вверх и становятся длиннее других на позднем этапе роста. При увеличении расстояния между ННК усиливается радиальный рост, в результате чего зависимость длины ННК от  $H - H_*$  (или от времени роста) медленнее линейной.

**Таблица 1.** Расчетные параметры кривых на рис. 2

$P$ , nm	$L_*$ , nm	$c$	$R_c$ , nm	$\chi_c$
300	516	2.66	64	2
400	1263	1.995	113	1.327
500	2224	1.596	177	0.847

изолированных ННК при больших временах возможен только при  $c > 1$ .

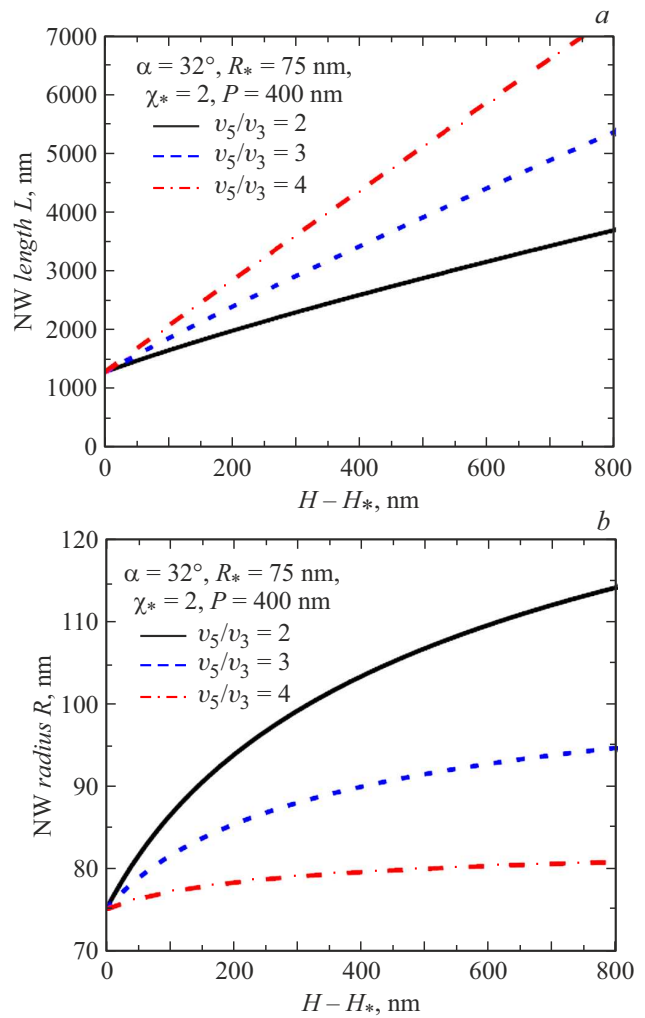
Разумеется, радиальный рост ННК может происходить только при  $R_* < R_c$ . В противном случае радиус ННК

остается постоянным во времени, а его длина определяется обычным выражением

$$L = L_* + \frac{\chi_*}{\cos \alpha} \frac{v_5}{v_3} (H - H_*). \quad (11)$$

Отметим также важные соотношения, следующие из (7), (8) и (10):

$$c = \pi^{1/2} \chi_* \frac{v_5 R_*}{v_3 P}, \quad \chi = \chi_* \frac{R_*}{R}, \quad R_c = \frac{v_3}{v_5} \frac{1}{\pi \chi_*} \frac{P^2}{R_*}. \quad (12)$$



**Рис. 3.** Длина (a) и радиус (b) ННК в зависимости от толщины осаждения Ga при фиксированном  $P = 400$  nm и трех различных соотношениях атомарных потоков V/III. Остальные параметры приведены в табл. 2. Осевой рост усиливается и радиальный рост ослабевает при увеличении соотношения потоков V/III.

**Таблица 2.** Расчетные параметры кривых на рис. 3

$v_5/v_3$	$c$	$R_c$ , nm	$\chi_c$
2	1.33	170	0.882
3	1.995	113	1.327
4	2.66	85	1.765

Они показывают непосредственно, что длина ННК увеличивается, а радиус уменьшается при увеличении соотношения потоков  $V/III$   $v_5/v_3$  и уменьшении расстояния между ННК  $P$ .

Формулы (4) и (9) для радиуса и длины автокаталитических ННК, а также соотношения (12) на асимптотической стадии роста являются основным результатом работы, проиллюстрированным на рис. 2 и 3. На рис. 2 приведены зависимости длины и радиуса ННК от толщины осажденного  $GaH - H_*$  при фиксированном  $v_5/v_3$  и различных  $P$ , а на рис. 3 — те же зависимости при фиксированном  $P$  и различных  $v_5/v_3$ . Кривые на рис. 2 получены при  $\alpha = 32^\circ$ ,  $\chi_* = 2$  ( $\beta_* = 135^\circ$ ),  $R_* = 75$  nm,  $v_5/v_3 = 3$ , остальные расчетные параметры представлены в табл. 1. Кривые на рис. 3 получены при  $\alpha = 32^\circ$ ,  $\chi_* = 2$ ,  $R_* = 75$  nm,  $P = 400$  nm, остальные параметры приведены в табл. 2. Заметим, что полученные асимптотические значения  $\chi_c$  в обоих случаях соответствуют уменьшению контактного угла капли от  $135^\circ$  до примерно  $90^\circ$ , что должно приводить к смене кристаллической фазы ННК GaAs с кубической на гексагональную и обратно в соответствии с [19].

В заключение отметим, что построенная модель допускает простые аналитические решения для длины и радиуса автокаталитических ННК на асимптотической стадии МПЭ-роста с учетом коллективного эффекта затенения. Результаты демонстрируют возможность управления морфологией ННК с помощью соотношения потоков  $V/III$  и расстояния между ННК.

### Финансирование работы

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

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них 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] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, X. Zhang, R.A. Suris, Cryst. Growth Des., **10**, 3949 (2010). DOI: 10.1021/cg100495b
- [4] G.E. Cirilin, 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
- [5] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett., **4**, 89 (1964). DOI: 10.1063/1.1753975
- [6] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, A. Fontcuberta i Morral, Phys. Rev. B, **77**, 155326 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.155326
- [7] S. Hertenberger, D. Rudolph, M. Bichler, J.J. Finley, G. Abstreiter, G. Koblmüller, J. Appl. Phys., **108**, 114316 (2010). DOI: 10.1063/1.3525610
- [8] V.G. Dubrovskii, F. Glas, in: *Fundamental properties of semiconductor nanowires*, ed by N. Fukata, R. Rurali (Springer, 2020), p. 3–107. DOI: 10.1007/978-981-15-9050-4\_1
- [9] N.V. Sibirev, M. Tchernycheva, M.A. Timofeeva, J.C. Harmand, G.E. Cirilin, V.G. Dubrovskii, J. Appl. Phys., **111**, 104317 (2012). DOI: 10.1063/1.4718434
- [10] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов, ФТП, **39** (5), 587 (2005). [G.E. Cirilin, V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, I.P. Soshnikov, Y.B. Samsonenko, A.A. Tonkikh, V.M. Ustinov, Semiconductors, **39** (5), 557 (2005). DOI: 10.1134/1.1923565]
- [11] M.C. Plante, R.R. LaPierre, J. Appl. Phys., **105**, 114304 (2009). DOI: 10.1063/1.3131676
- [12] S.J. Gibson, R.R. LaPierre, Nanotechnology, **25**, 415304 (2014). DOI: 10.1088/0957-4484/25/41/415304
- [13] F. Oehler, A. Cattoni, A. Scaccabarozzi, J. Patriarche, F. Glas, J.C. Harmand, Nano Lett., **18**, 701 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03695
- [14] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, G.E. Cirilin, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, N.V. Sibirev, V.M. Ustinov, Phys. Status Solidi B, **241**, R30 (2004). DOI: 10.1002/pssb.200409042
- [15] F. Glas, Phys. Status Solidi B, **247**, 254 (2010). DOI: 10.1002/pssb.200945456
- [16] V.G. Dubrovskii, Nanomaterials, **11**, 2378 (2021). DOI: 10.3390/nano11092378
- [17] F. Glas, M.R. Ramdani, G. Patriarche, J.C. Harmand, Phys. Rev. B, **88**, 195304 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.195304
- [18] J. Tersoff, Nano Lett., **15**, 6609 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02386
- [19] V.G. Dubrovskii, Cryst. Growth Des., **17**, 2544 (2017). DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00076