

05.3;08.2

## Механизм роста монослоя на верхней грани Ga-каталитических нитевидных нанокристаллов GaAs и GaP

© А.А. Корякин<sup>1</sup>, Ю.А. Еремеев<sup>2</sup>, С.В. Федина<sup>3</sup>, В.В. Федоров<sup>3</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский

Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: koryakinaa@spbau.ru

Поступило в Редакцию 2 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 10 ноября 2021 г.

Принято к публикации 10 ноября 2021 г.

Исследован механизм роста монослоя на верхней грани Ga-каталитических нитевидных нанокристаллов GaAs и GaP. В рамках теоретической модели определены максимальная степень заполнения монослоя за счет вещества в капле катализатора, скорость роста нитевидных нанокристаллов и содержание атомов V группы в капле в зависимости от условий роста. Получены оценки коэффициента переиспарения фосфора от соседних нитевидных нанокристаллов и подложки на основе сравнения теоретической и экспериментальной скорости роста Ga-каталитических нитевидных нанокристаллов GaP.

**Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы III–V, механизм роста пар–жидкость–кристалл, нуклеация.

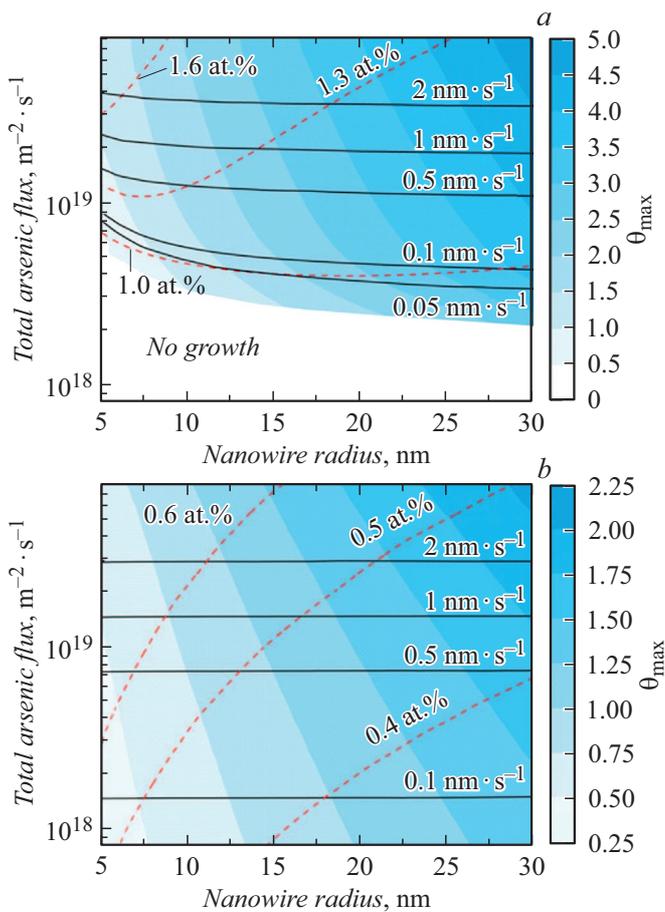
DOI: 10.21883/PJTF.2022.04.52079.19011

В последнее время благодаря развитию методов *in situ* ПЭМ-исследований (ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия) роста нитевидных нанокристаллов (ННК) III–V по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) стало возможным изучение процесса роста верхней грани ННК, находящейся под частицей катализатора, в реальном масштабе времени [1–5]. Это стимулировало появление ряда теоретических работ, посвященных исследованию морфологии границы раздела катализатор–ННК [1–4] и механизмов роста монослоя на верхней грани ННК [5–9]. Было обнаружено, что полный цикл формирования монослоя может содержать инкубационный период либо представляет собой непрерывный процесс [6]. В первом случае скорость роста ННК ограничена нуклеацией двумерных островков на границе раздела катализатор–ННК. Во втором случае имеет место безбарьерный механизм формирования ступени. Также обнаружено, что на механизм формирования монослоя влияет морфология границы раздела катализатор–ННК. Целью настоящей работы является исследование режимов роста монослоя при формировании Ga-каталитических (автокаталитический ПЖК-рост) ННК GaAs и GaP методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Согласно работам [6,8,10], в этом случае скорость роста верхней грани ННК ограничена нуклеацией и из-за низкой растворимости мышьяка и фосфора в галлии могут реализоваться следующие два режима роста монослоя. Если после нуклеации нового монослоя разница между максимальным числом атомов V группы в капле  $N_V$  и равновесным числом атомов V группы  $N_{Veq}$  больше, чем количество атомов V группы в монослое  $N_{ML}$ , то монослой растет в

„быстром режиме“, ограниченном диффузией частиц V группы в капле. Если выполнено обратное неравенство, т.е. разность  $N_V - N_{Veq}$  меньше, чем  $N_{ML}$ , то сначала монослой формируется в быстром режиме за счет вещества в капле до степени заполнения, приблизительно равной  $\theta_{max} = (N_V - N_{Veq})/N_{ML}$  [6,9]. Затем наступает „медленный режим“ роста, когда скорость роста монослоя ограничена транспортом атомов V группы в каплю из газовой фазы. Данный режим наблюдается при малых радиусах ННК и/или малом потоке частиц V группы. Эти два сценария реализуются, если граница раздела катализатор–ННК содержит только одну грань кристалла III–V, т.е. фасетирования верхней грани ННК не наблюдается.

Для исследования режимов роста монослоя воспользуемся моделью автокаталитического ПЖК-роста ННК III–V, построенной в работе [8]. Моделирование роста монослоя проводится в два этапа. На первом этапе в рамках классической теории нуклеации моделируется процесс зарождения островка на поверхности заполненного монослоя. Время роста пересыщения оценивается с учетом уравнения материального баланса для частиц V группы в капле. На втором этапе моделируется латеральный рост монослоя и совместно решаются уравнение материального баланса и уравнение для скорости роста монослоя.

На рис. 1 представлены результаты моделирования роста ННК GaAs, имеющих структуру сфалерита, в направлении [111] при различных плотностях суммарного потока частиц V группы в каплю  $j_V^{tot}$ , радиусе ННК  $R_0$  и температуре роста  $T$ . В расчете было использовано значение межфазной энергии границы островка,



**Рис. 1.** Зависимость  $\theta_{\max}$ , скорости роста ННК GaAs (сплошные линии) и молярной доли мышьяка в капле (штриховые линии) от величины потока мышьяка и радиуса ННК при температуре роста 600 (a) и 500°C (b).

полученное в работе [8]:  $\gamma = 0.394 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Контактный угол капли и угол падения потока мышьяка равны  $\beta = 125^\circ$  и  $\alpha_V = 35^\circ$  [11]. Температурная зависимость коэффициента диффузии мышьяка в галлии взята из работы [12]:  $D_V = D_{V0} \exp(-E_V/k_B T)$ , где  $E_V = 0.7 \text{ eV}$ ,  $D_{V0} = 1.59 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Подгоночный коэффициент для скорости роста островка равен  $r_0 = h/\pi$  [8] ( $h$  — высота монослоя). В области, где величина  $\theta_{\max} = (N_V - N_{Veq})/N_{ML}$  меньше единицы, реализуется медленный режим роста (в отсутствие фасетирования верхней грани ННК). Отметим, что пониженное содержание атомов V группы в капле может быть причиной фасетирования из-за растворения верхней грани ННК [4]. С уменьшением температуры область с  $\theta_{\max} < 1$  увеличивается, так как уменьшается растворимость частиц V группы в галлии. С увеличением потока  $j_V^{tot}$  увеличиваются концентрация частиц V группы в капле и, следовательно, величина  $\theta_{\max}$ . Проводя размерный анализ, можно показать [6,9], что величина  $\theta_{\max}$  зависит от радиуса ННК как  $\theta_{\max} \propto (C_V(R_0) - C_{Veq}(T))R_0$ , где  $C_V$  и  $C_{Veq}$  — максимальная и равновесная молярные доли

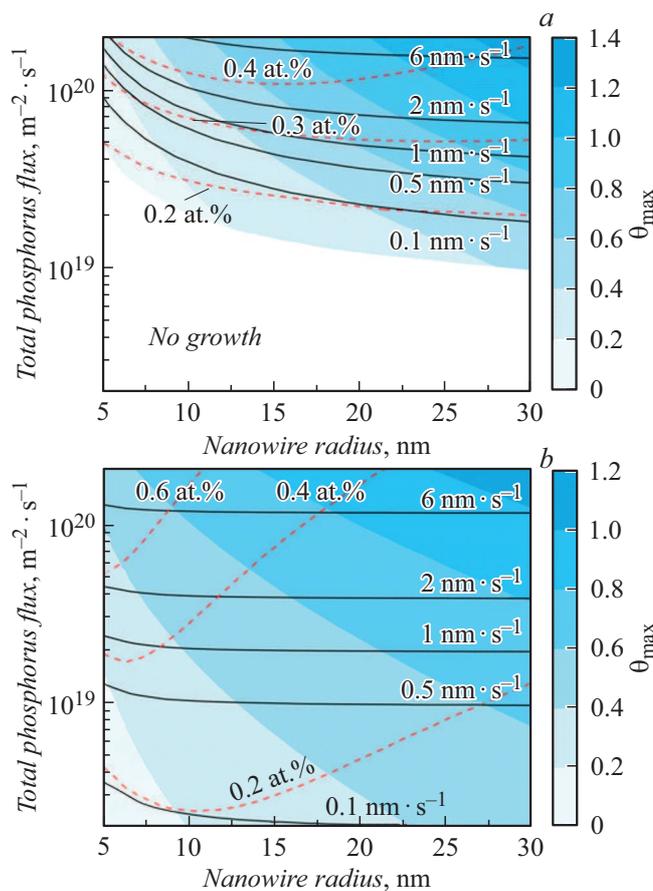
частиц V группы в капле. Поскольку  $C_V$  слабо зависит от  $R_0$  (если радиус  $R_0$  не очень мал), для простых оценок можно аппроксимировать зависимость  $\theta_{\max}$  от  $R_0$  линейной функцией. Этот факт хорошо согласуется с результатами моделирования. При малых  $R_0$  из-за размерного эффекта увеличивается поток десорбции из капли, и в результате наблюдается резкое уменьшение концентрации атомов V группы [6,11]. В области больших значений  $j_V^{tot}$  и  $R_0$  молярная доля  $C_V$  уменьшается с ростом  $R_0$  [8,11]. В этом случае скорость роста ННК слабо зависит от  $R_0$ , так как мало влияние потока десорбции. Это в свою очередь указывает на то, что характерное время нуклеации  $\tau_N$  также слабо зависит от  $R_0$ . С учетом формулы  $\tau_N = 1/\pi R_0^2 I$ , где  $I$  — интенсивность нуклеации, находим, что величина  $I$  и, следовательно,  $C_V$  должны уменьшаться с ростом  $R_0$ . При высоких температурах роста и/или низких потоках  $j_V^{tot}$  существует область, в которой роста ННК фактически не наблюдается. На рис. 1, a белым цветом выделена область со скоростью роста ННК менее  $0.005 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . В данной области суммарный поток частиц V группы из газовой фазы в каплю приблизительно равен потоку десорбции частиц V группы из капли:  $j_V^{tot} S_V = k_V C_V^2 S_d$ , где  $S_V$  — эффективное сечение капли, которое пересекает поток частиц V группы;  $S_d$  — площадь поверхности капли;  $k_V$  — коэффициент десорбции, зависящий от  $C_V$ ,  $R_0$  и  $T$ . Равенство потоков определяет вид изолиний  $C_V = \text{const}$  в данной области.

Плотность суммарного потока атомов V группы в каплю  $j_V^{tot}$  выражается через эквивалентное давление потока (БЕР) частиц V группы согласно формуле [8,11]:  $j_V^{tot} = (1 + \epsilon_V)\eta p_V$ , где  $p_V$  — БЕР потока частиц V группы;  $\epsilon_V$  — коэффициент переиспарения частиц V группы от подложки и соседних ННК;  $\eta$  — коэффициент пересчета, определенный по формуле  $\eta = j_V^{dir}/p_V$  [13];  $j_V^{dir}$  — плотность прямого потока атомов V группы вблизи подложки. В рамках моделей [8,11] путем сравнения экспериментальной [13] и теоретической скорости роста ННК было получено значение  $\epsilon_V$ , близкое к 3. В работах [8,11] использовалось значение  $\eta = 2.3 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$  для молекул  $\text{As}_4$ . Однако величина  $\eta$  зависит от конфигурации МПЭ-установки и калибровки датчика давления [13]. Так, например, коэффициент пересчета для потока  $\text{As}_4$  в эксперименте [14] равен  $1.28 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ . Абсолютное значение потока частиц V группы определялось путем нахождения величины данного потока, при которой происходит смена режима роста планарных слоев GaAs [14] и GaP [15] с Ga-лимитированного режима на V-лимитированный режим. Из сравнения экспериментальной скорости роста ННК [14] с результатами моделирования находим (при  $\gamma = 0.394 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ), что коэффициент переиспарения частиц мышьяка приблизительно равен 7. В таблице приведены условия роста ННК GaAs и GaP.

На рис. 2 представлены результаты моделирования роста ННК GaP со структурой сфалерита в направ-

Значение коэффициента переиспарения  $\varepsilon_V$  в зависимости от условий роста нитевидных нанокристаллов GaAs и GaP [14,15] ( $t$  — время роста,  $V$  — скорость аксиального роста)

$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{min}$	$V, \text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$	$R_0, \text{nm}$	$\beta, ^\circ$	$\text{BER}_{\text{Ga}}, \text{Torr}$	$\text{BER}_V, \text{Torr}$	$\alpha_V, ^\circ$	$\varepsilon_V$
GaAs								
570	10	0.89	51	$\sim 120$	$1.25 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	30	7.0
600	30	1.69	41	$\sim 120$	$1.25 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	30	7.2
GaP								
610	60	0.80	104	$\sim 122$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$1.92 \cdot 10^{-6}$	30	5.8
610	60	1.98	81	$\sim 122$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$2.88 \cdot 10^{-6}$	30	7.2
630	60	2.54	42	$\sim 122$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$3.84 \cdot 10^{-6}$	30	11.1



**Рис. 2.** Зависимость  $\theta_{\max}$ , скорости роста ННК GaP (сплошные линии) и мольной доли фосфора в капле (штриховые линии) от величины потока фосфора и радиуса ННК при температуре роста 600 (a) и 500°C (b).

лении [111]. При построении графиков использовано значение межфазной энергии для островков GaP  $\gamma = 0.47 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Данное значение получено на основе оценки отношения поверхностных энергий кристаллов GaP и GaAs (около 1.2 [16]) и межфазной энергии для островков GaAs [8]. Моделирование проводилось при  $\beta = 120^\circ$ ,  $\alpha_V = 30^\circ$  и коэффициенте диффузии фосфора, определенном в работе [12]:  $E_V = 1.69 \text{ eV}$ ,

$D_{V0} = 4.36 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Отметим, что в настоящей работе предполагается, что диффундируют атомы фосфора. Однако вопрос о сорте частиц фосфора, диффундирующих в жидком галлии, требует дальнейшего изучения. Вид зависимостей  $\theta_{\max}$ ,  $C_V$  и скорости роста ННК от условий роста для систем GaAs и GaP качественно совпадает. В системе GaP граница области, в которой рост ННК не наблюдается, сдвигается в область больших потоков, так как десорбционный поток фосфора ( $\text{P}_2$ ) выше десорбционного потока мышьяка ( $\text{As}_2$ ). Также по причине большего потока десорбции скорость роста ННК GaP ниже, чем в случае ННК GaAs (при одинаковом значении  $j_V^{\text{tot}}$ ). Вместе с тем мольная доля фосфора в галлиевом катализаторе в несколько раз меньше, чем мольная доля мышьяка при росте ННК GaAs. Поэтому область существования медленного режима роста монослоя ( $\theta_{\max} < 1$ ) существенно больше.

Для получения значений коэффициента переиспарения фосфора было проведено сравнение экспериментальных данных по скорости роста Ga-каталитических ННК GaP [15] с результатами моделирования (см. таблицу). В работе [15] рост ННК производился методом МПЭ на подложках Si(111) при температуре 610–630°C. Значение коэффициента пересчета  $\text{BER}$  потока молекул  $\text{P}_2$  составило  $\eta = 2.7 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ . Рассчитанное значение коэффициента переиспарения фосфора при росте ННК GaP лежит в интервале значений  $\varepsilon_V = 6–11$ . Большой разброс в значениях  $\varepsilon_V$  связан с разбросом в значениях поверхностной плотности ННК.

Таким образом, в работе исследованы режимы роста монослоя Ga-каталитических ННК GaAs и GaP. Полученные зависимости максимальной степени заполнения монослоя и скорости роста ННК могут быть использованы для оптимизации ПЖК-роста ННК в *in situ* ПЭМ-исследованиях.

### Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках проекта Российского научного фонда № 19-72-30004.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] C.-Y. Wen, J. Tersoff, K. Hillerich, M.C. Reuter, J.H. Park, S. Kodambaka, E.A. Stach, F.M. Ross, *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2), 025503 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.025503
- [2] D. Jacobsson, F. Panciera, J. Tersoff, M.C. Reuter, S. Lehmann, S. Hofmann, K.A. Dick, F.M. Ross, *Nature*, **531** (7594), 317 (2016). DOI: 10.1038/nature17148
- [3] J.-C. Harmand, G. Patriarche, F. Glas, F. Panciera, I. Florea, J.-L. Maurice, L. Travers, Y. Ollivier, *Phys. Rev. Lett.*, **121** (16), 166101 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.166101
- [4] F. Panciera, Z. Baraissov, G. Patriarche, V.G. Dubrovskii, F. Glas, L. Travers, U. Mirsaidov, J.-C. Harmand, *Nano Lett.*, **20** (3), 1669 (2020). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b04808
- [5] C.B. Maliakkal, E.K. Mårtensson, M.U. Tornberg, D. Jacobsson, A.R. Persson, J. Johansson, L.R. Wallenberg, K.A. Dick, *ACS Nano*, **14** (4), 3868 (2020). DOI: 10.1021/acsnano.9b09816
- [6] F. Glas, V.G. Dubrovskii, *Phys. Rev. Mater.*, **4** (8), 083401 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.083401
- [7] В.Г. Дубровский, А.С. Соколовский, И.В. Штром, *Письма в ЖТФ*, **46** (18), 3 (2020). DOI: 10.21883/pjtf.2020.18.49991.18401 [V.G. Dubrovskii, A.S. Sokolovskii, I.V. Shtrom, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (9), 889 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020090187].
- [8] A.A. Koryakin, S.A. Kukushkin, *Phys. Status Solidi B*, **258** (6), 2000604 (2021). DOI: 10.1002/pssb.202000604
- [9] В.Г. Дубровский, *Письма в ЖТФ*, **46** (8), 3 (2020). DOI: 10.21883/pjtf.2020.08.49298.18204 [V.G. Dubrovskii, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (4), 357 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020040203].
- [10] V.G. Dubrovskii, *Cryst. Growth Des.*, **17** (5), 2589 (2017). DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00124
- [11] F. Glas, M.R. Ramdani, G. Patriarche, J.-C. Harmand, *Phys. Rev. B*, **88** (19), 195304 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.195304
- [12] V.A. Gorokhov, T.T. Dedegkaev, Y.L. Ilyin, V.A. Moshnikov, A.S. Petrov, Y.M. Sosov, D.A. Yaskov, *Cryst. Res. Technol.*, **19** (11), 1465 (1984). DOI: 10.1002/crat.2170191112
- [13] M.R. Ramdani, J.C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche, L. Travers, *Cryst. Growth Des.*, **13** (1), 91 (2013). DOI: 10.1021/cg301167g
- [14] A.D. Bolshakov, V.V. Fedorov, N.V. Sibirev, M.V. Fetisova, E.I. Moiseev, N.V. Kryzhanovskaya, O.Y. Koval, E.V. Ubyivovk, A.M. Mozharov, G.E. Cirilin, I.S. Mukhin, *Phys. Status Solidi (RRL)*, **13** (11), 1900350 (2019). DOI: 10.1002/pssr.201900350
- [15] V.V. Fedorov, Y. Berdnikov, N.V. Sibirev, A.D. Bolshakov, S.V. Fedina, G.A. Sapunov, L.N. Dvoretckaia, G. Cirilin, D.A. Kirilenko, M. Tchernycheva, I.S. Mukhin, *Nanomaterials*, **11** (8), 1949 (2021). DOI: 10.3390/nano11081949
- [16] S. Mirbt, N. Moll, K. Cho, J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, **60** (19), 13283 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.60.13283