

08.2

Кинетика радиального роста нитевидных нанокристаллов полупроводниковых соединений III–V при газофазной эпитаксии

© В.Г. Дубровский, С.В. Микушев

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

Поступило в Редакцию 12 августа 2022 г.

В окончательной редакции 12 августа 2022 г.

Принято к публикации 2 сентября 2022 г.

Предложена модель радиального роста нитевидных нанокристаллов (ННК) полупроводниковых соединений групп III–V методом газофазной эпитаксии на маскированных подложках, позволяющая проводить расчеты радиуса ННК как функции его длины. Получены аналитические решения для радиуса ННК на различных стадиях роста. Проведено сравнение результатов модели с экспериментальными данными по кинетике роста ННК GaAs и показано их хорошее согласие.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы III–V, радиальный рост, газофазная эпитаксия, моделирование.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.20.53694.19340

Эпитаксиальный рост нитевидных нанокристаллов (ННК) различных полупроводниковых соединений групп III–V (III–V ННК) на маскированных подложках с упорядоченными массивами отверстий [1–7] позволяет синтезировать однородные по размерам ансамбли ННК и подавить паразитный рост на поверхности подложки. Данные структуры имеют широкие перспективы применения в нанопотонике и наноэлектронике [3,8–10], в том числе на кремниевых и других рассогласованных подложках. Эффективная релаксация упругих напряжений на боковой поверхности позволяет выращивать III–V ННК на подложках кремния без формирования дислокаций несоответствия, а также формировать гетероструктуры в сильно рассогласованных системах материалов [11–14]. Например, известные сложности синтеза InAs на кремнии (параметр рассогласования решеток равен 11.6%) [15] могут быть успешно преодолены в геометрии ННК [13]. Когерентные ННК InAs требуют, однако, достаточно малого радиуса (менее 13 nm согласно [13]) для подавления дислокаций. Это объясняет важность контроля радиуса III–V ННК при их синтезе. Целью настоящей работы является построение аналитической модели радиального роста III–V ННК при газофазной эпитаксии (ГФЭ) на маскированных подложках.

ГФЭ, в частности ГФЭ из металлоорганических соединений (ГФЭМО), III–V ННК на маскированных подложках осуществляется либо по механизму роста пар–жидкость–кристалл (ПЖК) с использованием золота в качестве катализатора [4,7,13,14,16,17], либо по механизму селективной эпитаксии (СЭ) в отсутствие металлического катализатора [5,6]. Подавляющее большинство моделей ПЖК-роста ННК при ГФЭМО рассматривает поверхностную диффузию адатомов элемента группы III с поверхности маски на боковую поверхность

ННК в качестве основного механизма материального обмена между подложкой и ННК [4,16,17] аналогично случаю молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на непротравленных подложках [18]. В работе [2] было показано, что при МПЭ-росте ННК GaP на маскированных подложках кремния основным механизмом материального обмена является не поверхностная диффузия, а реэмиссия (отражение) атомов элемента группы III с поверхности маски SiO_x. Этот подход был развит для случая МПЭ-роста в работе [19]. В [20] была предложена модель ГФЭ-роста III–V ННК на маскированных подложках.

Описание радиального роста ННК при ГФЭ требует рассмотрения двух диффузионных длин адатомов на боковой поверхности ННК, одна из которых (λ_3^{inc}) лимитирована встраиванием в эту поверхность, а другая (λ_3^{des}) — десорбцией [20]. Радиальный рост имеет место только при $\lambda_3^{inc} < \lambda_3^{des}$, в противном случае ННК имеют постоянный радиус. В предположении постоянства объема капли при ПЖК-росте (которое является точным в случае СЭ) для коротких цилиндрических ННК радиуса R и длины $\lambda_3^{inc} < L < \lambda_3^{des}$ были получены уравнения [20]:

$$\frac{d}{dH}(\pi R^2 L) = \left(\chi_d \frac{2\pi R^2}{1 + \cos \beta} + \chi_{nw} 2\pi R L \right) \left(2 - \frac{S_{nw}}{cP^2} \right),$$

$$\frac{dL}{dH} = \left(\frac{2\chi_d}{1 + \cos \beta} + \frac{2\chi_{nw}\lambda_3^{inc}}{R} \right) \left(2 - \frac{S_{nw}}{cP^2} \right). \quad (1)$$

Здесь H — эффективная толщина осаждения материала, χ_d — эффективность пиролиза на поверхности капли или на верхней грани ННК при СЭ, χ_{nw} — эффективность пиролиза на боковой поверхности ННК, β — контактный угол капли на вершине ННК ($\beta = 0$ при СЭ), cP^2 — эффективная площадь поверхности на один ННК при

шаге массива отверстий P , S_{nw} — эффективная площадь сбора атомов группы III при $L < \lambda_3^{des}$. Из (1) нетрудно получить зависимость радиуса ННК от его длины в виде трансцендентного уравнения

$$\begin{aligned} \frac{2\chi_d}{1 + \cos\beta}(R - R_1) + 2\chi_{nw}\lambda_3^{inc} \ln\left(\frac{R}{R_1}\right) \\ = L - \lambda_3^{inc} - \lambda_3^{inc} \ln\left(\frac{L}{\lambda_3^{inc}}\right), \end{aligned} \quad (2)$$

где R_1 — радиус ННК при $L = \lambda_3^{inc}$. Полученное решение не зависит от расстояния между ННК P .

При $R_1/\lambda_3^{inc} \gg 1$ решением (2) является

$$\begin{aligned} \frac{R}{R_1} = 1 + \frac{1}{A} \left[\frac{L}{\lambda_3^{inc}} - 1 - \ln\left(\frac{L}{\lambda_3^{inc}}\right) \right], \\ A = \frac{R_1}{\lambda_3^{inc}} \frac{2\chi_d}{1 + \cos\beta} \gg 1. \end{aligned} \quad (3)$$

В противоположном случае $R_1/\lambda_3^{inc} \ll 1$ получаем

$$\begin{aligned} \frac{R}{R_1} = \left(\frac{\lambda_3^{inc}}{L}\right)^\alpha \exp\left[\alpha\left(\frac{L}{\lambda_3^{inc}} - 1\right)\right], \\ \alpha = 1/(2\chi_{nw}) \geq 1/2. \end{aligned} \quad (4)$$

При типичных значениях параметров возрастание радиуса коротких ННК при увеличении их длины является сверхлинейным. Данный эффект объясняется тем, что увеличение объема ННК происходит за счет сбора атомов группы III со всей длины ННК, а возрастание длины — за счет сбора адатомов только с верхней части ННК высоты λ_3^{inc} .

Кинетика роста ННК с длиной $\lambda_3^{des} < L < L_*$ (где L_* — длина насыщения, по достижении которой массив ННК потребляет весь эффективный поток атомов группы III [2,19,20]) подчиняется уравнениям [20]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dH}(\pi R^2 L) = \left(\chi_d \frac{2\pi R^2}{1 + \cos\beta} + \chi_{nw} 2\pi R \lambda_3^{des}\right) \left(2 - \frac{\tilde{S}_{nw}}{cP^2}\right), \\ \frac{dL}{dH} = \left(\frac{2\chi_d}{1 + \cos\beta} + \frac{2\chi_{nw}\lambda_3^{inc}}{R}\right) \left(2 - \frac{\tilde{S}_{nw}}{cP^2}\right). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь \tilde{S}_{nw} — эффективная площадь сбора атомов при $L > \lambda_3^{des}$. Отсюда следует

$$\begin{aligned} \frac{2\chi_d}{1 + \cos\beta}(R - R_2) + 2\chi_{nw}\lambda_3^{inc} \ln\left(\frac{R}{R_2}\right) \\ = (\lambda_3^{des} - \lambda_3^{inc}) \ln\left(\frac{L}{\lambda_3^{des}}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Это выражение снова не зависит от расстояния между ННК P . Величина R_2 соответствует радиусу ННК при $L = \lambda_3^{des}$. Решение (6) можно представить в виде

$$\frac{L}{\lambda_3^{des}} = \left(\frac{R}{R_2}\right)^{2\chi_{nw}\lambda_3^{inc}/(\lambda_3^{des} - \lambda_3^{inc})} \exp\left[\frac{2\chi_d}{1 + \cos\beta} \frac{R - R_2}{\lambda_3^{des} - \lambda_3^{inc}}\right] \quad (7)$$

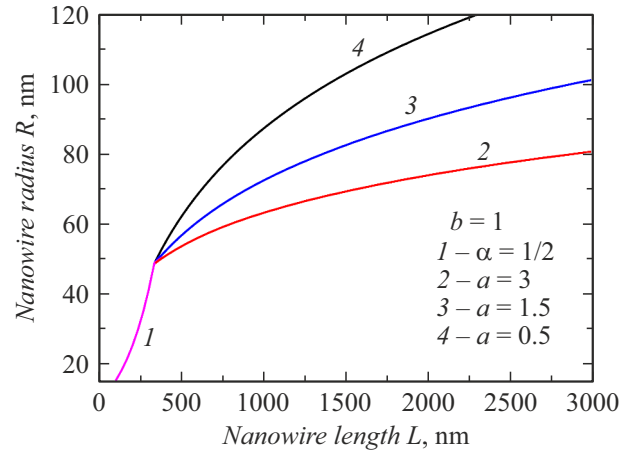


Рис. 1. Зависимости радиуса ННК от его длины, полученные из выражений (4) и (8) при фиксированных $R_1 = 15$ nm, $\alpha = 1/2$, $\lambda_3^{inc} = 100$ nm, $\lambda_3^{des} = 335$ nm, $b = 1$ и трех значениях a .

или

$$\begin{aligned} \frac{L}{\lambda_3^{des}} = \bar{r}^a \exp[b(\bar{r} - 1)], \\ a = \frac{2\chi_{nw}\lambda_3^{inc}}{\lambda_3^{des} - \lambda_3^{inc}}, \quad b = \frac{2\chi_d}{1 + \cos\beta} \frac{R_2}{\lambda_3^{des} - \lambda_3^{inc}} \end{aligned} \quad (8)$$

с безразмерным радиусом $\bar{r} = R/R_2$. При типичных значениях параметров радиус ННК на данной стадии возрастает медленнее, чем линейная функция его длины, что объясняется десорбцией материала с боковой поверхности ННК и, как следствие, замедлением радиального роста. Отметим, что после достижения критической длины L_* зависимость радиуса ННК от его длины также медленнее линейной. Более того, на асимптотической стадии роста длина ННК становится линейной функцией времени, а радиус ННК стремится к постоянному значению, определяемому расстоянием между ННК P [19]. Следовательно, радиус очень высоких ННК насыщается, и радиальный рост прекращается.

Полученные результаты позволяют выделить два принципиально различных режима радиального роста III–V ННК цилиндрической формы: с быстрым (сверхлинейным) возрастанием радиуса как функции длины ННК для коротких ННК с $L < \lambda_3^{des}$ и медленным (сублинейным) возрастанием радиуса при $L > \lambda_3^{des}$. На рис. 1 приведены зависимости $R(L)$, полученные по формуле (4) при $R_1 = 15$ nm, $\alpha = 1/2$ и $\lambda_3^{inc} = 100$ nm и формуле (8) при $\lambda_3^{des} = 335$ nm, $b = 1$ и значениях $a = 3$, 1.5 и 0.5. Переход от сверхлинейной к сублинейной зависимости радиуса ННК от его длины при $L = \lambda_3^{des}$ наглядно виден на рисунке. Отметим, что радиальный рост происходит быстрее при меньших значениях a .

Описанные в работе [6] ННК GaAs выращивались по бескаталитическому механизму СЭ методом ГФЭМО при температуре 750°C на процессированных подложках SiO₂/GaAs с расстоянием между центрами отвер-

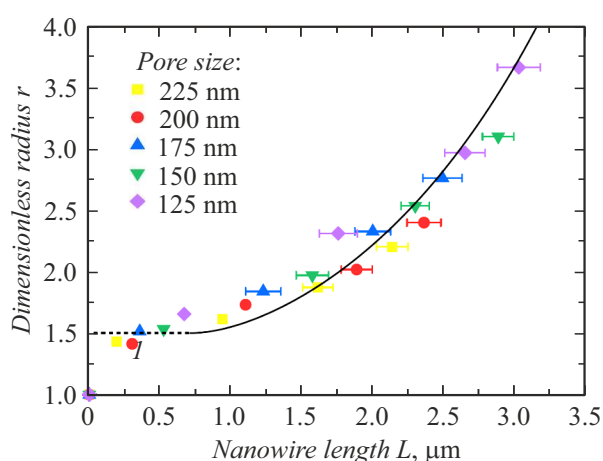


Рис. 2. Зависимости радиуса ННК GaAs от их длины, масштабированные в терминах безразмерного радиуса $r = R/R_0$, из работы [6] (символы) и их аппроксимация формулой (4) при $\alpha = 1/2$ и $\lambda_3^{inc} = 710$ nm (сплошная линия). Штриховая линия — в предположении $R_1 = 1.5R_0$.

стей (пор), равным 600 nm, и различными диаметрами отверстий (от 125 до 225 nm). Данные ННК имели форму, близкую к цилиндрической. Длина, радиус и соответствующий объем ННК измерялись в различные моменты времени, соответствующие прекращению роста после 20, 40, 60 и 80 min осаждения GaAs. На рис. 2 представлены экспериментально измеренные зависимости радиуса ННК (в переменных безразмерного радиуса $r = R/R_0$, где R_0 — радиус пор) от их длины при различном размере пор. Все экспериментальные зависимости довольно хорошо укладываются на кривую, полученную из выражения (4) при $\alpha = 1/2$ и $\lambda_3^{inc} = 710$ nm. Универсальный вид кривой $r(L)$ при изменяющемся в широких пределах размере пор объясняется тем, что начальный радиус ННК R_1 (по окончании нестационарной стадии роста, связанной с заполнением пор) пропорционален размеру пор. Очевидно, сверхлинейное возрастание радиуса по мере удлинения ННК исключает сильное влияние десорбции атомов Ga с поверхности ННК, несмотря на высокую температуру роста.

Построенная модель позволяет рассчитывать радиус III–V ННК как функцию длины при росте методом ГФЭ, выделять различные режимы радиального роста и определять диффузионные длины адатомов элемента группы III из сопоставления с экспериментальными данными. Дальнейшее развитие модели состоит в исследовании более сложных геометрий ННК, что будет являться предметом отдельной публикации.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 20-52-16301 и 20-02-00351).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Hertenberger, D. Rudolph, M. Bichler, J.J. Finley, G. Abstreiter, G.J. Koblmüller, *J. Appl. Phys.*, **108**, 114316 (2010). DOI: 10.1063/1.3525610
- [2] F. Oehler, A. Cattoni, A. Scaccabarozzi, J. Patriarche, F. Glas, J.C. Harmand, *Nano Lett.*, **18**, 701 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03695
- [3] S. Mauthe, Y. Baumgartner, M. Sousa, Q. Ding, M.D. Rossell, A. Schenk, L. Czornomaz, K.E. Moselund, *Nat. Commun.*, **11**, 4565 (2020). DOI: 10.1038/s41467-020-18374-z
- [4] V.G. Dubrovskii, Y. Berdnikov, J. Schmidtbauer, M. Borg, K. Storm, K. Deppert, J. Johansson, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 2167 (2016). DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01832
- [5] J. Noborisaka, J. Motohisa, T. Fukui, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 213102 (2005). DOI: 10.1063/1.1935038
- [6] K.P. Bassett, P.K. Mohseni, X. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 133102 (2015). DOI: 10.1063/1.4916347
- [7] 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
- [8] Y. Zhang, A.V. Velichko, H. Aruni Fonseka, P. Parkinson, J.A. Gott, G. Davis, M. Aagesen, A.M. Sanchez, D. Mowbray, H. Liu, *Nano Lett.*, **21**, 5722 (2021). DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c01461
- [9] J. Sun, X. Zhuang, Y. Fan, S. Guo, Z. Cheng, D. Liu, Y. Yin, Y. Tian, Z. Pang, Z. Wei, X. Song, L. Liao, F. Chen, J.C. Ho, Z. Yang, *Small*, **17**, 2170190 (2021). DOI: 10.1002/smll.202170190
- [10] L. Leandro, C.P. Gunnarsson, R. Reznik, K.D. Jöns, I. Shtrom, A. Khrebtov, T. Kasama, V. Zwiller, G. Cirlin, N. Akopian, *Nano Lett.*, **18**, 7217 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b03363
- [11] F. Glas, *Phys. Rev. B*, **74**, 121302(R) (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.121302
- [12] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, X. Zhang, R.A. Suris, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3949 (2010). DOI: 10.1021/cg100495b
- [13] L.C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N.P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain, S. Crankshaw, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 043115 (2007). DOI: 10.1063/1.2436655
- [14] P. Caroff, M.E. Messing, M. Borg, K.A. Dick, K. Deppert, L.E. Wernersson, *Nanotechnology*, **20**, 495606 (2009). DOI: 10.1088/0957-4484/20/49/495606
- [15] 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
- [16] M. Borg, J. Johansson, K. Storm, K. Deppert, *J. Cryst. Growth*, **366**, 15 (2013). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.142
- [17] J. Johansson, M.H. Magnusson, *J. Cryst. Growth*, **525**, 125192 (2019). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125192

- [18] J.C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche, *Phys. Rev. B*, **81**, 235436 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.235436
- [19] V.G. Dubrovskii, *Nanomaterials*, **12**, 253 (2022). DOI: 10.3390/nano12020253
- [20] V.G. Dubrovskii, *Nanomaterials*, **12**, 2632 (2022). DOI: 10.3390/nano12152632