

08.2

Влияние поверхностной энергии на рост и состав $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ нитевидных нанокристаллов

© Е.Д. Лещенко¹, В.Г. Дубровский²¹ НТЦ микроэлектроники РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: leshchenko.spb@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 августа 2023 г.

В окончательной редакции 27 сентября 2023 г.

Принято к публикации 16 октября 2023 г.

Проведено теоретическое исследование формирования автокаталитических и Au-каталитических нитевидных нанокристаллов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ при лимитированном нуклеацией росте. Модель позволяет проводить расчеты состава нитевидного нанокристалла в зависимости от состава капли в случаях нуклеации на тройной линии (на границе раздела пар–жидкость–кристалл) и в центре (на границе раздела жидкость–кристалл). Изучено влияние поверхностной энергии на состав нитевидных нанокристаллов при различных параметрах роста, в том числе температуре, концентрации Au и концентрации элементов V группы. Показано, что при автокаталитическом росте приближение независимости поверхностной энергии зародыша от его состава дает те же результаты, что и точные расчеты для обоих типов нуклеации.

Ключевые слова: моделирование, нитевидные нанокристаллы, химический состав, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, поверхностная энергия, критический зародыш.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.02.56975.19715

На фоне некоторого спада ежегодного количества публикаций, посвященных нитевидным нанокристаллам (ННК) [1], интерес к исследованию ННК тройных соединений только растет. Это объясняется тем, что в дополнение к уникальным свойствам данных наноструктур (рост на рассогласованных подложках без образования дислокаций [2], возможность контроля кристаллической структуры [3], морфологии [4] и местоположения [5]) добавляется возможность контроля состава [6] и, как следствие, ширины запрещенной зоны [7]. В большинстве случаев ННК выращиваются по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [8] с помощью молекулярно-пучковой [9] или газофазной эпитаксии [10]. При ПЖК-механизме рост ННК осуществляется следующим образом: на подготовленную поверхность подложки осаждают полупроводниковый материал, который попадает в металлические капли. В результате раствор становится пересыщенным и кристаллизуется на поверхности под каплей. Наряду с Au-каталитическим ростом [11] наиболее популярным является автокаталитический рост [12] (без использования внешнего катализатора), который позволяет избежать нежелательного загрязнения ННК [13].

Контроль состава ННК $A_xB_{1-x}D$ необходим при создании большинства оптоэлектронных приборов на основе ННК [14]. Однако задача осложняется тем, что на химический состав влияет множество факторов, в том числе материальная система, метод синтеза, размер капель [15], радиус ННК [16], температура роста [17], отношение потоков элементов A и B [18] и отношение III/V потоков [19]. За последние десятилетия множеством исследовательских групп было разработано

большое количество моделей [1], которые описывают состав ННК как функцию состава газовой фазы либо состава капли (модель равновесия [20], „лимитированная нуклеацией“ [21] и кинетическая модель [22]). Однако в подавляющем большинстве случаев полагалось, что поверхностная энергия критического зародыша (или закритического зародыша) не зависит от его состава ввиду поверхностной сегрегации (вблизи границы кристалла концентрируются те компоненты, которые вносят наименьший вклад в поверхностную энергию). В работе [23] была учтена подобная зависимость и изучено влияние поверхностной энергии критического зародыша на состав ННК в случае нуклеации в центре. В настоящей работе мы исследуем влияние поверхностной энергии на состав ННК при нуклеации на тройной линии и сравниваем результаты с нуклеацией в центре. Вычисления соответствуют режиму лимитированного нуклеацией роста ННК, который предполагает, что состав растущего монослоя совпадает с составом критического зародыша.

Рассмотрим формирование кристаллических островков твердого раствора $A_xB_{1-x}D$ из пересыщенной четырехкомпонентной капли, содержащей компоненты A , B , D и U и находящейся на вершине ННК (рис. 1). Компонент U играет роль внешнего катализатора (например, Au); в случае автокаталитического роста его концентрация равна нулю. Нуклеация может происходить как на тройной линии (TPL), так и в центре (C) границы раздела жидкость–кристалл. Согласно теории нуклеации, размер s и состав x критического зародыша могут быть найдены в результате решения следующей

системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = -\frac{\partial \Delta\mu}{\partial x} s + \frac{da}{dx} \sqrt{s} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial F}{\partial s} = -\Delta\mu + \frac{a}{2\sqrt{s}} = 0. \quad (2)$$

Здесь $F = -\Delta\mu s + a\sqrt{s}$ — энергия образования кристаллического островка, имеющего поверхностную энергию $a = xa_{AD} + (1-x)a_{BD}$, где a_{AD} и a_{BD} — поверхностные энергии зародышей AD и BD . В таком случае $da/dx = \Delta a \equiv a_{AD} - a_{BD}$. $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов жидкости и кристалла. Подставляя в уравнение (1) размер критического зародыша согласно $\sqrt{s} = a/(2\Delta\mu)$ и используя соотношения $\Delta\mu = x\mu_{AD} + (1-x)\mu_{BD}$ и $\partial\Delta\mu/\partial x = \mu_{AD} - \mu_{BD}$, зависимость состава критического зародыша от капли можно найти из уравнения

$$\frac{\Delta\mu_{AD}}{\Delta\mu_{BD}} = 1 + \frac{\frac{2\Delta a}{a}}{1 - \frac{2\Delta a}{a}x}. \quad (3)$$

Здесь $\Delta\mu_{AD}$ (и $\Delta\mu_{BD}$) — разность химических потенциалов атомов A и D (B и D) в жидкой и пары AD (BD) в кристаллической фазе. Для расчетов мы используем модель регулярного раствора, а для описания параметров взаимодействия — полиномы Ридлиха–Кистера [24].

Поверхностная энергия критического зародыша бинарного соединения $i = (AD, BD)$ имеет вид [25]:

$$a_i = 2 \cdot 3^{3/4} \Gamma_i \sqrt{\Omega_S h}, \quad (4)$$

где Ω_S — объем пары III–V в твердой фазе, h — высота монослоя. Γ_i является функцией поверхностных энергий на границе пар–кристалл (γ_{SV}), жидкость–кристалл (γ_{SL}) и пар–жидкость ($\gamma_{LV} \approx y(1 - c_{Au})\gamma_{LV}^{In} + (1-y)(1 - c_{Au})\gamma_{LV}^{Ga} + c_{Au}\gamma_{LV}^{Au}$):

$$\Gamma_i = \chi\gamma_{SL} + (1-\chi) \left(\gamma_{SV} - \gamma_{LV} \frac{\Omega_L}{\Omega_S} \sin\beta \right). \quad (5)$$

Здесь Ω_L — объем пары в жидкой фазе, β — контактный угол. При нуклеации в центре $\chi = 1$, тогда как в случае нуклеации на тройной линии $\chi = 2/3$. Для описания системы $In_xGa_{1-x}As$ (т.е. в случае $A = In$, $B = Ga$ и $D = As$) использовались следующие значения [26]:

$$\begin{aligned} \Omega_L^{InAs} &= 0.056 \text{ nm}^3 \text{ и } \Omega_L^{GaAs} = 0.04 \text{ nm}^3, \\ \Omega_S^{InAs} &= 0.0556 \text{ nm}^3 \text{ и } \Omega_S^{GaAs} = 0.045 \text{ nm}^3, \\ h^{InAs} &= 0.35 \text{ nm}, \quad h^{GaAs} = 0.33 \text{ nm}, \\ \beta &= 90^\circ, \quad \gamma_{SV}^{InAs} = 1.1855 \text{ J/m}^2, \quad \gamma_{SV}^{GaAs} = 1.3617 \text{ J/m}^2, \\ \gamma_{SL}^{InAs} &= 0.63 \text{ J/m}^2, \quad \gamma_{SL}^{GaAs} = 0.73 \text{ J/m}^2, \\ \gamma_{LV}^{Ga} &= 0.708 - 6.6 \cdot 10^{-5}(T - 302.8) \text{ J/m}^2, \\ \gamma_{LV}^{In} &= 0.568 - 4 \cdot 10^{-5}(T - 273) - 7 \cdot 10^{-8}(T - 273)^2 \text{ J/m}^2, \\ \gamma_{LV}^{Au} &= 1.15 - 1.64 \cdot 10^{-4}(T - 1337) \text{ J/m}^2. \end{aligned}$$

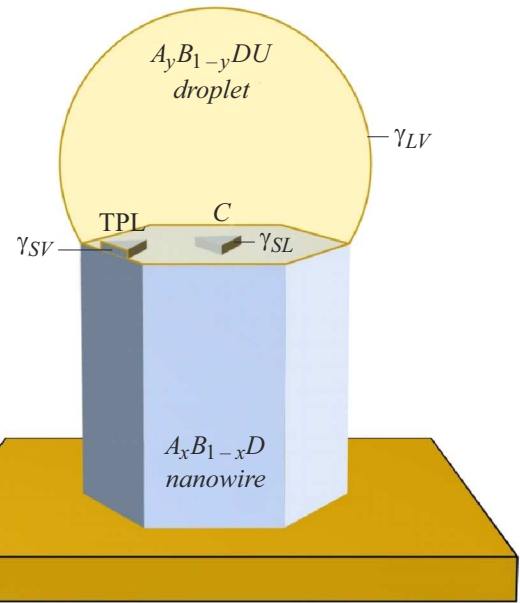


Рис. 1. Схема нуклеации в центре и на тройной линии при росте ННК тройного соединения из четырехкомпонентной капли.

Значения параметров взаимодействия и химических потенциалов можно найти в работе [24]. Зависимость отношения поверхностных энергий a_{GaAs}/a_{InAs} от состава капли при нуклеации в центре и на тройной линии при различных значениях концентрации Au представлена на рис. 2, *a*. Видно, что при нуклеации на тройной линии отношение a_{GaAs}/a_{InAs} уменьшается с увеличением концентрации In в капле и уменьшением концентрации Au в капле.

Анализ начнем со сравнения зависимости состава ННК от состава капли в случаях нуклеации на тройной линии и в центре. Композиционные зависимости при различных значениях концентрации Au представлены на рис. 2, *b*. Видно, что в случае автокаталитического роста ($c_{Au} = 0$) кривые практически совпадают. Более того, результаты совпадают со случаем, когда используется приближение независимости поверхностной энергии зародыша от его состава. Однако в случае Au-каталитического роста наблюдается расхождение между кривыми: при фиксированном составе капли в случае нуклеации на тройной линии содержание In в критическом зародыше выше, чем при нуклеации в центре.

Далее рассмотрим влияние температуры на формирование автокаталитических ННК $In_xGa_{1-x}As$. Как видно из рис. 3, *a*, увеличение температуры приводит к увеличению содержания In в ННК при фиксированном составе капли, однако композиционные зависимости $x(y)$ при нуклеации на тройной линии и в центре практически совпадают. Наконец, влияние концентрации As на формирование ННК $In_xGa_{1-x}As$ представлено на рис. 3, *b*. В качестве параметров были выбраны $T = 440^\circ\text{C}$ и $c_{Au} = 0$. Видно, что концентрация As практически не

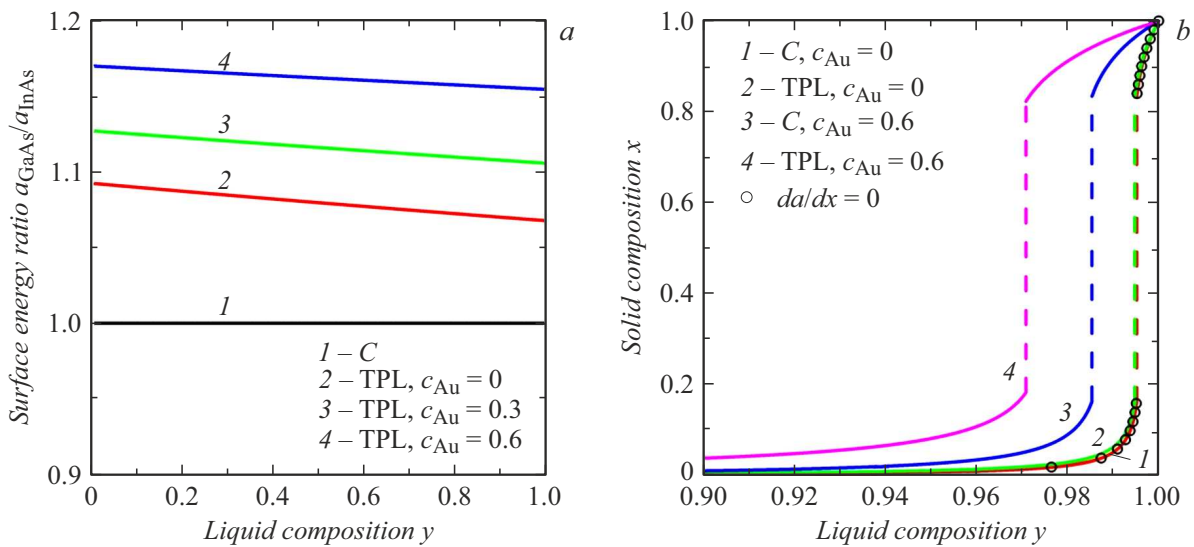


Рис. 2. *a* — зависимость отношения поверхностных энергий $a_{\text{GaAs}}/a_{\text{InAs}}$ от состава капли при нуклеации в центре и на тройной линии при различных значениях концентрации Au и фиксированных $T = 440^\circ\text{C}$ и $c_{\text{As}} = 0.01$. *b* — зависимость состава ННК $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от состава капли при нуклеации в центре и на тройной линии при различных значениях концентрации Au и фиксированных $T = 440^\circ\text{C}$ и $c_{\text{As}} = 0.01$. Штриховая линия соответствует области несмешиваемости. Кружки — приближение независимости поверхностной энергии зародыша от его состава.

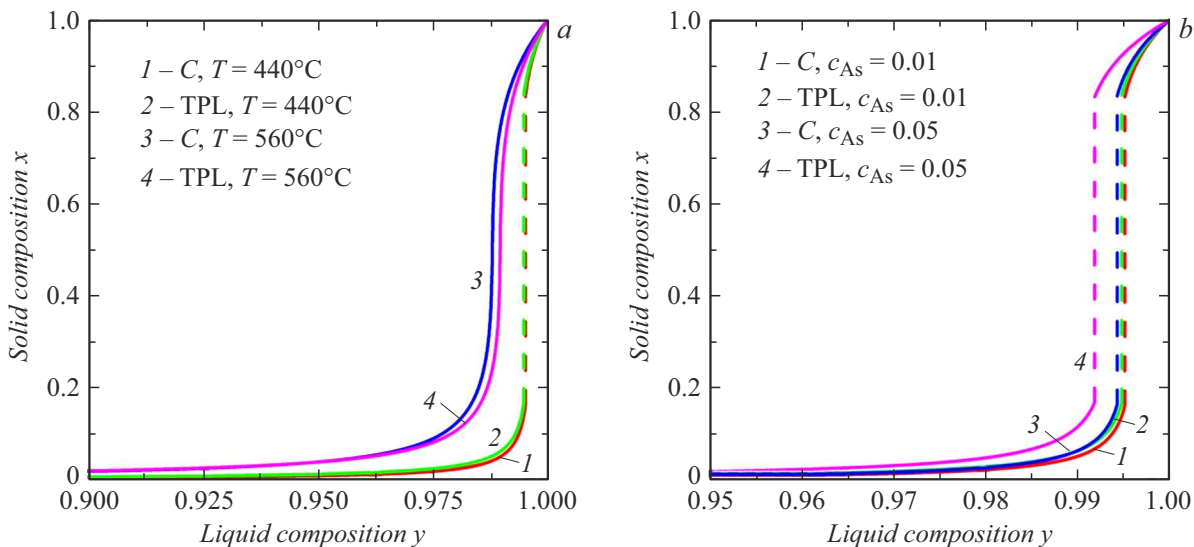


Рис. 3. *a* — зависимость состава ННК $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от состава капли при нуклеации в центре и на тройной линии при различных значениях температуры и фиксированных $c_{\text{As}} = 0.01$ и $c_{\text{Au}} = 0$. Штриховая линия соответствует области несмешиваемости. *b* — зависимость состава ННК $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от состава капли при нуклеации в центре и на тройной линии при различных значениях концентрации As и фиксированных $T = 440^\circ\text{C}$ и $c_{\text{Au}} = 0$. Штриховая линия соответствует области несмешиваемости.

влияет на кривую зависимости состава ННК от состава капли, за исключением случая, когда нуклеация происходит на тройной линии из капли, содержащей большое количество атомов As ($c_{\text{As}} = 0.05$). Следует отметить, что дальнейшее уменьшение концентрации As ($c_{\text{As}} < 0.01$) практически не меняет положение кривой.

Построенная модель позволяет описать состав ННК тройных соединений в рамках лимитированного нуклеацией роста с учетом вклада поверхностной энер-

гии. Было показано, что при типичных условиях роста ($T < 560^\circ\text{C}$ и $c_{\text{As}} < 0.01$) автокаталитических ННК $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ композиционные кривые, рассчитанные для нуклеации на тройной линии и в центре и в случае, когда используется приближение $da/dx = 0$, совпадают. Это обуславливает широко распространенное приближение независимости поверхностной энергии зародыша от его состава. Однако в случае, когда Au преобладает в капле, необходимо учитывать вклад поверхностной энергии

в энергию формирования зародыша. Модель применима для описания состава ННК любой тройной системы. Выбор диапазона значений концентраций и температуры для моделируемой структуры связан с типичными величинами параметров при росте ННК $In_xGa_{1-x}As$. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации параметров роста ННК с заранее заданным составом.

Финансирование работы

В.Г. Дубровский благодарит исследовательский грант СПбГУ (ID 94033852) за финансовую поддержку аналитических исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.D. Leshchenko, V.G. Dubrovskii, *Nanomaterials*, **13**, 1659 (2023). DOI: 10.3390/nano13101659
- [2] F. Glas, *Phys. Rev. B*, **74**, 121302(R) (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.121302
- [3] K.A. Dick, P. Caroff, J. Bolinsson, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson, *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, 024009 (2010). DOI: 10.1088/0268-1242/25/2/024009
- [4] H. Wang, Z. Xie, W. Yang, J. Fang, L. An, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 3893 (2008). DOI: 10.1021/cg8002756
- [5] X. Yuan, D. Pan, Y. Zhou, X. Zhang, K. Peng, B. Zhao, M. Deng, J. He, H.H. Tan, C. Jagadish, *Appl. Phys. Rev.*, **8**, 021302 (2021). DOI: 10.1063/5.0044706
- [6] B.D. Liu, J. Li, W.J. Yang, X.L. Zhang, X. Jiang, Y. Bando, *Small*, **13**, 1701998 (2017). DOI: 10.1002/sml.201701998
- [7] C.-Z. Ning, L. Dou, P. Yang, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 17070 (2017). DOI: 10.1038/natrevmats.2017.70
- [8] J.-C. Harmand, G. Patriarche, F. Glas, F. Panciera, I. Florea, J.-L. Maurice, L. Travers, Y. Ollivier, *Phys. Rev. Lett.*, **121**, 166101 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.166101
- [9] F. Jabeen, S. Rubini, F. Martelli, *Microelectronics J.*, **40**, 442 (2009). DOI: 10.1016/j.mejo.2008.06.001
- [10] 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
- [11] R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964). DOI: 10.1063/1.1753975
- [12] P. Krogstrup, R. Popovitz-Biro, E. Johnson, M.H. Madsen, J. Nygård, H. Shtrikman, *Nano Lett.*, **10**, 4475 (2010). DOI: 10.1021/nl102308k
- [13] G. Bemski, *Phys. Rev.*, **111**, 1515 (1958). DOI: 10.1103/PhysRev.111.1515
- [14] E. Barrigon, M. Heurlin, Z. Bi, B. Monemar, L. Samuelson, *Chem. Rev.*, **119**, 9170 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00075
- [15] Y. Zhang, A.M. Sanchez, Y. Sun, J. Wu, M. Aagesen, S. Huo, D. Kim, P. Jurczak, X. Xu, H. Liu, *Nano Lett.*, **16**, 1237 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04554
- [16] F. Glas, M.R. Ramdani, G. Patriarche, J.-C. Harmand, *Phys. Rev. B*, **88**, 195304 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.195304
- [17] A.S. Ameruddin, P. Caroff, H.H. Tan, C. Jagadish, V.G. Dubrovskii, *Nanoscale*, **7**, 16266 (2015). DOI: 10.1039/C5NR04129E
- [18] S.G. Ghalamestani, M. Ek, M. Ghasemi, P. Caroff, J. Johansson, K.A. Dick, *Nanoscale*, **6**, 1086 (2014). DOI: 10.1039/C3NR05079C
- [19] B.M. Borg, K.A. Dick, J. Eymery, L.-E. Wernersson, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 113104 (2011). DOI: 10.1063/1.3566980
- [20] G. Priante, F. Glas, G. Patriarche, K. Pantzas, F. Oehler, J.-C. Harmand, *Nano Lett.*, **16**, 1917 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b05121
- [21] V.G. Dubrovskii, A.A. Koryakin, N.V. Sibirev, *Mater. Des.*, **132**, 400 (2017). DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.012
- [22] R. Sjkovist, D. Jacobsson, M. Tornberg, R. Wallenberg, E.D. Leshchenko, J. Johansson, K.A. Dick, *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 7590 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c02121
- [23] E.D. Leshchenko, J. Johansson, *CrystEngComm*, **23**, 5284 (2021). DOI: 10.1039/D1CE00743B
- [24] E.D. Leshchenko, M. Ghasemi, V.G. Dubrovskii, J. Johansson, *CrystEngComm*, **20**, 1649 (2018). DOI: 10.1039/C7CE02201H
- [25] J. Johansson, E.D. Leshchenko, *J. Cryst. Growth*, **509**, 118 (2019). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.01.002
- [26] J. Johansson, M. Ghasemi, *Cryst. Growth Des.*, **17**, 1630 (2017). DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01653