

08.2

Низкотемпературный рост нитевидных и пластинчатых нанокристаллов InAs на подложках Si(100)

© А.А. Корякин^{1,2}, Е.В. Убийвовк¹, К.П. Котляр^{1–3}, В.В. Лендяшова^{1,2}, Р.Р. Резник¹,
Г.Э. Цырлин^{1–3}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: koryakinaa@spbau.ru

Поступило в Редакцию 27 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 27 сентября 2023 г.

Принято к публикации 18 декабря 2023 г.

Представлены результаты исследования низкотемпературного роста нитевидных и пластинчатых нанокристаллов InAs, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках Si(100). Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии изучены морфология и структура нитевидных и пластинчатых нанокристаллов. Обнаружено, что при росте нитевидных нанокристаллов в направлении [110] граница раздела катализатора и нитевидного нанокристалла содержит две грани: InAs(11 $\bar{1}$) и InAs(111). Предложена простая геометрическая модель роста нитевидного нанокристалла, объясняющая стабильность данных граней, и получены оценки для отношения скоростей движения ступеней на них.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, пластинчатые нанокристаллы, механизм роста пар–кристалл–кристалл, полупроводники A^{III}B^V.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.07.57466.19742

В последнее время вопросу изучения низкотемпературного роста нитевидных и пластинчатых нанокристаллов A^{III}B^V по механизму пар–кристалл–кристалл (ПКК) уделяется большое внимание исследователей [1–3]. Низкотемпературный рост наноструктур A^{III}B^V по механизму ПКК осуществляется методами молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений при температурах существенно ниже температуры эвтектики для вещества катализатора, при которых частица катализатора находится в твердом состоянии. В частности, рост нитевидных нанокристаллов (ННК) InAs по механизму ПКК происходит при температурах ~ 300°C, в то время как температура эвтектики катализатора Au–In равна 453.3°C [4]. Повышенный интерес к данному механизму роста связан с тем, что ПКК-рост обладает рядом преимуществ по сравнению с более распространенным методом синтеза по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [1,2]. К достоинствам ПКК-механизма роста относятся больший контроль кристаллической фазы нанокристалла (сфалерит/вюрцит) и возможность формировать резкие осевые гетеропереходы при переключении потоков как группы V, так и группы III (за счет отсутствия так называемого „эффекта резервуара“ [2]). Также низкие температуры роста открывают новые пути интеграции полупроводников A^{III}B^V с кремниевой электроникой. Несмотря на относительно большое количество публикаций по данной тематике, ПКК-росту наноструктур A^{III}B^V на кремниевой подложке не уделялось достаточно внимания. Настоящая работа посвящена изучению

ПКК-роста наноструктур InAs на подложках Si(100) и является продолжением исследований низкотемпературного роста ННК A^{III}B^V [5,6], в которых был продемонстрирован ПКК-рост ННК InAs(P) на подложках Si(111). Рост на подложках Si(100) представляет особый интерес для изучения механизмов ПКК-роста InAs, так как для них отсутствует одно предпочтительное направление роста, которым в случае использования подложки с ориентацией (111) является направление $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]/[111]$. В результате создаются условия для роста наноструктур в различных кристаллографических направлениях.

Рост InAs осуществлялся методом МПЭ на установке Riber Compact 21, оснащенной отдельной камерой металлизации для напыления вещества катализатора (золота) без нарушения вакуумных условий. В качестве подложек использовались пластины Si(100) с разориентацией 2° в направлении [011] и *p*-типом легирования. Напыление золота осуществлялось при температуре 550°C в течение 50 s с последующей выдержкой 1 min при той же температуре. Процедуре металлизации подложки предшествовали стандартная процедура очистки в водном растворе плавиковой кислоты и отжиг при температуре 850°C. После перемещения в ростовую камеру была установлена температура роста 270°C. Рост InAs инициализировался одновременным открытием заслонок индия и мышьяка и осуществлялся в течение 15 min. Морфологические и структурные свойства полученных образцов были исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 1

и 2). Результаты исследований подтвердили формирование наноструктур различной морфологии, включая ННК и пластинчатые нанокристаллы (рис. 1). В свою очередь на ПЭМ-изображениях высокого разрешения наблюдаются частицы катализатора на вершинах наноструктур. Учитывая низкие температуры роста, а также состав частиц катализатора Au–In (20–25 at.% индия), полученный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, можно сделать однозначный вывод о росте наноструктур по механизму ПЖК. Отметим, что рост на подложках Si(111) при близких условиях осаждения обычно приводит к формированию только одного типа наноструктур, а именно ННК InAs, растущих в направлении $[000\bar{1}]$ [6]. В нашем случае на поверхности подложки Si(100) наблюдаются различные типы наноструктур (рис. 1, *a* и *b*).

1. ННК, растущие в направлении $\text{InAs}[000\bar{1}]$ и имеющие длину 1–4 μm и постоянный диаметр около 10 nm. Граница раздела катализатор–ННК перпендикулярна направлению роста кристалла. Данные ННК формируются в четырех направлениях $[111]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ относительно подложки, имеют кристаллическую структуру вюрцита. ПЭМ-исследования в данном случае полностью повторяют результаты работы [6], в которой исследовался рост ННК InAs на подложке Si(111).

2. Пластинчатые нанокристаллы длиной около 1 μm с латеральным размером ~ 100 nm, имеющие структуру вюрцита (дифракционная картина показана на вставке к рис. 2, *a*). Граница раздела катализатор–ННК $\text{InAs}(0001)/(000\bar{1})$ наклонена под углом $\sim 40^\circ$ к направлению роста (рис. 2, *a*) [1].

3. ННК, растущие в направлении $\text{InAs}[110]$, со структурой сфалерита (дифракционная картина представлена на вставке к рис. 2, *b*) и длиной около 1 μm . Их диаметр уменьшается от основания к вершине и составляет ~ 10 –30 nm [7]. Граница раздела катализатор–ННК неплоская (рис. 2, *b*).

4. Наноструктуры, образующиеся в результате неустойчивости частицы катализатора и перехода ННК в пластинчатый нанокристалл (показаны на вставке к рис. 1, *b*) [8].

Перечисленные типы наноструктур, их морфология и кристаллическая структура в целом согласуются с результатами предыдущих исследований роста наноструктур InAs по механизму ПЖК и ПЖК на подложках других типов [1,6–8]. Исключение составляют особенности ННК, растущих в направлении $[110]$, проявляющиеся в формировании неплоской границы раздела катализатор–ННК (рис. 2). Ранее сообщалось, что при ПЖК-росте ННК InAs в данном направлении граница раздела содержит только одну грань, а именно $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ [7]. Обнаруженная нами неплоская геометрия границы раздела между частицей катализатора и ННК означает, что механизм роста таких кристаллов существенно отличается от хорошо изученного механизма роста ННК в направлении $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]/[111]$. В последнем случае источником растущих ступеней на

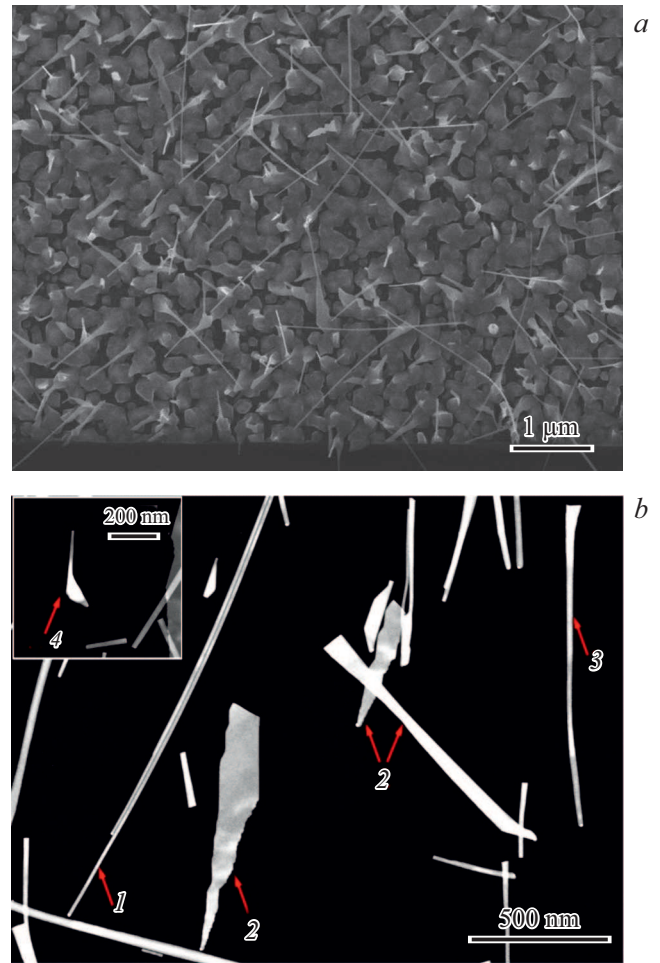


Рис. 1. *a* — РЭМ-изображение массива наноструктур InAs, выращенных на подложке Si(100). *b* — ПЭМ-изображение различных типов наноструктур после их переноса с подложки на углеродную сетку. 1 — ННК, растущие в направлении $[000\bar{1}]$; 2 — пластинчатые нанокристаллы; 3 — ННК, растущие в направлении $[110]$; 4 — пластинчатые нанокристаллы, образующиеся в результате неустойчивости частицы катализатора.

границе раздела катализатор–ННК являются двумерные островки, зарождающиеся на атомарно-гладкой верхней грани ННК при их послойном росте. В том случае, когда граница раздела образована двумя плоскостями $\text{InAs}(11\bar{1})$ и $\text{InAs}(111)$, предпочтительным местом зарождения островков является область вблизи ребра двугранного угла, так как в этом случае длина периметра островков при фиксированном объеме будет минимальна (рис. 3). Отметим, что положение островка, зарождающегося на ребре, образованного плоскостями $\text{InAs}(11\bar{1})$ и $\text{InAs}(111)$, всегда соответствует структуре сфалерита. Напротив, положение островка, зарождающегося на атомарно-гладкой грани, например $\text{InAs}(11\bar{1})$, соответствует либо структуре сфалерита, либо структуре вюрцита. Этим фактом объясняется явление политипизма (сфалерит/вюрцит), часто наблюдаемое при росте ННК в направлении $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]/[111]$ с радиусами, большими

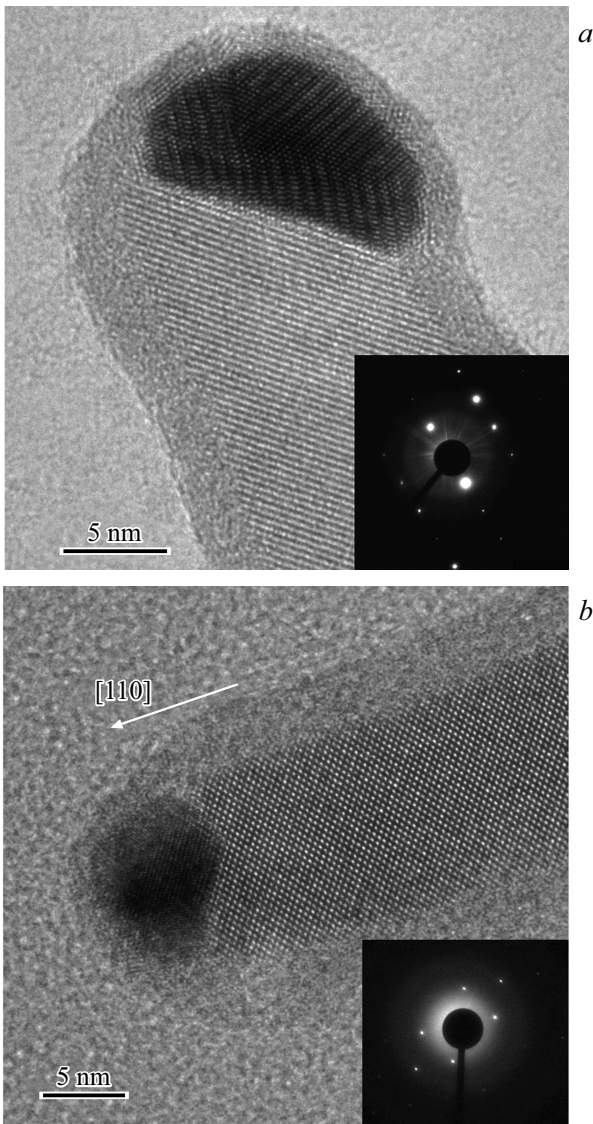


Рис. 2. ПЭМ-изображения вершины пластинчатого нанокристалла InAs (a) и вершины ННК InAs, растущего в направлении [110] (b). На вставках показаны дифракционные картины от пластинчатого нанокристалла и ННК.

~ 10 nm [9]. Таким образом, бездефектная структура ННК, растущих в направлении InAs[110], может быть связана с наличием неплоской границы раздела с катализатором. Также отметим, что наблюдаемые нами грани (111̄) и (111) были ранее обнаружены на поверхности (110) полупроводников A^{III}B^V после их травления посредством нанесения металлических пленок и отжига [10]. Однако в этом случае транспорт вещества на границе раздела металл–полупроводник идет в обратном направлении. Поскольку поверхности InAs(111̄) и InAs(111) ограничены атомами различного типа, а именно мышьяка и индия соответственно, латеральные скорости роста ступеней на этих плоскостях различны. Оценим стабильность размера данных граней в рамках простой геометрической модели, представленной на

вставке к рис. 3. Пусть после нуклеации островок, расположенный на ребре, может расти латерально как вдоль грани InAs(111̄) длиной l_1 , так и вдоль грани InAs(111) длиной l_2 со скоростью V_1 и V_2 соответственно. Определим нормальные скорости роста граней InAs(111̄) и InAs(111) по формулам $V_{01} = hV_1/l_1$ и $V_{02} = hV_2/l_2$, где h — высота монослоя. Тогда уравнение для скорости изменения длины первой грани l_1 принимает вид

$$dl_1/dt = (V_{01} - V_{02}) / \sin 2\alpha,$$

t — время роста, α — угол между направлениями [110] и [111̄]. Из данного уравнения следует, что условием стационарного роста ННК является равенство $V_1/V_2 = l_1/l_2$. Выражая нормальные скорости роста граней через латеральные скорости роста соответствующих ступеней, а также учитывая, что $l_2 = l_{\max} - l_1$, и вводя безразмерные величины $l = l_1/l_{\max}$, $V = V_1/V_2$ и $\tau = thV_2/(l_{\max}^2 \sin 2\alpha)$, где $l_{\max} = d / \cos \alpha$, d — диаметр ННК, получаем дифференциальное уравнение, определяющее длину первой грани:

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{V - (1 + V)l}{l(1 - l)}. \quad (1)$$

Интегрируя уравнение (1) с начальным условием $l(0) = l_0$, находим решение в виде обратной функции

$$\tau = \frac{(l - l_0)(1 + V)((l + l_0)(1 + V) - 2) - 2V \ln\left(\frac{l(1+V) - V}{l_0(1+V) - V}\right)}{2(1 + V)^3}, \quad (2)$$

причем $l \geq V/(1 + V)$ ($l \leq V/(1 + V)$), если $l_0 > V/(1 + V)$ ($l_0 < V/(1 + V)$). Как видно из графиков

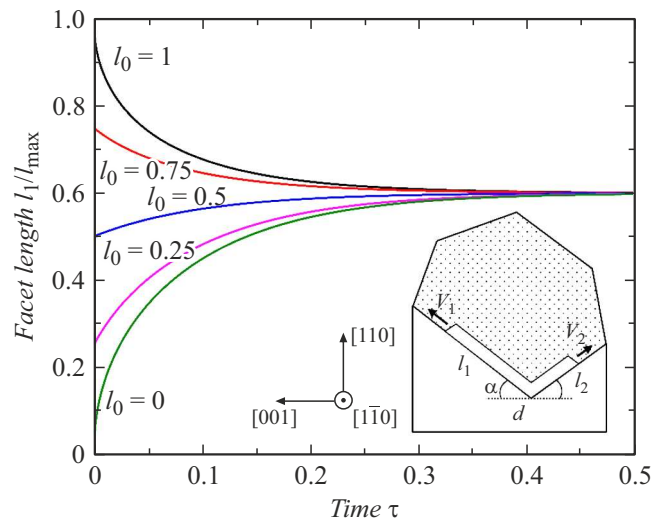


Рис. 3. Зависимость относительной длины грани $l = l_1/l_{\max}$, расположенной на границе раздела катализатор–ННК, от времени роста при различной начальной длине l_0 и отношении скоростей роста граней $V_1/V_2 = 1.5$. На вставке показана модельная геометрия вершины ННК, растущих в направлении [110].

функции $l(\tau)$ на рис. 3, построенных при различных значениях начальной длины грани l_0 , данное решение обладает устойчивостью. При больших временах размер грани l стремится к стационарному значению согласно следующей формуле (условие стационарного роста в безразмерном виде):

$$l = \frac{V}{1 + V}. \quad (3)$$

Предполагая, что рост на грани InAs(11 $\bar{1}$) происходит быстрее, чем на грани InAs(111) [7], из ПЭМ-изображения, приведенного на рис. 2, *b*, находим, что $l \sim 0.6$. Тогда из уравнения (3) получаем отношение скоростей роста граней InAs(11 $\bar{1}$) и InAs(111), равное $V \sim 1.5$. Важно отметить, что в силу условия стационарного роста даже при относительно большой разнице в скоростях движения ступеней на данных гранях на вершине ННК будут сохраняться обе грани.

Таким образом, в работе исследован МПЭ-рост наноструктур InAs на подложках Si(100) по механизму ПКК. Изучены морфология и кристаллическая структура ННК и пластинчатых нанокристаллов, формирующихся на данных подложках. Обнаружено, что при росте ННК в направлении InAs[110] граница раздела катализатор—ННК не является плоской. Предложена модель, в рамках которой изучена стабильность граней, составляющих границу раздела.

Финансирование работы

Экспериментальные образцы выращены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ 075-01157-23-00, тема FFZM-2022-0008). Исследования морфологических и структурных свойств выращенных образцов выполнены с помощью оборудования Междисциплинарного ресурсного центра СПбГУ по направлению „Нанотехнологии“ при поддержке СПбГУ, шифр проекта 95446496. Теоретические расчеты осуществлены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (0791-2023-0004).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [4] S.E.R. Hiscocks, W. Hume-Rothery, Proc. R. Soc. Lond. A, **282** (1390), 318 (1964). DOI: 10.1098/rspa.1964.0235
- [5] Р.Р. Резник, Г.Э. Цырлин, И.В. Штром, А.И. Хребтов, И.П. Сошников, Н.В. Крыжановская, Э.И. Моисеев, А.Е. Жуков, Письма в ЖТФ, **44** (3), 55 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.03.45579.16991 [R.R. Reznik, G.E. Cirilin, I.V. Shtrom, A.I. Khrebtov, I.P. Soshnikov, N.V. Kryzhanovskaya, E.I. Moiseev, A.E. Zhukov, Tech. Phys. Lett., **44** (2), 112 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018020116].
- [6] А.А. Корякин, С.А. Кукushкин, К.П. Котляр, Е.Д. Убийвовк, Р.Р. Резник, Г.Е. Цирлин, CrystEngComm, **21** (32), 4707 (2019). DOI: 10.1039/C9CE00774A
- [7] Z. Zhang, Z. Lu, H. Xu, P. Chen, W. Lu, J. Zou, Nano Res., **7** (11), 1640 (2014). DOI: 10.1007/s12274-014-0524-x
- [8] A. Kelrich, O. Sorias, Y. Calahorra, Y. Kauffmann, R. Gladstone, S. Cohen, M. Orenstein, D. Ritter, Nano Lett., **16** (4), 2837 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b00648
- [9] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys., **45** (9), L275 (2006). DOI: 10.1143/JJAP.45.L275
- [10] J.W. Faust, A. Sagar, H.F. John, J. Electrochem. Soc., **109** (9), 824 (1962). DOI: 10.1149/1.2425562