

08

## Моделирование состава Au-катализитических $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ и $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ нитевидных нанокристаллов

© Е.Д. Лещенко<sup>1</sup>, В.Г. Дубровский<sup>2</sup><sup>1</sup> НТЦ микроэлектроники РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: leshchenko.spb@gmail.com

Поступило в Редакцию 4 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 17 сентября 2025 г.

Принято к публикации 17 сентября 2025 г.

Проведено теоретическое исследование формирования Au-катализитических нитевидных нанокристаллов  $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$  и  $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ . С учетом вклада десорбции представлен анализ влияния температуры и отношения потоков V/III на композиционную зависимость. На примере Au-катализитических нитевидных нанокристаллов  $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$  показано, что концентрация атомов Au не влияет на распределение пар-кристалл, однако влияет на общую концентрацию элементов V группы. Показано, что общая концентрация элементов V группы мала (порядка 1–2%). Проведено сравнение результатов модели с экспериментальными данными по росту нитевидных нанокристаллов тройных соединений и показано их хорошее согласие.

**Ключевые слова:** моделирование, нитевидные нанокристаллы III–V, химический состав, тройные соединения.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.02.62072.20489

Несмотря на более чем 30-летнюю историю исследования нитевидных нанокристаллов (ННК), интенсивность работ в данном направлении остается достаточно высокой. Одним из преимуществ ННК является эффективная релаксация упругих напряжений на боковой поверхности [1] (и, как следствие, возможность комбинации различных материалов без формирования дефектов). Кроме того, рост ННК характеризуется высокой степенью контроля всех параметров, включая кристаллическую структуру [2], радиус [3], длину [4], местоположение [5], степень легирования [6] и химический состав [7]. Большинство ННК выращивается по механизму пар–жидкость–кристалл, а в качестве катализатора зачастую используется золото [8]. В том случае, когда капля состоит из металла, входящего в состав ННК (например, In), имеет место автокатализический рост [9]. Среди популярных методов синтеза можно выделить газофазную эпитаксию из металлоорганических соединений (ГФЭМО) [10] и молекулярно-пучковую эпитаксию [11].

Одним из основных фокусов исследования ННК является композиционный контрольnanoструктур тройных соединений [12], необходимый для создания оптоэлектронных приборов [13]. Долгое время большинство теоретических работ было направлено на исследование зависимости состава ННК от состава капли (т.е. распределения жидкость–кристалл) [14]. В зависимости от режима встраивания атомов модели делятся на равновесные [15], лимитированные нуклеацией [16] и кинетические [17]. Однако, за исключением работы по *in situ* исследованию роста ННК  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с помощью просвечивающей электронной микроско-

пии [18], итоговым результатом эксперимента является зависимость состава ННК от состава газовой фазы (т.е. распределение пар–кристалл) [12]. В большинстве случаев подобные зависимости описывались однопараметрическим уравнением Лэнгмюра–Маклина [19]. Важной вехой стала работа [20], где была представлена обобщенная модель, объединяющая кинетику и термодинамику, и показано, как при увеличении отношения потоков (например, V/III для III–V–V систем) происходит смещение от кинетического к равновесному распределению. За этим последовал целый цикл работ [21–23], направленных на более детальный анализ и устранение неопределенностей, связанных с жидкостью. В работе [23] была представлена полная модель, однако анализ проведен на основе упрощенного решения. Настоящая работа посвящена исследованию формирования Au-катализитических ННК  $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$  и  $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ . При этом в отличие от работы [23] расчет композиционной зависимости пар–кристалл в настоящей работе проводится на основе полной модели, учитывающей десорбцию и взаимодействия атомов в капле. Это позволяет оценить ряд параметров, в том числе общую концентрацию элементов V группы, а также оценить влияние концентрации золота на распределение пар–кристалл и общую концентрацию элементов V группы.

Рассмотрим формирование ННК тройного соединения из пересыщенной четырехкомпонентной капли, содержащей элементы A, B и C, а в качестве катализатора — золото. В настоящей работе A и B обозначают элементы V группы, а C — элемент III группы. Согласно данным работ [21–23], распределение жидкость–кристалл

имеет вид

$$y = \frac{x + g(x)}{x + c_l(1 - x)}, \quad (1)$$

$$g(x) = \Gamma_l x (1 - x) [c_l e^{\omega(1-x)^2} - \beta_l e^{\omega x^2}], \quad (2)$$

$$\Gamma_l = \frac{1}{\chi_{tot} \chi_C} e^{-\Delta \mu_{AC}^0 - \Psi_A - \Psi_C}. \quad (3)$$

Здесь  $x$  — состав ННК  $A_x B_{1-x} C$ ,  $y = \chi_A / (\chi_A + \chi_B)$ , где  $\chi_j = N_j / N_{tot}$  обозначает концентрацию атомов элемента  $j$  в капле, выраженную в долях от 1,  $N_j$  — число атомов элемента  $j$  в капле,  $N_{tot}$  — общее число атомов в капле,  $\omega$  — параметр взаимодействия между парами  $AC$  и  $BC$  в твердом растворе. Величины  $c_l = (D_A / D_B) e^{\psi_A - \psi_B}$  и  $\beta_l = e^{\Delta \mu_{AC}^0 - \Delta \mu_{BC}^0 + \psi_A - \psi_B}$ , где  $D_A$  и  $D_B$  — коэффициенты диффузии атомов элемента  $A$  и  $B$  в капле, состоящей из элемента  $C$ . Функция  $\psi_j$  описывает взаимодействия атомов в капле согласно выражению  $\mu_j^l = \mu_j^{l,0} + \ln \chi_j + \psi_j$ , где  $\mu_j^l$  — химический потенциал элемента  $j$  в четырехкомпонентной капле,  $\mu_j^{l,0}$  — химический потенциал элемента  $j$  в жидкой фазе. Величины  $\Delta \mu_{AC}^0 = \mu_A^{l,0} + \mu_C^{l,0} - \mu_{AC}^{s,0}$  и  $\Delta \mu_{BC}^0 = \mu_B^{l,0} + \mu_C^{l,0} - \mu_{BC}^{s,0}$ , где  $\mu_{AC}^{s,0}$  и  $\mu_{BC}^{s,0}$  — химические потенциалы пар  $AC$  и  $BC$  в кристаллической фазе соответственно. Значения параметров взаимодействия и химических потенциалов, необходимые для расчета химических потенциалов и скорости десорбции, можно найти в [24]. Далее общая концентрация элементов V группы  $\chi_{tot} = \chi_A + \chi_B$  может быть представлена в виде [23]:

$$\chi_{tot}^2 = \frac{\varepsilon - 1}{K[y^2 + \xi(1 - y)^2]}. \quad (4)$$

Рассматривая стационарный режим роста, который описывается уравнениями  $x \sigma_C I_C = 2 \sigma_A I_A - I_A^{des}$  и  $(1 - x) \sigma_C I_C = 2 \sigma_B I_B - I_B^{des}$  [22], где  $I_A^{des}$  и  $I_B^{des}$  — потоки десорбции элементов  $A$  и  $B$  соответственно, распределение пар-кристалл может быть получено в виде

$$z = \frac{x}{\varepsilon} + \left[ 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right] \frac{1}{1 + \xi[(1 - y)/y]^2}, \quad (5)$$

$$\varepsilon = \frac{2 \sigma_5 (I_{A_2} + I_{B_2})}{\sigma_C I_C}, \quad \xi = \frac{I_{B_2}^0}{I_{A_2}^0} e^{2(\psi_B - \psi_A)}, \quad K = \frac{2 \sigma_5 I_{A_2}^0 e^{2\psi_A}}{\sigma_C I_C}. \quad (6)$$

Здесь  $I_{A_2}^0$  и  $I_{B_2}^0$  — потоки димеров  $A_2$  и  $B_2$ , находящихся в равновесии с чистыми жидкостями  $A$  и  $B$  соответственно,  $I_{A_2}$ ,  $I_{B_2}$  и  $I_C$  — газовые потоки димеров  $A_2$ ,  $B_2$  и атомов  $C$  в каплю,  $\sigma_5$  и  $\sigma_C$  — геометрические коэффициенты, зависящие от контактного угла,  $z = I_{A_2} / (I_{A_2} + I_{B_2})$  — состав газовой фазы.

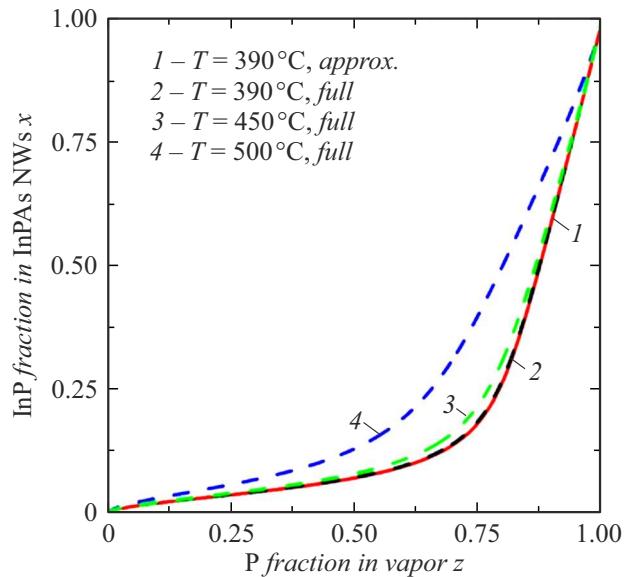
Анализ начнем со сравнения теоретических результатов полной модели и приближенного решения. В качестве модельной системы выбраны Au-катализитические ННК  $InP_x As_{1-x}$ . В приближенном решении в уравнении (1) полагается, что  $g(x) = 0$  (это обусловлено в

первую очередь величиной  $\Delta \mu_{AC}^0$ ), т. е.  $y(x)$  заменяется на кинетическое однопараметрическое распределение

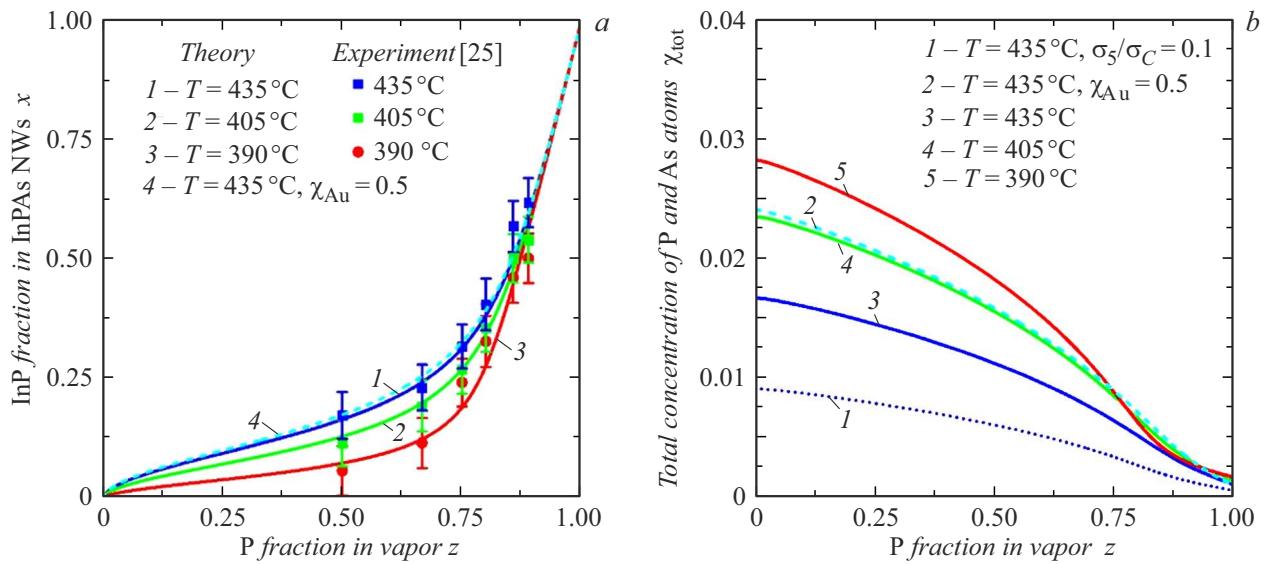
$$y_{kin} = \frac{x}{x + c_l(1 - x)}. \quad (7)$$

Композиционные зависимости, полученные при  $T = 390$ , 450 и  $500$  °C,  $\chi_{Au} = 0.58$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\sigma_5 / \sigma_C = 0.03$ ,  $D_P / D_{As} = 0.1$  и  $I_C = 1$  ML/s (ML — монослой), представлены на рис. 1. Видно, что при выбранных параметрах и температурах, оптимальных для роста ННК  $InP_x As_{1-x}$ , приближенное решение дает результаты, близкие к точному. Расхождение между точным и приближенным решениями наблюдается лишь при высоких температурах  $T = 500$  °C. Следует отметить, что приближенное решение слабо зависит от температуры.

Далее проанализируем рост Au-катализитических ННК  $InP_x As_{1-x}$ , полученных в работе [25]. Данные наноструктуры были выращены при различных температурах методом хемоэпитаксии при использовании Au-капель радиусом  $R^{Au} = 25$  nm. Диаметр ННК составил  $R^{NW} = 30 \pm 2.5$  nm. Отношение объемов капель позволяет оценить  $\chi_{Au}$ . Предполагая, что контактный угол остается постоянным, имеем  $\chi_{Au} \approx R^{Au} / R^{NW} = 0.58$ . На рис. 2, a приведены композиционные зависимости, полученные при  $\sigma_5 / \sigma_C = 0.03$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $I_C = 1$  ML/s и  $D_P / D_{As} = 0.1$ , 0.2 и 0.3 при  $T = 390$ , 405 и 435 °C соответственно. Видно, что увеличение температуры ведет к более эффективному встраиванию атомов Р. На рис. 2, b показана зависимость  $\chi_{tot}$  от состава газа, для сплошных линий использованы те же параметры, что и на рис. 2, a. Видно, что общая концентрация элементов



**Рис. 1.** Теоретические распределения пар-кристалл Au-катализитических ННК  $InP_x As_{1-x}$ , рассчитанные на основе приближенной и полной моделей. Композиционные зависимости получены при  $\chi_{Au} = 0.58$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\sigma_5 / \sigma_C = 0.03$ ,  $D_P / D_{As} = 0.1$  и  $I_C = 1$  ML/s,  $T = 390$ , 450 и  $500$  °C.



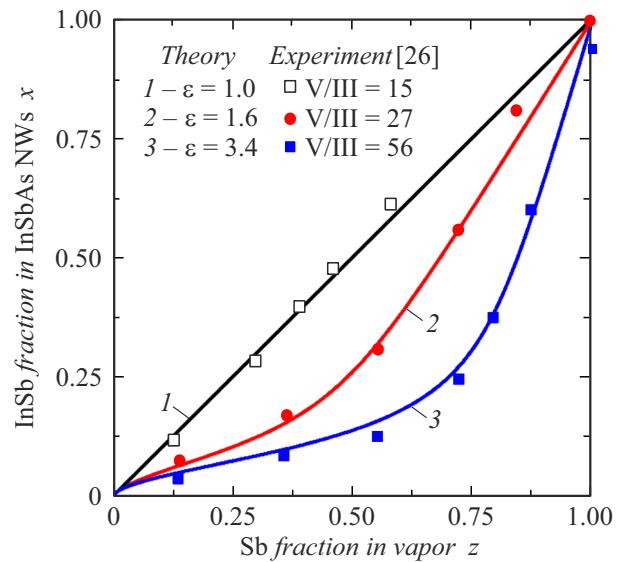
**Рис. 2.** *a* — экспериментальное [25] и теоретическое распределения пар-кристалл Au-катализитических ННК  $InP_xAs_{1-x}$  при различных температурах. Сплошные кривые получены при  $\chi_{Au} = 0.58$ ,  $\sigma_5/\sigma_C = 0.03$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $I_C = 1$  ML/s и  $D_P/D_{As} = 0.1$ , 0.2 и 0.3 для  $T = 390$ , 405 и 435 °C. Штриховая линия получена при  $T = 435$  °C,  $D_P/D_{As} = 0.3$  и  $\chi_{Au} = 0.5$ . *b* — зависимость общей концентрации атомов V группы от состава газа для Au-катализитических ННК  $InP_xAs_{1-x}$ . Пунктирная линия соответствует  $T = 435$  °C,  $D_P/D_{As} = 0.3$  и  $\sigma_5/\sigma_C = 0.1$ .

V группы мала (около 1–2 %). Уменьшение  $\sigma_5/\sigma_C$  (до значения 0.1) приводит к уменьшению  $\chi_{tot}$ . Штриховая кривая соответствует  $\chi_{Au} = 0.5$ . Видно, что  $\chi_{Au}$  влияет на  $\chi_{tot}$ , однако  $x(z)$  слабо зависит от  $\chi_{Au}$ .

Наконец, рассмотрим влияние отношения потоков V/III на формированиеnanoструктур на примере анализа роста Au-катализитических ННК  $InSb_xAs_{1-x}$  [26]. В работе [26] ННК  $InSb_xAs_{1-x}$  были выращены методом ГФЭМО при использовании прекурсоров  $TMIn$ ,  $TMSb$  и  $AsH_3$  из Au-капель диаметром 50 nm. Для расчета было взято значение  $\chi_{Au} = 0.15$ , что соответствует ННК диаметром 95 nm. Рост ННК осуществлялся при  $T = 450$  °C и отношении потоков V/III = 15, 27 и 56. При V/III = 15  $x \approx z$ , что должно соответствовать  $\varepsilon = 1$ , а значит,  $\sigma_5/\sigma_C = 0.03$ . Тогда  $\varepsilon = 1.6$  и 3.4 для V/III = 27 и 56 соответственно. На рис. 3 представлены композиционные зависимости при различных  $\varepsilon$  и фиксированных  $D_{Sb}/D_{As} = 0.001$ ,  $I_C = 1$  ML/s. Видно, что отношение потоков V/III (и соответственно  $\varepsilon$ ) влияет на форму кривой:  $x \approx z$  при  $\varepsilon = 1$ , а при  $\varepsilon = 3.4$  кривая нелинейная, что свидетельствует о более эффективном встраивании As.

Проведено теоретическое исследование формирования Au-катализитических ННК  $InP_xAs_{1-x}$  и  $InSb_xAs_{1-x}$  на основе модели, учитывающей десорбцию и влияние капли. В упрощенной модели концентрации атомов не учитываются при расчете  $z(x)$ , а значит, не учитываются и взаимодействия в капле ( $\psi_A$ ,  $\psi_B$  и  $\psi_C$ ). В рамках полной модели  $z(x)$  рассчитывается по формуле (6) с учетом уравнений (1)–(5). Таким образом, в данном случае  $\chi_{Au}$  учитывается при расчете параметров  $\xi$ ,  $K$ ,  $\Gamma_l$ ,

$c_l$  и  $\beta_l$  (данные параметры зависят от  $\psi_A$ ,  $\psi_B$  и/или  $\psi_C$ , а значит, и от  $\chi_{Au}$  [27]), что приводит к изменению формы кривой  $z(x)$  по сравнению с кривой, полученной в рамках упрощенной модели. Десорбция (через параметр  $I_{A2}^0$ ) влияет не только на  $z(x)$ , но и на параметр  $K$ , а значит, и на  $\chi_{tot}$ . Показано, что приближенное решение, когда в качестве зависимости жидкость–кристалл используется



**Рис. 3.** Экспериментальное [26] и теоретическое распределение пар-кристалл ННК  $InSb_xAs_{1-x}$  при различных отношениях потоков V/III. Композиционные зависимости получены при  $D_{Sb}/D_{As} = 0.001$ ,  $I_C = 1$  ML/s,  $\varepsilon = 1$ , 1.6 и 3.4,  $T = 450$  °C,  $\sigma_5/\sigma_C = 0.03$ ,  $\chi_{Au} = 0.15$ .

однопараметрическое уравнение, дает результаты, близкие к полному решению. Расхождение возникает лишь при высоких температурах. Представлен анализ влияния температуры и отношения потоков V/III на композиционные кривые. На примере Au-катализитических ННК  $InP_xAs_{1-x}$  показано, что  $\chi_{Au}$  не влияет на распределение пар-кристалл, однако влияет на  $\chi_{tot}$ . Показано, что величина  $\chi_{tot}$  мала (для ННК  $InP_xAs_{1-x}$   $\chi_{tot} < 2\%$ ). Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации параметров роста ННК с заранее заданным химическим составом.

### Финансирование работы

В.Г. Дубровский благодарит исследовательский грант СПбГУ (ID 129360164) за финансовую поддержку аналитических исследований.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] F. Glas, Phys. Rev. B, **74**, 121302 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.121302
- [2] 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
- [3] V.G. Dubrovskii, T. Xu, A.D. Alvarez, S.R. Plissard, P. Caroff, F. Glas, B. Grandidier, Nano Lett., **15**, 5580 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02226
- [4] E.S. Koivusalo, T.V. Hakkarainen, M.D. Guina, V.G. Dubrovskii, Nano Lett., **17**, 5350 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b01766
- [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] J. Wallentin, M.T. Borgström, J. Mater. Res., **26**, 2142 (2011). DOI: 10.1557/jmr.2011.214
- [7] B.D. Liu, J. Li, W.J. Yang, X.L. Zhang, X. Jiang, Y. Bando, Small, **13**, 170199 (2017). DOI: 10.1002/smll.201701998
- [8] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett., **4**, 89 (1964). DOI: 10.1063/1.1753975
- [9] P. Krogstrup, R. Popovitz-Biro, E. Johnson, M.H. Madsen, J. Nygård, H. Shtrikman, Nano Lett., **10**, 4475 (2010). DOI: 10.1021/nl102308k
- [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] F. Jabeen, S. Rubini, F. Martelli, Microelectron. J., **40**, 442 (2009). DOI: 10.1016/j.mejo.2008.06.001
- [12] M. Ghasemi, E.D. Leshchenko, J. Johansson, Nanotechnology, **32**, 072001 (2021). DOI: 10.1088/1361-6528/abc3e2
- [13] E. Barrigon, M. Heurlin, Z. Bi, B. Monemar, L. Samuelson, Chem. Rev., **119**, 9170 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00075
- [14] E.D. Leshchenko, V.G. Dubrovskii, Nanomaterials, **13**, 1659 (2023). DOI: 10.3390/nano13101659
- [15] G. Priante, F. Glas, G. Patriarche, K. Pantzas, F. Oehler, J.-C. Harmand, Nano Lett., **16**, 1917 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b05121
- [16] V.G. Dubrovskii, A.A. Koryakin, N.V. Sibirev, Mater. Des., **132**, 400 (2017). DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.012
- [17] J. Johansson, M. Ghasemi, Phys. Rev. Mater., **1**, 040401 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.040401
- [18] R. Sjokvist, 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.jpclett.1c02121
- [19] D. McLean, *Grain boundaries in metals* (Oxford University Press, N.Y., 1957).
- [20] V.G. Dubrovskii, E.D. Leshchenko, Phys. Rev. Mater., **7**, 074603 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.7.074603
- [21] V.G. Dubrovskii, Phys. Rev. Mater., **7**, 096001 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.7.096001
- [22] V.G. Dubrovskii, Nanomaterials, **14**, 207 (2024). DOI: 10.3390/nano14020207
- [23] V.G. Dubrovskii, E.D. Leshchenko, Nanomaterials, **14**, 1333 (2024). DOI: 10.3390/nano14161333
- [24] E.D. Leshchenko, M. Ghasemi, V.G. Dubrovskii, J. Johansson, CrystEngComm, **20**, 1649 (2018). DOI: 10.1039/C7CE02201H
- [25] A.I. Persson, M.T. Bjork, S. Jeppesen, J.B. Wagner, L.R. Wallenberg, L. Samuelson, Nano Lett., **6**, 403 (2006). DOI: 10.1021/nl052181e
- [26] B.M. Borg, K.A. Dick, J. Eymery, L.-E. Wernersson, Appl. Phys. Lett., **98**, 113104 (2011). DOI: 10.1063/1.3566980
- [27] E.D. Leshchenko, V.G. Dubrovskii, Nanotechnology, **34**, 065602 (2023). DOI: 10.1088/1361-6528/aca1c9