

08

Моделирование состава Au-каталитических $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ и $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ 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 4 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 17 сентября 2025 г.

Принято к публикации 17 сентября 2025 г.

Проведено теоретическое исследование формирования Au-каталитических 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-каталитических 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 автокаталитический 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 контроль наноструктур 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-каталитических 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, ω — 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 ψ_j описывает взаимодействие атомов в капле согласно выражению $\mu_j^l = \mu_j^{l,0} + \ln \chi_j + \psi_j$, где μ_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, σ_5 и σ_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-каталитические ННК $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$. 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 $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$, приближенное решение дает результаты, близкие к точному. Расхождение между точным и приближенным решениями наблюдается лишь при высоких температурах $T = 500^\circ\text{C}$. Следует отметить, что приближенное решение слабо зависит от температуры.

Далее проанализируем рост Au-каталитических ННК $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$, полученных в работе [25]. Данные наноструктуры были выращены при различных температурах методом хемозпитаксии при использовании Au-капель радиусом $R^{Au} = 25$ nm. Диаметр ННК составил $R^{NW} = 30 \pm 2.5$ nm. Отношение объемов капель позволяет оценить χ_{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 P. На рис. 2, *b* показана зависимость χ_{tot} от состава газа, для сплошных линий использованы те же параметры, что и на рис. 2, *a*. Видно, что общая концентрация элементов

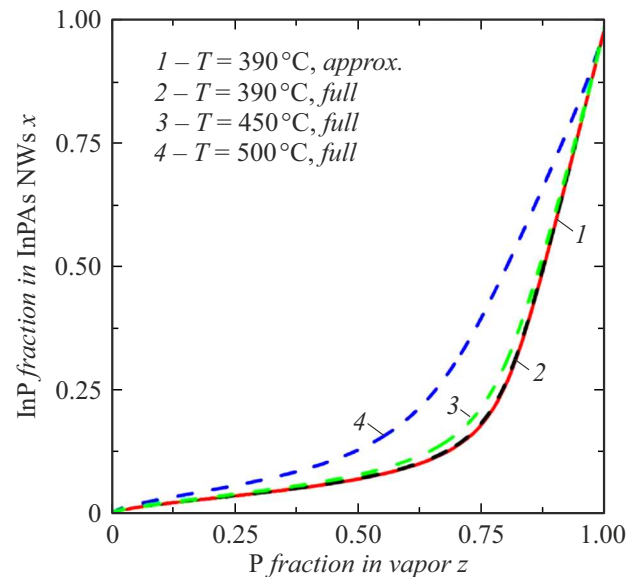


Рис. 1. Теоретические распределения пар-кристалл Au-каталитических ННК $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$, рассчитанные на основе приближенной и полной моделей. Композиционные зависимости получены при $\chi_{Au} = 0.58$, $\varepsilon = 4$, $\sigma_5/\sigma_C = 0.03$, $D_P/D_{As} = 0.1$ и $I_C = 1$ ML/s, $T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

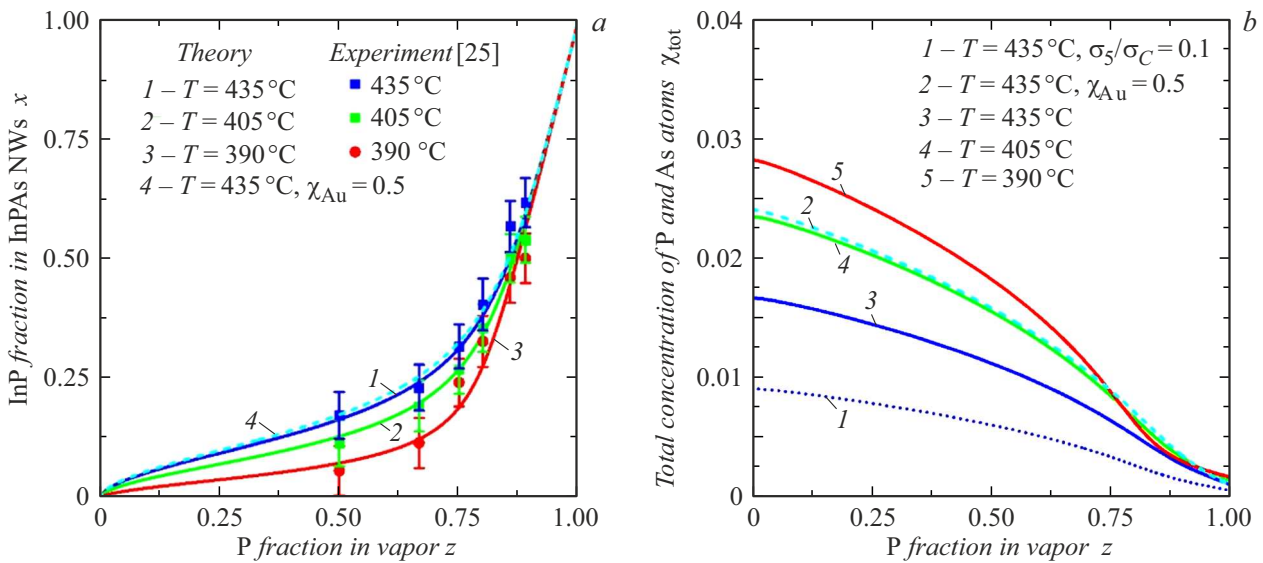


Рис. 2. *a* — экспериментальное [25] и теоретическое распределения пар–кристалл Au-каталитических НК $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ при различных температурах. Сплошные кривые получены при $\chi_{\text{Au}} = 0.58$, $\sigma_5/\sigma_C = 0.03$, $\varepsilon = 4$, $I_C = 1 \text{ ML/s}$ и $D_P/D_{\text{As}}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

V группы мала (около 1–2%). Уменьшение σ_5/σ_C (до значения 0.1) приводит к уменьшению χ_{tot} . Штриховая кривая соответствует $\chi_{\text{Au}} = 0.5$. Видно, что χ_{Au} влияет на χ_{tot} , однако $x(z)$ слабо зависит от χ_{Au} .

Наконец, рассмотрим влияние отношения потоков V/III на формирование наноструктур на примере анализа роста Au-каталитических НК $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ [26]. В работе [26] НК $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ были выращены методом ГФЭМО при использовании прекурсоров TMIIn , TMSb и AsH_3 из Au-капель диаметром 50 nm. Для расчета было взято значение $\chi_{\text{Au}} = 0.15$, что соответствует НК диаметром 95 nm. Рост НК осуществлялся при $T = 450^\circ\text{C}$ 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 ε и фиксированных $D_{\text{Sb}}/D_{\text{As}} = 0.001$, $I_C = 1 \text{ ML/s}$. Видно, что отношение потоков V/III (и соответственно ε) 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-каталитических НК $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ и $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ 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 (ψ_A , ψ_B и ψ_C). В рамках полной модели $z(x)$ рассчитывается по формуле (6) с учетом уравнений (1)–(5). Таким образом, в данном случае χ_{Au} учитывается при расчете параметров ξ , K , Γ_l ,

c_l и β_l (данные параметры зависят от ψ_A , ψ_B и/или ψ_C , а значит, и от χ_{Au} [27]), что приводит к изменению формы кривой $z(x)$ по сравнению с кривой, полученной в рамках упрощенной модели. Десорбция (через параметр $I_{A_2}^0$) влияет не только на $z(x)$, но и на параметр K , а значит, и на χ_{tot} . Показано, что приближенное решение, когда в качестве зависимости жидкость–кристалл используется

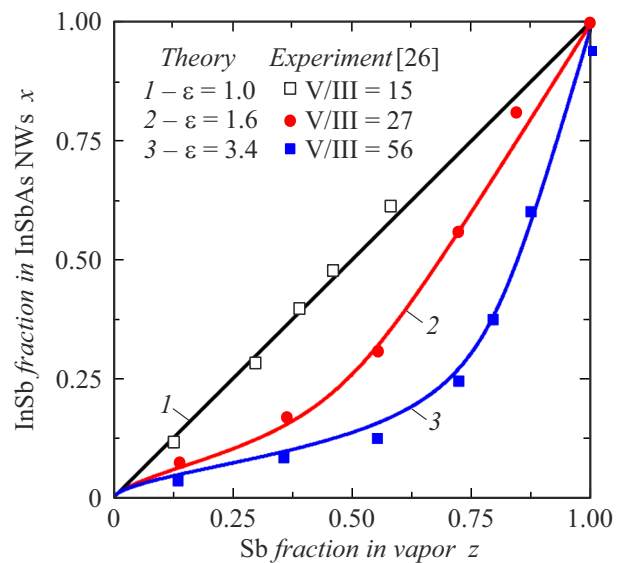


Рис. 3. Экспериментальное [26] и теоретическое распределение пар–кристалл НК $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ при различных отношениях потоков V/III. Композиционные зависимости получены при $D_{\text{Sb}}/D_{\text{As}} = 0.001$, $I_C = 1 \text{ ML/s}$, $\varepsilon = 1, 1.6$ и 3.4 , $T = 450^\circ\text{C}$,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

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-каталитических ННК $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ показано, что χ_{Au} не влияет на распределение пар–кристалл, однако влияет на χ_{tot} . Показано, что величина χ_{tot} мала (для ННК $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ $\chi_{\text{tot}} < 2\%$). 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.Samuelsen, 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/sml.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. Patriarcho, 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. 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
- [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