

07:08

## Модель формирования осевых гетероструктур в III–V нитевидных нанокристаллах

© В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский Академический университет  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики  
E-mail: Dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 ноября 2015 г.

Предложена кинетическая модель формирования осевых гетероструктур в нитевидных нанокристаллах полупроводниковых соединений III–V, выращиваемых по механизму „пар–жидкость–кристалл“. Сформулирована общая система нестационарных уравнений для эффективных потоков двух элементов одной группы (например, группы III), позволяющая рассчитывать профиль состава гетероструктуры в зависимости от координаты и условий эпитаксиального роста, в том числе от потока группы V. В линейном приближении найдены времена релаксации состава, определяющие резкость гетерограницы. Остановка потоков при переключении элементов на время, превосходящее данные времена релаксации, должна приводить к увеличению резкости гетерограницы. Проведены расчеты профиля состава в двойной гетероструктуре GaAs/InAs/GaAs в зависимости от радиуса нитевидного нанокристалла.

Благодаря чрезвычайно эффективной релаксации упругих напряжений на свободных боковых поверхностях, рост нитевидных нанокристаллов (ННК) полупроводниковых соединений III–V с Au- или Ga-катализатором позволяет получать структуры высокого кристаллического совершенства в системах с большим рассогласованием решеток [1]. Поэтому имеется большой интерес к формированию и исследованию свойств гетероструктур различного типа (осевых, радиальных и комбинированных) внутри ННК, основанных на чередовании элементов как группы III (InGaAs/GaAs, GaAs/AlGaAs) [2,3], так и группы V (InAsP/InP, GaAs/GaP) [4–6]. Одной из важнейших задач при этом является получение резких гетерограниц. Этому препятствует так

называемый „эффект резервуара“ в капле при росте по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК), связанный с остаточной концентрацией элементов в жидком растворе при переключении источников. Данный эффект недавно обсуждался в работах [7,8], посвященных более простому случаю Au-каталитического роста осевых SiGe гетероструктур. В случае Au-каталитического роста гетероструктур в ННК III–V жидкий раствор является четверным, например, Au–In–Ga–As при росте структуры InAs/GaAs. Это затрудняет рассмотрение на основе классической теории нуклеации с макроскопическими зародышами [9], поскольку химический потенциал четверных жидких растворов в общем случае неизвестен [10]. Поэтому в данной работе мы исследуем простую модель формирования осевых гетероструктур в модели необратимого роста, позволяющую определить профиль состава как функцию вертикальной координаты вдоль ННК, радиуса ННК и условий эпитаксиального роста.

Рассмотрим наиболее сложный процесс Au-каталитического роста двойной осевой гетероструктуры по механизму ПЖК, основанной на чередовании элементов группы III например, GaAs/InAs/GaAs. В этом случае общее число атомов  $N$ , растворенных в капле, равно  $N = N_{Au} + N_1 + N_2 + N_0 = [\pi f(\beta)/3\Omega_L]R^3$ , где индексы Au, 1, 2 и 0 относятся к атомам золота, галлия, индия и мышьяка соответственно. Второе равенство связывает общее число атомов и объем капли, где  $f(\beta)$  — известная константа формы (зависящая от контактного угла капли  $\beta$ ),  $R$  — радиус ННК и  $\Omega_L$  — атомарный объем в жидкой фазе. Удельные атомарные концентрации различных элементов в капле равны для  $c_i = N_i/N$  для  $i = 1, 2, 0$ . Запишем кинетические уравнения для изменения  $N_i$  в единицу времени в виде

$$\frac{dN_1}{dt} = \pi R^2 \chi_1 I_1 + 2\pi R \lambda_1 \varphi_1 I_1 - \frac{2\pi R h}{\Omega_{35}} \frac{D_1}{\lambda_1} c_1 - \omega_1 \pi R^2 c_0 c_1, \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \pi R^2 \chi_2 I_2 + 2\pi R \lambda_2 \varphi_2 I_2 - \frac{2\pi R h}{\Omega_{35}} \frac{D_2}{\lambda_2} c_2 - \omega_2 \pi R^2 c_0 c_2, \quad (2)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = \pi R^2 \chi_0 I_0 - \frac{2}{1 + \cos \beta} \pi R^2 I_0^{des} c_0 - \pi R^2 c_0 (\omega_1 c_1 + \omega_2 c_2). \quad (3)$$

Первые два уравнения учитывают прямой поток атомов элементов группы III на поверхность капли ( $I_i$ ) с некоторыми коэффициентами  $\chi_i$ , учитывающими геометрию или эффективность распада прекурсоров

на поверхности капли. Учитывается также прямая и обратная диффузия адатомов элементов группы III с боковой поверхности с эффективными диффузионными длинами  $\lambda_i$  (лимитированным боковым ростом) и коэффициентами поверхностной диффузии  $D_i$  [11–14], а также кристаллизация димеров 1–0 и 2–0 с вероятностями  $\omega_i$ . Уход атомов из капли на боковые поверхности ННК считается пропорциональным соответствующей концентрации  $c_i$ . Скорости кристаллизации димеров пропорциональны произведению концентраций  $c_0 c_i$ , как в моделях необратимого роста. Коэффициенты  $\varphi_i$  учитывают геометрические факторы или эффективности распада прекурсоров на боковых поверхностях ННК. Величины  $h$  и  $\Omega_{35}$  обозначают высоту бислоя III–V и объем на пару III–V в твердом теле соответственно. Для атомов группы V  $\chi_0 I_0$  есть эффективная скорость адсорбции, поверхностной диффузией пренебрегается, но учитывается десорбция с поверхности капли, пропорциональная  $c_0$  с некоторым коэффициентом  $I_0^{des}$  [второй член в правой части уравнения (3)]. Третий член в правой части (3) обеспечивает стехиометрию твердого раствора. При этом  $G = \Omega_{35} c_0 (\omega_1 c_1 + \omega_2 c_2)$  есть скорость вертикального роста ННК. Уравнения (1)–(3) соответствуют схеме, опубликованной ранее в работах [14,15] для двойных растворов, с квадратичными по концентрациям скоростями кристаллизации. Во всех уравнениях пренебрегается временными флуктуациями состава в капле на временах, меньших времени образования одного монослоя ННК [16].

Концентрация индия  $x$  в твердом растворе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в данной модели равна

$$x = \frac{\omega_2 c_2}{\omega_1 c_1 + \omega_2 c_2}. \quad (4)$$

В отличие от макроскопических моделей роста многокомпонентных соединений [17,18], где состав материнской и новой фазы предполагается одинаковым, в нашей модели состав капли  $y = c_2/(c_1 + c_2)$  может отличаться от  $x$  за счет различных вероятностей кристаллизации  $\omega_1$  и  $\omega_2$ .

Производная по времени

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{N} \left( \frac{dN_i}{dt} - c_i \frac{dN}{dt} \right) \cong \frac{1}{N} \frac{dN_i}{dt} \quad (5)$$

может вычисляться по приближенной формуле в правой части (5) при  $c_i \ll 1$  (это всегда выполнено для атомов группы V) или при  $dN/dt \ll dN_i/dt$ . Последнее условие обычно выполнено и для атомов

группы III, поскольку  $dN/dt \cong dN_1/dt + dN_2/dt$ , а в интересующей нас области формирования гетероструктуры производные  $dN_i/dt$  имеют разные знаки. Кроме того, для  $c_0$  используем стационарное решение (3):  $c_0 = V_0/(U_0 + K_1c_1 + K_2c_2)$ . Здесь  $K_i = \Omega_{23}\omega_i$  есть коэффициент кристаллизации пары  $i$ –0,  $V_0 = \chi_0v_0$ , величины  $v_i = \Omega_{35}I_i$  обозначают газовые потоки атомов типа  $i$  в nm/s, а  $U_0 = 2v_0^{des}/(1 + \cos\beta)$  есть поток десорбции мышьяка.

Вводя нормированные потоки атомов типа  $i$  из капли в ННК по определению  $a_i = K_i c_i / U_0$  и используя приближенное равенство (5) в (1) и (2), получаем систему нелинейных уравнений вида

$$\begin{aligned} \frac{da_1}{dt} &= \frac{1}{\tau_1} \left( v_1 - \delta_1 a_1 - \frac{a_1}{1 + a_1 + a_2} \right), \\ \frac{da_2}{dt} &= \frac{1}{\tau_2} \left( v_2 - \delta_2 a_2 - \frac{a_2}{1 + a_1 + a_2} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $v_i = V_i/V_0$  есть безразмерные эффективные источники атомов типа  $i$  в капле,  $V_i = (\chi_i = 2\varphi_i\lambda_i/R)v_i$  — соответствующие потоки в каплю с учетом диффузии с боковых поверхностей ННК,  $\delta_i = U_1U_0/(K_iV_0)$  — соответствующие стоки. Величины  $\tau_i = U_0R/(\alpha V_0K_i)$  имеют смысл характерных времен релаксации к стационарному значению  $a_i$ , где  $\alpha = 3\Omega_K/[f(\beta)\Omega_{35}]$  — геометрический коэффициент. Из определения  $a_i$  и формулы (4) очевидно, что интересующий нас состав по индию определяется выражением  $x = a_2/(a_1 + a_2)$ .

Система уравнений (6) становится линейной в случае  $a_1 + a_2 \ll 1$  или  $U_0 \gg K_1c_1 + K_2c_2$ . Данное условие выполняется в режимах с большой десорбцией мышьяка при Au-каталитическом росте ПЖК, а также в случае Ga-каталитического роста гетероструктур по группе V, когда зависимость от  $c_0$  пропадает. Для определенности будем считать, что газовый поток галлия переключается на поток индия  $v_2$  с задержкой  $\Delta t_1$ , затем осаждение индия продолжается в течение времени  $t_2$  (достаточного для достижения 100%-го состава по индию) и вновь переключается на галлий с задержкой  $\Delta t_2$ . Вводя эффективные толщины  $H = (V_0/h)t$ ,  $\Delta H_i = (V_0/h)\Delta t_i$  и  $H_2 = (V_0/h)t_2$ , решения для  $a_i$  в гетеропереходе GaAs–InAs ( $1 \rightarrow 2$ ) можно записать в виде

$$a_1 = a_1^{(s)} \exp\left(-\frac{H}{\Delta L_1}\right), \quad a_2 = a_2^{(s)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(H - \Delta H_1)}{\Delta L_2}\right) \right]. \quad (7)$$

Обратный гетеропереход InAs–GaAs ( $2 \rightarrow 1$ ) описывается решениями

$$a_2 = a_2^{(s)} \exp\left(-\frac{(H - \Delta H_1 - H_2)}{\Delta L_2}\right),$$

$$a_1 = a_1^{(s)} \left[1 - \exp\left(-\frac{(H - \Delta H_1 - H_2 - \Delta H_2)}{\Delta L_1}\right)\right]. \quad (8)$$

Размытие гетерограниц определяется характерными толщинами  $\Delta L_i = (V_0/h)\Delta\tau_i$ , которые зависят от радиуса ННК:

$$\Delta L_i = \frac{(R/R_i^0)^2}{1 + (R/R_i^*)^3} \quad (9)$$

с параметрами

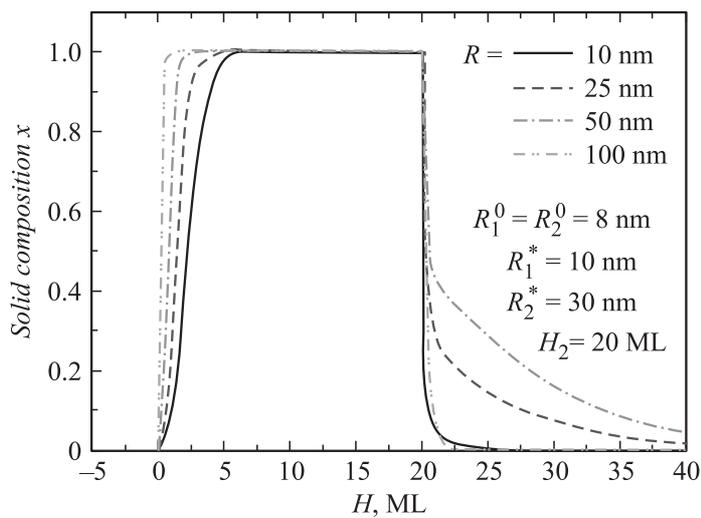
$$R_i^0 = h \left(\frac{2\alpha D_i}{\lambda_i V_0}\right)^{1/2}; \quad R_i^* = \left(\frac{2h D_i U_0}{\lambda_i \sigma_i V_0}\right)^{1/3}. \quad (10)$$

Формулы (9) и (10) были получены в предположении  $K_i = \sigma_i R^2$ , отвечающего моноцентрическому характеру роста ННК по механизму ПЖК [11,14]. Стационарные значения  $a_i$  определяются согласно

$$a_i^{(s)} = \frac{1}{1 + (R_i^*/R)^3} \left(\chi_i + \frac{2\lambda_i \varphi_i}{R}\right) \frac{v_i}{V_0}. \quad (11)$$

Если  $K_i$  не зависят от радиуса, в знаменателе (9) и (11) комбинация  $(R/R_i^*)^3$  изменится на  $R/R_i^*$ .

Полученные в линейном приближении решения приводят к следующим полезным выводам. Во-первых, гетерограницы на прямом ( $1 \rightarrow 2$ ) и обратном ( $2 \rightarrow 1$ ) переходе в общем случае несимметричны (см. рисунок). Во-вторых, резкость гетерограниц может регулироваться потоком мышьяка (в общем случае — элемента противоположной группы) и обычно улучшается при увеличении  $V_0$ . В-третьих, профили гетероинтерфейса зависят от радиуса ННК. На рисунке приведены профили для модельных параметров  $\chi_i = \varphi_i = 2$ ,  $\lambda_1 = \lambda_2 = 100$  nm,  $R_1^0 = R_2^0 = 8$  nm,  $R_1^* = 10$  nm,  $R_2^* = 30$  nm в отсутствие остановки потоков ( $\Delta H_1 = \Delta H_2 = 0$ ), когда кинетика второго элемента медленнее первого. Этому соответствует затянутый „хвост“ обратного перехода  $2 \rightarrow 1$ . Видно, что для данных параметров лучшее качество гетероинтерфейса получается при малых ( $R = 10$  nm) и больших ( $R = 100$  nm)



Состав по индию в осевой гетероструктуре GaAs/InAs/GaAs при различных радиусах ННК для модельных параметров, приведенных на вставке.

радиусах, тогда как при промежуточных значениях  $R$  гетерограница расплывается. Наконец, остановка осаждения при коммутации элементов на время, большее  $\tau_i$ , приводит к увеличению резкости гетерограницы. Это наблюдение соответствует результатам [6] для гетероструктуры GaAs/GaP, основанной на чередовании элементов V группы. Естественно, полученные результаты остаются справедливыми и для такого случая. Однако зависимость характеристик перехода от радиуса будет иной, поскольку атомы группы V обычно не мигрируют по боковым поверхностям ННК. Отметим также, что прерывание осаждения может приводить к некоторым более тонким эффектам роста ПЖК, связанным с изменением формы капли [19] или кристаллической структуры [20], что требует отдельного рассмотрения.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 14-22-00018.

**Список литературы**

- [1] Zhang X., Dubrovskii V.G., Sibirev N.V. et al. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 5441.
- [2] Koblmüller G., Abstreiter G. // Phys. Stat. Sol. RRL. 2013. V. 1. P. 20.
- [3] Ghalamestani S.G., Ek M., Ghasemi M. et al. // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 1086.
- [4] Björk M.T., Ohlsson B.J., Saas T. et al. // Nano Lett. 2002. V. 2. P. 87.
- [5] Tchernycheva M., Cirlin G.E., Patriarche G. et al. // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 1500.
- [6] Priante G., Patriarche G., Oehler F. et al. // Nano Lett. 2015. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02224.
- [7] Periwal P., Sibirev N.V., Patriarche G. et al. // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 5140.
- [8] Сибирев Н.В. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41, В. 5. С. 1.
- [9] Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 114507.
- [10] Ghasemi M., Sundman B., Fries S.G. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 600. P. 178.
- [11] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Suris R.A. et al. // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 4395.
- [12] Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V. et al. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 31.
- [13] Consonni V., Dubrovskii V.G., Trampert A. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 155313.
- [14] Dubrovskii V.G. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 053110.
- [15] Priante G., Ambrosini S., Dubrovskii V.G. et al. // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. P. 3976.
- [16] Dubrovskii V.G. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 195426.
- [17] Кужушкин С.А., Осипов А.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 1258.
- [18] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. P. 831.
- [19] Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Cirlin G.E. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2004. V. 241. P. R30.
- [20] Сибирев Н.В., Тимофеева М.А., Большаков А.Д. и др. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1428.