

05.3

Лимитирующие режимы роста III–V нитевидных нанокристаллов© В.Г. Дубровский^{1,2}, А.С. Соколовский³, Н. Hijazi³¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия³ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 мая 2020 г.

В окончательной редакции 19 мая 2020 г.

Принято к публикации 28 мая 2020 г.

Проведен теоретический анализ кинетики роста нитевидных нанокристаллов полупроводниковых соединений III–V по механизму пар–жидкость–кристалл при наличии конкуренции трех процессов: скорости осаждения элемента группы V; поступления в каплю атомов группы III с учетом поверхностной диффузии; нуклеации зародышей на границе жидкость–кристалл. Получено обобщенное выражение для скорости вертикального роста нитевидного нанокристалла, которое может быть лимитировано одним из трех указанных процессов. Проанализированы различные режимы роста с Au- и Ga-катализаторами в зависимости от потоков элементов групп III и V и радиуса нитевидного нанокристалла.

Ключевые слова: III–V нитевидный нанокристалл, механизм роста пар–жидкость–кристалл, нуклеация, поверхностная диффузия, соотношение потоков V/III.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.17.49889.18384

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК), в особенности III–V ННК, представляют большой интерес с фундаментальной точки зрения, а также для приложений в нанoeлектронике и нанofотонике [1–4]. Большинство III–V ННК выращиваются различными эпитаксиальными методами (молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ), различные варианты газовой эпитаксии (ГФЭ)) по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [5], где в качестве катализаторов могут использоваться капли Au [5] или Ga при автокаталитическом росте [6]. Одним из несомненных преимуществ ННК над другими типами наноструктур является чрезвычайно эффективная релаксация упругих напряжений на их боковой поверхности [7,8], что позволяет выращивать III–V ННК на рассогласованных подложках кремния, а также гетероструктуры различного типа внутри ННК без формирования дислокаций несоответствия. Для получения ансамблей III–V ННК с заданными свойствами необходимо контролировать скорость их вертикального роста. Этому вопросу было посвящено большое число работ. Известно, что ПЖК-рост III–V ННК может лимитироваться либо скоростью нуклеации на границе жидкость–кристалл под каплей [9], либо скоростью поступления атомов элемента группы III с учетом их поверхностной диффузии с боковой поверхности на вершину ННК [10,11], либо адсорбцией и десорбцией элемента группы V [12]. Автокаталитический рост ННК GaAs из капель Ga всегда происходит в обогащенных по Ga условиях и является As-лимитированным [4,12]. Ранее комбинированный механизм роста III–V ННК с учетом всех указанных процессов рассматривался в [13–15]. В настоящей работе приводятся вывод простого аналитического выражения

для скорости роста III–V ННК по механизму ПЖК и анализ различных лимитирующих режимов роста.

В стационарном режиме Au-каталитического роста III–V ННК, соответствующем постоянным во времени концентрациям различных элементов в капле, скорость роста dL/dt равна скорости поступления атомов элемента группы V (обозначаемого индексом 5) в каплю за вычетом его десорбции [12,15]:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{4v_{5(2)}}{1 + \cos\beta} (1 - e^{2\mu_5 - \mu_{5(2)}^v}). \quad (1)$$

Здесь $v_{5(2)}$ есть поток димеров группы V (As_2 или P_2) [nm/s], β — контактный угол капли, μ_5 — химический потенциал атома элемента группы V в капле жидкости, $\mu_{5(2)}^v$ — химический потенциал димера в газовой фазе. Общий коэффициент 2 возникает из-за того, что адсорбция димера на поверхности капли дает два атома, член $2\mu_5$ в экспоненте описывает десорбцию в виде димера. Равновесие между жидкостью и паром соответствует условию $2\mu_5 = \mu_{5(2)}^v$ [12]. Выражение (1) записано для случая ГФЭ. С другой стороны, скорость роста ННК в моноцентрическом режиме нуклеации двумерных зародышей равна [2,9]:

$$\frac{dL}{dt} = h\pi R^2 \eta J(\Delta\mu). \quad (2)$$

Здесь h есть высота монослоя ННК, R — радиус ННК, $J(\Delta\mu) = J_*(\Delta\mu) \exp(-a^2/4\Delta\mu)$ — скорость нуклеации островков, a — параметр, пропорциональный поверхностной энергии боковой грани островка [16], $\Delta\mu = \mu_3 + \mu_5 - \mu_{35}$ — разность химических потенциалов на пару III–V в жидкости и кристалле (μ_{35}) [17],

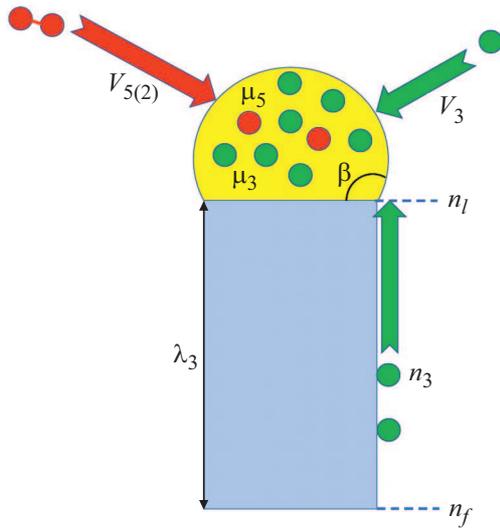


Рис. 1. Иллюстрация модели роста ННК GaAs по механизму ПЖК из потоков Ga v_3 и As₂ $v_{5(2)}$. Химические потенциалы Ga и As в капле μ_3 и μ_5 определяют скорости десорбции (включая обратную диффузию для Ga). Диффузионная длина адатома Ga на боковой поверхности ННК равна λ_3 .

μ_3 — химический потенциал атома элемента группы III (обозначаемого индексом 3) в капле жидкости; предэкспоненциальный фактор J_* слабо зависит от $\Delta\mu$. Величина η равна единице в случае, если нуклеация островков происходит на всей верхней грани, и $2r_c/R$, если нуклеация происходит на тройной линии по периметру ННК, где $r_c(\Delta\mu)$ есть линейный размер критического зародыша [2].

Рассмотрим теперь выражение для скорости роста ННК через потоки элемента группы III, используя модель, изображенную на рис. 1. Если концентрация адатомов n_3 на боковой поверхности ННК равна n_l на границе с каплей и n_f на расстоянии от нее, стандартное выражение для диффузионной составляющей скорости роста ННК имеет вид [2,11]:

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{diff} = \frac{2\lambda_3}{R} v_3 \left(1 - \frac{n_l}{n_f}\right). \quad (3)$$

Отношение n_l/n_f может быть представлено в виде $n_l/n_f = \exp(\mu_3 - \mu_f)$, где μ_f есть химический потенциал адатома на расстоянии λ_3 от капли [18]. В отсутствие латерального роста на боковой поверхности ННК последний должен быть равен химическому потенциалу атомов элемента группы III в газовой фазе: $\mu_f = \mu_3^v$. Отсюда следует

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{diff} = \frac{2\lambda_3}{R} v_3 (1 - e^{\mu_3 - \mu_3^v}). \quad (4)$$

В случае ГФЭ вклад в скорость роста ННК за счет прямого обмена с газом равен

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{vap} = \frac{2v_3}{1 + \cos\beta} (1 - e^{\mu_3 - \mu_3^v}). \quad (5)$$

Суммируя выражения (4) и (5), получаем

$$\frac{dL}{dt} = v_3 \left(\frac{2}{1 + \cos\beta} + \frac{2\lambda_3}{R} \right) (1 - e^{\mu_3 - \mu_3^v}). \quad (6)$$

где равновесие соответствует условию $\mu_3 = \mu_3^v$. Таким образом, при известных скоростях осаждения, энергетических и кинетических константах, три уравнения (1), (2) и (6) позволяют определить три неизвестные величины: μ_3 , μ_5 и dL/dt . В случае МПЭ-роста ННК необходим лишь учет геометрии направленных молекулярных пучков, который нетрудно провести на основе результатов работы [19].

Химические потенциалы в капле выражаются через скорость роста ННК согласно выражению

$$\mu_3 = \mu_3^v + \ln\left(1 - \frac{1}{V_3} \frac{dL}{dt}\right),$$

$$\mu_5 = \frac{1}{2} \mu_{5(2)}^v + \frac{1}{2} \ln\left(1 - \frac{1}{V_5} \frac{dL}{dt}\right), \quad (7)$$

где мы используем обозначения

$$V_3 = 2v_3 \left(\frac{1}{1 + \cos\beta} + \frac{\lambda_3}{R} \right), \quad V_5 = \frac{4v_{5(2)}}{1 + \cos\beta}. \quad (8)$$

Используя выражения (7) в формуле (2), получаем замкнутое уравнение на dL/dt . Чрезвычайно резкая экспоненциальная зависимость скорости нуклеации от $\Delta\mu$ с большим параметром $a \gg 1$ позволяет использовать асимптотический метод, подробно описанный в [15], и получить решение в виде

$$\frac{dL}{dt} = \frac{V_5}{(1 + V_5/V_3)[1 + j_c/W(y)]}, \quad y = \frac{1 + V_5/V_3}{V_5} V_{35} j_c. \quad (9)$$

Скорость роста, лимитированная нуклеацией, определяется выражением

$$V_{35} = \pi R^2 \eta J_*(\Delta\mu_v) \exp(-a^2/4\Delta\mu_v) \quad (10)$$

и содержит только химический потенциал газовой среды $\Delta\mu_v = \mu_3^v + \mu_{5(2)}^v/2 - \mu_{35}$. Величина $j_c = [a^2/4(\Delta\mu_v)^2]$ есть число пар III–V в критическом зародыше [2]; $W(y)$ есть функция Ламберта, определяемая согласно выражению $W \exp(W) = y$.

Выражение (9) можно упростить, заметив, что член $j_c/W(y)$ в знаменателе лимитирует скорость роста ННК только тогда, когда он много больше единицы. Это имеет место при $W(y) \ll 1$, когда $W(y) \cong y$. Поэтому мы можем использовать приближение

$$\frac{j_c}{W(y)} \cong \frac{j_c}{y} = \frac{V_5}{(1 + V_5/V_3)V_{35}}. \quad (11)$$

Используя это выражение в (9), получаем основной результат работы

$$\frac{dL}{dt} = \frac{V_5}{1 + V_5/V_3 + V_5/V_{35}}. \quad (12)$$

Учитывая, что химические потенциалы в газовой среде логарифмически зависят от потоков, имеем $\mu_3^v = \mu_{3,0}^v + \ln(v_3/v_3^0)$ и $\mu_{5(2)}^v = \mu_{5(2),0}^v + \ln(v_{5(2)}/v_{5(2)}^0)$, где индексом 0 помечены потоки, соответствующие значениям $\mu_{3,0}^v$ и $\mu_{5(2),0}^v$. Используя это в формуле для $\Delta\mu_v$ и считая, что изменение химического потенциала газовой среды мало по сравнению с его абсолютным значением, из (10) имеем

$$V_{35} = V_{35}^0 \left[\left(\frac{v_3}{v_3^0} \right) \left(\frac{v_{5(2)}}{v_{5(2)}^0} \right)^{1/2} \right]^{i_c}. \quad (13)$$

Здесь скорость роста V_{35}^0 соответствует химическому потенциалу газовой среды $\Delta\mu_v^0 = \mu_{3,0}^v + \mu_{5(2),0}^v/2 - \mu_{35}$ и $i_c = j_c(\Delta\mu_v^0)$ есть критический размер при этом значении химического потенциала.

Проанализируем качественно полученное выражение (12) для скорости роста III–V ННК. В условиях, обогащенных по группе III ($V_5/V_3 \ll 1$), скорость роста лимитирована потоками элемента группы V: $dL/dt \cong V_5/(1 + V_5/V_{35})$ что соответствует, в частности, автокаталитическому росту [6,12]. В противоположном случае $V_5/V_3 \gg 1$ (условия, обогащенные по группе V) скорость роста лимитирована потоками элемента группы III: $dL/dt \cong V_3/(1 + V_3/V_{35})$, что соответствует, в частности, диффузионному росту [10,11]. Данные выражения переходят в скорость роста, лимитированную нуклеацией: $dL/dt \cong V_{35}$ при $V_5/V_{35} \gg 1$ или $V_3/V_{35} \gg 1$ [9], что имеет место при низких пересыщениях газовой среды (малые $\Delta\mu_v$, отвечающие экспоненциальному убыванию скорости нуклеации $J(\Delta\mu)$) или малом радиусе ННК R . В противоположном случае $V_5/V_{35} \ll 1$ или $V_3/V_{35} \ll 1$ (высокие пересыщения газовой среды $\Delta\mu_v$, достаточно большой радиус R) осуществляются режимы роста, лимитированные транспортом элементов групп V или III в каплю: $dL/dt \cong V_5$ или $dL/dt \cong V_3$. Таким образом, все известные ранее режимы роста III–V ННК по механизму ПЖК (см. обзор [2]) содержатся в обобщенной формуле (12).

Полученное выражение позволяет рассматривать скорость роста ННК как функцию газовых потоков, температуры и радиуса ННК. Рассмотрим, например, Au-каталитический рост ННК GaAs при постоянной температуре, фиксированном потоке As₂ ($V_5 = V_5^0$) и различных потоках Ga. Тогда из общих выражений (12), (8) и (13) имеем

$$\frac{1}{V_5^0} \frac{dL}{dt} = \{ 1 + [F_{53}^0/(1 + \cos\beta\lambda_3/R)](v_3^0/v_3) + (R_0/R)^2(v_3^0/v_3)^{i_c} \}^{-1}. \quad (14)$$

Характерный „радиус нуклеации“, определенный согласно $R_0^2 = V_5^0/[h\pi J(\Delta\mu_v^0)]$, экспоненциально убывает при увеличении пересыщения газовой среды. Величина $F_{53}^0 = 2v_{5(2)}^0/v_3^0$ есть отношение потоков V/III, соответствующее начальному состоянию. В первом приближении мы считаем контактный угол капли β не зависящим

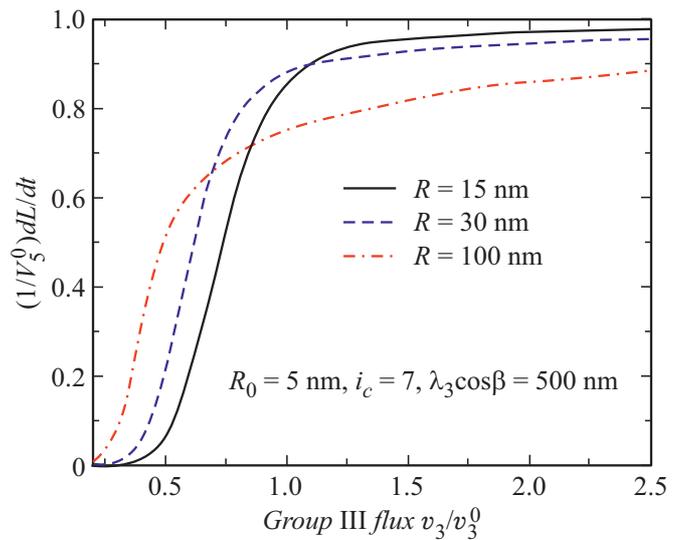


Рис. 2. Зависимости приведенной скорости роста III–V ННК (в единицах потока элемента группы V) с Au-катализатором от потока элемента группы III при различных радиусах ННК: 15, 30 и 100 nm. Расчет проведен по формуле (14) при параметрах, указанных на рисунке, и $F_{53}^0 = 2$.

от соотношения потоков (уточнение можно провести на основе результатов работы [20]).

На рис. 2 представлены зависимости приведенной скорости роста III–V (GaAs) ННК от приведенного потока v_3/v_3^0 для трех различных радиусов. При низких потоках Ga рост лимитируется нуклеацией при любом R , при этом широкие ННК растут быстрее узких [9]. При промежуточных потоках Ga происходит переход к Ga-лимитированному диффузионному росту, когда узкие ННК растут быстрее широких [10,11]. При очень высоких потоках Ga имеет место переход к As-лимитированному росту, при котором скорость роста стремится к скорости осаждения As и перестает зависеть от потока Ga, причем указанный переход происходит быстрее для более узких ННК.

На рис. 3 представлены зависимости приведенной скорости роста III–V (GaAs) ННК от его радиуса при фиксированных потоках обоих элементов и трех различных значениях радиуса нуклеации R_0 . Как и в работах [14,15], при малом $R_0 = 1$ nm во всей интересной области радиусов наблюдается диффузионная (убывающая) зависимость. При промежуточном значении $R_0 = 10$ nm зависимость скорости роста ННК от радиуса становится комбинированной: возрастающий участок кривой при малых радиусах по достижении максимума при $R \sim 30$ nm переходит в убывающий. При большом $R_0 = 100$ nm, соответствующем малым значениям пересыщения газовой среды, наблюдается возрастающая зависимость, означающая, что ПЖК-рост лимитирован нуклеацией зародышей [9].

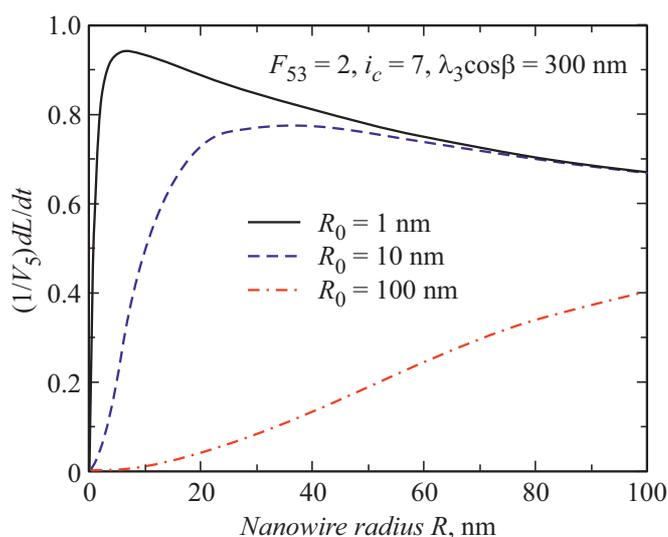


Рис. 3. Зависимости приведенной скорости роста III–V ННК от его радиуса при различных значениях параметра R_0 : 1, 10 и 100 нм. Расчет проведен по формуле (14) при параметрах, указанных на рисунке, и $v_3 = v_3^0$ (фиксированы потоки обоих элементов).

В заключение отметим, что в работе построена обобщенная модель роста III–V ННК по механизму ПЖК и получено простое выражение для скорости роста ННК, включающее в себя все известные режимы роста: диффузионный, лимитированный потоком элемента группы V и нуклеацией на границе жидкость–кристалл. Полученные результаты позволяют управлять скоростью роста III–V ННК за счет изменения условий эпитаксиального роста (абсолютных значений и соотношения потоков V/III, температуры поверхности и т.д.). Выражения для химических потенциалов атомов элементов групп III и V в капле через скорость роста ННК позволяют избежать их расчетов через удельные концентрации, которые не могут быть измерены для As и P в силу их высокой летучести и малого содержания в капле (ниже уровня детектирования любыми методами). Это позволяет проводить моделирование различных физико-химических процессов, зависящих от химических потенциалов в жидкой капле, включая процессы легирования III–V ННК.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-30004).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Zhang A., Zheng G., Lieber C.M. Nanowires: building blocks for nanoscience and nanotechnology. Springer, 2016. 327 p.
- [2] Dubrovskii V.G. Theory of VLS growth of compound semiconductors // Semiconductors and semimetals / Eds A. Fontcuberta i Morral, S.A. Dayeh, C. Jagadish. Burlington: Academic Press, 2015. V. 93. P. 1–78.
- [3] Dimakis E., Jahn U., Ramsteiner M., Tahraoui A., Grandal J., Kong X., Marquardt O., Trampert A., Riechert H., Geelhaar L. // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 2604–2609.
- [4] Cirlin G.E., Bouravlev A.D., Soshnikov I.P., Samsonenko Yu.B., Dubrovskii V.G., Arakcheeva E.M., Tanklevskaya E.M., Werner P. // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 5. P. 360–363.
- [5] Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89–90.
- [6] Matteini F., Dubrovskii V.G., Ruffer D., Tutuncioğlu G., Fontana Y., Fontcuberta i Morral A. // Nanotechnology. 2015. V. 26. P. 105603.
- [7] Glas F. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 121302(R).
- [8] Ng K.W., Ko W.S., Tran T.T.D., Chen R., Nazarenko M.V., Lu F., Dubrovskii V.G., Kamp M., Forchel A., Chang-Hasnain C.J. // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 100–107.
- [9] Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41–50.
- [10] Цырлин Г.Э., Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Сошников И.П., Самсоненко Ю.Б., Тонких А.А., Устинов В.М. // ФТП. 2005. Т. 39. В. 5. С. 587–594.
- [11] Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V., Cirlin G.E., Ustinov V.M. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 31–36.
- [12] Glas F., Ramdani M.R., Patriarche G., Harmand J.C. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 195304.
- [13] Johansson J., Magnusson M.H. // J. Cryst. Growth. 2019. V. 525. P. 125192.
- [14] Dubrovskii V.G., Hervieu Yu.Yu. // J. Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 431–440.
- [15] Dubrovskii V.G. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 440. P. 62–68.
- [16] Dubrovskii V.G., Greckov J. // Cryst. Growth Design. 2015. V. 15. P. 340–347.
- [17] Glas F. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 073506.
- [18] Dubrovskii V.G. // Phys. Status Solidi B. 1992. V. 171. P. 345–356.
- [19] Glas F. // Phys. Status Solidi B. 2010. V. 247. P. 254–258.
- [20] Gao Q., Dubrovskii V.G., Caroff P., Wong-Leung J., Li L., Guo Y., Fu L., Tan H.H., Jagadish C. // Nano Lett. 2016. V. 16. P. 4361–4367.