

Неоднородное распределение легирующей примеси в $A^{III}B^V$ нитевидных нанокристаллах

© Е.Д. Лещенко^{1,2}, В.Г. Дубровский^{1,2,3}

¹ Санкт-Петербургский академический университет,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

(Получена 27 апреля 2017 г. Принята к печати 12 мая 2017 г.)

Работа посвящена исследованию пространственного распределения концентрации легирующей примеси в нитевидных нанокристаллах полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, выращиваемых методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Найдена эволюция функции распределения легирующей примеси в результате решения краевой задачи диффузии. Показано, как в рамках построенной модели возникает неоднородность концентрации примеси, наблюдаемая экспериментально при легировании GaAs нитевидных нанокристаллов бериллием и в некоторых других системах материалов.

DOI: 10.21883/FTP.2017.11.45094.08

1. Введение

В настоящее время наблюдается все возрастающий интерес к сильно анизотропным полупроводниковым структурам пониженной размерности, в частности к нитевидным нанокристаллам (ННК) [1–3]. Это объясняется уникальными свойствами ННК в сравнении с тонкими пленками или квантовыми точками и широким спектром их перспективных приложений. В частности, на основе ННК можно создавать лазеры [4], биосенсоры [5], гетеробиполярные транзисторы [6] и туннельные диоды [7]. Большинство прямозонных $A^{III}B^V$ ННК имеют высокое кристаллическое совершенство и высокую вероятность адсорбции фотонов [8]. В совокупности с развитой боковой поверхностью ННК и возможностью вертикальной интеграции с кремниевой электронной платформой [9] одним из наиболее перспективных приложений ННК являются фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии [10]. Однако до сих пор не существует технологии контролируемого синтеза ННК с p – n -переходом, что крайне важно для устройств фотовольтаики. Одной из проблем является неравномерное распределение легирующей примеси в латеральном направлении, в результате чего деградируют оптические и электронные характеристики структуры и уменьшается эффективность фотовольтаических приборов на основе ННК. Для получения наноструктур с наиболее однородным уровнем легирования используются метод ионной имплантации [11] и твердотельная диффузия. Изучение легирования полученных ННК проводится методами фотolumинесценции [12], эффекта Холла [13], рамановской спектроскопии [14], электронной голографии [15], масс-спектроскопии вторичных электронов [16] и другими.

Целью настоящей работы является моделирование механизма встраивания легирующей примеси и ее дальнейшей диффузии в течение роста $A^{III}B^V$ ННК по механизму пар–жидкость–кристалл [2,3,17–19]. В статье впервые рассмотрено легирование ННК при наличии латеральной асимметрии в геометрии наноструктуры, что приводит к пространственно неоднородному профилю распределения легирующей примеси.

2. Теоретическая модель

Одним из наиболее распространенных методов роста $A^{III}B^V$ ННК является молекулярно-пучковая эпитаксия [17] по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [1–3,18,19] с металлическими каплями (золота или галлия) в качестве катализатора. При таком механизме полупроводниковый материал поступает из газовой фазы в капли раствора с катализатором и кристаллизуется на границе жидкость–кристалл под каплей. При синтезе $A^{III}B^V$ ННК для фотовольтаики часто используется автокаталитический рост [8,18,19], когда катализатором является элемент A^{III} группы. Процесс роста наноструктур с p – n -переходом обычно состоит из нескольких этапов [2,19]. На первом этапе в условиях осаждения атомов элементов A^{III} и B^V групп и легирующей примеси, например Be , выращивается ядро (сердцевина) радиальной структуры на основе ННК p -типа по ПЖК механизму. Далее, при понижении температуры и изменении эффективного соотношения потоков B^V/A^{III} материал капли катализатора полностью расходуется и происходит смена режима роста с вертикального на радиальный. Наконец, после синтеза нелегированного сегмента ННК собственного полупроводника выращивается оболочка ННК n -типа, легированная например Te .

Верхняя грань растущего ядра ННК имеет вид правильного шестиугольника с гранями (110) и усеченными вершинами, образующими малые грани (112)А и (112)В. Из-за неоднородной морфологии практически все атомы легирующей примеси, попавшие в каплю катализатора, концентрируются вблизи граней (112) [20]. Схема автокаталитического роста ядра $A^{III}B^V$ ННК представлена на рис. 1.

При моделировании ростового процесса $A^{III}B^V$ ННК мы предполагаем, что (i) во время роста нового монослоя встраивание легирующей примеси происходит на шести бесконечно малых ребрах (112), расположенных симметрично относительно оси роста ННК; (ii) после завершения роста монослоя поток легирующей примеси в ННК через грани (110) в результате перехода пар-кристалл пренебрежимо мал; (iii) имеет место твердотельная диффузия легирующей примеси в пределах ядра полупроводникового ННК. Мы пренебрегаем диффузией легирующей примеси в ядре в течение роста нелегированного сегмента и оболочки ННК n -типа ввиду малого значения коэффициента твердотельной диффузии из-за низких ростовых температур на поздних этапах. Из равенства потока частиц нулю через границу ядра ННК (ii) следует, что общее количество атомов легирующей примеси в латеральном слое сохраняется. Диффузионный поток вдоль ННК отсутствует в результате симметрии задачи.

Процесс диффузии в ядре ННК описывается двухмерным нестационарным уравнением

$$\frac{\partial C(x, y, t)}{\partial t} = D \cdot \Delta C(x, y, t). \quad (1)$$

Здесь $C(x, y, t)$ есть концентрация легирующей примеси в момент времени t и D — коэффициент твердотельной диффузии в $A^{III}B^V$ ННК.

В силу предположения (i) в качестве начальных условий можно взять сумму шести δ -функций с координатами (x_n, y_n) , соответствующих координатам бесконечно малых (112) граней:

$$C(x, y, t = 0) = \frac{A}{6} \sum_{n=1}^6 \delta(x - x_n, y - y_n), \quad (2)$$

где A есть нормировочная константа, при умножении на которую можно получить значение реальной концентрации легирующей примеси в ННК. Коэффициент $1/6$ обеспечивает нормировку интегральной концентрации легирующей примеси по двумерному слою на единицу при $A = 1$.

Согласно (ii), граничные условия имеют вид

$$\left. \frac{\partial C(x, y, t)}{\partial n} \right|_S = 0, \quad (3)$$

где S есть граница ядра ННК и n — нормаль к ней.

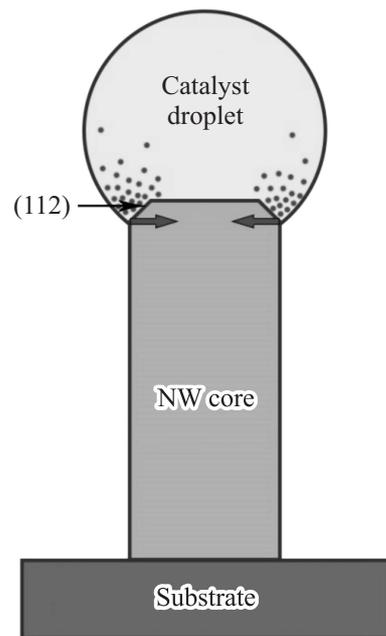


Рис. 1. Схема автокаталитического роста ядра $A^{III}B^V$ ННК p -типа. Стрелками показано направление диффузии легирующей примеси (кружки) после ее встраивания в ядро ННК на грани (112).

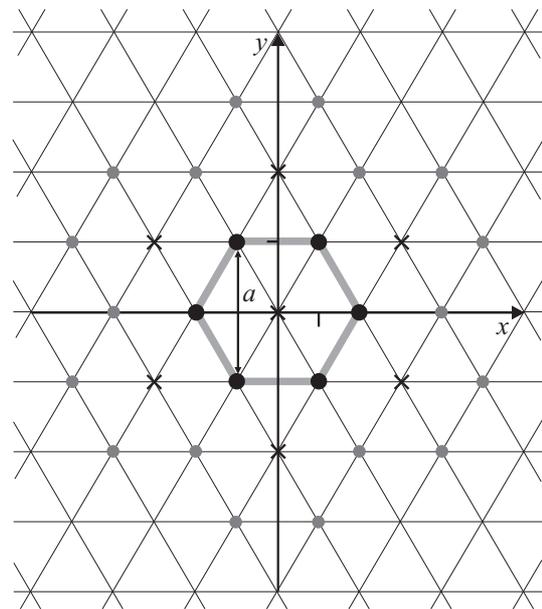


Рис. 2. Схема расположения реальных (большие кружки) и фиктивных (маленькие кружки) источников. Фиктивные источники получены в результате отражения реальных источников от границ ядра ННК. Крестиками обозначены места, которые исключаются из решения вторым рядом (4).

Решение уравнения (1) может быть получено в виде суперпозиции вкладов от реальных и фиктивных источников (рис. 2), полученных методом отображений,

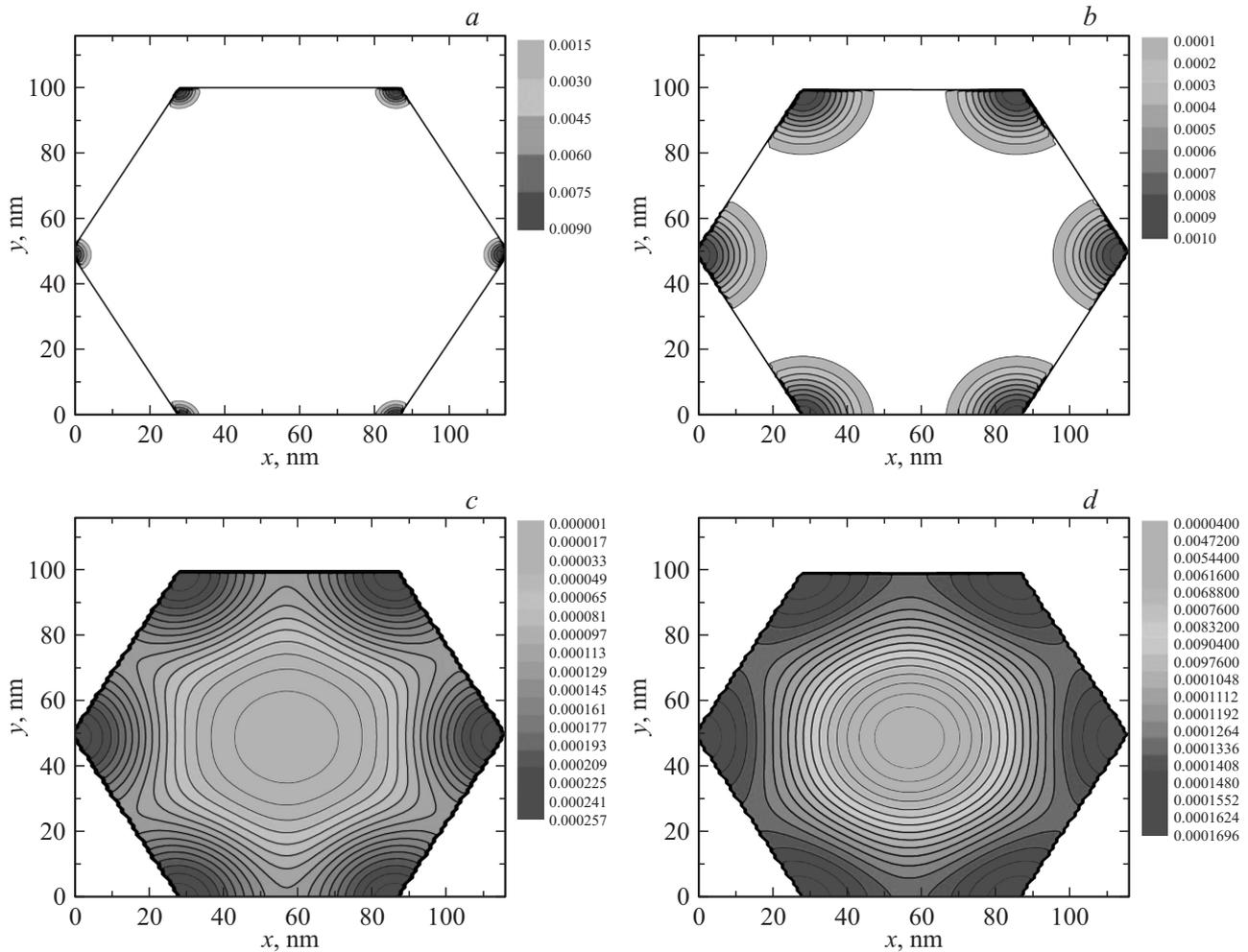


Рис. 3. Функции распределения концентрации легирующей примеси в ядре $A^{III}B^V$ ННК при $A = 1$, $D = 0.1 \text{ нм}^2/\text{с}$ и $t = 40 \text{ с}$ (a), $t = 400 \text{ с}$ (b), $t = 1500 \text{ с}$ (c) и $t = 2700 \text{ с}$ (d).

и имеет вид

$$C = \frac{A}{8\pi Dt} \times \left\{ \sum_{k,l=-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\left(x - \frac{a}{2\sqrt{3}} \cdot k\right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \cdot l\right)^2}{4Dt}\right) - \sum_{k,l=-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\left(x - \frac{\sqrt{3}a}{2} \cdot k\right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \cdot l\right)^2}{4Dt}\right) \right\} \quad (4)$$

для четных $k + l$. Здесь a есть расстояние между гранями (110). Коэффициент $1/3$ исчезает ввиду того, что легирующая примесь диффундирует из вершин правильного шестиугольника только в одну треть пространства. Первый ряд (4) учитывает вклады источников, находящихся в вершинах правильных треугольников, тогда как второй ряд исключает вклады от источников, расположенных в центрах шестиугольников, что соответствует геометрии источников.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлена эволюция функции распределения легирующей примеси во время автокаталитического роста $A^{III}B^V$ ННК при $A = 1$. В качестве коэффициента твердотельной диффузии использовалось $D = 0.1 \text{ нм}^2/\text{с}$, в соответствии с полученными ранее значениями коэффициента диффузии [21]. Следует отметить, что функция Грина (4) зависит только от одного параметра Dt . Из рис. 3, d видно, что даже после 45 мин роста при $D = 0.1 \text{ нм}^2/\text{с}$ значение концентрации вблизи граней (112) превосходит значение концентрации в центре ННК в 4 раза. Полученные неоднородные и симметричные относительно оси роста ННК распределения легирующей примеси наблюдаются при легировании GaAs ННК бериллием (сравнение с экспериментом в данном случае будет являться предметом отдельного сообщения). Ранее было обнаружено неоднородное по радиусу легирование Si ННК бором [22]. Однако оно имело изотропный по углу характер, тогда как в нашем случае наличие предпочтительных для встраивания легирующей примеси поверхностей приводит к появлению

симметричных „лепестков“ легирования. Таким образом, основное отличие нашей модели от использованных ранее, например в работе [22], — наличие преимущественных областей для встраивания легирующей примеси при росте ННК по механизму ПЖК.

Согласно результатам работ [23,24], в отсутствие десорбции концентрация примеси металла в твердом теле x (отнесенная к галлию) при диффузионном росте ННК в стационарном режиме [25] определяется выражением

$$x = \frac{z}{\gamma(1-z) + z}, \quad \gamma = \frac{\pi R + 2\lambda_{\text{Ga}} \sin \theta_{\text{Ga}} \sin^2 \beta}{\pi R + 2\lambda_{\text{Be}} \sin \theta_{\text{Be}} \sin^2 \beta}. \quad (5)$$

Здесь z есть отношение газовых потоков, например бериллия к галлию, R — радиус ННК, β — контактный угол капли на вершине ННК, λ_k и θ_k — диффузионные длины и углы наклона потоков для $k = \text{Ga}, \text{Be}$. В случае легирования, очевидно, $z \ll 1$ и $x \cong z/\gamma$. Таким образом, общая концентрация бериллия пропорциональна его газовому потоку с коэффициентом, описывающим отличия в транспорте бериллия и галлия в каплю. Это дает возможность определять нормировочную константу в полученных выше выражениях для профилей концентрации легирующей примеси в конкретных условиях эксперимента.

4. Заключение

Найдена эволюция функции распределения концентрации легирующей примеси при автокаталитическом росте $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ ННК. Показано, что морфология вершины растущего ННК приводит к неоднородному распределению легирующей примеси, уровень которой даже после длительного периода времени роста ННК не выравнивается.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку в рамках государственного контракта 14.587.21.0040 (ID проекта RFMEFI58717X0040).

Список литературы

- [1] S. Gradecak, F. Qian, Y. Li, H.G. Park, C.M. Lieber. Appl. Phys. Lett., **87**, 173111 (2005).
- [2] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП, **43**, 1585 (2009).
- [3] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин. Письма ЖТФ, **30** (16), 41 (2004).
- [4] S. Hirano, N. Takeuchi, S. Shimada, K. Masuya, K. Ibe, H. Tsunakawa, M. Kuwabara. J. Appl. Phys., **98**, 094305 (2005).
- [5] E. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, C.M. Lieber. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **101**, 14017 (2004).
- [6] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, C.M. Lieber. Adv. Mater., **16**, 1890 (2004).
- [7] M.T. Björk, B.J. Ohlsson, C. Thelander, A.I. Persson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. Appl. Phys. Lett., **81** (23), 4458 (2002).

- [8] F. Matteini, V.G. Dubrovskii, D. Ruffer, G. Tütüncüoğlu, Y. Fontana, A. Fontcuberta i Morral. Nanotechnology, **26**, 105603 (2015).
- [9] J. Vukajlovic-Plestina, V.G. Dubrovskii, G. Tütüncüoğlu, H. Potts, R. Ricca, F. Meyer, F. Matteini, J.-B. Leran, A. Fontcuberta i Morral. Nanotechnology, **27**, 455601 (2016).
- [10] M. Law, L.E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, P. Yang. J. Phys. Chem. B, **110**, 22652 (2006).
- [11] G.M. Cohen, M.J. Rooks, J.O. Chu, S.E. Laux, P.M. Solomon, J.A. Ott, R.J. Miller, W. Haensch. Appl. Phys. Lett., **90**, 233110 (2007).
- [12] S. Arab, M. Yao, C. Zhou, P.D. Dapkus, S.B. Cronin. Appl. Phys. Lett., **108**, 182106 (2016).
- [13] C. Blömers, T. Grap, M.I. Lepsa, J. Moers, St. Trelenkamp, D. Grutzmacher, H. Luth, Th. Schapers. Appl. Phys. Lett., **101**, 152106 (2012).
- [14] E. Dimakis, M. Ramsteiner, A. Tahraoui, H. Riechert, L. Geelhaar. Nano Res., **5**, 796 (2012).
- [15] A. Darbandi, J.C. McNeil, A. Akhtari-Zavareh, S.P. Watkins, K.L. Kavanagh. Nano Lett., **16**, 3982 (2016).
- [16] A.C.E. Chia, N. Dhindsa, J.P. Boulanger, B.A. Wood, S.S. Saini, R.R. La Pierre. J. Appl. Phys., **118**, 114306 (2015).
- [17] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, A. Fontcuberta i Morral. Phys. Rev. B, **77**, 155326 (2008).
- [18] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirilin, N.V. Sibirev, F. Jabeen, J.C. Harmand, P. Werner. Nano Lett., **11**, 1247 (2011).
- [19] S. Plissard, K.A. Dick, G. Larrieu, S. Godey, A. Addad, X. Wallart, P. Caroff. Nanotechnology, **21**, 385602 (2010).
- [20] J.G. Connell, K. Yoon, D.E. Perea, E.J. Schwalbach, P.W. Voorhees, L.J. Lauhon. Nano Lett., **13**, 199 (2013).
- [21] E. Koren, N. Berkovitch, Y. Rosenwaks. Nano Lett., **10**, 1163 (2010).
- [22] W. Chen, V.G. Dubrovskii, X. Liu, T. Xu, R. Larde, J.P. Nys, B. Grandidier, D. Stievenard, G. Patriarche, P. Pareige. J. Appl. Phys., **111**, 094909 (2012).
- [23] V.G. Dubrovskii. Cryst. Growth Des., **15**, 5738 (2015).
- [24] V.G. Dubrovskii, I.V. Shtrom, R.R. Reznik, Yu.B. Samsonenko, A.I. Khrebtov, I.P. Soshnikov, S. Rouvimov, N. Akopian, T. Kasama, G.E. Cirilin. Cryst. Growth Des., **16**, 7251 (2016).
- [25] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов. ФТП, **39**, 587 (2005).

Редактор Г.А. Оганесян

Inhomogeneous dopant distribution in $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ nanowires

E.D. Leshchenko^{1,2}, V.G. Dubrovskii^{1,2,3}

¹ St. Petersburg Academic University, 194021 St. Petersburg, Russia

² ITMO University, 197101 St. Petersburg, Russia

³ Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract We present a theoretical study of the dopant spatial distribution in $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ nanowires grown by molecular beam epitaxy. The evolution of the dopant concentration is obtained by solving the non-stationary diffusion equation. Within the model, it is shown why and how the dopant inhomogeneity appears, as observed experimentally in the case of Be doping of GaAs nanowires and in other material systems.