

Точная модель самокаталитического роста нитевидных нанокристаллов Ga(As, P)

© Н.В. Сибирев^{1,2}, Ю.С. Бердников^{1,3}, В.В. Федоров², И.В. Штром^{1,4}, А.Д. Большаков^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“,
190121 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198095 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sibirev@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Предложена модель для расчета состава самокаталитических нитевидных нанокристаллов, не содержащая подгоночных параметров. Показано, что состав нитевидных нанокристаллов Ga(As, P) не зависит от скорости роста при фиксированном отношении суммарных потоков атомов V и III групп. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемой зависимостью состава нитевидных нанокристаллов от соотношения потоков атомов As и P.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы Ga(As,P), молекулярно-пучковая эпитаксия, самокаталитический рост, количественный расчет состава.

DOI: 10.21883/FTP.2021.11.51548.44

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК) III–V находят применение при создании различных новых оптоэлектронных устройств [1,2] в первую очередь благодаря их малому поперечному размеру, позволяющему совмещать в одной структуре сильно различающиеся по параметру решетки материалы [3,4]. В настоящее время широко распространен синтез ННК III–V методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [1,5–7], позволяющий независимо контролировать положение на подложке, геометрические размеры ННК: поперечный (диаметр) и аксиальный (длина или высота ННК) [1]. Дополнительным преимуществом выращивания по механизму ПЖК является малый расход материала по сравнению с методами top-down [1]. В качестве катализатора роста ННК может использоваться как сторонний металл (чаще всего золото), так и металл III группы, входящий в состав ННК. В последнем случае, называемом самокаталитическим ростом, не происходит загрязнения ННК III–V атомами стороннего металла, что играет решающую роль при создании приборных структур [8–10].

Отдельного внимания исследований последних лет удостоился рост ННК тройного состава III–V как простейшего варианта гетероструктур [1,11]. Выяснилось, что качество гетероструктур лимитируется растворимостью элементов в капле: во-первых, растворенные элементы могут приводить к размыванию гетероперехода [12]; во-вторых, различие в растворимости элементов может приводить к смещению капли и изменению

направления роста [13]. Наименее подверженной этим недостаткам является система Ga(As, P) [8,14]. Сами ННК Ga(As, P) являются перспективным материалом для тандемных солнечных элементов с кремнием [15]. Также на основе ННК Ga(As, P) можно создавать светодиоды, излучающие в красном и ближнем инфракрасном диапазонах от 630 до 870 нм.

Несмотря на активные исследования процессов роста полупроводниковых ННК, до данного момента не были представлены количественно точные модели, достоверно описывающие зависимость тройного состава ННК III–V с чередованием элементов V группы от параметров роста без подгоночных параметров. Были представлены модели как на основе расчетов разности химических потенциалов [11], так и напрямую предполагающие дробно-линейный вид зависимости состава твердой фазы от состава жидкости [16,17]. Тем не менее в результате моделирования либо не приводилось сравнения с экспериментальными данными, либо использовался хотя бы один подгоночный параметр. Таким образом, вопрос верификации таких моделей оставался открытым. В данной работе предложена точная количественная модель для расчета состава ННК Ga(As, P) в квазистационарном режиме роста, воспроизводящая экспериментально наблюдаемые зависимости без использования подгоночных параметров.

Считается (практически всеми), что при росте в режиме ПЖК состав формирующегося ННК определяется составом капли [18], который в свою очередь зависит от потоков материалов.

Широко известно, что при реализации механизма ПЖК рост ННК проходит послойно, а состав монослоя определяется скоростями встраивания материала [18,19]. В этом случае состав нового монослоя $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ может быть найден по формуле [19]

$$x = \frac{v_{\text{GaAs}}}{v_{\text{GaAs}} + v_{\text{GaP}}}, \quad (1)$$

где v_{GaAs} и v_{GaP} — скорости встраивания, соответствующие GaAs и GaP. Как было показано в работе [18], скорости встраивания определяются химическими активностями соответствующих элементов V группы, которые в свою очередь задаются значениями разности химических потенциалов в жидкой и твердой фазах, $\Delta\mu_{\text{GaAs}}$ и $\Delta\mu_{\text{GaP}}$:

$$v_{\text{GaAs}} = G_{\text{GaAs}} [\exp(\Delta\mu_{\text{GaAs}}) - 1], \quad (2a)$$

$$v_{\text{GaP}} = G_{\text{GaP}} [\exp(\Delta\mu_{\text{GaP}}) - 1], \quad (2b)$$

G_{GaAs} и G_{GaP} — предэкспоненциальные коэффициенты, соответствующие GaAs и GaP. $\Delta\mu_{\text{GaAs}}$ и $\Delta\mu_{\text{GaP}}$ представляются в виде суммы слагаемых, зависящих (μ_α , $\alpha = \text{Ga}, \text{As}$ или P) и не зависящих ($\Delta\mu_{\text{GaAs}}^0 = -10.73$, $\Delta\mu_{\text{GaP}}^0 = -11.58$) от концентраций As и P в капле катализатора:

$$\Delta\mu_{\text{GaAs}} = -\Delta\mu_{\text{GaAs}}^0 - \ln(x) - \omega_{\text{GaAs-GaP}}(1-x)^2 + \mu_{\text{Ga}} + \mu_{\text{As}}, \quad (3a)$$

$$\Delta\mu_{\text{GaP}} = -\Delta\mu_{\text{GaP}}^0 - \ln(1-x) - \omega_{\text{GaAs-GaP}}x^2 + \mu_{\text{Ga}} + \mu_{\text{P}}. \quad (3b)$$

В общем случае тройного состава катализатора слагаемые, зависящие от концентраций элементов в капле C_α ($\alpha = \text{Ga}, \text{As}$ или P), можно записать в виде [20]

$$\mu_\alpha = \ln(C_\alpha) + \omega_{\alpha\beta}C_\beta^2 + \omega_{\alpha\gamma}C_\gamma^2 + C_\beta C_\gamma (\omega_{\alpha\beta} + \omega_{\alpha\gamma} - \omega_{\beta\gamma}), \quad (4)$$

где $\alpha, \beta, \gamma = \text{As}, \text{P}, \text{Ga}$, а парные коэффициенты $\omega_{\text{GaAs}} = -0.462$, $\omega_{\text{GaP}} = -0.566$, $\omega_{\text{AsP}} = 1.0388$, $\omega_{\text{GaAs-GaP}} = 0.519$ [21]. В свою очередь концентрации C_{As} и C_{P} могут быть рассчитаны из уравнений материального баланса атомарных потоков в каплю F_α и процессов испарения (с характерным временем τ_α до испарения) и кристаллизации:

$$F_{\text{As}} = \frac{C_{\text{As}}}{\tau_{\text{As}}} + xF_{\text{Ga}}, \quad (5a)$$

$$F_{\text{P}} = \frac{C_{\text{P}}}{\tau_{\text{P}}} + (1-x)F_{\text{Ga}}. \quad (5b)$$

Здесь x — атомная доля As в составе $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$. Отношение концентраций C_{As} и C_{P} может быть найдено как функция экспериментально контролируемых соотношений потоков As и P,

$$f_{\text{As/P}} = \frac{F_{\text{As}}}{F_{\text{P}}},$$

а также атомов V и III групп,

$$f_{\text{V/III}} = (F_{\text{As}} + F_{\text{P}})/F_{\text{Ga}} :$$

$$\frac{C_{\text{As}}}{C_{\text{P}}} = \frac{\tau_{\text{As}}}{\tau_{\text{P}}} \frac{f_{\text{V/III}} f_{\text{As/P}} - x(1 + f_{\text{As/P}})}{f_{\text{V/III}} - (1-x)(1 + f_{\text{As/P}})}. \quad (6)$$

Рост ННК в процессе МПЭ обычно происходит при больших превышениях потоков атомов V группы над потоками атомов III группы. Поэтому большие части мышьяка и фосфора должны испаряться из капли обратно в вакуумную камеру [14]. Давление насыщенных паров As_2 над GaAs при рассматриваемой температуре роста (630°C) составляет $\sim 10^{-7}$ Торр [22,23]. Давление насыщенных паров P_2 над GaP при температуре роста ННК (630°C) примерно такое же [24]. Давление насыщенных паров мышьяка над жидкой галлиевой каплей того же порядка [25]. Поэтому естественно считать, что скорости испарения As и P имеют один порядок величины, а значит, $\tau_{\text{As}}/\tau_{\text{P}} \sim 1$. Тем не менее изменение ростовой температуры может приводить к изменению отношения $\tau_{\text{As}}/\tau_{\text{P}}$, что далее будет рассмотрено отдельно.

Уравнения (1)–(4) и (6) образуют замкнутую систему при добавлении дополнительного условия на концентрации, например $C_{\text{As}} + C_{\text{P}} = C_{\text{V}}$, где величина константы C_{V} монотонно зависит от скорости роста ННК и может управляться потоками атомов V и III групп. Все парные коэффициенты $\omega_{\alpha\beta}$ меньше или приблизительно много равны единице. Поэтому все коэффициенты в многочлене (4), описывающем химический потенциал, оказываются заметно меньше 4 и могут рассматриваться как поправки к логарифмическим слагаемым. Данный факт хорошо изучен при описании роста тонких пленок [26] или спиноподобного распада [27]. Поэтому результаты расчетов зависимости состава (x) от $f_{\text{As/P}}$ остаются практически неизменными при значительной вариации суммарной концентрации атомов V группы C_{V} в пределах от 0.1 до 10%.

Рис. 1 иллюстрирует подобную инвариантность. Для сравнения на рис. 1 приведены экспериментальные дан-

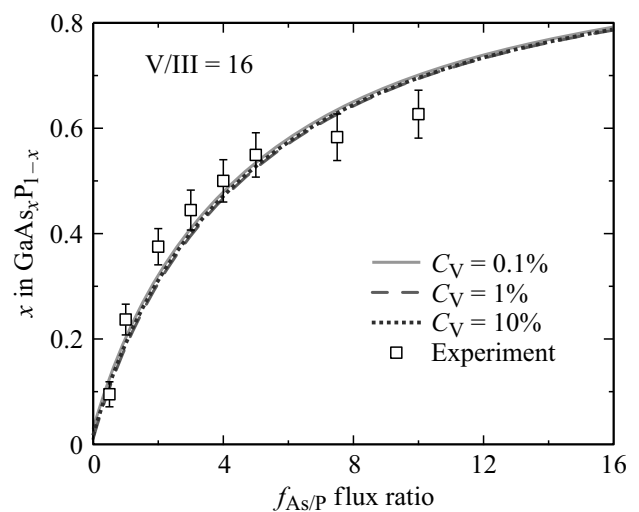


Рис. 1. Зависимость состава монослоя автокаталитических ННК Ga(As,P) от отношения потоков As и P для заданных значений концентрации элементов V группы в капле. Линии — теоретический расчет, точки — экспериментальные данные из работы [14].

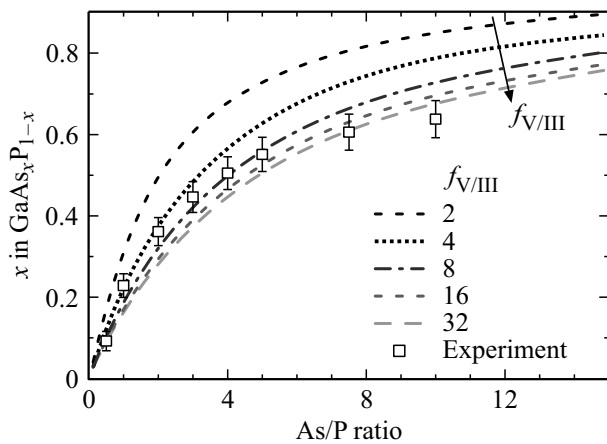


Рис. 2. Зависимость состава монослоя автокаталитических ННК Ga(As,P) от отношения потоков As и P для заданных отношений потоков V/III групп. Линии — теоретический расчет, точки — экспериментальные данные из работы [14].

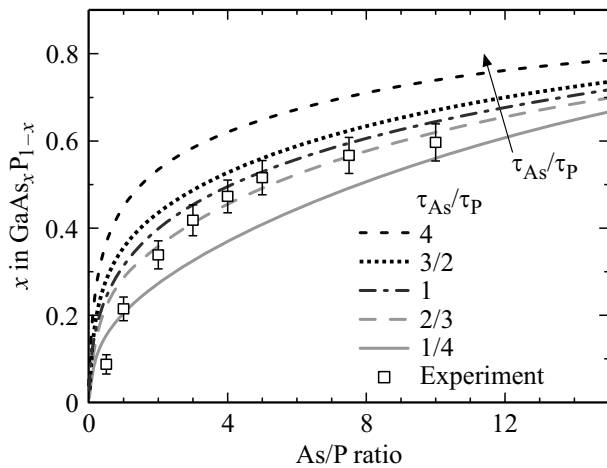


Рис. 3. Зависимость состава монослоя автокаталитических ННК Ga(As,P) от отношения потоков As и P для заданных соотношений скорости испарения мышьяка и фосфора из капли. Линии — теоретический расчет, точки — экспериментальные данные из работы [14].

ные: видно хорошее согласие модельных и экспериментальных результатов.

Стоит отметить, что условие $C_{As} + C_P = C_V$ эквивалентно постоянству скорости роста ННК, объема или контактного угла капли или же фиксированному значению разностей химических потенциалов. Таким образом, справедливо, что состав сегмента ННК Ga(As,P) не зависит от скорости роста ННК.

В то же время, как показывают результаты расчетов, приведенные на рис. 2 и 3, состав ННК оказывается чувствительным к изменению $f_{V/III}$ и τ_{As}/τ_P . Уменьшение общего отношения потоков атомов V/III групп или соотношения τ_{As}/τ_P приводит к увеличению доли мышьяка на вставке.

В заключение можно сделать следующий вывод. В данной работе представлена модель для расчета тройного

состава ННК III–V с чередованием элементов V группы без использования подгоночных параметров. Расчетные зависимости состава ННК Ga(As,P) от отношения потоков As и P согласуются с экспериментальными данными, полученными в ходе роста ННК в процессе МПЭ и могут быть экстраполированы на случай процессов роста с другим соотношением потоков атомов V и III групп. Показано, что уменьшение общего отношения потоков атомов V и III групп или увеличение соотношения τ_{As}/τ_P приводит к увеличению доли мышьяка на вставке.

Финансирование работы

Изготовление образцов ННК было выполнено при поддержке в рамках гранта РФФ 20-72-10192. Диагностика образцов была проведена при поддержке грантом Санкт-Петербургского университета № 75746688. Ю.С.Б. благодарит ВШЭ за поддержку исследований в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2021 году.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП, **43** (12), 1585 (2009)
- [2] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J. D. Holmes, A. Romano-Rodriguez. Progr. Mater. Sci., **55** (6), 563 (2010).
- [3] E. Ertekin, P.A. Greaney, D.C. Chrzan, T.D. Sands. J. Appl. Phys., **97** (11), 1 (2005).
- [4] J.P. Boulanger, R.R. LaPierre. J. Cryst. Growth, **332** (1), 21 (2011).
- [5] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин. Письма ЖТФ, **30** (6), 41 (2004).
- [6] R.S. Wagner, W.C. Ellis. Appl. Phys. Lett., **4** (5), 89 (1964).
- [7] P. Krogstrup, H.I. Jørgensen, E. Johnson, M.H. Madsen, C.B. Sørensen, A.F.I. Morral, M. Aagesen, J. Nygård, F. Glas. J. Phys. D: Appl. Phys., **46** (31), 313001 (2013).
- [8] G. Priante, G. Patriarche, F. Oehler, F. Glas, J. C. Harmand. Nano Lett., **15** (9), 6036 (2015).
- [9] C. Chen, M. C. Plante, C. Fradin, R. R. LaPierre. J. Mater. Res., **21** (11), 2801 (2006).
- [10] E. Dimakis, J. Lähnemann, U. Jahn, S. Breuer, M. Hilse, L. Geelhaar, H. Riechert. Cryst. Growth Des., **11** (9), 4001 (2011).
- [11] V.G. Dubrovskii. J. Cryst. Growth, **498**, 179 (2018).
- [12] K.A. Dick, J. Bolinsson, B.M. Borg, J. Johansson. Nano Lett., **12**, 3200 (2012).
- [13] V. Zannier, F. Rossi, V. G. Dubrovskii, D. Ercolani, S. Battiatto, L. Sorba. Nano Lett., **18** (11), 167 (2018).
- [14] A.D. Bolshakov, V.V. Fedorov, N.V. Sibirev, M.V. Fetisova, E.I. Moiseev, N.V. Kryzhanovskaya, O.Y. Koval, E.V. Ubyivovk, A.M. Mozharov, G.E. Cirilin, I.S. Mukhin. Phys. Status Solidi RRL, **13** (11), 1900350 (2019).
- [15] O. Saket, C. Himwas, V. Piazza, F. Bayle, A. Cattoni, F. Oehler, G. Patriarche, L. Travers, S. Collin, F.H. Julien, J.-C. Harmand, M. Tcherycheva. Nanotechnology, **31** (14), 145708 (2020).

- [16] W. Metaferia, A. R. Persson, K. Mergenthaler, F. Yang, W. Zhang, A. Yartsev, R. Wallenberg, M.E. Pistol, K. Deppert, L. Samuelson, M.H. Magnusson. *Nano Lett.*, **16** (9), 5701 (2016).
- [17] Y. Zhang, M. Aagesen, J.V. Holm, H.I. Jørgensen, J. Wu, H. Liu. *Nano Lett.*, **13** (8), 3897 (2013).
- [18] J. Johansson, M. Ghasemi. *RAPID Commun. Phys. Rev. Mater.*, **1**, 40401 (2017).
- [19] P. Periwal, N. V. Sibirev, G. Patriarche, B. Salem, F. Bassani, V.G. Dubrovskii, T. Baron. *Nano Lett.*, **14** (9), 5140 (2014).
- [20] I. Ansara, C. Chatillon, H.L. Lukas, T. Nishizawa, H. Ohtani, K. Ishida, M. Hillert, B. Sundman, B.B. Argent, A. Watson, T.G. Chart, T. Anderson. *Calphad*, **18** (2), 177 (1994).
- [21] G.A. Antypas. *J. Electrochem. Soc.*, **117** (5), 700 (1970).
- [22] C. Pupp, J.J. Murray, R.F. Pottier. *J. Chem. Thermodyn.*, **6** (2), 123 (1974).
- [23] J.R. Arthur. *J. Phys. Chem. Solids*, **28** (11), 2257 (1967).
- [24] S.L. Wright, H. Kroemer. *J. Vac. Sci. Technol.*, **20** (2), 143 (1982).
- [25] C. Chatillon, F. Hodaj, A. Pisch. *J. Cryst. Growth*, **311** (14), 3598 (2009).
- [26] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН*, **168** (10), 1083 (1998).
- [27] В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. *УФН*, **128** (2), 193 (1979).

Редактор Л.В. Шаронова

Parameter-free model of self-catalyzed growth of Ga(As, P) nanowires

N.V. Sibirev^{1,2}, Yu.S. Berdnikov^{1,3}, V.V. Fedorov², I.V. Shtrom^{1,4}, A.D. Bolshakov^{1,2}

¹ St. Petersburg State University,
199034 St. Petersburg, Russia

² Nanotechnology Research and Education Centre,
Russian Academy of Sciences,
Alferov University,
194021 St. Petersburg, Russia

³ National Research University
„Higher School of Economics“,
190121 St. Petersburg, Russia

⁴ Institute of Analytical Instrumentation
of the Russian Academy of Sciences,
198095 St. Petersburg, Russia

Abstract A precise model for calculating dependence of self-catalyzed Ga(As,P) nanowires composition on growth parameters without any fitting parameters is proposed. It is shown that the Ga(As,P) nanowires composition does not depend on the growth rate at a fixed ratio of group V and group III atoms total fluxes. The results of modeling are in good agreement with the experimentally observed dependence of the Ga(As,P) nanowires composition on the ratio of the fluxes of As and P atoms.