

08.2

## Моделирование профиля состава осевой гетероструктуры InSb/GaInSb/InSb в нитевидных нанокристаллах

© Е.Д. Лещенко<sup>1</sup>, В.Г. Дубровский<sup>2</sup><sup>1</sup> НТЦ микроэлектроники РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: leshchenko.spb@gmail.com

Поступило в Редакцию 12 августа 2022 г.

В окончательной редакции 12 августа 2022 г.

Принято к публикации 17 августа 2022 г.

Проведено теоретическое исследование процесса формирования двойной осевой гетероструктуры InSb/GaInSb/InSb в автокаталитических и Au-каталитических нитевидных нанокристаллах и рассчитаны профили состава в данной гетероструктуре. Изучено влияние на профиль состава различных параметров, в том числе температуры, концентрации сурьмы и внешнего катализатора (Au).

**Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы III–V, осевая гетероструктура, гетерограница, моделирование.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.19.53590.19339

Нитевидные нанокристаллы (ННК) и осевые гетероструктуры на их основе представляют большой интерес, обусловленный рядом перспективных направлений их использования в оптоэлектронике и нанопотонике [1]. Так, ННК на основе сурьмы нашли применение в инфракрасных детекторах [2] и инвенторах [3]. ННК имеют множество преимуществ, в числе которых контроль морфологии [4], кристаллической структуры [5] и состава [6,7] выращиваемых наноструктур, а также возможность роста на кремниевой подложке [8]. Моделирование процесса формирования гетероструктур на основе ННК позволяет установить взаимосвязь между их свойствами и ростовыми параметрами, что необходимо для синтеза наноструктур с управляемыми свойствами.

Основным методом синтеза осевых гетероструктурных ННК является рост по механизму пар–жидкость–кристалл [9]. В качестве катализатора одним из самых распространенных элементов остается золото благодаря его универсальности [10]. Так, возможность роста осевых гетероструктур InSb/GaInSb/InSb на основе Au-каталитических ННК была продемонстрирована в работе [11]. Однако в настоящее время все большую популярность набирает автокаталитический рост [12], когда катализатором роста является элемент III группы, входящий в состав выращиваемого ННК. Данный способ роста позволяет избежать нежелательного встраивания атомов Au в ННК, которое приводит к деградации оптических и электронных свойств наноструктур. Кроме того, в рамках автокаталитического роста возможен контроль морфологии ННК за счет эффекта самофокусировки радиуса [13]. Настоящая работа посвящена моделированию профилей состава в двойной осевой гетероструктуре InSb/GaInSb/InSb на основе ННК.

Рассмотрим формирование осевой гетероструктуры на основе ННК, на вершине которого находится капля,

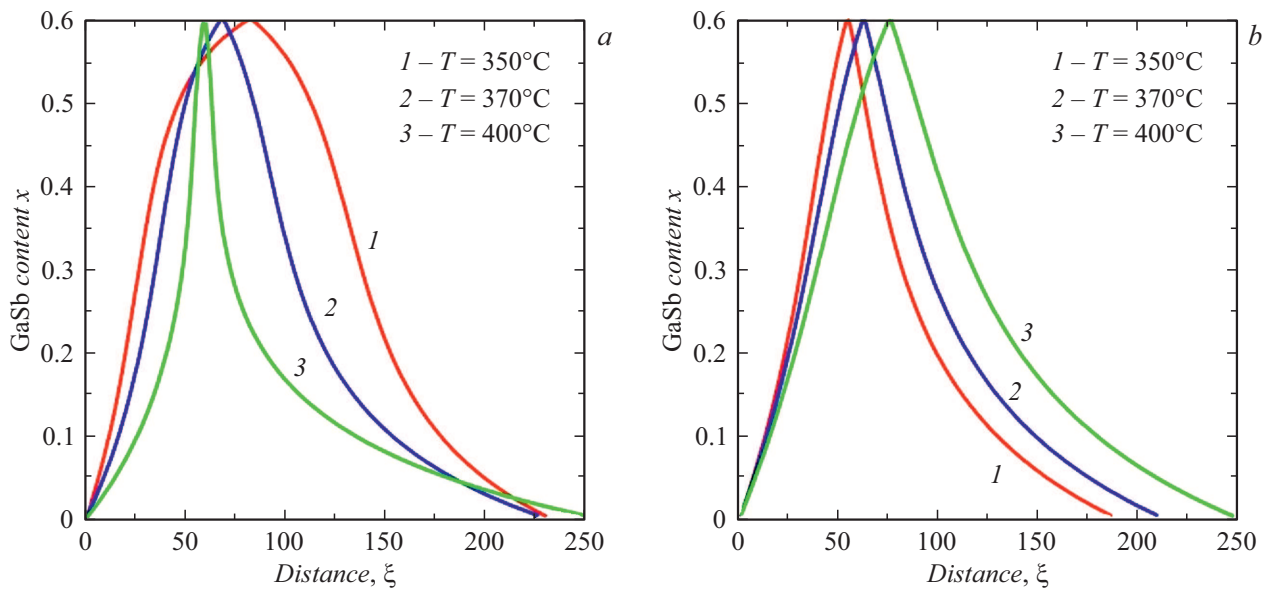
содержащая внешний катализатор  $U$ . При осаждении атомов  $B$  и  $D$  формируется капля  $BDU$ , из которой растет ННК  $BD$ . Замещение потока  $B$  на поток атомов  $A$  ведет к формированию четырехкомпонентного раствора  $ABDU$  и росту ННК  $A_xB_{1-x}D$ . Со временем количество атомов  $B$  в капле уменьшается, что приводит к увеличению содержания  $AD$  в ННК. Для роста гетероструктуры  $A_xB_{1-x}D/BD$  необходимо обратное замещение потоков. При формировании  $i$ -го монослоя количество атомов  $A$  в капле увеличится за счет потока  $V_A^i$  и уменьшится за счет встраивания атомов в монослой ( $\Delta_A^i$ ). В предположении, что контактный угол и радиус ННК не меняются, после формирования  $i$ -го монослоя количество атомов  $A$  в капле  $N_A^i$  окажется равным

$$N_A^i = N_A^0 + \sum_i V_A^i - \sum_i \Delta_A^i. \quad (1)$$

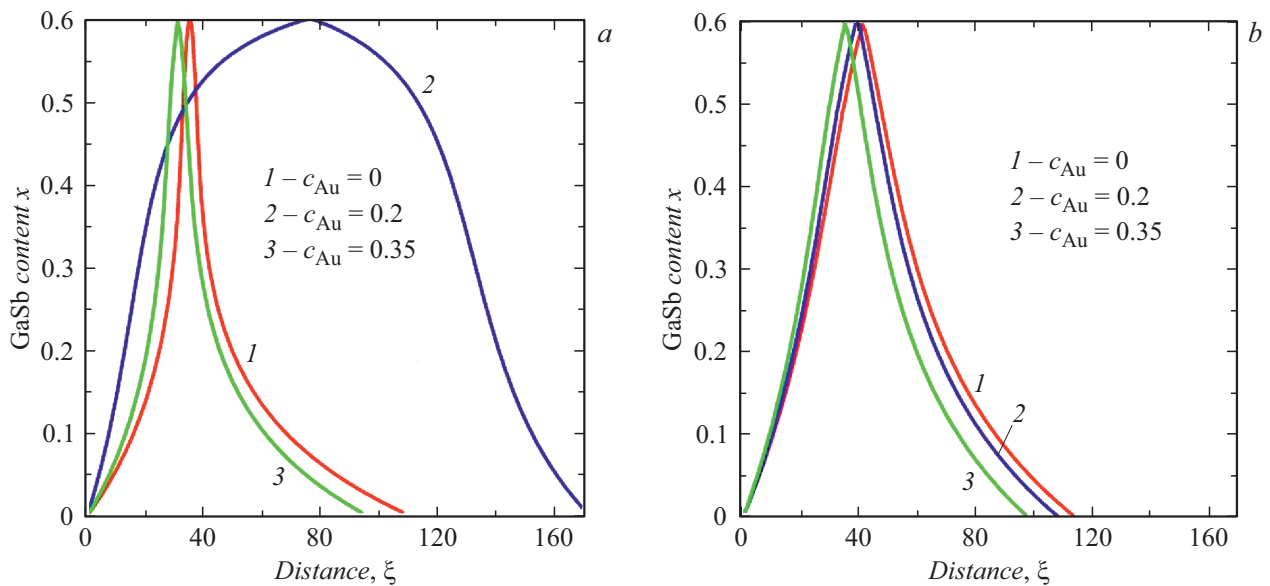
Здесь  $N_A^0$  — начальное количество атомов  $A$  в капле ( $N_A^0 = 0$ ). Количество атомов  $A$ , которые встраиваются в  $i$ -й монослой, равно  $\Delta_A^i = N_{III}^{ML} x (y^{i-1})$ , где  $N_{III}^{ML}$  — общее количество атомов III группы в монослое,  $y = c_A / (c_A + c_B)$ ,  $c_A$  и  $c_B$  обозначают концентрацию атомов  $A$  и  $B$  в капле соответственно. Далее  $V_A^i = v_A \Delta t^i$ , где  $v_A$  — газовый поток,  $\Delta t^i$  — время между моментами завершения формирования  $(i-1)$ -го и  $i$ -го монослоев. В предположении линейной скорости роста ( $\xi = rt$ , где  $\xi$  — номер монослоя, а  $r$  — скорость роста ННК)  $\Delta t^i = 1/r$ . Разделив выражение (1) на общее количество атомов в капле  $N_L$ , состав капли после формирования  $i$ -го монослоя  $y^i$  можно представить в виде

$$y^i = y_0 + \frac{g}{c_{tot}} \sum_i (a - x(y^{i-1})). \quad (2)$$

Здесь  $g = N_{III}^{ML} / N_L$  — коэффициент, зависящий от материальной системы, радиуса ННК и контактного угла [14];



**Рис. 1.** Профили состава гетероперехода InSb/GaInSb/InSb в ННК, рассчитанные при различных температурах и фиксированных  $c_{\text{Au}} = 0.15$ ,  $c_{\text{Sb}} = 0.05$ ,  $g = 0.001$ ,  $a = 1.2$  и  $0.2$  для гетеропереходов InSb/GaInSb и GaInSb/InSb соответственно.  $a$  — в кинетическом режиме роста,  $b$  — в лимитированном нуклеацией режиме роста.



**Рис. 2.** Профили состава гетероперехода InSb/GaInSb/InSb в ННК, рассчитанные при различных концентрациях золота и фиксированных  $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{Sb}} = 0.06$ ,  $g = 0.001$ ,  $a = 1.5$  и  $0.5$  для гетеропереходов InSb/GaInSb и GaInSb/InSb соответственно.  $a$  — в кинетическом режиме роста,  $b$  — в лимитированном нуклеацией режиме роста.

$a = v_A / (rN_{\text{III}}^{\text{ML}})$  — безразмерный коэффициент отношения потока атомов  $A$  к количеству встраиваемых атомов III группы.

Зависимость  $x(y)$  может быть получена в рамках различных моделей, в частности в случаях лимитированного нуклеацией и кинетического роста. Далее мы используем приближение независимости поверхностной энергии зародыша от его состава [15]. Его влияние в случае лимитированного нуклеацией роста можно найти в [16]. Режим лимитированного нуклеацией роста

предполагает, что состав монослоя  $x$  совпадает с составом критического зародыша и определяется уравнением [14,17]:

$$x = \frac{1}{1 + \frac{1-y}{y} e^{-2\omega_s(x-1/2)-b}}. \quad (3)$$

Здесь  $\omega_s$  — параметр взаимодействия между парами  $AD$  и  $BD$  в твердом растворе,  $b$  — коэффициент, зависящий от концентраций всех элементов в капле, параметров взаимодействий и химических

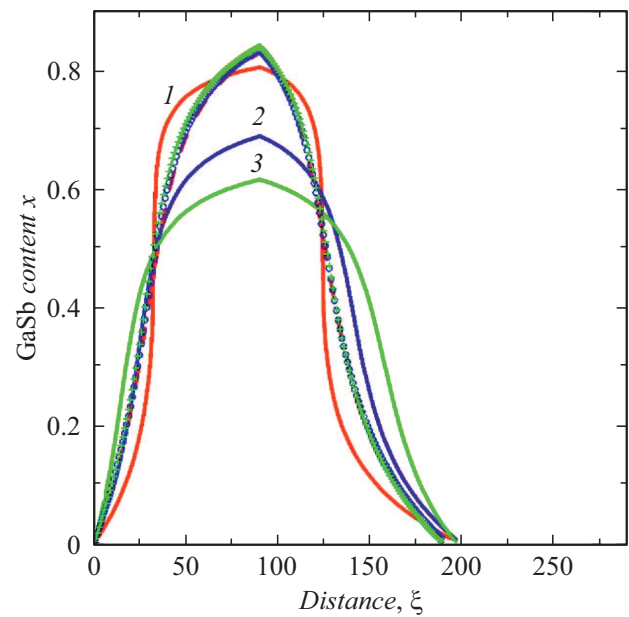
потенциалов чистых компонентов [17]. Для расчетов используем модель регулярного раствора и полиномы Ридлиха–Кистера. В случае кинетического режима рост монослоя происходит за счет встраивания пар  $AD$  и  $BD$  согласно  $dN_{AD}/dt = W_{AD}(1 - e^{-\Delta\mu_{AD}})$  и  $dN_{BD}/dt = W_{BD}(1 - e^{-\Delta\mu_{BD}})$ , где  $N_{AD}$  и  $N_{BD}$  — число пар  $AD$  и  $BD$  в монослое,  $W_{AD}$  и  $W_{BD}$  — коэффициенты присоединения пар  $AD$  и  $BD$ ,  $\Delta\mu_{AD}$  (и  $\Delta\mu_{BD}$ ) — разность химических потенциалов атомов  $A$  и  $D$  ( $B$  и  $D$ ) в жидкой фазе и пары  $AD$  ( $BD$ ) в кристаллической фазе. Состав монослоя в кинетическом режиме роста  $x \equiv (dN_{AD}/dt)/(dN_{AD}/dt + dN_{BD}/dt)$  может быть найден из уравнения

$$x = \frac{1}{1 + \frac{W_{BD}(1 - e^{-\Delta\mu_{BD}})}{W_{AD}(1 - e^{-\Delta\mu_{AD}})}}. \quad (4)$$

Анализ начнем с температурной зависимости профиля состава гетероперехода. Значения параметров взаимодействия и химических потенциалов можно найти в работе [17]. Из рис. 1, *b* видно, что в случае лимитированного нуклеацией роста понижение температуры ведет к формированию ННК с более резким гетеропереходом. В случае кинетического режима роста (рис. 1, *a*) увеличение  $T$  также приводит к увеличению резкости гетероперехода  $\text{InSb}/\text{GaInSb}$  при  $x < 0.55$  и уменьшению резкости в противоположном случае. При формировании гетероперехода  $\text{GaInSb}/\text{InSb}$  увеличение  $T$  приводит к размыванию гетерограницы за счет длинного хвоста в области  $x < 0.1$ . При сравнении результатов двух моделей видно, что резкость гетероперехода в лимитированном нуклеацией режиме роста выше, чем в случае кинетического режима роста, за исключением случая формирования гетероперехода  $\text{InSb}/\text{GaInSb}$  при высоких  $T$ .

Далее рассмотрим влияние концентрации  $\text{Au}$  ( $c_{\text{Au}}$ ) на формирование двойной гетероструктуры в ННК (рис. 2). Видно, что в случае лимитированного нуклеацией роста увеличение  $c_{\text{Au}}$  ведет к незначительному увеличению резкости гетероперехода и объясняется уменьшением эффекта резервуара. Из рис. 2, *a* видно, что в случае кинетического роста изменение профиля состава гетероперехода носит немонотонный характер: при низких значениях  $c_{\text{Au}}$  ее увеличение приводит к размыванию гетероперехода, однако при  $c_{\text{Au}} > 0.2$  дальнейшее увеличение  $c_{\text{Au}}$  приводит к увеличению резкости гетероперехода. Это объясняется более сильным влиянием  $c_{\text{Au}}$  на кривую  $x(y)$  по сравнению с изменением за счет уменьшения эффекта резервуара. Сравнение лимитированного нуклеацией и кинетического режимов показывает, что профили гетероперехода практически совпадают при очень малых и средних значениях  $c_{\text{Au}}$ .

Влияние концентрации сурьмы ( $c_{\text{Sb}}$ ) на профиль состава осевого гетероперехода представлено на рис. 3. Видно, что в лимитированном нуклеацией случае  $c_{\text{Sb}}$



**Рис. 3.** Профили состава гетероперехода  $\text{InSb}/\text{GaInSb}/\text{InSb}$  в ННК, рассчитанные при различных концентрациях сурьмы и фиксированных  $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{Au}} = 0.2$ ,  $g = 0.001$  и  $a = 1.5$  и  $0.5$  для гетеропереходов  $\text{InSb}/\text{GaInSb}$  для  $\text{GaInSb}/\text{InSb}$  соответственно.  $c_{\text{Sb}} = 0.025$  (сплошная кривая 1 и штриховая кривая),  $0.04$  (сплошная кривая 2 и кружки),  $0.06$  (сплошная кривая 3 и крестики). Сплошные кривые — в кинетическом режиме роста, штриховая кривая и символы — в лимитированном нуклеацией режиме роста.

практически не влияет на профиль состава гетероперехода, что объясняется следующим: 1) зависимость состава жидкость–кристалл определяется равенством  $\Delta\mu_{AD} = \Delta\mu_{BD}$ ; 2)  $c_{\text{Sb}}$  одинаково входит в разность химических потенциалов  $\Delta\mu_{\text{GaSb}}$  и  $\Delta\mu_{\text{InSb}}$ , за исключением члена, описывающего избыточную энергию Гиббса. Однако вклад двойных и тройных взаимодействий в капле относительно мал, что и объясняет небольшое расхождение кривых. В случае кинетического режима при уменьшении  $c_{\text{Sb}}$  с  $0.06$  до  $0.025$  к 90-му монослою содержание  $\text{GaSb}$  в ННК увеличивается с  $x \approx 0.6$  до  $x \approx 0.8$ , т.е. резкость профиля гетероперехода увеличивается. При заданных параметрах при  $c_{\text{Sb}} > 0.01$  резкость профиля гетероперехода в случае кинетического режима роста ниже, чем при лимитированном нуклеацией росте (обратная картина наблюдается при  $c_{\text{Sb}} < 0.01$ ).

Построенная модель позволяет рассчитывать профиль состава двойных осевых гетероструктур и проводить анализ влияния различных ростовых параметров на резкость границы гетероперехода. Модель применима для любой материальной системы и любого внешнего катализатора. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации параметров роста гетероструктурных ННК с резкими гетерограницами.

## Финансирование работы

В.Г. Дубровский благодарит за финансовую поддержку аналитических исследований в рамках исследовательского гранта СПбГУ (ID 93020138).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] E. Barrigón, M. Heurlin, Z. Bi, B. Monemar, L. Samuelson, *Chem. Rev.*, **119**, 9170 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00075
- [2] C.-H. Kuo, J.-M. Wu, S.-J. Lin, W.-C. Chang, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 327 (2013). DOI: 10.1186/1556-276X-8-327
- [3] A.W. Dey, J. Svensson, B.M. Borg, M. Ek, L.-E. Wernersson, *Nano Lett.*, **12**, 5593 (2012). DOI: 10.1021/nl302658y
- [4] 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
- [5] K.A. Dick, P. Caroff, J. Bolinsson, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson, *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, 024009 (2010). DOI: 10.1088/0268-1242/25/2/024009
- [6] M. Ghasemi, E.D. Leshchenko, J. Johansson, *Nanotechnology*, **32**, 072001 (2021). DOI: 10.1088/1361-6528/abc3e2
- [7] B.D. Liu, J. Li, W.J. Yang, X.L. Zhang, X. Jiang, Y. Bando, *Small*, **13**, 1701998 (2017). DOI: 10.1002/sml.201701998
- [8] Г.Э. Цырлин, Р.Р. Резник, Ю.Б. Самсоненко, А.И. Хребтов, К.П. Котляр, И.В. Илькив, И.П. Сошников, Д.А. Кириленко, Н.В. Крыжановская, *ФТП*, **52** (11), 1304 (2018). DOI: 10.21883/FTP.2018.11.46588.10 [G.E. Cirilin, R.R. Reznik, Yu.B. Samsonenko, A.I. Khrebtov, K.P. Kotlyar, I.V. Ilkiv, I.P. Soshnikov, D.A. Kirilenko, N.V. Kryzhanovskaya, *Semiconductors*, **52**, 1416 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618110258].
- [9] R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964). DOI: 10.1063/1.1753975
- [10] M.E. Messing, K. Hillerich, J. Johansson, K. Deppert, K.A. Dick, *Gold Bull.*, **42**, 172 (2009). DOI: 10.1007/BF03214931
- [11] S.G. Ghalamestani, M. Ek, K.A. Dick, *Phys. Status Solidi C*, **8**, 269 (2014). DOI: 10.1002/pssr.201308331
- [12] P. Krogstrup, R. Popovitz-Biro, E. Johnson, M.H. Madsen, J. Nygård, H. Shtrikman, *Nano Lett.*, **10**, 4475 (2010). DOI: 10.1021/nl102308k
- [13] V.G. Dubrovskii, *Phys. Rev. B*, **93**, 174203 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.174203
- [14] V.G. Dubrovskii, A.A. Koryakin, N.V. Sibirev, *Mater. Des.*, **132**, 400 (2017). DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.012
- [15] G. Wilemski, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2492 (1987). DOI: 10.1021/j100294a011
- [16] E.D. Leshchenko, J. Johansson, *CrystEngComm*, **23**, 5284 (2021). DOI: 10.1039/D1CE00743B
- [17] E.D. Leshchenko, M. Ghasemi, V.G. Dubrovskii, J. Johansson, *CrystEngComm*, **20**, 1649 (2018). DOI: 10.1039/C7CE02201H