

08.2

Критерий селективного роста III–V и III-N нитевидных нанокристаллов на маскированных подложках

© В.Г. Дубровский¹, Е.Д. Лещенко²¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия² НТЦ микроэлектроники РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 26 августа 2022 г.

В окончательной редакции 26 августа 2022 г.

Принято к публикации 25 сентября 2022 г.

Предложена модель начальной стадии нуклеации нитевидных нанокристаллов полупроводниковых соединений III–V, включая нитридные, при селективной эпитаксии на маскированных подложках с упорядоченными массивами отверстий. Получен критерий селективного роста, при котором нуклеация нитевидных нанокристаллов происходит только в отверстиях, а паразитный рост на поверхности маски отсутствует. Проведен анализ зон селективного роста в зависимости от температуры, потоков, радиуса отверстий и расстояния между ними.

Ключевые слова: III–V нитевидные нанокристаллы, селективная эпитаксия, маскированная подложка, нуклеация.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.22.53798.19350

Одномерная геометрия и малая площадь контакта различных материалов позволяют выращивать III–V и III-N нитевидные нанокристаллы (ННК) на подложках кремния без формирования дислокаций несоответствия, а также гетероструктуры в сильно рассогласованных системах материалов [1–3]. Рост III–V и III-N ННК методом селективной эпитаксии (СЭ) на маскированных подложках с упорядоченными массивами отверстий [4–11] позволяет синтезировать однородные по размерам ансамбли ННК с точно определенным положением и расстоянием между ННК. Метод СЭ используется также для синтеза наномембран [12,13] и nanoостровков [14] различной геометрии. Данные структуры имеют широкие перспективы применения в нанофотонике и наноэлектронике с возможностью интеграции с кремниевой электронной платформой. При СЭ ННК без капель катализатора роста в массивах отверстий в маске SiO_x на подложке Si(111) [4–11] селективность процесса обеспечивается 1) нуклеацией ННК внутри отверстий на поверхности Si; 2) отсутствием нуклеации паразитных структур на поверхности оксидной маски. Цель настоящей работы, которая продолжает исследования [9–11], состоит в определении критерия селективности роста III–V и III-N ННК, а также других типов наноструктур при СЭ на маскированных поверхностях с массивами отверстий.

Систему стационарных кинетических уравнений для определения поверхностных концентраций адатомов группы III внутри отверстий (n_3) и на поверхности маски (\bar{n}_3) запишем в виде

$$\pi R^2 \left[I_3 - \frac{n_3}{\bar{\tau}_3} - D_3 (n_3 n_5 - n_3^{eq} n_5^{eq}) \right] = 2\pi R (k^- n_3 - k^+ \bar{n}_3), \quad (1)$$

$$(S - \pi R^2) \left[I_3 - \frac{\bar{n}_3}{\bar{\tau}_3} - \bar{D}_3 (\bar{n}_3 \bar{n}_5 - \bar{n}_3^{eq} \bar{n}_5^{eq}) \right] = -2\pi R (k^- n_3 - k^+ \bar{n}_3). \quad (2)$$

Процесс роста предполагается лимитированным кинетикой атомов группы III с учетом их поверхностной диффузии [15]. Левая часть (1) есть число атомов группы III, поступающих в отверстие радиуса R из газового атомарного потока I_3 [$\text{nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] за вычетом десорбции с характерным временем жизни на поверхности подложки $\bar{\tau}_3$ и нуклеации за счет димеризации атомов групп III и V (с поверхностной концентрацией n_5) в результате диффузии адатомов группы III с коэффициентом диффузии D_3 . Величина $n_3^{eq} n_5^{eq}$ — зависящая от температуры активность пары III–V; нуклеация возможна только при $n_3 n_5 > n_3^{eq} n_5^{eq}$. Правая часть (1) дает диффузионный поток через границу отверстия длины $2\pi R$. Здесь k^+ и k^- — константы скорости переходов адатомов с поверхности маски в отверстие и наоборот, \bar{n}_3 — концентрация адатомов на поверхности маски [16–19]. Предполагается пространственно однородное распределение плотности адатомов как внутри отверстия, так и на поверхности маски [20] (учет неоднородности требует решения соответствующих стационарных уравнений диффузии для n_3 и \bar{n}_3 [18,19]). Уравнение (2) имеет тот же смысл, что и (1), но для доли поверхности маски $S - \pi R^2$, приходящейся на одно отверстие. Здесь $S = cP^2$ — площадь поверхности, приходящейся на одно отверстие, P — расстояние между центрами отверстий, c — константа формы (например, $c = 1$ для квадратной решетки отверстий со стороной P). Величины $\bar{\tau}_3$, \bar{D}_3 и $\bar{n}_3^{eq} \bar{n}_5^{eq}$ — время десорбции, коэффициент диффузии адатомов группы III и равновесная активность пары III–V на поверхности маски соответственно.

Входящие в (1) и (2) концентрации адатомов группы V n_5 и \bar{n}_5 можно в первом приближении определить с помощью соотношений $I_5 = 2D_5n_5^2 = 2\bar{D}_5\bar{n}_5^2$. Они означают, что атомарный поток элемента группы V уравнивается десорбцией димеров As_2 , P_2 или N_2 , происходящей при встрече двух адатомов за счет поверхностной диффузии с коэффициентом диффузии D_5 внутри отверстия и \bar{D}_5 на поверхности маски [9]. Таким образом, имеем $n_5 = \sqrt{I_5/2D_5}$ и $\bar{n}_5 = \sqrt{I_5/2\bar{D}_5}$, т.е. поверхностные концентрации адатомов группы V не зависят от концентраций адатомов группы III. Решения (1) и (2) в этом случае имеют вид

$$n_3 = A\tau \left[1 + \left(\frac{S}{\pi R^2} - 1 \right) \frac{F - \varepsilon \bar{A}}{1 + F} \right], \quad \bar{n}_3 = \bar{A}\bar{\tau} \frac{1 + \varepsilon}{1 + F}. \quad (3)$$

Функции F и ε определяются согласно

$$F = \frac{2\pi R(k^+\bar{\tau} - k^-\tau)}{S - \pi R^2 + 2Sk^-\tau/R},$$

$$\varepsilon = \frac{2\pi Rk^-\tau}{S - \pi R^2 + 2Sk^-\tau/R} \left(\frac{A}{\bar{A}} - 1 \right) \quad (4)$$

с коэффициентами

$$A = I_3 + D_3n_3^{eq}n_5^{eq}, \quad \bar{A} = I_3 + \bar{D}_3\bar{n}_3^{eq}\bar{n}_5^{eq},$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_3} + D_3n_5, \quad \frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{1}{\bar{\tau}_3} + \bar{D}_3\bar{n}_5. \quad (5)$$

Полученные решения позволяют анализировать кинетику нуклеации и роста ННК при СЭ на различных стадиях. Далее ограничимся начальной стадией нуклеации ННК, для которой можно положить $A = \bar{A} = I_3$, $\varepsilon = 0$, $\tau = \tau_3$, $\bar{\tau} = \bar{\tau}_3$. При этом выражения (3) и (4) упрощаются

$$n_3 = \frac{I_3\tau_3}{1 + F} \left(1 + \frac{S}{\pi R^2} F \right),$$

$$\bar{n}_3 = \frac{I_3\bar{\tau}_3}{1 + F}, \quad F = \frac{2\pi R(k^+\bar{\tau}_3 - k^-\tau_3)}{S - \pi R^2 + 2Sk^-\tau_3/R}. \quad (6)$$

Очевидно, нуклеация ННК в отверстиях маски возможна только тогда, когда активность пары адатомов III–V превосходит равновесную. Отсутствие нуклеации паразитных структур на поверхности маски должно обеспечиваться обратным неравенством. Таким образом, критерий селективности роста ННК можно записать в виде

$$n_3n_5 > n_3^{eq}n_5^{eq}, \quad \bar{n}_3\bar{n}_5 < \bar{n}_3^{eq}\bar{n}_5^{eq}. \quad (7)$$

С учетом (6) данные условия эквивалентны системе неравенств для потока атомов группы III вида

$$\sqrt{\frac{2D_5}{I_5} \frac{n_3^{eq}n_5^{eq}}{\tau_3}} \frac{1 + F}{1 + (S/\pi R^2)F} < I_3 < \sqrt{\frac{2\bar{D}_5}{I_5} \frac{\bar{n}_3\bar{n}_5}{\bar{\tau}_3}} (1 + F). \quad (8)$$

Используя температурные зависимости коэффициентов диффузии, времен десорбции и равновесных активностей

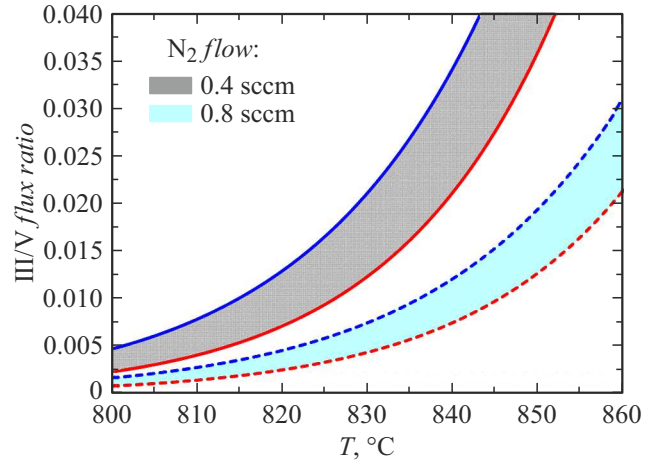


Рис. 1. Зоны СЭ ННК GaN на поверхности $SiO_x/Si(111)$ при фиксированной геометрии массива отверстий ($P = 1600$ nm, $R = 225$ nm) на плоскости температуры и соотношения потоков III/V при двух потоках N_2 , соответствующих расходам 0.4 и 0.8 sccm. Кривые получены из выражения (9) при $C/I_5^{3/2} = 1.2 \cdot 10^{24}$ и $\bar{C}/I_5^{3/2} = 3.6 \cdot 10^{21}$ для потока 0.4 sccm, $E/k_B T = 66\,000$ К и $\bar{E}/k_B T = 59\,000$ К. Зона оптимального соотношения потоков III/V, отвечающая критерию селективности роста, увеличивается с ростом температуры и уменьшается с ростом потока N_2 . Зона СЭ при потоке N_2 , соответствующем 0.4 sccm, описывает экспериментальные данные [9].

аррениусовского типа, критерий (7) можно представить в виде

$$\frac{C e^{-E/k_B T}}{I_5^{1/2}} \frac{1 + F}{1 + (S/\pi R^2)F} < I_3 < \frac{\bar{C} e^{-\bar{E}/k_B T}}{I_5^{1/2}} (1 + F). \quad (9)$$

Здесь не зависящие от температуры T , потоков и геометрии массива отверстий константы C и \bar{C} суммируют предэкспоненциальные факторы аррениусовских температурных зависимостей различных величин. Активационные энергии в (9) определяются согласно $E = \Lambda + E_5^{diff}/2 + E_3^{des}$ и $\bar{E} = \bar{\Lambda} + \bar{E}_5^{diff}/2 + \bar{E}_3^{des}$. Величины Λ , E_5^{diff} и E_3^{des} — скрытая теплота димеризации, активационный барьер поверхностной диффузии адатомов группы V и десорбции адатомов группы III на поверхности подложки соответственно. Величины $\bar{\Lambda}$, \bar{E}_5^{diff} и \bar{E}_3^{des} относятся к поверхности маски.

Критерий селективного роста в форме (9) является основным результатом работы. Его анализ приводит к следующим выводам. Поток элемента группы III при СЭ должен быть не слишком мал для обеспечения нуклеации ННК в отверстиях и не слишком велик для подавления паразитной нуклеации на поверхности маски (аналогично [9–11]). Чем выше температура поверхности, тем выше должен быть поток элемента группы III (или соотношение потоков III/V I_3/I_5) для обеспечения селективности роста [9]. Большие значения потока элемента группы V дают меньшие оптимальные значения I_3 . Эти свойства иллюстрируются рис. 1, соответствующим экспериментальным данным по СЭ ННК GaN на

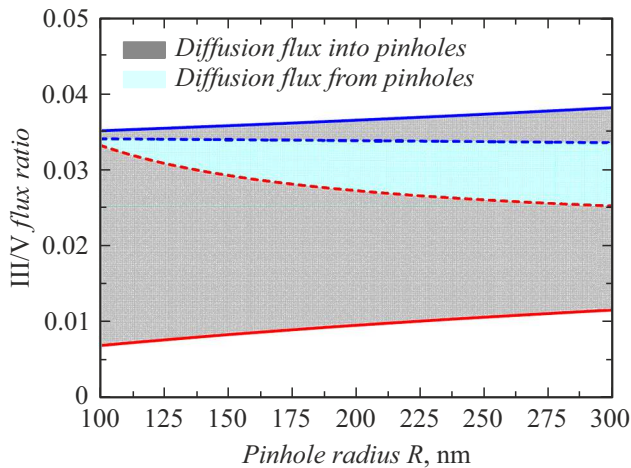


Рис. 2. Оптимальные соотношения потоков III/V, отвечающие критерию СЭ ННК GaN на поверхности SiO_x/Si(111), в зависимости от радиуса отверстий в слое SiO_x. Расчеты проведены по формуле (9) для тех же параметров, что на рис. 1, при потоке N₂, соответствующем 0.4 sccm, P = 1600 nm, фиксированном k⁻τ₃ = 30 nm и значениях k⁺τ₃ = 200 nm (диффузионный поток адатомов группы III направлен с поверхности маски в отверстия) и k⁺τ₃ = 1 nm (диффузионный поток направлен из отверстий на поверхность маски). Зона СЭ существенно сужается в последнем случае.

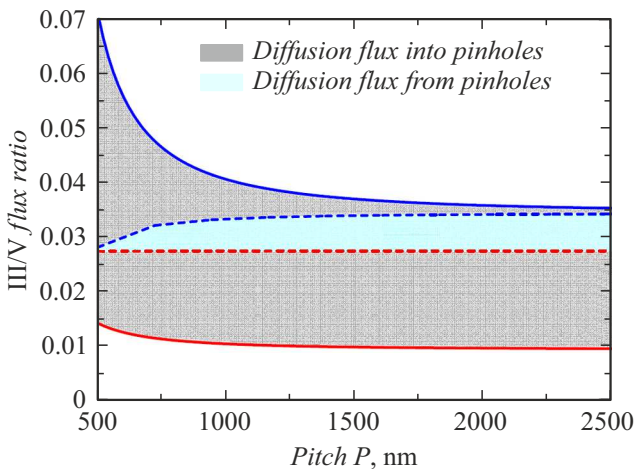


Рис. 3. Оптимальные соотношения потоков III/V в зависимости от расстояния между центрами отверстий. Расчеты проведены по формуле (9) для тех же параметров, что на рис. 2, при R = 200 nm. Зона СЭ существенно сужается в том случае, когда диффузионный поток адатомов группы III направлен из отверстий на поверхность маски.

подложках Si(111) с маской SiO_x методом молекулярно-пучковой эпитаксии при потоке N₂, отвечающем расходу 0.4 sccm, S = P², P = 1600 nm и R = 225 nm [9].

Согласно (6), величина F пропорциональна k⁺τ₃ - k⁻τ₃. Она является положительной, если k⁺τ₃ > k⁻τ₃, т.е. когда диффузионный поток адатомов группы III направлен с поверхности маски в отверстия, и

отрицательной в противном случае (аналогично [18,19]). Это приводит к принципиально различному поведению зоны СЭ в зависимости от радиуса отверстий и расстояния между ними. В частности, максимальное значение соотношения потоков III/V увеличивается при возрастании R и уменьшается при возрастании P в случае k⁺τ₃ > k⁻τ₃. В случае k⁺τ₃ < k⁻τ₃ картина обратная. Поведение зон СЭ ННК GaN в зависимости от R и P при различных направлениях диффузионного потока представлено на рис. 2 и 3 соответственно. Очевидно, что зоны СЭ существенно сужаются в случае, когда диффузионный поток адатомов группы III направлен из отверстий на поверхность маски.

Таким образом, построенная модель объясняет зависимость зон СЭ от температуры, потоков и геометрии массива отверстий. Полученные результаты полезны для выбора оптимальных режимов роста III–V ННК и других наноструктур методом СЭ в различных технологиях.

Финансирование работы

В.Г. Дубровский благодарит исследовательский грант СПбГУ (ID 93020138) за финансовую поддержку работы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Glas, Phys. Rev. B, **74**, 121302(R) (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.121302
- [2] L.C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N.P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain, S. Crankshaw, Appl. Phys. Lett., **90**, 043115 (2007). DOI: 10.1063/1.2436655
- [3] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, X. Zhang, R.A. Suris, Cryst. Growth Des., **10**, 3949 (2010). DOI: 10.1021/cg100495b
- [4] J. Noborisaka, J. Motohisa, T. Fukui, Appl. Phys. Lett., **86**, 213102 (2005). DOI: 10.1063/1.1935038
- [5] K.P. Bassett, P.K. Mohseni, X. Li, Appl. Phys. Lett., **106**, 133102 (2015). DOI: 10.1063/1.4916347
- [6] Q. Gao, V.G. Dubrovskii, P. Caroff, J. Wong-Leung, L. Li, Y. Guo, L. Fu, H.H. Tan, C. Jagadish, Nano Lett., **16**, 4361 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01461
- [7] M. Zeghouane, Y. André, G. Avit, J. Jridi, C. Bougerol, P.-M. Coulon, P. Ferret, D. Castelluci, E. Gil, P. Shields, V.G. Dubrovskii, A. Trassoudaine, Nano Futures, **4**, 025002 (2020). DOI: 10.1088/2399-1984/ab8450
- [8] S. Hertenberger, D. Rudolph, M. Bichler, J.J. Finley, G. Abstreiter, G.J. Koblmüller, Appl. Phys., **108**, 114316 (2010). DOI: 10.1063/1.3525610
- [9] V.O. Gridchin, L.N. Dvoretckaia, K.P. Kotlyar, R.R. Reznik, A.V. Parfeneva, A.S. Dragunova, N.V. Kryzhanovskaya, V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, Nanomaterials, **12**, 2341 (2022). DOI: 10.3390/nano12142341

- [10] J. Kruse, L. Lymparakis, S. Eftychis, A. Adikimenakis, G. Doundoulakis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, A. Olziersky, P. Dimitrakis, V. Ioannou-Sougleridis, *J. Appl. Phys.*, **119**, 224305 (2016). DOI: 10.1063/1.4953594
- [11] F. Schuster, M. Hetzl, S. Weiszner, J.A. Garrido, M. De La Mata, C. Magen, J. Arbiol, M. Stutzmann, *Nano Lett.*, **15**, 1773 (2015). DOI: 10.1021/nl504446r
- [12] C.-Y. Chi, C.-C. Chang, S. Hu, T.-W. Yeh, S.B. Cronin, P.D. Dapkus, *Nano Lett.*, **13**, 2506 (2013). DOI: 10.1021/nl400561j
- [13] M. Friedl, K. Cervený, P. Weigele, G. Tütüncüoğlu, S. Marti-Sanchez, C. Huang, T. Patlatiuk, H. Potts, Z. Sun, M.O. Hill, L. Güniat, W. Kim, M. Zamani, V.G. Dubrovskii, J. Arbiol, L.J. Lauhon, D.M. Zumbühl, A. Fontcuberta i Morral, *Nano Lett.*, **18**, 2666 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b00554
- [14] V.G. Dubrovskii, S. Escobar Steinvall, V. de Mestral, R. Paul, J.-P. Leran, M. Zamani, E.Z. Stutz, A. Fontcuberta i Morral, *Cryst. Growth Des.*, **21**, 4732 (2021). DOI: 10.1021/acs.cgd.1c00569
- [15] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov, *J. Cryst. Growth*, **289**, 31 (2006). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.112
- [16] P. Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 251 (1990). DOI: 10.1103/RevModPhys.62.251
- [17] V.G. Dubrovskii, Yu.Yu. Hervieu, *J. Cryst. Growth*, **401**, 431 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.015
- [18] D. Dede, F. Glas, V. Piazza, N. Morgan, M. Friedl, L. Güniat, V.G. Dubrovskii, A. Fontcuberta i Morral, *Nanotechnology*, in press (2022).
- [19] В.Г. Дубровский, *Письма в ЖТФ*, **47** (12), 27 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51063.18765 [V.G. Dubrovskii, *Tech. Phys. Lett.*, **47**, 601 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021060213].
- [20] V.G. Dubrovskii, *Phys. Status Solidi B*, **171**, 345 (1992). DOI: 10.1002/pssb.2221710206