

08.2

## Моделирование роста заостренных нитевидных нанокристаллов на маскированных подложках

© 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 9 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 9 сентября 2022 г.

Принято к публикации 10 октября 2022 г.

Проведено теоретическое исследование формирования автокаталитических нитевидных нанокристаллов на маскированных подложках в отсутствие радиального роста. Модель позволяет проводить расчеты радиуса наноструктур как функции их длины и описывать морфологию заостренных нитевидных нанокристаллов. Изучено влияние на морфологию нитевидных нанокристаллов различных параметров, в том числе соотношения потоков III/V и расстояния между наноструктурами.

**Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы III–V, морфология, эффект самофокусировки, моделирование.

DOI: 10.21883/0000000000

Среди наноструктур различных форм и размерности нитевидные нанокристаллы (ННК) являются одними из самых перспективных благодаря их уникальным свойствам. Высокое кристаллографическое совершенство, возможность бездислокационного роста на рассогласованных подложках [1], контроль состава [2], морфологии [3] и кристаллической структуры [4] обуславливают наличие множества различных приложений в области оптоэлектроники [5], фотоники [6] и медицины [7]. Наиболее распространенным методом роста ННК являются молекулярно-пучковая эпитаксия [8] и газофазная эпитаксия [9] по механизму пар–жидкость–кристалл [10]. В таком случае синтез ННК осуществляется на поверхностях, активированных каплями катализатора роста, в результате осаждения полупроводникового материала. Отказ от использования внешнего катализатора (например, золота [11]) и переход на автокаталитический метод роста [12] делают возможным синтез ННК высокой степени чистоты.

Для большинства оптоэлектронных приложений необходим синтез ансамбля ННК, однородных по размеру и имеющих малый радиус. Субпуассоновское сужение функций распределения по длине было представлено в работе [13]. Формирование ННК, однородных по радиусу, возможно при автокаталитическом росте благодаря эффекту самофокусировки радиуса [14], который заключается в том, что независимо от начального распределения радиусы всех ННК будут стремиться к стационарному значению. Однако в работах [14,15] либо реэмиссия входила в эффективный поток, либо ей пренебрегалось. Во всех случаях не рассматривалось влияние размера ННК на поток реэмиссии. Радиальный рост цилиндрических ННК на маскированных подложках был теоретически исследован в [16]. Однако особый интерес

представляет рост заостренных ННК [17], при котором радиальный рост отсутствует, что делает возможным формирование тонких ННК, однородных по радиусу. В связи с этим в настоящей работе исследуется морфология заостренных ННК на маскированных подложках в отсутствие радиального роста.

Из соображений материального баланса уравнения, описывающие изменения количества атомов элементов группы V ( $N_5$ ) и III ( $N_3$ ) в капле, имеют вид

$$\frac{dN_5}{dt} = \frac{\chi_5 v_5}{\cos \alpha_5} \frac{\pi R^2}{\Omega^{35}} - \frac{\pi R^2}{\Omega^{35}} \frac{dL}{dt}, \quad (1)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \left( S + \left( 1 - \frac{S}{cP^2} \right) S' \right) \frac{v_3}{\Omega^{35}} - \frac{\pi R^2}{\Omega^{35}} \frac{dL}{dt}, \quad \frac{S}{cP^2} \leq 1, \quad (2)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = cP^2 \frac{v_3}{\Omega^{35}} - \frac{\pi R^2}{\Omega^{35}} \frac{dL}{dt}, \quad \frac{S}{cP^2} > 1, \quad (3)$$

где

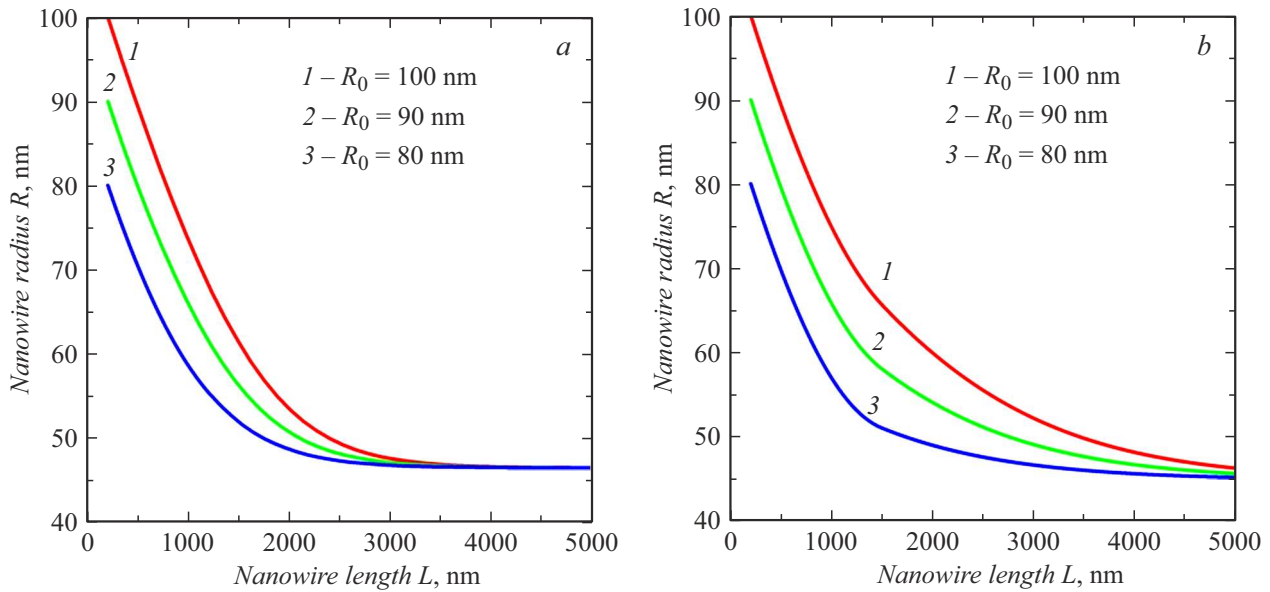
$$S = 2RL \tan \alpha_3 + \frac{\chi_3}{\cos \alpha_3} \pi R^2,$$

$$S' = 2RL \tan \alpha_3 + \frac{\chi'_3}{\cos \alpha_3} \pi R^2, \quad L \leq \lambda_3, \quad (4)$$

$$S = 2R\lambda_3 \tan \alpha_3 + \frac{\chi_3}{\cos \alpha_3} \pi R^2,$$

$$S' = 2R\lambda_3 \tan \alpha_3 + \frac{\chi'_3}{\cos \alpha_3} \pi R^2, \quad L > \lambda_3. \quad (5)$$

Здесь  $dL/dt$  — скорость вертикального роста ННК,  $L$  — длина ННК,  $R$  — радиус ННК,  $\chi_5 = \chi_3 = 1/\sin^2 \beta$ , где  $\beta$  — постоянный контактный угол,  $v_5$  и  $v_3$  — атомарные потоки элементов V и III групп соответственно,  $\Omega^{35}$  — объем пары III–V в твердой фазе,  $P$  — расстояние между ННК (питч),  $c$  — коэффициент, описывающий



**Рис. 1.** Зависимость радиуса автокаталитических ННК от длины при различных значениях начального радиуса в случаях отражающей (а) и адсорбирующей (б) подложек.

взаиморасположение ННК,  $\alpha_3$  и  $\alpha_5$  — углы падения потоков атомов III и V групп,  $\lambda_3$  — диффузионная длина атомов III группы. Член  $(1 - S/cP^2)S'$  описывает поток реэмиссии; его учет необходим, если рост ННК осуществляется на маскирующих подложках. Таким образом, случай  $S' = 0$  описывает рост ННК на адсорбирующих подложках. Уравнение (3) описывает изменение количества атомов элементов III группы в капле при условии полного затенения. Разделение на два режима (уравнения (4) и (5)) позволяет учесть тот факт, что для коротких ННК ( $L \leq \lambda_3$ ) диффузионный сбор осуществляется со всей длины ННК, тогда как для длинных ННК диффузионный сбор идет только с верхней части ННК длиной  $\lambda_3$ .

Предполагая стационарный режим роста  $dN_5/dt = 0$ , имеем линейную скорость роста

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\chi_5 v_5}{\cos \alpha_5}. \quad (6)$$

Анализ геометрии капли показывает, что  $N_3 = (\pi R^3/3)f(\beta)/\Omega^l$ , где

$$f(\beta) = (1 - \cos \beta)(2 + \cos \beta)/[(1 + \cos \beta) \sin \beta].$$

Тогда из уравнений (2) и (6) нетрудно получить

$$\varepsilon \frac{dR}{dL} = \frac{\cos \alpha_5 v_3}{\chi_5 v_5} \left( \frac{S}{\pi R^2} + \left(1 - \frac{S}{cP^2}\right) \frac{S'}{\pi R^2} \right) - 1, \quad (7)$$

$$S/(cP^2) \leq 1.$$

Здесь  $\varepsilon = f(\beta)\Omega^{35}/\Omega^l$ . Уравнение, связывающее радиус ННК  $R_*$  и его длину  $L_*$ , которые соответствуют моменту

наступления полного затенения, можно получить из рассмотрения равенства  $S/(cP^2) = 1$ :

$$2R_*L_* \tan \alpha_3 + \frac{\chi_3}{\cos \alpha_3} \pi R_*^2 = cP^2. \quad (8)$$

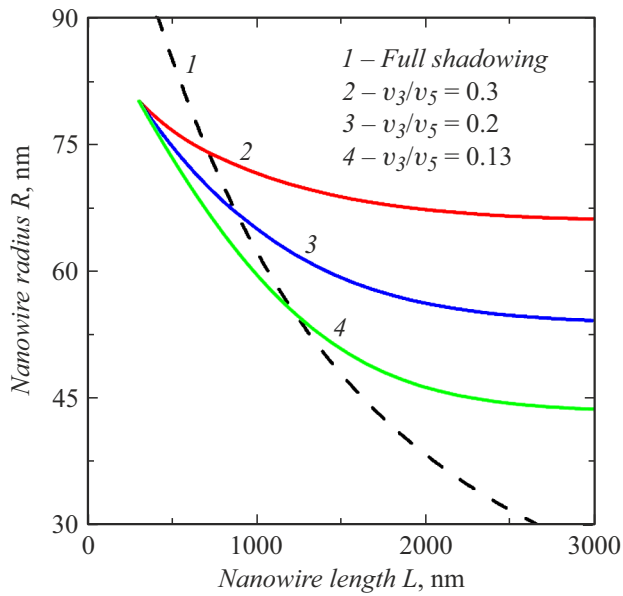
Тогда при росте в условиях полного затенения имеем

$$\varepsilon \frac{dR}{dL} = \frac{R_s^2}{R^2} - 1, \quad S/(cP^2) > 1. \quad (9)$$

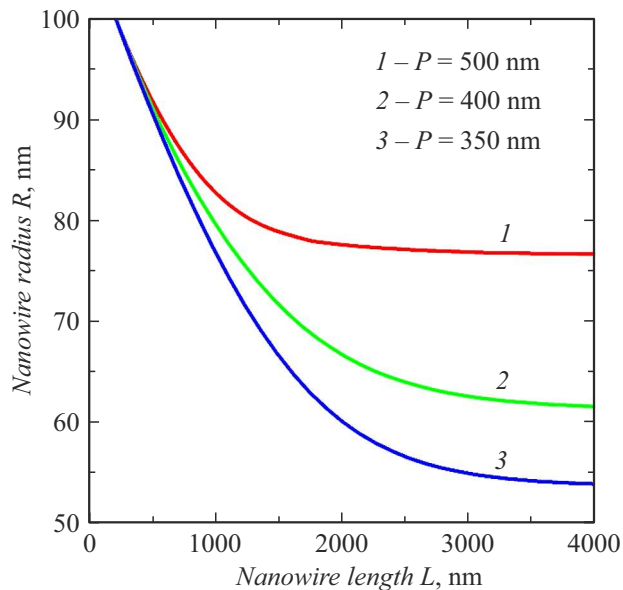
Здесь  $R_s^2 = cP^2 v_3 \cos \alpha_5 / (\pi \chi_5 v_5)$ , где  $R_s$  — стационарный радиус. Решение уравнения (9) можно представить в виде

$$L - L_* = \varepsilon \left( \frac{R_s}{2} \ln \left| \frac{R_s + R}{R_s - R} \right| - \frac{R_s}{2} \ln \left| \frac{R_s + R_*}{R_s - R_*} \right| - (R - R_*) \right). \quad (10)$$

Анализ начнем со сравнения морфологии автокаталитических ННК в случаях роста на адсорбирующей (без учета эффекта затенения) и отражающей (маскированной) подложках. Кривые, описывающие рост ННК на маскированной подложке, получены из выражений (7) и (10). Зависимости радиуса ННК от его длины при различных значениях начального радиуса представлены на рис. 1. Здесь и далее используем  $\alpha_5 = \alpha_3 = 32^\circ$ ,  $\beta = 135^\circ$ ,  $\Omega^{35}/\Omega^l = 2$ ,  $\chi_3' = 0.5$ ,  $c = \sqrt{3}/2$ . Следует отметить, что  $\Omega^{35}/\Omega^l = 2$  является довольно распространенным случаем (верно, например, для ННК GaAs и GaP). Начальное значение длины ННК  $L_0 = 200$  nm,  $v_3/v_5 = 0.15$  и  $P = 350$  nm. Видно, что в обоих случаях радиус ННК стремится к стационарному значению  $R_s \approx 46$  nm. Однако в случае отражающей подложки стационарный радиус достигается быстрее, что объясняется учетом эффекта затенения.



**Рис. 2.** Зависимость радиуса автокаталитических ННК от длины при различных соотношениях потоков III/V (сплошные кривые). Штриховая кривая, рассчитанная по уравнению (8), отделяет область полного затенения.



**Рис. 3.** Зависимость радиуса автокаталитических ННК от длины при различных значениях питча.

Далее рассмотрим влияние соотношения потоков III/V на морфологию ННК (рис. 2). При расчете в качестве параметров мы использовали  $L_0 = 300$  nm,  $R_0 = 80$  nm и  $P = 350$  nm. Как видно из уравнения (8), отношение потоков не влияет на область полного затенения (штриховая кривая), однако влияет на стационарный радиус. Уменьшение соотношения потоков с  $v_3/v_5 = 0.3$  до  $0.13$  ведет к уменьшению стационарного радиуса с  $R_s \approx 65$  до  $\approx 43$  nm.

Наконец, влияние питча на морфологию ННК представлено на рис. 3. В качестве параметров были выбраны  $v_3/v_5 = 0.2$ ,  $L_0 = 200$  nm и  $R_0 = 100$  nm. Расстояние между ННК влияет как на область полного затенения (уменьшение питча ведет к тому, что полное затенение наступает для более коротких ННК), так и на значение стационарного радиуса. Так, уменьшение питча с  $P = 500$  до  $350$  nm ведет к уменьшению стационарного радиуса с  $R_s \approx 77$  до  $\approx 54$  nm, что объясняется уменьшением площади, с которой ННК собирает материал, и фактически количества поступающих в результате отражения от подложки атомов III группы.

Построенная модель позволяет описать морфологию заостренных автокаталитических ННК при росте на маскированных подложках. Было показано, что радиус ННК стремится к стационарному радиусу, величина которого уменьшается с уменьшением питча и соотношения потоков III/V. Показано, что в отличие от предыдущей модели скорость схождения к стационарному радиусу выше, что объясняется переоценкой потока в результате игнорирования эффекта затенения. Модель применима для описания морфологии ННК любой бинарной системы. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации параметров роста ННК с заранее заданной морфологией.

### Финансирование работы

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

### 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] B.D. Liu, J. Li, W.J. Yang, X.L. Zhang, X. Jiang, Y. Bando, Small, **13**, 1701998 (2017). DOI: 10.1002/sml.201701998
- [3] H. Wang, Z. Xie, W. Yang, J. Fang, L. An, Cryst. Growth Des., **8**, 3893 (2008). DOI: 10.1021/cg8002756
- [4] 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
- [5] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C.M. Lieber, Mater. Today, **9**, 18 (2006). DOI: 10.1016/S1369-7021(06)71650-9
- [6] L.N. Quan, J. Kang, C.-Z. Ning, P. Yang, Chem. Rev., **119**, 9153 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00240
- [7] F. Patolsky, G. Zheng, C.M. Lieber, Nanomedicine, **1**, 51 (2006). DOI: 10.2217/17435889.1.1.51
- [8] F. Jabeen, S. Rubini, F. Martelli, Microelectron. J., **40**, 442 (2009). DOI: 10.1016/j.mejo.2008.06.001

- [9] P. Caroff, M.E. Messing, M. Borg, K.A. Dick, K. Deppert, L.E. Wernersson, *Nanotechnology*, **20**, 495606 (2009). DOI: 10.1088/0957-4484/20/49/495606
- [10] J.-C. Harmand, G. Patriarche, F. Glas, F. Panciera, I. Florea, J.-L. Maurice, L. Travers, Y. Ollivier, *Phys. Rev. Lett.*, **121**, 166101 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.166101
- [11] R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964). DOI: 10.1063/1.1753975
- [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] E.S. Koivusalo, T.V. Hakkarainen, M.D. Guina, V.G. Dubrovskii, *Nano Lett.*, **17**, 5350 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b01766
- [14] V.G. Dubrovskii, T. Xu, A. Diaz Alvarez, S.R. Plissard, P. Caroff, F. Glas, B. Grandidier, *Nano Lett.*, **15**, 5580 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02226
- [15] V.G. Dubrovskii, *Phys. Rev. B*, **93**, 174203 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.174203
- [16] V.G. Dubrovskii, E.D. Leshchenko, *Nanomaterials*, **12**, 1698 (2022). DOI: 10.3390/nano12101698
- [17] W. Kim, V.G. Dubrovskii, J. Vukajlovic-Plestina, G. Tütüncöglu, L. Francaviglia, L. Güniat, H. Potts, M. Friedl, J.-B. Leran, A. Fontcuberta i Morral, *Nano Lett.*, **18**, 49 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03126