

МЕХАНИЗМ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И РАСЧЕТ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ НАНОСТРУКТУР В МАТЕРИАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ CdTe-ZnTe-HgTe

А.К. СИМОНЯН, К.М. ГАМБАРЯН*, В.М. АРУТЮНЯН,
М.К. ГАМБАРЯН, Г.А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: kgambaryan@ysu.am

(Поступила в редакцию 3 сентября 2019 г.)

Для количественного исследования особенностей выращивания и механизма зародышеобразования квантовых точек (КТ), нанопор и совместных структур КТ-нанопора в четырехкомпонентной материальной системе CdZnHgTe использована континуальная модель эластичности. Показано, что для твердого раствора CdZnHgTe, осажденного на подложку CdTe, при критических значениях деформации $\epsilon^* = 0.006$ и $\epsilon^* = 0.009$ ($\epsilon = \Delta a/a$), знак критической энергии и объема островка изменяется. Предполагается, что при $\epsilon = \epsilon^*$ механизм зародышеобразования меняется от роста КТ к формированию нанопор. Очевидно, что при небольшом рассогласовании кристаллических решеток подложки и смачиваемого слоя ($\epsilon < \epsilon^*$) доминирует механизм объемного зародышеобразования. Однако, при $\epsilon > \epsilon^*$, когда энергетический барьер становится отрицательным, а большое несоответствие обеспечивает путь к образованию дислокаций, зародышеобразование нанопор становится энергетически предпочтительным.

1. Введение

Наиболее перспективными с точки зрения создания новых материалов и приборов с уникальными свойствами являются разработка технологий создания новых полупроводниковых наноструктур и исследование их физических свойств. Неуклонно растущий интерес именно к полупроводниковым наноструктурам обусловлен, прежде всего, наличием широкого спектра возможностей для управления свойствами полупроводников. Известно, что принципиальные изменения их свойств могут быть достигнуты путем изменения состава полупроводниковых твердых растворов, изменения концентрации и типа примесей, изменения внешних условий и т.д. Ограничение движения свободных носителей (локализация) в одном или нескольких направлениях, приводящие к эффекту размерного квантования, открывают дополнительные возможности эффективного управления свойствами приборов на основе наноструктур путем изменения их размеров [1–4].

Модифицированная плотность состояний квантовых точек (КТ), нанопроволок и совместных структур КТ-нанопоры приводит к существенному улучшению рабочих оптоэлектронных параметров таких полупроводниковых приборов, как лазеры, фотоприемники и т. д. Очевидно, что электронные свойства КТ зависят от структуры точек и механизма их формирования. Такие наноструктуры могут быть изготовлены с использованием нанолитографии или методом самоорганизации – режима роста Странского–Крастанова, который в настоящее время является наиболее часто используемым методом. Релаксация эластичного (деформационного) напряжения, как принцип зародышеобразования, является основным механизмом формирования наноструктур в таких полупроводниковых материалах, как соединения II–VI, III–V и их твердые растворы.

Ожидается, что широкозонные и узкозонные соединения II–VI станут одним из наиболее важных материалов для высокопроизводительных оптоэлектронных устройств, таких как светодиоды и лазерные диоды, работающие в синем или ультрафиолетовом спектральном диапазоне, а также в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах. Кроме того, высокая ионность этих соединений делает их хорошими кандидатами для электрооптических и электромеханических пар. Широкозонные соединения II–VI являются перспективными материалами для таких приложений, как пьезоэлектрические и пьезоэлектрические устройства, солнечные элементы, датчики и так далее. [5]. Тонкие пленки этих соединений обычно выращиваются с использованием обычного метода газовой эпитаксии (VPE). С развитием науки и техники возникли новые и более высокие требования для подготовки материалов. По этой причине были разработаны новые методы эпитаксиального роста, в том числе эпитаксия и химическое осаждение из паров металлоорганических соединений (MOCVD), молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE), металлоорганическая молекулярно-лучевая эпитаксия (MOMBE) и их разновидности. Используя эти методы роста, можно контролировать толщину пленки и улучшать качество.

Широкий спектр полупроводниковых нанопроволок, в том числе Si, Ge, III-V и II-VI, был выращен с использованием CVD и MBE, термического испарения, а также методом пар-жидкость-твердое вещество (Vapor-Liquid-Solid method). Тем не менее, в настоящее время опубликовано всего несколько работ о синтезе нанопроволок на основе теллура. ZnTe, HgTe и CdTe нанопроволоки были выращены методом CVD. Недавно был продемонстрирован первый рост ZnTe нанопроволок с использованием метода MBE [5–10].

Еще в 1959 году публикация Лоусона [11] и его коллег инициировала разработку сплавов HgCdTe с переменной запрещенной зоной, обеспечивающих беспрецедентную степень свободы в конструкции инфракрасных детекторов. В этой первой статье сообщалось о фотопроводимости и фотоэлектрическом отклике на длинах волн, достигающих ~12 мкм, и было сделано заключение, что

этот материал является перспективным для IR-детекторов [12]. Для специальных применений развитие технологии HgCdTe было и остается приоритетным. Кроме того, достаточно большое несоответствие постоянных кристаллических решеток между CdTe/ZnTe, CdTe/HgTe и HgTe/ZnTe, равном 5.8%, 2.1% и 7.8%, соответственно, позволяет рассматривать эти материалы как очень перспективные также для выращивания КТ и других наноструктур в режиме роста Странского–Красногоровского.

В настоящей работе континуальная модель эластичности применяется для количественного исследования особенностей роста и механизма зародышеобразования КТ, нанопор и совместных структур КТ–нанопоры в квазитрехкомпонентной материальной системе CdZnHgTe.

2. Расчет полной энергии совместных наноструктур КТ–нанопоры в материальной системе CdZnHgTe

При описании конкурирующего механизма зародышеобразования мы предполагаем, что поверхность имеет только дискретную ориентацию, и что необходимо учитывать только один угол [13], поэтому CdZnHgTe КТ и нанопоры имеют форму, как это схематично представлено на рис.1.

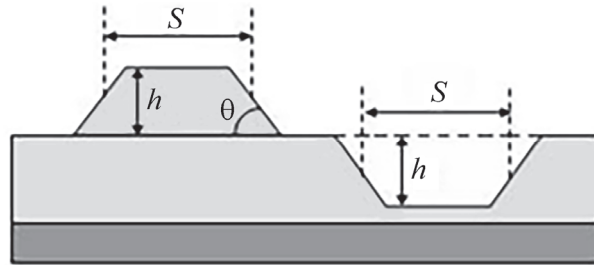


Рис.1. Схематическое изображение поперечного сечения структуры КТ-нанопора

Общая свободная энергия для формирования КТ или нанопоры равна $E = E_S + E_R$, где E_S и E_R – изменение поверхностной свободной энергии и уменьшение энергии напряжения за счет эластичной релаксации, соответственно. Минимизация полной свободной энергии [13] относительно формы для фиксированного объема дает $s = t = h \times \cot \theta$, где s , t , h и θ – длина, ширина, высота (глубина) и контактный угол, соответственно, как это изображено на рис.1. При этом энергия равна

$$E = 4\Gamma V^{2/3} \tan^{1/3} \theta - 6cV \tan \theta, \quad (1)$$

где $\Gamma = \gamma_e \csc \theta - \gamma_s \cot \theta$. Для кристаллов с кубической симметрией имеем $\gamma_s = 0.5\epsilon^2 (C_{11} + C_{44}) d_{wet}$, $c = \sigma_b^2 (1 - \nu) / (2\pi\mu)$, $\sigma_b = \epsilon (C_{11} + C_{44})$. Здесь γ_s и γ_e – поверхностная свободная энергия на единицу площади для нормальной

ориентации и косоугольной грани, соответственно. $\varepsilon = \Delta a/a$ – коэффициент рас-
согласования (деформации) кристаллических решеток подложки и смачиваемого
слоя, а d_{wet} – толщина смачиваемого слоя. Значение γ_e определяется из уравне-
ния Юнга $\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_e \cos \theta$ [14]. В случае роста с использованием метода Стран-
ского–Крастанова, поверхностная свободная энергия, соответствующая границе
раздела твердое тело – жидкость (γ_{sl}) равна нулю, $\nu = \lambda / (2(\lambda + \mu))$ – коэффици-
ент Пуассона, μ , λ а также C_{ij} сдвиг (коэффициенты Ламе) и модуль упругости
подложки. Принимая во внимание также зависимость толщины смачивающего
слоя от деформации, выражение для полной энергии можно записать в виде

$$E = 4 \left\{ \gamma_e \csc \theta - \frac{1}{2} \varepsilon^2 (C_{11} + C_{44}) d_{wet} \cot \theta \right\} V^{2/3} \tan^{1/3} \theta - 3\varepsilon^2 (C_{11} + C_{44})^2 \cdot \frac{(1-\nu)}{\pi\mu} \cdot V \tan \theta. \quad (2)$$

Чтобы получить аналитическое выражение для зависимости толщины
смачивающего слоя в случае квазитройной системы CdZnHgTe, была проведена
математическая аппроксимация экспериментальных данных. Аппроксимацион-
ные кривые представлены на рис. 2. Мы использовали в наших расчетах следую-
щие выражения для d_{wet} (в монослоях): (i) если деформационное напряжение
положительно, то $d_{wet} = 0.05\varepsilon^{-3/2}$, при $\varepsilon > 0.03$ [15], а при $0 < \varepsilon < 0.03$ –
 $d_{wet} = 24.181e^{-31.034\varepsilon}$ (точность аппроксимации $R^2 = 0.9635$); (ii) если деформаци-
онное напряжение отрицательно, то $d_{wet} = 0.15|\varepsilon|^{-3/2}$, при $|\varepsilon| > 0.035$ и
 $d_{wet} = 45.162e^{-23.03|\varepsilon|}$, при $|\varepsilon| < 0.035$ (точность аппроксимации $R^2 = 0.9934$).

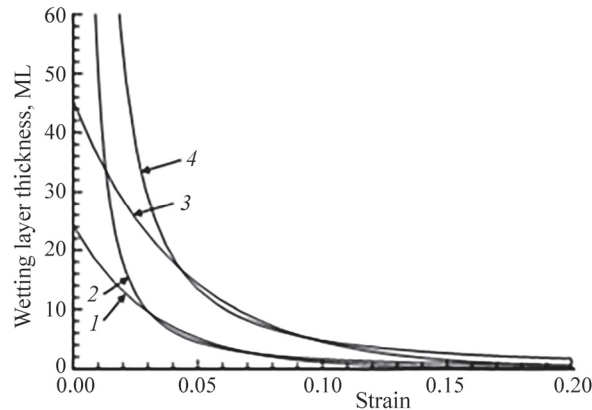


Рис.2. Зависимость толщины смачивающего слоя от деформации,
1 – $d_{wet} = 24.181 e^{-31.034\varepsilon}$ ML, $0 < \varepsilon < 0.03$; 2 – $d_{wet} = 0.05 \varepsilon^{-3/2}$ ML,
 $\varepsilon > 0.03$; 3 – $d_{wet} = 45.162 e^{-23.03|\varepsilon|}$ ML, $0 < |\varepsilon| < 0.035$; 4 – $d_{wet} =$
 $0.15 |\varepsilon|^{-3/2}$ ML, $|\varepsilon| > 0.035$.

Зависимость полной энергии от объема для точек и нанопор в материальной системе CdZnHgTe, при различных значениях деформации, рассчитанной при $\gamma_e = 2 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$, $\mu = 104 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$, $C_{11} = 311.56 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$, $C_{44} = 118.2 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$, $\nu = 0.384$ и $\theta = 0.785(45^\circ)$, приведены на рис. 3(a) и 3(b). Как видно, пики полной энергии изменяются и зависят от значений деформации. Упомянутые результаты выделены в подписях на рис. 3(a) и 3(b) для ϵ_3 и $|\epsilon_2|$, $|\epsilon_3|$, соответственно.

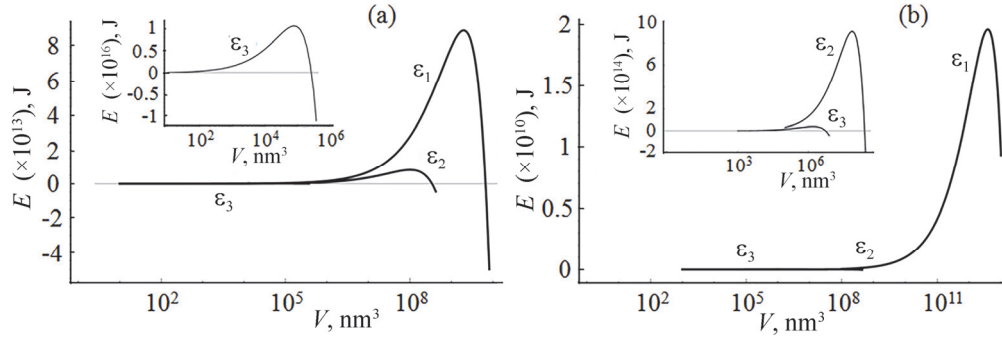


Рис.3. Зависимость полной энергии CdZnHgTe островков от объема наноструктуры при разных ϵ . (a) $|\epsilon| < 0.035$ и (b) $0 < \epsilon < 0.03$. $|\epsilon_1| = 0.003$, $|\epsilon_2| = 0.004$, $|\epsilon_3| = 0.005$ и $|\epsilon_1| = 0.001$, $|\epsilon_2| = 0.005$, $|\epsilon_3| = 0.007$.

Для достижения стабильной геометрии островки должны сначала преодолеть энергетический барьер E^* , который соответствует критическому объему V^* . Рассчитанные зависимости критической энергии и критического объема от деформации при разных областях изменения ϵ представлены на рис.4 и рис.5. Из этих рисунков хорошо видно, что как E^* , так и V^* сильно зависят от деформации и резко уменьшаются при увеличении деформации, а при критических деформациях $\epsilon^* = 0.006$ и $\epsilon^* = 0.009$ знак энергии и объема изменяется. Мы предполагаем, что при $\epsilon = \epsilon^*$ механизм роста меняется от зародышеобразования КТ к

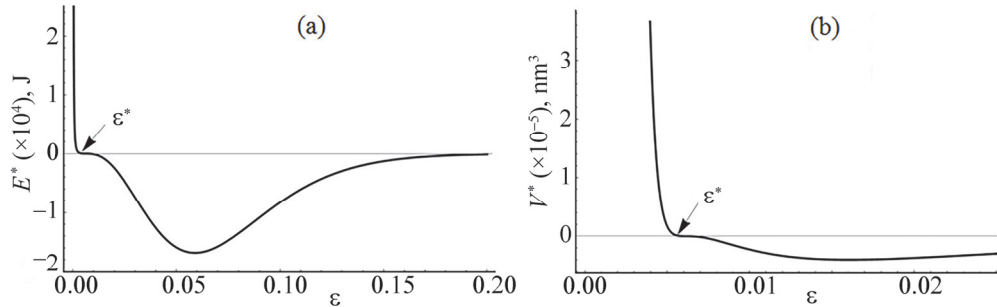


Рис.4. Зависимость критической энергии – (a) и критического объема – (b) островков CdZnHgTe от деформации при $|\epsilon| = 0.035$ ($\epsilon^* = 0.006$).

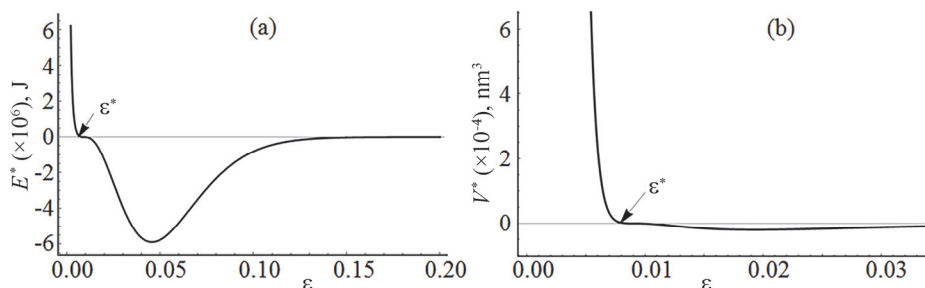


Рис.5. Зависимость критической энергии – (а) и критического объема – (б) островков CdZnHgTe от деформации при $|\varepsilon| = 0.03$ ($\varepsilon^* = 0.009$).

образованию нанопор.

Ясно, что при небольших несоответствиях $\varepsilon < \varepsilon^*$ доминирует механизм объемного зародышеобразования. Однако при $\varepsilon > \varepsilon^*$, когда энергетический барьер становится отрицательным, а большое несоответствие приводит к формированию дислокаций, зародышеобразование нанопор становится энергетически предпочтительным.

3. Выводы

Таким образом, континуальная модель эластичности применена для количественного анализа особенностей роста и механизма зародышеобразования КТ, нанопор и совместных структур КТ-нанопоры в четырехкомпонентной материальной системе CdZnHgTe. Показано, что критическая энергия и критический объем образования наноструктур сильно зависят и резко уменьшаются при увеличении деформации. Вычислена энергия островков в зависимости от их объема, а также критическая энергия и критический объем в зависимости от относительного несоответствия постоянных решеток подложки и смачивающего слоя. Было показано, что, когда CdTe используется в качестве подложки и когда деформация между смачивающим слоем и подложкой преодолевает критическое значение $\varepsilon^* = 0.006$ (в случае $|\varepsilon| < 0.035$), вместо зародышеобразования КТ, энергетически предпочтительным становится образование нанопор. Мы пришли к такому же выводу в случае $0 < \varepsilon < 0.03$ при критическом значении $|\varepsilon| = 0.009$. В частности, при небольших несоответствиях ($\varepsilon < \varepsilon^*$) доминирует механизм объемного зародышеобразования. Однако, при $\varepsilon > \varepsilon^*$, когда энергетический барьер становится отрицательным, а большее несоответствие в свою очередь приводит к образованию дислокаций, зародышеобразование нанопор становится энергетически предпочтительным.

ЛИТЕРАТУРА

1. **K.M. Gambaryan.** Nanoscale Res. Lett., **5**, 587 (2010).
2. **J. Tersoff, F.K. Le Goues.** Phys. Rev. Lett., **72**, 3570(1994).
3. **K.M. Gambaryan, V.M. Aroutiounian, V.G. Harutyunyan.** Infrared Phys.&Techn., **54**, 114 (2011).
4. **V.M. Aroutiounian, K.M. Gambaryan, P.G. Soukiassian.** Surf. Sci., **604**, 1127 (2010).
5. **S. Kasap, P. Capper.** Springer Handbook of electronics and Photonics Materials., Part B., 1 (2007).
6. **T. Potlog, N. Maticiuc, A. Mirzac, P. Dumitriu, D. Scortescu.** Structural and optical properties of ZnTe thin film, International Semiconductor Conference SMICND-2012, 2012.
7. **I. Duz, S. Erdem, S. Ozdemir Kart, V. Kuzucu.** Archives of Materials Science and Engineering, **79**, 5 (2016).
8. **T. Wojtowicz, E. Janiket, et al.** Journal of the Korean Phys. Society, **53**, 3055 (2008).
9. **G.I. Rusu, P. Prepelita, N. Apetroaei, G. Popa.** Journal of Optoelect. & Advan. Materials, **17**, 829 (2005).
10. **M.A.M. Seyam, A. Elfalaky.** Vacuum, **57**, 31 (2000).
11. **W.D. Lawson, S. Nielson, E.H. Putley, A.S. Young.** J. Phys. Chem. Solids, **9**, 325 (1959).
12. **A. Rogalski.** Optoelectronics Review, **18**, 284 (2010).
13. **J. Tersoff, R.M. Tromp.** Phys. Rev. Letters, **70**, 2782 (1993).
14. **M. Żenkiewicz.** J. Achieve. Mater. Manuf. Eng., **24**, 137 (2007).
15. **M. Biehl, F. Much, C. Vey.** Int. Series of Numerical Mathematics, **149**, 41 (2005).

NUCLEATION MECHANISM AND NANOSTRUCTURES TOTAL ENERGY CALCULATION IN CdTe-ZnTe-HgTe MATERIAL SYSTEM

A.K. SIMONYAN, K.M. GAMBARYAN, V.M. AROUTIOUNIAN,
M.K. GAMBARYAN, G.A. AVETISYAN

The continuum elasticity model is applied to quantitatively investigate the growth features and nucleation mechanism of quantum dots, nanopits, and joint QDs-nanopits structures in CdZnHgTe quaternary material system. We have shown that for the CdZnHgTe solid solution deposited on CdTe substrate, at the critical strain of $\varepsilon^* = 0.006$ and $\varepsilon^* = 0.009$, the sign of island's critical energy and volume is changed. We assume that at $\varepsilon = \varepsilon^*$ the mechanism of the nucleation is changed from the growth of quantum dots to the nucleation of nanopits. Obviously, at small misfits ($\varepsilon < \varepsilon^*$) the bulk nucleation mechanism dominates. However, at $\varepsilon > \varepsilon^*$ when the energy barrier becomes negative as well as a larger misfit provides a low-barrier path for the formation of dislocations, the nucleation of pits becomes energetically preferable.