

01;05

## Уточнение формул Вагнера—Эллиса для минимального радиуса и Гиваргизова—Чернова для скорости роста нитевидного нанокристалла

© В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский академический университет  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Санкт-Петербургский государственный университет  
E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 октября 2012 г.

Приводится уточнение формулы Вагнера—Эллиса для минимального радиуса и эмпирической формулы Гиваргизова—Чернова для скорости роста нитевидного нанокристалла по механизму „пар—жидкость—кристалл“. Рассмотрение проводится на основе самосогласованной модели стационарного роста, при котором адсорбционно-десорбционный поток материала в каплю равен стоку за счет двумерной нуклеации. Проведена расшифровка параметров, входящих в выражение типа Гиваргизова—Чернова, и установлены области его применимости. Это позволяет более точно интерпретировать экспериментальные данные, определять минимальный радиус нитевидного нанокристалла при заданных условиях роста и проводить оценки важных энергетических и кинетических констант.

Рост нитевидных нанокристаллов (ННК) по механизму „пар—жидкость—кристалл“ (ПЖК) с использованием металлических катализаторов [1] в настоящее время является основным методом синтеза Si, Ge, III—V и других полупроводниковых ННК. Для большинства приложений необходимо получать ННК малого латерального размера порядка нескольких десятков нанометров. Этому препятствует эффект Гиббса—Томсона [2–10], заключающийся в увеличении химического потенциала капли и ННК за счет кривизны поверхности. Существование минимального радиуса ННК  $R_{\min}$ , достижимого при заданных условиях осаждения, впервые было отмечено Вагнером и Эллисом [2]. Их формула для  $R_{\min}$  в принятых в данной работе обозначениях имеет

вид [2]

$$R_{\min} = \frac{2\Omega_l\gamma_{lv}}{k_B T \ln(\Phi + 1)}. \quad (1)$$

Здесь  $\Omega_l$  есть элементарный объем в жидкой капле,  $\gamma_{lv}$  — поверхностная энергия на границе жидкость–пар,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура капли (равная температуре поверхности при росте) и  $\Phi$  — пересыщение пара, отсчитанное от значения химического потенциала в твердом теле (равного химическому потенциалу в капле при равновесной концентрации раствора при данной температуре). Затем Гиваргизов и Чернов [3] предложили формулу для скорости вертикального роста ННК  $dL/dt$ , которая хорошо описывала экспериментальные данные роста ННК Si по механизму ПЖК из паров  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{H}_2$  с катализатором Au при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . Формула Гиваргизова–Чернова имеет вид [3,4]

$$\frac{dL}{dt} = K \left[ \ln(\Phi + 1) - \frac{2\Omega_s\gamma_{sv}}{k_B TR} \right]^2, \quad (2)$$

где  $\Omega_s$  есть элементарный объем в твердой фазе ННК,  $\gamma_{sv}$  — поверхностная энергия на границе кристалл–пар,  $R$  — радиус ННК и  $K$  — кинетический коэффициент кристаллизации. Очевидно, что формула Гиваргизова–Чернова дает значение минимального радиуса (соответствующего  $dL/dt = 0$ )

$$R_{\min} = \frac{2\Omega_s\gamma_{sv}}{k_B T \ln(\Phi + 1)}, \quad (3)$$

что сильно отличается от (1). В то время как формула Вагнера–Эллиса содержит характеристики поверхности жидкости, выражение Гиваргизова–Чернова содержит характеристики боковой поверхности ННК. Поскольку формулы (1) и (3) при известном пересыщении пара и измеренном минимальном радиусе ННК позволяют определить поверхностную энергию, остается непонятным, энергию какой поверхности мы находим из сопоставления с экспериментом: жидкости или твердого тела. Кроме того, как отмечено Кашиевым [11], коэффициент 2 при  $1/R$  члене в правой части (2) должен быть заменен на 1, если рассматривается модификация химического потенциала за счет кривизны поверхности цилиндрического ННК.

Гиваргизов и Чернов [3,4] никогда не выводили формулу (2) теоретически. Несмотря на это, их эмпирическая модель до сих пор

широко используется для моделирования зависимости длины ННК от радиуса и определения энергетических и кинетических констант [5–7]. Попытка теоретического обоснования формулы (2) была предпринята в наших работах [9,10]. Однако использованная в [9,10] модификация химического потенциала твердого тела за счет кривизны поверхности цилиндрического ННК (по сути, повторяющая рассуждения Гиваргизова и Чернова) не вполне отвечает физической картине роста ПЖК и приводит к неправильному выражению для скорости роста и для минимального радиуса ННК. Цель данной работы — строгий вывод выражения для скорости роста ННК в стационарном случае. Мы покажем, что самосогласованный подход позволяет оправдать общий вид формулы (2) вблизи минимального радиуса, однако входящие в нее параметры оказываются иными, чем у Гиваргизова и Чернова. Вместе с тем аккуратное рассмотрение процесса нуклеации приводит к небольшому исправлению и в формуле Вагнера–Эллиса (1).

Рассмотрим рост ННК по механизму ПЖК за счет процессов адсорбции-десорбции на поверхности капли [1–7,9–12], что соответствует случаю Вагнера–Эллиса и Гиваргизова–Чернова. Такой рост характерен, например, для высоких ростовых температур; в более общей формулировке: когда капля играет роль химического катализатора, ускоряющего процесс адсорбции на жидкой поверхности, а адсорбция и диффузия на подложке и боковой поверхности ННК подавлены. В общем случае нужно учитывать также вклад в скорость роста за счет диффузии адатомов на вершину ННК [13–18]. Тогда капля выступает еще и как физический катализатор, направляющий диффузионные потоки [15], что чрезвычайно усложняет картину роста. Учет диффузии будет проведен в отдельном сообщении. ННК считается цилиндром постоянного радиуса  $R$ , а капля — сферическим сегментом постоянного радиуса  $R/\sin\beta$ , где  $\beta$  — контактный угол капли на верхней грани ННК (см. рисунок). Рассматривается случай осаждения из пара при газофазной эпитаксии с потоком  $V$  (nm/s), пропорциональным парциальному давлению газа соответствующего прекурсора. Тогда адсорбционный поток на каплю равен  $2V/(1 + \cos\beta)$ , где коэффициент при  $V$  учитывает отличие контактного угла капли от  $\pi/2$ .

Скорость десорбции из капли равна  $[2V(1 + \cos\beta)][(\xi + 1)/(\Phi + 1)]$ , где  $\xi$  есть пересыщение раствора в капле [9,10,14,16]. Оно увеличивается при уменьшении радиуса кривизны капли согласно известному

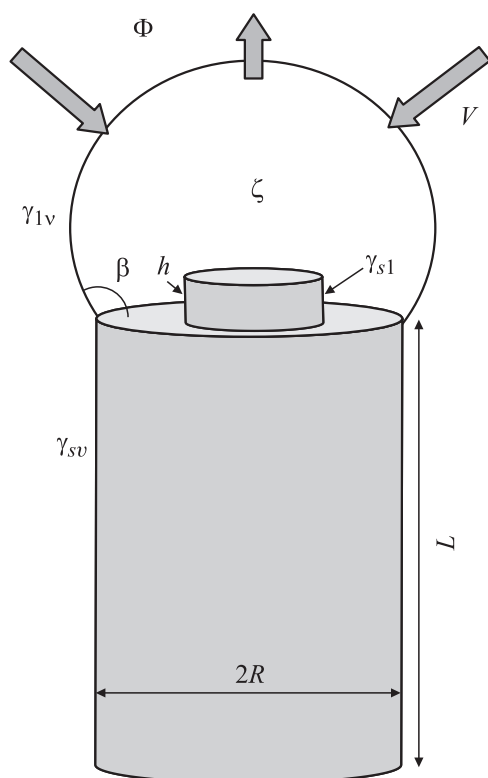


Иллюстрация модели стационарного роста ННК по адсорбционно-десорбционному механизму ПЖК с параметрами, расшифрованными в основном тексте.

выражению [5,14]:

$$\xi + 1 = (\xi_{\infty} + 1) \exp\left(\frac{2\Omega_l \gamma_{lv} \sin \beta}{k_B T R}\right), \quad (4)$$

где  $\xi_{\infty}$  — пересыщение раствора в бесконечном объеме, а экспоненциальный фактор учитывает эффект Гиббса–Томсона в сферической капле радиусом  $R/\sin \beta$ . Таким образом, скорость роста ННК за счет

адсорбционно-десорбционного транспорта есть

$$\frac{dL}{dt} = \frac{2V}{(1 + \cos\beta)} \frac{(\Phi - \xi)}{(\Phi + 1)}, \quad (5)$$

где зависящее от  $R$  пересыщение в капле  $\xi$  определяется выражением (4). Нулевая скорость роста соответствует равенству пересыщений пара и капли, откуда следует формула для минимального радиуса вида

$$R_{\min} = \frac{2\Omega_l \gamma_{lv} \sin\beta}{k_B T [\ln(\Phi + 1) - \ln(\xi_\infty + 1)]}. \quad (6)$$

Данное выражение обобщает формулу Вагнера–Эллиса (1) на случай произвольного контактного угла  $\beta$  и, что гораздо важнее, ненулевого пересыщения  $\xi_\infty$  в капле.

Для определения неизвестного пересыщения в капле необходимо привлечь условие самосогласования [9,10,13]: скорость роста (5), рассчитанная из соображений материального баланса, в стационарном режиме должна равняться скорости роста за счет двумерной нуклеации. Только в таком случае объем капли и радиус ННК постоянны в процессе роста. Для достаточно малых  $R$  можно считать, что рост происходит в моноцентрическом режиме [9–11,16], когда единственный образовавшийся зародыш быстро зарастивает всю верхнюю грань ННК. Тогда скорость вертикального роста равна  $dL/dt = h\pi R^2 I$ , где  $I$  — скорость нуклеации на единице площади поверхности [9]. Детальный анализ работы [16] показывает, что скорость нуклеации при образовании зародыша вдали от тройной линии определяется выражением

$$I = I_0 \exp \left[ - \frac{a}{\ln(\xi_\infty + 1) - (2(\Omega_s - \Omega_l) \gamma_{lv} \sin\beta) / (k_B T R)} \right], \quad (7)$$

где  $I_0$  слабо зависит от пересыщения в капле. Здесь  $a = c\Omega_s h(\gamma_{sl}/k_B T)^2$  — безразмерная величина (много большая единицы), связанная с образованием боковой поверхности зародыша моноатомной высоты  $h$ ,  $\gamma_{sl}$  — поверхностная энергия вертикальной границы зародыша с жидкостью,  $c$  — константа формы. Формула (7) означает, что при фактически мгновенной нуклеации островка изменение кривизны поверхности капли определяется разностью элементарных объемов в твердой и жидкой фазе  $\Omega_s - \Omega_l$  и исчезает при их равенстве. Сравнивая (7) и (4), знаменатель экспоненты в (7) может быть представлен в

виде  $\ln(\xi + 1) - (2\Omega_s \gamma_{lv} \sin \beta)/(k_B TR)$ . Таким образом, самосогласованное уравнение для определения эффективного пересыщения в капле  $\xi$  имеет вид

$$\frac{2V}{(1 + \cos \beta)} \frac{(\Phi - \xi)}{(\Phi + 1)} = h\pi R^2 I_0 \exp \left[ -\frac{a}{\ln(\xi + 1) - (2\Omega_s \gamma_{lv} \sin \beta)/(k_B TR)} \right]. \quad (8)$$

Как указывалось Гиваргизовым [4] и затем в [13], рост по механизму ПЖК может быть лимитирован либо процессами транспорта, либо нуклеации. В первом случае  $\Phi \gg \xi$  и определение малого пересыщения в капле вообще не требуется. Во втором случае  $\Phi \cong \xi$  и самосогласованный расчет  $\xi$  абсолютно необходим. При достаточно малом значении  $\Phi - \xi$  для приближенного решения трансцендентного уравнения (8) можно применить метод работ [9,10], заимствованный из теории нуклеации. Он заключается в линеаризации показателя экспоненты в правой части (9) по  $\Phi - \xi$ :

$$I_0 \exp \left[ -\frac{a}{\ln(\xi + 1) - (2\Omega_s \gamma_{lv} \sin \beta)/(k_B TR)} \right] \cong I(\Phi) \exp \left[ -\frac{a}{\ln(\xi + 1) - (2\Omega_s \gamma_{lv} \sin \beta)/(k_B TR)} \frac{(\Phi - \xi)}{\Phi + 1} \right] \equiv I(\Phi) e^{-x}. \quad (9)$$

Подстановка последнего выражения в (8) приводит к уравнению для  $x$  вида

$$x e^x = f(R);$$

$$f(R) = \frac{a}{[\ln(\Phi + 1) - (2\Omega_s \gamma_{lv} \sin \beta)/(k_B TR)]^2} \left( \frac{R}{R_0} \right)^2, \quad (10)$$

где введен характерный радиус  $R_0 = \sqrt{2V/[(1 + \cos \beta)\pi h I(\Phi)]}$ . Решением (10) является функция Ламберта  $x = W[f(R)]$ . Выражение для скорости роста ННК (5) в терминах найденного решения для  $x$  записывается в виде

$$\frac{dL}{dt} = \frac{2V}{(1 + \cos \beta)} \frac{[\ln(\Phi + 1) - (2\Omega_s \gamma_{lv} \sin \beta)/(k_B TR)]^2}{a} W[f(R)]. \quad (11)$$

Очевидно, минимальный радиус ННК, при котором скорость роста (11) обращается в ноль, равен

$$R_{\min} = \frac{2\Omega_s \gamma_{lv} \sin \beta}{k_B T \ln(\Phi + 1)}. \quad (12)$$

Это выражение при  $\beta \cong \pi/2$  практически совпадает с формулой Вагнера–Эллиса (1) с одним небольшим изменением: вместо элементарного объема в жидкости  $\Omega_l$  в нее входит элементарный объем в твердой фазе  $\Omega_s$ . При радиусах, достаточно близких к  $R_{\min}$ , функция  $f(R)$  принимает значения, много большие единицы. Асимптотика функции Ламберта при  $f(R) \rightarrow \infty$  только логарифмическая:  $W[f(R)] \cong \ln f(R) - \ln[\ln f(R)]$ . В пренебрежении логарифмической зависимостью от  $R$  полученная нами формула (11) по виду в точности совпадает с выражением Гиваргизова–Чернова (2). Коэффициент 2 оказывается правильным, однако поверхностная энергия боковой границы ННК–пар  $\gamma_{sv}$  заменяется на поверхностную энергию капли  $\gamma_{lv}$ , а также возникает множитель  $\sin \beta$ , связанный с отличием радиуса капли и ННК. Остальные множители расшифровывают кинетический коэффициент кристаллизации  $K$ , при определении которого можно заменить функцию Ламберта значением  $\ln f(\langle R \rangle)$  со средним по измеряемому ансамблю радиусом  $\langle R \rangle$ .

Полученные выражения (11) и (12) решают поставленную в работе задачу. Наши основные результаты таковы.

1. Формула Гиваргизова–Чернова правильна по виду; квадратичная зависимость от эффективной разности химических потенциалов с учетом эффекта Гиббса–Томсона является главной степенной асимптотикой скорости роста вблизи  $R_{\min}$  при  $\Phi \cong \xi$ .

2. Коэффициент 2 в формуле Гиваргизова–Чернова оказывается правильным. Зависящая от  $R$  модификация химического потенциала никак не связана с кривизной цилиндра ННК. Поэтому она содержит поверхностную энергию жидкой капли, которая и определяется из эксперимента по описанной в [4] методике.

3. Формула Вагнера–Эллиса оказывается „почти правильной“ для капель в виде полусферы с малой поправкой, связанной с заменой элементарного объема с жидкого на твердый.

4. В общем случае при расчетах и интерпретации экспериментальных данных по зависимости длины ННК от радиуса необходимо

учитывать значение контактного угла капли, а также конфигурацию капли на вершине ННК [19].

Работа выполнена при финансовой поддержке различными грантами РФФИ, президиума РАН, контрактами с Министерством образования и науки РФ, а также европейскими программами SOBONA и FUNPROB.

## Список литературы

- [1] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [2] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Trans. Metall. Soc. AIME. 1965. V. 233. P. 1053.
- [3] *Гиваргизов Е.И., Чернов А.А.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 147.
- [4] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- [5] *Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М.* // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1585.
- [6] *Мамутин В.В.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 18. С. 55.
- [7] *Moewe M., Chuang L.C., Dubrovskii V.G., Chang-Hasnain C.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 044 313.
- [8] *Dayeh S.A., Picraux S.T.* // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 4032.
- [9] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41.
- [10] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. P. 031 604.
- [11] *Kashchiev D.* // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 1154.
- [12] *Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Cirlin G.E.* et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2004. V. 241. P. R30.
- [13] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E.* et al. // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. P. 021 603.
- [14] *Fröberg L.E., Seifert W., Johansson J.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 153 401.
- [15] *Dubrovskii V.G., Xu T., Lambert Y.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 105 501.
- [16] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Harmand J.C.* et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 235 301.
- [17] *Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V.* et al. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 31.
- [18] *Цырлин Г.Э., Дубровский В.Г., Сибирев Н.В.* и др. // ФТП. 2005. Т. 39. С. 587.
- [19] *Dubrovskii V.G., Cirlin G.E., Sibirev N.V.* et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 1247.