

01;08

Статистика нуклеации при росте нитевидных нанокристаллов

© Н.В. Сибирев

Санкт-Петербургский Академический университет
Санкт-Петербургский государственный университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: NickSibirev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 19 марта 2013 г.

Проведено теоретическое исследование статистики нуклеации следующего слоя нитевидного нанокристалла в моноцентрическом режиме роста. Показано, что антикорреляция процессов нуклеации за счет малого размера наноклапши подавляет пуассоновский разброс по длинам нитевидных нанокристаллов. Получена зависимость дисперсии нитевидных нанокристаллов по длине от скорости их роста и радиуса.

В последнее время происходят активные исследования процессов роста и свойств нитевидных нанокристаллов (ННК) или нанопроводов — непланарных кристаллов диаметром несколько десятков нанометров и длиной, во много раз превосходящей диаметр [1–14]. ННК выращиваются различными методами, например, молекулярно-пучковой эпитаксией [1–3,15], газофазной эпитаксией [4,5] или магнетронным осаждением [6]. ННК чаще всего растут по механизму „пар–жидкость–кристалл“ [5–7,16] с использованием инородного металлического катализатора [2,8], как правило золота, или самокаталитически с использованием элемента, входящего в состав ННК [3,4,9], например Ga при росте GaAs ННК. ННК также выращивают бескаталитически без использования катализатора [4,6,10] или по механизму „пар–кристалл“ [6,8]. В большинстве случаев рост ННК происходит послойно [6,9,15–17]. Поэтому процессы зародышеобразования (или нуклеации) имеют большое значение при описании процессов роста ННК [1,2,6]. Они определяют кристаллическую структуру кристалла [5,11] и, как следствие, его физические свойства [6,12]. Данная статья посвящена описанию этих процессов и их влияния на распределение ансамблей ННК по длинам.

В данной работе мы будем рассматривать следующую модель роста ННК, более подробно описанную в работах [15,17]. Рассмотрим систему, состоящую из ННК вещества A радиусом R , растущего из капли пересыщенного раствора вещества A (например, Si) в расплаве активирующего вещества B (например, Au) ($A + B$). В случае роста самокаталитических ННК, например, GaAs из Ga-капли, веществом A будет As, а веществом B — Ga. Пересыщение в капле создается путем поступления частиц вещества A из газовой среды или молекулярного пучка, которое будет характеризоваться параметром F (atom/s). Для упрощения модели будем считать, что испарение вещества A из капли не происходит, и его концентрация настолько мала, что диаметр капли не меняется. Это соответствует известным данным по росту GaAs, InAs, InP, GaP ННК, где концентрация элемента V-группы не превышает единиц процентов [11,13]. Будем считать, что исследуемый ННК достаточно тонкий, чтобы зарождение происходило в моноцентрическом режиме [7,15,17]. Тогда время образования зародыша намного больше времени, которое требуется, чтобы зарастить всю грань [8]. Количество материала, расходуемого при росте монослоя, обозначим $\Delta N \propto R^2$. Воспользовавшись резкой зависимостью интенсивности нуклеации от концентрации [6,14,17] и соответственно от количества вещества A в капле N , запишем интенсивность зародышеобразования в виде

$$Q = P \exp[\Psi(N - N_0)]. \quad (1)$$

Здесь $P = F/\Delta N$ — средняя скорость роста в монослоях в секунду; N_0 — количество вещества в капле, соответствующее этой скорости; $\Psi \sim i_c/FN \sim 1/FR^3$ — параметр, примерно равный размеру критического зародыша, деленному на общее количество материала в капле [14]. Обозначим $p_m(t)$ вероятность того, что в некоторый момент времени t сформировалось ровно m монослоев, $Q_m(t)$ — вероятность образования $m + 1$ монослоя при условии, что m монослоев уже образовалось. В этих обозначениях запишем уравнения на вероятности

$$\begin{aligned} \frac{dp_0}{dt} &= -Q_0(t)p_0, \\ \frac{dp_m}{dt} &= Q_{m-1}(t)p_{m-1} - Q_m(t)p_m. \end{aligned} \quad (2)$$

Предположим, что в начальный момент времени нет ни одного монослоя, при этом количество материала в капле равно N_0 . Тогда начальные

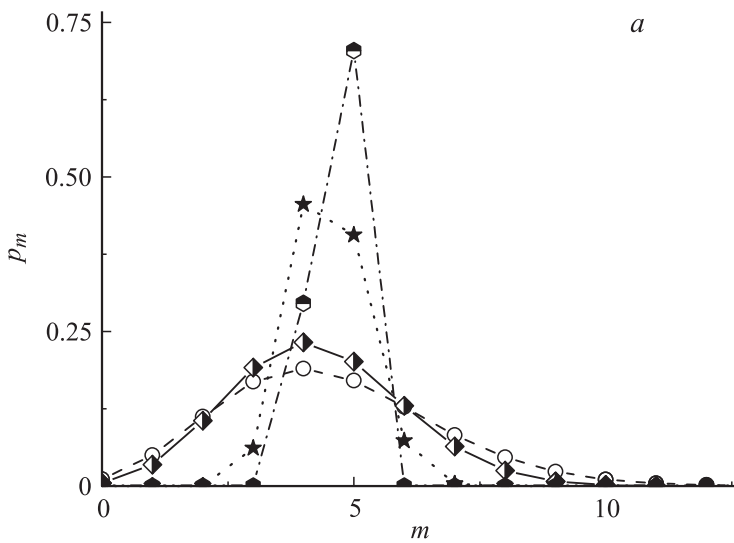


Рис. 1. *a* — распределения вероятности образования m монослоев ННК за время $x = 4.25$ при различных значениях коэффициента недостатка материала в капле. Пустые кружки — распределение Пуассона с дисперсией $4.5\beta = 0$, закрашенные ромбы — $\beta = 0.1$, закрашенные звезды — $\beta = 1$, закрашенные шестиугольники — $\beta = 10$. *b* — вероятность образования m монослоев в зависимости от времени при $\beta = 1$. Цифры над кривыми соответствуют количеству образовавшихся монослоев m .

условия будут иметь вид

$$p_m(t = 0) = \delta_{m0}. \tag{3}$$

Начальные условия (3) с учетом уравнений (1) позволяют получить выражение для условной вероятности

$$Q_m(t) = P \exp[\Psi(Ft - m\Delta N)]. \tag{4}$$

Решение системы уравнений (2)–(4) может быть записано в виде

$$p_m(x) = \sum_{k=0}^m q_{m,k} \exp[-\beta^{-1} \exp(\beta[x - k])], \tag{5}$$

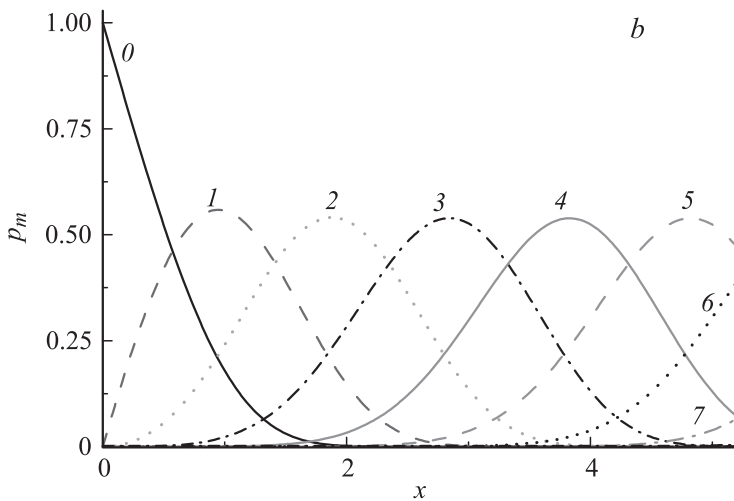


Рис. 1 (продолжение).

где $\beta = \Psi \Delta N \sim 1/FR$ — коэффициент недостатка материала в капле, $x = Pt$ — безразмерное время, а коэффициенты $q_{m,k}$ могут быть найдены из следующих соотношений:

$$q_{m,m} = \exp\left(\frac{1}{\beta e^{\beta m}}\right) \prod_{k=1}^m \frac{1}{1 - e^{-\beta k}},$$

$$q_{m,m-d} = (-1)^d e^{-d(d-1)\beta/2} \exp\left(\frac{e^{\beta d} - 1}{\beta e^{\beta m}}\right) q_{m,m} \prod_{l=1}^d \frac{1 - e^{-(l+m-d)\beta}}{1 - e^{-l\beta}}. \quad (6)$$

Соотношения (5), (6) позволяют полностью описать рассматриваемую систему. На рис. 1 представлены распределения для различных значений коэффициента недостатка. Видно, что при малых значениях β распределение практически совпадает с распределением Пуассона, однако с увеличением коэффициента β в решении остаются только два ненулевых столбца $[x]$ и $[x] + 1$, где квадратная скобка обозначает целую часть числа. На рис. 2 построен график математического

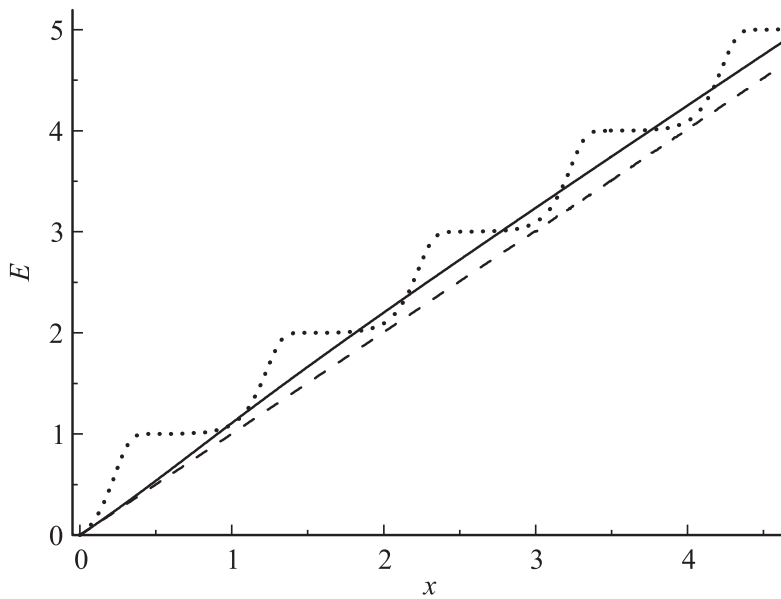


Рис. 2. Математическое ожидание количества монослоев, выросших за время x для разных значений β : штрих — $\beta = 0.1$, сплошная линия — $\beta = 1$, пунктир — $\beta = 10$.

ожидания $E(x) = \sum_{m=0}^{\infty} mp_m(x)$ в зависимости от времени при разных значениях β . Из рис. 2 видно, что для маленьких капелек (больших значений β) наблюдаются периодические колебания. Похожие колебания наблюдались при росте Si [8], Ge ННК [5] и Al₂O₃ [9] ННК. Для больших капелек (малые β) наблюдается практически линейная зависимость, асимптотически стремящаяся к прямой $x + 1/4$. Небольшой сдвиг относительно нуля связан с выбором начальных условий. На рис. 3, а представлена зависимость среднеквадратичного отклонения σ от времени при различных значениях коэффициента β . Видно, что при больших значениях β наблюдаются колебания. При малых значениях β среднеквадратичное отклонение и дисперсия $D = \sigma^2$ асимптотически выходят на константу.

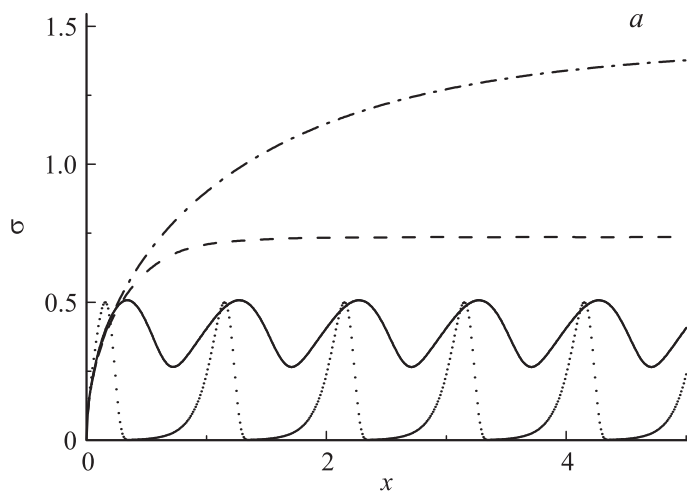


Рис. 3. a — средноквадратичное отклонение (корень из дисперсии) при разных значениях коэффициента недостатка материала в капле. Штрихпунктир — $\beta = 1/4$, штрих — $\beta = 1$, сплошная линия — $\beta = 4$, пунктир — $\beta = 16$. b — дисперсия в установившемся режиме роста ($x \rightarrow \infty$) в зависимости от коэффициента недостатка в разных точках периода. Жирная сплошная линия в начале периода — $x = n$, где n — натуральное число, штрих после первой четверти — $x = n + 1/4$, сплошная тонкая линия в середине периода — $x = n + 1/2$, штрихпунктир после третьей четверти — $x = n + 3/4$, пунктир — максимальное значение дисперсии в течение периода — $x = n + x_D$.

При больших m и x формулы (5), (6) упрощаются и принимают вид

$$p_m(x - m) = \varphi(x) = \sum_{d=0}^{\infty} \phi_d \exp[-\beta^{-1} \exp(\beta[x + d])],$$

$$\phi_d = (-1)^d \Phi \exp\left(-\frac{Bd(d-1)}{2}\right) \prod_{l=1}^d \frac{1}{1 - e^{-l\beta}}, \quad \Phi = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta k}}. \quad (7)$$

Следовательно, при больших x все вероятности могут быть получены сдвигом эталонной функции $\varphi(x)$, что хорошо видно уже при $\beta = 1$ (рис. 1, b). Можно показать, что при больших значениях $\beta > 5$ в

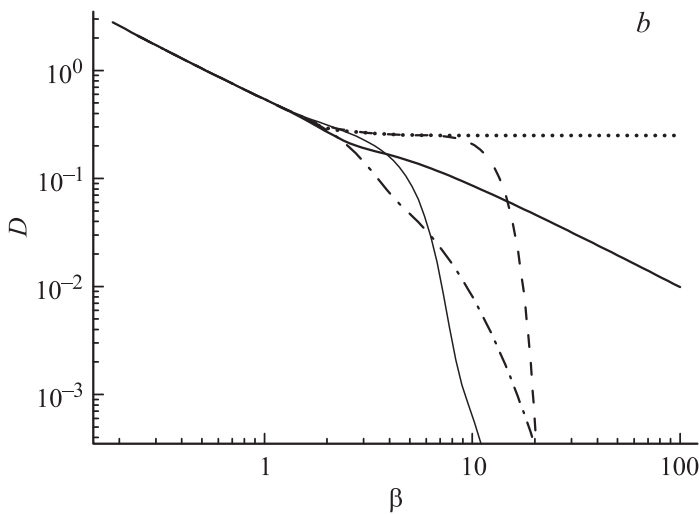


Рис. 3 (продолжение).

функции $\varphi(x)$ достаточно учесть только две первых экспоненты:

$$\varphi(x) \approx \exp(-\beta^{-1} \exp[\beta]) - \exp(-\beta^{-1} \exp[\beta(x + 1)]). \quad (8)$$

При больших β дисперсия максимальна; тогда вероятность обнаружить ННК, состоящие из n - и $n + 1$ -слоев, примерно одинакова и равна $1/2$. Из уравнения (8) мы находим этот момент времени в виде $x_D = \beta^{-1} \ln(\beta \ln 2)$. При этом легко показать, что в момент времени x_D дисперсия будет всегда больше $1/4$. При малых β и больших временах x дисперсия D обратно пропорциональна β $D \simeq 0.5/\beta$. Тогда дисперсия ННК по длине будет прямо пропорциональна их радиусу и скорости осаждения, так как коэффициент β обратно пропорционален радиусу ННК и скорости осаждения. На рис. 3, *b* представлены полученные зависимости дисперсии от β при больших временах. Видно, что при больших значениях β дисперсия колеблется в диапазоне от 0 до 0.25, а при малых — практически неизменна в течение периода.

Таким образом, в работе показано, что в приближении мгновенного роста зародыша и отсутствии испарения из капли разброс ННК по длине ограничен. Показано, что дисперсия длины ННК прямо пропорциональна его радиусу. Полученные результаты позволяют объяснить возможность создания методами литографии однородных массивов ННК не только по диаметру, но и по длине. В дальнейшем планируется обобщить полученные результаты при наличии десорбции из капли и определить по имеющимся данным о дисперсии ННК GaAs по размерам интенсивность испарения мышьяка из капли.

Работа выполнена в рамках соглашений с Министерством образования и науки РФ (14.740.11.1062 и 8676). Н.В. Сибирев благодарит Совет по грантам Президента РФ за финансовую поддержку.

Автор признателен профессорам F. Glas, В.Г. Дубровскому и канд. физ.-мат. наук М.В. Назаренко за советы и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] *Glas F., Harmand J.C., Patriarche G.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 135 501.
- [2] *Harmand J.C., Glas F., Patriarche G.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 235 436.
- [3] *Буравлев А.Д., Абдрашитов Г.О., Цырлин Н.Э.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 17. С. 78.
- [4] *Mandl B., Stangl S., Hilner E., Zakharov A.A., Hillerich K., Dey A.W., Samuelson L., Bauer G., Deppert K., Mikkelsen A.* // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 4443.
- [5] *Gamalski A.D., Ducati C., Hofmann S.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 4413.
- [6] *Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М.* // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1585.
- [7] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Harmand J.C., Glass F.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 235 301.
- [8] *Wen C.-Y., Tersoff J., Reuter M.C., Stach E.A., Ross F.M.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 195 502.
- [9] *Oh S.H., Chisholm M.F., Kauffmann Y., Kaplan W.D., Luo W., Rühle M., Scheu C.* // Science. 2010. V. 330. P. 489.
- [10] *Дубровский В.Г., Тимофеева М.А.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 2. С. 61.
- [11] *Glas F.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 073 506.
- [12] *Wen C.-Y., Reuter M.C., Bruiley J., Tersoff J., Kodambaka S., Stach E.A., Ross F.M.* // Science. 2009. V. 326. P. 1247.

- [13] *Chatillon C., Hodaj F., Pisch A.* // *J. Cryst. Growth*. 2009. V. 311(1–4). P. 3598.
- [14] *Назаренко М.В., Сибирёв Н.В., Дубровский В.Г.* // *ЖТФ*. 2011. Т. 81. В. 2. С. 153.
- [15] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э.* // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41–50.
- [16] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- [17] *Сибирев Н.В., Дубровский В.Г.* // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30. В. 18. С. 79.