

01

Самосогласованная перенормировка в теории двумерной бинарной нуклеации в тройных растворах

© В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский Академический университет,
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

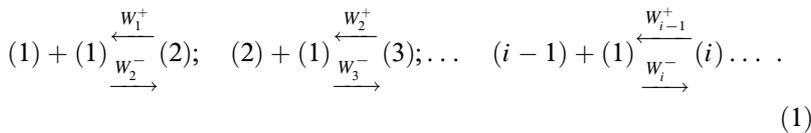
Поступило в Редакцию 21 апреля 2015 г.

Теоретически исследован вопрос о самосогласованной перенормировке скорости нуклеации Зельдовича в случае образования двумерных зародышей кристалла III–V из объемного тройного раствора Au–III–V. Предложена физико-химическая модель образования зародыша при росте по механизму „пар–жидкость–кристалл“ из тройного раствора. Получена формула для работы образования зародыша, обращаемой в ноль при стремлении критического размера к единице. Дано выражение для скорости нуклеации, которая изменяется на порядки величины за счет перенормировки.

Самосогласованная перенормировка работы образования однокомпонентного зародыша устраняет нефизическую энергию образования мономера, которая не равна нулю в макроскопической модели зародыша [1–6]. Данная перенормировка изменяет скорость нуклеации Зельдовича на несколько порядков величины. Поэтому расчеты по теории нуклеации без перенормировки могут давать качественно неверные результаты. В случае двух- и многокомпонентной нуклеации вопрос о перенормировке решается не столь очевидно. Определение правильной скорости нуклеации принципиально важно для моделирования и управления не только ростом и морфологией, но и кристаллической структурой III–V нитевидных нанокристаллов, выращиваемых по механизму „пар–жидкость–кристалл“ с Au-катализатором [6–10]. Недавно в работе [11] самосогласованная перенормировка скорости нуклеации из тройных жидких растворов Au–III–V была введена формально, по аналогии с однокомпонентным случаем. В представленной статье

мы рассматриваем данный вопрос более подробно и обосновываем необходимость перенормировки на основе физико-химической модели образования двумерного зародыша кристалла III–V из капли тройного раствора Au–III–V.

Рассмотрим вначале простой случай однокомпонентной нуклеации. Зародыш размером i состоит из i свободных мономеров, поэтому разность свободных энергий зародыша размером i и i -мономеров равна $\Delta G_i = G_i - iG_1$ и, следовательно, $\Delta G_1 = 0$. Этот же результат получается из цепочки мономолекулярной схемы роста с константами скоростей конденсации и испарения одного мономера для зародыша размером i W_i^+ и W_i^- соответственно:



Изменения свободной энергии в каждом элементарном процессе равны

$$\Delta G_{(2)} = G_2 - 2G_1; \quad \Delta G_{(3)} = G_3 - G_2 - G_1; \dots$$

$$\Delta G_i = G_i - G_{i-1} - G_1 \dots, \quad (2)$$

и результат получается путем их суммирования: $\Delta G_i = \Delta G_{(2)} + \dots + \Delta G_{(i)} = G_i - iG_1$.

Поток зародышей из размера $i - 1$ в i определяется согласно [6]

$$J_i = W_{i-1}^+ n_{i-1} - W_i^- n_i, \quad i \geq 2. \quad (3)$$

В квазиравновесном состоянии, отвечающем текущей (неравновесной) концентрации мономеров n_1 , имеем распределение $n_i^{(0)} = n_1 \exp[-F(i)]$, где $F(i) \equiv \Delta G_i / k_B T$ — безразмерная работа образования зародыша размером i , k_B — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура. Для квазиравновесного распределения выполнен принцип детального баланса $W_{i-1}^+ n_{i-1}^{(0)} = W_i^- n_i^{(0)}$ для любого $i \geq 2$, обнуляющий все потоки. Представляя поток (3) в виде $J_{i+1} = W_i^+ n_i^{(0)} (f_i - f_{i+1})$, $i \geq 1$, где $f_i = n_i / n_i^{(0)}$ и $f_1 = 1$, разыскиваем стационарное решение, отвечающее постоянному, не зависящему от размера потоку $J = \text{const}$.

Тогда можно просуммировать выражения $J/(W_i^+ n_i^{(0)}) = f_i - f_{i+1}$ начиная от единицы. Учитывая $f_1 = 1$, получаем известное выражение [4]

$$J = \left(\sum_{k \geq 1} \frac{1}{W_k^+ n_k^{(0)}} \right)^{-1}. \quad (4)$$

Переходя от суммирования к интегрированию и применяя метод Лапласа для вычисления интеграла, имеющего резкий максимум в критическом размере, соответствующем максимуму работы образования ($F'(i_c) = 0$), получаем результат Зельдовича [6,12]

$$J = \sqrt{\frac{|F''(i_c)|}{2\pi}} n_1 W^+(i_c) e^{-F(i_c)}, \quad i_c \gg 1, \quad (5)$$

где $F(i_c)$ есть активационный барьер нуклеации.

Естественно, описанная процедура оправдана только тогда, когда критический размер достаточно велик и применимо макроскопическое описание зародышей. Макроскопическое выражение для работы образования двумерного зародыша имеет вид [12,13]: $F_0(i) = -i\Delta\bar{\mu} + ai^{1/2}$, где $\Delta\bar{\mu}$ — разность химических потенциалов в материнской и новой фазах в единицах $k_B T$ (для систем, близких к идеальным, $\Delta\bar{\mu} = \ln(n_1/n_{1,eq})$ с равновесной концентрацией мономеров $n_{1,eq}$) и a — безразмерная константа, пропорциональная поверхностной энергии островка. Очевидно, данное выражение не удовлетворяет условию $F_0(1) = 0$, что и приводит к необходимости самосогласованной перенормировки $F(i) = F_0(i) - F_0(1) = -i\Delta\bar{\mu} + ai^{1/2} + \Delta\bar{\mu} - a$ [1-6,11]. Соответственно для барьера нуклеации имеем

$$F(i_c) = F_0(i_c) - F_0(1) = \frac{a^2}{4\Delta\bar{\mu}} + \Delta\bar{\mu} - a = \Delta\bar{\mu}(i_c + 1 - 2i_c^{1/2}), \quad (6)$$

где $i_c = a^2/4\Delta\bar{\mu}^2$ — макроскопический критический размер.

Очевидно, что перенормированная работа образования удовлетворяет свойству $F(i_c = 1) = 0$, иными словами, при стремлении критического размера к единице нуклеация происходит без барьера, как и должно быть. В системах с $i_c \gg 1$ выполнено сильное неравенство $a \gg \Delta\bar{\mu}$. Поэтому дополнительный экспоненциальный фактор $\exp(a - \Delta\bar{\mu})$ в скорости нуклеации приводит к колоссальному увеличению последней на несколько порядков величины [1-4].

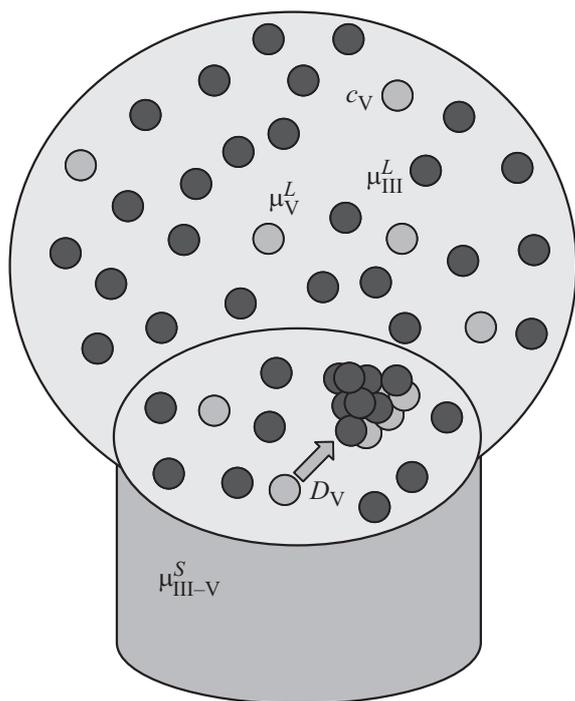


Рис. 1. Иллюстрация процесса образования бислоевого островка III-V с химическим потенциалом μ_{III-V}^S на пару III-V из тройного раствора Au-III-V в трехмерной капле с относительной концентрацией атомов элемента группы V c_V и химическими потенциалами атомов группы III и V μ_{III}^L и μ_V^L соответственно. Коэффициент диффузии атомов группы V в жидкости с данным составом равен D_V . Двумерная проекция на границу раздела фаз жидкость-кристалл дает концентрацию „мономеров“ $n_V = c_V(h/\Omega)$.

Теперь перейдем к исследованию более сложного случая, когда двумерные бинарные зародыши образуются из пересыщенного тройного жидкого раствора. Для определенности будем говорить о жидкой капле Au-III-V, катализирующей рост нитевидного нанокристалла некоторого бинарного соединения III-V [6] (рис. 1). Зародыш при этом является монослойным (точнее, бислойным) островком стехиометрического кри-

сталла III–V высотой h . На первый взгляд, можно было бы сказать, что кристаллический островок из связанных пар III–V формируется из i несвязанных пар атомов в жидкой фазе. Тогда $\Delta G_i = G_i^S - iG_1^L$, где G_i^S есть свободная энергия кристаллического островка из i пар и $G_1^L = \mu_{\text{III}}^L + \mu_{\text{V}}^L$ есть сумма химических потенциалов атомов элементов группы III и V, растворенных в золоте. Используя макроскопическую модель зародыша в виде правильного треугольника, получаем ту же формулу для безразмерной работы образования зародыша с $i \gg 1$, что и ранее: $F_0(i) = -i\Delta\bar{\mu} + ai^{1/2}$. Здесь $\Delta\bar{\mu} = (\mu_{\text{III}}^L + \mu_{\text{V}}^L - \mu_{\text{III-V}}^S)/k_B T$ есть разность химических потенциалов двух атомов III и V в жидкости и твердом теле, $a = 2 \cdot 3^{3/4}(\gamma_{\text{eff}}/k_B T)(\Omega h)^{1/2}$, γ_{eff} — эффективная поверхностная энергия латеральной границы островка и Ω — объем пары III–V в твердом теле [6,7,9,11,14]. Пульсации $\Delta\bar{\mu}$, которые могут возникать из-за истощения концентрации элемента группы V в капле [15], усредняются по достаточно большому промежутку времени.

В соответствии с данным определением ΔG_i , при $i = 1$ имеем $\Delta G_1 = G_1^S - G_1^L \neq 0$, т.е. ΔG_1 дает отличную от нуля разность энергий одной связанной пары III–V на поверхности твердого тела и двух атомов III и V в жидкой фазе. Таким образом, при подобном рассмотрении появляется естественная разница между жидким мономером и зародышем размером один, который не эквивалентен мономеру. Поэтому самосогласованная перенормировка работы образования $F(i) = F_0(i) - F_0(1)$ кажется излишней, и в большинстве работ [6,7,9] используется ненормированная работа образования $F_0(i)$. Однако ниже мы приводим аргументы против такого заключения.

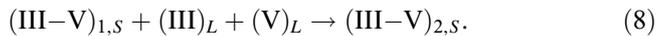
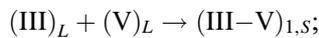
Прежде всего, отметим, что при рассмотрении двумерной нуклеации однокомпонентных островков по схеме (1) мономером является отнюдь не атом трехмерной газовой фазы, из которой происходит осаждение материала на кристаллическую подложку, а адсорбированный атом — „адатом“ двумерной подсистемы [12]. Химический потенциал адатомов, вообще говоря, меньше, чем у атомов газовой фазы, и равенство наблюдается только в так называемом режиме неполной конденсации [16], когда сначала устанавливается динамический баланс между адатомами и паром (быстрый процесс), а уже потом происходит нуклеация (медленный процесс). В случае роста III–V нитевидных нанокристаллов из раствора Au–III–V относительная концентрация атомов элемента группы V в капле существенно меньше, чем атомов

группы III: $c_V \ll c_{III}$ (по крайней мере для As и P) [14]. Учитывая также малый размер капли и быструю диффузию в жидкости, можно считать, что поверхностные концентрации атомов As и Ga на границе раздела жидкость–кристалл под каплей определяются соответствующими объемными концентрациями в растворе, в частности

$$n_V = c_V(h/\Omega). \quad (7)$$

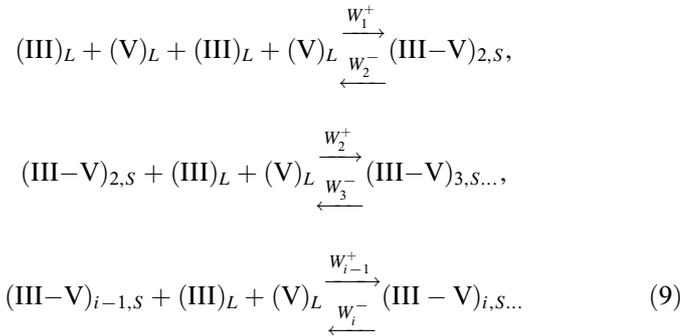
Процесс локального равновесия между приповерхностными атомами и атомами в объеме жидкого раствора устанавливается практически мгновенно.

Далее, рассмотрим два возможных механизма димеризации, т.е. образования неподвижного зародыша размером два III–V–III–V \equiv (III–V)_{2,S}. Первый механизм предполагает образование неподвижной связанной пары (III–V)_{1,S} на поверхности и последующее присоединение к ней двух подвижных приповерхностных атомов (имеющих ту же энергию, что и в объеме жидкой фазы):



В данной схеме первый процесс более быстрый, чем второй, т.е. образование связанных III–V пар размера один происходит практически мгновенно. Но тогда образование второй связанной пары размера один более вероятно, чем формирование островка размера два, и мы приходим к картине атомарного роста без нуклеации зародышей. Для нуклеации, как и в случае двумерных III–V слоев [12,13], естественнее считать, что образование неподвижного островка размера два лимитировано встречей двух атомов элемента группы V в Ga-обогащенных условиях (в слоях наоборот — встреча двух атомов Ga в As-обогащенных условиях). Действительно, при концентрации $c_{III} \sim 0.5$ и $c_V \sim 0.01$ каждый второй приповерхностный атом является атомом группы III, поэтому мы запрещаем образование неподвижных пар (III–V)_{1,S} при нуклеации. Димеризация при этом лимитируется встречей двух подвижных атомов группы V. В условиях, обогащенных по элементу группы III, каждая такая встреча немедленно приводит к образованию неподвижного островка из двух пар III–V.

В данной схеме цепочка реакций, приводящих к двумерному росту, имеет вид



и ничем не отличается от схемы (1). Поэтому справедлив результат (5) с заменой неравновесной концентрации мономеров n_1 на неравновесную концентрацию приповерхностных атомов группы V n_V и перенормировкой работой образования:

$$J = \sqrt{\frac{|F''(i_c)|}{2\pi}} c_V \left(\frac{h}{\Omega}\right) W^+(i_c) e^{-[F_0(i_c) - F_0(1)]}. \quad (10)$$

Приведенный в работе [11] кинетический вывод выражения для $W^+(i_c)$ дает явное представление для скорости нуклеации из тройных растворов

$$J = \frac{3^{3/4}}{\sqrt{\pi}} D_V c_V \left(\frac{h}{\Omega_{35}}\right)^2 e^{\bar{\mu}_{\text{III-V}}^S \Delta \bar{\mu}^{1/2}} \exp\left(a - \frac{a^2}{4\Delta \bar{\mu}}\right), \quad (11)$$

где D_V — коэффициент диффузии атомов группы V в жидкой фазе.

Обоснование схемы роста (9) и следующих из нее перенормированных выражений для скорости нуклеации (10) и (11) является основным результатом работы. Наше рассмотрение устраняет кажущееся противоречие, связанное с различием в энергиях между несвязанной парой атомов группы III и V в жидкости и связанной парой III-V на поверхности: образование последних приводит к атомарной картине роста, когда скорость нуклеации не имеет физического смысла. На рис. 2 показана перенормированная работа образования зародыша в системе Au-Ga-As ($\Omega = 0.0452 \text{ nm}^3$, $h = 0.326 \text{ nm}$) при температуре 550°C для

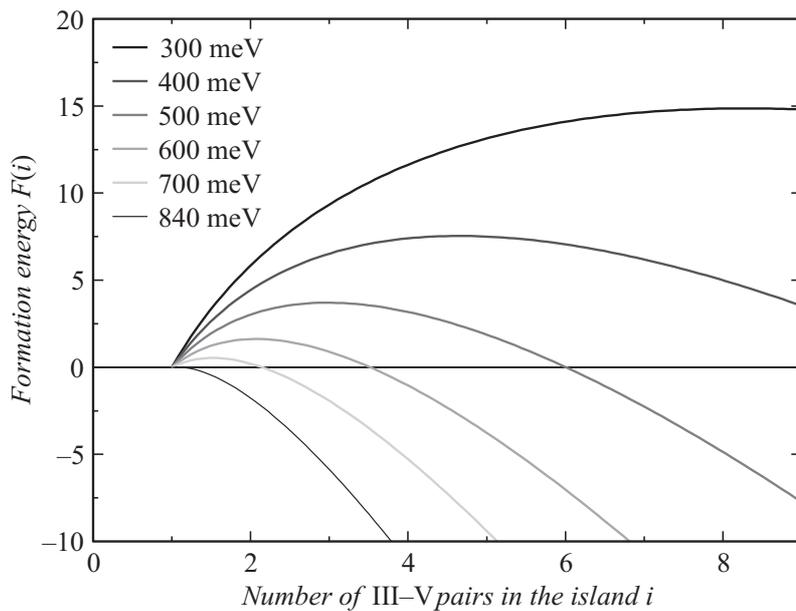


Рис. 2. Перенормированная работа образования зародыша размером i , равная нулю при $i = 1$, для системы Au-Ga-As при температуре 550°C , $\gamma_{\text{eff}} = 0.5 \text{ J/m}^2$, $a = 24.3$ и различных химических потенциалах в капле.

эффективной поверхностной энергии $\gamma_{\text{eff}} = 0.5 \text{ J/m}^2$, соответствующей значению $a = 24.3$. Видно, что макроскопическая теория применима при химических потенциалах жидкости примерно до 400 meV , когда критический размер больше 5 пар [17]. Затем постепенно происходит переход от макроскопической нуклеации к атомарному росту, при этом необратимый рост наступает при 840 meV . Именно такая перенормированная работа образования зародыша должна использоваться при моделировании роста, кристаллической структуры и политипизма III-V нитевидных нанокристаллов на основе теории нуклеации.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 14-22-00018.

Список литературы

- [1] *Girshick S.L., Chiu C.-P.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 1273.
- [2] *Girshick S.L., Chiu C.-P.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 826.
- [3] *Kashchiev D.* // Nucleation: Basic theory with applications. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
- [4] *Kashchiev D.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 164 701.
- [5] *Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 114 507.
- [6] *Dubrovskii V.G.* // Nucleation theory and growth of nanostructures. Heidelberg; New York; Dordrecht; London: Springer, 2014.
- [7] *Glas F., Harmand J.C., Patriarche G.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 146 101.
- [8] *Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 2. С. 1.
- [9] *Gil E., Dubrovskii V.G., Avit G.* et al. // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 3938.
- [10] *Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Cirlin G.E.* et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2004. V. 241. P. R30.
- [11] *Dubrovskii V.G., Grecenkov J.* // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. P. 340.
- [12] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Prog. Surf. Sci. 1996. V. 51. P. 1.
- [13] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1992. V. 171. P. 345.
- [14] *Glas F.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 073 506.
- [15] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 195 426.
- [16] *Venables A., Spiller G.D.T., Hanbucken M.* // Rep. Prog. Phys. 1984. V. 47. P. 399.
- [17] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Zhang X.* et al. // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 3949.