

01;05

Поверхностная энергия образования монослоя при росте нитевидного нанокристалла по механизму „пар—жидкость—кристалл“

© В.Г. Дубровский, М.В. Назаренко

Санкт-Петербургский Академический университет РАН
Физико-технический институт И.М. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: NazarenkoMV@gmail.com

Поступило в Редакцию 10 января 2011 г.

Получено точное выражение для эффективной поверхностной энергии образования монослоя при росте двумерно-изотропного нитевидного нанокристалла по механизму „пар—жидкость—кристалл“ с учетом фасетирования боковой поверхности. Дан теоретический анализ условий устойчивости капли на вершине нитевидного нанокристалла и преимущественной нуклеации на тройной линии в различных геометриях латеральной границы жидкость—кристалл. Полученные результаты исправляют неточности, допущенные ранее при решении аналогичной задачи, и позволят рассчитывать барьеры нуклеации, определяющие вероятности образования различных кристаллических фаз III—V ННК.

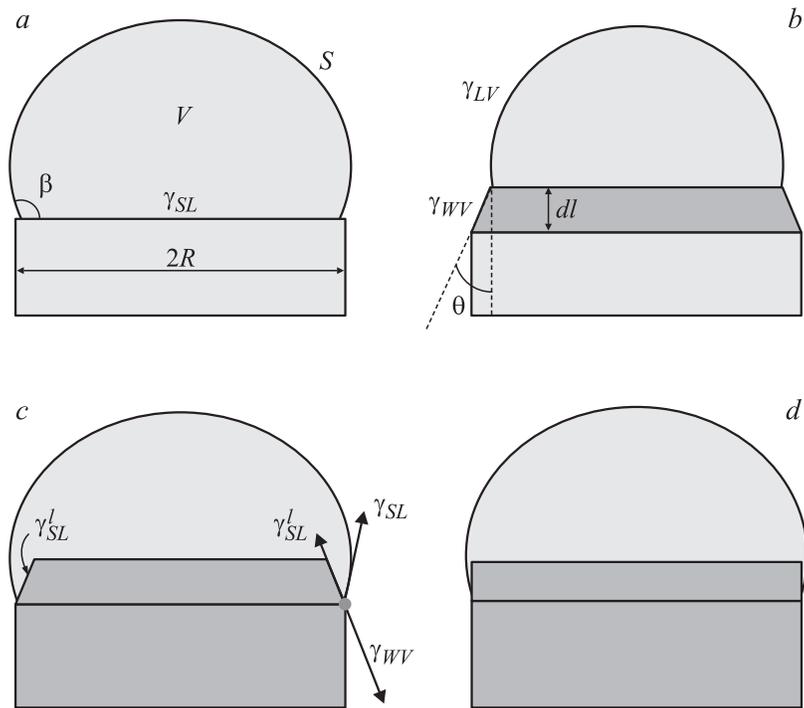
Каталитический рост по механизму „пар—жидкость—кристалл“ (ПЖК) [1] в настоящее время является основным технологическим методом получения полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК), вызывающих неуклонно возрастающий интерес как с точки зрения исследования их фундаментальных физических свойств, так и для приложений в наноэлектронике, нанофотонике и наносенсорах [2]. Основным процессом, приводящим к направленному росту ННК, является нуклеация двумерных (2D) островков монослойной высоты из пересыщенного раствора катализатора и полупроводникового материала в капле [1–8]. Пересыщение в процессе стационарного роста по механизму ПЖК определяется динамическим балансом материала: количество частиц, поступающих в каплю за счет процессов адсорбции-десорбции [3,4] и поверхностной диффузии [6,9–11], равно их стоку в результате нуклеации [12]. Характер 2D-нуклеации при росте по меха-

низму ПЖК определяет многие физические свойства ННК. В частности, нуклеация на тройной линии (ТЛ) сосуществования твердой, жидкой и газообразной фаз [5] является сейчас общепринятым механизмом формирования гексагональной вюрцитной фазы III–V ННК [5–7,12–14]. Как известно, нуклеация на ТЛ возможна только при выполнении определенного неравенства для поверхностных энергий [5,15,16], эквивалентного условию устойчивости капли на вершине ННК [17,18]. Для вычисления соответствующих барьеров нуклеации необходимо корректное определение поверхностной части работы образования 2D-островка с учетом изменения площади поверхности капли в результате нуклеации. Для полного монослоя (МС), покрывающего всю грань ННК, такая задача была решена в [5,6] в цилиндрической геометрии ННК и капли в форме сферического сегмента (2D-изотропный случай). Данный результат приближенно используется и при рассмотрении 2D-зародыша, покрывающего только часть МС [5–7]. Однако при росте ННК с кубической решеткой в направлении $\langle 111 \rangle$ боковые поверхности фасетируются [5,19], поскольку в равновесной форме кристалла отсутствуют грани, строго параллельные $\langle 111 \rangle$. Целью данного сообщения является вывод и исследование точного выражения для изменения поверхностной энергии системы „капля плюс ННК“ при образовании полного МС ННК в 2D-изотропном случае.

Рассматриваемая модельная геометрия изображена на рисунке. Система до образования МС состоит из капли в форме сферического сегмента с контактным углом на вершине ННК β и радиусом основания R и 2D-изотропного конического ННК. ТЛ в данной геометрии представляет собой окружность радиусом R . Поверхностные энергии на границах боковая стенка ННК–пар, верхняя грань ННК–жидкость и жидкость–пар обозначим γ_{wv} , γ_{sl} и γ_{lv} соответственно. Объем и площадь поверхности капли определяются известными выражениями

$$V = \frac{(1 - \cos\beta)^2(2 + \cos\beta)}{3 \sin^3\beta} \pi R^3, \quad S = \frac{2\pi R^2}{1 + \cos\beta}. \quad (1)$$

При росте ННК по механизму ПЖК нуклеация и рост МС происходят на временах, много меньших характерного времени накачки материала в каплю, восстанавливающей ее первоначальный размер [6,8]. Тогда можно считать, что образование МС происходит при постоянном числе частиц полупроводникового материала. Если после заполнения МС высоты dl ТЛ сдвигается вверх (классический механизм роста



Геометрия системы до (a) и после образования слоя высотой dl в случае конического слоя, вытесняющего жидкость при классическом росте по механизму ПЖК (b), конического слоя, окруженного жидкостью (c), и цилиндрического слоя, окруженного жидкостью (d). На рисунке (c) показаны силы, действующие на ГЛ, результирующая проекция которых на направление вдоль боковой фasetки равна $\gamma_{WV} - \gamma_{LV} \sin(\beta + \theta) - \gamma'_{SL}$.

ПЖК с устойчивостью капли на вершине, см. рисунок, b), то изменение объема жидкости равно $dV = -\Omega_L i$, где число частиц в МС есть $i = (\pi R^2 dl) / \Omega_S$ (Ω_L, Ω_S — элементарные объемы в жидкой и твердой фазе соответственно). Таким образом, имеем $dV = -(\Omega_L / \Omega_S) \pi R^2 dl$. Обозначив угол наклона боковой поверхности конического ННК к вертикали θ ($\theta > 0$ для сужающей и $\theta < 0$ для расширяющей фasetки), изменение поверхностной энергии при образовании МС в геометрии

рисунок, b можно представить в виде

$$\Delta G_{surf} = \left(\frac{\gamma_{wv}}{\cos \theta} - \gamma_{sl} \tan \theta \right) 2\pi R dl + \gamma_{lv} dS. \quad (2)$$

Первое слагаемое в правой части дает поверхностную энергию сформированной боковой поверхности МС высоты, второе — поверхностную энергию уничтоженной (сформированной) части поверхности верхней грани ННК в контакте с жидкостью, третье — изменение полной энергии в результате изменения площади поверхности жидкости dS . При классическом механизме роста ПЖК с каплей на вершине dS , очевидно, отрицательна.

Таким образом, задача сводится к отысканию dS при известном значении dV . Считая, что $dl \ll R$, вычисляя полный дифференциал dV из первой формулы (1), учитывая геометрическое соотношение $dR = -\tan \theta dl$ и приравнявая получившееся выражение к величине $-(\Omega_K/\Omega_S)\pi R^2 dl$, получаем

$$\frac{Rd\beta}{(1 + \cos\beta)^2} = \frac{(1 - \cos\beta)^2(2 + \cos\beta)}{\sin^3 \beta} \tan \theta dl - \frac{\Omega_L}{\Omega_S} dl. \quad (3)$$

С другой стороны, из второй формулы (1) изменение площади поверхности равно

$$dS = 2\pi R \left[-\frac{2 \tan \theta dl}{1 + \cos \beta} + \frac{R \sin \beta d\beta}{(1 + \cos \beta)^2} \right]. \quad (4)$$

Используя (3) в (4) и исключая таким образом $d\beta$, получаем

$$dS = -[(\Omega_L/\Omega_S) \sin \beta + \tan \theta \cos \beta] 2\pi R dl. \quad (5)$$

Подстановка (5) в (2) приводит к окончательному результату для изменения поверхностной энергии в процессе образования МС

$$\begin{aligned} \Delta G_{surf}^1 &= \left[\frac{\gamma_{wv}}{\cos \theta} - \gamma_{lv} \frac{\Omega_L}{\Omega_S} \sin \beta - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \beta) \tan \theta \right] 2\pi R dl \\ &\equiv \Gamma_1 2\pi R dl, \end{aligned} \quad (6)$$

где величина Γ_1 дает значение эффективной поверхностной энергии в геометрии, изображенной на рисунке, b . В случае прямой боковой

поверхности ($\theta = 0$) выражение (6) сводится к результату [6], переходящему в $\Delta G_{surf} = \gamma_{WV} - \gamma_{LV} \sin \beta$ при равенстве элементарных объемов в жидкой и твердой фазе [5]. Отметим, что формула (6) справедлива не только для МС, но и для конического сегмента произвольной длины при условии $dl \ll R$. Полученное выражение обобщает результат [19] на случай $\Omega_L \neq \Omega_S$, а также исправляет допущенную [19] и повторенную в [5] ошибку (неправильный множитель $\sin \theta$ вместо $\tan \theta$).

Рассмотрим теперь образование МС в случае, изображенном на рисунке, *c*, когда капля окружает конический МС. Очевидно, теперь изменение объема, окруженного жидкостью, равно $dV = (\Omega_S - \Omega_L)i = -[(\Omega_L/\Omega_S) - 1]\pi R^2 dl$, а $dr = 0$. Действуя аналогично, находим изменение площади поверхности капли при известном dV :

$$dS = -[(\Omega_L/\Omega_S) - 1] \sin \beta 2\pi R dl. \quad (7)$$

В рассматриваемом случае изменение объема, окруженного жидкостью, и площади поверхности капли связано только с изменением элементарного объема при фазовом переходе жидкость–твердое тело и равно нулю при $\Omega_L = \Omega_S$. Подстановка (7) в (2) с учетом замены γ_{WV} на поверхностную энергию латеральной границы жидкость–кристалл γ_{SL}^l (см. рисунок, *c*) дает

$$\Delta G_{surf}^2 = \left[\frac{\gamma_{SL}^l}{\cos \theta} - \gamma_{LV} \left(\frac{\Omega_L}{\Omega_S} - 1 \right) \sin \beta - \gamma_{SL} \tan \theta \right] 2\pi R dl \equiv \Gamma_2 2\pi R dl, \quad (8)$$

где Γ_2 есть эффективная поверхностная энергия конического МС с углом наклона θ , окруженного жидкостью. Если боковая поверхность прямая (см. рисунок, *d*), то (8) сводится к

$$\Delta G_{surf}^3 = \left[\gamma_{SL}^l - \gamma_{LV} \left(\frac{\Omega_L}{\Omega_S} - 1 \right) \sin \beta \right] 2\pi R dl \equiv \Gamma_3 2\pi R dl. \quad (9)$$

В случае нуклеации 2D-островка (покрывающего лишь часть МС) на ТЛ эффективная поверхностная энергия Γ , определяемая согласно $\Delta G_{surf} = \Gamma 2\pi R dl$, приближенно представляется в виде [5,6]

$$\Gamma = x\Gamma_1 + (1-x)\Gamma_k, \quad (10)$$

где x — доля границы островка на ТЛ и $k = 2$ или 3 в зависимости от угла наклона боковой поверхности островка, окруженной жидкостью.

Очевидно, поверхностная энергия зародыша, полностью окруженного жидкостью, равна Γ_k . При выполнении (10) разность поверхностных энергий в положении на ТЛ и вдали от нее равна $\Gamma - \Gamma_k = x(\Gamma_1 - \Gamma_k)$. Поэтому условие преимущественной нуклеации на ТЛ с точностью до (10) полностью эквивалентно условию устойчивого положения капли и ТЛ на вершине ННК при формировании полного МС [16]. Иными словами, нуклеация на ТЛ происходит тогда, когда поверхностная энергия Γ_1 при классическом росте по механизму ПЖК с каплей на вершине (см. рисунок, *b*) меньше Γ_k .

Сравнение (6) с (8) и (9) приводит к следующим условиям устойчивости капли:

$$\gamma_{wv} - \gamma_{LV} \sin(\beta + \theta) < \gamma_{SL}^l, \quad (11)$$

$$\frac{\gamma_{wv}}{\cos \theta} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \beta) \tan \theta - \gamma_{LV} \sin \beta < \gamma_{SL}^l. \quad (12)$$

Первое условие, соответствующее случаю одинаковых наклонных боковых поверхностей МС на границе с паром и жидкостью, уточняет результат [17]. Второе условие отвечает сравнению поверхностных энергий для наклоненной боковой поверхности МС на границе с паром и прямой боковой поверхности МС, окруженного жидкостью, и уточняет результат [5]. Легко видеть (см. рисунок, *c*), что условие (11) эквивалентно требованию положительности поверхностной силы, возвращающей каплю на вершину ННК при ее случайном смещении вниз. Отметим, что в обоих случаях поправки на изменение элементарного объема не влияют на условия устойчивости классического роста по механизму ПЖК. При $\theta = 0$ формулы (11), (12) сводятся к известному неравенству $\gamma_{wv} - \gamma_{LV} \sin \beta < \gamma_{SL}^l$ [5,16,17]. Очевидно, что условия (11), (12) могут нарушаться при уменьшении поверхностной энергии жидкого раствора в капле. Поскольку при этом нуклеация на ТЛ становится энергетически невыгодной, данное обстоятельство может служить объяснением чисто кубической фазы GaAs ННК, выращиваемых с Ga-катализатором [15]. Наконец отметим, что используемое в большинстве теоретических моделей кристаллической фазы ННК [5–7,12,15,16,18] предположение о независимости величины поверхностной энергии границы кристалл–жидкость от типа решетки приводит к условию (12), а не (11), поскольку фасетирование боковой поверхности может наблюдаться только для кубического кристалла.

Таким образом, в предположении 2D-изотропной геометрии системы нами получены точные выражения для поверхностной энергии образования МС в различных режимах роста ННК по механизму ПЖК. На их основе сформулированы условия устойчивости капли на вершине ННК, эквивалентные условиям преимущественной нуклеации на ТЛ. Мы планируем проведение численных расчетов активационных барьеров нуклеации и вероятностей образования III–V ННК с кубической и гексагональной структурой на основе полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям, различными грантами РФФИ, научными программами РАН и президиума СПбНЦ РАН.

Список литературы

- [1] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [2] *Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М.* // ФТП. 2009. Т. 43. В. 12. С. 1585.
- [3] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- [4] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41.
- [5] *Glas F., Harmand J.C., Patriarche G.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 146101.
- [6] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Harmand J.C., Glas F.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 235301.
- [7] *Johansson J., Karlsson L.S., Dick K.A. et al.* // Cryst. Growth and Design. 2009. V. 9. P. 766.
- [8] *Glas F., Harmand J.C., Patriarche G.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 135501.
- [9] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Suris R.A., Cirlin G.E., Harmand J.C., Ustinov V.M.* // Surf. Sci. 2007. V. 601. N 18. P. 4395–4401.
- [10] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205316.
- [11] *Цырлин Г.Э., Дубровский В.Г., Сибирев Н.В. и др.* // ФТП. 2005. Т. 39. В. 5. С. 587.
- [12] *Ren X., Huang H., Dubrovskii V.G. et al.* // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26. P. 014034.
- [13] *Dick K.A., Caroff P., Bolinsson J. et al.* // Semicond. Sci. Technol. 2010. V. 25. P. 024009.
- [14] *Moewe M., Chuang L.C., Dubrovskii V.G., Chang-Hasnain C.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 044313.

- [15] *Cirlin G.E., Dubrovskii V.G., Samsonenko Yu.V.* et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 035302.
- [16] *Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 2. С. 1.
- [17] *Небольсин В.А., Щетинин А.А.* // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1050.
- [18] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 8. С. 73.
- [19] *Ross F.M., Tersoff J., Reuter M.C.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 146104.