

01;05

О поверхностных энергиях и модах каталитического роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов

© В.Г. Дубровский, А.Д. Большаков

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

Поступило в Редакцию 19 июля 2011 г.

Развита термодинамическая модель роста нитевидных нанокристаллов (ННК) по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК). Предложено выражение для эффективной поверхностной энергии системы, которая является функцией радиуса ННК и контактного угла капли. Минимизация энергии дает две моды ПЖК-роста. В стандартной моде, реализующейся при выполнении неравенства Небольсина–Щетинина–Гласа (НЩГ), капля не смачивает боковую поверхность ННК. При выполнении обратного неравенства наблюдается смачивающая мода, в которой капля окружает вершину ННК. Впервые показано, что даже при выполнении неравенства НЩГ имеются два минимума поверхностной энергии, разделенные барьером, причем значение минимума в смачивающей моде ниже, чем в несмачивающей. Полученные результаты используются для анализа политипизма GaAs-ННК, выращиваемых с Au- и Ga-катализаторами.

Рост по механизму ПЖК с использованием активации поверхности каплями металлического катализатора [1,2] широко используется для создания полупроводниковых ННК [3]. Для практических приложений [3,4] необходимо контролировать морфологию и кристаллическую структуру ННК, которые зависят от механизмов роста [3,5–18]. Небольсин и Щетинин [5] сформулировали неравенство для поверхностных энергий на различных границах раздела, отвечающее устойчивости несмачивающей ростовой моды с каплей на вершине ННК. Глас и др. [7] показали, что неравенство НЩГ соответствует преимущественной нуклеации двумерного островка на тройной линии (ТЛ) сосуществования твердой, жидкой и газообразной фаз. Согласно современным представ-

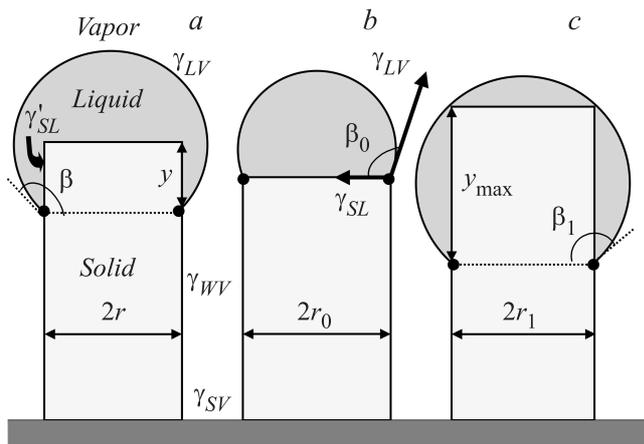


Рис. 1. Возможные конфигурации сферической капли на вершине ННК при ПЖК-росте: *a* — общий случай; *b* — несмачивающая мода с каплей на вершине; *c* — смачивающая мода с максимальным значением $y_{\max} = -2r_1 \cot \beta_1$, соответствующим касанию поверхности капли цилиндра ННК.

лениям [7,8,10], именно нуклеация на ТЛ приводит к образованию гексагональных вюрцитных (WZ) слоев в ННК III–V с объемной кубической структурой типа цинковой обманки (ZB) [6] и, как следствие — к плохо контролируемому ZB–WZ политипизму [3,7,9]. Данная работа продолжает теоретические исследования влияния поверхностных энергий на конфигурацию капли и структуру ННК [5,10,11,14,15].

Геометрия системы, состоящей из цилиндрического ННК с жидкой каплей в виде сферического сегмента на вершине, изображена на рис. 1. Боковым ростом [12] и фасетированием боковых граней [11] пренебрегается. В общем случае (рис. 1, *a*) капля с контактным углом β частично смачивает боковую поверхность ННК радиусом r и высотой y . Рис. 1, *b* отвечает несмачивающей моде при $y = 0$; рис. 1, *c* соответствует максимальному проникновению цилиндра ННК в каплю. Из геометрических соображений максимальная высота смачиваемой части ННК в геометрии рис. 1, *c* связана с r и β соотношением $y_{\max} = -2r \cot \beta$. Плотности поверхностных энергий на границе раздела жидкости с паром, боковой поверхности ННК с паром, горизонтальной вершины

ННК с жидкостью, вертикальной поверхности ННК с жидкостью и подложки с паром обозначим γ_{LV} , γ_{WV} , γ_{SL} , γ_{SL}^l и γ_{SV} соответственно (рис. 1). Полная поверхностная энергия системы в геометрии рис. 1, *a* равна

$$G = \frac{2\pi r^2}{1 + \cos\beta} \gamma_{LV} + \pi r^2 \gamma_{SL} + 2\pi r y \gamma_{SL}^l + 2\pi r(L - y)\gamma_{WV} + S\gamma_{SV}, \quad (1)$$

где L — длина цилиндра ННК и S — площадь поверхности подложки, не покрытой ННК.

В соответствии с [5] примем следующую гипотезу: рост ННК происходит в конфигурации, отвечающей минимуму редуцированной энергии, связанной с каплей: $F = G - 2\pi r L \gamma_{WV} - S\gamma_{SV}$. Тогда рассматриваемая система нечувствительна к движению боковых стенок ННК при изменении r . Учитывая (1), имеем

$$F = \frac{2\pi r^2}{1 + \cos\beta} \gamma_{LV} + \pi r^2 \gamma_{SL} - 2\pi r y (\gamma_{WV} - \gamma_{SL}^l). \quad (2)$$

Минимизацию энергии (2) нужно производить при постоянном объеме капли [19]

$$V = \frac{\pi r^3}{3} f(\beta) - \pi r^2 y = \text{const}, \quad (3)$$

где $f(\beta) = [(1 - \cos\beta)^2(2 + \cos\beta)] / \sin^3\beta$. Выражая y через r и β из (3) и подставляя в (2), получаем

$$F(r, \beta) = \pi r^2 \left(\frac{2\gamma_{LV}}{1 + \cos\beta} + \gamma_{SL} - \frac{2f(\beta)(\gamma_{WV} - \gamma_{SL}^l)}{3} \right) + \frac{2V(\gamma_{WV} - \gamma_{SL}^l)}{r}. \quad (4)$$

Частная производная $F(r, \beta)$ по β

$$\frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{2\pi r^2}{(1 + \cos\beta)^2} (\gamma_{LV} \sin\beta + \gamma_{SL}^l - \gamma_{WV}) \quad (5)$$

обращается в ноль при контактном угле Юнга, отвечающем равенству $\gamma_{WV} = \gamma_{LV} \sin\beta_* + \gamma_{SL}^l$ [19]. Угол β соответствует компенсации вертикальных составляющих сил, действующих на ТЛ на боковой поверхности. Однако, как было отмечено в [14], данное положение

равновесия неустойчиво в силу

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \beta^2}\right)_{\beta_*} = \frac{2\pi r^2}{(1 + \cos \beta_*)^2} \gamma_{LV} \cos \beta_* < 0 \quad (6)$$

при любом β_* в промежутке от $\pi/2$ до π независимо от r .

Из теории функций двух переменных известно, что при отрицательном значении второй производной по одной из переменных в точке нуля первых производных не может быть минимума вне геометрических границ области ее определения, отвечающих $y = 0$ и $y = -2r \cot \beta$. Будем обозначать эти границы индексами „-“ и „+“ и говорить о них как о несмачивающей и смачивающей границах соответственно. Полагая в (3) $y = 0$ и $y = -2r \cot \beta$, получаем уравнения для кривых $r_-(\beta)$ и $r_+(\beta)$, описывающих границы на плоскости (β, r) :

$$\rho_-(\beta) = \frac{r_-(\beta)}{r_c} = \left[\frac{(1 + \cos \beta) \sin \beta}{2 - \cos \beta - \cos^2 \beta} \right]^{1/3};$$

$$\rho_+(\beta) = \frac{r_+(\beta)}{r_c} = \left[\frac{(1 + \cos \beta) \sin \beta}{2 + 5 \cos \beta + 5 \cos^2 \beta} \right]^{1/3}. \quad (7)$$

Здесь $r_c = (3V/\pi)^{1/3}$ есть характерный радиус, определяемый объемом капли. Подставляя выражения (7) в (2) последовательно при $y = 0$ и $y = -2r \cot \beta$, получаем поверхностную энергию на границах области как функцию контактного угла:

$$\varphi(\beta) = \frac{F_-(\beta)}{\pi r_c^2} = \left[\frac{(1 + \cos \beta) \sin \beta}{2 - \cos \beta - \cos^2 \beta} \right]^{2/3} \left(\frac{2\gamma_{LV}}{1 + \cos \beta} + \gamma_{SL} \right); \quad (8)$$

$$\varphi_+(\beta) = \frac{F_+(\beta)}{\pi r_c^2} = \left[\frac{(1 + \cos \beta) \sin \beta}{2 + 5 \cos \beta + 5 \cos^2 \beta} \right]^{2/3} \times \left(\frac{2\gamma_{LV}}{1 + \cos \beta} + \gamma_{SL} + 4(\gamma_{WV} - \gamma_{SL}^l) \cot \beta \right). \quad (9)$$

Как следует из проведенного анализа, определение минимумов энергии сводится к исследованию экстремальных свойств функций (8) и (9) в промежутке от $\pi/2$ до π .

Исследование выражений (7)–(9) приводит к следующим выводам.

1. При одинаковом объеме V границы $\rho(\beta)$ и $\rho_+(\beta)$ удовлетворяют условию $\rho_-(\beta) \leq \rho_+(\beta)$ и образуют замкнутую область в плоскости (β, r) , соединяясь в точках $\pi/2[\rho_-(\pi/2) = \rho_+(\pi/2) = 1/2^{1/3}]$ и $\pi[\rho_-(\pi) = \rho_+(\pi) = 0]$. Поверхностные энергии (8) и (9) также равны друг другу в этих точках: $\varphi_-(\pi/2) = \varphi_+(\pi/2) = (2\gamma_{LV} + \gamma_{SL})2^{2/3}$; $\varphi(\pi) = \varphi_+(\pi) = 2^{2/3}\gamma_{LV}$.

2. Поверхностная энергия на несмачивающей границе, определяемая формулой (8), принимает минимальное значение при

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \beta_0 = 0. \quad (10)$$

Следовательно, поверхностная энергия имеет локальный минимум в несмачивающей конфигурации при контактном угле (10) и одновременном выполнении неравенства НЦГ

$$\gamma_{wv} < \gamma_{LV} \sin \beta_0 + \gamma'_{SL}. \quad (11)$$

Согласно (5), неравенство (11) соответствует возрастанию $F(r, \beta)$ в направлении увеличения угла β , в точке β_0 и $r_0 = r_-(\beta_0)$. Из (10) следует, что любая капля при стандартном росте ННК должна быть больше полусферы. Легко видеть (рис. 1, *b*), что равенство (10) есть условие механического равновесия сил, действующих на ТЛ в горизонтальном направлении. Если при $\beta = \beta_0$ выполнено неравенство, обратное условию НЦГ

$$\gamma_{wv} > \gamma_{LV} \sin \beta_0 + \gamma'_{SL}, \quad (12)$$

то локальный минимум энергии пропадает и рост в несмачивающей ПЖК моде невозможен. Данные результаты полностью соответствуют выводам работы [5].

3. Экстремумы поверхностной энергии (9) на смачивающей границе находятся из решения трансцендентного уравнения

$$\begin{aligned} &(\gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \beta)(1 + 3 \cos \beta) \sin \beta \\ &+ (4 + 6 \cos \beta - 2 \cos^2 \beta)(\gamma_{LV} \sin \beta + \gamma'_{SL} - \gamma_{wv}) = 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Нетрудно показать, что при выполнении неравенства $\gamma_{LV} + \gamma'_{SL} > \gamma_{wv}$, когда на боковой поверхности ННК имеется равновесный угол

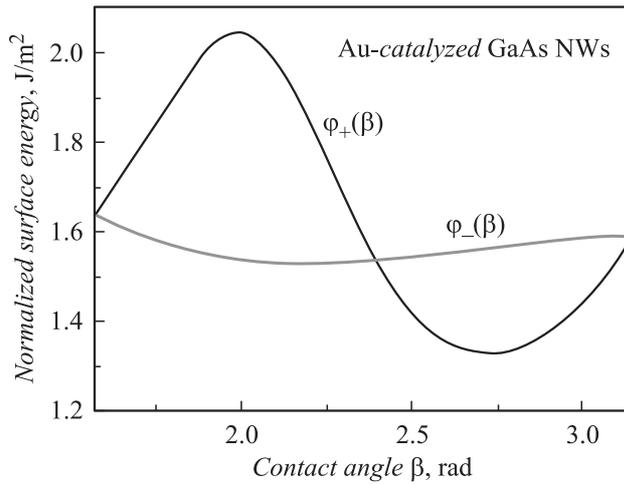


Рис. 2. Энергии несмачивающей и смачивающей конфигурации в зависимости от контактного угла для Au-каталитического роста GaAs-ННК.

Юнга β_* (этому условию удовлетворяет большинство систем полупроводник–металл [2,3,5,10,11,14]), уравнение (13) имеет два корня в интервале $(\pi/2, \pi)$. Меньший корень соответствует максимуму, а больший — минимуму $F_+(\beta)$. Оптимальный угол, отвечающий минимуму энергии в смачивающей моде, будем обозначать β_1 , а соответствующий ему радиус — $r_1 = r_+(\beta_1)$.

4. Даже при наличии локального минимума на несмачивающей границе минимум φ_1 в точке (β_1, r_1) лежит ниже. Этот важный вывод демонстрируется рис. 2, где приведенные энергии $\varphi_-(\beta)$, $\varphi_+(\beta)$

Поверхностные энергии и геометрические параметры несмачивающей и смачивающей конфигураций ПЖК роста GaAs-ННК, активированного Au и Ga

	γ_{wv} , J/m ²	γ_{lv} , J/m ²	γ_{SL}^1 , J/m ²	γ_{SL} , J/m ²	β_* , deg	β_0 , deg	β_1 , deg	r_0/r_c	r_1/r_c	$\varphi_-(\beta_0)$, J/m ²	$\varphi_-(\beta_*)$, J/m ²	$\varphi_+(\beta_1)$, J/m ²
Au	1.5	1	0.75	0.6	131	127	156	0.52	0.28	1.530	1.532	1.331
Ga	1.5	0.8	0.75	0.75	110	—	153	—	0.32	—	—	0.975

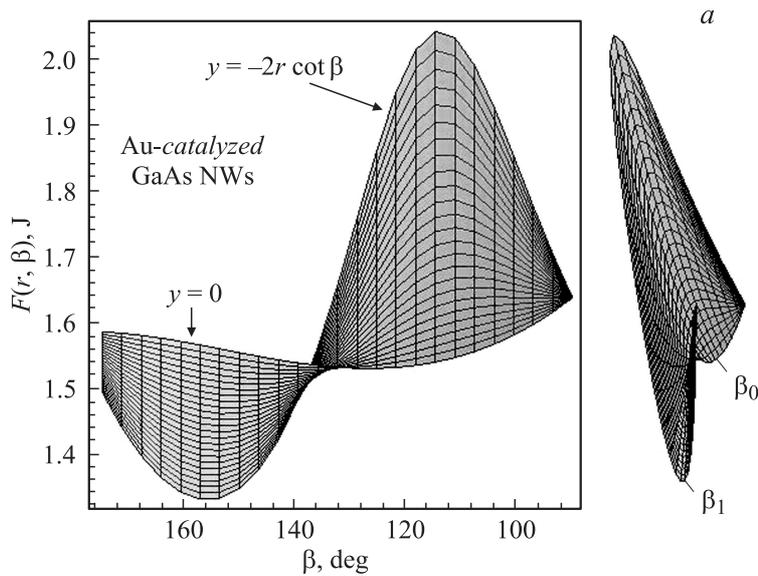


Рис. 3. Поверхностная энергия при Au-каталитическом росте GaAs-ННК, имеющая два локальных минимума на несмачивающей и смачивающей границах (а), и при Ga-каталитическом росте GaAs-ННК, имеющая минимум только на смачивающей границе (b).

построены для параметров, примерно соответствующих росту ZB GaAs-ННК в направлении $\langle 111 \rangle$ с Au-катализатором [14] (см. таблицу). Геометрические параметры оптимальных несмачивающей и смачивающей конфигураций также приведены в таблице. Видно, что в данном случае имеется два минимума поверхностной энергии, низший из которых соответствует смачиванию. Поэтому стабильность стандартной несмачивающей конфигурации является только локальной. Ее устойчивость по отношению к флуктуациям температуры, состава капли и так далее зависит от величины барьера, разделяющего два минимума энергии [20].

Как показано в [14], после достижения смачивающей геометрии рис. 1, с система будет стремиться к дальнейшему уменьшению энергии. Это приведет к вытянутой форме капли с равновесным углом Юнга β_* на ТЛ. Такая геометрия будет рассмотрена в отдельном сообщении. Сейчас важно, что при выполнении неравенства (12) может

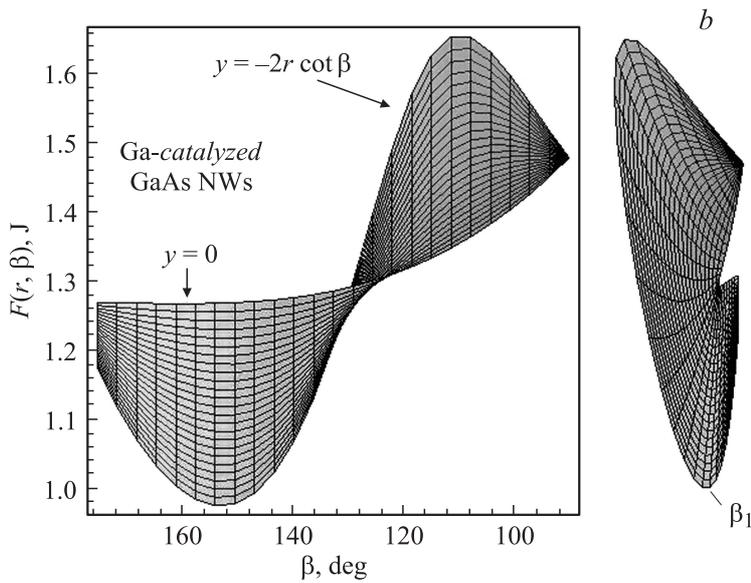


Рис. 3 (продолжение).

осуществляться исключительно смачивающая мода роста. Когда капля окружает вершину ННК, нуклеация на ТЛ невозможна [10,14,15], причем форма капли не влияет на результат. Поэтому все ННК, растущие в смачивающей моде, должны иметь ZB-структуру. Очевидно, неравенство (12) сменяет (11) при уменьшении поверхностной энергии капли, например при замене катализатора роста GaAs-ННК с Au на Ga.

Этот важный вывод подтверждается экспериментально: GaAs-ННК, растущие из Ga-капель, действительно имеют преимущественную ZB-структуру [14–18]. Для проведения количественного анализа данного эффекта нами были построены трехмерные графики поверхностной энергии F на основе выражения (4) с параметрами, соответствующими Au- и Ga-каталитическому росту GaAs-ННК [14]. Параметры модели и результаты расчетов приведены в таблице, графики представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что Au-каталитический рост может происходить в несмачивающей моде, отвечающей локальному минимуму энергии, что и приводит к ZB–WZ-политипизму (рис. 3, а).

При автокаталитическом росте из Ga-капель наблюдается исчезновение локального минимума энергии в несмачивающей моде и остается только смачивающая конфигурация, где политипизм отсутствует. Оценка величины энергетического барьера, разделяющего несмачивающую и смачивающую конфигурации при Au-каталитическом росте при $r_c = 25$ nm и ростовой температуре 580°C , дает величину порядка $200 k_B T$.

В заключение, в работе построена термодинамическая модель ПЖК-роста ННК. Показано, что при выполнении неравенства НЦГ с контактными углами, отвечающим равновесию горизонтальных сил на ТЛ, имеются два минимума поверхностной энергии, а при обратном неравенстве — только один минимум в смачивающей моде ПЖК-роста. Определены значения поверхностных энергий и геометрические параметры двух основных конфигураций капли на вершине ННК. Показано, что стабильность несмачивающей конфигурации является только локальной; глобальный минимум энергии соответствует смачиванию. Проведены расчеты поверхностных энергий для Au- и Ga-каталитического роста GaAs-ННК и показано, что рост из Ga-капель позволяет устранить нежелательный эффект политипизма GaAs-ННК.

Работа выполнена при финансовой поддержке различными грантами РФФИ, президиума РАН, контрактами с Министерством образования и науки РФ, а также проектами 7 Рамочной программы ЕС FUNPROBE и SOBONA.

Список литературы

- [1] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [2] *Гиваргизов Е.И.* // Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- [3] *Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М.* // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1585.
- [4] *Yang P., Yan R., Fardy M.* // Nano Lett. 2010. Т. 10. С. 1529.
- [5] *Неболсин В.А., Щетинин А.А.* // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1050.
- [6] *Johansson J., Karlsson L.S., Svensson C.P.T. et al.* // Nature Materials. 2006. V. 5. P. 574.
- [7] *Glas F., Harmand J.C., Patriarche G.* // Phys. Rev. Lett. 007. V. 99. P. 146101.
- [8] *Johansson J., Karlsson L.S., Dick K.A.* // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. P. 766.
- [9] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirilin G.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 205305.

- [10] Дубровский В.Г. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 2. С. 1.
- [11] Дубровский В.Г., Назаренко М.В. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 9. С. 75.
- [12] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E. et al. // Phys. Rev. E. 2008. V. 77. P. 031606.
- [13] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Suris R.A. et al. // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 4395.
- [14] Dubrovskii V.G., Cirlin G.E., Sibirev N.V. et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 1247.
- [15] Cirlin G.E., Dubrovskii V.G., Samsonenko Yu.B. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 035302.
- [16] Jabeen F., Grillo V., Rubini S., Martelli F. // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 275711.
- [17] Krogstrup P., Popovitz-Biro R., Johnson E. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 4475.
- [18] Spirkoska D., Arbiol J., Gustafsson A. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 245325.
- [19] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
- [20] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Zhang X., Suris R.A. // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 3949.