

01

Физические следствия эквивалентности условий стационарного роста нитевидных нанокристаллов и нуклеации на тройной линии

© В.Г. Дубровский

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

Поступило в Редакцию 25 августа 2010 г.

Предложена новая теоретическая модель стационарного роста и кристаллической структуры полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) и исследованы ее физические следствия. Показано, что условие стационарного роста ННК по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) Небольсина–Щетинина, требующее несмачивания каплей боковой поверхности ННК, эквивалентно условию Гласа нуклеации на тройной линии при моноцентрическом росте ННК. Получен энергетический критерий стационарного роста ННК в общем случае фасетированной боковой поверхности. Определены эффективные поверхностные энергии, определяющие активационный барьер нуклеации зародышей на вершине ННК. На основе предложенной модели исследован вопрос о кристаллической структуре III–V ННК (кубическая фаза типа цинковой обманки или гексагональная вюрцитная). В частности, показано, что уменьшение поверхностной энергии катализатора должно приводить к преимущественному формированию кубической фазы, что подтверждается экспериментами по ПЖК-росту GaAs-ННК с катализаторами Au и Ga.

Неуклонно возрастающий интерес к вертикальным ННК, в частности, ННК полупроводниковых соединений III–V объясняется уникаль-

ными ростовыми, структурными, транспортными и оптическими свойствами ННК, а также их перспективными применениями в нанофотонике и наноэлектронике (см. обзор [1] и цитированную там литературу). Вертикальные полупроводниковые ННК обычно синтезируют методами газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМО) или молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) по механизму ПЖК, предложенному в [2]. Рост производится на поверхностях ориентации (111), активированных каплями металлического катализатора роста (обычно Au). При стационарном росте ННК растет из пересыщенного жидкого раствора в капле, расположенной на его вершине, и имеет постоянный радиус, примерно равный радиусу капли. Исследования фундаментальных физических свойств и практические применения ННК невозможны без глубокого понимания весьма разнообразных и сложных ростовых процессов [3–11]. В частности, известно [7,10], что стационарный ПЖК-рост возможен только при выполнении определенных соотношений между поверхностными энергиями на различных границах раздела трехфазной системы. В работе [8] было предложено простое неравенство для поверхностных энергий (в дальнейшем — условие Небольсина–Щетинина), соответствующее условию смачивания каплей боковых поверхностей ННК. Условие Небольсина–Щетинина накладывает жесткое ограничение снизу на величину поверхностной энергии раствора катализатора с полупроводниковым материалом, отвечающую устойчивому ПЖК-росту. С другой стороны, предложенный в [9] и развитый в [10,11] механизм нуклеации на тройной линии в настоящее время является общепризнанным аргументом, объясняющим удивительный эффект формирования гексагональной вюрцитной (WZ) кристаллической структуры в III–V ННК, имеющих стабильную объемную кубическую фазу типа цинковой обманки (ZB) [12–17]. Известно, что нуклеация на тройной линии происходит только при выполнении определенного критерия для поверхностных энергий (ниже — условие Гласа) [9].

В настоящей работе предложена простая теоретическая модель ПЖК-роста и кристаллической структуры полупроводниковых ННК, объединяющая идеи работ [8] и [9,10]. Показано, что условия Небольсина–Щетинина и Гласа полностью эквивалентны в случае моноцентрической нуклеации [5,9–11]. Таким образом, нуклеацию на тройной линии для достаточно тонких ННК не нужно обосновывать: если боковые поверхности ННК не смачиваются каплей, то нуклеация

вдали от тройной линии является энергетически невыгодной. Совместно с условием баланса горизонтальных составляющих поверхностных сил на тройной линии, сравнение барьеров нуклеации зародышей WZ и ZB приводит к простому выражению для критического химического потенциала капли, выше которого фаза WZ преобладает. Обсуждаются важные физические следствия полученных выражений, в частности зависимость критического химического потенциала от поверхностной энергии капли.

Рассмотрим цилиндрический ННК радиусом r , растущий вертикально в направлении $\langle 111 \rangle$ (в обозначениях для кубического кристалла) из капли, имеющей форму сферического сегмента с контактном углом β . Тройная линия сосуществования твердой, жидкой и газообразной фаз в рассматриваемой геометрии есть окружность, ограничивающая верхнюю горизонтальную грань ННК. При формировании нового двумерного монослоя ННК возможны две ситуации, схематически показанные на рис. 1, *a*. В случае, изображенном слева (wetting), капля смачивает не только верхнюю горизонтальную грань, но и вертикальные боковые стенки ННК. Тогда вновь образованный монослой не вытесняет жидкость вверх, а обволакивается ею, что в конечном счете приводит к исчезновению капли с вершины ННК (это иллюстрируется нижним рисунком). Устойчивый стационарный ПЖК-рост в данном случае невозможен. Если же капля смачивает верхнюю грань и не смачивает боковые поверхности, то тройная линия поднимается вверх со скоростью, равной скорости вертикального роста ННК, и капля все время остается на вершине (правый рис. 1, *a*, non-wetting). Такой случай отвечает устойчивому стационарному росту ННК. Поверхностная энергия монослоя в случае смачивания равна энергии латеральной границы кристалл–жидкость γ'_{SL} , а в случае несмачивания — энергии границы кристалл–пар за вычетом энергии границы жидкость–пар, уничтоженной в результате образования монослоя (подробности см. ниже), т.е. $\gamma_{WV} - \gamma_{LV} \sin \beta$ [8–10]. Поверхностная энергия границы кристалл–пар γ_{WV} зависит от кристаллической структуры ННК, тогда как γ'_{SL} считается независимой от структуры [1,9–11,18–20]. Таким образом, стационарный рост осуществляется при выполнении условия Небольсина–Щетинина [8]

$$\gamma_{WV} - \gamma_{LV} \sin \beta < \gamma'_{SL}. \quad (1)$$

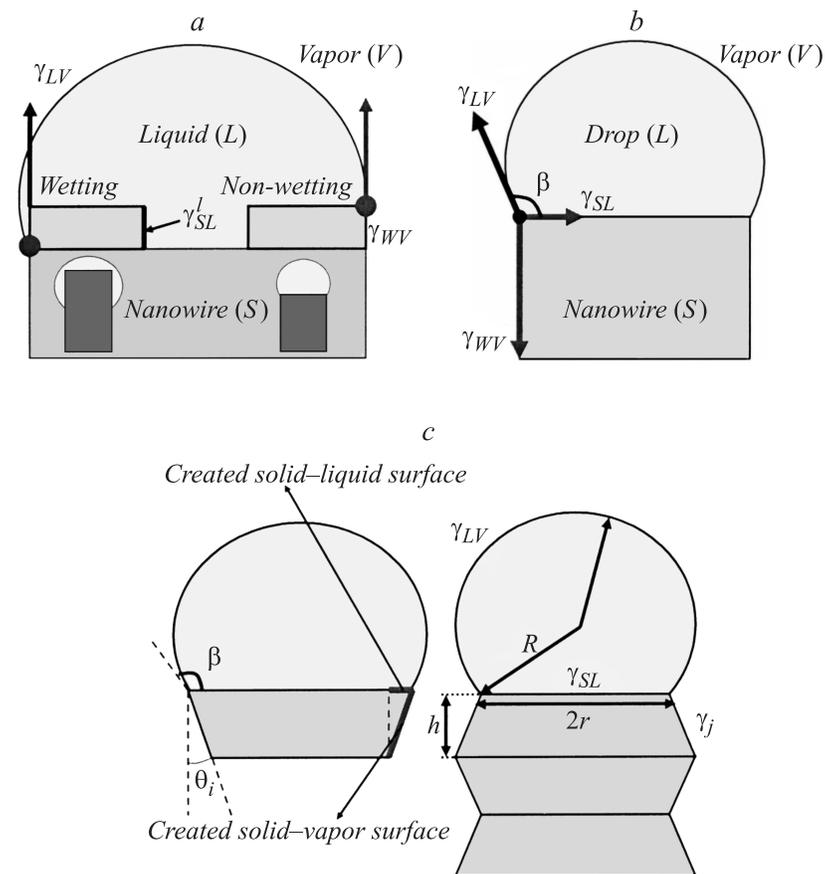


Рис. 1. Иллюстрация модели роста ННК: *a* — образование монослойного островка в случае смачивания (слева) и несмачивания (справа) каплей боковой поверхности, стационарный рост с каплей сверху возможен только во втором случае; *b* — поверхностные силы, действующие на тройную линию; *c* — рост ННК с фасетированными боковыми поверхностями, наклоненными под углом θ_j к вертикали.

Небольсин и Щетинин [8] также предположили, что при стационарном росте горизонтальная составляющая поверхностных сил, действующих на тройную линию, равна нулю. Для цилиндрического ННК баланс

горизонтальных составляющих сил, изображенных на рис. 1, *b*, имеет место при условии

$$\gamma_{SL} = -\gamma_{LV} \cos \beta, \quad (2)$$

где γ_{SL} есть поверхностная энергия горизонтальной границы раздела кристалл–жидкость. Поскольку обе поверхностные энергии являются функциями концентрации раствора, а угол β зависит от концентрации раствора и радиуса ННК, равенство (2) дает недостающее граничное условие для химического потенциала на вершине ННК, необходимое для построения различных самосогласованных ростовых моделей [3–6]. Согласно (2), контактный угол капли при росте ННК всегда больше 90° . Считая $\gamma_{SL} \cong \gamma'_{SL}$ и используя (2) в (1), получаем условие Небольсина–Щетинина в виде [8]

$$\frac{\gamma_{WV}}{\gamma_{LV}} < \sin \beta - \cos \beta. \quad (3)$$

Функция в правой части данного неравенства достигает максимума $\sqrt{2}$ при $\beta = 135^\circ$. Для данного материала ННК условие (3) налагает ограничение снизу на возможные значения поверхностной энергии капли, зависящей от материала катализатора и концентрации раствора. В работе [8] приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о выполнении критерия (3) для устойчиво растущих Si-ННК.

ННК с радиусом порядка нескольких десятков нанометров формируются в моноцентрическом режиме [5,9–11]. Это означает, что в каждом новом монослое ННК образуется только один островок, быстро зарастающий всю грань. Тогда кристаллическая фаза будет определяться ориентацией зародыша (ZB или WZ, отличающиеся поворотом на угол, кратный 60° [9]). Соображения, приведенные в [8] для обоснования неравенства (1) в случае полного монослоя, тождественны аргументам работы [9] для зародыша на тройной линии, часть периметра которого граничит с паром. Следовательно, в моноцентрическом режиме стационарного роста ННК зародыши должны формироваться на тройной линии, а условие нуклеации на тройной линии Гласа [9] эквивалентно условию Небольсина–Щетинина (1). Если поверхностная энергия боковых граней WZ-ННК меньше, чем соответствующих ZB, т. е. $\gamma_{WZ} = \tau \gamma_{ZB}$ при $\tau < 1$ [18–20], то фаза WZ преобладает при достаточно высоких значениях химического потенциала капли $\Delta\mu$ (отсчитанного от значения

химического потенциала в твердой фазе ZB) [9]:

$$\Delta\mu > \Delta\mu_c = \frac{\psi_{WZ}}{1 - (\Gamma_{WZ}/\Gamma_{ZB})^2}. \quad (4)$$

Величина Γ для фаз WZ и ZB есть эффективные поверхностные энергии зародыша, которые будут рассмотрены ниже. Величина ψ_{WZ} есть разность объемных энергий образования кристаллов WZ и ZB [10]. Выражение (4) справедливо при равенстве элементарных объемов в жидкой и кристаллической фазе. Зависящие от радиуса поправки на эффект Гиббса–Томсона [3] в случае различных элементарных объемов найдены в [10]. Чем меньше отношение Γ_{WZ}/Γ_{ZB} , тем ниже пороговое значение химического потенциала $\Delta\mu_c$, необходимое для образования фазы WZ в ННК. Наличие условия (4) лежит в основе нескольких методов управления кристаллической фазой ННК за счет изменения условий роста при ГФЭМО или МПЭ, определяющих $\Delta\mu$ [14–17]. Следует отметить, что очень высокие значения пересыщения могут приводить к полицентрическому росту и, как следствие, к образованию ZB-ННК [21,22]. Большинство экспериментов по контролю кристаллической фазы III–V ННК проводятся с катализатором Au; существующие методы контроля достаточно сложны и редко позволяют получить 100%-чистую фазу без дефектов упаковки, особенно в случае МПЭ.

Эффективные поверхностные энергии одного монослоя ННК в общем случае фасетированной боковой поверхности, наклоненной под углом θ_j к вертикали (рис. 1, c), определяются согласно [10]:

$$\Delta G_{surf} = \left[\frac{\gamma_j}{\cos \theta_j} - \gamma_{SL} \tan \theta_j \right] 2\pi r h + \gamma_{LV} dS_L. \quad (5)$$

Здесь γ_j есть поверхностная энергия границы кристалл–пар для соответствующей фасетки, r — радиус ННК и h — высота монослоя. Угол наклона θ_j принимается отрицательным для расширяющей и положительным для сужающей фасетки. Первое слагаемое в (5) описывает увеличение энергии при образовании боковой поверхности монослоя, второе — увеличение (уменьшение) площади поверхности кристалл–жидкость для расширяющей (сужающей) фасетки, третье — уменьшение площади поверхности капли dS_L при образовании монослоя. Необходимость рассмотрения фасетированных поверхностей

монослойной высоты связано с тем, что кристалл ZB не имеет поверхностей, строго параллельных оси роста [9]. Для вычисления dS_L нами используется следующая математическая теорема (ее доказательство будет приведено в более подробном сообщении).

Образование кристаллического слоя в форме усеченного конуса малой высоты h ($h \ll r$), наклоненного к вертикали под углом θ_j , при условии постоянства общего объема системы „капля плюс монослой“ $dV_L - \pi r^2 h = 0$ приводит к уменьшению площади поверхности капли в форме сферического сегмента с контактным углом β на величину

$$dS_L = -(\sin \beta + \cos \beta \tan \theta_j) 2\pi r h. \quad (6)$$

Подстановка (6) в (5) приводит к выражению

$$\Gamma_j = \frac{\gamma_j}{\cos \theta_j} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \beta) \tan \theta_j - \gamma_{LV} \sin \beta. \quad (7)$$

Множитель $\tan \theta_j$ исправляет неточность (фактор $\sin \theta_j$ вместо $\tan \theta_j$), допущенную в [23] и повторенную в [9] при решении аналогичной задачи. Пусть фасетирование симметрично, т.е. для сужающей и расширяющей фасеток $j = A$ и $j = B$ справедливы равенства $\gamma_A = \gamma_B$ и $\theta_A = -\theta_B$. Тогда ННК будет расти в направлении $\langle 111 \rangle$ (см. правый рис. 1, c) при выполнении условия симметрии поверхностных сил $\Gamma_A = \Gamma_B$. Отсюда получаем $\gamma_{SL} = -\gamma_{LV} \cos \beta$, что совпадает с (2). Аналогичное условие использовалось ранее в [23]. Тогда второе, несимметричное относительно замены $\theta_j \rightarrow -\theta_j$ слагаемое в правой части (7) равно нулю. Критерий несмачивания боковой поверхности ННК в предположении $\gamma_{SL} \cong \gamma_{SL}^l$ приобретает вид

$$\frac{\gamma_j}{\gamma_{LV} \cos \theta_j} < \sin \beta - \cos \beta \quad (8)$$

при $j = A, B$ для фасетированных поверхностей ZB и $j = WZ$ для прямых поверхностей WZ-ННК.

Используем результаты, полученные выше для полностью сформированного монослоя, для определения эффективной поверхностной энергии зародыша на тройной линии. Пусть x есть доля периметра зародыша, граничащая с паром. Тогда, согласно [9,10] и с учетом формул (7) и (2), имеем

$$\Gamma_j = (1-x)\gamma_{SL}^l + x \left(\frac{\gamma_j}{\cos \theta_j} - \gamma_{LV} \sin \beta \right). \quad (9)$$

Считая опять $\gamma_{SL} \cong \gamma_{SL}^l$ и используя условие равновесия (2), а также обозначая $\gamma_{ZB} \equiv \gamma_A / \cos \theta_A = \gamma_B / \cos \theta_B$ и $\gamma_{WZ} = \tau \gamma_{ZB}$, нетрудно определить отношение $\Gamma_{WZ} / \Gamma_{ZB}$:

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma_{WZ}}{\Gamma_{ZB}} &= \tau - (1 - \tau) \frac{(\sin \beta + 2 \cos \beta)}{\gamma_{ZB} / \gamma_{LV} - (\sin \beta + 2 \cos \beta)} \\ &= \tau - \frac{1 - \tau}{[\gamma_{ZB} / (\sqrt{\gamma_{LV}^2 - \gamma_{SL}^2} - 2\gamma_{SL})] - 1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Эквивалентность двух приведенных выражений следует из (2). Подстановка (10) в (4) дает явное представление для критического химического потенциала кристаллографического фазового перехода ZB–WZ.

Выражения (8) и (10) являются основными результатами работы. Рассмотрим их физические следствия. Прежде всего, отметим, что в случае $\tau < 1$ обобщенное условие Небольсина–Щетинина (8) может выполняться для WZ-ННК и не выполняться для ZB-ННК ни при каких β . Это объясняет преимущественное формирование фазы WZ вертикальных III–V ННК [9–15]. Выражения (4), (10) показывают, что при данных γ_{ZB} , τ и ψ_{WZ} (определяемых материалом ННК и типом боковых поверхностей) значение критического химического потенциала капли зависит от поверхностной энергии капли γ_{LV} и контактного угла β (или поверхностной энергией границы кристалл–жидкость γ_{SL}). Последние сами зависят от концентрации раствора, а значит, являются функциями химического потенциала. Поэтому корректное определение критического химического потенциала, активационных барьеров нуклеации и других характеристик фазового перехода ZB–WZ требует знания поверхностных энергий и химического потенциала раствора в зависимости от концентрации растворенных компонентов.

Выражение (10) легко проанализировать в двух идеализированных случаях. Если поверхностные энергии γ_{LV} и γ_{SL} меняются пропорционально друг другу при изменении химического состава и концентрации раствора, то, согласно (2), контактный угол β не зависит от характеристик раствора. Это же справедливо для слабого раствора, когда поверхностные энергии определяются исключительно веществом катализатора. При $\beta \cong \text{const}$ критический химический потенциал, определяемый формулами (4), (10), зависит только от поверхностной энергии капли, убывая при увеличении γ_{LV} при $\sin \beta + 2 \cos \beta > 0$

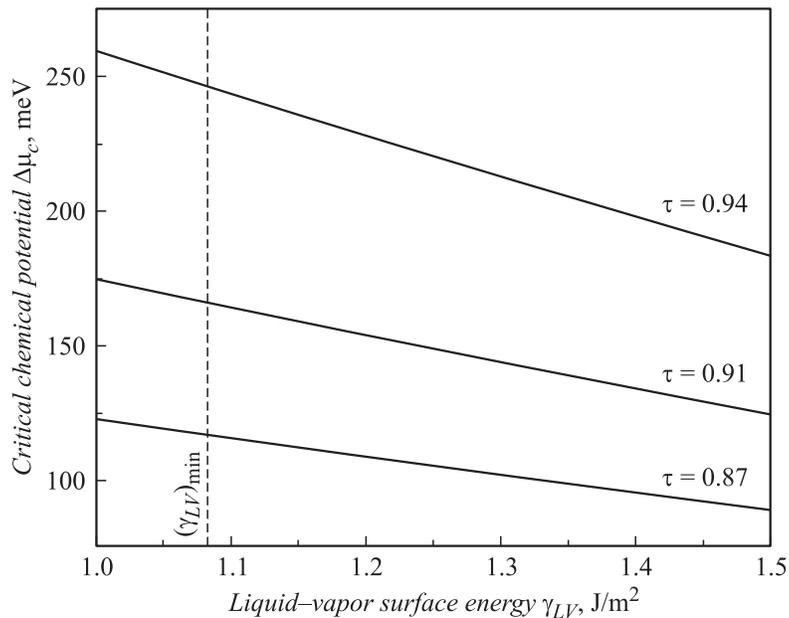


Рис. 2. Зависимости критического потенциала фазового перехода ZB–WZ от поверхностной энергии капли при $\tau = 0.87, 0.91$ и 0.94 .

($\beta < 117^\circ$) и возрастают при выполнении обратного неравенства. Вторым идеализированным случаем соответствует приближению $\gamma_{SL} \cong \text{const}$, предполагающему слабую зависимость поверхностной энергии границы кристалл–жидкость от состава раствора по сравнению с γ_{LV} . Зависимости $\Delta\mu_c(\gamma_{LV})$ в данном случае всегда убывающие. На рис. 2 представлены соответствующие кривые, рассчитанные по второй формуле (10) при $\gamma_{ZB} = 1.5 J/m^2$, $\psi_{WZ} = 24 \text{ meV}$ и $\gamma_{SL} = 0.6 J/m^2$. Указанные параметры примерно соответствуют GaAs-ННК с боковыми поверхностями типа (110) [10,24]. Вертикальная пунктирная кривая отвечает минимально допустимому значению $(\gamma_{LV})_{\min} = \sqrt{\gamma_{WV}^2 - \gamma_{SL}^2 + \gamma_{SL}^2} \cong 1.08$, при котором неравенство (8) для ZB-ННК превращается в равенство. Полученные зависимости демонстрируют тенденцию к увеличению вероятности образования фазы ZB при уменьшении поверхностной энергии капли.

Данный результат весьма важен и открывает возможность контроля структуры III–V ННК за счет изменения материала катализатора. Экспериментальное подтверждение эффекта можно найти в работе [25]. Выращенные методом МПЭ GaAs-ННК с каплями Ga на поверхности Si(111) имеют чисто ZB-структуру, поскольку жидкий Ga имеет меньшую поверхностную энергию по сравнению с жидким Au.

Таким образом, нами показана эквивалентность условия стационарного роста ННК Небольсина–Щетинина и условия Гласа нуклеации на тройной линии. Первое физическое следствие найденной эквивалентности состоит в том, что механизм нуклеации на тройной линии всегда является доминирующим при моноцентрическом росте ННК. Вторым важным выводом является увеличение вероятности образования фазы ZB при уменьшении поверхностной энергии катализатора. Мы планируем более детальные теоретические и экспериментальные исследования роста и структуры GaAs-ННК с различными катализаторами (Au, Ga) в свете полученных результатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке различными грантами РФФИ, президиума РАН, а также программами Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1585.
- [2] Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [3] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E. et al. // Phys. Rev. B 2009. V. 79. P. 205316.
- [4] Цырлин Г.Э., Дубровский В.Г., Сибирев Н.В. и др. // ФТП. 2005. Т. 39. С. 587.
- [5] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E. et al. // Phys. Rev. E. 2008. V. 77. P. 031606.
- [6] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Suris R.A. et al. // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 4395.
- [7] Гиваргизов Е.И. // Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- [8] Небольсин В.А., Щетинина А.А. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1050.
- [9] Glas F., Harmand J.C., Patriarche G. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 146101.
- [10] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Harmand J.C., Glas F. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 235301.

- [11] *Johansson J., Karlsson L.S., Dick K.A.* et al. // Cryst. Growth and Design. 2009. V. 9. P. 766.
- [12] *Persson A.I., Larsson M.W., Stengstrom* et al. // Nature Mater. 2004. V. 3. P. 677.
- [13] *Moewe M., Chuang L.C., Dubrovskii V.G., Chang-Hasnain C.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 044313.
- [14] *Dick K.A., Caroff P., Bolinsson J.* et al. // Semicond. Sci. Technol. 2010. V. 25. P. 024009.
- [15] *Shtrikman H., Popovitz-Biro R., Kretinin A., Heiblum M.* // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 215.
- [16] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E.* et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 066940.
- [17] *Joyce H.J., Wong-Leung J., Gao O.* et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 908.
- [18] *Akiyama T., Sano K., Nakamura K., Ito T.* // Jpn. Appl. Phys. 2006. V. 45. P. L275.
- [19] *Leitsmann R., Bechstedt B.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 063528.
- [20] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 035414.
- [21] *Huang H., Ren X., Ye X.* et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 64.
- [22] *Ren X., Huang H., Dubrovskii V.G.* et al. // Semicond. Sci. Technol., в печати.
- [23] *Ross F.M., Tersoff J., Reuter M.C.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 146104.
- [24] *Сибирёв Н.В., Тимофеева М.А., Большаков А.Д.* и др. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1428.
- [25] *Cirlin G.E., Dubrovskii V.G., Samsonenko Yu.B.* et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 035302.