

01;05

## **Смачивающий режим роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов: устойчивость и форма капли**

© Н.В. Сибирёв, М.В. Назаренко, В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский академический университет —  
научно-образовательный центр нанотехнологий РАН  
Санкт-Петербургский государственный университет  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
E-mail: NickSibirev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 21 октября 2011 г.

Проведено теоретическое исследование нового, смачивающего режима роста нитевидных нанокристаллов (ННК) по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК), в котором капля катализатора обволакивает вершину ННК. Такой режим может осуществляться при достаточно низких поверхностных энергиях капли, например при автокаталитическом росте GaAs ННК из Ga капель. Исходя из условия механического баланса поверхностных сил, а также на основе минимизации функционала поверхностной энергии определена форма капли в смачивающей конфигурации. Показано, что капля имеет форму сферического сегмента на вершине, сшитого с ондулоидом, окружающим боковую поверхность ННК. Обсуждается влияние конфигурации капли на кристаллическую структуру автокаталитических GaAs ННК. Показано, что несмачивающий режим характерен для малых, а смачивающий — для больших начальных объемов капли.

В настоящее время наблюдается большой интерес к исследованию процессов формирования и физических свойств полупроводниковых ННК — непланарных кристаллов диаметром несколько десятков нанометров и длиной, во много раз превосходящей диаметр. Одним из преимуществ III–V полупроводниковых ННК является возможность их эпитаксиального выращивания с низким уровнем структурных дефектов на подложках, рассогласованных по параметру решетки, например на поверхности кремния [1]. Обычно ННК выращивают по механизму

ПЖК с помощью внешнего катализатора, в большинстве случаев золота [1,2]. Капля металла играет роль физического катализатора, уменьшающего активационный барьер нуклеации нового слоя ННК [1] или химического катализатора, облегчающего распад прекурсоров [2]. При росте III–V ННК с объемной кубической решеткой типа цинковой обманки (ZB) часто наблюдается политипизм и двойникование [1,3–8], что ухудшает оптические и транспортные свойства ННК.

Для объяснения формирования гексагональной вюрцитной (WZ) фазы в III–V ННК в [7] была предложена модель нуклеации на тройной линии. Согласно данной модели, рост ННК происходит послойно в моноцентрическом режиме. Зародыш следующего слоя формируется на тройной линии раздела газообразной, жидкой и кристаллической фаз. При этом часть поверхности раздела капля–пар заменяется на поверхность раздела кристалл–пар. Введем поверхностную энергию на вертикальной границе раздела кристалл–пар  $\gamma_{SV}$ , жидкость–пар  $\gamma_{LV}$  и вертикальной границе раздела кристалл–жидкость  $\gamma_{SL}$ . Образование зародыша на тройной линии возможно только при выполнении неравенства [1,7–10]

$$\gamma_{SV} < \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \sin \beta, \quad (1)$$

где  $\beta$  — контактный угол капли на вершине ННК. Поверхностная энергия границы раздела пара–кристалл для боковых граней WZ III–V ННК меньше, чем у ZB ННК [8], поэтому образование зародыша WZ-фазы может оказаться энергетически выгодным.

Анализ условия (1) показывает, что при уменьшении значения поверхностной энергии жидкость–пар вероятность возникновения зародыша на тройной линии уменьшается. Соответственно снижается вероятность образования WZ-фазы и двойников в III–V ННК [10–12]. Поверхностная энергия металлов III группы (алюминий —  $0.87 \text{ J/m}^2$ , галлий —  $0.71 \text{ J/m}^2$ , индий —  $0.57 \text{ J/m}^2$ ) существенно меньше, чем у обычно используемых катализаторов (золото —  $1.14 \text{ J/m}^2$ , серебро —  $0.96 \text{ J/m}^2$ , кобальт —  $1.5 \text{ J/m}^2$ ) [13]. Поэтому в автокаталитических (АК) III–V ННК можно устранить плохо контролируемый ZB–WZ политипизм [11,12]. В последнее время начались активные исследования по выращиванию III–V ННК на поверхности Si, в частности, по автокаталитическому механизму [11,12,14–16]. В работах [11,12,16] была экспериментально продемонстрирована возможность получения когерентных АК III–V ННК на поверхности Si(111) в чисто ZB-фазе. Однако вскоре в работе [10] было показано, что условие устойчивости

капли на вершине ННК [17] совпадает с условием нуклеации на тройной линии (1), необходимым для формирования WZ-фазы. Следовательно, если капля находится на вершине ННК, то нуклеация на тройной линии всегда более вероятна, чем в центре. Поэтому полностью подавить возникновение WZ фазы в III–V ННК при обычном, несмачивающем ПЖК росте практически невозможно.

Данная работа посвящена исследованию геометрии ПЖК роста ННК в случае, когда неравенство (1) меняется на обратное:  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \sin \beta$ . Рассмотрим цилиндрический ННК радиусом  $R$ , растущий вертикально из капли, имеющей форму сферического сегмента с контактным углом на вершине  $\beta$ . Тройная линия сосуществования газообразной, жидкой и кристаллической фаз при этом будет окружностью. Как было показано в [11], если неравенство (1) нарушено, то при условии постоянства объема жидкости

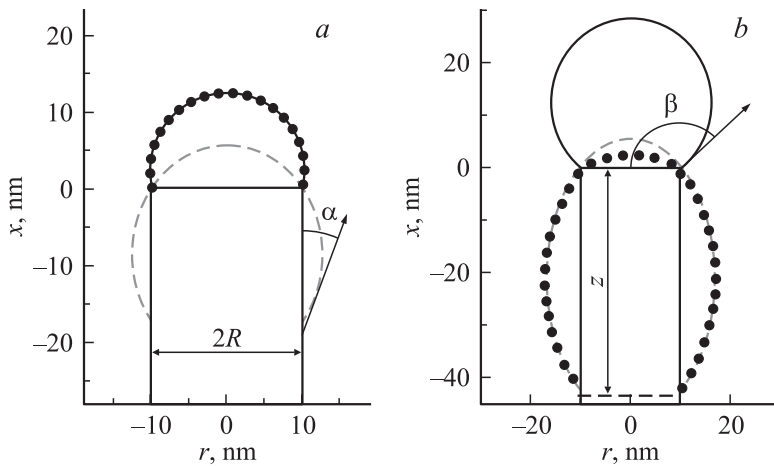
$$V = \frac{\pi R^3}{3} \frac{(1 - \cos \beta)^2 (2 + \cos \beta)}{\sin^3 \beta} - \pi R^2 z = \text{const} \quad (2)$$

и постоянном радиусе ННК  $R$  капля начинает скользить вниз до тех пор, пока не коснется верхней окружности цилиндра ННК. В момент касания поверхностные силы на нижней границе капли останутся нескомпенсированными, что приведет к дальнейшему вытягиванию капли вдоль оси роста ННК (рис. 1).

Итоговую форму капли в смачивающем режиме роста можно найти из соображений баланса поверхностных сил. Условие равенства нулю вертикальной проекции суммарной силы на тройной линии дает условие Юнга [11,18]:  $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \alpha = 0$ , где  $\alpha$  — равновесный контактный угол (рис. 1,). Закон Паскаля требует постоянства давлений во всех точках поверхности капли. В силу малых размеров капли давление на ее поверхности  $p = H\gamma_{LV}$  определяется средней кривизной  $H$ , определяемой через главные радиусы кривизны согласно  $2H = 1/R_1 + 1/R_2$  [18]. Следовательно, поверхность капли должна иметь постоянную кривизну. В случае осевой симметрии кривизна капли может быть описана следующим уравнением

$$2H = \nabla \left( \frac{\nabla S}{\sqrt{1 + (\nabla S)^2}} \right) = -\frac{1}{\rho(x)\sqrt{1 + \rho'(x)^2}} + \frac{\rho''(x)}{\sqrt{1 + \rho'(x)^2}^3}. \quad (3)$$

Ось  $x$  направлена вдоль оси симметрии ННК,  $\rho(x)$  есть расстояние от оси симметрии ННК до поверхности капли (рис. 1). Существуют



**Рис. 1.** Форма капли катализатора в различных конфигурациях: сплошная линия — несмачивающий режим с каплей на вершине ННК, штрихованная линия — гладкая смачивающая капля, пунктирная линия — смачивающая капля с минимальной поверхностной энергией. Расчеты проводились для следующих значений параметров:  $\gamma_{SL} = 0.7 \text{ J/m}^2$ ,  $\gamma_{LV} = 0.7 \text{ J/m}^2$  и  $\gamma_{SV} = 1.3 \text{ J/m}^2$ ,  $R = 10 \text{ nm}$  для двух различных объемов капли  $V = 0.7(4\pi/3)R^3$  (a) и  $V = 4(4\pi/3)R^3$  (b).

различные виды гладких поверхностей постоянной кривизны: цилиндр, шар, нодоид, катеноид и ондулоид. Можно показать, что нашим требованиям удовлетворяет капля, состоящая из двух частей: сферического сегмента на вершине и боковой поверхности в форме ондулоида [19], окружающего цилиндр ННК.

С другой стороны, форма капли может быть найдена из решения вариационной задачи на минимум поверхностной энергии при заданном объеме. В этом случае функционал поверхностной энергии может быть записан следующим образом:

$$G(\rho(x), z, h) = \gamma_{LV} \int_{-z}^h 2\pi\rho(x) \sqrt{1 + \rho'(x)^2} dx - (2\pi Rz + \pi R^2)\gamma_{SV} + (2\pi Rz + \pi R^2)\gamma_{SL}, \quad (4)$$

где  $h$  — высота капли над верхней гранью ННК. Для определения оптимальной формы поверхности необходимо найти минимум функ-

ционала  $G$  при фиксированном объеме капли  $V$ . Для этой цели мы применили метод множителей Лагранжа. Вариация по нижней границе капли  $z$  дает условие Юнга:

$$\frac{\delta(G + \lambda V)}{\delta z} = -2\pi R \left[ \gamma_{LV} \frac{1}{\sqrt{1 + \rho'(-z)^2}} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \right]. \quad (5)$$

Вариация по форме поверхности  $\rho(x)$  приводит к условию постоянства давлений, при этом неопределенный множитель Лагранжа оказывается в точности равным лапласовскому давлению в капле:

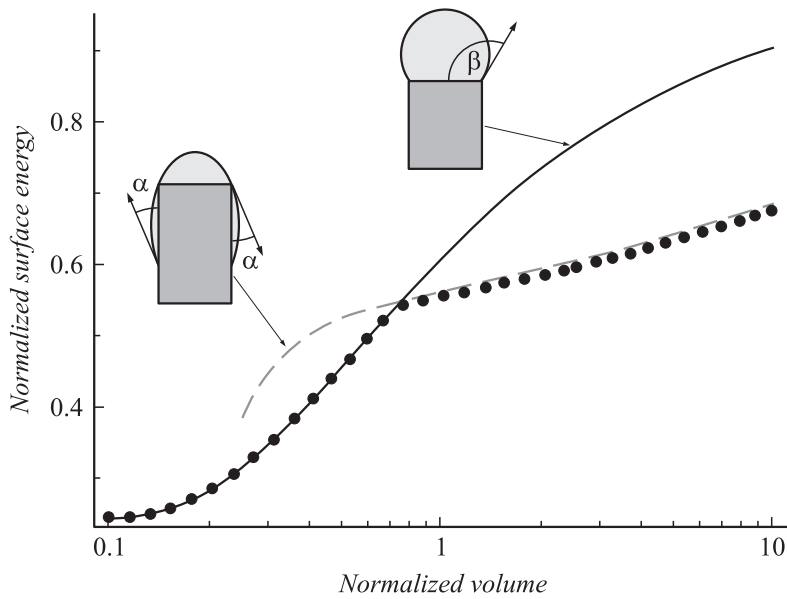
$$\frac{\delta(G + \lambda V)}{\delta \rho} = -2\pi \gamma_{LV} \left[ \frac{1}{\sqrt{1 + \rho'(x)^2}} - \frac{\rho''(x)\rho(x)}{\sqrt{1 + \rho'(x)^2}^3} \right] + \lambda 2\pi \rho(x). \quad (6)$$

В общем случае решение уравнения (6) записывается в виде эллиптических интегралов. В нашем случае верхняя часть капли (выше точки ее касания верхней грани ННК) будет иметь форму сферического сегмента, а боковая поверхность примет форму ондулоида [19], который описывается в параметрическом виде следующим образом:

$$\begin{aligned} x(u) &= aF\left(\frac{\mu u}{2} - \frac{\pi}{4}, k\right) + cE\left(\frac{\mu u}{2} - \frac{\pi}{4}, k\right), \\ \rho(u) &= \sqrt{m \sin \mu u + n}, \\ \mu &= \frac{a+c}{2}, \quad k^2 = \frac{c^2 - a^2}{c^2}, \quad m = \frac{c^2 - a^2}{2}, \quad n = \frac{c^2 + a^2}{2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь  $F(\xi, k)$  и  $E(\xi, k)$  — эллиптические интегралы первого и второго рода соответственно, параметры  $a$  и  $c$  определяются краевым углом и объемом боковой части капли.

В полученных решениях для смачивающего режима ПЖК роста остается один свободный параметр: контактный угол  $\beta$  сферической части капли на вершине ННК. Из общих соображений ясно, что капля имеет выпуклую форму, поэтому угол  $\beta$  должен быть меньше или равен  $\pi/2 - \alpha$ . Поверхности ондулоида и сферической части будут сшиты гладко при выполнении равенства  $\beta + \alpha = \pi/2$ . Прямые вычисления показали, что минимум поверхностной энергии достигается, когда давление в сферической части капли и на поверхности ондулоида одинаковое, что согласуется с силовыми соображениями.



**Рис. 2.** Зависимость приведенной поверхностной энергии  $G/[(4\pi)^{1/3}(3V)^{2/3}\gamma_{LV}]$  от приведенного объема капли  $(3V)/(4\pi R^3)$  в разных геометриях: сплошная линия — капля на вершине ННК, штрихованная линия — гладкая смачивающая капля, пунктирная линия — смачивающая капля с минимальной поверхностной энергией.

На рис. 1 приведены расчеты формы капли в смачивающем и несмачивающем режиме ПЖК роста, а на рис. 2 — сравнение соответствующих поверхностных энергий для случая АК роста GaAs ННК с поверхностными энергиями  $\gamma_{SL} = 0.7 \text{ J/m}^2$ ,  $\gamma_{LV} = 0.7 \text{ J/m}^2$  и  $\gamma_{SV} = 1.3 \text{ J/m}^2$  [8] при различных объемах капли  $V$ . Из рисунков видно, что энергетически выгодная конфигурация кардинальным образом зависит от первоначального объема капли. При малых объемах предпочтителен стандартный несмачивающий рост, а при больших — смачивающая конфигурация, в которой невозможен ZB–WZ политипизм. Известно [20], что на начальной стадии роста радиус ННК и объем капли связаны условием горизонтальной стабильности тройной линии на вершине ННК  $\gamma_{LV} \cos \beta + \gamma_{SL} = 0$  и несмачивающий режим оказывается устойчивым.

Но при АК росте ННК в Ga-стабилизированных условиях капля будет увеличиваться в объеме, что, в конечном счете, приведет к переходу в смачивающую конфигурацию с минимальной энергией (рис. 2). Это обстоятельство может объяснять экспериментально наблюдаемую чисто ZB структуру АК GaAs ННК [11,12].

Таким образом, в работе получена форма капли, соответствующая минимуму поверхностной энергии в смачивающем режиме ПЖК роста полупроводниковых ННК. Показано, что капля имеет форму сферического сегмента на вершине, сшитого с ондулоидом, окружающим боковую поверхность ННК. Показано, что несмачивающий режим АК роста III–V ННК характерен для малых, а смачивающий — для больших начальных объемов капли.

Работа выполнена при финансовой поддержке различными грантами РФФИ, госконтрактами с Министерством образования и науки РФ и научными программами РАН. Н.В. Сибирёв благодарит Совет по грантам президента РФ за финансовую поддержку.

Авторы признательны Г.Э. Цырлину и J.C. Harmand за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1585.
- [2] Гиваргизов Е.И. // Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- [3] Hiruma K., Yazawa M. et al. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 1362.
- [4] Björk M.T., Ohlsson B.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 1158.
- [5] Сошников И.П., Цырлин Г.Э. и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 2121.
- [6] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 205305.
- [7] Glas F., Harmand J.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 146101.
- [8] Сибирёв Н.В., Тимофеева М.А. и др. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1428.
- [9] Дубровский В.Г., Сибирёв Н.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 8. С. 73.
- [10] Дубровский В.Г. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 2. С. 1.
- [11] Dubrovskii V.G., Cirlin G.E. et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 1247.
- [12] Cirlin G.E., Dubrovskii V.G. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 035302.
- [13] Jasper J.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. I (4). P. 841.
- [14] Fontcuberta i Morral A., Colombo C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 063112.
- [15] Cirlin G.E., Dubrovskii V.G. et al. // Phys. Stat. Sol. RRL. 2009. V. 3. P. 112.

- [16] *Mandl B., Stangl J. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 4443.*
- [17] *Небольсин В.А., Щетинин А.А. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. С. 1050.*
- [18] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Статистическая физика. Часть 1. М.: Физматлит, 2002.*
- [19] *Hadzhilazova M., Mladenov I.M. et al. // Arch. Math. (BRNO). 2007. Т. 43. Р. 417.*
- [20] *Сибирёв Н.В., Назаренко М.В. и др. // ФТП. 2010. Т. 44. С. 114.*