

01;11

Кинетическая модель роста нанометровых нитевидных кристаллов по механизму „пар—жидкость—кристалл“

© В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин

Институт аналитического приборостроения РАН, С.-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
С.-Петербургский государственный университет

Поступило в Редакцию 15 марта 2004 г.

Предложена новая кинетическая модель роста нанометровых нитевидных кристаллов по механизму „пар—жидкость—кристалл“. Получено самосогласованное уравнение, позволяющее определить зависимость скорости роста нитевидного кристалла от диаметра капли и условий роста. Объяснено, почему нанометровый нитевидный кристалл на капле с активирующим веществом растет во много раз быстрее, чем неактивированная поверхность кристалла. Полученные результаты обобщают феноменологическую модель роста нитевидных кристаллов Гиваргизова—Чернова, определяют функциональный вид и кинетические коэффициенты зависимости скорости роста от управляющих параметров ростового процесса и энергетических параметров системы. Приведены результаты численных расчетов зависимости скорости роста нитевидного кристалла от диаметра капли при различных условиях роста и сравнение с экспериментальными данными по выращиванию нанометровых нитевидных кристаллов GaAs на поверхности GaAs (111)В, активированной золотом.

Рост нитевидных кристаллов (НК) по механизму „пар—жидкость—кристалл“ (ПЖК) был открыт в 1964 г. Вагнером и Эллисом в экспериментах по выращиванию кристаллов на поверхности кремния, покрытой активирующим слоем золота [1]. С тех пор было проведено большое количество исследований процессов формирования и физических свойств НК в различных системах. Характерные латеральные размеры НК в 60–70-х гг. обычно составляли 1–10 μ [1,2], в настоящее время развитие ростовых технологий и методов диагностики позволяет получать и исследовать НК с диаметрами 10–100 nm [3]. Нанометровые нитевидные кристаллы (ННК) Si, GaAs и других полупроводниковых материалов перспективны с точки зрения применений в микро- и

оптоэлектронике [3–6]. Что касается теории роста НК (и ННК) по механизму ПЖК, то основной моделью до сих пор остается феноменологическая модель Гиваргизова–Чернова (ГЧ) [2], предложенная в 70-х гг. Модель ГЧ удовлетворительно объясняет некоторые экспериментально наблюдаемые факты, но не позволяет в полной мере описать закономерности роста НК. Настоящая работа посвящена построению кинетической модели роста ННК, позволяющей определить скорость роста ННК в достаточно общей форме, содержащей модель ГЧ как частный случай и определяющей функциональный вид и кинетические коэффициенты зависимости скорости роста от управляющих параметров ростового процесса и энергетики системы.

Рассмотрим систему, состоящую из ННК вещества A диаметра D , растущего из капли пересыщенного раствора вещества A в расплаве активирующего вещества $B(A+B)$ (рис. 1). Пересыщение раствора создается в результате поступления частиц A из газообразной фазы, которая может быть паром или молекулярным пучком в зависимости от метода напыления (газофазная или молекулярно-пучковая эпитаксия); скорость этого поступления характеризуется плотностью потока на поверхность J . Считается, что бинарная система $A+B$ имеет простую фазовую диаграмму типа $Au+Si$, т.е. в твердом состоянии компоненты совсем не смешиваются, а выше температуры эвтектики в равновесии находятся смешанная жидкая фаза $A+B$ (не образующая химических соединений) с твердой фазой A . Механизм роста ПЖК заключается в том, что на части поверхности, покрытой каплей раствора, частица A переходит из газообразного состояния (пара) (v) в жидкий раствор (l), который затем отвердевает на поверхности кристалла (s), а сама капля раствора отодвигается вверх [1]. Диаметр ННК считается равным диаметру капли, который зависит от способа подготовки активирующего вещества и температуры поверхности T . Таким образом, управляющими параметрами ростового процесса являются температура T , поток вещества J и диаметр капли D . Задачей является определение скорости роста ННК $V_L = dL/dt$ в зависимости от указанных параметров.

В большинстве случаев рост кристаллов из раствора происходит послойно [2,7]. Тогда механизм нормального роста грани размера D зависит от величины безразмерного параметра ID^3/v , где I — интенсивность нуклеации двумерных зародышей кристаллической фазы, v — скорость их латерального роста. При $ID^3/v \gg 1$ имеет место полицентрическое, а при $ID^3/v \ll 1$ — одноцентрическое зарождение [7].

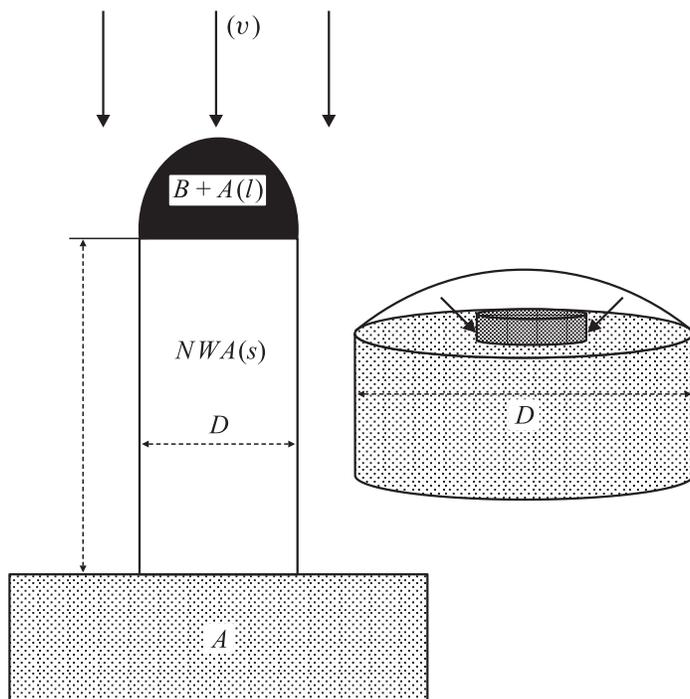


Рис. 1. Качественная картина роста ННК вещества A ($NWA(s)$) из жидкой капли раствора вещества A в активирующем веществе B ($B + A(l)$) на поверхности кристалла A по механизму ПЖК ($v \rightarrow l \rightarrow s$). Поток вещества из газовой фазы (v) равен J . Справа показан механизм роста ННК из раствора за счет образования двумерных зародышей кристалла на поверхности раздела твердой и жидкой фаз. ННК считается цилиндром диаметром D и высотой L , двумерный зародыш — диском моноатомной высотой h .

Для роста ННК с малым диаметром D ($\sim 10\text{--}100$ nm) естественно предположить, что происходит одноцентрическое зарождение, тогда

$$V_L = \frac{\pi D^2}{4} hL, \quad (1)$$

где h — высота монослоя [7]. Для определения интенсивности нуклеации используем следующую модель для свободной энергии образования

дискообразного зародыша кристаллической фазы из пересыщенного раствора, состоящего из i молекул A (рис. 1):

$$F_i = 2(ai)^{1/2} - \Delta\mu i. \quad (2)$$

Здесь первый член представляет собой энергию, затраченную на создание границы зародыша, $a \equiv \pi\sigma(\alpha_{ls}/k_B T)^2$, α_{ls} — межфазовая энергия границы жидкость–кристалл на единицу длины, σ — площадь, занимаемая молекулой A на поверхности, k_B — постоянная Больцмана. Второй член дает выигрыш в объемной энергии при фазовом переходе из жидкой в твердую фазу, $\Delta\mu$ есть разность химических потенциалов вещества A жидкой и твердой фазы, выраженный в единицах $k_B T$. При определении $\Delta\mu$ необходимо учесть размерный эффект Гиббса–Томсона [2], связанный с наличием дополнительного лапласовского давления в жидкой капле и в ННК с искривленной поверхностью. Контактный угол капли в дальнейшем для простоты считаем прямым, тогда кривизна капли равна кривизне цилиндрического ННК. В этом случае

$$\Delta\mu = \ln(1 + \xi) - D_0/D, \quad (3)$$

где $D_0 = 4(\Omega_s\gamma_{sv} - \Omega_l\gamma_{lv})/k_B T$ — величина размерности длины, определяемая разностью удельных поверхностных энергий на границе кристалл–газ (γ_{sv}) и жидкий раствор–газ (γ_{lv}), Ω_s и Ω_l — объем, приходящийся на 1 молекулу A в твердой и жидкой фазе соответственно. Пересыщение раствора $\xi = C/C_{eq} - 1$, где C есть объемная концентрация вещества сорта A в капле раствора, C_{eq} — равновесная концентрация раствора. Выражение для пересыщения записано для слабого раствора, в общем случае концентрация C должна быть заменена на активность раствора [7]. Здесь и далее мы считаем малым градиент концентрации молекул A в пределах объема капли. Из выражения (2) следуют простые выражения для основных параметров классической теории нуклеации [8]

$$i_c = \frac{a}{\Delta\mu^2}; \quad F \equiv F(i_c) = \frac{a}{\Delta\mu}; \quad -F''(i_c) = \frac{\Delta\mu^3}{2a}. \quad (4)$$

Здесь i_c — число молекул в критическом зародыше, F — активационный барьер нуклеации в единицах $k_B T$, $-F''(i_c)$ — обратная ширина свободной энергии образования зародыша в прикритической области.

Считая, что рост зародышей происходит за счет диффузионного встраивания молекул из жидкой фазы в моноатомную ступень, образуемую границей зародыша [7] (рис. 1), и используя формулу Зельдовича [8] для интенсивности нуклеации на поверхности ННК, с учетом (4) получаем выражение

$$I = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \frac{\Omega_l C_{eq}}{\sigma} \tau_D^{-1} (1 + \xi) \sqrt{\Delta\mu} \exp[-F(\Delta\mu)]. \quad (5)$$

Здесь $\tau_D = v_D^{-1} \exp[(E_D + E_B)/k_B T]$ — среднее время между двумя последовательными процессами встраивания молекул в моноатомную ступень, E_D — активационный барьер диффузии молекул сорта A в растворе, E_B — активационный барьер для встраивания, v_D — предэкспоненциальный фактор, по порядку величины равный частоте тепловых колебаний в объеме жидкости. Для нахождения пересыщения в капле раствора необходимо привлечь уравнение баланса числа молекул сорта A в капле

$$\frac{2}{3} \pi R^3 \frac{dC}{dt} = \pi R^2 \chi_{vl} J - 2\pi R^2 \frac{r_l C}{\tau_A} - \pi R^2 \frac{V_L}{\Omega_s}. \quad (6)$$

Первое слагаемое в правой части (6) дает число молекул сорта A , адсорбированных на поверхности капли из газовой фазы за единицу времени, второе — число актов десорбции, третье — отток молекул из капли за счет кристаллизации. Величина $\tau_A = v_A^{-1} \exp(E_A/k_B T)$ есть среднее время жизни молекулы A в поверхностном слое жидкости, E_A — активационный барьер десорбции с поверхности жидкости, v_A — предэкспоненциальный фактор, по порядку величины равный частоте тепловых колебаний молекул в поверхностном слое капли, χ_{vl} — коэффициент конденсации молекул A на границе пар–жидкость, $r_l = (3\Omega_l/4\pi)^{1/3}$, $R = D/2$ — радиус капли. Уравнение баланса записано для случая молекулярно-пучковой эпитаксии, в случае роста из пара перед адсорбционным слагаемым нужно поставить коэффициент 2. Анализ (6) показывает, что пересыщение раствора быстро достигает стационарного значения, для которого из выражений (1)–(3), (5) и (6) следует самосогласованное стационарное уравнение

$$\Phi - \xi - bd^2 f(\xi);$$

$$f(\xi) = (1 + \xi) \sqrt{\ln(1 + \xi) - 1/d} \exp \left[-\frac{a}{\ln(1 + \xi) - 1/d} \right]. \quad (7)$$

Это уравнение содержит 4 безразмерных параметра: параметр a , связанный с межфазовой энергией на границе жидкость–кристалл,

безразмерный диаметр капли $d \equiv D/D_0$, пересыщение в газовой фазе $\Phi = \chi_{vl}\tau_A J / 2r_l C_{eq} - 1$, определяемое балансом процессов адсорбции–десорбции на поверхности капли и величину $b = (\sqrt{\pi a} / 8\sigma)(\tau_A / \tau_D) D_0^2$, содержащую отношение характерных времен жизни молекул на поверхности капли и их присоединения к границе зародыша. Скорость роста ННК, согласно (1), (5) и (7), пропорциональна разности пересыщений в газовой и жидкой фазе:

$$V_L = V_0(\Phi - \xi) \quad (8)$$

с коэффициентом пропорциональности $V_0 = 2r_l \Omega_s C_{eq} / \tau_A$.

Из уравнений (7), (8) можно сделать несколько общих выводов о характере роста ННК по механизму ПЖК. Прежде всего аналогично модели ГЧ учет лапласовского давления в капле и кристалле дает минимальный (критический) диаметр капли, ниже которого ННК не растут [2]. Минимальный диаметр капли определяется выражением

$$D_{\min} = \frac{D_0}{\ln(1 + \Phi)} \propto \frac{1}{T \ln J / J_0}. \quad (9)$$

В узком интервале ростовых температур поверхностные энергии можно приближенно считать не зависящими от температуры, поэтому минимальный диаметр уменьшается примерно обратно пропорционально температуре и логарифмически уменьшается с увеличением потока вещества на поверхность.

В литературе [2,3,7] часто обсуждался вопрос о лимитирующем процессе роста НК. Если лимитирующими являются процессы на границе газ–жидкость, то пересыщение в газовой фазе существенно больше пересыщения в растворе ($\Phi \gg \xi$). В этом случае из (7), (8) получаем тривиальный результат: $V_L = \chi_{vl} \Omega_s J - 2r_l \Omega_s C_{eq} / \tau_A$, т.е. скорость роста ННК определяется исключительно балансом процессов адсорбции–десорбции на поверхности капли. При этом увеличение скорости нормального роста на активированной части поверхности может объясняться только лучшей адсорбцией и/или эффективностью химической реакции над каплей раствора, а также меньшей десорбцией с ее поверхности по сравнению с неактивированной поверхностью кристалла. ННК различного диаметра растут в данном случае с одинаковой скоростью.

Если же лимитирующими являются процессы на границе жидкость–кристалл, чему есть много экспериментальных подтверждений [2,3], то рост ННК происходит при $\Phi \approx \xi$. В этом случае можно

получить автомодельное решение уравнения (7), воспользовавшись резкой зависимостью интенсивности нуклеации от пересыщения. Для этого представим $f(\xi)$ в виде [8]

$$f(\xi) = f(\Phi) \exp[-\Gamma(\Phi - \xi)], \quad (10)$$

где $\Gamma = -(\partial F/\partial \xi)|_{\xi=\Phi} = i_c(\Phi)/(\Phi + 1)$ — большой параметр, по порядку величины равный критическому размеру при $\xi = \Phi$ (при не слишком высоких значениях Φ). Используя представление (10) в (7) и учитывая (8), получаем автомодельное решение для скорости роста ННК

$$V_L = a\chi_{vl}\Omega_s J F_*^{-2} x [\beta d^2 F_*^{3/2} \exp(-F_*)]. \quad (11)$$

Здесь $F_* \equiv F(\Phi) = a/[\ln(1 + \Phi) - 1/d]$ — активационный барьер нуклеации при $\xi = \Phi$, $\beta \equiv b/a^{1/2}$, а функция $x(U)$ является решением уравнения

$$x e^x = U. \quad (12)$$

Из (11), (12) следуют два важных частных случая. При $D \sim D_{\min}$ справедливо сильное неравенство $U \ll 1$, тогда $x \approx U$ и основная зависимость скорости роста ННК от управляющих параметров ростового процесса имеет экспоненциальный вид

$$V_L \propto \exp(-F_*) = \exp\left[-\frac{a}{\ln(1 + \Phi) - D_0/D}\right]. \quad (13)$$

При малых D скорость роста ННК быстро растет с увеличением диаметра капли. При диаметрах, заметно превосходящих D_{\min} , решение (12) выходит на асимптотику $x \approx \ln U$, справедливую начиная со значений $U \sim e$. В этом случае

$$V_L = \frac{\chi_{vl} J h}{\pi} \left(\frac{k_B T}{\alpha_{ls}}\right)^2 \left[\ln\left(\frac{\beta a^{3/2}}{(\ln(1 + \Phi) - D_0/D)^{3/2}} \left(\frac{D}{D_0}\right)^2\right) \times \left(\ln(1 + \Phi) - \frac{D_0}{D}\right)^2 - a \left(\ln(1 + \Phi) - \frac{D_0}{D}\right) \right]. \quad (14)$$

Выражение (14) позволяет объяснить, почему ННК по механизму ПЖК растет во много раз быстрее, чем в отсутствие активирующего вещества. Согласно (14), скорость роста ННК обратно пропорциональна квадрату межфазовой энергии на границе жидкость–кристалл α_{ls} ,

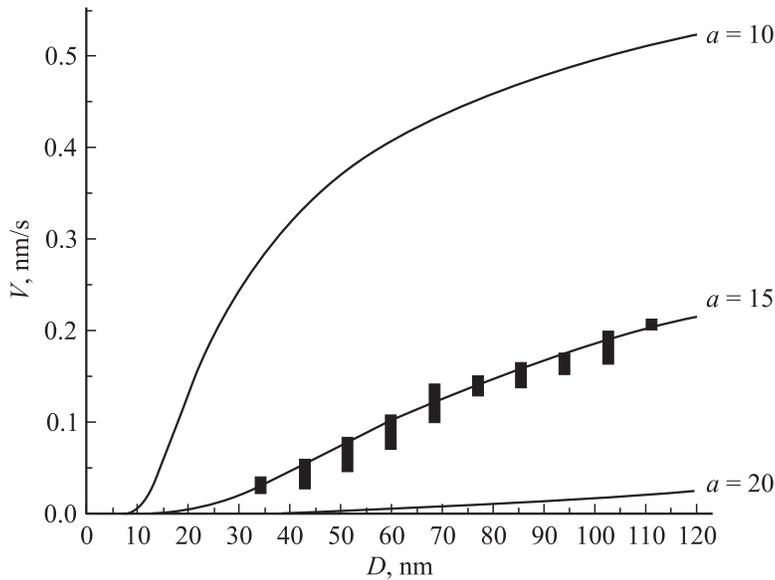


Рис. 2. Зависимости скорости роста ННК от диаметра капли при $b = 100$, $\Phi = 3$, $V_0 = 0.35$ ML/s, $D_0 = 5$ nm и различных значениях $a = 10, 15, 20$, рассчитанные на основе уравнений (7), (8). Жирными прямоугольниками показана экспериментальная зависимость, полученная на основе анализа изображений ННК GaAs на поверхности GaAs (111)В с активирующим слоем золота, полученных методом сканирующей электронной микроскопии [9]. ННК GaAs выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии в следующих условиях: толщина слоя золота 2.5 nm, температура разогрева поверхности с активирующим слоем золота 610°C , количество осажденного GaAs 200 nm, температура поверхности при росте GaAs 550°C , скорость осаждения GaAs 0.4 монослоя в секунду.

которая для большинства веществ в 5–6 раз меньше, чем на границе газ–кристалл α_{vs} [7]. Поэтому даже при одинаковых коэффициентах конденсации на поверхности жидкости и кристалла ($\chi_{vl} \approx \chi_{vs}$) отношение скоростей роста активированной и неактивированной частей поверхности при одном и том же размере грани примерно равно $(\alpha_{vs}/\alpha_{ls})^2 \sim 30$. Формула (14) объясняет квадратичную зависимость V_L от $\Delta\mu_* = \ln(1 + \Phi) - D/D_0$, которая вводилась в модели ГЧ эмпирически. Если пренебречь логарифмической зависимостью в (14)

и отбросить линейный по $\Delta\mu_*$ член, то получаем формулу ГЧ $V_L = K[\ln(1 + \Phi) - D/D_0]^2$ [2]. Рассмотренная модель позволяет, кроме того, расшифровать кинетический коэффициент кристаллизации K . Наконец, формула (14) объясняет возрастание скорости роста при увеличении диаметра капли, наблюдаемое во многих экспериментах [2–7].

Численные решения для скорости роста ННК в зависимости от диаметра капли, полученные на основе уравнений (7), (8) при различных значениях параметров, представлены на рис. 2. Численные решения подтверждают сделанные выше качественные выводы, а также согласуются с экспериментальными данными по выращиванию методом молекулярно-пучковой эпитаксии ННК GaAs на поверхности GaAs(111)В, активированной золотом [9]. Таким образом, предложенная кинетическая модель позволяет определить зависимость скорости роста ННК от управляющих параметров ростового процесса и объясняет ряд физических эффектов при росте ННК по механизму ПЖК. Исследования более тонких процессов, связанных с зависимостью межфазовых и поверхностных энергий от концентрации раствора, переходным режимом от одноцентрического к полицентрическому зарождению, способом создания капель контролируемого размера и т. д., будут являться предметом отдельного сообщения.

Авторы благодарят И.П. Сошникову, Ю.Б. Самсоненко и А.А. Тонких за предоставление экспериментального материала и полезные обсуждения работы и В.М. Устинову за поддержку работы. Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке научными программами Минпромнауки РФ и РАН Г.Э. Цырлин выражает признательность Alexander von Humboldt Stiftung.

Список литературы

- [1] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. N 5. P. 89.
- [2] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
- [3] *Hiruma K., Yazawa M., Katsuyama T., Ogawa K., Haraguchi K., Koguchi M.* // Appl. Phys. 1995. V. 77. N 2, P. 447.
- [4] *Duan X., Wang J., Lieber C.M.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. N 9. P. 1116.
- [5] *Cui Y., Lauhon J., Gudixsen M.S., Wang J.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. N 15. P. 2214.
- [6] *Ohlsson B.J., Björk M.T., Magnusson M.H., Deppert K., Samuelson L.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. N 20. P. 3335.

- [7] Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н. Современная кристаллография. Т. III. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 407 с.
- [8] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1083.
- [9] Тонких А.А., Цырлин Г.Э., Самсоненко Ю.Б., Сошников И.П. // ФТП. 2004. Т. 38. В. 10.