

01;05

О минимальном диаметре нитевидных нанокристаллов

© В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев

Научно-образовательный комплекс „Санкт-Петербургский физико-технический научно-образовательный центр РАН“
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Институт аналитического приборостроения РАН, С.-Петербург
E-mail: NickSibirev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 13 июня 2006 г.

Исследуется вопрос о минимальном диаметре нитевидных нанокристаллов (ННК), который может быть получен при данных условиях осаждения. Рассмотрена кинетическая модель роста нитевидных нанокристаллов по механизму „пар–жидкость–кристалл“. На основе моделирования показано, что минимальный диаметр ННК может объясняться не только эффектом Гиббса–Томсона, но и кинетическими эффектами роста на поверхности подложки. Приведены результаты расчетов зависимости скорости роста нитевидных нанокристаллов от их диаметра.

PACS: 68.70+w, 81.10.√h, 64.70.Dv, 05.20.Dd

Уменьшение размеров полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) актуально для создания новых микроэлектронных [1], оптоэлектронных [2] и аналитических [3] приборов. Рост нитевидных кристаллов по механизму „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) был открыт в 1964 г. Вагнером и Эллисом в экспериментах по росту Si на поверхности Si(111)–Au [4]. Теория адсорбционно-стимулированного ПЖК (АПЖК) роста была предложена Гиваргизовым и Черновым [5]. Механизм АПЖК роста ННК сводится к следующему. Рассмотрим систему, состоящую из ННК вещества A диаметром D , растущего из капли раствора вещества A в активирующем веществе B $A - B$ (рис. 1). Пересыщение раствора при АПЖК росте создается в результате поступления частиц A из газа. Тогда частица A переходит сначала из парообразного состояния в раствор, который затем отвердевает на поверхности кристалла. Сама капля в процессе роста

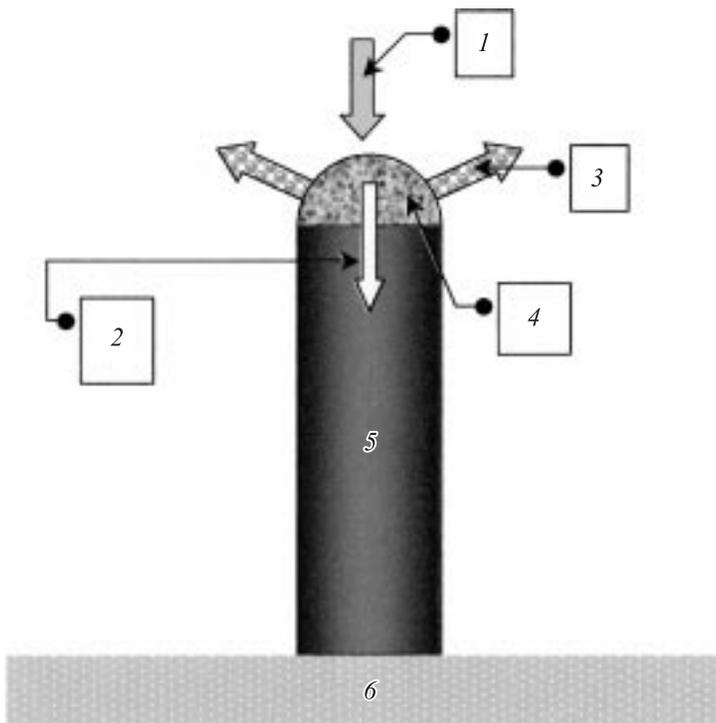


Рис. 1. Схематика роста ННК по адсорбционному механизму ПЖК: 1 — пар или молекулярный пучок, 2 — рост ННК, 3 — десорбция, 4 — капля жидкого раствора вещества A в веществе B , 5 — ННК из вещества сорта A , 6 — подложка.

двигается вверх со скоростью V_L , оставаясь жидкой в процессе роста [4–9].

Целью данной работы является выяснение природы минимального диаметра капли D_{\min} , при котором скорость роста ННК обращается в ноль, и определение его зависимости от параметров ростового процесса. Раньше наличие D_{\min} объяснялось эффектом Гиббса–Томсона, который связан с увеличением химического потенциала пара над искривленной поверхностью кристалла и капли [5]. Выражение для D_{\min} в этом случае

имеет вид [7]

$$D_{\min} = \frac{4(\Omega_s \gamma_{vs} - \Omega_l \gamma_{vl})}{\ln(1 + \Phi) k_B T} = \frac{D}{\ln V/V_0}. \quad (1)$$

Здесь γ — поверхностные энергии на границе пар–кристалл (vs) и пар–жидкость (vl), Ω — объем на атом в твердой (s) и в жидкой (l) фазе, $\Phi = V\tau_A/r_l x_{eq} - 1$ — пересыщение пара, V — скорость осаждения материала в nm/s, τ_A — среднее время жизни атома A в жидкости, $r_l = (3\Omega\sqrt{4\pi})^{1/3}$ — межатомное расстояние в жидкости, $x_{eq} = C_{eq}\Omega_l$ — равновесная процентная концентрация раствора при ростовой температуре поверхности T , C_{eq} — объемная равновесная концентрация, k_B — постоянная Больцмана, $V_0 = 2r_l\Omega_s C_{eq}/\tau_A$ — кинетический коэффициент. При больших скоростях осаждения (~ 1 ML/s) размер (1) может быть много меньше экспериментально получаемых размеров (10–100 nm) [8,10]. Ниже делается попытка дать другое объяснение существования минимального диаметра, которое вызвано конкуренцией роста ННК и подложки.

В большинстве случаев рост кристаллов из раствора происходит послойно [9]. Механизм послойного роста на грани диаметра D зависит от значения параметра $\alpha = \pi ID^3/8v$, где I — интенсивность нуклеации, v — скорость латерального роста островков. При малом размере грани ($\alpha \ll 1$) осуществляется одноцентрический, а при большом ($\alpha \gg 1$) — полицентрический режим зарождения [9]. Для скорости нормального роста V_L можно воспользоваться следующим выражением [8] (h — высота монослоя):

$$V_L = h\pi \frac{D^2}{4} IF(\alpha). \quad (2)$$

Здесь функция $F(\alpha)$ описывает переход от моно- к полицентрическому зарождению при возрастании D . Ее явный вид может быть приближенно рассчитан на основе модели Кашиева [10] или обобщенной модели Колмогорова [7,8,11].

Как показано в [7], пересыщение раствора $\xi = C/C_{eq} - 1$ в стационарном режиме роста подчиняется уравнению материального баланса:

$$\Phi - \xi = d^2 f(\xi) F(\alpha); \quad f(\xi) = (1 + \xi) \sqrt{\Delta\mu} \exp\left[-\frac{a}{\Delta\mu}\right]. \quad (3)$$

Здесь $f(\xi)$ — безразмерная скорость нуклеации, $a \equiv \pi\sigma(\varepsilon_{ls}/k_B T)^2$, $\varepsilon_{ls} \sim h\gamma_{ls}$ — межфазовая энергия границы жидкость–кристалл на

единицу длины, $\sigma = \Omega_s/h$ — площадь, занимаемая частицей A на поверхности; $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов вещества A в капле и в кристалле. Безразмерный диаметр капли $d = D/D_G$, где $D_G = \sqrt{\frac{8}{\pi^{1/2}} \frac{\tau_D}{\tau_A} \frac{\Omega_s}{\Omega_l} \frac{r_l}{h} \sigma} \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ nm}$ — характерный диаметр, τ_D — среднее время между процессами встраивания частиц A из раствора в монокристаллическую ступень. Скорость роста НК пропорциональна разности пересыщений пара и раствора

$$V_L = V_0(\Phi - \xi). \quad (4)$$

Видно, что уравнения (3), (4) в терминах d и V_L/V_0 содержат два безразмерных параметра: параметр работы образования зародыша a и пересыщение в газовой фазе Φ .

В литературе [5–9] обсуждался вопрос о лимитирующем процессе роста НК. Если лимитирующими являются процессы на границе жидкость–кристалл [5], то рост НК происходит при $\Phi \approx \xi$. Тогда можно получить автомодельное решение уравнения (4), воспользовавшись резкой зависимостью скорости нуклеации от пересыщения [7]. Для этого представим $f(\xi)$ в виде

$$f(\xi) = f(\Phi) \exp \left[-\Gamma \frac{(\Phi - \xi)}{\Phi} \right], \quad (5)$$

где $\Gamma = -\Phi(\partial F/\partial \xi)_{\xi=\Phi} = \Phi i_c(\Phi)(\partial \mu/\partial \xi)_{\xi=\Phi}$ — большой параметр. Используя представление (5) в (3) и учитывая (4), получаем автомодельное решение для V_L , которое в частном случае моноцентрического зарождения имеет вид

$$V_L = \frac{V_0}{\Gamma} x \left(\Gamma d^2 (1 + \Phi) \sqrt{\Delta\mu(\Phi)} \exp \left[-\frac{a}{\Delta\mu(\Phi)} \right] \right). \quad (6)$$

Здесь функция $x(U)$ является решением уравнения $x \exp(x) = U$. При малых диаметрах капли $U \ll 1$, $x \approx U$ и зависимость скорости роста от параметров ростового процесса имеет экспоненциальный вид

$$V_L = V_0 d^2 (1 + \Phi) \sqrt{\Delta\mu(\Phi)} \exp \left[-\frac{a}{\Delta\mu(\Phi)} \right]. \quad (7)$$

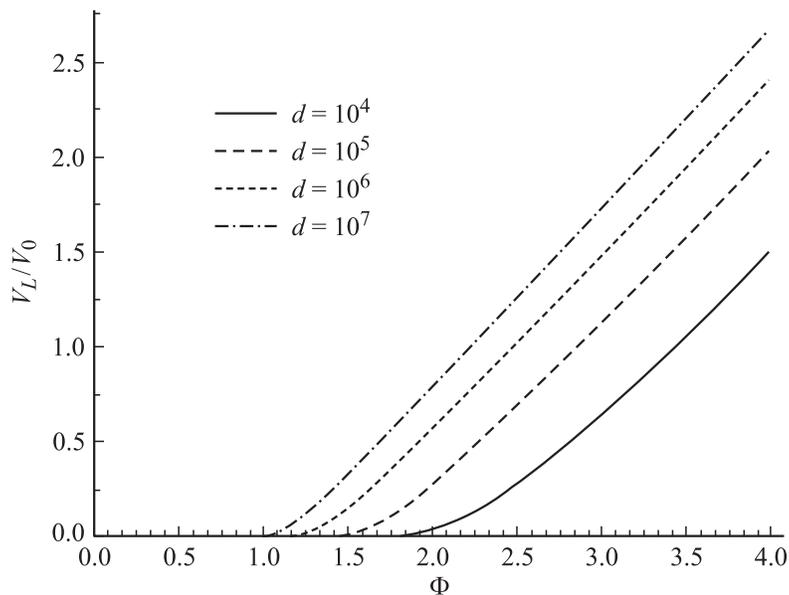


Рис. 2. Зависимость скорости роста ННК от пересыщения газовой фазы для различных диаметров d , вычисленная по формулам (3) и (4) при $a = 30$ и $\Delta\mu = \ln(1 + \xi)$.

При достаточно больших диаметрах капли $x \approx \ln U$, тогда для V_L получаем решение

$$V_L = V_0(1 + \Phi) \frac{\Delta\mu^2(\Phi)}{a} \left(\ln(ad^2) - \frac{3}{2} \ln(\Delta\mu(\Phi)) - \frac{a}{\Delta\mu(\Phi)} \right) \\ \sim V_0(1 + \Phi) \frac{\Delta\mu^2(\Phi)}{\varepsilon_{ls}^2}. \quad (8)$$

Выражение (8) позволяет, в частности, объяснить, почему при АПЖК росте ННК растут во много раз быстрее, чем неактивированная поверхность [6,7]. Увеличение скорости роста ННК при возрастании пересыщения пара и при увеличении диаметра капли демонстрируется графиками на рис. 2, полученными на основе уравнений (3), (4).

Проведем аналогичное рассмотрение роста подложки. Режим зарождения на подложке всегда полицентрический, поэтому для скорости роста поверхности V_S будем пользоваться асимптотикой (2) при больших α : $V_S = h\left(\frac{\pi}{3} I_S v_S^2\right)^{1/3}$. Здесь I_S — скорость нуклеации островков на подложке из „моря“ адатомов [9], а v_S — скорость роста зародышей на поверхности подложки. Проведя аналогичные вычисления, нетрудно получить уравнение для пересыщения адатомов на подложке $\eta = n/n_{eq} - 1$ (n — концентрация адатомов при росте, n_{eq} — их равновесная концентрация):

$$\Phi_S - \eta = Qg(\eta); \quad g(\eta) = \eta^{2/3}(1 + \eta)^{1/3} \sqrt[6]{\Delta\mu_s} \exp\left[-\frac{b}{3\Delta\mu_s}\right]. \quad (9).$$

Здесь параметр $Q = \frac{\tau_{As}}{\tau_{Ds}} \sqrt[3]{\frac{n_{eq}\sigma}{\pi^{1/2}}}$, τ_{As} и τ_{Ds} — соответственно среднее время жизни адатома на поверхности и характерное время их присоединения к границе островка. Величина $\Phi_S = \frac{J\tau_{As}}{n_{eq}} - 1$ есть пересыщение газовой фазы, $b \equiv \pi\sigma(\varepsilon_{vS}/k_B T)^2$, ε_{vS} — межфазовая энергия границы пар–кристалл, $\Delta\mu_s$ — разность химических потенциалов вещества A в составе адатомов и в твердой фазе, выраженная в единицах $k_B T$. Скорость роста подложки определяется тогда разностью пересыщений в паре и на поверхности подложки

$$V_S = V_1(\Phi_S - \eta) \quad (10)$$

с кинетическим коэффициентом $V_1 = \Omega_s n_{eq} / \tau_{As}$. Известно [9], что рост кристаллов из пара на поверхности Si(111) и GaAs(111) в случае малых пересыщений пара происходит при пересыщении адатомов, практически равном пересыщению пара, т.е. при $\eta \approx \Phi_S$. Тогда легко получить автомодельное решение уравнения (9) и представить скорость роста неактивированной поверхности в виде, аналогичном (7)

$$V_S = V_1 Q \Phi_S^{2/3} (1 + \Phi_S)^{1/3} \sqrt[6]{\Delta\mu_s} \exp\left[-\frac{b}{3\Delta\mu_s(\Phi_S)}\right]. \quad (11)$$

Рост ННК по описанному механизму ПЖК возможен только при $V_L > V_S$. Поскольку скорость роста ННК возрастает с увеличением его диаметра, условие $V_L(D_{\min}) = V_S$ определяет минимальный диаметр ННК. При малых D вместо общей формулы для V_L можно пользоваться

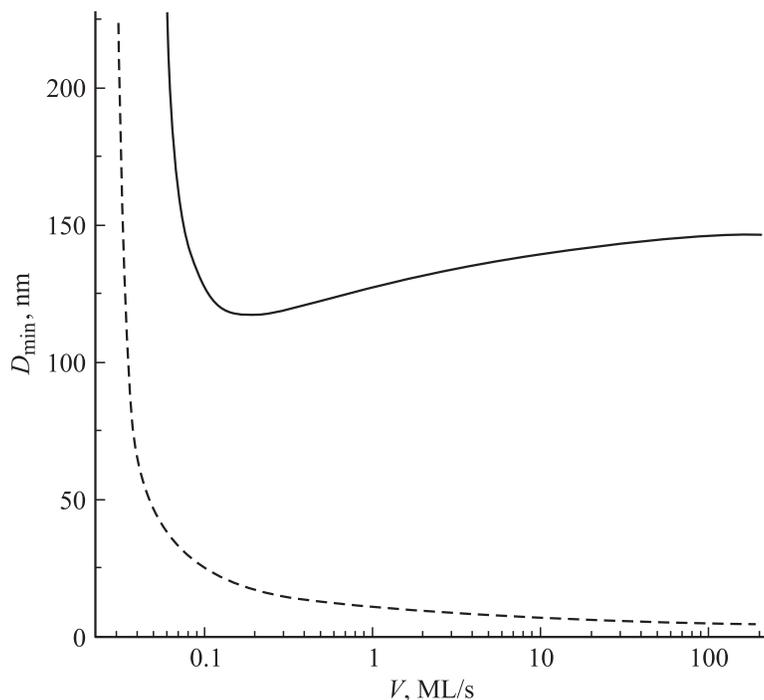


Рис. 3. Зависимость минимального диаметра ННК от скорости осаждения V , рассчитанная по формуле (12) при $a = 10$, $b = 40$, $D_0 = 292$ nm, $V_0 = 0.13$ ML/s, $V_1 = 0.01$ ML/s (сплошная линия) и по формуле (1) при $D_1 = 46.4$ nm (пунктирная линия).

формулой (7). Тогда из (7) и (12) получаем D_{\min}

$$D_{\min} = D_0 \frac{\Delta\mu_s^{1/12}(\Phi_s)}{\Delta\mu^{1/4}(\Phi)} \exp \left[\frac{a}{2\Delta\mu(\Phi)} - \frac{b}{6\Delta\mu_s(\Phi_s)} \right], \quad (12)$$

где $D_0 = \sqrt{\frac{16\tau_D \Omega_s r_{l,eq}}{\pi\tau_{D_s} \Omega_l h \theta_{eq}^2}} \sigma$, $x_{eq} = \Omega_l C_{eq}$ — равновесная процентная концентрация раствора, $\theta_{eq} = \sigma n_{eq}$ — равновесная заполненность поверхности адатомами. На рис. 3 приведены расчетные зависимости минимального диаметра ННК от скорости осаждения материала, полученные по формуле Гиваргизова–Чернова (1) и по формуле (12).

Расчеты проводились для химических потенциалов $\Delta\mu(\Phi) = \ln(1 + \Phi)$, $\Delta\mu_s = \ln(1 + \Phi_s)$. Видно, что при выбранных значениях параметров модели минимальный диаметр, связанный с ростом подложки, всегда больше классического и, следовательно, именно он будет определять реально наблюдаемый размер ННК. Для данных параметров системы диаметр D_{\min} , рассчитанный по формуле (12), имеет минимум при определенной скорости осаждения, тогда как формула Гиваргизова–Чернова дает его монотонное убывание при увеличении V .

Данная работа выполнена при финансовой поддержке различными научными программами РАН, Министерства образования и науки РФ и грантами РФФИ. Н.В. Сибирев выражает благодарность фонду „Династия“.

Авторы выражают признательность Г.Э. Цырлину, И.П. Сошникову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Cui Y, Lieber C.M. // Science. 2001. V. 291. P. 851.
- [2] Duan X, Huang Y, Cui Y, Wang J, Lieber C.M. // Nature. 2001. V. 409. P. 66.
- [3] Cui Y, Wei Q, Park H, Lieber C.M. // Science. 2001. V. 293. P. 1289.
- [4] Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [5] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- [6] Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э. // Письма в ЖТФ. 2004. В. 15. С. 41.
- [7] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V. // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. P. 031604.
- [8] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirilin G.E., Harmand J.C., Ustinov V.M. // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. P. 021603.
- [9] 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.
- [10] Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications. Butterworth Heinemann, Oxford, 2000.
- [11] Сибирев Н.В., Дубровский В.Г. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 18. С. 79.