

Механизм роста пар–кристалл–кристалл Au-каталитических GaAs-нитевидных нанокристаллов

© А.А. Корякин^{1,2}, С.А. Кукушкин^{1–4}, Н.В. Сибирев²

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт проблем машиноведения Российской академии наук, 199178 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alexkorya@gmail.com

(Получена 14 августа 2018 г. Принята к печати 10 сентября 2018 г.)

Исследован механизм роста пар–кристалл–кристалл Au-каталитических GaAs-нитевидных нанокристаллов в интервале температур 420–450°С. При расчете интенсивности твердофазной нуклеации впервые учтено влияние упругих напряжений, вызванных разностью атомных плотностей катализатора и нитевидного нанокристалла. В предположении, что рост GaAs зародыша на границе раздела катализатор–кристалл ограничен диффузионным потоком мышьяка в катализаторе, показано, что рост согласно механизму пар–кристалл–кристалл может реализоваться в рассматриваемом интервале температур за счет полицентрической нуклеации. Показано, что интенсивность нуклеации когерентных зародышей при механизме роста пар–кристалл–кристалл может быть выше интенсивности нуклеации зародышей при механизме роста пар–жидкость–кристалл вследствие низкого значения межфазной поверхностной энергии, реализующейся при когерентном сопряжении твердая фаза — твердая фаза. Доказано, что нуклеация Au-каталитических GaAs-нитевидных нанокристаллов по механизму пар–кристалл–кристалл возможна только в том случае, когда рост GaAs-зародыша происходит за счет диффузии атомов мышьяка вдоль границы раздела катализатор–кристалл.

DOI: 10.21883/FTP.2019.03.47290.8524

1. Введение

Нитевидные нанокристаллы (ННК) полупроводниковых соединений являются перспективными кандидатами для создания новых высокопроизводительных электронных и оптоэлектронных приборов [1–5]. В настоящее время наибольшее распространение получили эпитаксиальные методы роста полупроводниковых ННК с использованием катализаторов (например, золота [6], серебра [7], меди [8]). В классической работе Вагнера и Эллиса [9], посвященной исследованию каталитического роста кремниевых вискероидов („нитевидных микрокристаллов“), предполагалось, что кристаллы растут по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК). Согласно ПЖК механизму, рост кристалла происходит при температуре выше эвтектической для данной пары веществ и, следовательно, на вершине кристалла находится жидкая капля катализатора (в данном случае золотая капля). В дальнейших исследованиях [10–16] было обнаружено, что рост Au-каталитических полупроводниковых ННК групп $A^{III}B^V$ (например, GaAs [10,11,16], InAs [10,12–15], InP [15], GaInAs [14]) возможен при температурах как выше температуры эвтектики, так и ниже этого значения. Температура эвтектики в этих работах определялась на основании бинарных фазовых диаграмм состояния золота и элементов группы III. Подобное приближение при анализе диаграмм состояния можно использовать,

поскольку концентрация атомов мышьяка и фосфора в катализаторе незначительна ($\sim 1\%$ [17]). Для объяснения роста ННК при температурах ниже эвтектической был предложен механизм пар–кристалл–кристалл (ПКК) [11,12,14,18]. Вещество катализатора при ПКК механизме роста находится в твердом состоянии. В работах [10,13,15,19] было сделано предположение, что ННК полупроводников группы $A^{III}B^V$ могут расти по механизму ПЖК даже при температурах ниже эвтектической. Действительно, невозможно сделать однозначный вывод о фазовом состоянии катализатора только на основании равновесных фазовых диаграмм двойных систем [10,13,19]. Связано это, во-первых, с тем, что при построении моделей роста ННК необходимо учитывать кинетические факторы для точного определения состава капли во время роста ННК. Во-вторых, следует рассматривать фазовые диаграммы тройных, а не бинарных соединений [17]. В-третьих, если радиусы ННК малы (меньше 5–10 нм), то поверхностная энергия капли катализатора может повлиять на температуру плавления катализатора [20], а также будет оказывать существенное влияние на интенсивность нуклеации ННК (эффект Гиббса–Томпсона [21]). Таким образом, вопрос о фазовом состоянии катализатора при росте полупроводниковых ННК в настоящее время остается открытым.

Цель данной работы состоит в исследовании возможности роста Au-каталитических GaAs ННК по механизму

му ПКК. Исследование будет проводиться на примере формирования GaAs ННК на подложке GaAs(111), растущих вдоль кристаллографического направления [111], в рамках классической теории нуклеации [22].

2. Зарождение нитевидных нанокристаллов по механизму пар–кристалл–кристалл

Рост Au-каталитических GaAs ННК методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) происходит в несколько этапов [6]. Вначале на подложку GaAs(111) осаждается тонкий слой золота (~ 1 нм). В результате отжига подложки при температуре ~ 550 – 600°C на ней формируются частицы катализатора, представляющие собой сплав золота и галлия [23]. Рассматривая механизм роста ПКК при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$, мы полагаем, что частицы катализатора во время роста ННК находятся в твердом состоянии. После включения источников галлия и мышьяка атомы Ga и молекулы As_2 из газовой фазы поступают на внешнюю поверхность частиц катализатора и растворяются в них. Частицы катализатора становятся пересыщенными по галлию и мышьяку относительно подложки, и на границе катализатор–подложка происходит кристаллизация пар GaAs. В результате формируются ННК, на вершинах которых расположены частицы катализатора.

Рассмотрим рост ННК в послонном режиме [24,25], когда на границе катализатор–ННК зарождается один двумерный островок (моноцентрический режим роста) или несколько двумерных островков (полицентрический режим), которые растут латерально, формируя монослой, а затем акт (или акты) нуклеации повторяется. Интенсивность зарождения двумерных островков GaAs определяется согласно формуле [22]

$$I = N_0 W^+(i_c) Z \exp(-\Delta F(i_c)/kT), \quad (1)$$

где N_0 — число мест адсорбции на границе катализатор–ННК; $N_0 \sim 1/l_0^2$, где l_0 — параметр решетки GaAs; $W^+(i_c)$ — коэффициент диффузии критического зародыша, содержащего i_c пар GaAs, в пространстве размеров; зависит от механизма присоединения молекул GaAs к островку и по порядку величины равен количеству GaAs-пар, присоединяющихся к зародышу критического размера в единицу времени; $\Delta F(i)$ — изменение свободной энергии системы при образовании островка без энтропийной поправки (далее свободная энергия островка); k — постоянная Больцмана; T — температура роста; $Z = \sqrt{-\Delta F''(i_c)/2\pi kT}$ — фактор Зельдовича. Для вычисления коэффициента диффузии в пространстве размеров $W^+(i_c)$ воспользуемся формулой [26]

$$W^+(i_c) = -kT \left. \frac{di/dt}{\partial \Delta F / \partial i} \right|_{i \rightarrow i_c}, \quad (2)$$

где di/dt — скорость роста островка, зависящая от механизма транспорта. В случае моноцентрического

режима роста ННК должно быть выполнено условие $\tau_{ML} \ll \tau_N$ [24], где τ_{ML} — характерное время, требуемое для формирования одного монослоя при моноцентрической нуклеации, равное $N_{ML}/\langle di/dt \rangle$, N_{ML} — число пар GaAs в монослое, $\langle di/dt \rangle$ — средняя скорость роста островка, τ_N — характерное время между двумя актами нуклеации, равное $\sim 1/\pi(D/2)^2 I$, D — диаметр ННК.

Как было показано в работе Алейнера и Сурица [27], форма двумерных островков, зарождающихся на поверхности кристалла $A^{III}B^V$ при его росте, в общем случае сильно зависит от кристаллографической ориентации поверхности. В случае послонного роста GaAs-кристалла в направлении [111] форма островков должна обладать симметрией C_3 вследствие симметрии поверхности (111). Например, в работе [28] при эпитаксиальном росте GaAs-пленки на поверхности GaAs(111)A при температуре 480°C наблюдалось формирование GaAs-островков, по форме близких к выпуклым многоугольникам с симметрией C_3 . Легко показать, что вклад в свободную энергию образования таких островков, связанный с образованием их боковых граней, пропорционален $i^{1/2}$ и по порядку величины не зависит от конкретной формы островка. Кроме того, нельзя исключить, что форма островка во время роста может меняться. В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением зарождения островков в форме диска.

В случае нуклеации островка из твердой фазы катализатора на верхней грани ННК того же состава и той же самой кристаллографической ориентации, что и ННК, мы будем полагать, что происходит автоэпитаксиальное когерентное зарождение. Определим свободную энергию образования GaAs-островков из твердой фазы с учетом упругих напряжений, возникающих из-за различия кристаллических решеток катализатора и ННК [29–36]. Свободная энергия образования GaAs-островков при ПКК механизме роста имеет вид [29,30]

$$\Delta F(i) = \alpha i^{1/2} - (\Delta\mu - w)i, \quad (3)$$

где $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала пары атомов GaAs при переходе из катализатора в GaAs; $\Delta\mu$ является функцией атомных концентраций мышьяка и галлия в катализаторе, C_{As} и C_{Ga} (Приложение I); α — вклад от энергии образования боковой поверхности островка; для островков в форме диска радиуса R и высотой h , равной одному монослою, $\alpha = 2\pi^{1/2}\gamma(h\Omega)^{1/2}$, Ω — объем пары GaAs в твердом состоянии, γ — межфазная поверхностная энергия боковой поверхности островка; w — упругая энергия системы островок–катализатор, приходящаяся на одну пару GaAs в островке; w является в общем случае функцией размера островка i .

Общий подход к расчету упругой энергии w известен в литературе как модель несовпадающих сфер [29]. В подходе осуществляется следующий ряд воображаемых операций над системой. Из матрицы (катализатора), находящейся в фазе А, „вырезается“ некоторый объем, который затем свободно переходит в фазу В.

Перестройку кристаллической решетки при фазовом переходе $A \rightarrow B$ в ненагруженном состоянии определяет тензор деформации ε . К поверхности кристалла B прикладываются такие силы, чтобы вернуть кристаллу первоначальную форму и размер. Затем кристалл B вновь помещается в полость в матрице, после чего введенные поверхностные силы снимаются. Используя линейную теорию упругости, возможно вычислить энергию, возникающую в матрице и зародыше.

В работах [30–33] были разработаны различные подходы, реализующие модель несовпадающих сфер и позволяющие получить аналитические формулы для расчета величины упругой энергии w . Однако применение полученных в данных работах формул ограничено либо случаем формирования зародыша в форме эллипсоида [31–33], либо предположением о равенстве модулей упругости зародыша и матрицы [30]. Поэтому в данной работе мы проводим расчет упругой энергии образования зародыша на основе метода конечных элементов (МКЭ) [37], позволяющего вычислять w в общем случае. Изменение объема вещества при фазовом переходе в МКЭ моделируется путем введения эффективных коэффициентов термического расширения. Детали расчета упругой энергии включения с использованием МКЭ могут быть найдены в работе [37].

Определим величину w в двух случаях: для островка, расположенного вдали от свободной границы катализатора и вблизи нее. В первом случае представим матрицу кубом размером $2L \times 2L \times 2L$, а островок — диском радиуса R и высотой h . Для выполнения условия $R, h \ll L$ положим $L = 50$ нм при $R < 1\text{--}2$ нм и $h = 0.326$ нм. Островок расположим в центре матрицы и будем считать, что островок когерентно сопряжен с ней. В силу симметрии системы расчет проводится для $1/8$ ее части, схематически изображенной на рис. 1, *a*, на котором ось Oz направлена вдоль кристаллографического направления [111].

Граничные условия для решения уравнений теории упругости имеют вид: $U_x(x=0) = 0$, $U_y(y=0) = 0$, $U_z(z=0) = 0$, где U_x , U_y , U_z — компоненты вектора смещений, $\sigma_{ij} = 0$ на поверхностях $x = L$, $y = L$, $z = L$, где σ_{ij} — компоненты тензора напряжений. Во втором случае расположим зародыши максимально близко к свободной границе катализатора, чтобы оценить величину максимальной релаксации упругих напряжений. Очевидно, в случае островка в форме диска, островок будет только касаться боковой стороной поверхности катализатора. Кривизной поверхности катализатора пренебрегаем, так как радиус частицы катализатора много больше характерного размера островка. В модели катализатор представим прямоугольным параллелепипедом размером $L \times 2L \times 2L$. В силу симметрии системы расчет проведем для $1/4$ части системы (рис. 1, *b*). Граничными условиями для решения уравнений теории упругости являются следующие равенства: $U_y(y=0) = 0$, $U_z(z=0) = 0$, $\sigma_{ij} = 0$ на поверхностях $x = 0$, $x = L$, $y = L$, $z = L$.

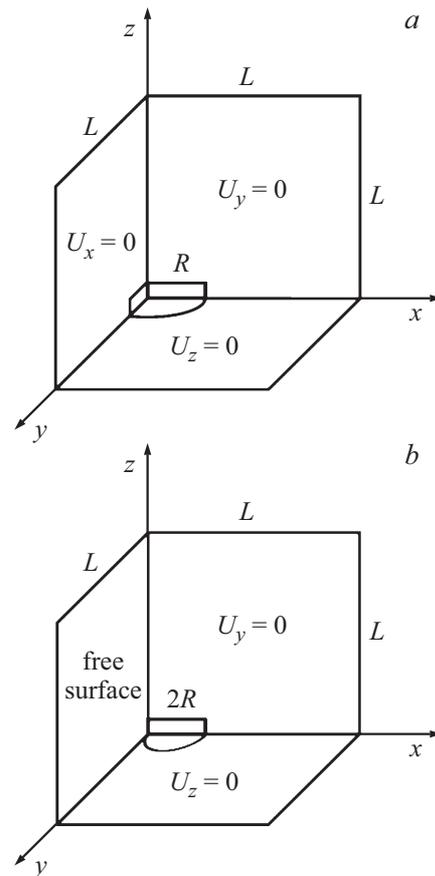


Рис. 1. Модельная геометрия системы для расчета упругой энергии образования островка в форме диска вдали от свободной поверхности катализатора (*a*) и вблизи нее (*b*).

В силу малых размеров частицы катализатора и низкого содержания мышьяка в ней (C_{As} не превышает ~ 0.01 [17]) далее будем считать, что катализатор является золотогаллиевым монокристаллом, причем атомы мышьяка находятся в его междоузлиях. Для оценок упругой энергии образования зародыша рассмотрим в качестве катализатора соединения типа $AuGa$ и $AuGa_2$, что соответствует концентрации галлия $C_{Ga} \sim 0.5\text{--}0.6$, измеренной в работе [6], и фазовой диаграмме $Au\text{--}Ga$ [38]. Задание таким образом содержания галлия в частице катализатора не повлияет на оценки порядка величины интенсивности нуклеации, так как разность химических потенциалов $\Delta\mu$ слабо зависит от концентрации галлия при его избытке в катализаторе.

Реальная перестройка атомов, происходящая при зарождении $GaAs$ -островка, в настоящее время не известна. Поэтому для оценок заменим реальный тензор деформации, тензором деформации, в котором отсутствуют деформации сдвига, и учтем только деформации, приводящие к изменению объема включения. В этом случае для диагональных компонент ε_{ii} тензора деформации выполняется равенство $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = 3\varepsilon$, где $\varepsilon = (\Omega_n^{1/3} - \Omega_m^{1/3})/\Omega_m^{1/3} \approx (\Omega_n - \Omega_m)/3\Omega_m$, Ω_m и Ω_n — объем, приходящийся на один атом Ga в катализа-

торе и ННК (равен объему GaAs-пары). Недиагональные компоненты тензора деформации, ϵ_{ij} при $i \neq j$, равны нулю. Для нахождения минимальной упругой энергии, запасенной в системе, рассмотрим различные начальные деформации островка, удовлетворяющие условию: $\epsilon_{zz} = 3\epsilon - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$, где ϵ_{xx} меняется от 0 до 3ϵ , а ϵ_{yy} меняется от 0 до $3\epsilon - \epsilon_{xx}$. Во всех случаях мы предполагаем, что $\epsilon_{ij} > 0$, так как $\epsilon > 0$.

Для определения компонент матрицы упругих констант GaAs, представляющего собой кубический кристалл, воспользуемся справочными данными [39]:

$$c_{11} = (121.7 - 1.44 \cdot 10^{-2}T) \text{ ГПа,}$$

$$c_{12} = (54.6 - 0.64 \cdot 10^{-2}T) \text{ ГПа,}$$

$$c_{44} = (61.6 - 0.7 \cdot 10^{-2}T) \text{ ГПа.}$$

Матрица упругих констант кристалла AuGa, несколько известно авторам работы, в настоящее время не определена. Поэтому упругие свойства золотогаллиевого катализатора определим на основе работы [40], в которой были найдены компоненты матрицы упругости кубического AuGa₂: $c_{11} = 98.5$ ГПа, $c_{12} = 72.5$ ГПа, $c_{44} = 29.45$ ГПа. Так как ось Oz направлена вдоль кристаллографического направления [111] (рис. 1), для реализации расчета МКЭ матрица упругих констант для материала островка и катализатора должна быть записана в повернутой системе координат (Приложение II).

После выполнения численного расчета МКЭ при различном радиусе островка и различных соотношениях между компонентами тензора деформаций получаем зависимость упругой энергии W , равной сумме упругой энергии, содержащейся в зародыше и матрице, от размера островка. На рис. 2 представлена зависимость минимальной упругой энергии $w = W\Omega_n/\pi R^2 h$ от числа пар GaAs в островке. Также для иллюстрации процедуры нахождения минимального значения w при заданном i на рис. 2 показано несколько кривых $w(i)$ при фиксированном значении компонент $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$.

Результаты расчета приведены для случая $\epsilon = 0.092$, что соответствует зарождению в катализаторе AuGa при $\Omega_m = 3.468 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ [38] и $\Omega_n = 4.516 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$. Было обнаружено, что релаксация напряжений островков больших размером ($i_c > 40$) идет в основном за счет деформации вдоль оси Oz , а у островков очень малых размеров ($i_c = 1-4$) происходит за счет деформаций, близких к всестороннему расширению ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$). Зависимость упругой энергии от размера островка при фиксированном значении ϵ_{xx} и ϵ_{yy} хорошо аппроксимируется функцией вида [30]

$$w(i) = w_0 + b(\ln i + d)/i^{1/2}. \quad (4)$$

Слагаемые w_0 и $b(\ln i + d)/i^{1/2}$ соответствуют объемному вкладу в упругую энергию и вкладу от периметра островка (w_0 и b имеют размерность энергии и далее будут записаны в мэВ). Если в выражении (4) слагаемое $b(\ln i + d) > 0$, то плотность упругой энергии границы

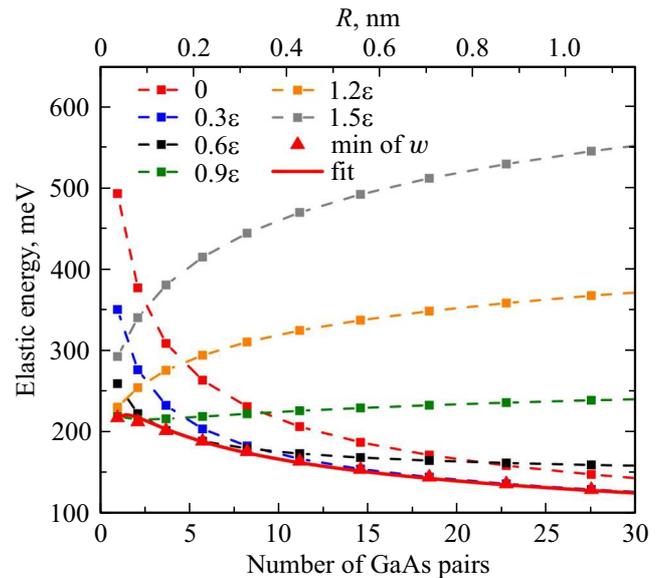


Рис. 2. Зависимость упругой энергии, приходящейся на одну GaAs-пару в островке, от размера островка в форме диска, расположенного вдали от свободной поверхности катализатора при $\epsilon = 0.092$. Показаны зависимости $w(i)$ при $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ для следующих значений ϵ_{xx} : 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 (штриховые линии с символами), также отмечены минимальные значения $w(i)$ (треугольные символы) и аппроксимирующая кривая с использованием формулы (4) (сплошная линия).

островка больше, чем в объеме. И напротив, если $b(\ln i + d) < 0$, то вклад в упругую энергию от границы островка будет меньше, чем от объема островка. Например, при $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon$ и $i > 1$ коэффициенты в формуле (4) принимают следующие значения: $w_0 = 393$, $b = -31.8$, $d = 1.02$. Реальная зависимость $w(i)$, мы полагаем, соответствует минимальному значению упругой энергии (рис. 2) и также может быть аппроксимирована функцией вида (4) при $w_0 = 7.07$, $b = 127$, $d = 1.65$. Именно эти значения параметров функции $w(i)$ будут использованы в дальнейшем для оценок интенсивности нуклеации островков вдали от свободной границы катализатора.

На рис. 3 представлены результаты расчета упругой энергии образования островка в форме диска вдали от свободной границы катализатора и вблизи нее при $\epsilon = 0.092$ и $\epsilon = 0.172$ (зарождение в AuGa₂, $\Omega_m = 2.804 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ [38]). При формировании островка вблизи свободной поверхности и $\epsilon = 0.092$ для зависимости $w(i)$ находим следующие значения коэффициентов аппроксимирующей формулы (4): $w_0 = 26.7$, $b = 111$, $d = 1.32$. Особенностью в поведении $w(i)$ в данном случае является наличие максимума при малых значениях i , связанного с уменьшением доли атомов, расположенных вблизи ненапряженной поверхности, при увеличении радиуса островка. При $\epsilon = 0.172$ возникающая упругая энергия в несколько раз больше (рис. 3). Полученные зависимости могут быть также аппроксимированы формулой (4) с коэффициентами,

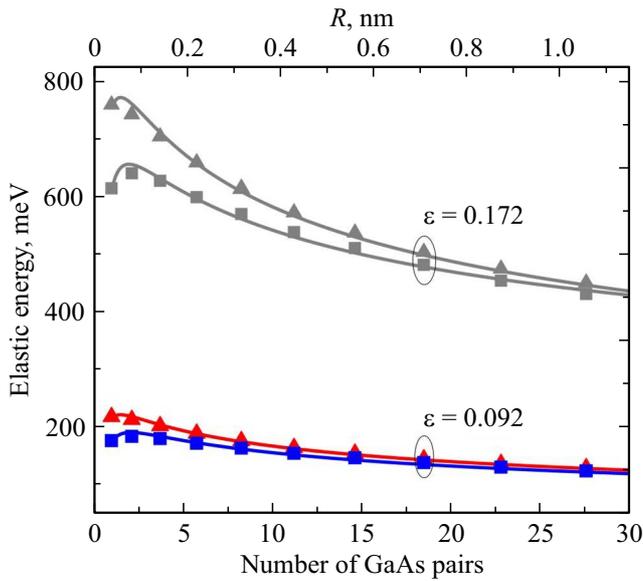


Рис. 3. Зависимость минимальной упругой энергии образования островка в форме диска от размера островка при $\varepsilon = 0.092$ (AuGa) и $\varepsilon = 0.172$ (AuGa₂). Показан результат расчета для островка, расположенного вдали от свободной границы катализатора (треугольные символы) и вблизи свободной границы (квадратные символы). Также показаны аппроксимирующие кривые с использованием формулы (4) (сплошные линии).

равными $w_0 = 24.7$, $b = 444$, $d = 1.65$ при зарождении островка вдали от свободной поверхности и равными $w_0 = 90.3$, $b = 387$, $d = 1.37$ при зарождении вблизи свободной поверхности. Из рис. 3 также следует, что при формировании островка вблизи свободной поверхности упругая энергия может быть на $\sim 20\%$ меньше, чем упругая энергия островка, вдали от свободной поверхности катализатора.

Необходимо отметить, что в статье рассматривается зарождение только в катализаторе, представляющем собой идеальный монокристалл. Случаи зарождения в поликристаллическом катализаторе, а также катализаторе, содержащем различного рода дефекты, приводящие к дополнительной релаксации упругих напряжений, не рассматриваются и должны быть предметом дальнейших исследований. Полученные значения упругой энергии образования островка являются оценками сверху.

После подстановки (4) в (3) получаем следующее выражение для свободной энергии:

$$\Delta F(i) = (\alpha + b(\ln i + d))i^{1/2} - (\Delta\mu - w_0)i. \quad (5)$$

Из формулы (5) следует, что объемный вклад в упругую энергию w_0 перенормирует разность химических потенциалов $\Delta\mu$, а вклад в упругую энергию от периметра островка $b(\ln i + d)$ перенормирует межфазную поверхностную энергию [30]. Разность $\Delta\mu - w_0$ есть движущая сила процесса нуклеации. Если эта разность при изменении условий роста кристалла становится

равной или меньше нуля, то образование новой фазы невозможно. Используя выражение для свободной энергии (5), находим формулу для критического размера зародыша в случае зарождения в твердой фазе в виде

$$i_c = \frac{b^2 W_j^2(z)}{(\Delta\mu - w_0)^2}, \quad (6)$$

где

$$z = -\frac{\Delta\mu - w_0}{b} e^{-\frac{1}{2}(\frac{a}{b} + d) - 1},$$

$W_j(z)$ — одна из двух главных ветвей функции Ламберта, являющейся решением уравнения $z = W_j(z) \exp W_j(z)$, причем $j = -1$ при $b > 0$ и $j = 0$ при $b < 0$. Подставляя (6) в (5), получим выражение для барьера нуклеации:

$$\Delta F(i_c) = \frac{b^2 [2W_j(z) + W_j^2(z)]}{\Delta\mu - w_0}, \quad (7)$$

при этом фактор Зельдовича равен

$$Z = \frac{1}{2|b|} \sqrt{\frac{(\Delta\mu - w_0)^3 (1 + W_j(z))}{\pi k T W_j^3(z)}}. \quad (8)$$

3. Результаты и обсуждение

Оценим возможность роста Au-каталитических GaAs ННК согласно ПКК механизму, используя формулы для определения интенсивности нуклеации (1),(2),(6)–(8). Au-каталитические GaAs ННК формируют методом МПЭ в интервале температур 420–620°C [41]. Определим характерные скорости роста ННК при температуре, меньшей 448.6°C, так как данное значение соответствует температуре эвтектики Au–Ga-катализатора при рассматриваемых концентрациях галлия [38].

Плотность прямого потока мышьяка из газовой фазы на поверхность катализатора при росте ННК методом МПЭ является величиной порядка $j_{As} \sim 10^{19} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [25]. Плотность потока атомов группы III, поступающих из газовой фазы, обычно в несколько раз меньше [42]. Равновесные потоки мышьяка и галлия над частицей катализатора можно оценить, приравняв химические потенциалы частиц в газовой фазе и в твердом теле (объеме катализатора) [25]. Результаты расчетов показывают (Приложение 1), что равновесный поток мышьяка уже при малых концентрациях $C_{As} \sim 0.02\text{--}0.05$ будет равен поступающему из газовой фазы потоку в интервале температур $T = 420\text{--}450^\circ\text{C}$. Поэтому в твердом Au–Ga-катализаторе, как и в жидком [17], концентрация мышьяка не должна превышать нескольких процентов. Равновесный поток галлия, равный $\sim 10^{13}\text{--}10^{14} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ($T = 420\text{--}450^\circ\text{C}$), много меньше потока галлия, поступающего из газовой фазы, и, следовательно, уходом галлия из объема катализатора можно пренебречь, и его содержание в катализаторе может составлять десятки процентов. При оценке равновесных потоков мы пренебрегли влиянием кривизны

поверхности катализатора, ее учет дает поправку к потокам $\sim 10\%$ для частиц радиусом ~ 50 нм. На основании сделанных оценок, далее мы будем полагать, что для концентраций мышьяка и галлия в объеме катализатора выполняется неравенство $C_{As} \ll C_{Ga}$.

Существует два возможных пути диффузии частиц к растущей грани ННК: вдоль границы раздела катализатор–ННК и в объеме частицы катализатора [14]. Предположим, что и в первом, и во втором случаях выполнены условия $C_{As} \ll C_{Ga}$ и $D_{As} \sim D_{Ga}$, где D_{As} и D_{Ga} — коэффициенты диффузии мышьяка и галлия. Тогда рост зародышей будет лимитирован потоком мышьяка. Покажем, что рост ННК возможен за счет диффузии мышьяка вдоль границы раздела катализатор–ННК. В этом случае процесс диффузии подобен диффузии вдоль границ зерен. Сначала определим характерное время до момента образования первого островка при моноцентрической нуклеации. С учетом радиальной симметрии задачи уравнение, описывающее двумерную диффузию атомов мышьяка, принимает вид

$$\frac{\partial C_{As}}{\partial t} = D_{As} \Delta C_{As}, \quad (9)$$

где $\Delta = 1/r \cdot \partial/\partial r \cdot (r \partial/\partial r)$. Граничные условия для уравнения (9) имеют вид

$$j_{As,r}(D/2, t) = -(j_0 - k_0 C_{As}^2(D/2, t)), \\ j_{As,r}(0, t) = 0, \quad (10)$$

где $j_0 = j_{As} d_0$ — удельный поток мышьяка, рассчитанный на единицу длины периметра верхней грани ННК; d_0 — диффузионная длина пробега атомов мышьяка на боковой поверхности ННК; оценки, сделанные на основе справочных данных [43] по энергиям связи атомов мышьяка на поверхности GaAs, показывают, что $d_0 \sim 5$ нм; диффузионной длиной мышьяка на поверхности катализатора пренебрегаем; $k_0 \sim k_{As} h$, где k_{As} — коэффициент, характеризующий равновесный поток мышьяка (Приложение I). Вклад в поток j_0 дает как прямой моток мышьяка (при соответствующих смачивающих углах частицы катализатора и углах падения потоков мышьяка), так и отраженный поток от соседних ННК и подложки [44]. Причем отраженный поток может быть более чем в 3 раза больше прямого потока [44]. В дальнейшем для простых оценок будем считать, что поток мышьяка на всей поверхности катализатора и на боковой поверхности ННК вблизи вершины ННК в среднем однороден, и проведем расчет при $j_{As} = (1-5) \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. В качестве начального условия для уравнения (9) используем равенство

$$C_{As}(r, 0) = 0. \quad (11)$$

Время, необходимое для образования островка, можно оценить, приравняв время между двумя последовательными актами нуклеации τ_N к времени роста t :

$$\tau_N(C_{As}(r, t)) = t. \quad (12)$$

Для вычисления значений функции $\tau_N(C_{As})$ нужно определить интенсивность нуклеации по формуле (1), а, следовательно, скорость роста зародышей di/dt и коэффициент $W^+(i_c)$ по формуле (2). Для оценки скорости роста зародыша di/dt в режиме роста, ограниченном диффузионным потоком мышьяка, необходимо решить следующее уравнение диффузии с учетом радиальной симметрии задачи [45, 46]:

$$D_{As} \Delta C_{As} = 0 \quad (13)$$

с граничными условиями

$$C_{As}(\lambda_{As}) = C_{As}^\infty \text{ и } C_{As}(R) = C_{As}^{eq}, \quad (14)$$

где C_{As}^∞ — концентрация мышьяка на расстоянии λ_{As} от островка, равном длине свободного пробега частиц мышьяка на границе раздела катализатор–ННК; λ_{As} по порядку величины равна размеру области, приходящейся на один островок; при моноцентрическом режиме роста ННК можно положить $\lambda_{As} \sim D/2$; $C_{As}^{eq} = C_{As}^{eq\infty} \exp(\Omega\Gamma(R)/kTR)$ — равновесная концентрация мышьяка на поверхности островка, $\Gamma(R) = \gamma + b/2(\pi h \Omega)^{1/2}(d + 2 + \ln(\pi R^2 h / \Omega))$ — нормированная поверхностная энергия островка, $C_{As}^{eq\infty}$ — равновесная концентрация мышьяка при $R = \infty$, определяемая из равенства: $\Delta\mu(T, C_{As}^{eq\infty}, C_{Ga}) - w_0 = 0$. Из решения уравнения (13) может быть получена следующая формула:

$$\frac{di}{dt} = \frac{2\pi N_0 D_{As}}{\ln \lambda_{As}/R} (C_{As}^\infty - C_{As}^{eq}). \quad (15)$$

Далее, запишем производную свободной энергии образования островка ΔF по числу частиц в виде: $1/kT \partial\Delta F/\partial i = -(\Delta\mu - w_0)/kT + \Omega\Gamma(R)/kTR$ и подставим ее в уравнение (2). В результате, учитывая формулу (15), в которой $C_{As}^\infty/C_{As}^{eq\infty} = \exp((\Delta\mu - w_0)/kT)$, при условии, что $R \rightarrow R_c$, где R_c — радиус островка критического размера, и $\Omega\Gamma(R)/kTR \rightarrow (\Delta\mu - w_0)/kT$, находим коэффициент диффузии в пространстве размеров для зародышей в форме диска в следующем виде:

$$W^+(R_c) = \frac{2\pi N_0 D_{As} C_{As}^\infty}{\ln \lambda_{As}/R_c}. \quad (16)$$

Сделаем оценки величины $W^+(R_c)$. Для этого определим коэффициент диффузии атомов мышьяка на границе раздела катализатор–ННК. Согласно данным работы [47], коэффициент диффузии As вдоль границ раздела в поликристаллической меди $D_{As} = D_{As}^0 \exp(-E_{As}/kT)$, где $D_{As}^0 = 7.9 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}/\delta$, δ — ширина границы зерен, а $E_{As} = 536$ мэВ. Откуда находим, что при температурах $T = 420-450^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии равен $D_{As} \sim 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Поскольку Au и Cu находятся в одной группе таблицы Менделеева, мы полагаем, что коэффициент диффузии в золотогоаллиевом катализаторе (с высокой концентрацией Au) по порядку величины также равен $D_{As} \sim 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Согласно работе [48], значение поверхностной энергии границы раздела GaAs (111) с золотогоаллиевым катализатором равно $\sim 0.3 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, что соответствует зарождению полуккогерентных зародышей [30]. При формировании зародышей, когерентных с матрицей, поверхностные энергии их границы раздела с матрицей очень малы, являются величинами порядка $0.01 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ [30]. Для оценок мы пренебрегаем различием в упругой энергии образования когерентных и полуккогерентных зародышей, однако они отличаются вкладом от периметра островка при равных объемных вкладах [30].

Результаты совместного решения уравнений (9) и (12) показывают, что характерное время нуклеации при зарождении полуккогерентных островков в катализаторе AuGa ($\varepsilon = 0.092$, $C_{\text{Ga}} = 0.5$) и радиусе ННК $R = 50 \text{ нм}$ [6] равно $\tau_N \sim 0.005\text{--}0.01 \text{ с}$ (τ_N уменьшается с увеличением потока мышьяка) и слабо зависит от расположения островка вследствие быстрого процесса диффузии. Максимальная концентрация мышьяка при этом составляет $C_{\text{As}} \sim 0.002$. Критический размер для полуккогерентного островка равен $i_c \sim 5$. При когерентном зарождении рассчитанное время нуклеации очень мало, составляет $\tau_N \sim 10^{-4} \text{ с}$ при размере критического зародыша, равном $\sim 5\text{--}10 \text{ GaAs}$ -парам. При моделировании зарождения в катализаторе AuGa₂ ($\varepsilon = 0.172$, $C_{\text{Ga}} = 0.67$) характерное время нуклеации полуккогерентных островков составляет более $\tau_N > 10\text{--}100 \text{ с}$ и требует создания больших концентраций мышьяка ($C_{\text{As}} > 0.1$), что противоречит известным данным по значению концентрации мышьяка [17]. Характерное время нуклеации когерентных зародышей равно $\tau_N \sim 0.01\text{--}0.1 \text{ с}$ и соответствует $C_{\text{As}} \sim 0.005\text{--}0.01$. Во всех рассмотренных случаях при повышении температуры в интервале $420\text{--}450^\circ\text{C}$ время τ_N увеличивается, однако это не приводит к изменению порядка данной величины.

Определим теперь характерное время образования монослоя τ_{ML} в моноцентрическом режиме. Используя вместо уравнения (9) стационарное уравнение диффузии (13) с граничными условиями

$$j_{\text{As},r}(D/2) = -(j_0 - k_0 C_{\text{As}}^2(D/2)) \text{ и } C_{\text{As}}(R) = C_{\text{As}}^{\text{eq}}, \quad (17)$$

находим, что средняя скорость роста островка $\langle dR/dt \rangle$ размером много больше критического является величиной $\sim 50 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ и соответствует $\tau_{ML} \sim 1 \text{ с}$. Следовательно, неравенство $\tau_N \ll \tau_{ML}$ выполняется и рост ННК должен происходить за счет полицентрической нуклеации. Отметим, что в стационарном приближении также выполнено условие $j_0 \gg k_0 C_{\text{As}}^2(D/2)$. Это означает, что рост монослоя ограничен транспортом мышьяка к границе раздела катализатор–ННК. Для оценки времени формирования монослоя в полицентрическом режиме мы полагаем, что концентрация мышьяка близка к равновесному значению $C_{\text{As}}^{\text{eq}}$ на всей площади верхней грани ННК. Тогда граничный поток будет определяться

величиной j_0 , так как $j_0 \gg k_0 (C_{\text{As}}^{\text{eq}})^2$, и время формирования монослоя в данном приближении по порядку величины равно времени формирования монослоя в моноцентрическом режиме. Таким образом, скорость роста ННК равна $V \sim 0.3 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$, что хорошо соответствует экспериментально наблюдаемому значению скорости роста ННК, равной $0.4\text{--}0.6 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ [41].

Теперь покажем, что рост ННК за счет диффузии мышьяка в объеме катализатора маловероятен. Оценим характерное время транспорта мышьяка в объеме катализатора. С этой целью запишем уравнение диффузии для частиц мышьяка (9) с учетом сферической симметрии задачи, т.е. теперь $\Delta = 1/(r^2) \cdot \partial/\partial r (r^2 \partial \cdot / \partial r)$. Также перепишем граничные условия (10), полагая, что $j_0 = j_{\text{As}}$ и $k_0 = k_{\text{As}}$. Начальное условие (11) остается прежним. Для определения зависимости скорости роста островка di/dt , имеющего форму диска, от его радиуса при R , близких к R_c , мы провели численный расчет, считая, что на больших расстояниях от островка, равных $D/2$, концентрация мышьяка имеет фиксированное значение C_{As}^∞ , а на боковой поверхности островка она равна $C_{\text{As}}^{\text{eq}}$, что соответствует режиму роста, ограниченному диффузией компонент. Анализ задачи показывает, что если размер островка мал по сравнению с размером катализатора, то уже на расстоянии, равном нескольким радиусам, поле концентраций близко к сферически симметричному. Поэтому мы предположили, что существует радиус R_s такой, что скорость роста зародыша в форме полусферы, имеющего данный радиус, равна скорости зародыша в форме диска радиусом R . Решение уравнения диффузии для мышьяка (13) в случае роста зародышей в форме полусферы радиусом R_s за счет объемной диффузии с граничными условиями: $C_{\text{As}}(\infty) = C_{\text{As}}^\infty$, $C_{\text{As}}(R_s) = C_{\text{As}}^{\text{eq}}$ имеет вид

$$\frac{di}{dt} = \frac{2\pi D_{\text{As}} R_s}{\Omega_{\text{As}}} (C_{\text{As}}^\infty - C_{\text{As}}^{\text{eq}}), \quad (18)$$

где Ω_{As} — объем на частицу мышьяка в катализаторе, полагается равным объему на один атом в золотогоаллиевом катализаторе. Для нахождения зависимости R_s от R мы провели следующее рассуждение. С одной стороны, диффузионное поле вокруг островка в форме диска можно аппроксимировать полем островка в форме полусферы радиусом R_s : $C_{\text{As}}(r) = C_{\text{As}}^{\text{eq}} + (C_{\text{As}}^\infty - C_{\text{As}}^{\text{eq}})(1 - R_s/r)$, где учтено условие $R_s \ll D/2$. С другой стороны, на малых расстояниях от боковой поверхности островка его диффузионное поле близко к полю цилиндра: $C_{\text{As}}(r) = C_{\text{As}}^{\text{eq}} + (C_{\text{As}}^\infty - C_{\text{As}}^{\text{eq}}) \ln(r/R) / \ln(D/2R)$. Если существует расстояние $r = \lambda$, на котором оба поля принимают равные значения, то

$$R_s = \frac{\lambda \ln(D/2\lambda)}{\ln(D/2R)}, \quad (19)$$

и формулу (18) можно переписать в виде

$$\frac{di}{dt} = \frac{2\pi D_{\text{As}} \lambda \ln(D/2\lambda)}{\Omega_{\text{As}} \ln(D/2R)} (C_{\text{As}}^\infty - C_{\text{As}}^{\text{eq}}). \quad (20)$$

Коэффициент λ является подгоночным параметром, его значение можно найти из сравнения формулы (20) с численным расчетом. Результат сравнения с использованием метода наименьших квадратов показывает (рис. 4), что при $\lambda \approx 0.21$ нм формула (20) хорошо аппроксимирует зависимости скорости роста островка от его размера при рассматриваемых в данной работе значениях материальных констант.

После подстановки формулы (20) в (2) и упрощений в пределе $R \rightarrow R_c$ получаем формулу для оценки коэффициента диффузии в пространстве размеров при диффузии в объеме катализатора:

$$W^+(R_c) = \frac{2\pi D_{As}\lambda \ln(D/2\lambda)C_{As}^\infty}{\Omega_{As} \ln(D/2R_c)}. \quad (21)$$

Коэффициент D_{As} был оценен с использованием справочных данных [47] по диффузии мышьяка в меди $D_{As} = D_{As}^0 \exp(-E_{As}/kT)$, $D_{As}^0 = 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{As} = 1827 \text{ мэВ}$. В интервале температур $420\text{--}450^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии равен $D_{As} \sim 10^{-18} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. После проведения вычислений получаем, что характерное время до образования полукогерентного островка в катализаторе AuGa равно $\tau_N \sim 0.1\text{--}0.5 \text{ с}$ при зарождении на границе со свободной поверхностью катализатора и $\tau_N > 10\text{--}100 \text{ с}$ при зарождении вдали от свободной границы. При зарождении когерентных островков вблизи свободной поверхности $\tau_N \sim 10^{-4} \text{ с}$, а вдали от нее $\tau_N \sim 50 \text{ с}$. Зарождение полукогерентных зародышей в AuGa₂-катализаторе полностью подавлено, но зарождение когерентных зародышей может происходить относительно быстро вблизи свободной границы катализатора, $\tau_N \sim 0.001\text{--}0.01 \text{ с}$, и с характерным временем нуклеации $\tau_N \sim 100 \text{ с}$ вдали от свободной границы.

Теперь определим характерную скорость роста островка при размерах, много больших критического, используя стационарное уравнение диффузии (13) с граничными условиями (17) с учетом сферической симметрии задачи. Проведенные оценки показывают, что средняя скорость роста островка $\langle dr/dt \rangle$ меньше $0.1 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ и время формирования монослоя τ_{ML} превышает 500 с , следовательно, скорость роста ННК много меньше наблюдаемой в эксперименте скорости роста. Так как τ_N может быть много меньше τ_{ML} , оценим также характерную скорость роста ННК при полицентрической нуклеации. С этой целью запишем стационарное уравнение диффузии для потоков мышьяка вдоль оси z , направленной по нормали к верхней грани ННК: $D_{As}\partial^2 C_{As}/\partial z^2 = 0$ с граничными условиями $j_{As,r}(R) = -(j_0 - k_0 C_{As}^2(R))$ и $C_{As}(0) = C_{As}^{eq}$. Находим, что в этом случае время формирования монослоя превышает 15 с при потоке $j_{As} = 5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует скорости роста, на порядок меньшей, чем измеренная в работе [41] скорость роста. Таким образом, можно заключить, что рост ННК за счет диффузии мышьяка в объеме катализатора, представляющего собой монокристалл, затруднен в связи с малым коэффициентом диффузии частиц мышьяка в объеме.

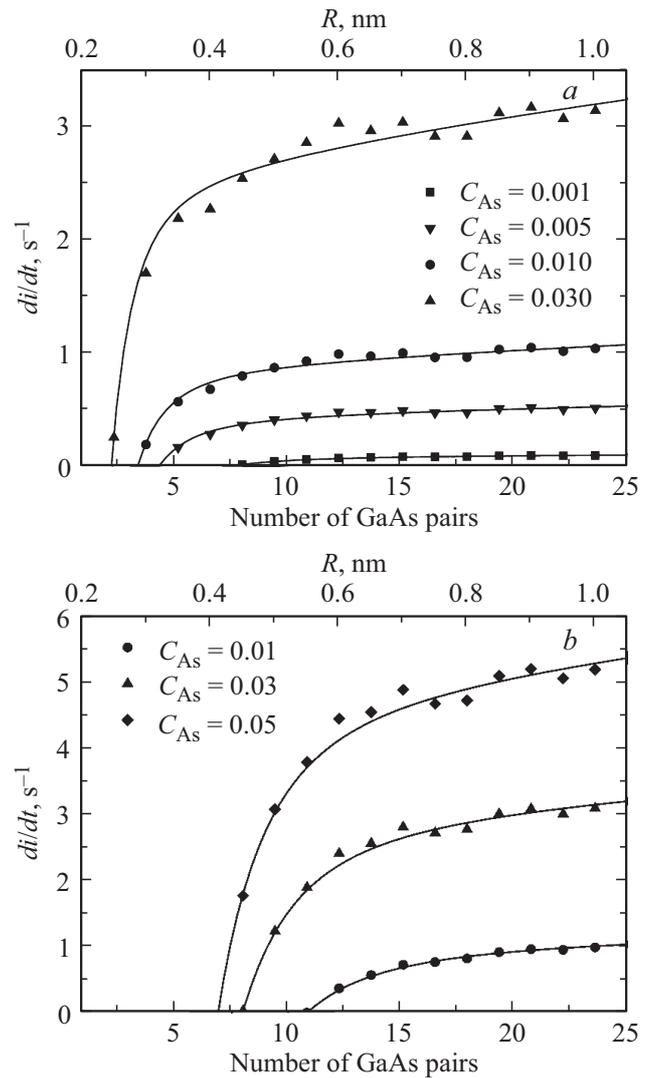


Рис. 4. Зависимость скорости роста островка от его радиуса. Показаны результаты численного расчета (символы) и расчета по формуле (20) (сплошные линии) для случая зарождения полукогерентного островка в катализаторе AuGa (a) и когерентного островка в катализаторе AuGa₂ (b). В обоих случаях рассматривалось формирование островка вдали от свободной поверхности катализатора при $T = 420^\circ\text{C}$.

Интересно отметить, что интенсивность нуклеации островков при зарождении по механизму ПКК может быть больше, чем при зарождении по механизму ПЖК. Действительно, оценим время нуклеации τ_N при росте островка из жидкого катализатора за счет диффузии в объеме, решая совместно уравнения (9) и (12). В этом случае, очевидно, необходимо рассматривать энергию образования островка (3) без вклада от упругой энергии w [22]. Интенсивность нуклеации, как и прежде, может быть рассчитана по формуле (1) с учетом формулы (21) для коэффициента диффузии в пространстве размеров. В качестве оценки коэффициента диффузии мышьяка в жидком катализаторе используем коэффициент диф-

фузии мышьяка в жидком Ga, $D_{As} = D_{As}^0 \exp(-E_{As}/kT)$, где $D_{As}^0 = 1.59 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{As} = 700 \text{ мЭВ}$ [49], так что $D_{As} \sim 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при $T \sim 420^\circ\text{C}$. Межфазную поверхностную энергию γ примем равной $0.72 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ [50]. Результаты расчетов показывают, что время нуклеации равно $\tau_N \sim 1-10 \text{ с}$ при рассматриваемых потоках мышьяка, т.е. может быть на несколько порядков больше характерного времени зарождения когерентных островков при твердофазной нуклеации.

4. Заключение

Проведено исследование ПКК механизма роста Au-каталитических GaAs ННК в интервале температур $420-450^\circ\text{C}$ в рамках классической теории нуклеации. В предположении, что рост лимитируется потоком As, получены следующие новые результаты. Во-первых, рост согласно механизму ПКК в рассматриваемом интервале температур за счет диффузии As в объеме катализатора и при условии, что катализатор является монокристаллом, подавлен в силу малого коэффициента объемной диффузии As. Возможно, что объемная диффузия имеет место в случае, если катализатор в твердом состоянии содержит поры или является поликристаллом. Во-вторых, показано, что ПКК рост может реализовываться за счет диффузии As вдоль границы раздела катализатор–ННК в полицентрическом режиме. Скорость роста ННК в полицентрическом режиме вычислена приближенно и должна быть уточнена в дальнейших исследованиях. Впервые построена модель роста ННК по механизму ПКК с учетом упругой энергии, возникающей из-за различия атомных плотностей катализатора и ННК. Вычислена свободная энергия образования когерентного зародыша GaAs на границе катализатор–ННК с учетом вклада от упругой энергии. Величина этого вклада может достигать $\sim 200-700 \text{ мЭВ}$ и быть сравнимой с разностью химических потенциалов для пары GaAs при переходе из катализатора в ННК. Также показано, что интенсивность нуклеации когерентных зародышей при механизме роста ПКК может быть больше, чем интенсивность нуклеации при механизме роста ПЖК. Это связано с тем, что при когерентном сопряжении двух кристаллов значение межфазной поверхностной энергии, реализующейся при их контакте, может быть очень малым ($\sim 0.01 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$). Значение межфазной поверхностной энергии между жидким Au–Ga-катализатором и зародышем GaAs равно $\sim 0.7 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, что значительно больше, чем межфазная энергия между Au–Ga-катализатором, находящимся в твердой фазе, и зародышем GaAs. В результате экспоненциальный множитель в формуле для интенсивности нуклеации значительно уменьшится в случае зарождения ННК по механизму ПКК.

Выводы, полученные в работе, применимы также к другим полупроводниковым ННК групп АВ.

А.А. Корякин выражает благодарность за финансовую поддержку данных исследований РФФИ (научный проект № 18-32-00559).

Приложение I

Разность химических потенциалов $\Delta\mu$ может быть оценена в рамках модели регулярного раствора: $\Delta\mu = kT \ln(a_{As}a_{Ga}/K^{eq})$, где a_{As} и a_{Ga} — активности мышьяка и галлия в катализаторе, K^{eq} — константа равновесия химической реакции образования зародыша при твердофазной нуклеации. Константа K^{eq} определяется из равенства химических потенциалов частиц, находящихся в катализаторе и островке, по следующей формуле:

$$K^{eq} = \exp\left(-\frac{\mu_{As}^0 + \mu_{Ga}^0 - 2\mu_{GaAs}^0}{kT}\right). \quad (\text{П.1})$$

μ_{As}^0 , μ_{Ga}^0 и μ_{GaAs}^0 — химический потенциал чистого мышьяка, галлия и GaAs (в расчете на один атом) в твердой фазе. Значения химических потенциалов являются известными функциями температуры [51].

Из-за трудности корректного определения коэффициентов взаимодействия частиц в твердой фазе все оценки в статье выполнены при $a_{As} \approx C_{As}$ и $a_{Ga} \approx C_{Ga}$. Мы полагаем, что учет коэффициентов взаимодействия в твердом теле не повлияет на основные выводы статьи. Например, если в расчетах использовать коэффициенты взаимодействия, найденные для жидкой фазы [52], то это приводит к поправке к разности химических потенциалов $\sim 50 \text{ мЭВ}$ при рассматриваемых концентрациях мышьяка и галлия, в то время как ее абсолютное значение равно $\sim 300-500 \text{ мЭВ}$.

Для нахождения зависимости равновесного давления молекул мышьяка p_{As_2} от концентрации мышьяка, растворенного в частице катализатора, необходимо приравнять химический потенциал мышьяка в катализаторе и в газовой фазе [25]. Тогда величину p_{As_2} можно оценить по формуле

$$p_{As_2} = C_{As}^2 \exp\left(\frac{2\mu_{As}^0 - \mu_{As_2}^0}{kT}\right) \cdot 0.1 \text{ МПа}, \quad (\text{П.2})$$

где $\mu_{As_2}^0$ — химический потенциал молекулярного мышьяка в газообразной фазе. Используя формулу молекулярно-кинетической теории для связи давления над поверхностью с потоком, находим, что равновесный поток мышьяка $j_{As}^{eq} (\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1})$ может быть представлен в виде

$$j_{As}^{eq} = k_{As} \cdot C_{As}^2, \quad (\text{П.3})$$

где

$$k_{As} = \frac{2 \cdot 0.1 \text{ МПа}}{(2\pi m_{As} kT)^{1/2}} \exp\left(\frac{2\mu_{As}^0 - \mu_{As_2}^0}{kT}\right),$$

m_{As} — масса атома мышьяка.

Приложение II

Матрицы упругих констант материала островка и катализатора, определенные в [39,40], записаны в системе координат, в которой единичные векторы e_x^0, e_y^0 и e_z^0 сонаправлены соответственно с кристаллографическими направлениями [100], [010] и [001]. Для удобства расчета упругой энергии, используя МКЭ, матрицы упругих констант необходимо записать в повернутой системе координат, в которой ось Oz сонаправлена с кристаллографическим направлением [111], т.е. перейти, например, к базису $e_x = 1/\sqrt{2}e_x^0 - 1/\sqrt{2}e_y^0$, $e_y = 1/\sqrt{6}e_x^0 + 1/\sqrt{6}e_y^0 - \sqrt{2/3}e_z^0$, $e_z = 1/\sqrt{3}e_x^0 + 1/\sqrt{3}e_y^0 + 1/\sqrt{3}e_z^0$. Матрица упругих констант GaAs в повернутой системе координат находится по формуле $C = MC^0M^T$, где C, C^0 — матрица упругих констант в повернутой и исходной системах координат, M — матрица перехода [53]. При рассматриваемом повороте системы координат матрица перехода имеет вид

$$M = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & -1 \\ \frac{1}{6} & \frac{1}{6} & \frac{2}{3} & -\frac{2}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3\sqrt{2}} & \frac{1}{3\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{2}}{3} & \frac{1}{3\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{3} & \frac{1}{3\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{3} & \frac{\sqrt{2}}{3} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \end{pmatrix}. \tag{П.И.1}$$

Тогда для матрицы упругих констант GaAs находим (при $T = 420^\circ\text{C}$)

$$C_{\text{GaAs}} = \begin{pmatrix} 137.7 & 41.5 & 32.9 & -12.2 & 0 & 0 \\ 41.5 & 137.7 & 32.9 & 12.2 & 0 & 0 \\ 32.9 & 32.9 & 146.3 & 0 & 0 & 0 \\ -12.2 & 12.2 & 0 & 39.4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 39.4 & -12.2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -12.2 & 48.1 \end{pmatrix} \text{ ГПа.}$$

Матрица упругих констант для вещества катализатора была найдена в предположении, что кристаллографические направления [100] и [010] катализатора совпадают с направлениями [100] и [010] GaAs соответственно. Совпадение ориентаций золотогаллиевых кристаллов, сформированных на подложке GaAs(111), и подложки было обнаружено в образцах, полученных в работе [23]. Таким образом, используя матрицу перехода (П.И.1), находим для компонент матрицы

упругости катализатора следующие значения

$$C_{\text{AuGa}} = \begin{pmatrix} 115.0 & 67.0 & 61.5 & -7.8 & 0 & 0 \\ 67.0 & 115.0 & 61.5 & 7.8 & 0 & 0 \\ 61.5 & 61.5 & 120.4 & 0 & 0 & 0 \\ -7.8 & 7.8 & 0 & 18.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 18.5 & -7.8 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -7.8 & 24.0 \end{pmatrix} \text{ ГПа}$$

Список литературы

- [1] S. Deshpande, J. Heo, A. Das, P. Bhattacharya. Nature Commun., **4**, 1675 (2013).
- [2] M.A. Seyedi, M. Yao, J. O'Brien, S.Y. Wang, P.D. Dapkus. Appl. Phys. Lett., **105**, 041105 (2014).
- [3] M.P. van Kouwen, M.H.M. van Weert, M.E. Reimer, N. Akopian, U. Perinetti, R.E. Algra, E.P.A. Bakkers, L.P. Kouwenhoven, V. Zwiller. Appl. Phys. Lett., **97**, 113108 (2010).
- [4] J. Svensson, N. Anttu, N. Vainorius, B.M. Borg, L.E. Wemerson. Nano Lett., **13**,1380 (2013).
- [5] A. Gao, N. Lu, P. Dai, C. Fan, Y. Wang, T. Li. Nanoscale, **6**, 13036 (2014).
- [6] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Pere-Laperne, M.N. Merat-Gombes, L. Travers, F. Glas. Appl. Phys. Lett., **87**, 203101 (2005).
- [7] J.V. Wittemann, W. Münchgesang, S. Senz, V. Schmidt. J. Appl. Phys., **107**, 096105 (2010).
- [8] C-Y. Wen, M.C. Reuter, J. Tersoff, E.A. Stach, F.M. Ross. Nano Lett., **10** (2), 514 (2010).
- [9] R.S. Wagner, W.C. Ellis. Appl. Phys. Lett., **4**, 89 (1964).
- [10] B.J. Ohlsson, M.T. Bjork, A.I. Persson, C. Thelander, L.R. Wallenberg, M.H. Magnusson, K. Depperta, L. Samuelson. Physica E, **13**, 1126 (2002).
- [11] A.I. Persson, M.W. Larsson, S. Stenstrom, B.J. Ohlsson, L. Samuelson, L.R. Wallenberg. Nature Materials, **3**, 677 (2004).
- [12] K.A. Dick, K. Deppert, T. Martensson, B. Mandl, L. Samuelson, W. Seifert. Nano Lett., **5** (4), 761 (2005).
- [13] M. Tchernycheva, L. Travers, G. Patriarche, F. Glas, J.C. Harmand, G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii. J. Appl. Phys., **102**, 094313 (2007).
- [14] P. Krogstrup, J. Yamasaki, C.B. Sorensen, E. Johnson, J.B. Wagner, R. Pennington, M. Aagesen, N. Tanaka, J. Nygard. Nano Lett., **9**, 3689 (2009).
- [15] L.H.G. Tizei, T. Chiamonte, D. Ugarte, M.A. Cotta. Nanotechnology, **20**, 275604 (2009).
- [16] M. Tchernycheva, J.C. Harmand, G. Patriarche, L. Travers, G.E. Cirlin. Nanotechnology, **17**, 4025 (2006).
- [17] F. Glas. J. Appl. Phys., **108**, 73506 (2010).
- [18] K.A. Dick, J. Bolinsson, B.M. Borg, J. Johansson. Nano Lett., **12**, 3200 (2012).
- [19] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП, **43**, 1585 (2009).
- [20] H.L. Duan, J. Wang, B.L. Karihaloo. Adv. Appl. Mech., **42**, 1 (2009).
- [21] D. Kashchiev. Cryst. Growth Des., **6**, 1154 (2006).
- [22] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН, **168**, 1083 (1998).
- [23] Y. Cai, S.K. Chan, I.K. Sou, Y.F. Chan, D.S. Su, N. Wang. Adv. Mater., **18**, 109(2006).

- [24] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys. Rev. E*, **70**, 031604 (2004).
- [25] F. Glas, M.R. Ramdani, G. Patriarche, J.C. Harmand. *Phys. Rev. B*, **88**, 195304 (2013).
- [26] Я.Б. Зельдович. *ЖЭТФ*, **12**, 525 (1942).
- [27] И.Л. Алейнер, Р.А. Сурис. *Письма ЖТФ*, **16**, 61 (1990).
- [28] A.R. Avery, H.T. Dobbs, D.M. Holmes, B.A. Joyce, D.D. Vvedensky. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3938 (1997).
- [29] J.W. Christian. *The theory of transformations in metals and alloys* (Amsterdam, Pergamon, 2002).
- [30] A.G. Khachaturyan. *Theory of structural transformations in solids* (N. Y., Dover, 2008).
- [31] J.D. Eshelby. *Proc. Royal Soc. A*, **241**, 376 (1957).
- [32] F.R.N. Nabarro. *Proc. Phys. Soc.*, **52**, 90 (1940).
- [33] E. Kroner. *Acta Metal.*, **2**, 301 (1954).
- [34] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 313001 (2014).
- [35] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Key Eng. Mater.*, **528**, 145 (2013).
- [36] S.Y. Karpov. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3**, 16 (1998).
- [37] C.R. Chen, S.X. Li, Q. Zhang. *Mater. Sci. Eng. A*, **272**, 398 (1999).
- [38] R.P. Elliott, F.A. Shunk. *Bull. Alloy Phase Diagr.*, **2**, 356 (1981).
- [39] Y.A. Burenkov, Y.M. Burdukov, S.Y. Davidov, S.P. Nikandrov. *Sov. Phys. Solid State*, **15**, 1175 (1973).
- [40] L.R. Testardi. *Phys. Rev. B*, **1** (12), 4851 (1970).
- [41] J.C. Harmand, M. Tchernycheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, G. Cirlin. *J. Cryst. Growth*, **301**, 853 (2007).
- [42] V.N. Kats, V.P. Kochereshko, A.V. Platonov, T.V. Chizhova, G.E. Cirlin, A.D. Bouravleuv, Yu.B. Samsonenko, I.P. Soshnikov, E.V. Ubyivovk, J. Bleuse, H. Mariette. *Semicond. Sci. Technol.*, **27**, 015009 (2012).
- [43] N.L. Shwartz, M.A. Vasilenko, A.G. Nastovjak, I.G. Neizvestny. *Comput. Mater. Sci.*, **141**, 91 (2018).
- [44] M. Ramdani, J. Harmand, F. Glas, G. Patriarche, L. Travers. *Cryst. Growth Des.*, **13**, 91 (2013).
- [45] S.A. Kukushkin. *Thin Sol. Films*, **239**, 16 (1994).
- [46] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок* (СПб., Наука, 1996).
- [47] D.B. Butrymowicz, J.R. Manning, M.E. Read. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 1 (1977).
- [48] S. Sakong, Y.A. Du, P. Kratzer. *Phys. Rev. B*, **88**, 155309 (2013).
- [49] V.A. Gorokhov, T.T. Dedegkaev, Y.L. Ilyin, V.A. Moshnikov, A.S. Petrov, Y.M. Sosov, D.A. Yaskov. *Cryst. Res. Technol.*, **19**, 1465 (1984).
- [50] J. Johansson, M. Ghasemi. *Cryst. Growth Des.*, **17** (4), 1630 (2017).
- [51] I. Ansara, C. Chatillon, H.L. Lukas, T. Nishizawa, H. Ohtani, K. Ishida, M. Hillert, B. Sundman, B.B. Argent, A. Watson, T.G. Chart, T. Anderson. *CALPHAD*, **18**, 177 (1994).
- [52] J. Grecenkov, V.G. Dubrovskii, M. Ghasemi, J. Johansson. *Cryst. Growth Des.*, **16**, 4526 (2016).
- [53] N.E. Newnham. *Properties of materials anisotropy, symmetry, structure* (N. Y., Oxford University Press, 2005).

Редактор Г.А. Оганесян

The vapor—solid—solid growth mechanism of Au-catalyzed GaAs nanowires

A.A. Koryakin^{1,2}, S.A. Kukushkin^{1–4}, N.V. Sibirev²

¹ St. Petersburg Academic University,
194021 St. Petersburg, Russia

² ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

³ Institute of Problems of Mechanical Engineering
Russian Academy of Sciences,
199178 St. Petersburg, Russia

⁴ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The vapor-solid-solid growth mechanism of Au-catalyzed GaAs nanowires in the temperature range of 420–450°C is investigated. The influence of the elastic stresses caused by the difference in the atomic densities of catalyst and nanowire material on the solid-phase nucleation rate is considered for the first time. Assuming that the growth of GaAs island at the catalyst-nanowire interface is limited by the As diffusion flux in catalyst, it is shown that the vapor-solid-solid growth can proceed via the polycenter nucleation regime in the considered temperature range. The nucleation intensity of coherent islands in solid catalyst can be even higher than the nucleation intensity in liquid catalyst because the interphase energy of coherent solid-solid interface is very low. It is shown that the nucleation of Au-catalyzed GaAs nanowires according to the vapor-solid-solid mechanism is possible only when the GaAs island growth proceeds by the As diffusion along the catalyst-nanowire interface.