

05.3;08.2

Кинетика роста зародыша из нанофазы

© В.Г. Дубровский

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 14 января 2020 г.

В окончательной редакции 14 января 2020 г.

Принято к публикации 16 января 2020 г.

Проведен теоретический анализ кинетики роста зародыша из наноразмерной материнской среды с ограниченным запасом материала при наличии эффекта остановки роста, возникающего за счет истощения пересыщения. Такой режим характерен для роста островков нитевидных нанокристаллов GaAs из нанокapли Ga по механизму пар–жидкость–кристалл и наблюдается при *in situ* диагностике роста внутри просвечивающего электронного микроскопа. Получено аналитическое решение для зависящих от времени размера островка и концентрации частиц в нанофазе. Установлена принципиально новая иерархия временных масштабов, согласно которой весь цикл моноцентрического роста зародыша разбивается на три стадии: быстрый рост зародыша до размера остановки, медленный рост со скоростью поступления материала в нанофазу и накачка нанофазы до первоначального состояния. Сформулирован критерий наличия эффекта остановки роста в зависимости от размера нанофазы.

Ключевые слова: зародыш, III–V нитевидный нанокристалл, моноцентрическая нуклеация, кинетика роста.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49298.18204

В классических задачах роста зародышей материнская среда, из которой происходит рост, обычно настолько большая, что ее пересыщение не изменяется при нуклеации зародыша. Свободная энергия образования зародыша как функция числа частиц в нем при этом является функцией с одним максимумом в критическом размере, преодоление которого приводит к устойчивому росту. В наноразмерных системах это условие не выполнено. В результате материнская среда ограниченного размера и с конечным количеством атомов (далее нанофаза) истощается в процессе нуклеации и роста одного единственного зародыша в моноцентрическом механизме роста. Это приводит к появлению минимума свободной энергии образования зародыша при некотором размере, называемом размером остановки (иначе замедления роста) [1,2]. Дальнейший рост зародыша требует поступления материала в нанофазу (накачки) и происходит со скоростью накачки [2]. При эпитаксиальном выращивании III–V полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [3–6] общепринятой до недавнего времени являлась следующая картина роста [7–12]. Материал ННК, например Ga и As, поступает в жидкую каплю катализатора роста из пара со скоростью, определяющей скорость вертикального роста ННК. Нуклеация двумерного (2D) зародыша (островка) происходит при максимальном пересыщении раствора Ga–As в капле. После этого зародыш практически мгновенно заращивает всю верхнюю грань ННК. Пересыщение столь же быстро падает до минимального значения, а затем восстанавливается до первоначальной величины, после чего происходит нуклеация зародыша следующего монослоя (МС) ННК. Очевидно, скорость

вертикального роста ННК в таком моноцентрическом процессе определяется не временем заращивания МС t_g , а временем накачки ($t_r \gg t_g$).

Важную роль в исследованиях кинетики роста III–V ННК, нестационарных морфологий ростового интерфейса и политипизма играет *in situ* диагностика роста с атомным разрешением внутри просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) [11–13]. В недавней работе [13], посвященной автокаталитическому росту ННК GaAs из капли бинарного жидкого раствора Ga–As [5,6], было экспериментально подтверждено наличие размера остановки. В вюрцитных ННК GaAs с планарным ростовым интерфейсом зародыш дорастал до размера порядка 0.2–0.3 МС практически мгновенно, затем рост замедлялся на порядок и в дальнейшем был хорошо наблюдаем в ПЭМ. Этот новый режим роста, ранее предсказанный в [2], происходит при $t_g \sim t_r$ или даже $t_g \gg t_r$ (в зависимости от размера остановки). Очевидно, что истощение пересыщения определяется в первую очередь запасом As [2,7], который растворим в капле в гораздо меньших количествах, чем Ga. В Ga-каталитических ННК GaAs вся кинетика ПЖК-роста является As-лимитированной [5,6,13,14]. Теоретические исследования данного режима были начаты Гласом [13,15] и представляют большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для статистики нуклеации в одиночных ННК и функций распределения по размерам в ансамблях ННК. В настоящей работе предложена простая аналитическая модель, справедливая в отсутствие десорбции As, которая позволяет описать кинетику всего цикла формирования МС в III–V ННК. Изложение ведется в терминах механизма роста ПЖК из нанокapли,

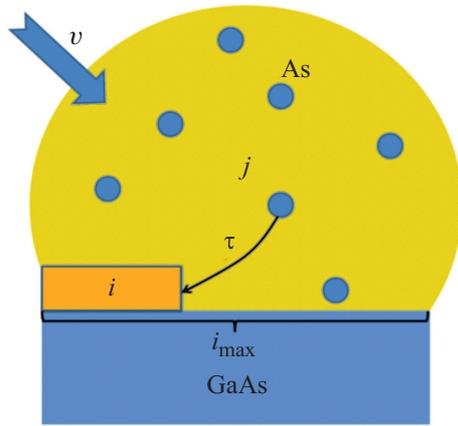


Рис. 1. Иллюстрация Ga-каталитического роста ННК GaAs из наноклапты: зародыш из i пар GaAs, растущий с характерным диффузионным временем τ из капли с j атомами As, скорость поступления атомов As в каплю равна v .

однако результаты остаются справедливыми и в общем случае диффузионного роста зародыша из нанофазы.

Картина Ga-каталитического ПЖК-роста ННК GaAs иллюстрируется рис. 1. Зависящее от времени количество атомов As в капле жидкого раствора есть j , количество атомов As в 2D-островке — i (оно же равно числу пар GaAs), скорость поступления атомов As из пара — v . В отсутствие десорбции As, что требует достаточно низких ростовых температур, условие материального баланса атомов As при росте единственного островка на верхней грани ННК имеет вид

$$\frac{dj}{dt} = -\frac{di}{dt} + v. \quad (1)$$

Его интегрирование дает

$$j(t) = j_0 - i(t) + vt. \quad (2)$$

Таким образом, текущее число атомов As в капле равно его начальному числу j_0 при $t = 0$, когда произошла нуклеация зародыша с нулевым размером, за вычетом числа атомов As в растущем островке и с учетом накачки из пара vt .

Для скорости роста островка из раствора примем выражение

$$\frac{di}{dt} = \frac{j(t) - j_{eq}}{\tau} \quad (3)$$

с характерным временем τ . Величина j_{eq} есть количество атомов As в капле, соответствующее равновесию с кристаллом GaAs. Такая модель соответствует диффузионному режиму роста 2D-островка [16], при котором сбор As идет со всего объема капли. В баллистическом режиме [14,17,18], часто используемом для моделирования ПЖК-роста, в правой части (3) появляется дополнительный геометрический фактор $i^{1/2}$, пропорциональный линейному размеру островка. Данный режим будет рассмотрен отдельно [15]. Согласно

(3), скорость роста зародыша обращается в нуль при $j(t) = j_{eq}$. Используя (2), получаем размер остановки в виде $i_s(t) = j_0 - j_{eq} + vt$, что переходит в $i_s^0 = j_0 - j_{eq}$ при бесконечно быстром росте островка. Таким образом, размер остановки просто равен разности количества атомов в нанофазе и их равновесного количества, что отличается от результата [2], полученного в рамках необязательных приближений. Общее рассмотрение эффекта остановки и соответствующей модификации свободной энергии образования зародыша будет приведено в отдельной публикации [15].

В диффузионном режиме, подставляя (2) в (3) и затем используя (1), легко получить точные выражения для размера зародыша и количества атомов As в капле. Их удобно представить в терминах заполнения МС $x(t)$ и жидкости $y(t)$, определенных согласно

$$x(t) = \frac{it}{i_{\max}}, \quad y(t) = \frac{j(t)}{i_{\max}}, \quad (4)$$

где $i_{\max} = cR^2h/\Omega$ — количество атомов As, соответствующее размеру верхней грани ННК радиуса R , c — константа формы, h — высота МС, Ω — объем пары GaAs в кристалле. Соответственно $y_0 = j_0/i_{\max}$ и $y_{eq} = j_{eq}/i_{\max}$ — начальное и равновесное заполнения жидкости соответственно.

Очевидно, стадия роста зародыша до полного заполнения МС ННК происходит при изменении $x(t)$ от нуля до единицы. На этой стадии имеем

$$x(t) = (y_0 - y_{eq} - \tau/t_{\text{ML}})(1 - e^{-t/\tau}) + t/t_{\text{ML}}, \quad (5)$$

$$y(t) = y_{eq} + \tau/t_{\text{ML}} + (y_0 - y_{eq} - \tau/t_{\text{ML}})e^{-t/\tau}, \quad (6)$$

где $t_{\text{ML}} = i_{\max}/v$ есть время роста МС. В отсутствие десорбции величина $1/t_{\text{ML}}$ равна скорости вертикального роста ННК (в МС в секунду). Время роста t_g определяется условием $x(t_g) = 1$. Считая $\exp(-t_g/\tau) \rightarrow 0$, из (5) получаем

$$t_g = \tau + t_{\text{ML}} [1 - (y_0 - y_{eq})]. \quad (7)$$

Таким образом, полученные выражения (5)–(7) при всегда выполненном условии $\tau \ll t_{\text{ML}}$ [8–14] позволяют выделить две стадии роста островка: 1) быструю стадию роста до размера остановки $\cong y_0 - y_{eq}$ с характерным временем τ ; 2) медленную стадию роста с временем накачки t_{ML} . Вторая стадия осуществляется только при

$$y_0 - y_{eq} < 1, \quad (8)$$

что является условием для эффекта остановки. Количество атомов As в капле на быстрой стадии роста падает от начального значения до $y_{eq} + \tau/t_{\text{ML}}$, т.е. практически до равновесного значения y_{eq} в связи с $\tau \ll t_{\text{ML}}$.

После заполнения МС рост прекращается до нуклеации следующего островка, что соответствует $di/dt = 0$ в (1). Интегрируя (1) с начальным условием $y(t_g) = y_{\min}$ при $t = t_g$, получаем линейное возрастание количества

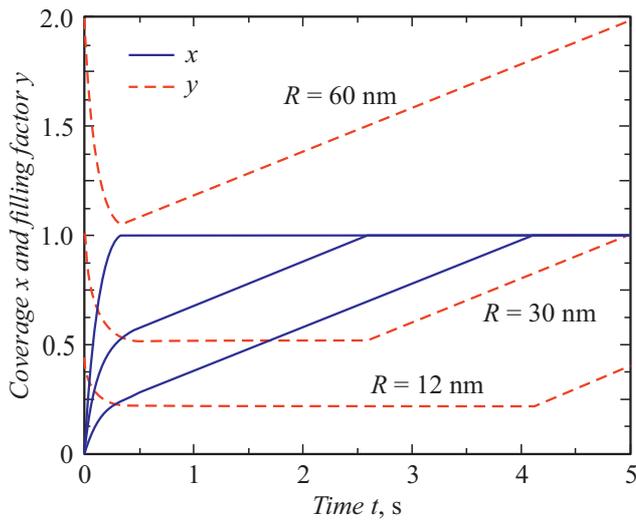


Рис. 2. Кинетика заполнения МС ННК $x(t)$ (сплошные линии) и жидкости $y(t)$ (штриховые линии) при радиусах ННК $R = 12, 30$ и 60 nm. Кривые сдвигаются вверх при увеличении радиуса ННК. Полное заполнение МС, равное единице, достигается за время t_g . Время накачки до первоначальной концентрации As в капле равно t_r . Полный цикл формирования МС составляет 5 s.

атомов As в капле на стадии накачки. В интересующих нас режимах с остановкой роста $y_{\min} = y_{eq} + \tau/t_{ML}$ и, следовательно,

$$y(t) = y_{eq} + \tau/t_{ML} + (t - t_g)/t_{ML}. \quad (9)$$

Стадия накачки идет в течение времени от t_g до $t_g + t_r$, где $y(t_g + t_r) = y_0$. Таким образом, продолжительность стадии накачки, необходимой для восстановления начального значения концентрации нанофазы, равна

$$t_r = t_{ML}(y_0 - y_{eq}) - \tau. \quad (10)$$

Как и следовало ожидать, общее время формирования МС $t_g + t_r$ равно t_{ML} .

Размерный анализ полученных результатов приводит к следующим выводам. Скорость накачки v пропорциональна квадрату радиуса ННК R^2 , так как As осаждается непосредственно из пара и не мигрирует по боковой поверхности ННК [14]. Следовательно, $t_{ML} = i_{\max}/v$ не зависит от R . Все заполнения жидкости $y = j/i_{\max}$ в первом приближении пропорциональны R , поскольку количество атомов, запасенных в капле, пропорционально ее объему (R^3), а размер грани пропорционален R^2 . Поэтому величина $y_0 - y_{eq}$ в (5)–(7) и (10) просто пропорциональна R , и в приближении одинаковой концентрации As в каплях различного размера эффект остановки исчезает при увеличении радиуса ННК. Это иллюстрирует рис. 2, где представлена кинетика цикла формирования МС ННК в терминах $x(t)$ и $y(t)$ при следующих параметрах выражений (5), (6) и (9): $y_{eq} = 0.2$, $y_0 = 0.4$ при $R = 12$ nm (что соответствует размеру остановки ~ 0.2 МС), $t_{ML} = 5$ s и $\tau = 0.1$ s. Из этого

рисунка видно, что при $R = 12$ и 30 nm осуществляется режим с остановкой роста при различных заполнениях, причем для ННК с $R = 12$ nm рост островка до размера грани продолжается более 4 s, а накачка — менее 1 s. При увеличении радиуса ННК до 60 nm осуществляется классический режим, в котором вся грань зарастает за 0.3 s, а все оставшееся время (4.7 s) занимает стадия накачки, т. е. $t_g \ll t_r$.

В заключение построена аналитическая модель роста зародыша из нанофазы с ограниченной концентрацией. Модель может применяться для количественного описания кинетики роста III–V ННК по механизму ПЖК по данным *in situ* мониторинга в ПЭМ, а также других систем с нанокатализаторами. Эффект остановки (замедления) роста зародыша ННК влияет на его морфологию и кристаллическую фазу и поэтому требует тщательного исследования. Обобщения модели включают различные режимы роста зародыша и десорбцию материала, которая существенно осложняет общую картину роста. Однако в любом случае новый режим роста зародышей из нанофазы является размерным эффектом, требующим довольно малых начальных концентраций и размера нанофазы. Таким образом, количественные критерии эффекта остановки и результаты анализа возникающих при этом кинетических режимов роста останутся неизменными.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-02-40006, 19-52-53031 и 20-52-16301).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Schmelzer J.W.P., Abyzov A.S. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 054511.
- [2] Dubrovskii V.G. // Cryst. Growth Design. 2017. V. 17. P. 2589–2593.
- [3] Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89–90.
- [4] Dubrovskii V.G. Theory of VLS growth of compound semiconductors // Semiconductors and semimetals / Eds A. Fontcuberta i Morral, S.A. Dayeh, C. Jagadish. Burlington: Academic Press, 2015. V. 93. P. 1–78.
- [5] Colombo C., Spirkoska D., Frimmer M., Abstreiter G., Fontcuberta i Morral A. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 155326.
- [6] Matteini F., Dubrovskii V.G., Ruffer D., Tütüncüoğlu G., Fontana Y., Fontcuberta i Morral A. // Nanotechnology. 2015. V. 26. P. 105603.
- [7] Glas F., Harmand J.C., Patriarche G. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 146101.

- [8] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Harmand J.C., Glas F.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 235301.
- [9] *Glas F., Harmand J.C., Patriarche G.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 135501.
- [10] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 195426.
- [11] *Wen C.-Y., Tersoff J., Hillerich K., Reuter M.C., Park J.H., Kodambaka S., Stach E.A., Ross F.M.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 025503.
- [12] *Jacobsson D., Panciera F., Tersoff J., Reuter M.C., Lehmann S., Hofmann S., Dick K.A., Ross F.M.* // Nature. 2016. V. 531. P. 317–322.
- [13] *Harmand J.C., Patriarche G., Glas F., Panciera F., Florea I., Maurice J.-L., Travers L., Ollivier Y.* // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. P. 166101.
- [14] *Glas F., Ramdani M.R., Patriarche G., Harmand J.C.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 195304.
- [15] *Glas F., Dubrovskii V.G.* // Phys. Rev. Mater. In press.
- [16] *Dubrovskii V.G.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 164514.
- [17] *Dubrovskii V.G., Grecenkov J.* // Cryst. Growth Design. 2015. V. 15. P. 340–347.
- [18] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Status Solidi B. 1992. V. 171. P. 345–356.