

06;08

Кинетика роста планарных нитевидных нанокристаллов

© В.Г. Дубровский¹, И.В. Штром²¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2020 г.

В окончательной редакции 14 июля 2020 г.

Принято к публикации 15 июля 2020 г.

Получено приближенное аналитическое уравнение, описывающее закон удлинения полупроводниковых нитевидных нанокристаллов, растущих по механизму пар–жидкость–кристалл в плоскости подложки. Проведен теоретический анализ различных режимов роста в зависимости от радиуса нитевидного нанокристалла R и условий эпитаксиального осаждения. Показано, что скорость роста планарных нитевидных нанокристаллов может лимитироваться либо эффектом Гиббса–Томсона (при малых размерах капли катализатора), либо диффузией адатомов с поверхности подложки (при увеличении радиуса кристалла). Зависимость диффузионно-лимитированной скорости роста от R имеет вид R^{-m} , где степенной показатель принимает значения 1, 3/2 или 2 в зависимости от характера поверхностной диффузии.

Ключевые слова: планарный нитевидный нанокристалл, механизм роста пар–жидкость–кристалл, поверхностная диффузия, эффект Гиббса–Томсона.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50149.18440

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК) являются перспективными „строительными блоками“ для фундаментальных исследований и приложений в области наноэлектроники и нанофотоники [1]. Вертикальные ННК, растущие в направлении $\langle 111 \rangle$ перпендикулярно поверхности подложки, синтезируются различными эпитаксиальными методами по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [2], где в качестве катализаторов используются Au [2] или металлы III группы (при автокаталитическом ПЖК-росте ННК GaAs [3]). Кинетическая теория роста полупроводниковых ННК, в особенности III–V ННК, довольно хорошо разработана (см., например, обзор [4]). Практические приложения наногетероструктур на основе ННК, в том числе совмещенных с кремниевой электронной платформой, в ряде случаев осложняются их вертикальной геометрией, что вызывает сложности при изготовлении верхнего контакта и другие проблемы. Поэтому большой интерес представляют планарные ННК, выращиваемые на поверхности подложки [5–12]. Системы полупроводниковых материалов, в которых были синтезированы планарные ННК на различных поверхностях, включают Si [5], соединения III–V [6,7], III–N [8], II–VI [9–11] и оксиды [12]. В работах [11,13,14] была предпринята попытка обобщения известных из теории роста вертикальных ННК моделей на случай планарного роста. Целью настоящей работы является вывод и исследование кинетического уравнения для скорости роста планарных ННК с учетом эффекта Гиббса–Томсона в капле [15] и различных механизмов диффузии адатомов [16,17].

Рассмотрим процесс роста планарного ННК на плоской поверхности подложки, представленный на рис. 1. Пусть ННК представляет собой полуцилиндр радиу-

са R , лежащий на поверхности, а капля с одного конца ННК, направляющая его горизонтальный рост, — четверть сферы того же радиуса. Эффективный поток элемента, лимитирующего рост есть I (в $\text{nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); в случае III–V ННК таким элементом является металл III группы, адатомы которого способны мигрировать по поверхности. Для определенности в дальнейшем рассматриваем случай роста ННК из газовых прекурсоров, тогда поток I включает эффективность соответствующей химической реакции. В предположении, что скорость роста ННК определяется материальным транспортом, а не нуклеацией на границе жидкость–кристалл [18,19], dL/dt содержит четыре вклада: 1) адсорбция-десорбция из газовой фазы непосредственно на поверхности капли; 2) диффузия атомов с поверхности подложки на поверхность капли; 3) диффузия атомов с поверхности подложки сначала к поверхности ННК, а затем вдоль последней в каплю; 4) адсорбция на боковой поверхности ННК с последующей диффузией в каплю. В общем случае имеем

$$\frac{dL}{dt} = 2\Omega \left(I - \frac{n_l}{\tau_l} + \frac{j_{diff}^s}{\pi R^2} + \frac{j_{diff}^f}{\pi R^2} \right), \quad (1)$$

где Ω — элементарный объем в кристалле, n_l — эффективная концентрация атомов в поверхностном слое капли, измеряемая в nm^{-2} , τ_l — характерное время жизни до десорбции, j_{diff}^s — диффузионный поток адатомов в каплю с поверхности подложки, j_{diff}^f — диффузионный поток в каплю с боковой поверхности ННК (размерности s^{-1}). Таким образом, размерность выражения в правой части (1) — nm/s . Поверхностная концентрация n_l возрастает при уменьшении радиуса

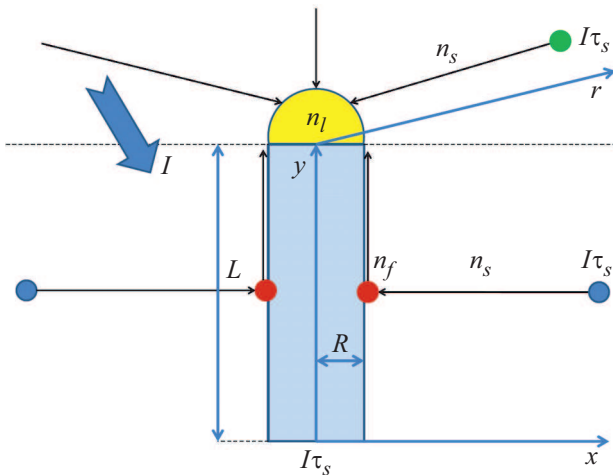


Рис. 1. Иллюстрация роста планарного ННК по механизму ПЖК. ННК растет из капли катализатора вдоль оси y . Вклады в скорость роста ННК включают адсорбцию-десорбцию на поверхности капли, диффузию непосредственно в каплю вдоль радиус-вектора r , диффузию атомов, попадающих непосредственно на боковую поверхность ННК (с концентрацией n_f), и диффузию адатомов, собранных с поверхности подложки (с концентрацией n_s). Скорость осаждения элемента, лимитирующего рост, равна I ; концентрация адатомов вдали от капли равна $I\tau_s$ и обращается в n_l на границе с каплей.

капли за счет эффекта Гиббса–Томсона, связанного с увеличением химического потенциала атомов капли при уменьшении ее радиуса [14,15,18]:

$$n_l = n_l^\infty \exp\left(\frac{R_{GT}}{R}\right). \quad (2)$$

Здесь n_l^∞ — равновесная концентрация без учета кривизны поверхности, R_{GT} — характерный радиус Гиббса–Томсона, пропорциональный поверхностной энергии капли.

Прямой диффузионный поток в каплю вычисляется согласно выражению

$$j_{diff}^s = \pi R D_s \left. \frac{dn_s}{dr} \right|_{r=R}, \quad (3)$$

где D_s — коэффициент диффузии адатомов по поверхности подложки, n_s — их концентрация. Вблизи капли предполагаем, что градиент концентрации адатомов направлен к центру капли. Тогда их концентрацию можно считать зависящей только от расстояния до центра капли r . Для n_s в стационарном режиме имеем уравнение, подобное приведенному в [17,20]:

$$D_s \left(\frac{d^2 n_s}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dn_s}{dr} \right) + I - \frac{n_s}{\tau_s} = 0, \quad (4)$$

$$n_s(r \rightarrow \infty) = I\tau_s, \quad n_s(r = R) = n_l$$

(с граничными условиями, предполагающими равенство концентрации адатомов $I\tau_s$ на бесконечности и концентрации в жидкости на границе с каплей). Решение

данной задачи дает прямой диффузионный поток

$$j_{diff}^s = \pi R \lambda_s I \left(1 - \frac{n_l}{I\tau_s} \right) \frac{K_1(R/\lambda_s)}{K_0(R/\lambda_s)}, \quad (5)$$

где $\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}$ — диффузионная длина адатома на поверхности подложки, K_i — модифицированные функции Бесселя порядка i .

Для достаточно длинного ННК можно ограничиться одномерной задачей для диффузии адатомов с поверхности подложки на боковую поверхность ННК вдоль оси x . Соответствующее уравнение для адатомов вдали от концов ННК имеет вид

$$D_s \frac{\partial n_s}{\partial x^2} + I - \frac{n_s}{\tau_s} = 0,$$

$$n_s(x \rightarrow \infty) = I\tau_s, \quad n_s(x = R) = n_f(y). \quad (6)$$

Второе граничное условие предполагает равенство поверхностной концентрации неизвестной пока концентрации на боковой поверхности ННК, которая зависит от координаты y вдоль оси ННК. Отсюда возникает параметрическая зависимость от y для соответствующего диффузионного потока. Диффузионное поступление адатомов дает поток

$$I_s = \frac{2D_s}{\pi R} \left. \frac{dn_s}{dx} \right|_{x=R}. \quad (7)$$

Решая уравнение (6), из (7) получаем

$$I_s = \frac{2I\lambda_s}{\pi R} \left[1 - \frac{n_f(y)}{I\tau_s} \right]. \quad (8)$$

В случае одномерной диффузии по боковой поверхности ННК имеем уравнение для концентрации адатомов n_f вида

$$D_f \frac{d^2 n_f}{dy^2} + I + I_s - \frac{n_f}{\tau_f} = 0,$$

$$n_f(y = 0) = I\tau_s, \quad n_f(y = L) = n_l. \quad (9)$$

Здесь учтен дополнительный диффузионный поток, определяемый выражением (7). На другом конце ННК (без капли) ставим то же граничное условие, что и на бесконечном расстоянии от ННК, а на границе с каплей концентрация адатомов должна переходить в концентрацию атомов в жидкости. Результирующий поток с боковой поверхности на вершину ННК рассчитывается согласно выражению

$$j_{diff}^f = -\pi R \left. \frac{dn_f}{dy} \right|_{y=L}. \quad (10)$$

Решение данной задачи имеет вид

$$j_{diff}^f = \frac{\pi R D_f}{\Lambda} \left\{ (\tilde{I}\tilde{\tau} - I\tau_s) [1 - \text{cth}(L/\Lambda)] e^{-L/\Lambda} + (\tilde{I}\tilde{\tau} - n_l) \text{cth}(L/\Lambda) \right\}, \quad (11)$$

где

$$\tilde{I} = I \left(1 + \frac{2\lambda_s}{\pi R} \right), \quad \frac{1}{\tilde{\tau}} = \frac{1}{\tau_f} + \frac{2\lambda_s}{\pi R} \frac{1}{\tau_s}, \quad (12)$$

$\Lambda = \sqrt{D_f \bar{\tau}}$ — перенормированная диффузионная длина адатома на боковой поверхности ННК. Предполагая $\tau_f = \tau_s$, получаем $\bar{I} \bar{\tau} = I \tau_s$, что соответствует равенству нулю первого слагаемого в выражении (11). При этом $\Lambda = \lambda_f / \sqrt{1 + 2\lambda_s / (\pi R)}$, где $\lambda_f = \sqrt{D_f \tau_s} = \sqrt{D_f \tau_f}$ — диффузионная длина на боковой поверхности ННК.

Собирая все вклады вместе, из уравнений (1), (2), (5) и (11) (при $\tau_f = \tau_s$) получаем основной результат работы

$$\frac{dL}{dt} = 2\Omega I \left\{ 1 - \frac{n_l^\infty}{I\tau_l} e^{R_{GT}/R} + \left(1 - \frac{n_l^\infty}{I\tau_s} e^{R_{GT}/R} \right) \times \left[\frac{\lambda_s}{R} \frac{K_1(R/\lambda_s)}{K_0(R/\lambda_s)} + \frac{\lambda_f}{R} \sqrt{1 + \frac{2\lambda_s}{\pi R}} \operatorname{cth} \left(\frac{L}{\Lambda} \right) \right] \right\}. \quad (13)$$

Анализ полученного уравнения для скорости роста планарных ННК приводит к следующим выводам. Во-первых, скорость роста обращается в нуль при некотором минимальном радиусе за счет эффекта Гиббса–Томсона, как и для вертикальных ННК [18]. Во-вторых, скорость роста достаточно коротких ННК зависит от их длины L , общий вид зависимости длины ННК от радиуса и прочих параметров проанализирован в работе [11]. При $L \gg \Lambda$ зависимость от длины исчезает. В-третьих, зависимость длины от радиуса ННК представляет собой функцию с максимумом, возрастающую при малых и убывающую при больших R , что характерно для диффузионного механизма роста [16–18]. Характер диффузионной зависимости скорости роста планарных ННК от R отличается, однако, от случая вертикального ПЖК-роста.

При малых диффузионных длинах адатомов на поверхности подложки ($\lambda_s/R \ll 1$) имеем $K_1(R/\lambda_s)/K_0(R/\lambda_s) \cong 1$ и $\sqrt{1 + 2\lambda_s/(\pi R)} \cong 1$. В этом случае диффузионный вклад в скорость роста в уравнении (13) переходит в классическую зависимость $1/R$ [4,16,17]. В противоположном случае ($\lambda_s/R \gg 1$) имеем

$$K_1(R/\lambda_s)/K_0(R/\lambda_s) \cong \lambda_s/[R \ln(\lambda_s/R)],$$

$$\sqrt{1 + 2\lambda_s/(\pi R)} \cong \sqrt{2\lambda_s/(\pi R)}.$$

Следовательно, убывающая зависимость от радиуса в уравнении (13) содержит два вклада: $1/R^2$ с малой логарифмической поправкой и $1/R^{3/2}$ (последний наблюдается только для планарных ННК). В результате скорость роста длинных планарных ННК (при $L \gg \Lambda$) может быть представлена в виде приближенного выражения

$$\frac{dL}{dt} \cong 2\Omega I \left\{ 1 - \theta_{lv} e^{R_{GT}/R} + (1 - \theta_{ls} e^{R_{GT}/R}) \left(\frac{\lambda}{R} \right)^m \right\}. \quad (14)$$

Здесь $\theta_{lv} = n_l^\infty/(I\tau_l)$, $\theta_{ls} = n_l^\infty/(I\tau_s)$, а показатель m принимает значения 1, 3/2 или 2 в зависимости от соотношения между диффузионными длинами и радиусом

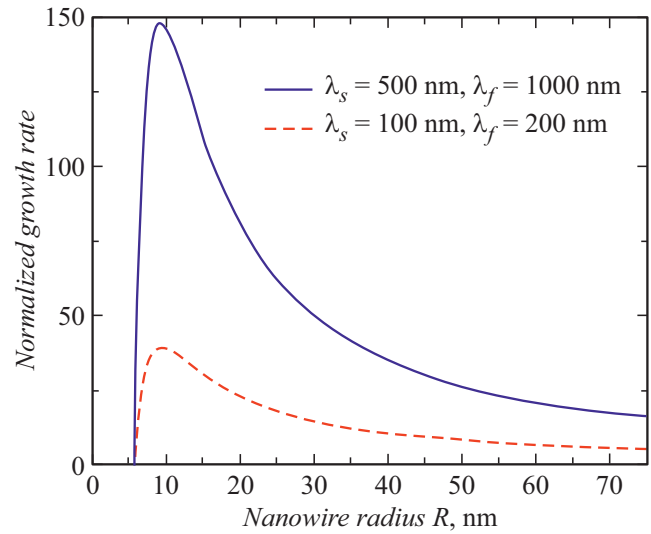


Рис. 2. Зависимости приведенной скорости роста планарных ННК $(1/2\Omega I)dL/dt$ от радиуса, полученные на основе выражения (13) при $L \gg \Lambda$, $n_l^\infty/(I\tau_l) = n_l^\infty/(I\tau_s) = 0.5$, $R_{GT} = 4$ нм в случае больших ($\lambda_s = 500$ нм, $\lambda_f = 1000$ нм, сплошная линия) и малых ($\lambda_s = 100$ нм, $\lambda_f = 200$ нм, штриховая линия) диффузионных длин.

ННК. Типичные зависимости скорости роста от радиуса ННК, приведенные на рис. 2 в случае больших и малых диффузионных длин, иллюстрируют описанные выше закономерности.

Таким образом, предложено уравнение, описывающее скорость роста планарных ННК и конкуренцию между эффектами Гиббса–Томсона в капле и поверхностной диффузией, что приводит к немонотонной зависимости длины ННК от радиуса. Механизмы диффузионного роста планарных ННК отличаются от таковых для вертикальных, что приводит к различию в степенных показателях зависимости скорости роста от радиуса. Упрощенное уравнение (14) хорошо описывает данные по кинетике выращивания планарных ZnSe и ZnS с Au-катализаторами методом газофазной эпитаксии [11]. Более точное уравнение (13) может быть использовано для моделирования и управления планарным ростом ННК в различных системах материалов и на различных поверхностях.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 20-52-16301, 20-02-00351, 19-52-53031 и 18-02-40006).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Zhang A., Zheng G., Lieber C.M. Nanowires: building blocks for nanoscience and nanotechnology. Springer, 2016. 327 p.
- [2] Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89–90.
- [3] Colombo C., Spirkoska D., Frimmer M., Abstreiter G., Fontcuberta i Morral A. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 155326.
- [4] Yang P., Yan P.R., Fardy M. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 1529–1536.
- [5] Yu L., Alet P.-J., Picardi G., Roca i Cabarrocas P. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 125501.
- [6] Fortuna S.A., Wen J., Chun I.S., Li X. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 4421–4427.
- [7] Friedl M., Cervený K., Weigele P., Tütüncüoğlu G., Marti-Sanchez S., Huang C., Patlatiuk T., Potts H., Sun Z., Hill M.O., Güniat L., Kim W., Zamani M., Dubrovskii V.G., Arbiol J., Lauhon L.J., Zumbühl D.M., Fontcuberta i Morral A. // Nano Lett. 2018. V. 18. P. 2666–2671.
- [8] Tsivion D., Joselevich E. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 19158.
- [9] Oksenberg E., Popovitz-Biro R., Rechav K., Joselevich E. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 3999–4005.
- [10] Reut G., Oksenberg E., Popovitz-Biro R., Rechav K., Joselevich E. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 17087.
- [11] Rothman A., Dubrovskii V.G., Joselevich E. // PNAS. 2020. V. 117. P. 152–160.
- [12] Nikoobakht B., Michaels C.A., Stranick S.J., Vaudin M.D. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 3244–3246.
- [13] Shen Y., Chen R., Yu X., Wang Q., Jungjohann K.L., Dayeh S.A., Wu T. // Nano Lett. 2006. V. 16. P. 4158–4165.
- [14] Zi Y., Jung K., Zakharov D., Yang C. // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 2786–2791.
- [15] Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41–50.
- [16] Seifert W., Borgstrom M., Deppert K., Dick K.A., Johansson J., Larsson M.W., Mårtensson T., Sköld N., Svensson C.P.T., Wacaser B.A., Wallenberg L.R., Samuelson L. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 272. P. 211–220.
- [17] Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V., Cirlin G.E., Ustinov V.M. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 31–36.
- [18] Fröberg L.E., Seifert W., Johansson J. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 153401.
- [19] Dubrovskii V.G., Grecenkov J. // Cryst. Growth Design. 2015. V. 15. P. 340–347.
- [20] Dubrovskii V.G. // Phys. Status Solidi B. 1992. V. 171. P. 345–356.