

05

Влияние атмосферы в ростовой камере на распределение температуры в нитевидных нанокристаллах

© А.Т. Галисултанов, И.А. Фёдоров, Н.В. Сибирёв,
И.П. Сошников, В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
Санкт-Петербургский физико-технологический
научно-образовательный центр РАН
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
E-mail: nicksibirev@yandex.ru

В окончательной редакции 29 декабря 2007 г.

Теоретически и экспериментально исследовано влияние атмосферы в ростовой камере на распределение температуры по длине нитевидных нанокристаллов. Построена и исследована модель расчета температурного поля, учитывающая теплопроводность, тепловое излучение по закону Стефана–Больцмана и теплообмен с газовой средой. Показано, что эффект охлаждения возрастает при увеличении давления. Кривая зависимости разности температур у основания и на вершине кристалла содержит вакуумную ветвь, контролируруемую излучением, область высоких давлений, контролируруемую теплообменом, и переходную область, которая характеризуется режимом возрастанием эффекта охлаждения. Приведено сравнение расчетов с экспериментальными данными в модельной системе и показано их хорошее соответствие.

PACS: 68.70.+w, 65.80.+n, 81.07.Bc

Изучению фундаментальных свойств и приложений нитевидных нанокристаллов (ННК), перпендикулярных поверхности подложки, в настоящее время уделяется значительное внимание. Обычным способом получения ННК является рост по механизму пар–жидкость–кристалл на поверхностях, активированных каплями-катализаторами роста [1]. Одномерная геометрия ННК, их механическая прочность, уникальные транспортные, оптические, адсорбционные и иные свойства открывают широкие возможности применения в качестве элементной базы автоэмиссионных электронных приборов [2], сверхпрочных композицион-

ных материалов [2], наносенсоров [3–5], а также микро- и оптоэлектронных приборов [6].

Рост ННК по механизму пар–жидкость–кристалл состоит в следующем [1,7]. Предположим, что в системе созданы такие условия роста, при которых эпитаксиальный рост на неактивированной поверхности достаточно медленный и адсорбция вещества из газообразной среды происходит в основном на поверхности капли раствора. В случае химической газофазной эпитаксии такие условия роста достигаются понижением температуры поверхности, когда скорость химической реакции у поверхности подложки много меньше, чем у поверхности капли. Поступление полупроводникового материала в каплю приводит к тому, что раствор становится пересыщенным и кристаллизуется на поверхности раздела жидкость–кристалл. В результате под каплей растет кристаллический столбик с латеральным размером, равным диаметру капли, а сама капля движется вверх со скоростью, равной скорости роста ННК.

Расчеты температурного поля в ННК необходимы для моделирования процессов роста и исследования различных параметров ансамблей полупроводниковых ННК, выращиваемых различными методами. Температура является одной из важнейших характеристик ростового процесса и влияет на морфологию и кристаллическую структуру ННК. Обычно предполагается, что наличие термостатирующей подложки приводит к равенству температуры во всех точках ННК, в том числе и на его вершине. Однако при длине ННК $L \sim 10 \mu\text{m}$ и более и радиусах $R \sim 10 \text{nm}$ такое предположение не всегда оправданно. Охлаждение вершины ННК ведет к изменению характеристик процесса нуклеации из жидкой фазы [8,9], диффузионных длин адатомов [10] и других величин, определяющих ростовые свойства и морфологию получаемых структур. Поэтому теоретическое моделирование температурных полей в ННК является актуальной задачей. Распределение температуры по длине ННК в условиях высоковакуумного осаждения ранее исследовалось в [11,12]. В этом случае основным механизмом теплопереноса являются теплопроводность и тепловое излучение Стефана–Больцмана. В работах [10,11] была независимо получена точная аналитическая формула для профиля температуры ННК в вакууме. В настоящем сообщении рассматривается влияние атмосферы в ростовой камере на процессы теплопереноса в ННК. Отметим, что такое исследование имеет значение как для вакуумного осаждения (ВО), так и для газофазного осаждения (ГФО).

Поскольку для ННК всегда выполняется соотношение $L \gg R$, можно считать, что температура в поперечном сечении ННК постоянна и зависит только от расстояния до поверхности x : $T_{nw} = T_{nw}(x)$. Предполагая поле температур квазистационарным, не будем учитывать зависимость температурного поля от времени. В условиях ГФО или ВО основными механизмами охлаждения ННК являются: тепловое излучение с поверхности ННК $P_{rad}(x)$ и теплообмен ННК с атмосферой ростовой камеры $P_{heat}(x)$. В общем случае одномерное уравнение для температуры ННК записывается в виде

$$\pi R^2 \lambda \frac{d^2 T_{nw}}{dx^2} = P_{rad}(x) + P_{heat}(x), \quad (1)$$

где λ — коэффициент теплопроводности материала ННК. Чтобы решить уравнение (1) при заданных $P_{heat}(x)$ и $P_{rad}(x)$, нужно задать два граничных условия. Первое следует из равенства температуры основания ННК температуре подложки, поддерживаемой постоянной

$$T_{nw}(x = 0) = T_s. \quad (2)$$

Также предполагаем, что поток тепла с вершины ННК равен нулю:

$$\frac{\partial T_{nw}}{\partial x}(x = L) = 0. \quad (3)$$

Тепловое излучение с поверхности ННК определяется законом Стефана–Больцмана

$$P_{rad}(x) = 2\pi R \varepsilon \sigma T^4(x), \quad (4)$$

где σ — постоянная Стефана–Больцмана и ε — интегральная степень черноты. Для нахождения характеристик теплообмена ННК с атмосферой в ростовой камере $P_{heat}(x)$ запишем уравнение для температуры газа T_v , считая, что она меняется только за счет теплопередачи:

$$\lambda_v \Delta T_v(x, \rho) = \frac{P_{heat}(x)}{2\pi R} \delta(\rho - R), \quad (5)$$

где λ_v — коэффициент теплопроводности газа, Δ — оператор Лапласа, δ — дельта-функция Дирака, ρ — цилиндрическая координата. Граничные условия к уравнению (5) таковы:

$$T_v(x, \rho = R) = T_{nw}(x), \quad (6)$$

$$\begin{cases} T_v(x = 0, \rho) = T_s, \\ T_v(\rho \rightarrow +\infty) = T_\infty. \end{cases} \quad (7)$$

Условие (6) означает, что температура газа вблизи ННК совпадает с температурой ННК, а условие (7) — что температура газа вблизи подложки совпадает с температурой подложки, а на больших расстояниях становится равной температуре стенок камеры T_∞ . Приведенная система уравнений в отличие от случая высоковакуумного роста не решается аналитически и должна исследоваться численными методами. Типичный вид расчетных зависимостей температуры от длины ННК $T_{nv}(x)$ при различных длинах L и температуры на вершине ННК $T_{nv}(L)$, полученных на основе (1)–(7), представлен на рис. 1.

Модельный эксперимент проводился на установке ВУП 5 (SELMI, Сумы, Украина). На специальный столик образцов, позволяющий нагревать образцы до температуры $T \sim 800^\circ\text{C}$, нормально к поверхности

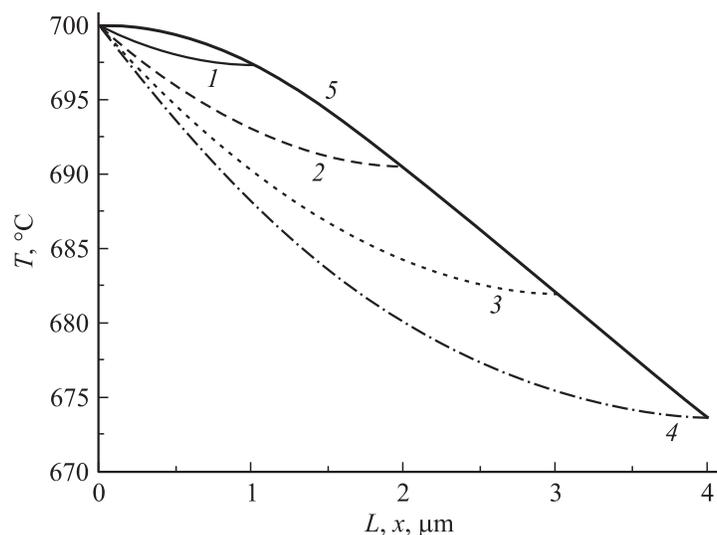


Рис. 1. Графики изменения температуры вдоль ННК длиной $L = 1 \mu\text{m}$ (1), $2 \mu\text{m}$ (2), $3 \mu\text{m}$ (3), $4 \mu\text{m}$ (4) и их огибающая (5), соответствующая температуре на вершине ННК. Кривые получены на основе уравнений (1)–(7) при следующих значениях параметров: $\lambda_v = 0.02 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $\lambda = 11.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $T_\infty = 20^\circ\text{C}$, $T_s = 700^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 0.7$, $R = 30 \text{ nm}$.

монтировался медный и/или стальной стержень, моделирующий ННК, длиной 50 и 35 мм и диаметром 3 и 2 мм соответственно. Теплопроводность материалов определялась по данным [13]. Для обеспечения лучшего теплового контакта стержня с поверхностью столика использовался сплав InGa. Измерения температуры закрепленного и свободного концов объекта производилось одновременно с помощью двух термопар. Точность измерения температуры была не хуже 1°C. Процесс измерения происходил следующим образом. Камера откачивалась до остаточного давления не выше $P \sim 2 \cdot 10^{-6}$ Торг. Затем в рабочую камеру напускался аргон. Для обеспечения нормальной работы насосов при напуске аргона скорость откачки регулировалась шиббером в диапазоне от 65 до 0.1 л/с. После этого столик образцов нагревался до заданной температуры и выдерживался при ней в течение 10–15 мин для стабилизации режимов теплопередачи. Температурные поля вдоль стержня измерялись как при увеличении, так и при понижении температуры столика образцов. Температурный гистерезис, связанный, по-видимому, с нагревом стенок камеры, составил не более 3°C.

Были проведены серии экспериментов при различных давлениях среды: $3 \cdot 10^{-6}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-1}$, 3 Торг. На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости разности температур свободного и нагреваемого концов стержня от температуры подложки при различных давлениях. Их сравнение с расчетами, также представленное на рис. 2, показывает хорошее согласие теории и эксперимента. Из рисунка видно, что при увеличении температуры столика образцов („подложки“) разность температур на концах стержня монотонно возрастает. Повышение давления также приводит к увеличению разности температур. Соответствующие зависимости при различных температурах подложки приведены на рис. 3. На полученных кривых отчетливо видны три участка: слабо зависящие от давления (в области высоких — 10 Торг и выше и низких давлений — 10^{-3} Торг и ниже) и с сильной зависимостью (в области $P \sim 0.1$ Торг). При максимальной температуре $T_s = 650^\circ\text{C}$ кривая слабо зависит от давления и переходный участок является достаточно пологим. Графики зависимости при температурах 550 и 600° практически конгруэнтны друг другу и демонстрируют сильную зависимость от температуры в области 10^{-3} –0.8 Торг. Как экспериментальные, так и расчетные кривые показывают снижение разницы температур при высоком и низком давлении от 80.5 до 64.7°C при увеличении температуры подложки от 550 до 650°C .

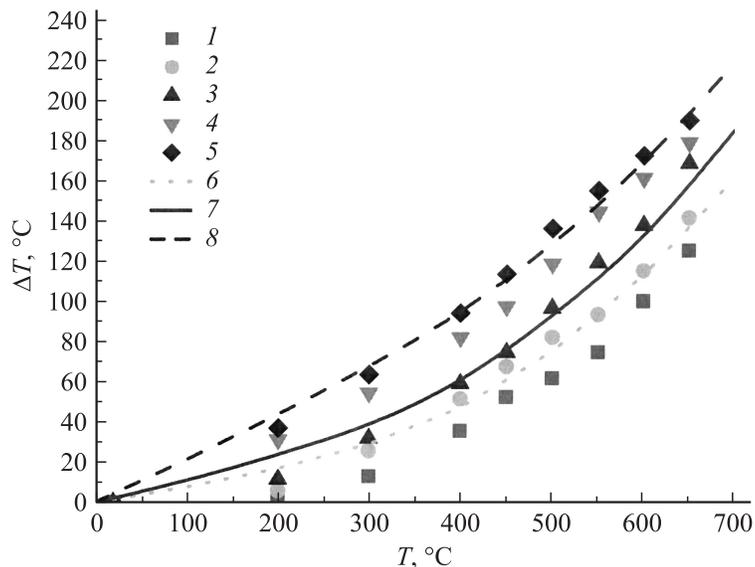


Рис. 2. Экспериментальные зависимости разности температур свободного и закрепленного концов стержня от температуры основания при разных давлениях: 1 — $3 \cdot 10^{-6}$, 2 — 10^{-3} , 3 — $5 \cdot 10^{-2}$, 4 — $5 \cdot 10^{-1}$, 5 — 3 Торг — и сравнение их с рассчитанными по уравнениям (1)–(7) зависимостями. Расчет проводился для давлений: 6 — 10^{-3} , 7 — $5 \cdot 10^{-2}$ и 8 — 3 Торг при $R = 1$ мм, $L = 35$ мм, $\varepsilon = 0.5$, $\lambda = 38$ W/(m · K), $\lambda_v = 0.02$ W/(m · K).

Причина эффекта состоит в быстром увеличении доли теплового излучения в общем тепловом потоке при увеличении температуры стержня. Очевидно, что в области низких давлений в ростовой камере температурное поле в ННК контролируется тепловым излучением и представленные результаты переходят в полученные в [10,11]. Напротив, в области высоких давлений температура ННК определяется теплообменом с газовой средой и разность температур на вершине стержня и у его основания при прочих равных условиях возрастает.

Полученная оценка для разности температур у основания и на вершине ННК для длины ННК менее $1 \mu\text{m}$ не превосходит 5°C при любых значениях давления. Следовательно, для коротких ННК

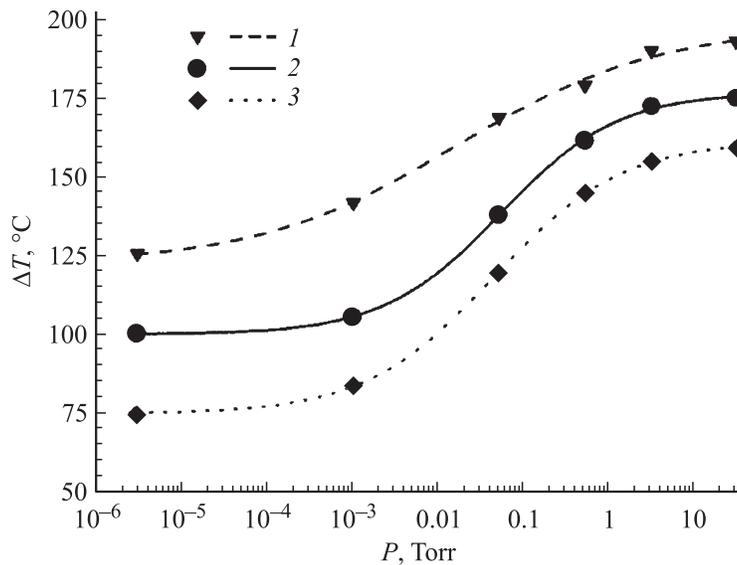


Рис. 3. Зависимость разности температур свободного и закрепленного концов стержня от давления в логарифмическом масштабе при различных температурах основания: 1 — 650°C, 2 — 600, 3 — 550°C. Точки — эксперимент, линии — расчетные зависимости.

изменением температуры по длине ННК можно пренебречь, что обычно и предполагается [6,8,9]. Однако при возрастании длины до 4 μm охлаждение вершины ННК превосходит 25°C. Следовательно, учет эффекта охлаждения при расчетах ростовой кинетики ННК приводит к изменению характеристик процесса: диффузионной длины адатомов на боковой поверхности, скорости десорбции из капли, пересыщения жидкого раствора и т.д. Отметим, что эффект охлаждения при нагреве образца возрастает при увеличении давления газа. С практической точки зрения рассмотренный эффект может влиять на скорость роста и форму ННК, приводить к колебаниям размера капли, кристаллизации раствора в объеме капли, периодическим изменениям радиуса ННК и т.д.

Авторы выражают благодарность д. ф.-м. н. Г.Э. Цырлину за полезные обсуждения.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках госконтракта № 02.513.11.3042 с Федеральным агентством по науке и инновациям, различными научными программами президиума РАН и грантами РФФИ № 07-02-01052-а, 06-08-01198-а, 05-02-16495-а и 07-02-00769-а. Один из авторов (Н.В. Сибирёв) выражает благодарность фонду „Династия“ за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
- [2] *Markus R.B., Ravi T.S., Gmitter T., Chin K., Liu D., Orvis W.J., Ciarlo D.R., Hunt C.E., Trujillo J.* // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 56. P. 236.
- [3] *Wan Q., Li Q.H., Chen Y.J., Wang T.H., He X.L., Li J.P., Lin C.L.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 3654.
- [4] *Choi Y.-K., Lee J.S., Zhu J., Somorjai G.A., Lee L.P., Bokov J.* // *J. Vac. Sci. & Technol. B.* 2002. V. 21. P. 2951.
- [5] *Fan Z., Lua J.G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 123 510.
- [6] *Hiruma K., Yazawa M., Katsuyama T., Ogawa K., Haraguchi K., Koguchi M.* // *Appl. Phys.* 1995. V. 77. P. 447.
- [7] *Дубровский В.Г., Сибирёв Н.В., Цырлин Г.Э.* // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30. В. 16. С. 41.
- [8] *Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Cirlin G.E., Tonkikh A.A., Samsonenko Yu.B., Sibirev N.V., Ustinov V.M.* // *Phys. Stat. Sol. (b).* 2004. V. 241. P. R30.
- [9] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // *Phys. Rev. E.* 2004. V. 70. P. 031 604.
- [10] *Dubrovskii V.G., Cirlin G.E., Soshnikov I.P., Tonkikh A.A., Sibirev N.V., Samsonenko Yu.B., Ustinov V.M.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 205 325.
- [11] *Сибирев Н.В., Сошников И.П., Дубровский В.Г., Аршанский Е.Б.* // *Письма в ЖТФ.* 2006. Т. 32. В. 7. С. 28.
- [12] *Glas F., Harmand J.C.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 155 320.
- [13] *Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина.* М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.