

05

Влияние нуклеации на кристаллическую структуру полупроводниковых нитевидных нанокристаллов

© В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирёв

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

Поступило в Редакцию 2 декабря 2008 г.

Построена точно решаемая модель нуклеации при росте нитевидных нанокристаллов (ННК). Определен активационный барьер нуклеации зародышей в различных положениях в зависимости от химических потенциалов и поверхностных энергий. Показано, что нуклеация на тройной линии является энергетически выгодной. В широкой области параметров системы, в частности, для параметров GaAs ННК на поверхности GaAs (111)В, активированной Au, наблюдается эффект образования вюрцитной гексагональной (HEX) кристаллической фазы. Найдены зависимости вероятности формирования HEX фазы от пересыщения в капле и радиуса ННК.

PACS: 61.46Km, 62.23.Hj, 81.07.Vb, 36.40.Ei, 61.46Nk

В последнее время наблюдается растущий интерес к ННК элементарных полупроводников, бинарных соединений III–V, II–VI и оксидов. ННК выращиваются методами молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [1,2] или газофазной эпитаксии [3,4] на поверхностях, активированных металлическими каплями. Образование ННК чаще всего происходит по механизму пар–жидкость–кристалл [5], согласно которому полупроводниковый материал сначала попадает в жидкую каплю (либо в результате адсорбции [4,5], либо за счет диффузии адатомов [1,3,6]) а затем кристаллизуется. В большинстве теоретических моделей [7–10] считается, что формирование ННК стимулировано двумерной нуклеацией. Все соединения III–V, кроме нитридных, в объемной форме имеют стабильную кубическую (CUB) решетку типа цинковой обманки. Образование HEX вюрцитной фазы высокого давле-

ния в обычных условиях невозможно. В частности, для GaAs разность энергий образования HEX и CUB кристалла ψ_{HEX} составляет 24 meV на пару [11,12]. Одним из наиболее удивительных свойств III–V ННК является их преимущественное формирование в HEX фазе [2,4,10,13,14]. Во многих наблюдаются спонтанные переброки фазы, приводящие к дефектам упаковки [10,13], что отрицательно сказывается на качестве материала. Поэтому исследования кристаллической структуры III–V ННК и возможностей ее контроля весьма актуальны. В работах [13,14] было экспериментально продемонстрировано, что структура ННК зависит от условий роста. Затем в работе [10] была предложена модель, связывающая образование HEX фазы с нуклеацией на тройной линии. Более подробное исследование механизмов нуклеации проведено в работе [15]. Однако и в [10], и в [15] использовалась приближенная модель расчета активационного барьера нуклеации (зародыш в форме треугольника с размером, много меньшим размера грани и т.д.). Цель настоящего сообщения — получение точного выражения для свободной энергии образования зародыша и расчет вероятностей образования фаз CUB и HEX для системы GaAs/GaAs(111)В–Au.

Основные положения модели сводятся к следующему. Предполагается, что ННК имеет форму цилиндра радиусом R . Капля на вершине ННК имеет форму сферического сегмента с контактным углом β . Режим нуклеации считается моноцентрическим; в каждом слое ННК возникает только один зародыш моноатомной высоты h [7], растущий изотропно по всем направлениям. Тогда зародыш принимает форму пересечения двух кругов. Возможны три случая: а) зародыш полностью окружен жидкостью (нуклеация в центре) (рис. 1, *a*); *b* — зародыш имеет максимальную границу с паром (нуклеация на тройной линии) (рис. 1, *b*); *c* — промежуточный случай, когда часть периметра зародыша находится на тройной линии (рис. 1, *c*). Для описания всех указанных случаев введем 4 величины: половину угла α , под которым из центра ННК видна граница пар–зародыш, половину угла φ , под которым из центра зародыша видна граница жидкость–зародыш, радиус зародыша r и площадь A (рис. 1). Случай нуклеации в центре соответствует $\varphi = \pi$ и $\alpha = 0$; при нуклеации на тройной линии $\varphi = \pi/2$ и $\sin \alpha = r/R$. Между величинами A , r , α и φ имеются две связи, параметрически зависящие от R :

$$A = \frac{R^2}{2}(2\alpha - \sin 2\alpha) + \frac{r^2}{2}(2\varphi - \sin 2\varphi); \quad \varphi = \pi - \arcsin(R \sin \alpha / r). \quad (1)$$

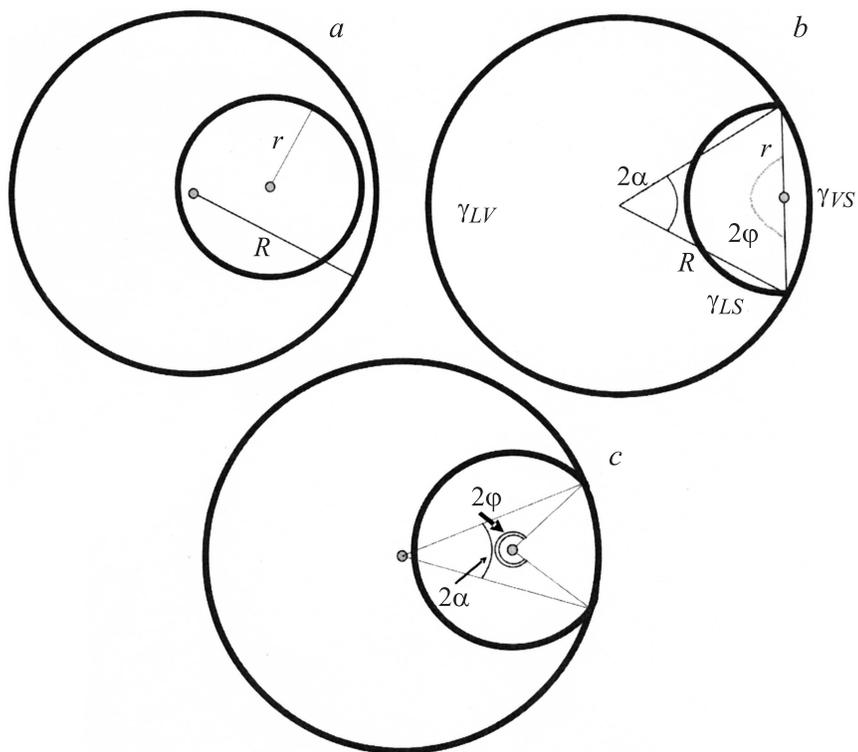


Рис. 1. Возможные расположения зародыша на вершине цилиндрического ННК: *a* — нуклеация в центре; *b* — нуклеация на тройной линии; *c* — промежуточный случай. Геометрические параметры описаны в основном тексте.

В дальнейшем в качестве геометрических характеристик зародыша на грани радиуса R удобно использовать переменные r и α , выражая через них A и φ по формулам (1).

При возникновении зародыша из $i = hA/\Omega_S$ димеров GaAs (Ω_S — элементарный объем в твердой фазе) изменение свободной энергии происходит, во-первых, из-за уменьшения объемного вклада на величину $i\Delta\mu$, где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов полупроводникового материала в жидкой и твердой фазе. Во-вторых, изменяется поверхност-

ная энергия за счет образования границы зародыш–жидкость площади $2rh\varphi$ с энергией γ_{LS} , границы с паром площади $2Rha$ с энергией γ_{VS} и уничтожения границы жидкость–пар площади $2Rha \sin \beta$ с энергией γ_{LV} [10]. Свободная энергия образования зародыша имеет вид

$$\Delta G = -\Delta\mu \frac{Ah}{\Omega_S} + \gamma_{LS} 2rh\varphi + (\gamma_{VS} - \gamma_{LV} \sin \beta) 2Rha. \quad (2)$$

Разыскивая максимум (2) по r , убеждаемся, что критический размер не зависит от α :

$$r_c = \frac{\gamma_{LS} \Omega_S}{\Delta\mu}, \quad (3)$$

однако активационный барьер нуклеации критического зародыша является функцией α . Выражение для $\Delta G_c = \Delta G(r_c)$ с учетом (1)–(3) удобно представить в виде

$$\Delta G_c = \gamma_{LS} hR \left[-x \frac{(2\alpha - \sin 2\alpha)}{2} + \frac{\pi \arcsin(x \sin \alpha)}{x} - \sin \alpha \sqrt{1 - x^2 \sin^2 \alpha + 2c\alpha} \right], \quad (4)$$

где $x = R/r_c$ и $c = (\gamma_{VS} - \gamma_{LV} \sin \beta)/\gamma_{LS}$.

Для нахождения седловой точки, соответствующей минимуму активационного барьера, продифференцируем выражение (4) по α и найдем положение минимума. В зависимости от знака величины c и соотношения между x и c возможны три случая.

1. Если $c < 0$ или $c > 0$ и $x < 1/c$, то минимум достигается при $\sin \alpha = 1/x$, т.е. зародышу выгоднее всего образовываться на тройной линии (случай *b* на рис. 1).

2. Если $0 < c < 1$ и $x > 1/c$, то минимум достигается при $\sin \alpha = (1 - c^2)/(x^2 - 2cx + 1)$, т.е. осуществляется промежуточный режим нуклеации (случай *c* на рис. 1).

3. Если $c > 1$, то минимум достигается при $\alpha = 0$ (нуклеация в центре, случай *a* на рис. 1). Минимальный барьер нуклеации $\Delta G_{\min} = (\Delta G_c)_{\min}$ определяется выражением

$$\Delta G_{\min} = \gamma_{LS} R h f(x, c)/x. \quad (5)$$

Функция $f(x, c)$ в указанных выше случаях 1–3 имеет соответственно вид

$$f(x, c) = \frac{\pi}{2} - x^2 \left(\arcsin(1/x) - \frac{\sqrt{x^2 - 1}}{x^2} \right) + 2cx \arcsin(1/x), \quad (5.1)$$

$$f(x, c) = \pi - x(x - 2c) \arcsin \left(\sqrt{\frac{1 - c^2}{x^2 - 2cx + 1}} \right) - \arcsin \left(x \sqrt{\frac{1 - c^2}{x^2 - 2cx + 1}} \right) + x \sqrt{1 - c^2}, \quad (5.2)$$

$$f(x, c) = \pi. \quad (5.3)$$

При расчете активационных барьеров нуклеации зародышей СУВ и НЕХ фазы необходимо учесть различия в химических потенциалах и поверхностных энергиях пар–кристалл [10,15], а именно: $\Delta\mu_{\text{СУВ}} = \Delta\mu$, $\Delta\mu_{\text{НЕХ}} = \Delta\mu - \psi$; $\gamma_{\text{VS}}^{\text{СУВ}} = \gamma_{\text{СУВ}}$; $\gamma_{\text{VS}}^{\text{НЕХ}} = \gamma_{\text{НЕХ}} < \gamma_{\text{СУВ}}$. Изменение химического потенциала ψ для НЕХ зародыша на СУВ кристалле равно энергии образования дефекта упаковки [10]. При рассмотрении объемных фаз величина $\psi = \psi_{\text{НЕХ}}$ равна разности энергий образования НЕХ и СУВ кристалла. Поверхностная энергия боковых граней ННК, растущих на поверхностях (111), имеет меньшее значение для НЕХ, чем для СУВ фазы. Согласно данным работы [16], величина отношения $\tau = \gamma_{\text{НЕХ}}/\gamma_{\text{СУВ}}$ может составлять 3/4. При известных значениях поверхностных энергий и пересыщения полученные формулы позволяют точно рассчитать активационные барьеры нуклеации СУВ и НЕХ фаз в различных положениях. После этого по формулам работы [15] нетрудно определить вероятности формирования СУВ и НЕХ ННК, пропорциональные $\exp(-\Delta G_{\text{min}}/k_B T)$ (T — температура поверхности). Предэкспоненциальные факторы [15] учитывают, что нуклеация в центре возможна на всей площади грани за вычетом кольца критического радиуса, а нуклеация на тройной линии — только в пределах данного кольца.

Расчеты по формулам (5) проводились для GaAs ННК, выращиваемых методом МПЭ на поверхности GaAs(111)В с Au катализатором при $T = 550^\circ\text{C}$ и скорости осаждения GaAs = 0.6 монослоев в секунду при соотношении потоков $V/\Pi=3$ [10,11,15,16]: $\psi = \psi_{\text{НЕХ}} = 24 \text{ meV}$, $\gamma_{\text{СУВ}} = 1.5 \text{ J/m}^2$, $\gamma_{\text{НЕХ}} = 1.26 \text{ J/m}^2$, $\gamma_{\text{LV}} = 1 \text{ J/m}^2$,

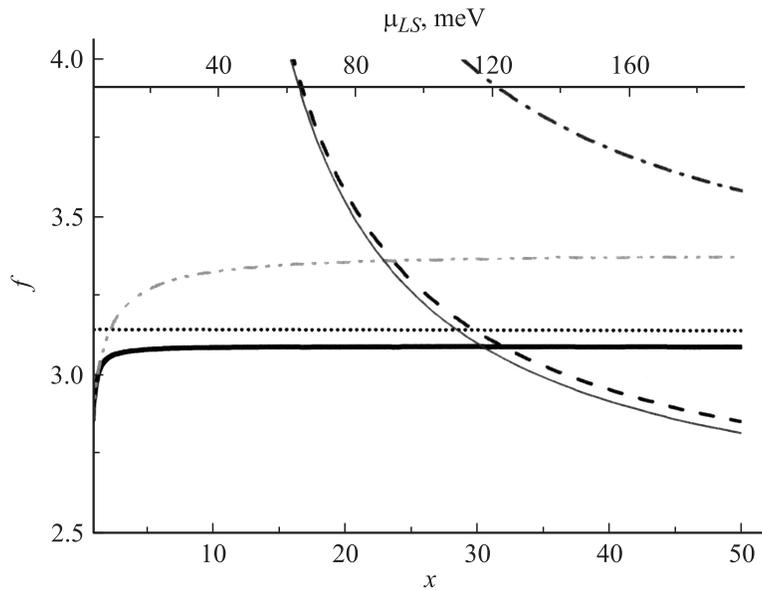


Рис. 2. Зависимости $f(x)$, рассчитанные по формулам (5) для параметров GaAs ННК, приведенных в основном тексте. Сплошная линия — зародыш фазы CUB, промежуточный случай; пунктир — CUB в центре; штрихпунктирпунктир — CUB на тройной линии; сплошная тонкая линия — HEX, промежуточный случай, штрихпунктирная линия — HEX в центре, штрихованная линия — HEX на тройной линии.

$\gamma_{LS} = 0.55 \text{ J/m}^2$, $\Omega_S = 0.0451 \text{ nm}^3$, $h = 0.326 \text{ nm}$ и $\beta = 90^\circ$. На рис. 2 приведены зависимости $f(x)$ для различных сценариев нуклеации, указанных в подписи к рисунку. При фиксированном радиусе ННК величина $x = R\Delta\mu/\gamma_{LS}\Omega_S$ увеличивается с увеличением пересыщения $\Delta\mu$. Точка пересечения минимальных барьеров нуклеации соответствует переходу от преимущественного формирования ННК в фазе CUB (при малых пересыщениях) к HEX (при больших пересыщениях). Данное следствие модели соответствует экспериментальным данным и ранее полученным теоретическим результатам [10,13,15]. Для порогового значения $\Delta\mu$ из рис. 2 получаем оценку 110 meV при $R = 40 \text{ nm}$. На рис. 3 показаны результаты расчета вероятностей формирования

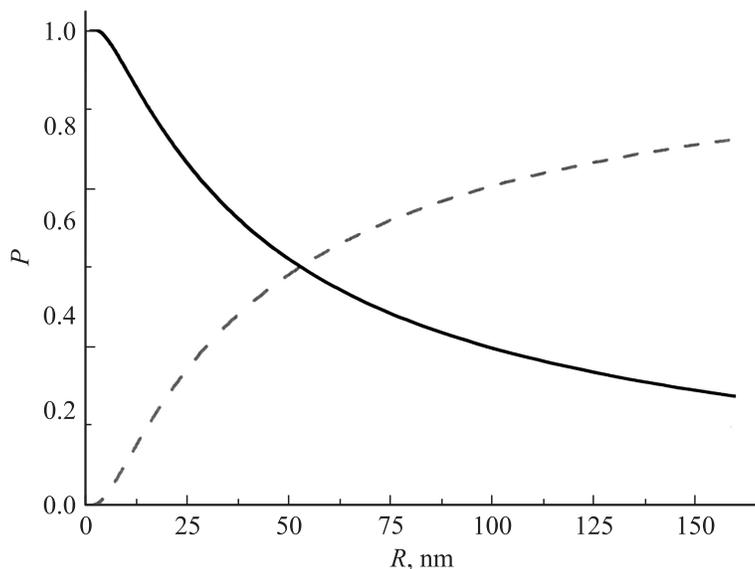


Рис. 3. Зависимости вероятностей образования фаз CUB (возрастающая кривая) и HEX (убывающая кривая) от радиуса R для параметров GaAs ННК, приведенных в основном тексте.

GaAs ННК в фазах CUB и HEX от радиуса R при фиксированном $\Delta\mu = 150$ meV. Видно, что вероятность образования HEX фазы убывает при увеличении R . Пороговое значение радиуса, соответствующее 50%-му перемешиванию фаз, составляет примерно 90 nm, что также соответствует экспериментальным данным [10,13].

Таким образом, построенная модель позволяет проводить расчеты активационных барьеров нуклеации и вероятностей образования различных кристаллических фаз ННК. Полученные результаты могут быть использованы для контроля структуры ННК за счет надлежащего выбора условий осаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке различными грантами РФФИ и научными программами РАН.

Н.В. Сибирёв благодарен фонду „Династия“ и совету по грантам президента Российской Федерации за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] *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. 205325.
- [2] *Harmand J.C., Patriarche G., Péré-Laperne N., Mérat-Combes M.-N., Travers L., Glas F.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 203101.
- [3] *Fröberg E., Seifert W., Johansson J.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 153401.
- [4] *Moewe M., Chuang L.C., Dubrovskii V.G., Chang-Hasnain C.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 044313.
- [5] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [6] *Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V., Cirlin G.E., Ustinov V.M.* // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 31.
- [7] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41.
- [8] *Kashchiev D.* // Cryst. Growth and Design. 2006. V. 6. P. 1154.
- [9] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 304. P. 504.
- [10] *Glas F., Harmand J.C., Patriarche J.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 146101.
- [11] *Yeh C.-Y., Lu Z.W., Froyen S., Zunger A.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 10086.
- [12] *McMahon M.I., Nemes R.J.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 215505.
- [13] *Сошников И.П., Цырлин Г.Э., Тонких А.А., Самсоненко Ю.Б., Дубровский В.Г., Устинов В.М., Горбенко О.М., Litvinov D., Gerthsen D.* // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 2121.
- [14] *Johansson J., Karlsson L.S., Svensson C.P.T., Mårtensson T., Wacaser B.A., Deppert K., Samuelson L., Seifert W.* // Nat. Mater. 2006. V. 5. P. 574.
- [15] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Harmand J.C., Glas F.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 78. P. 235301.
- [16] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 035414.