

08

Влияние формы капли на кристаллическую структуру нитевидного нанокристалла

© Н.В. Сибирев, А.А. Корякин

Санкт-Петербургский Академический университет
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
E-mail: NickSibirev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2015 г.

Проведен анализ влияния формы капли на кристаллическую фазу нитевидного нанокристалла. Показано, что при одинаковых концентрациях вещества в катализаторе кристаллическая фаза нитевидных нанокристаллов может меняться в зависимости от контактного угла капли. На основе полученных фактов объяснены некоторые экспериментальные данные по изменению кристаллической фазы III–V нитевидных нанокристаллов в зависимости от концентрации сурьмы в капле.

В настоящее время наблюдается большой интерес к исследованию процессов формирования и физических свойств полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) [1–8]. Одним из преимуществ III–V полупроводниковых ННК является возможность эпитаксиального выращивания гетероструктур внутри них из материалов, сильно рассогласованных по параметру решетки [1,4]. При росте ННК III–V материалов с гранецентрированной кубической решеткой (ЗВ) часто наблюдаются политипизм и двойникование [9,10], что позволяет создавать гетеропереходы на основе смены кристаллической фазы [11]. Существующие модели формирования ННК достаточно хорошо позволяют предсказывать кристаллическую фазу ННК при росте в стационарном режиме [2,3,5,8,12–14]. Однако описание роста ННК в переходных режимах с изменением состава и формы капли еще недостаточно проработано [4,15].

Задача данной работы — показать необходимость учета контактного угла капли катализатора на вершине ННК в качестве независимого параметра, управляющего кинетикой роста и кристаллической фазой. Образование гексагональной вюрцитной (WZ) метастабильной фазы в III–V ННК обычно объясняют меньшей поверхностной энергией боковых граней WZ ННК по сравнению с ZB [6,9]. В работе [9] были впервые сформулированы условия образования гексагональной фазы в ННК, растущих по механизму „пар–жидкость–кристалл“:

- 1) рост ННК должен происходить в моноцентрическом режиме;
- 2) нуклеация нового монослоя должна происходить преимущественно на тройной линии;
- 3) кинетическое условие на химический потенциал полупроводникового материала в капле, соответствующее преимущественной нуклеации 2D-зародыша в WZ-ориентации.

Позже эти условия были обобщены [6,16]. Условие нуклеации на тройной линии имеет вид

$$\frac{\gamma_{WZ} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \leq \sin \beta. \quad (1)$$

Здесь γ_{WZ} есть поверхностная энергия боковых граней ННК с WZ кристаллической структурой, γ_{LV} — поверхностная энергия капли, β — контактный угол капли, γ_{SL} — поверхностная энергия на боковой границе 2D-зародыша, окруженного жидкостью. Кинетическое условие на химический потенциал можно записать в виде

$$\Delta\mu > \psi \max \left(\frac{1}{1 - (\Gamma_{WZ}/\gamma_{SL})^2}, \frac{1}{1 - (\Gamma_{WZ}/\Gamma_{ZB})^2} \right). \quad (2)$$

Здесь $\Delta\mu$ есть разность химических потенциалов на пару атомов группы III и V в жидком растворе Au-III–V и в стехиометрическом кристалле III–V, ψ — разность объемных энергий образования WZ и ZB кристалла III–V, $\Gamma_{WZ,ZB}$ — эффективная поверхностная энергия. Она определяется по формуле

$$\Gamma_{WZ,ZB} = (\gamma_{WZ,ZB} - \gamma_{LV} \sin \beta)x + \gamma_{SL}(1 - x), \quad (3)$$

где γ_{ZB} есть поверхностная энергия боковых граней ННК с кристаллической структурой ZB, x — доля периметра зародыша на тройной линии.

Это взгляд получил широкое признание и используется для контроля кристаллической фазы III–V ННК [2,3,5,8,12–14] и даже для создания гетероструктур типа WZ/ZB в ННК [11]. Однако изменение кристаллической фазы обычно связывают с изменением химического потенциала, на который влияют температура [11,17], скорости осаждения [3,12] или отношения потоков [2,8,17]. Во многих работах было также показано, что изменение поверхностной энергии, т.е. состава ННК [5,10,13,14] или капли катализатора [16,18], может менять кристаллическую фазу ННК. Однако во всех моделях предполагалось, что контактный угол фиксирован каким-либо условием, чаще всего условием смачивания верхней грани ННК (4) [5,19] или несмачивания боковых стенок [20], заменяя соответствующие неравенства равенствами. Условие смачивания верхней грани записывается в виде

$$\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \geq \beta, \quad (4)$$

где γ_{SV} есть поверхностная энергия на границе раздела верхней грани ННК с газовой средой. Условие несмачивания боковых стенок записывается более сложно. Если контактный угол капли больше 90° , то оно совпадает с условием нуклеации на тройной линии (1) [16], в противном случае достаточно выполнения неравенства $\gamma_{WZ,ZB} \leq \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$. В ряде случаев контактный угол фиксируют каким-то промежуточным значением, например $\gamma_{SL}/\gamma_{LV} = \cos\beta$ [16], или измеряют экспериментально по окончании роста [9]. Однако условие постоянства контактного угла хорошо выполняется только при условии постоянного объема капли катализатора, что не выполняется в нестационарных режимах, когда контактный угол может меняться в пределах, определяемых неравенствами (1) и (4) без изменения радиуса ННК. Особенно часто отклонения наблюдаются при росте ННК с гетеропереходом антимонид/арсенид. Сурьма в отличие от мышьяка хорошо растворяется в капле катализатора [18] и соответственно увеличивает объем капли.

При этом сурьма может сильно снижать поверхностную энергию капли, мало изменяя поверхностные энергии боковых стенок ННК [14], тем самым нарушая условие нуклеации на тройной линии. Разность энергий образования WZ- и ZB-фазы для антимонидов существенно больше, чем для арсенидов [18], что приводит к ужесточению кинетического условия. Эти соображения показывают, что рост арсенидов

в WZ-фазе гораздо более вероятен, чем антимонидов [13,14,18]. Для ННК GaAs/GaAsSb/GaAs достаточно часто наблюдается ситуация, когда нижняя часть GaAs ННК обладает кристаллической WZ-структурой, а затем происходит переход к ZB-структуре GaAsSb [10,15]. Схожая ситуация наблюдается при росте гетероструктур InAs/InSb в ННК [4,18].

Однако, обратное переключение с GaAsSb на GaAs не влечет перехода к WZ-фазе. Какое-то время ННК GaAs растет в ZB-фазе, после чего образуется достаточно длинный сегмент в фазе 4H-политипа [10,15]. Этот эффект объясняется изменением контактного угла капли на вершине: в работах [10,15] приведены изображения ННК с каплей катализатора после окончания роста, на которых хорошо видно, что контактный угол капли меньше 90° . Известно, что размер капли при росте антимонидов больше, чем при росте арсенидов [4,18]. Как следствие при переключении роста с GaAs на GaAsSb возникает пауза, во время которой капля увеличивает свой объем и контактный угол, а роста ННК при этом практически не происходит. Поэтому переход получается достаточно резкий. Обратный переход от GaAsSb к GaAs происходит с уменьшением объема капли, и рост ННК на расстоянии порядка нескольких диаметров происходит с переменным контактным углом. Авторы статьи [10] изначально предполагали, что отличие в кристаллической фазе GaAs до и после перехода связано с изменением разности химического потенциала в капле, который был меньше при росте 4H-политипа GaAs. Однако проведенные позже измерения скорости роста вставок [15] показали, что вставки GaAsSb растут быстрее, чем сам GaAs ННК, т.е. разность химических потенциалов во время роста вставки GaAsSb и 4H-GaAs была выше, чем при росте WZ-GaAs ННК. Поэтому предложенное объяснение, связанное с изменением контактного угла капли, представляется более корректным. При этом уменьшение объема капли во время роста ННК с кристаллической структурой 4H-политипа происходит только за счет уменьшения концентрации индия в капле.

Еще более неожиданные эффекты наблюдаются при росте автокаталитических InAsSb ННК [5]. Чистые InAs ННК растут преимущественно в ZB-фазе с большой долей WZ-фазы, добавление 2–4% сурьмы приводит к росту ННК в чисто WZ-фазе, а увеличение доли сурьмы до 10% приводит опять к росту ННК в ZB-фазе. Этот эффект тоже

может быть объяснен изменением контактного угла. При малой доле сурьмы в ННК концентрация сурьмы в капле близка к равновесной независимо от того, какая доля сурьмы встраивается. Поэтому объем капли почти не зависит от доли сурьмы. Однако на начальном этапе концентрация сурьмы в капле для меньших потоков будет меньше. Следовательно, радиус ННК, который в большой степени определяется начальным объемом сурьмы, будет меньше. Соответственно контактный угол капли будет больше и условие (2) будет легче выполнить, так как уменьшается эффективная поверхностная энергия $\Gamma_{WZ,ZB}$ в выражении (3). Это приводит к немонотонной зависимости кристаллической фазы ННК от его состава, которую невозможно объяснить изменением разности химических потенциалов и поверхностной энергии [5].

Таким образом, при описании политипизма в III–V ННК с изменяющимся составом обязательно необходимо учитывать изменение контактного угла капли на вершине. В частности, этим объясняется немонотонная зависимость кристаллической структуры GaAsSb ННК от концентрации сурьмы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-22-00018).

Список литературы

- [1] Сибирев Н.В. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 5. С. 1.
- [2] Dheeraj D.L., Munshi A.M., Scheffler M. et al. // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 015 601.
- [3] Gil E., Dubrovskii V.G., Avit G. et al. // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 3938.
- [4] Lugani L., Ercolani D., Sorba L. et al. // Nanotechnology. 2012. V. 23. P. 095 602.
- [5] Zhuang Q.D., Anyebe E.A., Chen R. et al. // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 1109.
- [6] Дубровский В.Г. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 4. С. 102.
- [7] Рожавская М.М., Лундин В.В., Лундина Е.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 9. С. 17.
- [8] Dubrovskii V.G. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104 (5). P. 053 110.
- [9] Glas F., Harmand J.C., Patriarche G. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 146 101
- [10] Dheeraj D.L., Patriarche G., Zhou. H. et. al. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 4459.
- [11] Dick K.A., Thelander C., Samuelson L. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 3494.

- [12] *Joyce H.J., Gao Q., Tan H.H.* et al. // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 695.
- [13] *Xu T., Dick K.A., Plissard S.* et al. // *Nanotechnology.* 2012. V. 23. P. 095702.
- [14] *Сибирев Н.В., Тимофеева М.А., Большаков А.Д.* и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. В. 7. С. 1428.
- [15] *Dheeraj D.L., Patriarche G., Zhou. H.* et al. // *J. Cryst. Growth.* 2009. V. 311. P. 1847.
- [16] *Дубровский В.Г.* // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37. В. 2. С. 1.
- [17] *Joyce H.J., Wong-Leung J., Gao Q.* et al. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 908.
- [18] *Li A., Sibirev N.V., Ercolani D.* et al. // *Cryst. Growth Des.* 2013. V. 13. P. 878.
- [19] *Osipov A.V.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1995. V. 28. P. 1670.
- [20] *Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Sibirev N.V.* et al. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 1247.