

PACS numbers: 66.30.Pa, 68.43.Mn, 68.65.La, 68.70.+w, 81.07.Gf, 81.10.Aj, 81.15.Gh

## Моделирование нестационарного зародышеобразования в открытых наносистемах: случай роста нанопроволок при реакции пар–жидкость–твёрдое тело

А. Ю. Ляшенко, А. М. Гусак\*, Ю. А. Ляшенко\*, Ф. Одаж\*\*

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
просп. Акад. Глушкова, 4,  
03187 Киев, Украина*

*\*Черкасский национальный университет,  
Институт физики, математики и компьютерно-информационных систем,  
бульв. Шевченко, 81,  
18031 Черкассы, Украина*

*\*\*Institut Polytechnique de Grenoble,  
Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés,  
SIMAP–UMR CNRS 5266,  
Domaine Universitaire, BP 75,  
38402 St Martin d’Hères Cedex, France*

Модифіцирована модель росту нанопроволок кремнію при напылении методом VLS (vapour–liquid–solid) с учётом задержки на нуклеацию каждого нового атомного слоя кремнію под нанокпляей золота и обеднение нанокпляей на кремній в результате каждого нового зародышеобразования атомной плоскости. Для описания ступенчатого роста силицида была развита модификация классической теории гомогенного зародышеобразования в случае нестационарных условий. Модифицированная теория позволяет предсказывать частоту и установить статистические особенности повторяемых актов нуклеации.

Модифіковано модель росту нанодротів кремнію при напорошенні методом VLS (vapour–liquid–solid) з урахуванням затримки на нуклеацію кожного нового атомного шару кремнію під нанокраплею золота і збіднення нанокраплі на кремній у результаті кожного нового зародування атомної площини. Для опису східчастого росту силіциду було розвинуто модифікацію класичної теорії гомогенного зародкування на випадок нестационарних умов. Модифікована теорія дозволяє передбачувати частоту та встановити статистичні особливості повторюваних актів нуклеації.

A model of silicon-nanowires growth by the vapour–liquid–solid (VLS) method is modified, considering waiting period for the nucleation of a new atomic

layer of silicon under golden liquid droplet and depletion of droplet with silicon due to the atomic layer growth. Step silicide growth is described with a modified classical theory of homogeneous nucleation under non-steady conditions. A modified theory allows us to predict frequency and to find statistical peculiarities of repeated nucleation events.

**Ключевые слова:** полупроводниковые нанопроволоки, зародышеобразование, метод VLS, прерывистый рост, временная корреляция.

*(Получено 18 ноября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий приводит к необходимости решения новых проблем теории фазовых превращений — зародышеобразования, роста и коалесценции в открытых наносистемах. В этой работе мы ограничим себя рассмотрением наносистем, в которых зародышеобразование происходит последовательно, одно за другим и вероятность одновременного зародышеобразования и сосуществования нескольких зародышей мала.

Известно, по крайней мере, два экспериментальных случая, в которых обеспечивается такого рода зародышеобразование. Во-первых, недавно открытая твердофазная реакция при точечном контакте между нанопроволоками из кремния и металлическими (Ni, Co, Pt) нанопроволоками или наноточками. В этом случае происходит скачкообразный (stop-and-go) эпитаксиальный рост силицида вдоль кремниевой нанопроволоки, где остановки в росте отвечают периоду ожидания перед формированием нового зародыша — двухмерного островка нового атомного монослоя силицида [1–3]. Во-вторых, достаточно детально экспериментально и теоретически исследована известная VLS-реакция (процесс «газ–жидкость–твердое тело») в режимах роста микро- и наноразмерных усов. Рост макро-размерного или наноразмерного полупроводникового уса во время физического или химического осаждения конденсацией из газовой фазы (PVD или CVD) или молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) в процессе «газ–жидкость–твердое тело» был известен с 60-х годов ([4–6]). Теоретические модели также хорошо известны ([7–12]).

Главная идея VLS заключается в лучшей адсорбции налетающих атомов капель золота в сравнении с поверхностью твердого тела: почти каждый атом, который поступает в каплю, растворяется в ней и со временем прикрепляется к поверхности капля–ус. Вследствие этого кремниевый или GaAs ус растет значительно быстрее, чем основная поверхность (см. рис. 1 для модельной системы). Также было замечено, что, кроме потока, который поступает из газовой фазы, существует еще один поток — поток адатомов из поверхности по боковым стенкам, который в свою очередь вносит

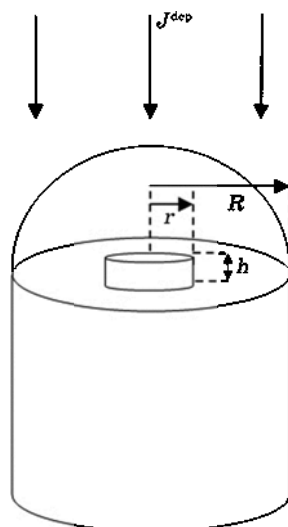


Рис. 1. Модельная система роста нанопроволоки.

вклад в скорость роста нанопроволоки. Хорошо известно, что диаметр уса определяет скорость его роста соответственно эффекту Гиббса–Томпсона [7].

В этой работе мы хотим обсудить еще одну возможную особенность роста нанопроволоки. А именно, мы ожидаем, что для золотых нанок капель с диаметром нескольких десятков нанометров можно наблюдать скачкообразную, «stop-and-go» кинетику роста, подобную ранее описанному росту силицида при реакции точечного контакта [1–3].

В эксперименте нанопроволоки чистого кремния растут под каплями золота намного быстрее, чем остальная поверхность кремния. Если нанопроволока действительно наноразмерна с диаметром 10–20 нм, тогда можно ожидать, что рост каждой новой прослойки под каплей будет контролироваться зародышеобразованием двухмерного островка на предыдущей прослойке. На самом деле, сложно вообразить существование дислокаций Франка в нанопроволоке, которые могут приводить к непрерывному росту. Наша основная цель заключается в описании процесса послойного роста с помощью теории зародышеобразования Зельдовича для реалистичного моноклеарного режима, при котором вероятностью одновременного зародышеобразования двух островков в наноразмерной границе деления жидкость–твердое тело можно пренебречь.

Мы принимаем во внимание следующие особенности.

— «Отклик» через обеднение раствора: в нанобъемах даже одно успешное зародышеобразование и последующее зарастание атомной прослойки ведет к значительному обеднению всей наносистемы

по одному из компонентов, изменяя тем самым условия (движущую силу) для последующего зародышеобразования. Другими словами, системе нужно «восстановиться» от предыдущего зародышеобразования, чтобы начать новое.

— Каждое новое зародышеобразование происходит в нестационарных условиях, при нарастающей концентрации раствора, которое обеспечивается внешним потоком. Итак, мы принимаем во внимание еще и временную зависимость движущей силы.

— Временная корреляция. Случайный процесс зародышеобразования не является марковским. Каждое новое время ожидания момента зародышеобразования коррелирует с предыдущим. Действительно, если предыдущее время ожидания было длиннее среднего времени ожидания, то и полное количество атомов, которые попали в раствор после «потребления» системой атомов на формирование предыдущей атомной прослойки будет больше. При этом система будет иметь концентрацию выше средней в растворе на момент последующего зародышеобразования нового монослоя. Итак, можно ожидать, что необходимое для зародышеобразования нового монослоя пересыщение будет достигнуто раньше и время ожидания будет меньше среднего времени ожидания.

В разделе 2 мы обсуждаем основные концепции скачкообразного роста нанопроволок. В разделе 3 мы описываем термодинамику зародышеобразования двухмерного островка на дне золотой капли с учетом обеднения раствора, вызванного зародышеобразованием [15]. В разделе 4 описаны основные уравнения кинетики зародышеобразования и латерального роста кристаллической фазы с помощью простой модификации теории Зельдовича. В разделе 5 мы формулируем результирующий алгоритм расчета времен ожидания. В разделе 5 представлены результаты компьютерного эксперимента: гистограммы распределения времен ожидания, графики временной зависимости концентрации кремния в жидкой капле, временной корреляции между последовательными временами ожидания, зависимости средней частоты зародышеобразования и среднего пересыщения от потока налетающих атомов.

## 2. ОСНОВНЫЕ ИДЕИ

В общем можно ожидать, что процесс является скачкообразным: успешное зародышеобразование двухмерного островка новой прослойки нуждается в достаточном пересыщении золота кремнием. С другой стороны, после успешного зародышеобразования новая прослойка растет быстро и забирает несколько тысяч атомов кремния, что служит причиной обеднения капли золота на кремний.

Если принять форму жидкой капли за полусферу радиуса  $R$ , то изменение концентрации  $x$  (в мольных долях) при образовании мо-

ноатомной прослойки составляет  $\Delta x = \frac{\pi R^2 h}{2\pi R^3 / 3} = \frac{3}{2} \frac{h}{R}$ . Так как

толщина монослоя  $h$  составляет приблизительно несколько ангстрем, то изменение концентрации может составлять 5% (для  $R$ , равного 20 нм). Чтобы «восстановиться» после обеднения в результате предыдущего зарастания монослоя и сделать новую попытку зародышеобразования, системе необходимо время, на протяжении которого ус остается неизменным, и капля золота постепенно насыщается атомами кремния, которые налетают и/или теми, что диффундируют из подложки. В принципе, можно вообразить ситуацию, когда концентрация раствора становится равновесной в момент зародышеобразования. Тогда остальная часть монослоя будет зарастать медленно, со скоростью равной потоку осаждения. Эта ситуация будет обсуждена в другом месте. Мы увидим ниже, что

при всех выбранных нами параметрах, обеднение  $\Delta x = \frac{3}{2} \frac{h}{R}$  во вре-

мя зарастания монослоя в значительной мере (в несколько раз) меньше чем среднее пересыщение. Итак, после обеднения наша система остается пересыщенной, но с более высоким барьером зародышеобразования.

На самом деле выбор теоретической схемы описания зависит от иерархии характеристических времен. Мы выбираем случай молекулярно-лучевой эпитаксии, когда все атомы из пучка двигаются в одном направлении, и сечение падения равно  $\pi R^2$ , полный поток  $J$  соотносится с плотностью потока осаждения  $j^{\text{dep}}$  как  $J = j^{\text{dep}} \pi R^2$ . Во-первых, нужно сравнить время между прилетом новых атомов кремния в каплю  $\tau_{\text{flux}} = 1/J = 1/(\pi R^2 j^{\text{dep}})$  с характеристическими временами диффузии атомов кремния через жидкую каплю золота,  $\tau_{\text{dif}} = R^2 / D_{\text{Si}}^{\text{liqAu}}$  и временами зарастания одной атомной прослойки по всей поверхности после успешного зародышеобразования двух-

мерного островка  $\tau_{\text{layer}}$ . Если  $\tau_{\text{flux}} \gg \tau_{\text{dif}} \left( j^{\text{dep}} \ll \frac{D}{2\pi R^4} \right)$ , то мы можем

применять термодинамику для системы «капля плюс двухмерный островок» с фиксированным количеством атомов золота и кремния, считая концентрацию золота в капле неизменной. Для нанопроволок радиусом 10 нм, критическое значение плотности потока ато-

мов, которые налетают, составляет  $j_{\text{crit}}^{\text{dep}} \approx \frac{10^{-9}}{6 \cdot 10^{-32}} \approx 10^{22}$  ат. · м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>.

В этой работе мы считаем, что полный поток атомов кремния постоянен. В общем случае, особенно принимая во внимание диффузионный поток по боковым стенкам из подложки, необходимо учитывать, что полный поток зависит от химических потенциалов

кремния в жидкой капле и в верхней части уса [10].

Чтобы описать рост нанопроволоки, мы рассматриваем хорошо известную модель роста кристалла в процессе формирования и латерального роста двухмерного островка, созданную перед открытием винтовых дислокаций [16]. Эта картинка может быть реальной, благодаря наноразмерности диаметра уса. Мы считаем возможным зародышеобразование двухмерного островка (с радиусом  $r$  и концентрацией  $x_i = 1$  для случая роста нанопроволок из чистого кремния) из пересыщенного жидкого раствора со средней концентрацией кремния  $x(t)$  (рис. 3, а). Для этого мы рассчитываем свободную энергию Гиббса  $G(r|x)$  системы при разном фиксированном количестве  $N_B$  атомов кремния в капле, состоящей из  $N_A$  атомов золота (или фиксированной средней концентрации  $x = N_B/(N_A + N_B)$ ) и ищем минимум  $r$ -зависимости. Мы принимаем во внимание влияние обеднения капли именно из-за процесса двухмерного зародышеобразования. В зависимости от количества атомов кремния в капле возможны следующие ситуации.

1. При достаточно малом количестве атомов Si (относительно малые значения  $x$ ) свободная энергия Гиббса капли имеет только один минимум, который отвечает нулю (кривая (1) на рис. 3, б).

2. При большем количестве атомов кремния зависимость  $G(r)$  перестает быть монотонной и приобретает второй метастабильный минимум (кривая (2) на рис. 3, б).

3. При некотором критическом количестве атомов кремния второй метастабильный минимум становится стабильным (кривая (3) на рис. 3, б). После этого формирование новой монослойки становится термодинамически выгодным, но кинетически этот процесс зависит от высоты барьера зародышеобразования. Высота барьера уменьшается с поступлением новых атомов кремния в каплю. Это значит, что для описания параметров роста мы должны модифицировать теорию зародышеобразования Зельдовича для случая нестационарной движущей силы.

В наших условиях гомогенное зародышеобразование происходит в объеме метастабильной фазы жидкого раствора золота и кремния.

Мы считаем, что количество  $N_A$  атомов золота в капле остается неизменным. Существующий поток атомов кремния приводит к росту концентрации кремния в капле. В первую очередь мы считаем, что система достигает термодинамического равновесия (стабильного или, более часто, метастабильного) в пределах временного интервала между последовательными попаданиями атомов кремния в каплю. Закон сохранения вещества может быть представлен в следующем виде:

$$N_A + N_B = N = n + (N - n) = \frac{2}{3} \pi R^3 / \Omega, \quad (1)$$

где  $N$  — полное количество атомов в капле;  $n$  — количество атомов в зародыше;  $R$  — радиус капли;  $\Omega$  — объем одного атома ( $\approx 2 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>/ат.).

$$n = \frac{\pi r^2 h}{\Omega}, \quad (2)$$

где  $r$  — радиус зародыша;  $h$  — высота монослоя.

Концентрация остаточного кремния в жидком растворе золото-кремний:

$$x_\alpha = \frac{N_B - x_i n}{N_A + N_B - n} = \frac{N_B - x_i n}{N - n}, \quad (3)$$

где  $x_i$  — концентрация кремния в двухмерном зародыше новой прослойки ( $x_i = 1$ ). Теперь мы можем переопределить количество атомов в зародыше:

$$n = \frac{N_B - x_\alpha N}{x_i - x_\alpha}. \quad (4)$$

Изменение потенциала Гиббса такой системы в условиях эпитаксии может быть определено как:

$$\Delta G = g_\alpha(x_\alpha)(N - n) + g_i n + 2\pi\gamma_{i/\alpha} r h - g_\alpha(x)N, \quad (5)$$

где  $g_\alpha(x_\alpha)$  — потенциал Гиббса на один атом в жидкой фазе — функция от концентрации обедненного раствора  $x_\alpha$ ,  $g_i$  — потенциал Гиббса на один атом в твердой фазе;  $\gamma_{i/\alpha}$  — поверхностное натяжение. Возможные зависимости (5) от размера островка при разных концентрациях представлены на рис. 2. Образование критического зародыша становится возможным, когда зависимость изменения потенциала Гиббса от  $r$  приобретает вид, как на рис. 2 (кривые 3 и 4).

Когда второй минимум ниже, чем первый, то мы можем применить подход Зельдовича, но только принимая во внимание временную зависимость движущей силы зародышеобразования.

Мы считаем, что в системе со средней концентрацией  $\bar{x}$  кремния в капле критический зародыш радиуса  $r_{\text{opt}}$  и концентрации  $x_i$  образуется после некоторого временного интервала  $\tau_{\text{inc}}$ . Соответственно модели Странского [16], такой зародыш растет быстро к границе нанопроволоки радиуса  $R$  и формирует новую атомную прослойку кристаллической фазы. Мы используем кинетическую модель, основанную на теории Зельдовича [17] для описания зародышеобразования и роста зародыша. Мы принимаем во внимание то, что концентрация кремния в капле во время формирования критического зародыша и быстрого латерального роста монослоя изменяется почти мгновенно как

$$\Delta x = \frac{\pi R^2 h}{2\pi R^3 / 3} = \frac{3}{2} \frac{h}{R}. \quad (6)$$

Пока критический зародыш разрастается до полного формирования непрерывной монокристаллической прослойки, концентрация в капле уменьшается значительно быстрее, чем поступают новые атомы в результате осаждения. Вот почему кремний в золотой капле быстро расходуется и система ожидает, пока снова будет достигнута необходимая концентрация в процессе осаждения, что приведет к зарождению и росту следующего монослоя кристаллической фазы.

### 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Обозначим через  $N_B$  полное количество атомов кремния в жидкой капле. Она нарастает постепенно благодаря потоку осаждения и уменьшается мгновенно на величину  $\pi R^2 h / \Omega$  после каждого успешного зародышеобразования двумерного островка и последующего зарастания монослоя кремния. Мы описываем термодинамику системы при фиксированном значении  $N_B$ , принимая во внимание перераспределение  $N_B$  между  $n$  атомами в двумерном зародыше и  $N-n$  атомами в жидкой капле. Это перераспределение отвечает изменению свободной энергии Гиббса соответственно уравнению (5). В этом уравнении потенциал Гиббса на один атом в жидком растворе с учетом обеднения является функцией  $x_\alpha$  и рассчитывается соответственно уравнению (3) с использованием термодинамических данных для раствора кремния в жидком золоте [13]. Эта зависимость потенциала Гиббса затем аппроксимируется квадратичным полиномом:

$$g(x_\alpha) = g(x_{\alpha/i}) + g'|_{x_{\alpha/i}} (x_\alpha - x_{\alpha/i}) + \frac{1}{2} g''|_{x_{\alpha/i}} (x_\alpha - x_{\alpha/i})^2, \quad (7)$$

где  $x_{\alpha/i}$  — это равновесная концентрация кремния в жидкой альфа-фазе,  $g'$  — общая касательная,  $g''$  — кривизна. При  $T = 863$  К  $x_{\alpha/i} = 0,2724$ .

Здесь мы используем экспериментальные данные и термодинамические оценки для системы Au–Si [13, 14] (см. рис. 3, а для диаграммы состояния). Раствор Au–Si моделируется как жидкий раствор, в котором энергия Гиббса записывается в приближении модели субрегулярных растворов:  $G = \sum_{i=\text{Au,Si}} x_i G_i^0 + RT \sum_{i=\text{Au,Si}} x_i \ln x_i + G^E$ ,

где  $G_i^0$  — энергия Гиббса чистых элементов раствора Au–Si при каждой температуре [13];  $G^E$  — энергия смешения [14].

В результате выполненной аппроксимации с использованием вы-



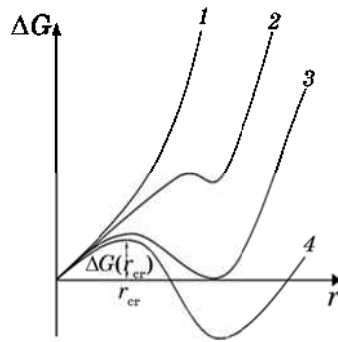


Рис. 2. Зависимость термодинамического потенциала Гиббса системы в момент зародышеобразования.

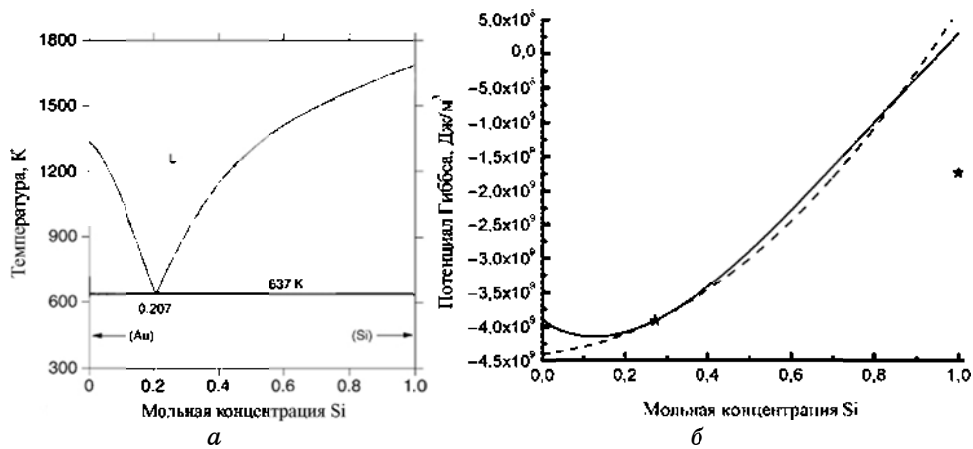


Рис. 3. а — Диаграмма состояния системы Au–Si, рассчитанная в [14]; б — Зависимость свободной энергии Гиббса жидкого раствора Au–Si при  $T = 863 \text{ K}$  (в  $[\text{Дж}\cdot\text{м}^{-3}]$ ): экспериментальная (линия из точек) и аппроксимированная квадратичным полиномом (сплошная линия); звездочки указывают на положение общей касательной потенциалов Гиббса раствора Au–Si и чистого Si.

ражения (7) определены значения параметров квадратичного разложения:

$$\begin{aligned} \gamma(x_{\alpha/i}) &= -7,160 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/ат.}, \quad \gamma'|_{x_{\alpha/i}} = -1,493 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/ат.}, \\ \gamma''|_{x_{\alpha/i}} &= 1,645 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/ат.} \end{aligned} \quad (8)$$

Как и ожидалось, расчет свободной энергии Гиббса как функции от радиуса зародыша (в соответствии с (5) и (2)) при изменении величины  $N_B$  позволяет построить серию графиков, отвечающую рис.

2. Мы используем описанный метод расчета  $\Delta G$  для последующего расчета частоты зародышеобразования в кинетической модели.

#### 4. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Далее рассмотрим кинетическую модель зародышеобразования и латерального роста каждого монослоя, принимая во внимание только поток осаждения и пренебрегая (пока что) потоком по боковым стенкам. Закон сохранения числа атомов кремния в капле перед моментом зародышеобразования имеет вид:

$$\frac{dN_B}{dt} = j^{\text{dep}} \pi R^2, \quad (9)$$

где  $j^{\text{dep}}$  — плотность потока осаждения атомов кремния.

Скорость изменения средней концентрации кремния в капле перед последующим зародышеобразованием приблизительно равна:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3\Omega}{2R} j^{\text{dep}}.$$

Мы можем представить изменение средней концентрации кремния дискретно:

$$x_i(t) = x_{i,0} + \frac{3\Omega}{2R} j^{\text{dep}} dt. \quad (10)$$

Частота зародышеобразования может быть определена как:

$$v(t) = e^{-\frac{\tau}{t}} s(G^*, r_{\text{cr}}) \pi R^2. \quad (11)$$

Здесь  $\tau$  — время ожидания, которое необходимо для достижения зародышем критического размера, благодаря случайным блужданиям в пространстве размеров без влияния нуклеационного барьера;  $s$  — стационарный поток в пространстве размеров (число островков, которые пересекают критический размер за единицу времени на единицу площади поверхности раздела жидкость/твердое тело), который мы получаем из модифицированной теории Зельдовича:

$$s = \sqrt{\frac{-\Delta G''}{\pi k T}} f(r_{\text{cr}}) B(r_{\text{cr}}), \quad (12)$$

где  $-\Delta G'' = -\frac{\partial^2 G}{\partial r^2} \Big|_{r_{\text{cr}}}$  — кривизна,  $f(r_{\text{cr}})$  — равновесное распределение по размерам. Коэффициент диффузии движения зародыша в про-

странстве размеров возле критического размера  $B(r_{cr})$ , может быть найден как

$$B(r) = -kT \frac{\left(\frac{dr}{dt}\right)\Big|_{r \rightarrow r_{cr}}}{\frac{\partial G}{\partial r}\Big|_{r \rightarrow r_{cr}}}, \quad (13)$$

$$f(r_{cr}) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G(r_{cr})}{kT}\right). \quad (14)$$

Здесь  $\Delta G(r_{cr}) = \Delta G^*$  нуклеационный барьер, который раньше (в теории Зельдовича), считался неизменным во времени. Величина  $\text{const}$  в уравнении (14) может быть оценена согласно [17]:

$$\text{const} \cong \frac{r_{cr}}{\Omega^{4/3}}. \quad (15)$$

Выражение для  $\left(\frac{dr}{dt}\right)\Big|_{r \rightarrow r_{cr}}$ , как это типично для подхода Зель-

довича, может быть найдено из соответствующего макроскопического уравнения с учетом эффекта Гиббса–Томсона.

**Определение «коэффициента диффузии в пространстве размеров»  $B(r_{cr})$ .** Здесь ограничимся случаем диффузионно-контролируемого зародышеобразования. Критический радиус (типично 1 нм) есть намного меньше радиуса нанопроволок (равного 10 нм и больше). Таким образом, двумерная форма зародыша не мешает распределению концентрации быть почти сферическо-симметричной. В первую очередь, мы используем закон сохранения вещества и считаем, что  $2D$ -островок окружен полусферой достаточно большого радиуса.

Применяя условие квазистационарности, можем записать следующее.

1. Соотношение между полным диффузионным потоком  $J^{\text{dif}}$  в радиальном направлении и скоростью роста зародыша (необычная комбинация описания  $3D$ -диффузии с ростом  $2D$ -частички выглядит применимой пока размер частички намного меньше размера капли):

$$-J^{\text{dif}} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\pi r^2 h}{\Omega} \right), \quad (16)$$

$$J^{\text{dif}} = j(\rho) 2\pi r^2 \text{ при любых } \rho > r. \quad (17)$$

Как описывается в модели Хэма для описания роста преципитатов в  $3D$ -пространстве (или для  $3D$ -созревания) [18], стационарная плотность потока в  $3D$ -пространстве равна:

$$j(\rho) = -\frac{D(x - x^{\text{eq}}(r))}{\Omega\rho^2}r, \quad (18)$$

где соотношение Гиббса–Томсона может быть записано для варианта  $2D$ -диска зародыша:

$$x^{\text{eq}}(r) = x^{\text{eq}} + \frac{\gamma\Omega}{kTr}x^{\text{eq}} = x^{\text{eq}} + \frac{\alpha'}{r}, \quad (19)$$

$x^{\text{eq}}$  — равновесная концентрация, которая отвечает бесконечному радиусу (случаю плоской границы).

После подстановки (18), (19) в (17), (16) получаем:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D\alpha'}{h} \left( \frac{x - x^{\text{eq}}}{\alpha'} - \frac{1}{r} \right). \quad (20)$$

Нулевое значение скорости роста отвечает критическому радиусу

$$r_{\text{cr}} = \frac{\alpha'}{x - x^{\text{eq}}}. \text{ Итак,}$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{h} D\alpha' \frac{r - r_{\text{cr}}}{rr_{\text{cr}}}, \quad (21)$$

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_{r \rightarrow r_{\text{cr}}} \approx \frac{D\alpha'}{h} \frac{r - r_{\text{cr}}}{r_{\text{cr}}^2}. \quad (22)$$

Для описания нуклеации дисков на плоской поверхности зависимость изменения свободной энергии Гиббса от размера включает (см. (5)) два конкурирующих элемента — лапласово давление (формально — поверхностное давление узкой ленты с высотой  $h$ ) и «объемную» движущую силу  $\Delta g$  (термодинамический стимул на один атом зародыша), которая пропорциональна площади диска (формально — объему диску, который равен произведению площади и высоты):

$$G = 2\pi h\gamma r - \frac{\Delta g\pi h r^2}{\Omega}. \quad (23)$$

Критический радиус двухмерного (дискообразного) зародыша соответствует нулевой производной и равен

$$\frac{\gamma\Omega}{\Delta g} = r_{\text{cr}}. \quad (24)$$

Недалеко от критического размера производная равна

$$\frac{dG}{dr} = 2\pi h\gamma r - 2\frac{\Delta g\pi hr}{\Omega} = 2\pi h\left(\gamma - \gamma\frac{r}{r_{cr}}\right) = 2\pi h\gamma\frac{r_{cr} - r}{r_{cr}}. \quad (25)$$

Таким образом, мы можем подставить все необходимые параметры в (13). При этом

$$B(r) = -kT\frac{\left(\frac{dr}{dt}\right)\Big|_{r \rightarrow r_{cr}}}{\frac{\partial G}{\partial r}\Big|_{r \rightarrow r_{cr}}} = kT\left(\frac{D\alpha'}{2\pi h^2 r_{cr}\gamma}\right) = \frac{Dx^{eq}\Omega}{2\pi h^2 r_{cr}}. \quad (26)$$

Далее, мы определяем вероятность зародышеобразования

$$p(\Delta t) = v(t)\Delta t, \quad (27)$$

а затем используем метод Монте-Карло, в котором, если при некотором значении  $t^*$   $\text{random} < p(\Delta t)$ , то

$$\bar{x}_{0,i+1} = \bar{x}_i(t^*) - \frac{3h}{2R}. \quad (28)$$

Это означает, что во время и после каждого успешного зародышеобразования одно и то же самое количество атомов уходит на формирование прослойки, которая растет (см. также (6)):  $(\pi R^2)h/\Omega$ .

## 5. ПАРАМЕТРЫ И ОСНОВНОЙ АЛГОРИТМ МОДЕЛИРОВАНИЯ СКАЧКООБРАЗНОГО РОСТА НАНОПРОВОЛОК

### Параметры.

Плотность потока осаждения выбиралась в интервале  $(1 \cdot 10^{18} \leftrightarrow 1 \cdot 10^{19} \text{ ат} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1})$ .

Поверхностное натяжение для  $2d$ -островка  $\gamma = 0,5 \text{ Дж/м}^2$ .

Коэффициент диффузии кремния в жидком растворе  $D = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Высота монослоя  $h = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ .

Радиус жидкой капли (в форме полусферы)  $R = 20 \text{ нм}$ .

Шаг по времени выбирался соответственно плотности потока осаждения, как один процент от оцененного среднего времени ожи-

$$\text{дания: } dt_i = \frac{\langle t \rangle_i}{100} = \frac{h}{100\Omega J_i^{\text{dep}}}.$$

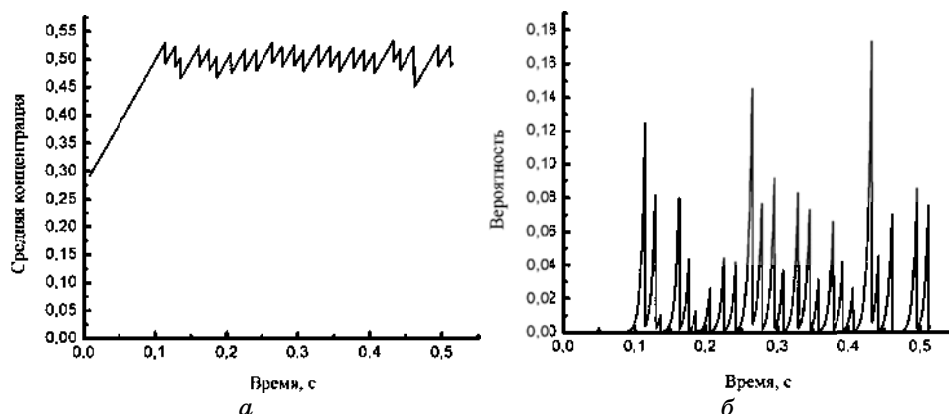
**Основные шаги алгоритма.**

1. Выбираем произвольную начальную концентрацию кремния в капле.
2. На каждом новом шаге по времени концентрация кремния  $x$  изменяется согласно (10).
3. При этом значении концентрации  $x$  строим зависимость  $\Delta G(r)$  согласно уравнению (5) и проверяем, имеет ли она локальный максимум (нуклеационный барьер) и второй минимум, который ниже чем первый (отметим, что  $n$  в уравнении (5) является функцией от  $r$  согласно (3)). Если проверка не срабатывает, тогда возвращаемся к шагу (2). Если проверка срабатывает, то (шаг 3а) фиксируем координату максимума (что позволяет рассчитать критический радиус  $r_{cr}$ ) и (шаг 3б) рассчитываем высоту нуклеационного барьера.
4. После этого рассчитываем коэффициент диффузии  $B(r_{cr})$  в пространстве размеров согласно (26).
5. Затем рассчитываем частоту зародышеобразования на дне капли согласно уравнениям (11)–(12).
6. Вероятность успешного зародышеобразования и роста прослойки находим из (27). Для этого генерируем случайное число в диапазоне  $[0, 1]$ . Если это число больше рассчитанной вероятности, тогда переходим к шагу (2), иначе: (шаг 6а) запоминаем момент времени, когда состоялось успешное зародышеобразование  $t_n$  и рассчитываем соответствующий нуклеационный барьер в момент зародышеобразования ( $\Delta G^*$ ), (шаг 6б) осуществляем пререрасчет концентрации кремния (обеднение) соответственно (28).
7. После расчета роста достаточного количества монослоев рассчитываем среднюю концентрацию и пересыщение, среднее время ожидания, распределение времен ожидания, стандартное отклонение, временную корреляцию.

## 6. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Время ожидания очередной нуклеации монослоя определяется плотностью потока поступающих атомов. Усредненное время можно рассчитать как  $\langle t \rangle = h / (\Omega j^{dep})$ . Типичные рассчитанные временные зависимости вероятности зародышеобразования и содержания Si в золотой капле приведены на рис. 4. В частном случае, рисунок 4, б демонстрирует, что система проявляет элементы самоупорядочивания. Система быстро забывает начальное значение концентрации Si в капле золота и флуктуирует возле некоторого стационарного асимптотического значения, которое определяется величиной потока осаждения: чем больше поток, тем более усредненное пересыщение. Зависимость усредненного асимптотического значения средней концентрации и пересыщения от потока осаждения приведена на рис. 5.

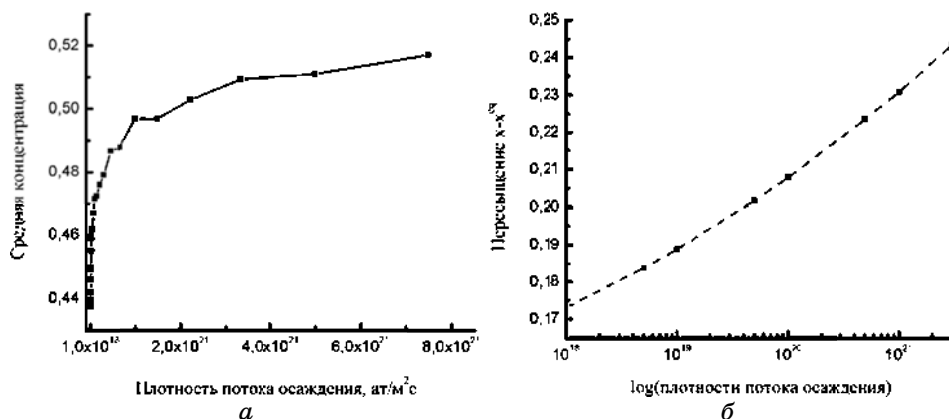
На рисунке 4, б можно наблюдать, что пересыщение становится



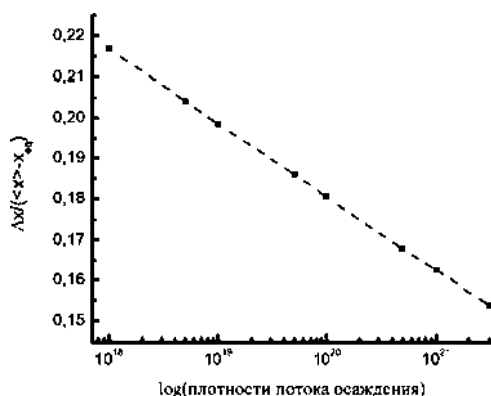
**Рис. 4.** *a* — Типичная зависимость вероятности зародышеобразования от времени при потоке осаждения с интенсивностью  $3 \cdot 10^{21}$  ат./м<sup>2</sup>·с. *б* — Типичная зависимость концентрации кремния от времени при потоке осаждения с интенсивностью  $3 \cdot 10^{21}$  ат./м<sup>2</sup>·с.

тем больше, чем больше величина обеднения на протяжении роста предыдущего монослоя. На самом деле, вариация концентрации кремния в капле после зародышеобразования и мгновенного роста монослоя кремния, рассчитанного из (6) при  $h = 0,5$  нм и  $R = 20$  нм,  $\Delta x = 0,0375$  есть значительно меньше, чем среднее пересыщение по кремнию  $x - x^{eq}$ , которое равно 0,2434.

На рисунке 5 показано, что усредненная концентрация кремния в жидкой капле (так же, как и пересыщение) возрастает с интен-



**Рис. 5.** Зависимость усредненной мольной концентрации Si (*a*) и пересыщения (*б*) по Si в жидком растворе Au–Si от интенсивности потока осаждения.  $T = 863$  К, равновесная.



**Рис. 6.** Зависимость обратного пересыщения от логарифма потока осаждения.  $\Delta x$  отображает изменение концентрации Si в капле после образования кремниевого монослоя.  $\Delta x = 0,0375$  при  $h = 0,5$  нм и  $R = 20$  нм (см. (6)).

сивностью потока осаждения.

На рисунке 6 изображен другой вид вариации пересыщения в жидкой капле от плотности потока осаждения. Видно, что обратное пересыщение возрастает линейно с увеличением потока осаждения.

В таблице 1 значения энергий нуклеационного барьера для усредненной концентрации кремния (как для минимальных, так и для максимальных значений) представлены для разных значений потока осаждения. В этой таблице также представлены усредненные значения пересыщения. Видно, что нуклеационные барьеры являются приемлемыми (нуклеация происходит за разумное время, если барьер нуклеации меньше  $60kT$  [19]).

Также видно, что энергия нуклеационного барьера уменьшается с ростом потока осаждения, что согласуется с тем фактом, что пересыщение по кремнию возрастает с уменьшением потока (см. рис. 5).

Далее, в таблицах и на рисунках представлены:

$$\text{усредненное время ожидания } \langle t \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n t_i}{n};$$

количество интервалов (удачного зародышеобразования) для каждого расчета принимается  $n = 50$ ;

корень квадратный от среднеквадратичного отклонения времен

$$\text{ожидания } D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \langle t \rangle)^2}{n}};$$

$$\text{безразмерное стандартное отклонение } d = \frac{D}{\langle t \rangle};$$



**ТАБЛИЦА 1.** Зависимость разных временных характеристик от плотности потока осаждения кремния ( $T = 863$  К).

Плотность потока [ат·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup> ]	Усредненное время ожидания $t_w$ [с]	Усредненная концентрация	Среднеквадратичное отклонение $t_w$ [с]	Безразмерное стандартное отклонение	Безразмерная временная корреляция
$1 \cdot 10^{18}$	25	0,445	6,963	0,279	-3,475
$5 \cdot 10^{19}$	0,5	0,474	0,175	0,350	-0,0843
$3 \cdot 10^{21}$	0,008	0,516	0,0037	0,445	-0,0017

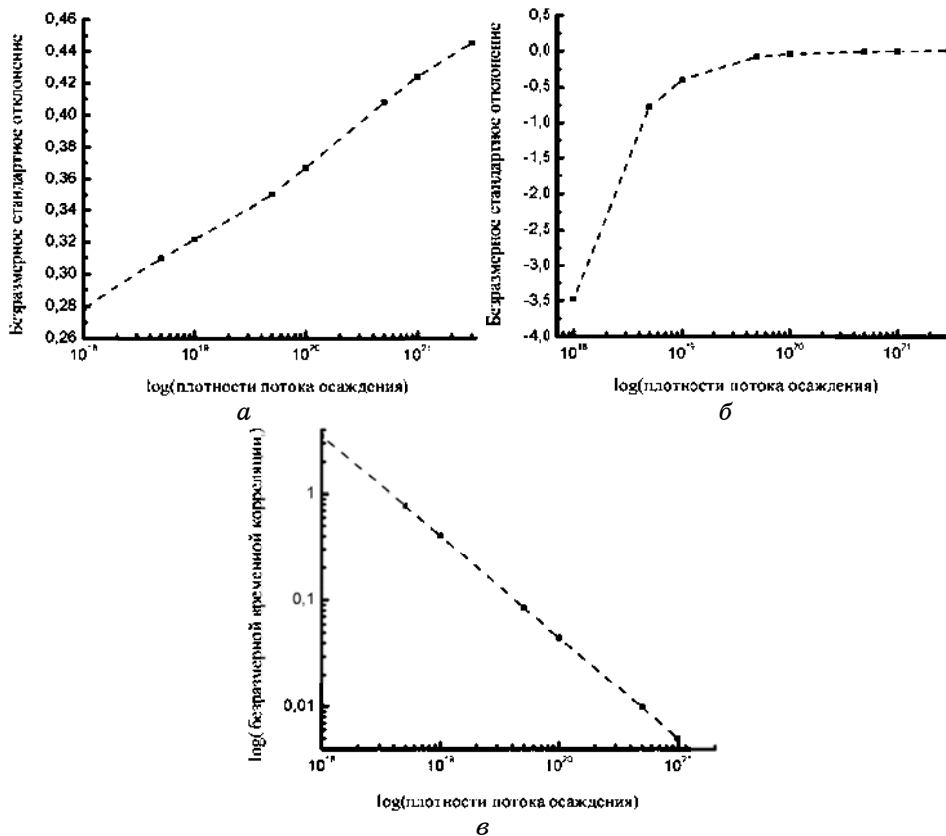
**ТАБЛИЦА 2.** Нуклеационные барьеры для усредненных концентраций, минимальные и максимальные значения при  $T = 863$  К.

Интенсивность потока [ат/м <sup>2</sup> ·с]	Усредненная концентрация	Усредненное пресыщение	$\frac{\Delta G(x)}{kT}$	$\frac{\Delta G_{\min}}{kT}$	$\frac{\Delta G_{\max}}{kT}$
$1 \cdot 10^{18}$	0,445	0,173	36,2	31,1	39,2
$1 \cdot 10^{20}$	0,480	0,208	30,9	26,7	34,3
$3 \cdot 10^{21}$	0,516	0,243	27,2	23,7	31,4

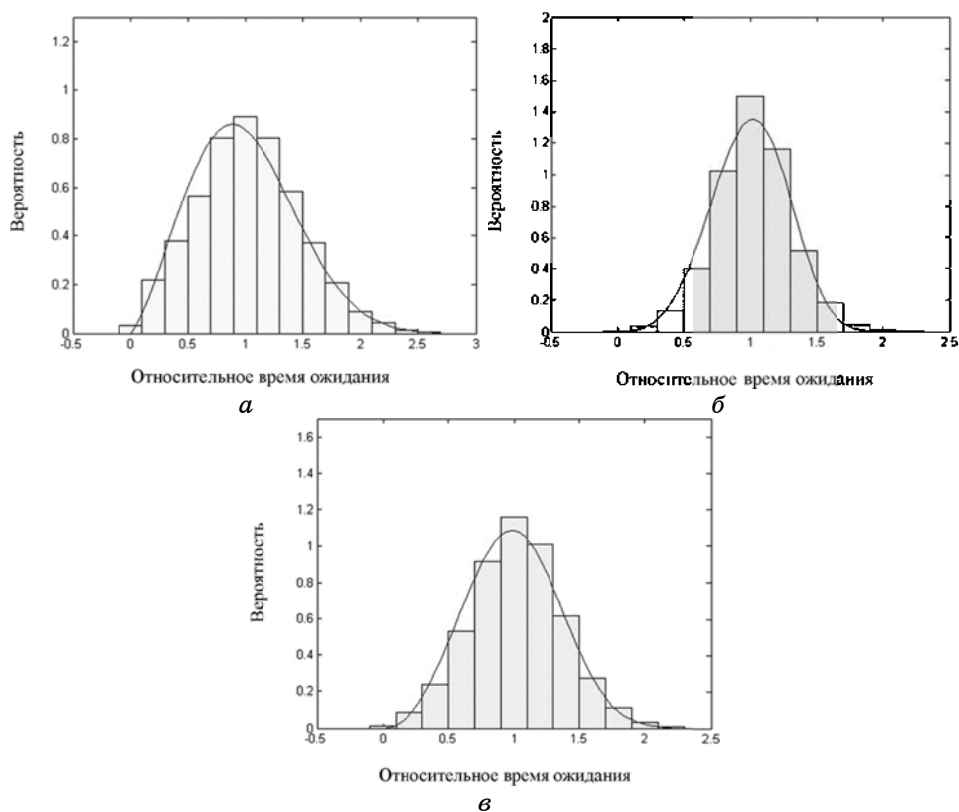
$$\text{безразмерная временная корреляция } c = \frac{C}{D} = \frac{(t_i - \langle t \rangle)(t_{i-1} - \langle t \rangle)}{(t_i - \langle t \rangle)^2}.$$

На рисунке 7 приведены изменение безразмерного стандартного отклонения и безразмерной временной корреляции от логарифма плотности потока осаджения. Безразмерное стандартное отклонение увеличивается почти пропорционально логарифму плотности потока осаджения, тогда как изменение безразмерной временной корреляции существует в асимптотическом приближении (т.е. для больших значений потока она приближается к 0).

Распределение времен ожидания для плотности потока осажде-



**Рис. 7.** Зависимость безразмерного, стандартного отклонения (а) и безразмерной временной корреляции (б) и их логарифмов (в) от логарифма плотности потока осаджения. Важно, что на рис. в тангенс угла наклона зависимости приблизительно равен  $-1$ . Это означает, что абсолютное значение безразмерной временной корреляции приблизительно обратно пропорционально величине плотности потока осаджения.



**Рис. 8.** Распределение времен ожидания, приближенное распределением Вейбулла: для плотности потока  $1 \cdot 10^{18}$  ат/м<sup>2</sup>·с с параметрами  $a = 1,102$ ,  $b = 3,9169$  (а); для плотности потока  $5 \cdot 10^{19}$  ат/м<sup>2</sup>·с с  $a = 1,1156$ ,  $b = 3,1111$  (б); для плотности потока  $3 \cdot 10^{21}$  ат/м<sup>2</sup>·с с параметрами  $a = 1,1248$ ,  $b = 2,3669$  (в).

ния  $j^{\text{деп}} = 1 \cdot 10^{18}$ ,  $5 \cdot 10^{19}$  и  $3 \cdot 10^{21}$  ат/м<sup>2</sup>·с представлено на рис. 8. Оно хорошо приближается распределением Вейбулла  $y = f(x | a, b) = ba^{-b} x^{b-1} e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^b} I_{(0, \infty)}(x)$  с параметрами, которые были оценены. При этом большим значениям  $b$  отвечает более узкое распределение.

Эти результаты коррелируют с недавней работой [20], в которой авторы представляют идею временной корреляции и ее влияния на ширину распределения.

## 7. ВЫВОДЫ

1. Прерывистый рост кремниевой нанопроволоки по механизму

«газ–жидкость–твердое тело» рассмотрен для случая, когда реализуется механизм моноклеарного роста кристалла (благодаря наноразмерности диаметра уса).

2. Пересыщение жидкого золота кремнием растет с ростом потока осаждения. Величина обратного пересыщения есть линейно ниспадающей функцией от логарифма плотности потока осаждения.

3. Стандартное отклонение распределения относительных времен ожидания растет с ростом плотности потока осаждения. Оно коррелирует с временной корреляцией для следующих монослоев. Корреляция времен ожидания для последовательных событий зародышеобразования отрицательна и растет по модулю с уменьшением потока осаждения. А именно, абсолютное значение безразмерной временной корреляции приблизительно обратно пропорционально плотности потока осаждения.

4. Распределение времен ожидания хорошо приближается распределением Вейбулла со стандартным отклонением, которое уменьшается с уменьшением плотности потока осаждения.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Государственного комитета Украины по вопросам науки, инноваций и информатизации (программа «Днепр») и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект «ДФФД–РФФД–2009»).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K.-C. Lu, K. N. Tu, W. W. Wu, L. J. Chen, B.-Y. Yoo, and N. V. Myung, *Applied Physics Letters*, **90**: 253111 (2007).
2. Y.-C. Lin, K.-C. Lu, W.-W. Wu, J. Bai, L. J. Chen, K. N. Tu, and Y. Huang, *Nanoletters*, **8**, No. 3: 913 (2008).
3. Y.-C. Chou, W.-W. Wu, L.-J. Chen, and K.-N. Tu, *Nanoletters*, **9**, No. 6: 2337 (2008).
4. R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Applied Physics Letters*, **4**: 89 (1964).
5. R. S. Wagner, *Whisker Technology* (Ed. A. P. Levitt) (New York: John Wiley and Sons., Inc.: 1970), ch. 3, p. 47.
6. E. I. Givargizov, *Journal of Crystal Growth*, **31**: 20 (1975).
7. Е. И. Гиваргизов, *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (Москва: Наука: 1977).
8. V. G. Dubrovskii and N. V. Sibirev, *Physical Review E*, **70**: 604 (2004).
9. V. G. Dubrovskii and M. V. Nazarenko, *Journal of Chemical Physics*, **132**: 11 (2010).
10. V. G. Dubrovskii, M. V. Nazarenko, and N. V. Sibirev, *Technical Physics Letters*, **35**, No. 12: 1117 (2009).
11. C. Chatillon, J. C. Harmand, and F. Alexandre, *Journal of Crystal Growth*, **130**: 451 (1993).

12. C. Chatillon, F. Hodaj, and A. Pisch, *Journal of Crystal Growth*, **311**, No. 14: 3598 (2009).
13. A. T. Dinsdale, *Calphad—Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **15**, No. 4: 317 (1991).
14. F. G. Meng, H. S. Liu, B. Liu, and Z. P. Jin, *Journal of Alloys and Compounds*, **431**: 292 (2007).
15. A. S. Shirinyan and A. M. Gusak, *Philosophical Magazine*, **84**, No. 6: 579 (2004).
16. I. Stranski, *Phys. Chem. A*, **136**: 259 (1928).
17. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Теоретическая физика: Физическая кинетика* (Москва: Наука: 1979).
18. P. Shewmon, *Diffusion in Solids. 2<sup>nd</sup> Ed.* (Warrendale, PA: TMS: 1989).
19. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Oxford: Pergamon: 2002).
20. F. Glas, J.-C. Harmand, and G. Patriarche, *Physical Review Letters*, **104**: 135501 (2010).