ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ, ТЕХНОЛОГИИ, УСТРОЙСТВА И ИХ ВНЕДРЕНИЕ



INNOVATION SOLUTIONS, TECHNOLOGIES, FACILITIES AND THEIR INNOVATION



НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOTECHNOLOGY

Статья поступила в редакцию 03.03.15. Ред. рег. № 2196

The article has entered in publishing office 03.03.15. Ed. reg. No. 2196

УДК 548.5

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КВАЗИОДНОМЕРНОМ РОСТЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В.А. Небольсин, А.А. Щетинин

Воронежский государственный технический университет 394026 Воронеж, Московский пр., д. 14 Тел.: +7-4732-783887; факс: +7-4732-463277; e-mail: vcmsao13@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 07.03.15 Заключение совета экспертов: 11.03.15 Принято к публикации: 15.03.15

В обзоре дана общая характеристика современного состояния исследований в области роста нитевидных кристаллов (НК). Изложены физические основы выращивания НК в модели диффузионно-дислокационного роста и по схеме паржидкость-кристалл (ПЖК). Важное внимание уделено критическому пересмотру взглядов на механизм роста ПЖК и представлению нового капельного (в авторской терминологии) механизма роста кристаллов. Описаны основные принципы управляемого выращивания квазиодномерных кристаллов, практическая реализация которых открывает широкий спектр направлений применения НК в микро- и наноэлектронных устройствах. Описаны некоторые ростовые эффекты, обусловленные действием капельного механизма.

Ключевые слова: нитевидные кристаллы, механизм роста ПЖК, капельный механизм роста кристаллов.

THE EVOLUTION OF IDEAS ABOUT QUASI-ONE-DIMENSIONAL WHISKERS GROWTH

V.A. Nebol'sin, A.A. Shchetinin

Voronezh State Technical University 14 Moscow ave., Voronezh, 394026, Russia Tel.: +7-4732-783887; fax: +7-4732-463277; e-mail: vcmsao13@mail.ru

Referred: 07.03.15 Expertise: 11.03.15 Accepted: 15.03.15

In the review the characteristic of contemporary state in field of whiskers growth investigations is presented. Physical bases of whisker growing are expounded in the model of diffusive-dislocation growth and on a scheme vapour-liquid-solid (VLS). The significant attention is paid to critical revision of the present views on the VLS growth mechanism and new droplet (in author's terminology) crystal growth mechanism is represented. The fundamental principles of one-dimensional crystals controlled growing are described. Practical realization of these principles opens the large-scaled use of whiskers in the micro- and nanoelectronic devices. Some growth effects caused by droplet mechanism are considered.

Keywords: whiskers, growth mechanism VLS, droplet crystal growth mechanism.





Валерий Александрович Небольсин

Valery A. Nebol'sin



Анатолий Антонович Щетинин

Anatoly A. Shchetinin

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор Воронежского гос. технического университета, декан факультета радиотехники и электроники.

Образование: Воронежский гос. технический университет (1985).

Профессиональный опыт: руководство научно-исследовательскими работами, подготовка публикаций, заявок на получение патентов, выступление с докладами на международных и российских научных конференциях, участие в выставках, руководство аспирантами.

Область научных интересов: наноэлектроника и нанотехнологические приборы, физика и технология полупроводниковых микро- и нанокристаллов.

Публикации: 149.

Author data: doctor of technical sciences, professor, Voronezh State Technical University, dean of faculty of the radio engineering and electronics.

Education: Voronezh State Technical University (1985).

Work experience: research supervisor of scientific works, preparation of publications, requests on the receipt of patents, performance with lectures on International and Russian scientific conferences, participating in exhibitions, training of graduate students.

Scientific-research fields: nanoelectronics and nanotechnological devices, physics and technology semiconductor micro- and nanocrystals.

Publications: 149.

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры материаловедения и физики металлов Воронежского гос. технического университета.

Образование: Воронежский гос. педагогический институт (1964).

Профессиональный опыт: руководство научно-исследовательскими работами, подготовка публикаций, заявок на получение патентов, выступление с докладами на международных и российских научных конференциях, руководство аспирантами.

Область научных интересов: рост и свойства нитевидных кристаллов.

Публикации: 223.

Author data: doctor of physico-mathematical sciences, Voronezh State Technical University, professor of department material science and metal physics.

Education: Voronezh State Pedagogical Institute (1964).

Work experience: research supervisor of scientific works, preparation of publications, requests on the receipt of patents, performance with lectures on International and Russian scientific conferences, training of graduate students.

Scientific-research fields: growth and properties of whiskers. Publications: 223.

Введение

Нитевидные кристаллы (НК) представляют собой микро- и наноскопические монокристаллы, размеры которых в одном направлении во много раз больше, чем в остальных. Наиболее типичен рост НК из газовой фазы, однако наблюдается рост из растворов и из твердой фазы. Обычно НК растут в определенных кристаллографических направлениях (например, по нормали к плотноупакованной грани), имеют круглое или изометрическое (шестиугольное, квадратное и т.д.) поперечное сечение; встречаются также тонкие ленточки и пластины. Под термином «квазиодномерный рост» следует понимать преимущественный рост НК в одном из кристаллографических направлений. Такой же смысл вкладывается и при употреблении выражений «однонаправленный рост», «одномерные кристаллы» (т.е. кристаллы с отношением длины к диаметру 10^3 и более).

Известны механизмы квазиодномерного роста НК – дислокационно-диффузионный и по схеме пар—жидкость—кристалл (ПЖК). В 2014 г. испол-

нилось 50 лет со времени открытия ПЖК-механизма (так же называют и метод выращивания НК). Он изучался во многих работах. За истекший период исследованы рост и свойства НК более двухсот элементов и соединений. В последние годы наблюдается подлинный бум исследований, направленных на разработку методов управляемого получения и установления физических характеристик НК микро- и нанометровых размеров. В результате проведенных исследований быстро меняются представления о механизмах синтеза НК, о кинетике роста, об их структурных особенностях. Подвергнут ревизии и сам термин «ПЖК-механизм», впервые предложенный Р.Вагнером и В.Эллисом [1]. Вместе с тем стало ясно, что раскрытие механизма квазиодномерной кристаллизации крайне необходимо для разработки управляемых методов получения микро- и наноразмерных НК. В настоящей статье проанализированы и обобщены известные сведения о механизмах роста НК, некоторых ростовых эффектах, с ним связанных, а также последовательно изложены собственные взгляды авторов по рассматриваемой проблеме.

∰ SJ

№ 03 (167)

2015

Дислокационно-диффузионный механизм

Для объяснения механизма квазиодномерного роста усов («усами» или «вискерами» часто называют НК, следуя американскому термину «whiskers», в переводе – усы кошки, который использовался вследствие морфологического сходства указанных объектов живой и неживой природы) в середине 50-х годов прошлого века была разработана дислокационно-диффузионная теория [2-4]. Смысл этой теоретической модели состоял в том, что каждый НК содержит винтовую дислокацию, и рост его происходит путем последовательного присоединения атомов к торцу ступени, оканчивающейся на дислокации (рис. 1).



а начальной стадии роста согласно дислокационно диффузионной модели Fig. 1. The growth steps system near base of a whisker on the initial growth stage according to dislocation-diffusion model

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

В результате кристаллический слой растет, непрерывно накручиваясь сам на себя, надстраивая кристалл. В этом случае заметная скорость роста НК наблюдается уже при малых отклонениях от равновесия (скорость роста пропорциональна квадрату пересыщения). Но скорость роста, рассчитанная в данной модели, оказалась на несколько порядков меньше экспериментально наблюдаемой. Это позволило сделать вывод, что осевой рост НК происходит не столько за счет атомов, ударяющихся о вершину, сколько за счет атомов, адсорбирующихся на боковой поверхности винтовых ступенек на вершине кристалла и диффундирующих к ней. Иными словами, основная доля материала поступает к активным участкам роста (ступеням, изломам) не путем прямой конденсации из пара, а с предварительной его адсорбцией и последующей миграцией атомов, причем средняя длина диффузионного пробега адатомов λ определяет «площадь сбора» атомов из газовой фазы. Таким образом, активными участками роста являются вершина и основание НК. На вершине участками служат спиральные ступени, а в основании – атомно-шероховатые грани. Незарастающая, двигающаяся по длине кристалла ступень обеспечивает непрерывный, почти безбарьерный рост НК. Однако дислокационно-диффузионная теория не могла объяснить, как, например, протекает начальная стадия роста НК. На начальной стадии, когда активный участок (выход винтовой дислокации) еще находится на подложке, площадь сбора образует некоторый круг (или, в силу анизотропии кристалла, многоугольник) на этой подложке. По мере возвышения кристалла над подложкой у его основания должен образоваться входящий угол, т.е. ступень и даже система ступеней (рис. 1), которые по активности, очевидно, ничуть не уступают спиральной ступени на вершине. Более того, ступени у основания должны быть даже активнее, поскольку для НК данного диаметра кривизна основной (центральной) части спиральной ступени всегда больше, чем кривизна периферийных участков у основания, следовательно, ступени у основания будут эффективно перехватывать материал, диффундирующий к вершине, а кристалл так и не сможет возвыситься над подложкой. Остался нерешенным вопрос и о «генетическом» происхождении дислокаций, в том числе и в случае безопорного роста НК, когда кристаллы образуются в объеме переохлажденной газовой фазы и выпадают на подложку. Таким образом, дислокационная модель не объяснила начальные стадии и причины остановки роста усов, не ответила на вопросы о механизмах роста кристаллов при отсутствии в теле НК лислокаций и не дала убедительных объяснений изгибам и ветвлениям кристаллов. Дислокационная модель вообще не предполагает участия примесей в росте усов, что противоречит практике выращивания кристаллов.

ПЖК-механизм

Трудности представлений о росте НК на винтовых дислокациях легко преодолеваются, как показано в [5], в модели ПЖК-роста (рис. 2). На вершине растущего кристалла находится капля раствора кристаллизуемого вещества в каком-либо другом веществе (например, при выращивании НК Si в Au или Cu). Атомы Si из пара диффундируют сквозь каплю и осаждаются на границе жидкость/кристалл, а капля отодвигается, оставаясь все время на вершине НК. Такой механизм объясняет многие особенности роста НК (в том числе роль примесей, которые инициируют их рост) и позволяет создать методы управляемого выращивания «одномерных» кристаллов для промышленного производства.

Физическая природа ПЖК-механизма, по известным представлениям [1, 5], связана со свойствами границ раздела фаз жидкость/пар и кристалл/жидкость. Первая считается идеально шероховатой и характеризуется высокой эффективностью аккомодации. Так, например, для роста НК Si в силановом и хлоридном процессах коэффициент аккомодации атомов Si для жидкой и для кристаллической поверхностей различается в 10² раз [1, 5]. Образование границы кристалл/жидкость связано со снижением



межфазной свободной энергии. Следовательно, скорость образования двумерных зародышей под каплей во много раз больше, чем на границе кристалл/газ. Это обстоятельство вместе с повышенным коэффициентом аккомодации на жидкой поверхности и обеспечивает однонаправленный рост кристаллов по ПЖК-механизму.



Рис. 2. Схема процесса роста НК по ПЖК-механизму: фазовая диаграмма Si-Au (a); последовательность стадий роста НК Si (плавление частицы металла-катализатора, образование двухкомпонентного сплава Si-Au, движение капли в направлении <111> и рост НК) (b) Fig. 2. Scheme of silicon whisker growth process by VLSmechanism: phase diagram Si-Au (a); consecutive stages of Si whisker growth (melting of metal-catalyst particle, formation of two-component Si-Au alloy drop, motion of drop in <111> direction and growth of a whisker) (b)

Однако авторы [1, 5] вскрыли лишь «верхний пласт» ранее не известного механизма. Они не выяснили истинной роли жидкой фазы в активирующем действии на кристаллизацию НК.

Анализируя рост НК по ПЖК- и ПК- (паркристалл) механизмам, автор работы [6] сравнил скорости роста на твердой и жидкой поверхностях НК и назвал отношение скоростей «коэффициентом эффективности жидкой фазы» (КЭЖФ). Для типичных температур КЭЖФ достигал нескольких сотен единиц. Опыты с разными жидкообразующими металлами (Pb, Ni, Pt, Au), но при идентичных условиях, показывали, что скорости роста одинаковых по диаметру кристаллов различаются. Скорости роста оказались обратно пропорциональными растворимости Si в соответствующих металлах, то есть прямо пропорциональны пересыщениям. Отсюда был сделан вывод, что выделение Si не связано с каталитической активностью границы газ/жидкость, основную роль в ПЖК-механизме играет жидкая фаза как таковая, а не природа образующего ее металла. Иными словами, действует «физический», а не «химический» катализ.

Положение о роли физического катализа, выдвинутое в работе [6], проверено временем и в целом оказалось верным. К сожалению, оно сформулировано в общем виде и детально не было разработано. Ко всему прочему, даже в общем виде оно не ответило на ряд следующих вопросов:

 Почему образуются лишь нано- и микроразмерные НК и не вырастают кристаллы с диаметрами в несколько миллиметров и более?

– Почему с участием одних металлов НК вырастают стабильно, а с участием других получить кристаллы не удается?

– Если капля металла на вершине НК способна вызвать одномерный рост по ПЖК-механизму, то почему тонкая пленка расплава не способствует ускоренной кристаллизации по той же схеме?

– Почему вершинная грань НК, например Si{111}, контактирующая с жидкой фазой, наиболее плотноупакованная, а следовательно, и самая медленнорастущая, растет со скоростью, почти на два порядка превышающей нормальные скорости роста пленок при хлоридно-водородной эпитаксии Si?

 Почему совершенство структуры материала, полученного в нитевидной форме, существенно выше структуры макроскопических материалов?

– Почему наноразмерные НК зачастую образуются при температурах ниже температуры эвтектики металл (катализатор)-полупроводник?

– Почему нано-НК, например, соединений А^ШВ^V, обычно кристаллизующихся в объемной кубической (ZB) структуре типа цинковой обманки, образуются в гексагональной вюрцитной (WZ) структуре? Кристаллизация НК GaAs, InAs, GaP, InP в структуре гексагональной фазы является удивительным явлением, поскольку образование вюрцитной решетки у полупроводниковых материалов типа А^ШВ^V, кроме нитридных, в обычных условиях невозможно.

Если бы снижение энергетического барьера образования зародышей под каплей никак не было связано с поперечными размерами НК и формой жидкой фазы на его вершине, то наблюдаемые высокие скорости роста ((0,1÷2)·10⁻⁴ см/с для Si) должны были быть характерны

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015

5

<u>@</u>

№ 03 (167)

2015

и для кристаллизации эпитаксиальных пленок из газовой фазы через жидкую прослойку металла, а также при газофазном росте массивных кристаллов через слой жидкости. Но скорости эпитаксии в указанных процессах невысоки ((0,001 \div 0,01) \cdot 10⁴ см/с [6]), а массивные кристаллы и вовсе не образуются.

Следовательно, физическую природу ПЖК-механизма следует связывать не столько с самим фактом наличия или отсутствия жидкой фазы на вершине НК («физический катализ»), как это делало большинство исследователей, сколько с действием размерного эффекта, обусловленного одновременным участием трех фаз в процессе кристаллизации.

Принципиально важно, что до сих пор оставалась нераскрытой природа известного парадоксального факта: ярко выраженная тенденция, например, для НК Si расти с очень высокими скоростями наиболее плотноупакованной гранью {111}, характеризующейся у кристаллов алмазной решетки слоевым механизмом роста. Направление <111> совпадает с осью роста и у кремниевых нанопроволок. Эту тенденцию установили в работе [7]. Даже в том случае, когда НК развиваются в направлении <110> и фронт кристаллизации ограняется двумя плоскостями {111}, одна из них перпендикулярна подложке, а другая наклонена под углом 19,5° [5, 6]. При этом наблюдаются выходы пачек слоев роста на боковую поверхность НК.

Наблюдаемая закономерность в ориентации НК приводила, например, к тому, что на подложках {110} или {100}, не являющихся плотноупакованными у кристаллов со структурой алмаза (Si, Ge) или сфалерита (GaAs, ZnSe), подавляющее большинство НК вырастало в наклонных к подложке направлениях <111>. В тех некоторых случаях, когда направление роста отличалось от основного, фронт кристаллизации огранялся несколькими гранями {111}, образуя «крышу» [5].

Объяснение указанным фактам предложено в [6]: на фронте кристаллизации, составленном большим числом граней, будут выклиниваться все быстрорастущие грани, кроме наиболее плотноупакованных. Такая аргументация, очевидно, приемлема для условий кристаллизации, близких к равновесным, т.е. для медленного роста НК в кинетическом режиме. Но о каком равновесии на фронте можно говорить в случае роста НК со скоростями, в сто и более раз превышающими скорости эпитаксии?

Проведенный анализ работ, касающихся выращивания НК, показывает, что в литературе не было ясности и по вопросу движения капли жидкого сплава в модели ПЖК-роста. Детальный анализ механизмов роста НК показывает, что с трудом можно представить неравновесный в своей основе процесс кристаллизации НК и движения жидкой фазы в условиях полного термодинамического равновесия самой капли. Разумеется, движение капли было бы возможно при наличии внешней «тянущей» силы, аналогичной механической силе, вытягивающей кристалл из расплава в методе Чохральского или Степанова, при температуре, близкой к температуре плавления материала.

Следует отметить, что, например, при известных значениях удельных свободных поверхностных энергий границ раздела фаз кристалл/пар $\alpha_S = 1,200 \text{ Дж/м}^2$, жидкость/пар $\alpha_L = 0,900 \text{ Дж/м}^2$ и кристалл/жидкость $\alpha_{SL} = 0,300 \text{ Дж/м}^2$ [6] для системы Si-Au обеспечить замкнутый треугольник сил в точке на линии раздела фаз можно только при обязательном отклонении вектора α_{SL} от грани фронта кристаллизации {111} на достаточно большой угол. Это потребует искривления границы раздела и формирования выпуклого фронта кристаллизации (рис. 3, слева). Но все экспериментальные данные, в том числе [5], явно свидетельствуют, что при устойчивом росте НК фронт кристаллизации под каплей плоский, а грань {111} примыкает к трехфазной границе (рис. 3, справа).



Рис. 3. Равновесное положение капли на вершине НК при наличии искривленного (выпуклого) фронта кристаллизации (слева) и неравновесное положение при наличии плоского фронта, совпадающего с гранью {111} (справа); г, ж, к – газ, жидкость, кристалл Fig. 3. The equilibrium state of a droplet on the whisker top by presence of curved (convex) crystallization front (to the left) and nonequilibrium state of droplet by presence of flat crystallization front coincided with {111} face (to the right); г, ж, к – gas, liquid, crystal

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015



Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» © Научно-технический центр «ТАТА», 2015

Резюмируя сказанное, необходимо констатировать, что ПЖК-метод имеет прочную методологическую основу, хорошо исследован в физико-химическом отношении применительно к основным полупроводниковым материалам. Однако следует отметить, что активирующая роль жидкой капли, механизм ее удивительного движения вверх от подложки и «вытягивания» за собой кристалла в рамках ПЖКмодели остаются нераскрытыми.

Капельный механизм роста нитевидных кристаллов

Совокупность экспериментальных и теоретических результатов позволила сделать следующий шаг в понимании роли жидкой капли в квазиодномерной кристаллизации НК и сформулировать положения о капельном (в авторской терминологии) механизме [7]. Механизм квазиодномерного роста НК по схеме ПЖК, по мнению авторов, наиболее правильно называть «капельный» или механизм «пар-жидкая («droplet капля→кристалл» mechanism» или «vapor-liquid droplet-solid mechanism»), т.е. при активном участии не просто жидкости, а именно малого объема жидкости, ограниченного в состоянии равновесия поверхностью вращения.

Физическая сущность данного механизма заключается в том, что рост НК, активируемый жидкофазной каплей металла-катализатора, обусловлен работой сил поверхностного натяжения капли и проявлением анизотропии свободной поверхностной энергии кристаллизуемого материала. Образование замкнутой границы раздела трех фаз критических размеров, примыкающей к сингулярной грани фронта кристаллизации, и создание условий, при которых в капле возникает разность капиллярных давлений или приложенная к периметру смачивания нескомпенсированная сила поверхностного натяжения, обеспечивает смещение границы раздела фаз в направлении роста кристалла. Роль границы раздела фаз пар/жидкая капля/кристалл в капельном механизме роста НК заключается в снижении активационных барьеров кристаллизации за счет выделения сфероидизирующей каплей избыточной свободной энергии и понижения пересыщений, необходимых для роста сингулярной вершинной грани НК с заданной скоростью, а также в обеспечении на указанной грани устойчивого равновесия капли. Движущей силой процесса перемещения капли является избыток свободной энергии, источником которой служит наружная поверхность капли. При этом, как установлено экспериментально, ступени роста на грани фронта кристаллизации формируются от трехфазной линии (ТЛ) границы раздела по периметру смачивания капли и распространяются к центру грани.

Пусть ТЛ границы раздела пар/жидкая капля/кристалл соприкасается с гранью {111} фронта кристаллизации цилиндрического НК (несмачивающий режим роста [9], рис. 4, слева). Равновесие капли катализатора на этой грани определяется выражениями [8]

$$\alpha_L \sin \varphi_0 = \alpha_{SL}. \tag{1}$$

или

$$\frac{\alpha_{SL}}{\alpha_{I}} = \sqrt{1 - \left(r/R\right)^2}, \qquad (2)$$

где *г* – радиус НК (радиус кривизны ТЛ); *R* – радиус капли; ϕ_0 – угол между касательной к поверхности капли в точке А на периметре смачивания и направлением смещения ТЛ (рис. 4, слева).



Рис. 4. Схема роста НК: слева – постоянного радиуса (δ = 0); в центре – конического кристалла (δ > 0); справа – при равновесном сопряжении трех фаз Fig. 4. The scheme of whisker growth: to the left – by constant radius ($\delta = 0$); in the centre – for a conic crystal ($\delta > 0$); to the right - by equilibrium conjugation of three phases

Кристаллизация на грани {111} происходит путем зарождения и разрастания в тангенциальном направлении ступеней моноатомной высоты dh. Пусть ступени поглощаются ТЛ таким образом, что формирующаяся поверхность НК в точке А наклонена к оси роста кристалла под углом δ (рис. 4, в центре). Такой процесс термодинамически возможен, если свободная энергия трехфазной системы не возрастает.

Запишем изменение свободной поверхностной энергии трехфазной системы dα при поглощении ступени (в расчете на единицу длины ТЛ и на одну поглощенную ступень высотой *dh*):

$$d\alpha = \alpha - \alpha_{SL}.$$
 (3)

Оно складывается из члена - α_{SL} (исчезновение ступени) и некоторого члена α, связанного с изменением площадей трех смежных поверхностей. При вариации капли на высоту dh монокристаллического слоя кристалл удлиняется на $dl_s = dh/\cos\delta$, грань {111} фронта кристаллизации укорачивается на $dl_{SL} = dl_S \sin \delta$, а поверхность капли сокращается на $dl_L = dl_S \cos(\varphi + \delta)$. В последнем выражении φ – угол между касательной к сегментной поверхности капли в точке А на границе раздела трех фаз и осью роста НК. Изменение свободной энергии, связанное с изменением площадей трех смежных поверхностей, составит

$$\alpha = \alpha_{s} dl_{s} - \alpha_{sL} dl_{sL} - \alpha_{L} dl_{L}$$
(4)

или

$$\alpha = \frac{dh}{\cos\delta} \Big[\alpha_s - \alpha_{sL} \sin\delta - \alpha_L \cos(\varphi + \delta) \Big].$$
 (5)

Если полное приращение свободной энергии $d\alpha$ (3) отрицательно, то ступени могут поглощаться, формируя боковую поверхность НК под углом δ [8]. Фактически реализуется такой угол δ сужения (расширения) кристалла, который отвечает минимальной свободной энергии трехфазной системы после поглощения монослоя высотой dh, т.е. соответствует минимальному значению α .

Дифференцируя (5) по углу δ и приравнивая к нулю производную, выразим угол δ , при котором достигается минимум $\alpha(\delta)$, в явном виде:

$$\delta = \arcsin\left[\frac{\alpha_{SL} - \alpha_L \sin \varphi}{\alpha_S}\right].$$
 (6)

Подставляя (6) в (5), получим выражение для минимальной величины α(φ) [8]:

$$\alpha(\varphi) = \alpha_{s} \sqrt{1 - \left[\left(\alpha_{sL} - \alpha_{L} \sin \varphi \right) / \alpha_{s} \right]^{2}} - \alpha_{L} \cos \varphi.$$
(7)

Первое слагаемое в (7) определяет приращение свободной энергии поверхности кристалл/пар при вариации капли на высоту *dh* (толщину монокристаллического слоя под каплей), а второе слагаемое дает убыль свободной поверхностной энергии границы жидкость/пар.

Из (6) и (7) следует, что углы δ и ϕ при постоянных термодинамических условиях связаны между собой, минимальное значение α зависит от величины ϕ . Чем больше угол ϕ , тем больше α . Поэтому, например, при образовании пьедестала НК с увеличением ϕ угол δ уменьшается, пока не достигнет нулевого значения, что соответствует наименьшему значению $\alpha(\phi)$. При $\delta = 0$ $\phi = \phi_0$, где $\phi_0 = \delta + \phi$. На подложке $\delta = 90^\circ$, тогда из (6)

$$\alpha_s = \alpha_{sL} + \alpha_L \cos(\pi/2 + \varphi). \tag{8}$$

При выполнении условия (1), согласно (6), угол сужения (расширения) кристалла δ обращается в нуль ($\delta = 0$), и в данном случае будет расти цилиндрический НК постоянного радиуса ($\phi = \phi_0$). В соответствии с (7) существует критическое значение угла ϕ , при превышении которого ступени не поглощаются ТЛ ($\alpha = \alpha_{SL}$, $d\alpha = 0$ (3)).

Если фактический угол смачивания ϕ_0 боковой поверхности НК окажется меньше равновесного угла

смачивания θ (рис. 4, справа), определяемого уравнением Юнга [10], для свободных энергий границ раздела фаз кристалл/пар α_S , жидкость/пар α_L и кристалл/жидкость α_{SL}

$$\alpha_L \cos \theta + \alpha_{SL} = \alpha_S \tag{9}$$

возникает движущая сила F_g поверхностного натяжения, приложенная к границе контакта трех фаз. Величина этой силы определяется как

$$F_g = \alpha_L \left(\cos \varphi_0 - \cos \theta \cos \delta \right) - \alpha_{SL} \left(\cos \delta - 1 \right) > 0.$$
 (10)

Неравенство (10) получено в результате совместного решения (3), (7) и (9) при условии $d\alpha < 0$. При $\delta = 0$ (10) переходит в неравенство

$$F_{g} = \alpha_{L} \left(\cos \varphi_{0} - \cos \theta \right) > 0. \tag{11}$$

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

Для цилиндрического НК ($\delta = 0$) условие (11) выполняется при $\phi_0 < \theta$. Отклонение фактического контактного угла капли ϕ_0 от величины равновесного угла смачивания в обуславливает смещение капли в направлении оси роста кристалла. Так, если угол между касательной к сегментной поверхности капли в точке А на границе раздела трех фаз и осью роста НК (рис. 4, слева) $\phi_0 < \theta$, то капля будет смещаться по направлению роста кристалла, соскальзывая по боковой поверхности образующегося кристаллического слоя, уменьшая площадь его смачивания вследствие уменьшения поверхностной энергии в данном процессе. При таком смещении капли изменяется расположение трех поверхностей вблизи ТЛ, следствием чего является возрастание угла ϕ_0 до равновесного значения θ.

Пренебрегая ориентационной зависимостью свободной межфазной энергии, определим изменение термодинамического потенциала или энергию образования равновесного зародыша, примыкающего к трехфазной линии, и сравним ее с энергией образования круглого критического зародыша (имеющего форму диска) на межфазной границе кристалл/жидкость вдали от ТЛ [12].

Пусть $\Delta \mu_{SL}$ – эффективная разность химических потенциалов атомов кристаллизуемого вещества в жидкой и твердой фазах, являющаяся движущей силой процесса роста НК. Тогда изменение термодинамического потенциала dF^* при образовании критического двумерного зародыша, примыкающего к ТЛ (на единицу длины линии), в процессе роста НК постоянного диаметра можно записать в виде

$$dF^* = -\Delta\mu_{SL}dN + \frac{\pi}{180}h\xi r^*\alpha_{SL} + 2hr^*(\alpha_S - \alpha_L)\sin\frac{\xi}{2},$$
(12)

где dN – число атомов в зародыше; r^* – радиус критического зародыша высотой h; ξ – угол дуги окружности, примыкающей к ТЛ. Первое слагаемое в (12) дает уменьшение объемного термодинамического потенциала системы, а второе и третье слагаемые определяют увеличение свободной межфазной энергии из-за появления ступени в области тройного стыка фаз.

Обозначая через Ω объем, приходящийся на один атом кристаллизуемого вещества в твердой фазе, а угол дуги окружности через $\beta = \pi \xi/180$, запишем выражение для числа атомов в критическом зародыше:

$$dN = \frac{h}{2\Omega} \left(r^*\right)^2 \left(\beta - \sin\frac{180}{\pi}\beta\right). \tag{13}$$

Подставляя (13) в (12), получим

$$dF^* = -\left(\frac{\Delta\mu_{sL}}{2\Omega}\right) (r^*)^2 h \left(\beta - \sin\frac{180}{\pi}\beta\right) + hr^* \left(\beta\alpha_{sL} + 2(\alpha_s - \alpha_L)\sin\frac{90}{\pi}\beta\right).$$
(14)

Преимущественно возникают такие зародыши, для которых убыль термодинамического потенциала максимальна. Экстремальные характеристики убыли термодинамического потенциала зародыша находим дифференцированием (14) по r^* и β . Приравнивая к нулю производные функций, получим систему двух уравнений

$$\left(\frac{\Delta\mu_{SL}}{\Omega}\right)r^*\left(\beta-\sin\frac{180}{\pi}\beta\right) = \beta\alpha_{SL} + 2\left(\alpha_S - \alpha_L\right)\sin\frac{90}{\pi}\beta,$$
$$\left(\frac{\Delta\mu_{SL}}{2\Omega}\right)r^*\left(1-\cos\frac{180}{\pi}\beta\right) = \alpha_{SL} + \left(\alpha_S - \alpha_L\right)\cos\frac{90}{\pi}\beta.$$
(15)

Решая эту систему уравнений, находим радиус критического зародыша:

$$r^* = \left(\beta\alpha_{SL} + 2(\alpha_S - \alpha_L)\sin\frac{90}{\pi}\beta\right) \frac{\Omega}{\left(\beta - \sin\frac{180}{\pi}\beta\right)\Delta\mu_{SL}},$$
(16)

где β удовлетворяет трансцендентному уравнению

$$2\left(\beta - \sin\frac{180}{\pi}\beta\right)\left(\alpha_{SL} + (\alpha_S - \alpha_L)\cos\frac{90}{\pi}\beta\right) = +\left(1 - \cos\frac{180}{\pi}\beta\right)\left(\beta\alpha_{SL} + 2(\alpha_S - \alpha_L)\sin\frac{90}{\pi}\beta\right). (17)$$

Уравнение (17) описывает форму примыкающего к границе раздела трех фаз равновесного критического зародыша под каплей, которая определяется исключительно соотношением между межфазными энергиями и не имеет иной термодинамической зависимости. Обозначим $\gamma = (\alpha_S - \alpha_L)/\alpha_{SL}$, тогда (17) можно записать в виде

$$\gamma = \frac{\beta - 2\sin\frac{180}{\pi}\beta + \beta\cos\frac{180}{\pi}\beta}{2\left(2\sin\frac{90}{\pi}\beta - \beta\cos\frac{90}{\pi}\beta\right)},$$
(18)

что удобно для графического нахождения обратной зависимости $\beta(\gamma)$.

Для конкретных систем роста НК, например Si-Me, $\gamma \ll 1$. Полагая в первом приближении $\gamma \approx 0$, находим $\beta = \pi$ ($\xi = 180^{\circ}$). Т.е. форма зародыша в области тройного контакта фаз представляет собой приблизительно половину круга.

Из выражения (16) находим радиус критического зародыша:

$$r^* = \frac{\alpha_{SL}\Omega}{\Delta\mu_{SL}}.$$
 (19)

Подставляя (19) в (14), получаем выражение для энергии критического зародыша, примыкающего к ТЛ:

$$dF^* = \pi h \frac{\alpha_{SL}^2 \Omega}{2\Delta \mu_{SL}}.$$
 (20)

Аналогичное выражение для энергии круглого зародыша внутри кристаллизационной площадки имеет вид

$$dF = \pi h \frac{\alpha_{SL}^2 \Omega}{\Delta \mu_{SL}}.$$
 (21)

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

Выражение (21) приводит к численному значению величины свободной энергии круглого зародыша под каплей, в два раза превышающей величину энергии критического усеченного зародыша, примыкающего к ТЛ (20).

Поскольку величина β находится в промежутке $\pi \leq \beta \leq 2\pi$ (от полного отсутствия контакта с трехфазной линией $\beta = 2\pi$, когда наличие трехфазной границы не дает никакого энергетического выигрыша ($\xi = 360^\circ$ и $\gamma = 1$) до максимального взаимодействия с границей при $\beta = \pi$ ($\xi = 180^\circ$ и $\gamma = 0$)), то в нашем случае образование зародышей, примыкающих к трехфазной границе, энергетически облегчено и почти в два раза ($dF/dF^* \approx 2$) выгоднее полицентрического образования зародышей под каплей вдали от ТЛ.

Существенное уменьшение энергии образования критических зародышей на границе раздела трех фаз объясняет тот факт, что ТЛ становится источником ступеней, а необходимое для роста грани пересыщение при этом понижается.

Для роста НК при T = 1300 К в конкретной системе Si–Au в контакте с хлоридно-водородной средой и значений $\alpha_S = 0,170$ Дж/м², $\alpha_L = 0,127$ Дж/м², $\alpha_{SL} = 0,106$ Дж/м² [11] из (18) находим $\beta \approx 1,28\pi$ ($\xi \approx 230^\circ$). Учитывая среднюю величину относительного пересыщения, развиваемого в капле расплава, ~0,1 ($\Delta \mu_{SL} \approx 1,8 \cdot 10^{-21}$ Дж) [6, 12], и $\Omega = 2 \cdot 10^{-29}$ м³, из

(19) находим радиус критического зародыша, примыкающего к границе раздела трех фаз, $r^* \approx 1 \cdot 10^{-9}$ м, или ~10 Å. Радиус критического зародыша, как видим, превышает межатомное расстояние в кристалле. Сравнивая полученную величину радиуса критического зародыша со средними размерами ростовой площадки под каплей (радиусом НК $r \approx 1 \cdot 10^{-5}$ м), можно определить, что на периметре смачивания капли укладывается около ~10⁴ зародышей критического размера.

Зная величину r^* , по (20) произведем численную оценку энергии образования критического зародыша, примыкающего к ТЛ, $dF^* \approx 5.0 \cdot 10^{-20}$ Дж (для сравнения, энергия активации диффузии атомов Si в расплаве Аи в указанных условиях составляет ~8,0.10⁻²⁰ Дж (0,5 эВ) [13]). Сопоставляя полученное значение dF^* со средней тепловой энергией колеблющихся атомов kT (k – постоянная Больцмана) при типичных температурах роста НК Т = 1300-1400 К, найдем отношение $dF^*/kT \approx 2.5 \div 2.8$. Аналогичная dF^* величина энергии образования круглых критических зародышей при кристаллизации по схеме ПК, характерной для эпитаксиального роста пленок Si из газовой фазы, составляет ~2,8·10⁻¹⁹ Дж. Данное значение получено для грани Si {111} по (21) с заменой α_{SL} на $\alpha_{S} = 0,170$ Дж/м². Отсюда отношение энергий образования двумерных зародышей на границе кристалл/пар и на границе кристалл/жидкость на ТЛ составит ~5.7. Если учесть, что при лимитировании процесса активационной стадией скорость роста зависит от энергии зародышеобразования экспоненциально, то станет понятным, почему НК могут расти с высокими в сравнении с эпитаксией скоростями.

Таким образом, как видим, на ТЛ энергия образования критических зародышей dF^* по порядку величины сопоставима с kT, и процесс образования ступеней на грани фронта кристаллизации от замкнутой границы раздела фаз по периметру смачивания капли термодинамически выгоден и весьма вероятен. Другими словами, мы имеем дело с механизмом двумерного зарождения при сильно пониженном активационном барьере на границе раздела трех фаз.

Механическое равновесие капли на грани {111} фронта кристаллизации (1), обусловленное действием сил поверхностного натяжения, определяет форму поперечного сечения кристалла, которое отражает форму границы раздела трех фаз на вершине растущего НК. Поэтому НК, образующиеся по капельному механизму, вырастают цилиндрическими.

Рассматриваемый механизм квазиодномерного роста НК предопределяет упорядоченное отложение слоев одновременно по всему периметру смачивания сфероидизирующей капли и, как следствие, способствует образованию высокосовершенной структуры НК. При этом капля обеспечивает рост нитей в направлениях, соответствующих малым кристаллографическим индексам, и ограничивает под собой размеры ростовой площадки. Вследствие малых поперечных размеров растущих кристаллов (размеры определяются областью действия капиллярных сил: для систем Si–Au, Si–Cu, GaP–Cu менее ~ 10^{-4} м) возникшие под углом к оси роста (для <111>Si ~ $71,5^{\circ}$) дислокации выходят из HK в его основании (что не может наблюдаться у протяженных пленок). Практически идеальное строение кристаллической решетки (отсутствие дефектов и дислокаций) выражается у HK в том, что кристаллы обладают предельной прочностью. Именно действием капельного механизма можно объяснить высокое структурное совершенство материалов, кристаллизующихся в форме HK.

Рассматриваемый механизм роста НК имеет ту же природу, что и известные механизмы зародышевого и дислокационного роста монокристаллов при малых пересыщениях: облегчение кристаллизации при наличии моноатомной стенки на поверхности кристалла. Роль рельефа здесь играет периферия жидких капель. Принципиальное отличие капельной схемы от вышеназванных известных механизмов заключается в источнике дополнительной свободной энергии (сфероидизирующая капля), облегчающей кристаллизацию, и в источнике слоев роста: если в первых двух это либо зародыши критических размеров, либо винтовые дислокации на поверхности, то в случае нитевидной кристаллизации действует другой, не рассматривавшийся ранее источник генерации ступеней – замкнутая граница раздела трех фаз. Граница раздела трех фаз представляет собой постоянно действующий и создающий условия для непрерывного роста источник ступеней на периферии фронта кристаллизации под каплей, качественно аналогичный незарастающей ступеньке винтовой дислокации на поверхности кристалла в дислокационном механизме. Капельный механизм, как и дислокационный механизм, проявляет себя и в обратном процессе (кристалл-жидкая капля-пар) при образовании внутренних полостей в кристаллах («отрицательных» НК [6]), аналогично дислокационным ямкам травления.

Некоторые ростовые эффекты, обусловленные действием капельного механизма

Генерация ступеней роста трехфазной линией

Как было сказано выше, состояние капли, при котором $\phi_0 < \theta$ (несмачивающий режим (мода) роста) [9]), является нестабильным: смещение капли произойдет через определенное время и тем быстрее, чем больше разность $\theta - \phi_0$. При существенной разнице в углах ϕ_0 и θ граница раздела трех фаз становится источником ступеней на периферии фронта кристаллизации, что приводит к снижению пересыщения, необходимого для роста НК [8, 12, 14]. Другими словами, в случае, когда изменение удельной свободной энергии $\alpha_S - \alpha_L \cos\phi_0$ при образовании

nternational Publishing House for scientific periodicals "Space"



двумерного (усеченного) зародыша, примыкающего к границе контакта пар/жидкая капля/кристалл, будет существенно меньше свободной межфазной энергии α_{SL} круглых зародышей, образующихся на фронте кристаллизации под каплей вдали от ТЛ $(\alpha_{S} - \alpha_{L}\cos\phi_{0} < \alpha_{SL})$, последняя может испускать ступени, обеспечивая стабильный рост НК. В данном случае будет термодинамически выгоден процесс зародышеобразования (нуклеации) от ТЛ.

Генерация ступеней роста ТЛ является в настоящее время доказанным фактом (рис. 5). Впервые она была экспериментально зафиксирована в 2007 г. в диссертационной работе Вакасера [16]. Косвенным свидетельством того, что ТЛ является источником ступеней на фронте кристаллизации, можно считать также рост легированных бором НК Si с участием жидкофазных каталитических частиц Аи, поскольку В в жидком Аи не растворяется [17, 18].



Рис. 5. ПЭМ-изображение нанопроволоки GaAs (внизу слева). Межфазная граница раздела капля-кристалл вдали от трехфазной границы является атомно гладкой, но вблизи ТЛ она наклонена к краям кристалла (выделена прямоугольная область), что указывает на формирование здесь ступеней роста. Справа внизу показана картина микродифракции выделенной области. Вверху показаны морфологическая схема (слева) и увеличенное ПЭМ-изображение (справа) выделенной области [16]

Fig. 5. TEM views of GaAs nanowire (at the bottom to the left). The droplet-crystal interface is atomically flat away from threephase boundary (TPB), but near TPB it is slanted to sides of crystal (a rectangular area is distinguished), that indicated on forming here of the growth steps. To right at the bottom the microdiffraction picture is shown. At the top a morphological scheme (on the left) and enlarged TEM image of distinguished area (on the right) are shown [16]

Генерация ступеней ТЛ является размерным эффектом, связанным с малым радиусом НК. Образование зародыша на ТЛ возможно только в кольце с шириной порядка критического размера [12, 15], в то время как нуклеация вдали от ТЛ возможна в любой точке грани любых размеров, поэтому при $R \rightarrow \infty$ (реально уже для НК с диаметрами более 100 мкм) описываемый эффект исчезает.

Фазовый размерный эффект

Известно, что наноразмерные НК некоторых полупроводниковых материалов выращиваются при температуре ниже наименьшей точки плавления раствора с металлом-катализатором [19-23]. Типичным примером является выращивание НК InAs с Auкатализатором в интервале температур 653-703 К [20, 21], что ниже минимальной эвтектической точки раствора Au-In, равной 727 К [24]. Похожие результаты получены в работе [25], где выращены нанокристаллы в системе Al-Si при температуре 703-763 К, в то время как температура эвтектики на фазовой диаграмме Al-Si составляет 850 К, и в работе [26], где при 773 К получены НК Si с частицами Ag, при этом температура эвтектики сплава Ag-Si 1109 К. Самая низкая эвтектическая точка диаграммы Ti-Si составляет 1603 К, что значительно выше температур 913-943 К, использованных в работе [27] для выращивания нанопроволок Si с титановым катализатором. Аналогичный эффект характерен и для роста углеродных нанотрубок (УНТ). Так, в работе [28] УНТ с участием наночастии Fe синтезировали при температурах 773-1173 К, в то время как эвтектическая температура на фазовой диаграмме системы Fe-С составляет 1447 К. Для объяснения этих и других подобных результатов в [19-22] был предложен механизм роста НК пар-кристалл-кристалл (ПКК), согласно которому рост НК при температурах ниже эвтектических происходит из твердого раствора на вершине кристалла. Однако, например, имеющиеся в работе [21] данные по картинам дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) от поверхности InAs(111)В с частицами Au, полученными разбиением пленки толщиной ~1 нм, свидетельствуют о фазовом переходе твердое→жидкое в области температур между 633 и 698 К при выращивании НК InAs, что ниже температуры эвтектики. Поэтому, принимая во внимание сложный состав и малый размер нанокапли, ответ на вопрос о фазовом состоянии катализатора неочевиден, и можно полагать, что фазовая диаграмма квазидвойной системы Au-InAs, как и других подобных систем (Al-Si, Ti-Si, Fe-C и др.), может существенно изменяться за счет поверхностной энергии капли.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Для объяснения полученных результатов необходимо учесть, что растворимость кристаллизуемого вещества в дисперсных каплях металлакатализатора зависит от размеров каталитических частиц. В работе [29] было показано, что с увеличением дисперсности v ($v = R^{-1}$, где R – радиус капли) жидкофазных частиц металла-катализатора растворимость твердой фазы в них понижается:



$$\tilde{C} = C_{\infty} \exp\left(-\frac{2\alpha_L \Omega}{kTR}\right), \qquad (22)$$

где \tilde{C} и C_{∞} – предельные концентрации кремния, находящегося в равновесии с кристаллической фазой в жидкофазной капле металла-катализатора, соответственно, малого (наноскопического) и большого (макроскопического) радиуса R кривизны капли при температуре T; $\alpha_{\rm L}$ – свободная поверхностная энергия жидкой фазы; Ω – удельный объем, занимаемый одним атомом Si в расплаве; k – постоянная Больцмана.

При выводе (22) предполагалось, что свободная поверхностная энергия α_L капли не зависит от изменения концентрации вещества в двухкомпонентном сплаве. Согласно (22) влияние дисперсности растворителя на растворимость в нем кристаллизуемого вещества тем больше, чем больше свободное поверхностное натяжение жидкости и меньше число атомов дисперсной фазы в единице объема. В крупной капле жидкой фазы ($R^{-1} \ll 1$) растворимость будет соответствовать равновесной растворимости для массивных образцов ($\tilde{C} \rightarrow C_{\infty}$). Уравнение (22) показывает, что предельная концентрация \tilde{C} раствора капли металла-катализатора, равновесного с твердой фазой, является функцией размера капли в области малых радиусов: значение \tilde{C} тем меньше, чем меньше R. А величина C_∞ представляет собой предельную концентрацию Si в жидкофазных частицах металла-катализатора крупных размеров, т.е. таких частиц, дальнейшее увеличение размера которых не сопровождается изменением их свойств (они соответствуют свойствам макрофазы). С учетом (1), на диаграммах фазовых равновесий предельные концентрации растворенного вещества, находящегося в равновесии с дисперсной средой малых размеров, должны быть смещены в сторону меньших значений.

На смещение линий фазовых равновесий указывает также повышение абсолютной величины равновесной температуры кристаллизации (растворения) Si с увеличением дисперсности капли катализатора *v*, установленное в работе [30]. Другими словами, поскольку с уменьшением размера R (увеличением дисперсности v) частиц катализатора растворимость твердой фазы в них понижается [29], а абсолютная величина равновесной температуры кристаллизации (растворения) Si повышается [30], то это должно отражаться на смещении линий ликвидуса и солидуса для дисперсных частиц катализатора диаграмм состояния Me-Si. Рассмотрим эффект смещения линий фазового равновесия на примере диаграммы состояния двухфазной системы эвтектического типа Si-Au (рис. 6).

Поскольку с увеличением дисперсности частиц металла-катализатора Au в них ухудшается растворимость Si, то для роста HK с участием наноразмерных частиц, для которых давление пара мало ($P \rightarrow 0$), в соответствии с правилом фаз Гиббса в качестве

независимых переменных можно рассматривать температуру и дисперсность. Рассмотрим более подробно процесс охлаждения (кристаллизации) двухкомпонентного сплава Au–Si в фигуративной точке *m* на линии ликвидуса со стороны Si (рис. 6).



Рис. 6. Диаграмма фазовых равновесий Si-Au, схематически иллюстрирующая зависимость предельной концентрации кремния в крупных (макроскопических) и мелких (наноскопических) каплях металла-катализатора. Пунктирными линиями показано смещение линий ликвидуса и солидуса при увеличении дисперсности v (уменьшении радиуса образующихся капель R) частиц катализатора Si-Au: цифры 1-4 обозначают переход от макроскопической системы к нанодисперсной при уменьшении радиуса капли Fig. 6. Equilibrium phase diagram Si-Au schematic illustrating dependence of limiting silicon concentration in a big (macroscopic) and small (nanoscopic) metal-catalyst droplet. Dashed lines indicate a displacement of liquidus and solidus lines by increase of catalyst Si-Au particles dispersivity v (decrease of radius R); numbers 1-4 means a transition from macroscopic to nanoscopic system by decrease of droplet radius

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

Для макроскопической системы Si–Au (полагаем v = 0 и P = 0) при охлаждении расплава в фигуративной точке *m* начинается кристаллизация Si и имеется две фазы, система является гетерогенной и моновариантной (число степеней свободы i = 2 - 2 + 1 = 1).

Для дисперсных частиц Si–Au (v > 0, P = 0) в точке *т* система имеет две степени свободы (i = 2 - 2 + 2 = 2). Это означает, что в данной точке можно произвольно изменять температуру и размер частиц катализатора, не изменяя числа фаз. Изменение состава Au-Si (содержания Si в капле) при дальнейшем охлаждении не может быть произвольным и будет определяться линией *mE* (при охлаждении выпадает все большее количество кристаллов Si, а состав расплава капли смещается в сторону эвтектики Е, обогащаясь Au). При достижении в точке Е линии солидуса кристаллизуется эвтектическая смесь. При этом сама линия *mE* будет смещаться при изменении v, т.е. состав капли будет зависеть от величины дисперсности. С увеличением v двухкомпонентный расплав также обогащается Аи.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Диаграмма состояния двухкомпонентной дисперсной системы отражает и другие наблюдаемые на практике явления.

Во-первых, с увеличением дисперсности *v* понижается температура плавления дисперсных частиц Au, что является хорошо известным фактом [30]. Так, например, температура плавления частиц Au размером 2 мкм составляет 1336 K, а частиц с диаметрами 2-3 нм – 623 K [31].

Во-вторых, с ростом дисперсности понижается температура эвтектики Si-Au, что объясняет известные примеры выращивания наноразмерных НК при температурах, кажущихся ниже эвтектических [19-22].

В-третьих, при уменьшении размера наночастиц катализатора твердая эвтектическая смесь обогащается Au, а диаграмма состояния видоизменяется, приближаясь к диаграмме с вырожденной эвтектикой (эвтектическая точка смещается к чистому Au). Подобные диаграммы с вырожденной эвтектикой характеризуют равновесие в таких макроскопических системах, как Ga-Si, In-Ge и др. [32].

В-четвертых, с увеличением размеров наночастиц при заданной температуре T раствор Si–Au вследствие повышения равновесной растворимости Si в каплях может не оказаться пересыщенным, результатом чего будет отсутствие роста НК больших диаметров, что и наблюдается в эксперименте.

Известно также, что форма эвтектической диаграммы зависит от разности температур плавления чистых компонентов. Если температуры плавления близки, эвтектическая точка E лежит примерно посередине диаграммы. Если температуры плавления сильно отличаются, точка E смещается к точке плавления низкоплавкого компонента и в пределе сливается или почти сливается с ней. В нашем случае при увеличении v частиц катализатора смещение фигуративной точки E в сторону чистого компонента Au свидетельствует об увеличении различия температур плавления металла и Si, т.е. дополнительно указывает на существенное понижение температуры плавления нанодисперсного Au [33, 34].

Таким образом, можно сказать, что неучет влияния дисперсности на фазовое равновесие капли на вершине НК может привести к ошибочности представлений и интерпретации экспериментальных данных о температуре и механизме кристаллизации НК. Так, приводимые в известных диаграммах фазовых равновесий [32] и используемые практически всеми авторами для трактовки результатов по выращиванию НК линии предельной растворимости, очевидно, соответствуют равновесию раствора предельной концентрации С_∞ в макроскопической среде. Следовательно, возникает ошибочность представлений о росте кристаллов при температурах ниже кажущихся эвтектических и ошибочность представлений о механизме роста ПКК. С учетом поправки на рассматриваемые размерные эффекты можно полагать, что в случае наносистем Me-Si понижается температура эвтектики двухкомпонентных растворов, что расширяет область действия ПЖК-метода в низкотемпературную зону растворов металл-полупроводник.

Из изложенного следует, что известные диаграммы состояния двойных и тройных систем должны быть уточнены для наносистем, и неучет состава фаз и смещения линий фазовых равновесий в них относительно макроскопических систем при анализе роста НК может приводить к неправильным выводам.

Конверсия кристаллической структуры

В области больших углов ϕ_0 (смачивающий режим роста [9]), когда $\phi_0 > \theta$, ступени, образующиеся на фронте кристаллизации, не могут поглощаться ТЛ и скапливаются перед ней, образуя искривленную ступенчатую поверхность фронта. Ступени, скапливающиеся перед ТЛ, могут быть в дальнейшем ею поглощены в следующих случаях:

– в случае обеспечения достаточно высокой величины химического потенциала капли $\Delta \mu_{SL}$, отсчитанного от значения химического потенциала твердой фазы, при котором кинетика процесса приводит к отклонению угла φ_0 от равновесного значения на величину $\Delta \varphi$, зависящую от пересыщения на фронте кристаллизации;

– в случае существенного увеличения свободной поверхностной энергии α_L или α_{SL} капли согласно (6), например, при замене катализатора Ga на Au;

 при уменьшении энергии α_s кристаллической фазы.

Реализация условий уменьшения свободной поверхностной энергии α_s кристаллической фазы в смачивающем режиме роста, при котором $\phi_0 > \theta$, может привести к образованию кристаллографических политипов НК, например, к росту НК соединений $A^{III}B^V$ в гексагональной структуре вюрцита (рис. 7). Рассмотрим более подробно условия, при которых возможно образование WZ-структуры НК GaAs, обычно кристаллизующихся в кубической структуре ZB.

Избыток Ga в капле катализатора, при котором формируются НК вюрцитной структуры, способствует понижению свободной поверхностной энергии α_L капли (для сравнения: у золота $\alpha_L = 0.91 \text{ Дж/м}^2$, у галлия $\alpha_L = 0,65$ Дж/м² [10]). В соответствии с (9) при $\phi_0 = \theta$ понижение α_L должно приводить к уменьшению величины угла роста ϕ_0 . Тогда при достаточном содержании Ga в капле (26% (вес.) и более [35]), существенно понижающем величину угла θ, условие роста НК GaAs в несмачивающей моде ($\phi_0 < \theta$) может оказаться невыполнимым, а сам рост - невозможным, поскольку зарождение слоев от ТЛ будет энергетически невыгодно в сравнении с нуклеацией на фронте под каплей вдали от ТЛ. В этом случае выполняется неравенство $\alpha_S - \alpha_L \cos \phi_0 > \alpha_{SL}$, характерное для смачивающего режима роста. Образующиеся ступени не могут поглощаться и будут скапливаться перед трехфазной линией, образуя искривленную ступенчатую поверхность фронта кристаллизации.





Рис. 7. Трансформация кубической структуры в гексагональную на начальной стадии роста НК [22] – вверху, и переход от вюрцитной структуры (основной кристалл) к кубической (область охлаждения) [33] – внизу

Fig. 7. Transformation from cubic to hexagonal structure on initial stage of whisker [22] (at the top) and transition from wurtzite structure (main crystal) to cubic structure (cooling region) [33] (in a bottom)

Кроме того, с ростом лапласовского давления в каплях катализатора при уменьшении их размера до величин 50-70 нм и менее [22, 36] следует ожидать кристаллизации НК твердого раствора с содержанием избытка Ga. Известно [30], что действие давления благоприятствует образованию фазы (твердой или жидкой) с меньшим удельным объемом или большей плотностью. При этом экспериментально определенная плотность GaAs стехиометрического состава равна 5,3180±0,0003 г·см⁻³, при избытке As она уменьшается до 5,3157±0,0003 г·см⁻³, а при избытке Ga увеличивается [13]. Удельный объем, занимаемый атомом в твердой фазе GaAs при избытке Ga, будет меньше, чем при стехиометрическом составе соединения.

В пределах области гомогенности твердого раствора при избытке Ga, обладающего значительно меньшей электроотрицательностью, чем As (1,6 и 2,0 соответственно [37]), будут изменяться как период решетки GaAs (точнее, твердого раствора на его основе), так и величина эффективного заряда ионов, а следовательно, и доля ионной составляющей связи. Для ионной связи соответствующая ионная формула имеет вид Ga³⁺As³⁻. Так, период решетки GaAs при температуре 308 К изменяется от 0,565300 нм (стехиометрический состав) до 0,565298 нм (избыток Ga), а концентрация электронов увеличивается от 5,0·10¹⁵ до 2,9·10¹⁵ см⁻³. Возрастание доли ионной составляющей связи в скапливающихся перед ТЛ ступенях может приводить к возникновению дополнительных кулоновских сил притяжения между соседними плоскостями {111}, построенными из атомов разного сорта, и отталкиванию между плотноупакованными плоскостями {110}, построенными из равного количества атомов Ga и As.

В результате в смачивающем режиме роста, при котором ступени, образованные под каплей и подошедшие к периферии фронта кристаллизации, не могут поглощаться ТЛ, на фронте за счет дополнительного кулоновского взаимодействия может начаться перестройка атомов GaAs в двойниковую структуру. Двойниковая структура в фазах с решеткой сфалерита дополнительно стабилизируется силами кулоновского взаимодействия, поскольку в такой структуре анионы и катионы строго симметрично располагаются относительно плоскости двойникования, в отличие от кубической структуры, при которой не все атомы Ga и As расположены друг относительно друга симметрично (рис. 8). Международный издательский дом научной периодики "Спейс



 Рис. 8. Преобразование структуры сфалерита (слева) в структуру вюртцита (справа). Пунктирными линиями обозначены плоскости двойникования
 Fig. 8. Transformation of sphalerite structure (to the left) to wurtzite structure (to the right). Twinning planes are denoted by dashed lines

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015



Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» © Научно-технический центр «ТАТА», 2015

При этом у ступеней (слоев) GaAs WZ-структуры в перпендикулярном к плоскости роста (обычно А (0001) или В (0001)) направлении (т.е. в тангенциальном направлении) понижается свободная поверхностная энергия α_s в сравнении с кубическим сфалеритным ZB-кристаллом. Другими словами, возникающий на фронте кристаллизации эффект формирования WZструктуры GaAs, имеющего стабильную объемную кубической фазу типа ZB, приводит к образованию ступеней, для которых свободная поверхностная энергия $\alpha_s(WZ) < \alpha_s(ZB)$ [36, 38-39].

Простейшее объяснение меньшей величины свободной поверхностной энергии α_S гексагональных НК дано в работе [23]. В случае кубического кристалла боковая поверхность обычно состоит из шести эквивалентных граней (110) или (211), в случае гексагональной фазы боковая поверхность ограничена шестью гранями $\{1\,\overline{1}00\}$ или $\{11\overline{2}0\}$. Подсчет числа оборванных связей, приходящихся на один монослой, в плоскости, перпендикулярной поверхности (111), дает значение 4/3 для кубической фазы и 1 для гексагональной фазы ($\alpha_s(ZB) = 1,5$ Дж/м², α_s(WZ) ≈ 1,13 Дж/м² [23]).

Косвенным свидетельством того, что ионная составляющая связи может приводить к возникновению дополнительных сил притяжения между соседними плоскостями {111} и отталкивания между плотноупакованными плоскостями $\{110\}$, является появление у ряда соединений $A^{III}B^{V}$ плоскостей скола {110} наряду с плоскостями {111} [37]. В подтверждение того, что увеличение доли ионной связи в ННК соединений А^ШВ^V способствует формированию вюрцитной структуры, свидетельствует также наличие стабильной гексагональной фазы у НК нитридных соединений, таких как AlN, GaN, InN, характеризующихся наибольшей долей ионной составляющей связи [38].

Таким образом, в смачивающем режиме роста НК $(\phi_0 > \theta)$ при высоком пересыщении в каплях катализатора и их малых размерах при образовании ступеней на фронте кристаллизации изменяется интенсивность движения атомов и расстояние между ними, что приводит к изменению интенсивности и характера сил связи в решетке сложного полупроводника, при этом создаются условия для кристаллизации НК GaAs в гексагональной структуре вюрцита. Для формирования WZ-фазы на фронте кристаллизации (111) НК GaAs под каплей в режимах, не способствующих кристаллизации ZB-фазы, требуется выполнение нескольких условий:

- наличие относительно малой величины свободной поверхностной энергии α_L капли катализатора для обеспечения смачивающего режима каталитического роста НК [9];

- наличие высокого пересыщения в капле катализатора, обеспечивающего высокую величину химического потенциала капли $\Delta \mu_{SL}$ для уменьшения угла роста НК за счет кинетической поправки $\Delta \phi$, зависящей от пересыщения и скорости кристаллизации [12];

 наличие малых размеров жидкофазных капель катализатора, способствующих повышению величины лапласовского давления в капле, благоприятствующего кристаллизации твердого раствора, обогащенного Ga [35], т.е. фазы с меньшим удельным объемом, и обеспечивающих вклад линейного натяжения в условия равновесия капли, что вследствие возрастания угла φ_0 также благоприятствует установлению смачивающего режима роста НК.

Итак, можно сказать, что влияние свободной поверхностной энергии сказывается на термодинамических условиях фазовых превращений при росте НК. В процессе роста НК возникают фазы, которые не образуются в данных условиях в данном веществе в массивном состоянии. С уменьшением размера НК вклад поверхностной составляющей в свободную энергию $F = F_V + F_S (F_V \, \text{и} \, F_S - \text{объемная и поверхно-}$ стная составляющие свободной энергии) увеличивается. И если в массивных образцах при некоторой температуре устойчива кубическая фаза НК, т.е. выполняется соотношение свободных объемных энергий $F_V^{ZB} < F_V^{WZ}$ (вклад F_S для массивных образцов несуществен), то при уменьшении размера с учетом поверхностной составляющей $(F_V + F_S)^{WZ} \le (F_V + F_S)^{ZB}$ при достаточно малых размерах становится устойчивой гексагональная фаза. Другими словами, для уменьшения полной свободной энергии F оказываются выгодными такие деформация и структурная перестройка кристалла, при которых поверхностная энергия будет уменьшаться.

Заключение

За 50 лет, прошедшие со времени обнаружения ПЖК-роста НК, исследователями была проделана огромная работа по установлению закономерностей процесса. Основными этапными результатами этой работы являлись следующие: критика теорий дислокационно-диффузионного роста НК [5, 6], обнаружение двухстадийности процесса роста НК и разработка представлений о роли жидкой фазы в этом процессе [1, 5], обнаружение радиальной периодической неустойчивости и установление кинетических закономерностей роста [6], обнаружение в газовой фазе зон питания НК и установление диффузионного режима роста [7, 9, 12], разработка принципов управляемого роста и выращивание регулярных систем НК [6, 7, 9], применение методов лазерной абляции для выращивания НК и получение нанопроволок и нанотрубок [14, 20, 28], применение метода квазиодномерного роста НК для структурной модификации полупроводникового материала (трансформация структуры: кубическая сфалеритная — гексагональная вюрцитная, получение кремниевых и германиевых нанотрубок) [22, 33, 39], разработка представле-

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

ний о смещении линий фазового равновесия на диаграммах состояния двойных и многокомпонентных наноразмерных систем [29, 30], разработка представлений о капельном механизме роста НК [7, 8, 9, 12, 30, 39, 40].

Что касается последнего результата, то его специалисты относят к разряду открытий еще одного механизма гетерогенного роста кристаллов. Капельный механизм ПЖК-роста имеет ту же природу, что и известные механизмы зародышевого и слоистоспирального роста монокристаллов при малых пересыщениях: облегчение кристаллизации при наличии моноатомной стенки на поверхности кристалла. Роль «рельефа» здесь играет периферия жидких капель. Принципиальное же отличие капельной схемы от вышеназванных известных механизмов заключается в источнике свободной энергии (сфероидизирующая капля), облегчающей кристаллизацию, и в источнике слоев роста: если в первых двух - это либо зародыши критических размеров, либо винтовые дислокации на поверхности, то в случае нитевидной кристаллизации действует другой, не рассматриваемый ранее источник генерации ступеней – замкнутая граница раздела трех фаз. Граница раздела трех фаз пред-

Список литературы

1. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapour-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth // Appl. Phys. Lett. 1964. Vol. 4, No. 5. P. 89-90.

2. Sears G.W. A Mechanism of Whisker Growth // Acta Met. 1955. Vol. 3, No. 4. P. 367-369.

3. Dittmar W., Neumann K. Z. Uber die Gestalt und Wachstum nadelformiger Kaliumkristall // Elektrochem, 1957. Vol. 61, No. 1. S. 70-73.

4. Blakely J.M., Jackson K. Growth of Crystal Whiskers // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37, No. 2. P. 428-430

5. Вагнер Р. Рост кристаллов по механизму паржидкость-кристалл. В сб.: Монокристальные волокна и армированные ими материалы / Под ред. А.Т. Туманова. М.: Мир, 1973.

6. Гиваргизов Е.Н. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.

7. Небольсин В.А., Щетинин А.А. Рост нитевидных кристаллов. Воронеж: ВГУ, 2003.

8. Небольсин В.А., Щетинин А.А. Роль поверхностной энергии при кристаллизации кремния по механизму пар-жидкость-кристалл // Неорган. матер. 2003. T. 39, № 9. C. 899-903.

9. Dubrovskii V.G., Cirlin G. E., Sibirev N. V. e.a. New Mode of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth // Nano Lett. 2011. Vol. 11. P. 1247-1253.

10. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1972.

ставляет собой постоянно действующий и создающий условия для непрерывного роста источник ступеней на периферии фронта кристаллизации под каплей, качественно аналогичный незарастающей ступеньке винтовой дислокации в механизме слоисто-спирального роста, но энергетически более выгодный, чем спираль. Капельный механизм, как и дислокационный механизм кристаллизации, проявляет себя и в обратном процессе при образовании внутренних полостей в кристаллах («отрицательных» НК) аналогично дислокационным ямкам травления.

Решение проблемы прикладного использования НК, и прежде всего, нанопроволок и нанотрубок, в первую очередь будет зависеть от стоимости их производства в макроскопических количествах, которая в настоящее время достигает нескольких десятков долларов за один грамм. Если эта проблема будет успешно решена, то можно надеяться на широкомасштабное применение указанных материалов в измерительной технике, наноэлектронике, химической технологии. Нитевидные кристаллы – это новые перспективные материалы для микро- и наноэлектроники XXI века.

References

1. Wagner R.S., Ellis W.S. Vapour-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth // Appl. Phys. Lett. 1964. Vol. 4, No. 5. P. 89-90.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

2. Sears G.W. A Mechanism of Whisker Growth // Acta Met. 1955. Vol. 3, No. 4. P. 367-369.

3. Dittmar W., Neumann K. Z. Uber die Gestalt und Wachstum nadelformiger Kaliumkristall // Ζ. Elektrochem, 1957. Vol. 61, No. 1. S. 70-73.

4. Blakely J.M., Jackson K. Growth of Crystal Whiskers // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37, No. 2. P. 428-430

5. Vagner P. Rost kristallov po mehanizmu paržidkosť-kristall. V sb.: Monokristal'nye volokna i armirovannye imi materialy / Pod red. A.T. Tumanova. M.: Mir, 1973.

6. Givargizov E.N. Rost nitevidnyh i plastinčatyh kristallov iz para. M.: Nauka, 1977.

7. Nebol'sin V.A., Ŝetinin A.A. Rost nitevidnyh kristallov. Voronež: VGU, 2003.

8. Nebol'sin V.A., Ŝetinin A.A. Rol' poverhnostnoj ènergii pri kristallizacii kremniâ po mehanizmu paržidkosť-kristall // Neorgan. mater. 2003. T. 39, № 9. S. 899-903.

9. Dubrovskii V.G., Cirlin G. E., Sibirev N. V. e.a. New Mode of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth // Nano Lett. 2011. Vol. 11. P. 1247-1253.

10. Najdič Û.V. Kontaktnye âvleniâ v metalličeskih rasplavah. Kiev: Naukova dumka, 1972.

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015

2015

⊕ ISJ

11. Гиваргизов Е.И. Роль адсорбционных слоев при эпитаксии пленок и нитевидных кристаллов. В кн.: Рост кристаллов. 1980. Т. 13. С. 27-33.

12. Небольсин В.А., Щетинин А.А. Механизм квазиодномерного роста НК Si и GaP из газовой фазы // Неорган. матер. 2008. Т. 44, № 10. С. 1033–1040.

13. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников. М.: Металлургия, 1988.

14. Schmidt V., Senz S., Gosele U. Diameterdependent growth direction of epitaxial silicon nanowires // Nano Lett. 2005. Vol. 5. P. 931-935.

15. Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications (Oxford, Butterworth Heinemann, 2000). http://www.ipc.bas.bg/PPages/Kash/Monograph.htm.

16. Wacaser B. Nanoscale Crystal Growth / Doctor. dissert. Lund University, Sweden, 2007.

17. Loskiewicz W. High Temper-High Pressures // Przeg. Gom.-Hutn. 1929. Vol. 21. P. 583-611.

18. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х томах / Под ред. Н.П. Лякишева. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996.

19. Lensch-Falk J.L., Hemesath E.R., Perea D.E., Lauhon L.J. Show Affiliations Alternative catalysts for VSS growth of silicon and germanium nanowires // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. P. 849-857.

20. Dick K.A., Deppert K., Martensson T., Mandl S., Samuelson L., Seifer W. Failure of the vapor–liquid– solid mechanism in Au-assisted MOVPE growth of InAs nanowires // Nano Lett. 2005. Vol. 5. P. 761-764.

periodicals "Space"

International Publishing House for scientific

21. Tchernycheva M., Travers L., Patriarche G., Glas F., Harmand J.C., Cirlin G.E., Dubrovskii V.G. Auassisted molecular beam epitaxy of InAs nanowires: Growth and theoretical analysis // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 094313.

22. Persson A.I., Larsson M.W., Stengstrom S., Ohlsson B.J., Samuelson L., Wallenberg L.R. Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth // Nature Mater. 2004. Vol. 3, No. 10. P. 677-681.

23. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43, вып. 12. С. 1585-1628.

24 Binary alloy phase diagrams, 2nd edn., ed. by T.B. Massalski // ASM Int. Metals Park, Ohto, 1990.Vol. 1. P. 369.

25. Wang Y., Schmidt V., Senz S., Gösele U. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst // Nature nanotechnology. 2006. Vol. 1, No. 3. P. 186-189.

26. Wittemann J.V., Münchgesang W., Senz S., Schmidt V. Silver catalyzed ultrathin silicon nanowires grown by low-temperature chemical-vapor-deposition // J. of Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 096105.

27. Kamins T.I., Williams R.S., Basile D.P., Hesjedal, and Harris J.S. Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms // J. of. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. P. 1008–1016.

11. Givargizov E.I. Rol' adsorbcionnyh sloev pri èpitaksii plenok i nitevidnyh kristallov. V kn.: Rost kristallov. 1980. T. 13. S. 27-33.

12. Nebol'sin V.A., Ŝetinin A.A. Mehanizm kvaziodnomernogo rosta NK Si i GaP iz gazovoj fazy // Neorgan. mater. 2008. T. 44, № 10. C. 1033–1040.

13. Gorelik S.S., Daševskij M.Â. Materialovedenie poluprovodnikov. M.: Metallurgiâ, 1988.

14. Schmidt V., Senz S., Gosele U. Diameterdependent growth direction of epitaxial silicon nanowires // Nano Lett. 2005. Vol. 5. P. 931-935.

15. Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications (Oxford, Butterworth Heinemann, 2000). http://www.ipc.bas.bg/PPages/Kash/Monograph.htm.

16. Wacaser B. Nanoscale Crystal Growth / Doctor. dissert. Lund University, Sweden, 2007.

17. Loskiewicz W. High Temper-High Pressures // Przeg. Gom.-Hutn. 1929. Vol. 21. P. 583-611.

18. Diagrammy sostoâniâ dvojnyh metalličeskih sistem. Spravočnik v 3-h tomah / Pod red. N.P. Lâkiševa. T. 1. M.: Mašinostroenie, 1996.

19. Lensch-Falk J.L., Hemesath E.R., Perea D.E., Lauhon L.J. Show Affiliations Alternative catalysts for VSS growth of silicon and germanium nanowires // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. P. 849-857.

20. Dick K.A., Deppert K., Martensson T., Mandl S., Samuelson L., Seifer W. Failure of the vapor–liquid– solid mechanism in Au-assisted MOVPE growth of InAs nanowires // Nano Lett. 2005. Vol. 5. P. 761-764.

21. Tchernycheva M., Travers L., Patriarche G., Glas F., Harmand J.C., Cirlin G.E., Dubrovskii V.G. Auassisted molecular beam epitaxy of InAs nanowires: Growth and theoretical analysis // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. R. 094313.

22. Persson A.I., Larsson M.W., Stengstrom S., Ohlsson B.J., Samuelson L., Wallenberg L.R. Solidphase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth // Nature Mater. 2004. Vol. 3, No. 10. P. 677-681.

23. Dubrovskij V.G., Cyrlin G.È., Ustinov V.M. Poluprovodnikovye nitevidnye nanokristally: sintez, svojstva, primeneniâ // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2009. T. 43, vyp. 12. S. 1585-1628.

24 Binary alloy phase diagrams, 2nd edn., ed. by T.B. Massalski // ASM Int. Metals Park, Ohto, 1990.Vol. 1. P. 369.

25. Wang Y., Schmidt V., Senz S., Gösele U. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst // Nature nanotechnology. 2006. Vol. 1, No. 3. P. 186-189.

26. Wittemann J.V., Münchgesang W., Senz S., Schmidt V. Silver catalyzed ultrathin silicon nanowires grown by low-temperature chemical-vapor-deposition // J. of Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 096105.

27. Kamins T.I., Williams R.S., Basile D.P., Hesjedal, and Harris J.S. Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms // J. of. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. P. 1008–1016.

28. Небольсин В.А., Воробьев А.Ю. Роль поверхностной энергии при росте углеродных нанотрубок в процессе каталитического пиролиза ацетилена // Неорган. матер. 2011. Т. 47, № 2. С. 168-172.

29 Небольсин В.А., Щетинин А.А., Долгачев А.А., Корнеева В.В. Влияние природы металларастворителя на скорость роста нитевидных кристаллов кремния // Неорган. матер. 2005. Т. 41, № 11. С. 1425-1428.

30. Nebol'sin V.A., Shmakova S.S. Effect of the Geometric Factor on the Growth of Silicon Micro- and Nanowhiskers // Inorg. Mater. 2014. Vol. 50, No. 1. P. 1–5.

31. Gladkikh N.T., Niedernayer R., Spieqel K. Nachweis großer Schmelzpunkt serniedrigungen bei dunen Metallschichten // Phys. Stat. Sol. 1966. Vol. 15, No. 1. P. 181-192.

32. Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967.

33. Buffat P., Borel J.P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 13. P. 2287-2298.

34. Shtrikman H., Popovitz-Biro R., Kretinin A., Heiblum M. Stacking-Faults-Free Zinc Blende GaAs Nanowires // Nano Lett. 2009. Vol. 9, No. 1. P. 215-219.

periodicals "Space

International Publishing House for scientific

35. Лубов М.Н., Куликов Д.В., Трушин Ю.В. Кинетическая модель роста нитевидных нанокристаллов арсенида галлия // ЖТФ. 2010. Т. 80, Вып. 1. С. 85-91.

36. Harmand J.C., Patriarche G., P'er'e-Laperne N., M'erat-Combes M.-N., Travers L., Glas F. Analysis of vapor-liquid-solid mechanism for Au-assisted GaAs nanowire growth // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 203 101.

 Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Советское радио, 1968.

38. Suyatin D.B., Jain V., Nebol'sin V.A., Trägårdh J., Messing M.E., Wagner J.B., Persson O., Timm R., Mikkelsen A., Maximov I., Samuelson L., Pettersson H. Strong Schottky barrier reduction at Au-catalyst/GaAsnanowire interfaces by electric dipole formation and Fermi-level unpinning // Nat. Commun. 2014. No. 5. P. 3221.

39. Glas F., Harmand J.C., Patriarche J. Why does wurtzite form in nanowires of III-V zinc-blende semiconductors // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99. P. 146101.

40. Dubrovskii V.G., Physical consequences of the equivalence of conditions for steady-state growth of nanowires and the nucleation on triple phase line // Tech. Phys. Lett. 2011. Vol. 37, No. 1. P. 53-57.

28. Nebol'sin V.A., Vorob'ev A.Û. Rol' poverhnostnoj ènergii pri roste uglerodnyh nanotrubok v processe katalitičeskogo piroliza acetilena // Neorgan. mater. 2011. T. 47, № 2. S. 168-172.

29 Nebol'sin V.A., Ŝetinin A.A., Dolgačev A.A., Korneeva V.V. Vliânie prirody metalla-rastvoritelâ na skorost' rosta nitevidnyh kristallov kremniâ // Neorgan. mater. 2005. T. 41, № 11. S. 1425-1428.

30. Nebol'sin V.A., Shmakova S.S. Effect of the Geometric Factor on the Growth of Silicon Micro- and Nanowhiskers // Inorg. Mater. 2014. Vol. 50, No. 1. P. 1–5.

31. Gladkikh N.T., Niedernayer R., Spieqel K. Nachweis großer Schmelzpunkt serniedrigungen bei dunen Metallschichten // Phys. Stat. Sol. 1966. Vol. 15, No. 1. P. 181-192.

32. Glazov V.M., Zemskov V.S. Fiziko-himičeskie osnovy legirovaniâ poluprovodnikov. M.: Nauka, 1967.

33. Buffat P., Borel J.P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 13. P. 2287-2298.

34. Shtrikman H., Popovitz-Biro R., Kretinin A., Heiblum M. Stacking-Faults-Free Zinc Blende GaAs Nanowires // Nano Lett. 2009. Vol. 9, No. 1. P. 215-219.

35. Lubov M.N., Kulikov D.V., Trušin Û.V. Kinetičeskaâ model' rosta nitevidnyh nanokristallov arsenida galliâ // ŽTF. 2010. T. 80, Vyp. 1. S. 85-91.

36. Harmand J.C., Patriarche G., P'er'e-Laperne N., M'erat-Combes M.-N., Travers L., Glas F. Analysis of vapor-liquid-solid mechanism for Au-assisted GaAs nanowire growth // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 203 101.

37. Gorûnova N.A. Složnye almazopodobnye poluprovodniki. M.: Sovetskoe radio, 1968.

38. Suyatin D.B., Jain V., Nebol'sin V.A., Trägårdh J., Messing M.E., Wagner J.B., Persson O., Timm R., Mikkelsen A., Maximov I., Samuelson L., Pettersson H. Strong Schottky barrier reduction at Au-catalyst/GaAsnanowire interfaces by electric dipole formation and Fermi-level unpinning // Nat. Commun. 2014. No. 5. P. 3221.

39. Glas F., Harmand J.C., Patriarche J. Why does wurtzite form in nanowires of III-V zinc-blende semiconductors // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99. P. 146101.

40. Dubrovskii V.G., Physical consequences of the equivalence of conditions for steady-state growth of nanowires and the nucleation on triple phase line // Tech. Phys. Lett. 2011. Vol. 37, No. 1. P. 53-57.

Транслитерация по ISO 9:1995

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

-