

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

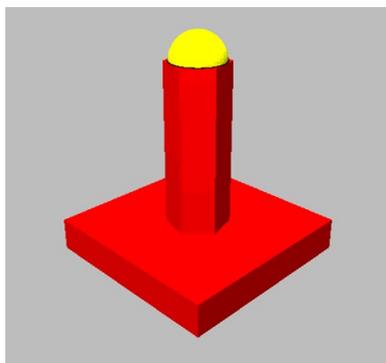
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

Кафедра химии и химической технологии материалов

В. А. Небольсин

**АКТУАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА
РОСТА НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ
ПАР→ЖИДКОСТЬ→КРИСТАЛЛ**

Учебное пособие



Воронеж
Издательско-полиграфический центр
«Научная книга»
2023

УДК 548.3(075)
ББК 24.521я73
НЗ9

*Издается по решению учебно-методического совета
Воронежского государственного технического университета*

Рецензент:
канд. техн. наук, доц. В. В. Корчагин

Небольсин, В. А.

НЗ9 Актуальные аспекты механизма роста нитевидных нанокристаллов пар→жидкость→кристалл : учебное пособие / В. А. Небольсин ; ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет». – Воронеж : Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2023. – 164 с. – ISBN 978-5-4446-1846-2. – Текст : непосредственный.

В учебном пособии дан анализ современного состояния и основных аспектов механизма роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) пар→жидкость→кристалл. Подробно обсуждены размерные ростовые эффекты, показана роль границ раздела фаз в формировании структуры и морфологии ННК. Детально рассмотрено влияние дисперсности, термодинамических и молекулярно-кинетических факторов на стабильный рост и совершенство структуры ННК.

Издание предназначено для аспирантов по специальности 2.6.6 «Нанотехнологии и наноматериалы» и магистров, обучающихся по направлению 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника», профиль «Материалы и устройства функциональной электроники». Пособие может быть полезно студентам направлений подготовки: 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» (профиль «Компоненты микро- и наносистемной техники»), по дисциплине «Химия наноматериалов и полимерные наносистемы»; 28.03.02 «Наноинженерия» (профиль «Инженерные нанотехнологии в приборостроении»), по дисциплинам «Физическая химия материалов и процессов электронной техники», «Материаловедение наноматериалов и наносистем», «Методы исследования наноматериалов и наносистем», «Методы исследования и метрология нанообъектов», а также интересно специалистам в области нанотехнологий, физики и химии твердого тела, физической химии, материаловедения.

Ил. 37. Табл. 2. Библиогр.: 262 назв.

УДК 548.3(075)
ББК 24.521я73

ISBN 978-5-4446-1846-2

- © ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2023
- © Оформление. Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Основные понятия и общие положения.....	10
1.1. Основные понятия, термины и определения.....	10
1.2. Методы получения наноматериалов.....	15
1.3. Фазовые и структурные размерные эффекты.....	17
1.3.1. Фазовый эффект.....	18
1.3.2. Конверсия структуры.....	19
1.4. Повышение реакционной способности.....	22
1.5. Понижение температуры Дебая.....	23
1.6. Понижение поверхностной энергии.....	23
1.7. Изменение периода решетки.....	26
1.8. Квантовый размерный эффект.....	27
1.9. Особенности технологии наноматериалов.....	28
2. Общие сведения о механизме роста.....	30
3. Физико-химическая природа механизма роста.....	47
4. Термодинамические аспекты роста.....	65
5. Формы роста и морфологическая стабильность.....	75
6. Нуклеация на трехфазной линии.....	84
7. Неопределенность краевого угла капли катализатора.....	93
8. Гистерезис краевого угла.....	96
9. Образование двойников.....	100
10. Примесная полосчатость.....	108
11. Формирование метастабильных фаз.....	109
12. Получение гетероструктур.....	120
13. Самокатализируемый рост.....	123
14. Огранка боковой поверхности.....	133
15. Вопросы для самоконтроля.....	137
Заключение.....	139
Список использованных источников.....	142

ВВЕДЕНИЕ

В 2024 году исполняется 60 лет со времени открытия американскими учеными Вагнером и Эллисом механизма роста нитевидных нанокристаллов (ННК) пар→жидкость→кристалл (ПЖК) [1]. Он изучался во многих работах. В результате проведенных исследований быстро меняются представления о механизмах синтеза ННК, о кинетике роста, об их структурных особенностях. Рост ННК по схеме ПЖК представляет собой явление быстрого по сравнению с эпитаксией пленок направленного роста столбчатых или игловидных кристаллов полупроводниковых материалов под влиянием каталитических частиц жидкофазных металлов (Ме). Кристаллы характеризуются высоким аспектным отношением длина/диаметр. ННК образуются благодаря существованию на вершине каждого кристалла пересыщенной капли эвтектического сплава кристаллизующего вещества с Ме (Au, Al, Ni, Ga, Pt, Pd, Cu, In, Sn и др.). По геометрическому признаку ННК относятся к квазиодномерным объектам с аспектным отношением длина/диаметр 10^1 - 10^3 и более. Скорости ПЖК-роста ННК почти на два порядка превышают скорости двумерной эпитаксии по механизму пар→кристалл (ПК) в аналогичных газофазных системах [2], а, следовательно, морфология кристалла определяется только формообразованием на границах раздела фаз по периметру смачивания. Характерной особенностью ПЖК-роста ННК является тенденция сохранять кристаллографическое направление роста, постоянную площадь поперечного сечения и слаборазвитую штриховку на боковой поверхности. Все это характеризует высокую стабильность положения границ раздела фаз на периметре смачивания капли.

За прошедшее время получены ННК сотен различных элементарных полупроводников (Si, Ge) [2, 3], полупроводниковых соединений (GaAs, InAs, GaP, InSb) [2, 3], твердых растворов ($\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$) [2] и других веществ, в том числе тугоплавких, как карбид кремния SiC и нитрид алюминия AlN [4], бор B [5], вольфрам W [6], оксиды Me (Al_2O_3 [7], ZnO [8] и др.), а также сегнетоэлектрик BaTiO₃ [9]. ПЖК-механизм

является основным механизмом роста углеродных нанотрубок [10] и пластинчатых кристаллов [11]. Кроме того, при высоких температурах ПЖК-роста эпитаксиальных пленок зародышеобразование также может проходить через жидкую фазу [2]. Поскольку кинетика и термодинамика физико-химических процессов с участием жидкой фазы существенно изменяются, то однородность эпитаксиальных структур тоже может нарушаться: при кристаллизации пленок Si, Ge и GaAs наблюдаются образование конусообразных фигур роста [2, 3].

В последние десятилетия исследовательский интерес к ННК вспыхнул с новой силой, что выливается в обилие публикаций по данной тематике. Достаточно указать на массу оригинальных статей [12-22 и др.], появляющихся каждый год. Концепция механизма ПЖК-роста подтверждена многочисленными экспериментами, а современными исследованиями существенно расширена, причем возникли новые представления о кристаллизации и новые методы выращивания кристаллических нитей. Специфическая анизотропная форма, высочайшее структурное совершенство и практически идеальная поверхность ННК придает им целый ряд важных физических свойств. Одним из проявлений важнейших свойств ННК являются их рекордные механические характеристики, выражающиеся в аномально высоких прочности и упругой деформации [2, 3]. ННК Si, например, обладают очень высоким коэффициентом тензочувствительности ($K=120-150$). Кроме того, для ННК Si характерен высокий температурный коэффициент сопротивления (ТКС) до $1,5-5\% \cdot K^{-1}$, а очень малые размеры кристаллов существенно снижают их инерционность. Всплеск интереса к полупроводниковым ННК, в последнее время, связан также с перспективами создания на их основе различных изделий электроники: однофотонных излучателей для квантовой связи, многоканальных полевых транзисторов с оболочковым затвором, эмиттеров с холодной эмиссией электронов, модулей оперативной памяти с высокой плотностью записи информации, высокоострых кантилеверов для зондовой микроскопии, наносенсоров, солнечных элементов и др. [24-26]. Кристаллы Si_xGe_{1-x} , легированные Au, идеальны для применения в качестве чувствительных материалов

фотоприемников инфракрасного излучения, а также в качестве материалов термоэлектрических генераторных батарей. ННК GaAs, InSb, GaP, InAs и др. являются перспективной кристалльной основой для создания широкополосных наноантенн оптического диапазона, микроминиатюрных смесителей частот и детекторов фаз, работающих в интервале частот до 100 МГц при 25 °С. Большим современным технологическим достижением можно считать получение регулярных систем ННК в эпитаксиальном процессе [27-29]. Несколько прорывных результатов последнего времени показали, что ННК обладают непревзойденными функциональными свойствами для дизайна/инженерии материалов на наномасштабном уровне [30, 31].

ННК принадлежат к классу объектов, размер которых очень мал, как минимум, в двух измерениях. Поэтому в ННК проявляются размерные эффекты. Это происходит тогда, когда радиус кристалла становится сравнимым с характерной длиной той или иной физической величины какого-либо физического процесса. Для явлений переноса – это длина свободного пробега частиц: для электропроводности – электронов, для теплопроводности – фононов. Для ферромагнитного упорядочения и сегнетоэлектричества – это размер домена, для эффектов упорядочения в сплавах – это размер домена упорядочения, для сверхпроводимости – корреляционная длина куперовской пары и т.п. Важным типом размерных эффектов выступают структурные эффекты в ННК. К ним относятся стабилизация в ННК структурных модификаций, отличных от тех, что реализуются в макрокристаллах тех же материалов, изменение межатомных расстояний (периода решетки) и, следовательно, плотности и многие другие.

Исследования механизма ПЖК-кристаллизации первоначально носили преимущественно описательный характер и относились к Si и Ge [2]. С 1965 года опубликовано большое число работ, в которых для объяснения механизма одномерной кристаллизации использовалась корреляция морфологических и кристаллофизических свойств ННК полупроводников с кинетикой их роста, компонентным составом газовой фазы, ориентацией и природой ростовой подложки [32-38]. Производились простейшие расчеты, касающиеся в основном

термодинамического анализа состава газовой фазы, результаты которых сопоставлялись с экспериментом. Однако в большинстве случаев основные выводы этих работ относились лишь к оценке режимов роста и лимитирующей стадии и не затрагивали глубинного механизма ПЖК процесса. Но важные и детальные исследования механизма роста ННК полупроводников были проведены Гиваргизовым [2]. Значимым результатом его исследований является получение «составных» ННК, то есть гетероструктурных кристаллов, состоящих из участков Si и Ge, Si и LaB₆, а также структур ZnSe/CdSe, GaP/GaAs, GaInAs/GaAs, InAs/GaAs и твердого раствора Ge_xSi_(1-x).

В настоящее время ННК выращивают методами химического газофазного осаждения (CVD) [2], металлоорганического газофазного осаждения (MOCVD) [39], молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) [40], химической пучковой эпитаксии (CBE) [41], лазерной абляции (LCG) [42] и др. Появление в современных технологиях новых прекурсоров (силан SiH₄, триметилгаллий (TMGa), триметилиндий (TMIn), тетрабутилаларсин (TBAs), арсин (AsH₃), фосфини (PH₃) и др.) позволило существенно снизить ростовые температуры до 350-700 °С, требуемые для распада химических соединений в температурном поле жидкой капли, существенно снизить давление ростовой атмосферы в вакуумных системах технологических установок (~0,015 Па для TMGa и TMIn и 0,15 – 0,20 Па для TBAs), уменьшить поперечный размер синтезируемых ННК до величины менее 10 нм [3].

Помимо технологического прогресса революционный скачок в развитии исследований по синтезу ННК дало появление современных электронно-микроскопических методов исследований с атомарным разрешением, а также уникальная возможность наблюдения процесса роста ННК *in situ* в камере высокоразрешающего микроскопа [12, 30, 31]. Несмотря на то, что электронная микроскопия высокого разрешения предъявляет жесткие требования к подготовке образцов и является локальным методом, получаемая таким образом информация бесценна, но требует серьезного осмысления. Достиженные экспериментальные результаты пока намного опережают фундаментальный анализ сложных ростовых процессов.

Следовательно, систематическое всестороннее и глубокое понимание механизма ПЖК роста ННК, а также других механизмов и элементарных стадий, сопровождающих ростовой процесс, остается задачей ближайшего будущего.

Необходимо сказать, что результаты экспериментальных исследований и современные представления о физике и технологии процессов роста ННК в литературе рассмотрены весьма подробно и широко. Мы рекомендуем заинтересованным читателям обратить внимание на недавние обзорные статьи по данной тематике [2, 14, 30, 31, 43-46] и книги [3, 47 и др.].

Впрочем, несмотря на очевидный научный прогресс в этой области, в международной литературе в последние годы наблюдается дефицит книг, охватывающих последние достижения по росту кристаллов из газовой фазы и из растворов или расплавов в целом, а не только по одному ПЖК-методу выращивания ННК. Ведь многие закономерности, наблюдаемые в процессе роста ННК, являются общими и для других методов кристаллизации [2, 48 -51]. Равным образом, все доступные нам учебные издания, вышедшие после 2005 года, являются широкоохватными. Авторы обзоров охватывают описанием разные стороны проблемы роста ННК, но, как правило, не сосредотачиваются на глубоком погружении в анализ физических и химических основ изучаемого явления. При этом многие закономерности роста ННК не могут найти трактовки в рамках существующих представлений о росте кристаллов. Поэтому настоящее учебное пособие посвящено анализу физико-химической природы проявления различных аспектов ПЖК механизма роста ННК полупроводников. В настоящем издании проанализированы и обобщены известные сведения о ПЖК механизме роста ННК, некоторых ростовых эффектах, с ним связанных, а также последовательно изложены собственные взгляды авторов по рассматриваемой проблеме. Основное внимание уделено открытым вопросам синтеза ННК трех наиболее важных полупроводниковых материалов – кремния, германия и арсенида галлия, но рассматриваются и другие материалы: оксиды, нитриды, сульфиды и др.

Настоящее учебное пособие является углубленным и дополненным изложением материала, посвященного ННК.

Освоение изложенного материала позволит аспирантам и студентам получить знания, необходимые для успешной профессиональной деятельности и проведения самостоятельных научных исследований. Для успешного освоения учебного пособия обучающимся необходимо обладать знаниями по определенным разделам химии (химия поверхности, химия растворов, химическая термодинамика), физике (физика твердого тела), различным разделам высшей математики.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Основные понятия, термины и определения

Дисциплины «Химия наноматериалов и полимерные наносистемы», «Физическая химия материалов и процессов электронной техники», «Материаловедение наноматериалов и наносистем», «Методы исследования наноматериалов и наносистем», «Методы исследования и нанометрология» как учебные дисциплины для направлений «Нанотехнология микросистемная техника» (профиль «Компоненты микро- и наносистемной техники») и 28.03.02 «Наноинженерия» (профиль "Инженерные нанотехнологии в приборостроении") преследуют своей целью формирование фундаментальных знаний в области физико-химических процессов при разработке материалов электронной и микросистемной техники и их применении для решения практических задач. Подготовка магистров по направлению 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» должна формировать также способность к выполнению самостоятельной научной работы.

Под материалами в общем случае понимаются твердые вещества, пригодные для применения в основных сферах жизнедеятельности человека. В зависимости от химического строения и состава материалы можно разделить на металлы и сплавы, полимеры и неорганические неметаллические вещества. По степени дисперсности (измельченности, раздробленности) материалы подразделяются на грубодисперсные (размер частиц более 100 мкм), мелкодисперсные (1-100 мкм) и ультрадисперсные (менее 1 мкм). Ультрадисперсные материалы включают в себя и наноматериалы. Префикс «нано» означает одну миллиардную часть от одного метра (10^{-9} м). Наноструктурированный материал – это материал с внутренней или поверхностной наноструктурой. В размерном ряду наноструктурированные материалы (наноматериалы) находятся между атомами (молекулами) и мелкодисперсными материалами, поэтому их свойствами можно целенаправленно управлять.

Наноматериалы обладают специфическими свойствами по сравнению с обычными частицами или структурами,

представляющими макроскопический материал. В большинстве случаев диапазон размеров наночастиц достаточно условен и составляет более 1 нм, менее 100 нм, около 10 нм хотя бы в одном измерении и т.п. В американской литературе признаются диапазоны 1-100 нм и 0,1-100 нм. Таким образом, нанодиапазон – это диапазон линейных размеров, примерно, от 1 до 100 нм. Верхний предел этого диапазона обычно рассматривается как приближение, поскольку за его пределами нанообъекты обладают неотъемлемыми свойствами. Нижний предел в этом определении (около 1 нм) был введен для того, чтобы исключить рассмотрение отдельных атомов или небольших групп атомов в качестве элементов нанообъекта (или наноструктуры).

Нанообъект - это материальный объект с линейными размерами в одном, двух или трех измерениях в наномасштабе. Данный термин распространяется на все дискретные объекты, включая ННК, линейные размеры которых находятся в нанодиапазоне.

Наночастица (частица) - нанообъект, трехмерные линейные размеры которого находятся в нанодиапазоне. Это единица дисперсной системы (порошка или коллоидного раствора), которая не может быть легко разделена с помощью обычных процессов разделения. Термин «частица» не может быть синонимом термина «крупца», так как последняя может состоять из нескольких зерен.

Дисперсная химическая система - это совокупность химических веществ (компонентов системы), состоящих, по крайней мере, из двух фаз, одна из которых обязательно дискретна, фрагментирована, а другая непрерывна.

Структура кристаллических наночастиц может принципиально отличаться от структуры кусковых кристаллов того же вещества. В наночастицах с уменьшением размера растет удельная поверхность, увеличивается ширина запрещенной зоны в полупроводниках, понижается температура плавления вещества, возникают явления баллистического транспорта электронов и другие явления. Эти эффекты проявляются, чаще всего, при размерах частиц менее 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются при размерах частиц менее 10 нм. Обычно наночастица содержит 10^3 – 10^8 атомов.

Независимые термодинамические свойства наночастиц наблюдаются потому, что внутренние степени свободы частиц статистически независимы от степеней свободы окружающей среды. Поэтому, например, формально выделенная группа из 10 молекул внутри однородной жидкости не может считаться наночастицей (наносистемой), так как не обладает такой независимостью.

Таким образом, наночастицы, из которых состоят наноматериалы, или которые, как самостоятельные единицы, входят в состав макрообъекта, обладают принципиально отличными физическими, химическими свойствами и могут быть названы самостоятельными фазами или “нанофазами”.

Нанофаза – это область или области материала с линейными размерами в одном, двух или трех измерениях, находящимися в нанодиапазоне и имеющая явные физические или химические отличия от других областей материала.

Ранее свойства гетерогенных систем описывались с помощью параметров или функций состояния, характеризующих каждую фазу в целом. Однако свойства областей фаз, прилегающих к поверхности, отличаются от свойств фаз в объеме. Фактически атомы или молекулы (молекулярные частицы), расположенные на поверхности каждой фазы, образуют особую поверхностную фазу, свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы. Молекулы, расположенные на поверхности, находятся в иной среде, чем молекулы, расположенные в объеме фазы, т.е. взаимодействуют как с частицами одного вида, так и с частицами разных видов. В результате средняя энергия частиц на границе раздела фаз, отличается от средней энергии тех же частиц в объеме фазы (причем энергия частицы на поверхности может быть как больше, так и меньше энергии частицы в объеме). Поэтому важнейшим свойством поверхностной фазы является поверхностная энергия, которая представляет собой разность между средней энергией частиц на поверхности и средней энергией частиц в объеме фазы, умноженную на количество частиц на поверхности.

Наноструктура - композиция взаимосвязанных компонентов из различных материалов, один или несколько из

которых имеют линейные размеры в наномасштабе. Это наноразмерный объект, хотя бы один размер которого попадает в диапазон наноразмеров, свойства которого определяются как размером, так и взаимным расположением атомов в пространстве. Граница между составными частями наноструктуры определяется границей прекращения определенных свойств.

С физико-химической точки зрения наноструктурированные материалы называют наноматериалами по признакам изменения свойств, связанных с малым линейным размером наночастиц. При таком подходе наноматериал – это материал, который по нанометровому размеру морфологических элементов сопоставим с одним или несколькими фундаментальными физическими параметрами этого материала: длиной свободного пробега электронов, длиной волны электромагнитного излучения, дебаевским радиусом экранирования, диаметром петли Франка-Рида для скольжения дислокаций, размером домена, периодом кристаллической решетки, размерными величинами спинодального распада, размерами границ существования фаз и др.

Поскольку линейный размер является важнейшим фактором и для наноразмерных систем отношение площади поверхности к объему велико, то поверхностные эффекты доминируют в нанофазе, в отличие от объемного состояния. Поэтому возникает вопрос, насколько маленькой должна быть система, чтобы ее можно было определить как наноструктурный материал.

Предполагается, что при значениях отношения объема образца V к объему элементарной ячейки V_c 10^5 - 10^6 образцы ведут себя как наноструктуры. Это также отражается в отношении числа атомных частиц в образце N к числу частиц в элементарной ячейке N_c . Соотношение N/N_c можно принять в качестве критерия, который определяет переход к объемному (массивному, макроскопическому) поведению так, что при $N/N_c > 10^5$ твердое тело ведет себя как объемное.

Далее предполагается, что переход в нанофазу из объема является фазовым переходом во всех исследованных случаях. Поэтому нанофазу следует рассматривать как отдельную фазу

материи, полностью находящуюся в квантово-механической области, и обращаться с ней необходимо соответствующим образом.

Если в массивных образцах при некоторой температуре стабильна фаза 1 так, что свободная энергия первой фазы $F_{V,1}$ меньше свободной энергии второй $F_{V,2}$

$$F_{V,1} < F_{V,2}. \quad (1)$$

то для наночастиц вследствие возрастания роли свободной поверхностной энергии при выполнении неравенства

$$\frac{\alpha_1 S_1}{V_1} > \frac{\alpha_2 S_2}{V_2}, \quad (2)$$

может оказаться при определенных размерах

$$F_{V,1} + \frac{\alpha_1 S_1}{V_1} > F_{V,2} + \frac{\alpha_2 S_2}{V_2}, \quad (3)$$

вместо фазы 1 будет устойчивой фаза 2. Здесь $\alpha_{1,2}$ - свободная поверхностная энергия фаз 1 и 2, $S_{1,2}$ и $V_{1,2}$ - площадь поверхности и объем соответствующих фаз.

Из условия равновесия

$$F_{V,1} + \frac{\alpha_1 S_1}{V_1} = F_{V,2} + \frac{\alpha_2 S_2}{V_2} \quad (4)$$

может быть определен критический размер, при достижении которого (или меньше которого) будет наблюдаться фазовый переход 1→2.

Следует сказать, что отдельный атом не является наночастицей, ни по размерам, ни по свойствам. Наночастица – это достаточно большая группа химически связанных между собой внутри частицы и частично связанных на поверхности атомов, это частица реального химического вещества. В отличие от наночастиц, к отдельному атому нельзя применить такие химические понятия как удельная поверхностная энергия, фаза,

дисперсность, химический состав и др. Отдельный атом – это физический объект структурированной материи. Однако отдельные макромолекулы, например, молекулы полимеров, достигающие линейных размеров в единицы микрометров, в полной мере можно отнести к наночастицам.

ННК представляют собой наноскопические монокристаллы, размеры которых в одном направлении во много раз больше, чем в остальных (аспектное отношение длина/диаметр 10^1 - 10^3 и более). По геометрическому признаку ННК относятся к квазиодномерным наночастицам, у которых поперечные размеры находятся в нанointервале, а длина может быть сколь угодно велика.

Технологический процесс производства изделий и материалов электронной техники включает в себя последовательности технологических (обработка, сборка и др.) и контрольных (определение параметров и характеристик) операций. Улучшению характеристик (габариты, энергопотребление, рабочая частота, стоимость) полупроводниковых приборов (микросхем, процессоров, микроконтроллеров и т. д.) способствуют совершенствование технологии и пропорциональная миниатюризация структуры.

1.2. Методы получения наноматериалов

В основе методами получения нанодисперсных материалов лежат два совершенно противоположных процесса – диспергирование и конденсация, приводящие, как не удивительно, к одинаковому результату. В соответствии с этим существует два основных метода получения наноматериалов: диспергационный и конденсационный. Кроме этих методов существуют также смешанные методы: диспергационно-конденсационные и конденсационно-диспергационные.

Среди диспергационных методов получения наноструктурированных материалов применительно процессам электронной и микросистемной техники можно выделить следующие:

- механическое диспергирование;
- проекционная масочная литография (УФ-литография и ИМПРИНТ-литография);

- наноструктурирование с помощью пленочных матриц, в том числе и нанопористых;

- химическое и электрохимическое травление.

К конденсационным методам получения наноматериалов относят:

- получение наночастиц химическим и физическим газофазным осаждением;

- вертикальное наноструктурирование гетерфазных материалов;

- получение наночастиц из коллоидных растворов с помощью золь-гель технологий;

- ионная имплантация;

- формирование регулярного поверхностного рельефа в виде наноточек.

Перечисленные диспергационные методы основаны на концептуальном подходе «сверху вниз», т.е. удаления излишних частей материала структуры с помощью процессов травления, а воспроизведение размеров элементов наноструктур осуществляется с помощью резистивных масок, создаваемых методами литографии. Конденсационные методы основаны на подходе «снизу вверх» и обеспечивают получение наноструктурированных материалов путем самоорганизации атомов и молекул в определенные структурные элементы.

В настоящее время развитие промышленной нанoeлектроники достигло топологических норм элементов интегральных схем по литографической длине затвора КМОП (комплементарные МОП-структуры)–транзистора 7-8 нм, а длина его канала – 5-7 нм. По мере уменьшения проектных норм элементов микросхем в единичном нанометровом и субнанометровом диапазонах технологические операции, основанные на традиционных физико-химических процессах с непрерывной подачей реагентов и прекурсоров, будут постепенно заменяться технологическими операциями, основанными на физико-химических процессах с дискретной (импульсной) подачей реагентов.

1.3. Фазовые и структурные размерные эффекты

Физические и химические свойства вещества в высокодисперсном состоянии зависят от размера частиц этого вещества (размерный эффект). Основные особенности влияния размерных эффектов в наноматериалах таковы:

- с уменьшением размера зерна в наноматериалах значительно увеличивается значение поверхностей раздела;
- свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале могут быть отличными от таковых для обычных крупнокристаллических материалов;
- размер кристаллитов по мере их уменьшения может быть соизмерим с характерными размерами некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в процессах переноса и др.);
- размерные эффекты в наноматериалах могут иметь квантовый характер, когда размер зерна (или размер области локализации свободных носителей) становится соизмеримым с длиной волны де Бройля.

В любом явлении переноса (электрический ток, теплопроводность, пластическая деформация и т.д.) носителю может быть приписана эффективная длина свободного пробега L_c . При фактической длине $L \gg L_c$ рассеяние носителей происходит в объеме и слабо зависит от размеров объекта. При $L < L_c$ ситуация существенно меняется. Вследствие влияния поверхности перенос частиц становится сильно зависимым от их размера.

Например, плотность электрического тока, подвижность носителей заряда и, следовательно, электропроводность зависят от линейных размеров объекта и параметров электрического поля. Поэтому при уменьшении размеров объекта до величины, сравнимой с длиной свободного пробега носителей заряда и меньше, свойства материала становятся зависящими от размеров. В явлениях электропроводности можно считать, что электрон движется в кристалле прямолинейно до тех пор, пока не встретится с дефектом решетки (примесными атомами, неоднородностями структуры и др.) и не рассеется. Средний отрезок пути, который проходит электрон между двумя

последовательными актами рассеяния, называется длиной свободного пробега электрона. В полупроводниках эта величина при 298 К составляет 50-100 нм. Поэтому при уменьшении линейных размеров полупроводника до значений, равных или меньших указанной длине свободного пробега электронов, его электрическая проводимость резко возрастает. В этом заключается суть наноразмерного эффекта электропроводности. Следовательно, к наноматериалам можно отнести такие нанодисперсные материалы, размер структурных элементов которых сопоставим с характерным корреляционным масштабом некоторой физической или химической величины, при превышении которой происходит смена механизма процесса.

Перечислим некоторые характерные длины, связанные с некоторыми химическими или физическими процессами и находящиеся в наноинтервале:

- длина свободного пробега электронов в металлах при 298 К – 10-100 нм;

- длина химической связи – 0,1-2,3 нм;

- радиус действия сил Ван-дер-Ваальса – 0,35 нм;

- толщина межфазной границы – 1-10 нм;

- ширина двойного электрического слоя – 1-1000 нм;

- толщина хемосорбционных слоев – 0,1-10 нм;

- длина волны ультрафиолетового спектра – 10-350 нм;

- длина волны де Бройля электрона – 0,1-10 нм;

- дебаевская длина экранирования – $0,6 \cdot 10^6$ нм;

- когерентная длина куперовских пар – 0,1-100 нм.

Большинство физических и химических явлений в наномире связано с волновой природой частиц, которые подчиняются законам квантовой механики. Если размерность в одной и координатах пространства порядка или меньше длины волны де Бройля носителей заряда, то, например, полупроводниковая структура превращается в резонатор, а спектр носителей заряда становится скачкообразным.

1.3.1 Фазовый эффект

В наноструктурированных материалах, в зависимости от характерного размера частиц, наблюдается изменение температур

фазовых превращений (понижение температуры плавления твердых тел, понижение температуры кипения капель жидкости, изменение температуры полиморфного перехода, смещение эвтектических точек и линий фазового равновесия на диаграммах состояния), стабилизация высокотемпературных фаз, возникновение фаз, вообще, не характерных для данного вещества, в том числе и аморфных.

Температура фазового перехода в наночастицах определяется уравнением Томсона

$$\frac{T_r - T_\infty}{T_\infty} = \frac{\Delta T}{T_\infty} = -\frac{2\alpha_1 v_1}{L_p r}. \quad (5)$$

Здесь T_r – температура фазового перехода малой частицы радиуса r , T_∞ – температура фазового превращения вещества, имеющего макроскопических размеры, v_1 – удельный объем, занимаемый фазой 1, L_p – скрытая удельная теплота фазового перехода. В условиях равновесия между твердыми наночастицами и их собственным расплавом уравнение Томсона определяет универсальный размерный эффект, понижения температуры плавления наночастиц. При равновесии капли жидкости с собственным паром последнее уравнение определяет зависимость температуры кипения капли от ее радиуса. Из соотношения (5) видно, что по экспериментальной зависимости $T_r(r)$ можно определить величину свободной поверхностной энергии α_1 .

Уменьшение температуры плавления с уменьшением размера наночастиц отмечалось во многих экспериментах. Например, температура плавления наночастиц золота при уменьшении их размеров до 2 нм понижается с 1064 до 400 °С. Однако в соответствии с выражением Томсона возникает логическое противоречие: при кристаллизации вещества из собственного расплава малый кристаллический зародыш не должен появляться до того, как превратится в твердое тело весь массивный объем расплава, поскольку любая малая частица конечных размеров должна иметь температуру плавления меньше, чем массивное тело. Отмеченная выше противоречивость формулы Томсона объясняется сделанным при

ее выводе допущением о постоянстве объема системы кристалл-расплав, что, например, при кристаллизации не выполняется.

Однако наряду с понижением температуры плавления при уменьшении γ понижается и энтропия плавления вещества, являющаяся мерой разупорядочения кристалла при фазовом переходе из твердого состояния в жидкое. Данный термодинамический эффект объясняется «размягчением» решетки нанокристалла при уменьшении его размера (см. п. 1.5.), поскольку энтропия плавления связана колебательными состояниями атомов в решетке.

1.3.2. Конверсия структуры

Для малых частиц свободная поверхностная энергия является заметной величиной относительно объемной энергии. Поэтому из выражения (3) видно, что для уменьшения полной энергии системы выгодно деформировать кристаллы таким образом, чтобы уменьшить поверхностную энергию. Такое уменьшение может быть достигнуто за счет изменения кристаллической структуры наночастиц по сравнению с крупнозернистым кусковым материалом. Поэтому наиболее благоприятной для нанокристаллических частиц является гранецентрированная кубическая (ГЦК) или гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структура. Так, в конденсированных пленках Nb, Ta, Mo и W при малой толщине наблюдается ГЦК-структура, возникновение которой обусловлено размерным эффектом. При больших толщинах данные пленки имеют объемно-центрированную (ОЦК) структуру массивных образцов. При уменьшении размера наночастиц некоторых металлов (Fe, Cd, Cr, Se) происходит трансформация кристаллической структуры в аморфную при достаточной подвижности атомов. Уменьшение свободной поверхностной энергии наночастиц может происходить не только за счет полного изменения кристаллической структуры, но и за счет некоторой ее деформации – в малых частицах могут возникать двойниковые структуры, происходить полиморфные превращения.

Например, в то время как в объемных, массивных материалах элементарных полупроводников A^{IV} и соединений

$A^{III}B^V$ существует постоянная кристаллическая структура, стабильная в нормальных условиях (за исключением высокоионных кристаллов, таких как InN, GaN, AlN) наноразмерные нитевидные нанокристаллы (ННК) обнаруживают как стабильные структурные фазы (объемные), так и нестабильные нанофазы. Так, ННК Si, Ge, GaAs, GaP, InAs, InP и др. в обычных условиях кристаллизуются как в кубической структуре (CUB) типа цинковой обманки (ZB) (объемная стабильная фаза), так и в гексагональной структуре (HEX) типа вюрцита (WZ) (метастабильная нанофаза). Последнее представляет собой удивительное явление, поскольку, например, HEX-фаза GaAs образуется при давлении среды в несколько десятков гигапаскалей, а ее наблюдение в объемном материале само по себе считается уникальным экспериментальным результатом. Эффект спонтанного образования WZ-фазы наблюдается для большинства ННК соединений $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, GaP, InP и др.) в различных ростовых технологиях. Сосуществование кристаллических структур ZB и WZ в образцах ННК было экспериментально подтверждено данными электронно-микроскопических исследований. Алмазоподобная HEX-фаза также была экспериментально обнаружена в ННК Si и Ge, выращенных на поверхности (111) Si методом газофазной эпитаксией из молекулярных пучков с Au-катализатором. Однако в массивных образцах решетка Si с координационным числом $K=4$ переходит в решетку с $K=6$ при $T > 1300$ K и давлении 20 ГПа, а Ge претерпевает подобный переход при $T > 900$ K и давлении 12 ГПа.

Полученные результаты загадочных полиморфных превращений при росте ННК до сих пор не получили удовлетворительного объяснения. Фазы ZB и WZ ННК GaAs, GaP, InAs, InP и др. различаются шириной запрещенной зоны. Это ограничивает движение заряда в гетероструктурах и смешанных сфелеритно-вюрцитных ННК, вызывает понижение подвижности и, как следствие, понижение электропроводности, а также ухудшение теплопроводности кристалла. Следовательно, ННК с полиморфной кристаллической структурой могут быть перспективны для применения в качестве термоэлектрического материала.

1.4. Повышение реакционной способности

Термодинамическая реакционная способность вещества определяется энергией Гиббса, которая характеризует способность вещества переходить в другое состояние (в другую фазу, вступать в химическую реакцию) и показывает, насколько далеко от равновесия находится состояние системы компонентов, или насколько далеко от равновесия находится вещество при определенных условиях. При изменении степени дисперсности вещества равновесие может смещаться, т.е. изменяется реакционная способность. Соответствующее изменение энергии Гиббса dG_D может быть выражено в виде комбинированного уравнения первого и второго законов термодинамики

$$dG_D = -SdT + Vdp, \quad (6)$$

где S – энтропия системы, V – занимаемый объем, p – давление в системе.

Для конкретного вещества V представляет собой мольный объем V_m и для $T=\text{const}$, подставляя в (6) соотношение Лапласа $dp=\alpha ds/dV$, где s – площадь поверхности, перепишем (6) в виде

$$\Delta G_D = \alpha V_m \frac{ds}{dV} = \pm 2\alpha V_m \frac{1}{r}, \quad (7)$$

Последнее выражение показывает, что увеличение реакционной способности за счет изменения дисперсности пропорционально кривизне поверхности наночастицы, т.е. ее дисперсности D . Степень дисперсности влияет также на равновесие химической реакции

$$-\Delta G_D^0 = RT \ln \left(\frac{K_D}{K} \right), \quad (8)$$

где ΔG_D – изменение термодинамического потенциала Гиббса, обусловленное дисперсностью, K_D и K – константы равновесия реакции с участием диспергированных веществ, учитывающие влияние дисперсности.

С повышением дисперсности увеличивается активность компонентов в ту или другую сторону, и изменяется константа равновесия в зависимости от степени измельченности исходных веществ и продуктов реакции.

Необходимо сказать, что проявление размерных эффектов в наноматериалах приводят к количественному скачку и качественно новому результату в его свойствах, значительно превышающих свойства материалов в макроскопическом состоянии.

1.5. Понижение температуры Дебая

С уменьшением размера наночастиц в кристаллических системах понижается температура Дебая, т.е. та температура, при которой возбуждаются все моды колебаний в данном твердом теле. Этот эффект объясняется изменением характерного спектра колебаний атомов в нанокристаллах. С уменьшением размера наночастиц в интервале 1-100 нм спектр колебательных состояний атомов «размягчается». «Размягчение» означает, что число низкочастотных мод увеличивается, а высокочастотных – сокращается. Такое изменение спектров связано чисто с поверхностными эффектами: поверхностным атомам присущи увеличенные амплитуды и уменьшенные частоты колебаний по сравнению с атомами в объеме кристалла. Однако при уменьшении размеров нанокристаллических частиц также происходит и некоторое понижение частоты колебаний атомов, расположенных в объеме.

1.6. Понижение поверхностной энергии

Избыточная свободная поверхностная энергия Гиббса наночастицы, отнесенная к единице площади ее поверхности, равна поверхностному натяжению γ вещества. Для сферической изотропной жидкой частицы избыточная энергия Гиббса G_s определяется как

$$G_s = \gamma S = \frac{3\alpha V}{r}, \quad (9)$$

где γ – удельная свободная поверхностная энергия наночастицы, S - площадь ее поверхности, V - объем, r – радиус.

Для кристаллической фазы вследствие неоднородности распределения химического потенциала в поверхностном слое величины поверхностной энергии α и поверхностного натяжения γ могут не быть одинаковыми. По причине анизотропии кристаллической решетки каждая грань кристалла имеет свои значения поверхностной энергии и поверхностного натяжения. Величина поверхностной энергии кристалла, у которого имеется M граней, N ребер и P вершин находится выражением

$$\alpha = \left(\sum_i^M \alpha_i S_i + \sum_j^N k_j I_j + \sum_k^P \varepsilon_k \right) S^{-1}, \quad (10)$$

где k_j I_j – энергия образования и длина j -го ребра, ε_k – энергия образования k -й вершины. Слагаемые в выражении (10) учитывают вклад граней, ребер и вершин кристалла в избыточную (свободную) поверхностную энергию.

Размерная зависимость свободной поверхностной энергии наночастиц является следствием сильного искривления границы раздела фаз между частицей и средой, в которой она находится. Термодинамическая теория, учитывающая влияние малого радиуса кривизны поверхности раздела фаз на свободную поверхностную энергию, впервые была разработана Толменом. Он получил уравнение, связывающее удельную свободную поверхностную энергию сферической наночастицы с ее радиусом кривизны в виде приближенного соотношения

$$\frac{\alpha_D}{\alpha} = 1 - \frac{2l_0}{r} + \left(\frac{2l_0}{r} \right)^2 + \dots, \quad (11)$$

где α_D – удельная свободная поверхностная энергия наночастицы при кривизне ее поверхности $1/r$, α – удельная свободная поверхностная энергия при плоской поверхности тела, l_0 – толщина поверхностного слоя (обычно принимается 1 нм).

Для частиц с $r \gg \alpha$ можно ограничиться первым членом разложения (11), т.е.

$$\frac{\alpha}{\alpha_D} = 1 + \frac{2l_0}{r}. \quad (12)$$

Из (12) следует, что поверхностная энергия заметно изменяется, когда радиус кривизны наночастицы становится соизмерим с толщиной поверхностного слоя вещества. Характер зависимости $\alpha_D(r)$ обусловлен знаком величины удельной свободной поверхностной энергии α . Если $\alpha > 0$, то для наночастиц будет наблюдаться уменьшение свободной поверхностной энергии. Если $\alpha < 0$, то, наоборот, α_D будет увеличиваться с уменьшением r .

Однако вопрос о размерах l_0 и структуре зоны, разделяющей границы между фазами в гетерофазных системах, является наиболее важным, но на сегодняшний день, пока, нерешенным. Но ответ на него важен как в физической химии поверхностей, так и в физико-химии наноматериалов. Расчеты параметра l_0 границы раздела жидкость/пар для аргона при температуре -183°C дают величину $0,36$ нм.

Возникновение искривленной линии трехфазного контакта характеризуется дополнительной деформацией соприкасающихся фаз и связано с некоторым энергетическим барьером, обусловленным действием линейной плотности энергии. Следовательно, в трехфазной системе необходимо учитывать и вклад свободной линейной энергии, характерной для границы, по которой соприкасаются поверхности раздела фаз, и которая отсутствует в системе из двух фаз. На линии трехфазного контакта возникает двумерное давление (или натяжение) $\alpha_\chi = \chi/\gamma$ (χ - удельное линейное натяжение), аналогичное лапласовскому давлению, возникающему при искривлении поверхности раздела фаз и обусловленному поверхностным натяжением.

Не учет линейного натяжения и пренебрежение им в расчетах может привести к занижению величины работы образования кристаллического зародыша при кристаллизации из расплава и раствора или работы образования капли жидкости при конденсации из газовой фазы.

1.7. Изменение периода решетки

С увеличением раздробленности массивных кристаллов до частиц с размерами, попадающими в нанодиапазон, происходит изменение как межатомных расстояний кристаллов, так и периодов кристаллической решетки. Например, методами электронографии было показано, что изменение диаметра частиц алюминия с 20 до 6 нм приводит к уменьшению периода решетки примерно, на 1,5 %. Кроме того, современными методами нейтронографии было установлено снижение периода решетки Al от 0,405 нм для массивных образцов до 0,402 нм для наночастиц с диаметром 40 нм.

Влияние размера кристаллических наночастиц на параметр решетки отмечено как для металлов, так и для элементарных полупроводников и химических соединений. Так, рентгеноструктурными методами было обнаружено, что нитевидные нанокристаллы Si с диаметром 100 нм образуют кубическую решетку с параметром 5,4303 нм, меньшим, чем параметр объемного кремния (5,4307 нм). Одним из распространенных объяснений уменьшения периода кристаллической решетки наночастиц является влияние избыточного давления Лапласа, возникающего за счет действия поверхностного натяжения и приводящего к сжатию кристаллической частицы. Однако, во-первых, зачастую экспериментально наблюдается не только сжатие, но и расширение наночастиц. При уменьшении размера нанокристаллов Si, Se, Cr, Pd параметры их элементарной ячейки увеличиваются. Если бы лапласовское давление, действительно, сжимало наночастицы, то сжатие всегда приводило бы к уменьшению периода решетки. А, во-вторых, с уменьшением размера частиц давление Лапласа должно возрастать, что для наночастиц должно было бы приводить к увеличению температуры плавления. Но, как сказано выше, практически наблюдается понижение температуры плавления наночастиц независимо от знака изменения их объема при плавлении.

Следовательно, учитывая то, что давление Лапласа не вызывает сжатия частицы и не может быть причиной уменьшения параметров решетки, уменьшение межплоскостного

расстояния перпендикулярно поверхности в наночастицах по сравнению с макро материалами можно объяснить асимметрией сил атомного взаимодействия, действующих на поверхностные атомы по сравнению с атомами, расположенными в объеме материала. Это может приводить к сдвиговой деформации и уменьшению межплоскостного расстояния атомов вблизи поверхности. Изменения константы решетки ярко выражены в пределах 5-6 атомных плоскостей с характерным размером 1-3 нм. Причина уменьшения межплоскостных расстояний в ННК кроется в уменьшении числа атомов, составляющих эти структуры.

Поскольку в плотноупакованных структурах поверхностная энергия минимальна, а уменьшение периода решетки приводит к увеличению плотности упаковки атомов, то можно сделать вывод, что размерная зависимость периода кристаллической решетки ННК является следствием уменьшения свободной поверхностной энергии наночастиц. Уменьшение периода решетки с уменьшением поперечного размера частиц требует дальнейшего изучения.

1.8. Квантовый размерный эффект

В нанокристаллах, характерный размер которых сопоставим с длиной волны элементарной частицы, возникают условия для квантования их энергии и расщепления энергетических зон на отдельные уровни. Так в широкозонных полупроводниках при электронном возбуждении могут возникать слабо связанные пары электрон-дырка. В этом случае при уменьшении размеров полупроводника квантовый размерный эффект проявляется, например, в увеличении энергии максимума полосы поглощения, смещении спектра люминесценции в коротковолновую область и др. Общий вид спектров становится похожим на спектры поглощения отдельных макромолекул или кластеров. Наноразмерные полупроводниковые кристаллы, обладающие подобными свойствами, называют «квантовыми точками».

При уменьшении размеров нанокристаллов квантовый размерный эффект приводит к тому, что у ферромагнитных материалов понижается температура Кюри (точка Кюри),

характеризующая фазовый переход второго рода, при котором ферромагнетики теряют свои постоянные магнитные свойства.

В нанокристаллических материалах квантовые размерные эффекты оказывают существенное влияние на электронные свойства наноматериалов, когда размер области локализации свободных зарядов соизмерим с длиной волны де Бройля

$\lambda \approx h/\sqrt{2m^*E}$, где h - постоянная Планка, m^* - эффективная масса электронов, E - энергия носителя заряда. В полупроводниках значения эффективной массы электронов и кинетической энергии малы ($m^* \sim 0.1m$, $E \sim 0,1$ эВ). Поэтому длина волны де Бройля составляет порядка 100 нм и квантовые эффекты (например, баллистический транспорт электронов, квантовая интерференция, туннельный эффект) могут быть легко обнаружены.

1.9. Особенности технологии наноматериалов

В технологии полупроводниковых материалов многие процессы очистки веществ и получения монокристаллов, эпитаксиальных слоев и пленок основаны на фазовых и химических равновесиях. Распределение компонентов между фазами во многом определяются свойствами компонентов в растворе, в том числе и коллоидном. Поэтому важно практически рассмотреть основные закономерности термодинамики химических реакций, термодинамики растворов фазовые равновесия и явления, протекающие на границах раздела фаз, включая фазы в нанодисперсном состоянии. В термодинамике параметры состояния относятся ко всей системе в целом. В неравновесных условиях, когда имеют место необратимые процессы переноса, термодинамические параметры относятся к отдельным участкам системы и рассматриваются как локальные ее характеристики. Однако к микрообъему допустимо применять обычные термодинамические характеристики (давление, температуру, концентрацию и т.п.), поскольку число молекул даже в малом объеме очень велико.

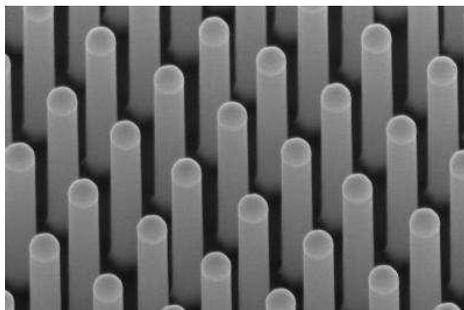
Одной из наиболее общих характеристик химической системы является энтропия, имеющая в состоянии равновесия максимальное значение. Протекание необратимых процессов в

сторону установления равновесия сопровождается возрастанием энтропии. Второй закон термодинамики необратимых процессов дает объяснение ряду используемых в технике процессов, таких как разделение компонентов термодиффузией, явления термоэлектричества и др. Здесь наличие разности температур в системе приводит к диффузии вещества и возникновению разности электрических потенциалов.

Получение полупроводниковых материалов современными методами молекулярно-лучевой и молекулярно-пучковой эпитаксии, газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений, магнетронным распылением позволяет вплотную подойти к проблеме управления свойствами на наноуровне. Масштабы технологических процессов в этой области чрезвычайно малы: в весовом измерении полный выход одного технологического цикла даже на промышленном уровне редко превышает 0,1-1 г. Наличие нетривиальной связи между физическими характеристиками частиц и их геометрией делает актуальной задачу контролируемого выращивания наноструктур с заданными размерами, плотностью и формой.

2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ РОСТА

ПЖК-механизм имеет ряд важных отличий и преимуществ в сравнении с другими механизмами и методами выращивания кристаллов (рис. 1). Отсутствие в ПЖК-процессе контакта кристаллизующего вещества со стенками тигля или формообразователя, как в методах Улитовского-Тейлора [52, 53] или Степанова [54], позволяет улучшать структуру получаемых монокристаллов. В качестве естественного формообразователя в ПЖК-методе выступает экваториальное сечение капли катализатора на вершине ННК [2, 55]. Задавая определенное расстояние от плоскости фронта кристаллизации до экваториального сечения капли посредством изменения ее объема и угла смачивания (по аналогии с изменением расстояния от кромки формообразователя на поверхности расплава до фронта кристаллизации в способе Степанова [54]), можно изменять геометрические и многие физические параметры выращиваемых ННК. Кроме того, формообразующая роль капли катализатора дает возможность получать ННК без ориентирующей подложки, например, методами аэротаксии [56, 57] или лазерной абляции [42], и является, таким образом, одним из направлений габитусного профилирования полупроводников.



1 мкм

Рис. 1. РЭМ-изображение регулярной системы цилиндрических ННК InP диаметром 180 нм и длиной 1.5 мкм, выращенных по ПЖК-механизму. Катализатор – Au [28]

Важной отличительной особенностью ПЖК-роста ННК в стационарных условиях является наличие внутренней самостабилизации формы и размеров поперечного сечения кристалла (рис. 1) [2, 55]. Суть ее заключается в наличии механизма отрицательной (стабилизирующей) обратной связи, в основе которого лежит условие постоянства угла роста φ_0 ННК ($\varphi_0 = \text{const}$) [55]. Отрицательная обратная связь ($d\varphi/dt < 0$, где φ - контактный угол капли на вершине ННК, отсчитываемый между касательной к поверхности капли, проведенной в точке на трехфазной линии (ТЛ, three phase line (TPL)), и осью ННК, r - радиус кристалла) приводит к тому, что возникшее отклонение от стационарного состояния ($\delta r > 0$ или $\delta r < 0$) ослабляется ($d\varphi < 0$ или $d\varphi > 0$), трехфазная кристаллизационная система становится капиллярно устойчивой, обеспечивая самостабилизируемый рост: при $\varphi = \varphi_0$ растет ННК постоянного радиуса, при $\varphi > \varphi_0$ кристалл расширяется, при $\varphi < \varphi_0$ кристалл сужается.

Проявление механизма самостабилизируемого роста ННК дает ответ на вопрос, где «кончается» газофазная эпитаксия пленок полупроводников через тонкую прослойку жидкого металла в аналогичных химических процессах [58] и «начинается» ПЖК-рост ННК [1]: «двумерная» газофазная эпитаксия пленок через слой жидкости отличается от «одномерного» ПЖК-роста отсутствием капиллярной устойчивости. Поэтому ПЖК-механизм правильнее называть «пар→жидкая капля→кристалл» или «ТЛ-механизм», подчеркивая тем самым роль капли, как жидкости малого объема, ограниченной поверхностью вращения, формирующую ТЛ по периметру смачивания, что точнее выражает суть явления.

Последовательный, двухстадийный фазовый переход, выражаемый термином «ПЖК-механизм», по сути, не соответствует понятию «механизм роста», принятому в кристаллографии и в физике конденсированного состояния. На сегодняшний день известны только три других механизма гетерогенного роста кристаллов: нормальный (модель Фольмера), зародышевый Фольмера-Коссея-Странского и дислокационный Бартона-Кабреры-Франка [59]). Данный термин, скорее всего, выражает не механизм, а транспортную схему, маршрут

осаждения вещества. Далее нами будет показана ключевая роль жидкой капли катализатора в создании пересыщения для роста ННК и в создании тройной границы раздела фаз по периметру смачивания как источника ступеней роста кристалла («ТЛ-механизм»), образование которой возможно только для жидкости малого объема (механизм пар→жидкая капля→кристалл). Здесь мы имеем, по сути, новый уникальный пример перехода количества (размера) в качество (рис. 2).

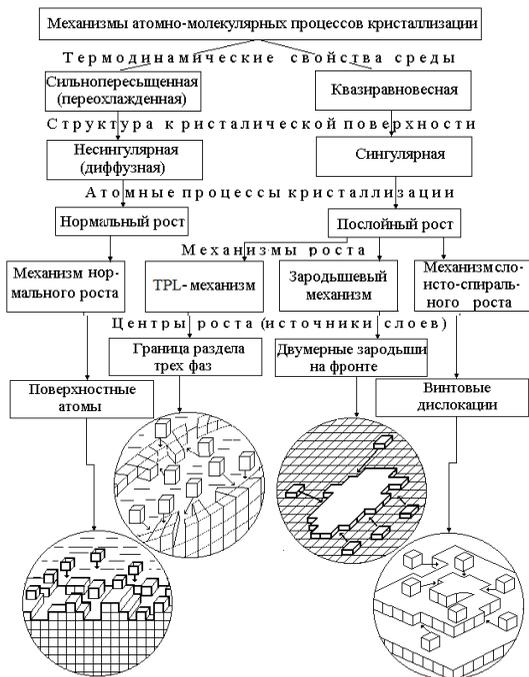


Рис. 2. ТЛ (TPL) - механизм в ряду моделей атомно – молекулярных процессов роста кристаллов

Но исторически сложившийся термин «ПЖК-механизм» в настоящее время является общепринятым в научной литературе и широко используется [1, 3, 33, 34, 37, 38, 60]. Потому, не отвергая самого этого понятия, необходимо определить его физический смысл. Здесь и далее под выражениями типа «ПЖК-механизм»,

«ПЖК-метод», «ПЖК-рост», «ПЖК-процесс» и некоторыми другими будем понимать один из методов кристаллизации с участием малой капли жидкости, в разных вариациях подчеркивающий его комбинированный характер.

С помощью ПЖК-механизма можно получать одномерные кристаллы с очень высокой степенью совершенства кристаллической решетки (рис. 3) [61]. Такая степень совершенства кристаллов не может быть получена никакими другими методами кристаллизации [49-51, 58]. Высокое структурное совершенство ННК, практическое отсутствие в них дислокаций, является следствием стремления системы к уменьшению межфазной энергии границы кристалла с жидким раствором малого объема так, что кристаллизация предпочтительно совершается таким образом, чтобы расположение атомов на поверхности и на соприкасающейся с ней атомной плоскости нового слоя было максимально сходным

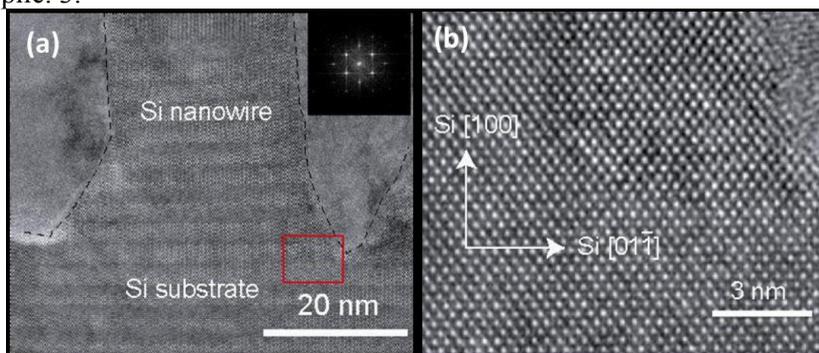


Рис. 3. ПЭМ-изображение ННК Si кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$, выращенного на кремниевой подложке $\{100\}$ темплатным методом, (а) и его увеличенное изображение (б) [61]

Сфероидизирующая капля при этом, поддерживая симметрию контактного угла, автоматически регулирует равномерность последовательного испускания ступеней роста по всей контурной границе, обеспечивая устойчивый рост и совершенство структуры ННК [1, 62]. Основные виды

непланарных кристаллических структур, получаемых сегодня с помощью ПЖК-механизма, показаны на схеме рис. 4.

Далее очень важно сфокусировать внимание на весьма важном отличительном признаке ННК, получаемых по ПЖК-механизму, - квазиодномерности формы. В соответствии с принципом Эренфеста [63] геометрическая форма частиц существенно влияет на характер зависимостей, связывающих их физические параметры. Например, из теории капиллярности следует, что изменение показателей степени от $n = -1$ в законе Лапласа (гипотеза о близкодействии молекулярных сил ($\sim r^{-1}$)), связывающего поверхностную энергию с внутренним давлением, до $n = 0$ в выражении Гиббса для линейной плотности энергии ($\sim r^0$) соответствует, по Эренфесту, переходу от двумерного объекта к одномерному [62, 63]. Также в уравнении Лапласа коэффициент при поверхностной энергии для сферических частиц равен 2, а для цилиндрических - 1. Последний факт, очевидно, имеет значение для анализа роста ННК цилиндрической формы.

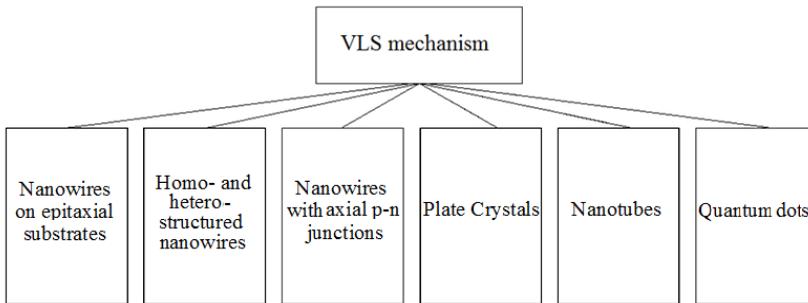


Рис. 4. Основные виды кристаллических структур, получаемых с помощью ПЖК-механизма

Еще один пример относится к теории теплоемкости для тонких пленок и ННК [64]. Из нее следует, что при низких температурах зависимость теплоемкости при постоянном объеме $C_V(T)$ для двумерных и одномерных объектов существенно отличаются от этих зависимостей для трехмерных кристаллов. Помимо этого, прочность одномерных ННК значительно больше

прочности макроскопических тел (трехмерных) [61]. В ННК могут возникать фазы, которые не обнаруживаются в пленках и трехмерных кристаллах [65] и др.

С учетом результатов [61-65] естественно предположить, для ННК принцип Эренфеста имеет фундаментальное значение. Однако в моделировании роста ННК [3, 38, 65], а также в теоретических моделях поверхностных явлений и свойств кристаллов [59], он еще не нашел применения, хотя его потенциальные возможности представляются здесь весьма и весьма большими, особенно для описания ультрананоразмерных систем ННК.

Преимуществом ПЖК-механизма является также большая вариативность в отношении предполагаемого поперечного размера ННК. Задаваемый диаметр выращиваемых кристаллов может варьироваться от нескольких единиц нанометров [66] до нескольких сотен микрометров [1]. При этом длина кристалла может быть сколь угодно велика.

Важно также и то, что из-за небольшой площади поперечного сечения ННК граница между кристаллом и Si-подложкой может быть лишена многих проблем, связанных с эпитаксиальным ростом пленок и несоответствием параметров решетки, таких как прораствание дислокаций и дефектов упаковки из несовершенной подложки, растрескивание из-за разности термического коэффициента расширения и др.

Особый интерес представляют ННК с поперечным размером порядка 10^2 периода решетки кристалла (период решетки Si 0,357 nm, Ge 0,357 nm, GaAs 0,357 nm, CdS 0,357 nm). Вклад поверхностной энергии в свободную энергию тонких ННК велик и влияет как на их равновесную форму, так и на фазовое состояние [2, 3, 65]. Еще в 1971 году Кришне [67] обнаружил фазовый переход 2H (структура вюртцита) \rightarrow 3C (структура цинковой обманки) в кристаллах SiC. Помимо этого, поперечные размеры ННК могут быть сравнимы с длиной пробега адсорбированных атомов и характеристическими расстояниями между центрами кристаллизации на подложке. Так при $T=727^\circ\text{C}$ средняя длина свободного пробега атома Si за время нахождения его на грани (111) Si равна $\sim 8,1 \cdot 10^{-7}$ м [68], что сопоставимо с диаметрами ННК. Поэтому рост ННК открывает

определенные возможности визуального наблюдения явлений, непосредственно связанных с механизмом процесса.

ПЖК-механизм позволяет формировать отсутствующие в природе осевые многопереходные гетероструктуры из разных материалов с некогерентными решетками типа Si/Si_xGe_{1-x}, InAs/InP, Si/Ge, In_xGa_{1-x}As/GaAs, GaAs_{1-x}Sb_x/InP, GaN/InAlGaN, GaP/GaAs [56-58] и создавать квантовые точки в теле ННК [69-71]. К примеру, в работе Хосеvara М. и др. [72] получены ННК гетероструктур GaP–Si–GaP–GaAs–GaP–Si (гибриды Si/GaAs с буферными слоями GaP). ННК являются весьма перспективными объектами для формирования бездислокационных (когерентных) ненапряженных гетероструктур, поскольку имеют свободные (ненапряженные) поверхности не только на вершине, но и сбоку [3]. Наличие свободных поверхностей способствует эффективной релаксации упругих напряжений, позволяющей выращивать когерентные слои с большей толщиной, чем в двумерной геометрии. Деформации, возникающие при этом из-за несоответствия решеток, могут быть легко компенсированы упругим расширением, особенно у ННК с малыми диаметрами. Поскольку капля катализатора ограничивает под собой размеры кристаллизуемой площадки, то в ННК Si, Ge, GaAs и др. с обычной кристаллографической ориентацией <111> дислокации несоответствия наклонены к оси кристалла под углом ~19,5° и выходят из него уже вблизи основания кристалла или в окрестности гетерограницы [73]. Основная часть ННК становится бездислокационной. Возможность расширения диапазона комбинаций материалов в ненапряженных гетероструктурах, создания сверхрешеток и квантовых точек также выступает одной из основных причин большого интереса к управляемому синтезу полупроводниковых ННК. Гетероструктуры расширяют круг решаемых с помощью ННК задач.

Важнейшим преимуществом ПЖК-механизма роста ННК является нетривиальная возможность формирования коаксиальных гомо- и гетероэпитаксиальных структур [74]. Двухэтапный процесс роста (осевой и радиальный) позволяет избежать вакуумных разрывов, окисляющего воздействия среды и этапов очистки поверхности, присущих эпитаксиальному синтезу протравленных полупроводниковых нанопроводов [31].

Вместе с тем, ПЖК-механизм дает уникальную возможность выращивать планарные кристаллы (располагающиеся в плоскости подложки) [75, 76] и кристаллы метастабильных фаз [77], которые в обычных условиях другими способами не могут быть получены. Кроме того, ПЖК-механизм позволяет использовать низкие температуры для синтеза кристаллов (350-700 °С) по сравнению с температурами газофазной эпитаксии по механизму ПК (700-1250 °С) [78].

Преимущества низкотемпературного роста заключаются в том, что при низких температурах не происходит сильной диффузии легирующей примеси и диффузионного размыва как анизотипных, так и изотипных переходов в полупроводнике. Это очень важно для формирования структурных элементов электронных компонентов в процессе роста ННК. Однако ростом ННК при низких температурах трудно управлять из-за окисления поверхности полупроводника и др.

Необходимо сказать, что системы для выращивания ННК чувствительны к загрязнениям окисной природы в гораздо большей степени, чем обычные системы для выращивания эпитаксиальных пленок [79, 80]. Это связано с принципиальной особенностью ПЖК-механизма – способностью металлической жидкой фазы катализировать процесс окисления Si, Ge, GaAs и др. [81]. С учетом того, что основные Me-катализаторы, обеспечивающие устойчивый высокотемпературный рост ННК Si, такие как Au, Pt, Pd, относятся к благородным металлам, оксиды которых неустойчивы, можно полагать, что O₂ оказывает, если не решающее, то определяющее влияние на стабильность роста ННК. Поэтому при выборе типа Me для катализирования роста ННК, помимо прочего, необходимо учитывать его термодинамическое сродство к O₂. Образование основного оксида (Au₂O, NiO, Cu₂O, FeO и др.) при окислении Me облегчает переход Si (Ge, GaAs и др.) из раствора капли катализатора в оксид SiO₂ (GeO₂, Ga₂O₃), т.е. окисление полупроводника, и затрудняет обратный переход, восстановление [81]. Al, Mg и Ti особо чувствительны к окислению по причине более низкого равновесного парциального давления кислорода $P_{O_2(Me_nO_m)}$ в реакции образования или диссоциации оксида металла Me_nO_m,

чем у диоксида кремния $P_{O_2}(SiO_2)$. Поэтому выращивание ННК Si с участием этих металлов требует очень большого вакуумирования ростовой камеры до давления менее 10^{-9} мбар и очистки газовых прекурсоров от O_2 и паров воды [81]. К сожалению, ННК SiC и Si_3N_4 также имеет склонность к окислению. В условиях пониженного давления реакция окисления SiC и Si_3N_4 сдвигаются в сторону образования SiO в виде газовой фазы вместо твердой фазы SiO_2 . В результате пленка SiO_2 , обычно играющая роль защитного бврьера, исчезает, и скорость окисления резко возрастает.

И еще одно преимущество ПЖК-механизма. Он позволяет обеспечить точный контроль позиционирования кристаллов на подложке и совместимость технологических операций со стандартным производством электронной компонентной базы на основе Si и других полупроводниковых материалов. Еще в 1962 году Такабаяши [82], заметив, что оксидные загрязнения мешают эпитаксиальному росту, предложил применить «технику маскирования». Впервые селективный рост регулярных систем ННК Si с диаметрами до 1 μm по окисным маскам был осуществлен Гиваргизовым [2]. В настоящее время это направление получило значительное развитие. Селективный рост достигается благодаря групповому формированию каталитических частиц одинаковых размеров и закономерным размещением на ростовой подложке [27-29].

Технология получения ННК любого из полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ (GaAs, GaP, InSb, AlN и др.), $A^{II}B^{VI}$ (CdS, ZnSe и др.), $A^{IV}B^V$ (Si_3N_4), $A^{III}B^{VI}$ (Al_2O_3), $A^{IV}B^{IV}$ (SiC) и др. совмещает химический синтез и выращивание монокристалла. Поскольку соединения GaAs и др. относятся к наиболее трудным материалам полупроводниковой электроники, то здесь понимание механизма процессов существенно более важно, чем в случае кристаллизации ННК элементарных полупроводников Si или Ge. Поэтому удельный вес работ по росту ННК соединений ($A^{III}B^V$ и др.) в настоящее время довольно высок. Здесь важно сказать, что интенсивные исследования и разработка технологии синтеза ННК $A^{III}B^V$ начались в 00-е годы, когда был уже накоплен значительный опыт в области получения нитевидных

микро- и нанокристаллов Si и Ge. Кроме того, промышленный прогресс в области полупроводниковой электроники пока связан главным образом с Si, и поэтому научные исследования по НК соединений $A^{III}B^V$ не сговываются в такой степени практическими требованиями сегодняшнего дня (за исключением, может быть, нитрида галлия [83]). Проблемой в получении и использовании НК полупроводников $A^{II}B^{VI}$ является их высокая реакционная способность по отношению к кремнию [84]. Например, при попытке вырастить CdS на Si-подложке на границе раздела между ними образуется сульфид кремния, который препятствует когерентному сопряжению решеток Cd и Si. Помимо того, сера, участвующая в росте CdS, сама вступает в реакцию с Si, стравливая его [84].

Двойные полупроводниковые фазы $A^{III}B^V$ интересны тем, что они имеют высокую подвижность электронов (GaAs $9,5 \cdot 10^3$ см/(В·с), InAs $3,3 \cdot 10^4$ см/(В·с)), поскольку кремниевые микросхемы уже подошли к своему пределу быстродействия. Многокомпонентные полупроводниковые соединения также весьма перспективны для применения в качестве солнечных элементов. Они обладают высоким КПД, приближаясь к пределу Шокли-Квайсера [85], отличаются высокой стабильностью параметров и устойчивостью к воздействиям окружающей среды [86]. Но использование полупроводников $A^{III}B^V$ в промышленном масштабе все еще ограничено из-за высокой стоимости материалов подложек. Однако выращивание НК GaAs, GaP, InSb, InAs, InP, GaSb легко можно осуществить на Si-подложках [77, 87-91]. Все сказанное в отношении ростовых работ по полупроводниковым нанопроволокам $A^{III}B^V$ справедливо и для исследований газофазной кристаллизации НК соединений $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^{VI}$ и др., развитие которых еще более отстает от достижений ростовых технологий НК Si и Ge. Кроме того, важной нерешенной технологической задачей выращивания НК сложных полупроводников является необходимость интеграции процесса их синтеза с технологическими операциями кремниевого промышленного производства.

Следует сказать, что в отсутствие энергетических препятствий к формированию когерентных структур и открывающимся перспективам в инженерии кристаллической

фазы, на первый план выходят проблемы управляемого роста ННК с воспроизводимыми геометрическими и электрофизическими характеристиками [30, 31]. До сих пор, несмотря на огромный интерес к контролю процесса роста ННК и проблемам понимания его механизма, а также на все предпринимаемые усилия, добиться управляемого и хорошо воспроизводимого роста ННК пока не удается.

Одна из главных ростовых проблем здесь связана с непредсказуемыми скачками кристаллической структуры формирующихся кристаллов, градиентами композиционного состава и образования изломов [1, 92, 93]. Например, в результате роста ННК Si с участием каталитических частиц Cu (GaAs с участием жидкофазных капель Au или Ga (рис. 5), InP в присутствии частиц In или Ga и др.) наряду со стабильной в объемной фазе кубической (CUB) структурой (алмазной (DB) для Si, Ge и цинковой обманки (ZB) для GaAs, InP и др.) спонтанно возникают нестабильные гексагональные (HEX) структуры типа вюрцита (WZ), образуются двойниковые кристаллы и др. [77].

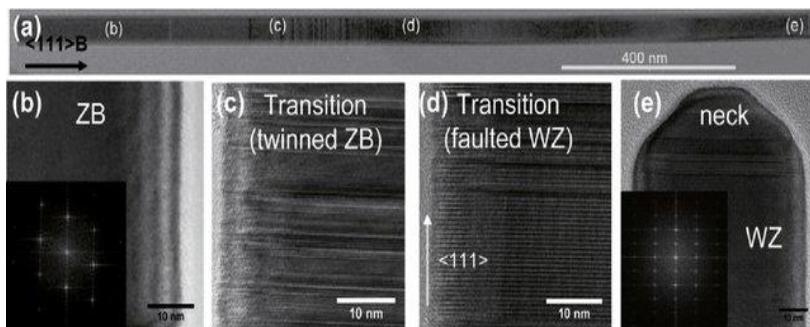


Рис. 5. ПЭМ-изображение нанопроволоки GaAs [94]. Образец был выращен на покрытой оксидом кремния подложке при 630 °С. Нижняя часть нанопроволоки имеет кристаллическую структуру ZB с очень низкой плотностью дефектов упаковки в сегменте. Переходные области (а-е) показывают появление сначала двойниковой плоскости, затем дефектов упаковки. Верхняя часть - чистый WZ

Своеобразие проблемы заключается и в том, что при контакте со смачивающей жидкостью малого объема выбросы

кристаллической фазы и политипизм, каким-то образом, связаны с величиной краевого угла капли катализатора на вершине ННК. При углах смачивания, близких к 90° , возникают сегменты вюртцитной фазы, а увеличение контактного угла до $120-140^{\circ}$ вызывает укладку атомов в конфигурации ZB [77].

Другая проблема – спонтанное поведение капли катализатора в процессе роста ННК, в результате чего образуются сферолитные, игловидные, ветвящиеся, спиралевидные, ламеллярные кристаллы [7, 95, 96]. Спонтанность означает, что взаимодействия, ответственные за равновесие капли на вершине ННК, проявляются в локальных масштабах (рис. 6). Другими словами, капля строит кристалл под себя. Возникает также явление радиальной периодической неустойчивости [97, 98]. Зачастую рост ННК по непонятным причинам и вовсе отсутствует. Кроме того, даже если удастся обеспечить определенную степень управляемости в отдельном единичном процессе, например, для системы Si-Au, то остается нерешенной проблема стабильности и воспроизводимости, т.е. многократной повторяемости геометрических характеристик и электрофизических параметров ННК от процесса к процессу, от партии к партии.

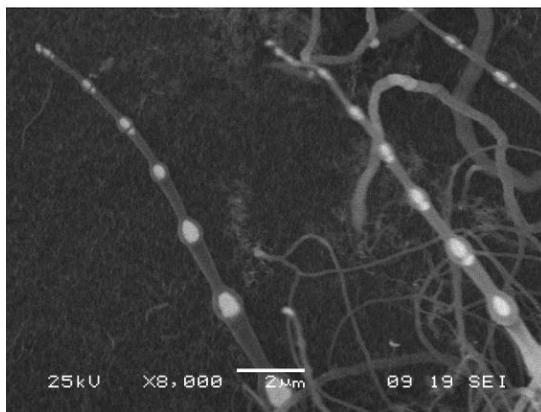


Рис. 6. Радиальная периодическая неустойчивость роста ННК Ge в системе Au-Ge с периодическим захватом катализатора

Жидкая фаза – а капли катализатора в ПЖК-процессе жидкие – является промежуточной между газообразной и кристаллической фазами. И если кристалл достаточно нагрет, то в условиях, когда происходит переход из газообразного состояния в кристаллическое и наоборот, наличие промежуточной фазы является естественным. Однако необходимо помнить, что капля может находиться как в состоянии пересыщения и, следовательно, возможности кристаллизации ННК, так и недосыщения, и, следовательно, - возможности испарения кристалла через каплю и образования «отрицательных» ННК [2].

Необходимо также сказать, что селективность процесса ПЖК-роста на активируемых Me участках поверхности подложки является неполной. На неактивируемых участках, т.е. не покрытых каплями катализатора, также происходит эпитаксиальный ПК-рост кристаллов, хотя и существенно более медленный. Однако можно создать условия, чтобы осаждение по ПК-механизму свести к минимуму. При этом необходимо иметь в виду, что ПК-осаждение кристаллизуемого вещества на боковой поверхности цилиндрических ННК существенно тормозится или подавляется вовсе [1-3]. Причина заключается в том, что вследствие эффекта Гиббса-Томсона давление насыщенного пара над выпуклой боковой поверхностью с очень маленьким радиусом кривизны (< 100 нм) значительно выше, чем над плоской растущей поверхностью (подробнее см. раздел «Огранка боковой поверхности»). Следовательно, пересыщение над поверхностью с положительной кривизной понижено, что ограничивает скорость ПК-кристаллизации.

Существенная особенность ПЖК-роста ННК по сравнению с классическими методами вытягивания монокристаллов из собственного расплава методами Чохральского [49], Степанова [54], зонной плавки [50], Киропулоса [99] или методом Вернейля [51] заключается в том, что процесс протекает в изотермических условиях, и распределение каждого компонента между газовой фазой и жидким катализатором определяется не фазовым, а химическим равновесием. Поэтому, независимо от диаграммы фазового состояния, коэффициент распределения может быть меньше 10^{-10} или выше единицы. Указанной особенностью можно

объяснить удивительный, на первый взгляд, катализируемый Au рост ННК бора ромбоэдрической β -фазы в потоке H_2 , содержащего пары BCl_3 или BBr_3 [100]. Дело в том, что согласно фазовым диаграммам Au-B, бор не растворяется в золоте. Возможное объяснение этому – рост кристаллов из газовой фазы в CVD процессе протекает в существенно более необратимых условиях. При высоких пересыщениях растворы становятся неидеальными и приводят к отклонению от закона Генри.

Удивление также вызывает тот факт, что в процессе ПЖК-роста ННК в бинарной или многокомпонентной системах при высоких концентрациях катализатора (когда кристалл и расплав сильно различаются по составу) концентрационное переохлаждение на фронте кристаллизации не играет никакой роли, как и в чистых расплавах [101]. Отсутствие большого градиента температуры в капле катализатора, очевидно, служит причиной того, что плоская поверхность раздела кристалл/жидкость обладает морфологической устойчивостью.

Основные процессы ПЖК-кристаллизации ННК Si, Ge, GaAs и др. требуют внешнего подвода реагентов [2, 3]. Поэтому, естественно, возникает вопрос, каким образом может осуществляться стабильный рост ННК в нестабильных динамических (открытых) системах? Действительно, общей проблемой всех динамических систем является обеспечение стационарного (или запрограммированного) подвода активных компонентов газовой фазы. Эта задача проще решается в гидридных (SiH_4 , GeH_4) и некоторых других системах, поскольку исходные реагенты находятся в газовых баллонах [102]. В хлоридных ($SiCl_4$) [29, 103] или иодидных (SiI_4) [29, 104] системах реагенты находятся в жидком состоянии и необходимо специальное термостатирование источников. Но, в любом случае, во всех химических системах требуется стабилизация потока пара или газа. В проточных реакторах даже теоретический предел выхода кристаллизующегося вещества существенно ниже 100 %. Также необходима глубокая очистка как реагентов, так и газаносителя от кислорода, влаги и других газообразных примесей.

Для выращивания ННК с участием Au, Pt, Ni, Pd и др. используют реакторы низкого давления. Обычно базовое давление составляет около 10^{-6} mbar, что вполне достаточно для

стабильного роста ННК с благородными металлами. Применение реакторов пониженного давления необходимо для интенсификации ростовых процессов. Это объясняется тем, что понижение давления в системе обеспечивает смещение химического равновесия газофазной реакции выделения, например, Si в сторону образования продуктов реакции и увеличения термодинамического выхода, поскольку обе реакции $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ и $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$ протекают с увеличением числа молей вещества и поэтому существенно зависят от давления.

Очень важно, что коэффициент распределения компонентов между газовой, жидкой и твердой фазами [36] также зависит от парциальных и общего давления в системе, т.е. не является константой даже для узкого диапазона значений основных параметров. Поскольку газофазные системы малоинерционны, то уже небольшие колебания режима потока на входе в реактор приводят к изменению состава капли катализатора.

И еще одно наблюдение, касающееся необратимости процессов роста ННК. О необратимости процессов роста ННК в методах МВЕ и термического разложения SiH_4 свидетельствуют высокие термодинамические пересыщения и низкие температуры кристаллизации $T = (0,25 - 0,5)T_{\text{melt}}$ (здесь T_{melt} – температура плавления), вследствие чего перестройка решетки в закристаллизовавшемся объеме кристалла практически исключена, а поверхностная диффузия сильно подавлена. Таким образом, формирование микрорельефа поверхности ННК происходит в более необратимых условиях и при очень низкой диффузионной подвижности атомов. На практике это проявляется в том, что структурно совершенный ННК легче получить, чем кристалл с хорошей поверхностью [105].

Заметим, что при кристаллизации из расплава в однокомпонентной системе перемещение границы раздела фаз происходит в среде постоянной плотности [106]. При ПЖК-росте это справедливо лишь с той оговоркой, что концентрация кристаллизующего вещества претерпевает резкий скачок на границах раздела жидкость/газ и кристалл/жидкость. При кристаллизации с участием газообразных прекурсоров и

газофазных химических реакций (например, $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$; $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$), по крайней мере, один из компонентов газовой фазы вообще отсутствует в исходной фазе в свободном состоянии [107, 108]. Очевидно, что относительная плотность кристаллизуемого вещества при таком фазовом превращении изменяется на несколько порядков. Это весьма резкое различие плотности исходной фазы и кристалла имеет большое значение для стабилизации параметров ННК.

Разложение силана (SiH_4) или германа (GeH_4) - реакция необратимая [107]. Помимо этого, ни один из компонентов реакции разложения того же SiH_4 не является травителем кристаллизуемого вещества (Si) [109]. С другой стороны, хлоридный метод ($\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$, $\text{GeCl}_4 + \text{H}_2$), где реакция обратимая, позволяет получать более совершенные слои. Но исходный реагент в этой реакции является травителем кремния (германия). Скорость осаждения Si в реакции взаимодействия SiCl_4 и H_2 становится существенной лишь при температуре 500°C и выше. Рост ННК при высоких температурах (выше $950\text{-}1000^\circ\text{C}$) предпочтителен с точки зрения возможности более широкого выбора Me -катализаторов по причине их высокой эвтектической температуры, выше которой при соответствующих концентрациях Si не образуются силицидные фазы. Ведь, согласно фазовым диаграммам температура эвтектики в системе Me-Si составляет: Cu (802°C), Pt (979°C), Ni (993°C), Mg (950°C), Mn (1145°C), Pd (892°C), Fe (1205°C), Ti (1330°C), Cr (1310°C) [2]. Силановый метод позволяет увеличить скорость нуклеации. Силановая реакция имеет меньшую энергию активации, чем хлоридная. Эта реакция способна протекать с заметной скоростью уже при $350\text{-}500^\circ\text{C}$.

Необходимо сказать, что вследствие низкой плотности исходного газофазного состояния вещества рост ННК из газовой фазы является суммарным статистическим эффектом большого числа соударений, актов распада и десорбции отдельных молекул, где кооперативные процессы играют важную роль [110]. При определенных условиях здесь возможны даже критические явления. Но, все-таки, взаимонезависимые, некооперативные элементарные акты в ПЖК-процессе преобладают, и это определяет структуру ННК, кристаллографическую ориентацию,

распределение компонентов и сегрегацию примесей. Приходится считаться с непредсказуемостью поведения каждой частицы.

Резюмируя изложенное, можно констатировать, что, несмотря на значительные успехи в изучении механизма ПЖК-роста, до сих пор физико-химическая природа этого явления, даже для элементарных полупроводников, остается не до конца понятной, вызывает дискуссии и споры. Основная проблема применения этого механизма состоит в том, что не удается обеспечить воспроизводимый и повторяемый рост кристаллов.

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА МЕХАНИЗМА РОСТА

ПЖК - единственный известный в природе пример комбинированной кристаллизации, когда в процессе одновременно участвует три фазы. Одновременное участие трех фаз - принципиальный отличительный признак ПЖК-кристаллизации от всех других способов, где одномоментно задействовано не более двух фаз (газофазная и жидкофазная эпитаксия, выращивание из расплава, зонная плавка и др.) [49, 111-113]. Следовательно, число степеней свободы (число независимых переменных) в трехфазной системе существенно выше, чем в системах пар-твердое и жидкость-твердое. Это дает возможность подбирать специальные условия кристаллизации ННК для каждой из исследуемых фаз, а также исследовать влияние различных параметров (температура, давление, механизм реакций и т.п.) на свойства получаемых проводов каждой из фаз.

Упрощенно суть ПЖК-механизма применительно к росту ННК в двухкомпонентной системе Au-Ge (без учета равновесия паровой фазы) иллюстрируется фазовой диаграммой эвтектического типа (рис. 7). Из диаграммы следует, что существуют такие сочетания состава и температуры, которые лежат между кривыми солидуса и ликвидуса. Следовательно, полупроводники, о которых идет речь, не могут, будучи в твердом и жидком состояниях, находиться в фазовом равновесии при любых условиях. Это означает, что не существует никакого другого устойчивого размещения атомов, которое было бы промежуточным между жидким и твердым состояниями, а из жидкой фазы выпадают кристаллы.

Пусть частица Au, помещенная на пластину германия, при температуре T образует жидкий сплав Au-Ge (рис. 7 б) [115]. При микро- и наноскопических размерах и высокой температуре любая жидкофазная капля Me вследствие избыточной поверхностной энергии и подвижности жидкости приобретает сферическую форму,

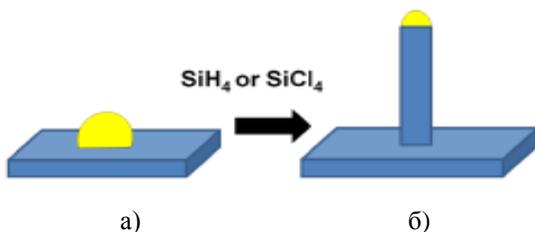
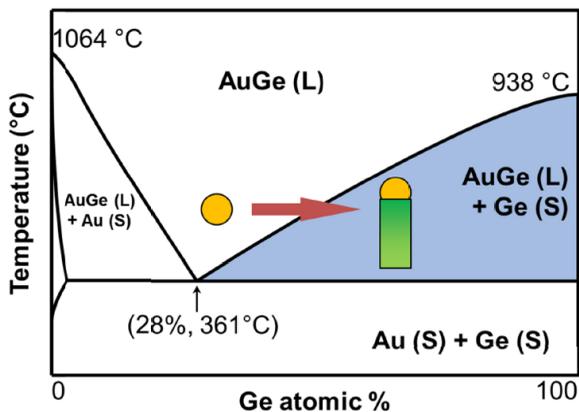


Рис. 7. Схема фазовой диаграммы Au-Ge (а) и схема ПЖК-метода для системы Au-Si (б) [114]

не деформируется силой тяжести, а на вершине ННК представляет собой сферический сегмент (рис. 8). Жидкая фаза находится в контакте с избытком Ge, что обеспечивает равновесность ее состава C_L . Поскольку германий растворяется в Au анизотропно, фронт растворения ограничен плоскими гранями. Атомы Ge из пара (газовые потоки GeCl_4 , GeH_4 и др.) конденсируются преимущественно на участке жидкого сплава Au-Ge состава C_L . Сплав пересыщается атомами Ge до некоторого критического состояния, при котором германий начинает кристаллизоваться на границе раздела твердой и жидкой фаз, в результате чего жидкая капля постепенно поднимается вверх над подложкой, оставаясь на вершине растущего кристалла. Небольшое количество Au захватывается

растущим ННК и, в конечном итоге, если кристалл достаточно длинный, оно полностью расходуется.

В определенных условиях могут возникать более сложные формы, чем одиночная проволока. Точно такой же процесс протекает и с Si, и с другими веществами при использовании Au [2], Ag [116], Al [117], Co [118], Cu [15, 119], Ga [120], Gd [121], Dy [113], Fe [42], Bi [122], In [123], Mg [120], Mn [120], Ni [124], Os [120], Pt [125], Pd [2], Pb [126], Sn [23, 127], Te [126], Ti [128], Zn [126] и др. Естественно, что количественные параметры процесса роста при этом изменяются, так как фазовые диаграммы двойных систем кремния с этими Me отличаются от диаграммы состояния Au-Ge.

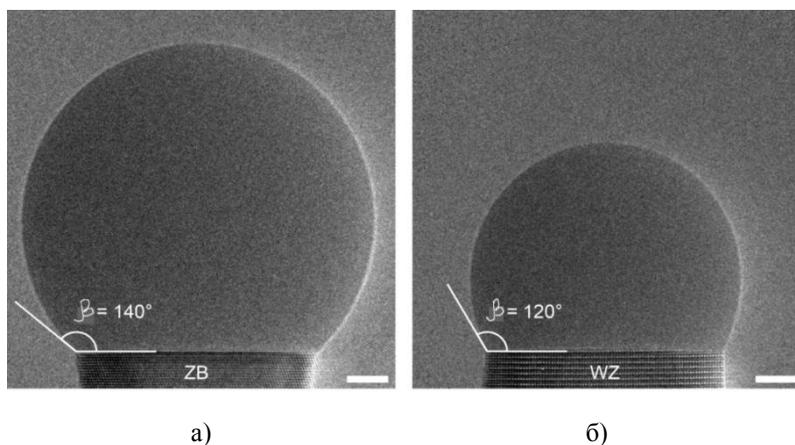


Рис. 8. Изображения вершин ННК GaAs со структурами ZB (а) и WZ (б) [91]. Катализатор – Ga

Видим, что для роста ННК, по какой-то причине, наиболее эффективны как катализаторы жидкофазные частицы именно металлов. При выращивании ННК, во многих случаях, на вершине кристалла наблюдается капля Me-Ge (Me-Si, Me-Ga-As и др.) в виде усеченной сферы. Сферичность формы капли характеризует ее жидкофазное состояние и приводит к формированию трехфазной границы, в определенных условиях выступающей в качестве источника ступеней роста [129, 130].

Однако, не все металлы, образующие, например, легкоплавкие эвтектики с кремнием (Ag, Al, Au, Ga, In, Tl), оказывают заметное влияние на рост ННК Si. Это говорит о том, что жидкофазную каплю на вершине ННК нельзя рассматривать только как резервуар для растворения Si или Ge или как среду, доставляющую кристаллизуемый материал для постройки кристалла, но и как катализатор химических процессов, ускоряющий рост кристалла [1, 2].

Из самой сути ПЖК-механизма следует, что в процессе роста ННК должна участвовать жидкая фаза, в которой растворяется кристаллизуемое вещество. Однако из широкого класса соединений только ННК оксидов (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др.) могут расти с участием жидких фаз, в которых кристаллизуемое соединение при растворении не диссоциирует. Все остальные соединения (GaAs, GaP, SiC, InAs, AlN, ZnSe, Si_3N_4 , ZrC, AlSb, CdS, TiB_2 и др.) диссоциируют при переходе в жидкую фазу. Поэтому растворы, участвующие в росте ННК этих соединений, должны содержать компоненты соединения в свободном состоянии (например, атомарные Ga и As при получении ННК GaAs). Но, по-видимому, и при росте ННК оксидов участие таких жидких фаз также должно быть более вероятно, так как жидкие эвтектические расплавы оксидов, как правило, хорошо растекаются по поверхности твердых кислородных соединений. Следовательно, при хорошей смачиваемости рост ННК Al_2O_3 , SiO_2 и др. был бы невозможен. Отметим еще, что эвтектики в тройных системах образуются, в основном, при более низких температурах, чем эвтектики в двойных системах из тех же элементов.

Для более глубокого понимания физико-химической природы ПЖК-механизма роста ННК необходимо раскрыть механизм действия жидкой фазы, как решающего фактора однонаправленного роста. Скорость ПЖК-роста ННК в некоторых процессах столь велика, что это не может быть объяснено одной лишь интенсификацией массообмена в газовой и жидкой фазах. Действительно, увеличение скорости химической реакции может быть достигнуто либо путем увеличения эффективной плотности активных центров катализатора, либо снижением высоты активационного барьера.

Одной из особенностей жидких частиц является их подвижность – значительно более высокая, чем у твердых частиц [131]. Помимо прыжкового механизма, для капелек можно рассматривать также механизм «перекатывания». Аналогично, вращательная подвижность для частиц внутри жидких капель и самих капель, как изотропных частиц, характеризуется большей степенью свободы, чем для твердых тел. Оба типа подвижности (трансляционная и вращательная) существенны для того, чтобы данная частица нашла себе наиболее подходящее место на ступени микрорельефа, межфазной границе или изломе при кристаллизации. Вращательная подвижность частиц в жидкой фазе имеет большое значение для образования двойников и метастабильных фаз в ННК [77]. Другая особенность жидкой фазы заключается в ее способности легко изменять свою форму. Хотя поверхностное натяжение стремится придать малой капле жидкости сферическую форму, при определенных условиях, например, хорошем смачивании кристаллической поверхности, повышением температуры до сотен градусов, интенсивность движения частиц возрастает. Капельки растекаются вдоль поверхности. Обе эти особенности жидкой фазы играют решающую роль в ПЖК-механизме роста ННК [1, 2].

Нельзя забывать и о возможности переохлаждения даже крупных жидкофазных частиц (за пределами нанодиапазона). Что касается нижнего предела по размерам, то здесь существование жидких частиц может быть обусловлено как снижением температуры плавления из-за эффекта Гиббса-Томсона [2], так и действием правила ступеней Оствальда, предполагающего относительно длительное существование метастабильного состояния.

Так, переходу термодинамически неустойчивой HEX-структуры ННК GaAs в устойчивую при комнатной температуре и атмосферном давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па CUB-структуру GaAs препятствует высокий потенциальный барьер реакции $\text{GaAs}_{(\text{HEX})} \rightarrow \text{GaAs}_{(\text{CUB})}$, равный 384 Дж (24 эВ) на пару атомов [65]). Причиной этого является большая энергия атомизации гексагонального GaAs порядка 960 кДж (10 эВ) на число Авогадро N_A атомов [3]. На постоянную Авогадро связей в GaAs приходится таким образом 430 кДж. Это очень большая величина

даже по сравнению с прочной связью в молекуле H_2 , равной 213,53 кДж на число N_A атомов. Однако само же уменьшение стандартной энтальпии системы в этом переходе очень мало и не превышает 1 Дж/моль.

Кроме того, необходимо учитывать и миграцию вещества капель катализатора малых размеров в более крупные капли (так называемое «оствальдовское созревание») [132, 133]. Вследствие расходования того же Au бесконечно длинный ННК из капли данного размера вырастить невозможно. Механизмом миграции здесь, очевидно, является поверхностная диффузия атомарного золота [134]. По оценкам при коэффициенте диффузии атомов Au на Si(111)-подложке $D_{\text{dif}}=10^{-12} \text{ м}^2\cdot\text{с}^{-1}$ в течение $3\cdot 10^2 \text{ с}$ радиус области распространения мигрирующих атомов составляет 17 $\mu\text{м}$. Подходящей моделью для описания процессов этого типа в присутствии катализаторов, образующих легкоплавкие эвтектики, является модель «двумерной жидкости». Конечно, миграцию больших ансамблей атомов, слабо связанных с подложкой, нельзя полностью исключить. Вследствие этого объем малых капель катализатора в процессе роста ННК будет уменьшаться, а больших – увеличиваться (рис. 9).

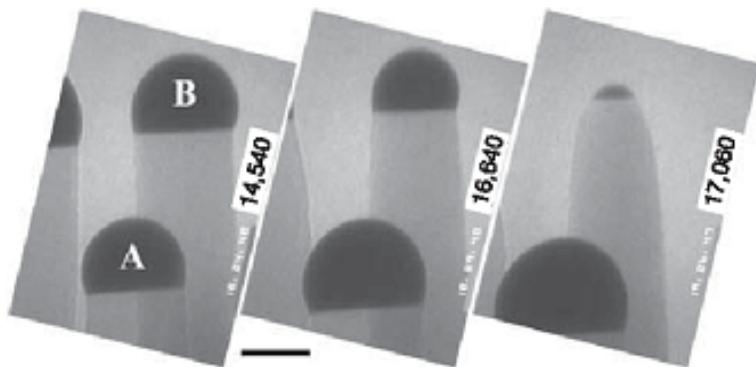


Рис. 9. Покадровые снимки роста ННК Si в сверхвысоковакуумном электронном микроскопе при 928 К. Цифры на снимках показывают время роста в секундах, масштабная линейка – 50 нм [132]

Необходимо понимать, что жидкая капля на вершине ННК выполняет сразу несколько функций: служит растворителем для кристаллизуемого материала [1], является катализатором, ускоряющим химическую реакцию кристаллизации [2], играет роль формообразователя для ННК [55], выполняет функцию источника легирующей кристалл примеси [36], выступает в качестве интенсификатора массообменных процессов между паровой и твердой фазами [2], представляет собой резервуар для химических реакций образования новых соединений (силицидов, германидов и др.) [14], является индифферентом к реакциям окисления и испарения [79] и т.п. В связи с этим трудно подобрать Me, удовлетворяющий сразу всем требованиям к выполнению вышеперечисленных функций. Единственным Me, наиболее полно удовлетворяющим всем этим требованиям, является Au [79]. Золото имеет низкое давление насыщенных паров (менее 10^8 mbar для температуры ниже 800 °С) и из-за этого почти не испаряется; химически стойко в агрессивных средах; имеет низкую температуру эвтектики (с кремнием 363 °С, что означает удивительно сильное снижение температуры плавления по сравнению с температурами плавления чистого Au или чистого Si); хорошо растворяет Si, Ge, GaAs (концентрация Si в эвтектической точке сплава Au-Si 19 % (атомн.)), что предопределяет возможность создания высоких пересыщений в кристаллизационной среде для роста ННК; не образует низкотемпературных химических соединений, обладает хорошей жидкотекучестью и др. Высокая растворимость Si в Au приводит к тому, что сплав Au-Si не смачивает поверхность твердого кремния, а угол смачивания β на вершине ННК составляет более 90° [135]. Кроме того, золото имеет очень малую растворимость в твердом Si (Ge, GaAs и др.) и является хорошим электродным материалом для создания омических контактов к ННК Si и Ge n-типа проводимости, обладающих низкими переходными сопротивлениями.

Несмотря на то, что Au является лучшим катализатором для роста ННК элементарных полупроводников и соединений, с его применением возникает две фундаментальные проблемы. Оно создает глубокие уровни в энергетическом спектре полупроводников и имеет высокий коэффициент диффузии в Si

или Ge, а поэтому несовместимо со стандартами электронного производства [136]. Проблема усугубляется еще и высокой химической инертностью золота, что делает очистку ростового оборудования и материалов от Au-загрязнения весьма трудной. К тому же, как сказано выше, для атомов Au наблюдается поверхностная миграция по Si из капель малых размеров в более крупные, и этот процесс происходит за 2-3 минуты [137]. Результатом такой миграции Au является формирование ННК с положительной и отрицательной конусностью.

Поанализируем далее физико-химическую природу одной из ролей металлического катализатора. Согласно фазовым диаграммам для абсолютного большинства Me-катализаторов, обеспечивающих устойчивый рост ННК Si при $T=1000$ °C, растворимость кремния в жидком Me равна или превышает 50 % (атомн.). Так для систем Au-Si, Al-Si растворимость (в атомных единицах) составляет 50 %, для Cu-Si - 55 %, Ni-Si - 65 %, Pd-Si - 55 %, Pt-Si - 70 %. Поэтому для упрощения понимания примем кремний в качестве растворителя в растворе Me-Si. Тогда обозначим мольную долю атомов Si через N_1 , а мольную долю Me через N_2 . В этом случае согласно первого закона Рауля понижение давление насыщенного пара Si над раствором капли Me-Si $\Delta P/P_0$ (здесь $\Delta P=P_0-P$, где P_0 - давление насыщенного пара над чистым растворителем, P - давление над раствором) будет зависеть от мольной доли атомов Me в составе капли N_2 или от мольной доли атомов Si ($1-N_1$). Чем меньше концентрация атомов Si в жидкой капле Me-Si, тем ниже давление его насыщенных паров над раствором. Понижение давления насыщенного пара кремния означает увеличение пересыщения кристаллизующего материала над каплей раствора. Следовательно, физико-химическая природа движущей силы в ПЖК-механизме роста ННК заключается в образовании раствора кристаллизующего вещества Me-Si (двухкомпонентная система), приводящего к понижению давления насыщенного пара Si над каплей катализатора по сравнению с чистым кремнием (однокомпонентная система). Последующее разбавление раствора кремнием будет способствовать увеличению движущей силы процесса роста ННК. Понижение давления насыщенного пара над раствором кристаллизующего вещества является одной

из причин того, почему скорость роста ННК Si почти на два порядка превышает скорость роста эпитаксиальных пленок Si в аналогичных технологических условиях [2]. Сказанное относится и к другим химическим системам (Pt-Si, Au-Ge, Au-Ga-As и др.).

При ПЖК-росте ННК соединений с участием стороннего катализатора, например, при росте ННК GaAs с участием Au, металлический элемент (элементы группы II и III, такие как Ga) легко растворяется в золоте в любых количествах. В то же время неметаллический элемент (элементы V или VI группы, например As) плохо смешивается с катализатором [138]. В типичных условиях роста это означает, что зарождение нового слоя или ступени под каплей катализатора запускается химическим потенциалом металлических частиц (Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd и др.), а завершение роста ступени ограничено неметаллическими частицами (As, P, Sb, N, Se, Te и др.) из-за нехватки доступных атомов. Следовательно, скорость роста ННК соединений лимитируется диффузией элементов V или VI группы.

Поясним это на примере процесса роста ННК GaAs с участием Au. Пусть после кристаллизации концентрация As в растворе составляет 10^{20} см⁻³, т.е. один атом мышьяка приходится на 100 атомов Au и Ga. При низких температурах раствор окажется пересыщенным. Выделяющаяся фаза представляет собой соединение GaAs. Если принять, что зародыш выделяющегося GaAs имеет размер в десятки нанометров, то для этого As должен собраться к месту выделения из объема раствора, сопоставимого с 10^8 элементарных ячеек GaAs. Максимальный путь диффузии атомов As в этом случае составит более 50 нм. Однако, если жидкая фаза по составу не отличается от состава образующегося ННК (например, при самокатализируемом росте (см. ниже), то процесс не требует диффузии. Атомы смещаются на расстояния, близкие к межатомным. В этом случае атомы, бывшие соседями в исходной жидкой фазе, остаются таковыми и в кристалле.

Известно, что необходимым условием кристаллизации раствора является равенство давления насыщенного пара растворителя над раствором Р давлению пара над твёрдым растворителем (например, кремнием) Р₀ [139]. Отличие давления паров над раствором от давления паров над чистым

растворителем существенно влияет на процессы кристаллизации ННК. Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, это равенство всегда будет достигаться при температуре более низкой, чем температура затвердевания растворителя или температура конгруэнтного плавления соединений. Отсюда становится понятной и физико-химическая природа существенно более низкой температуры роста ННК полупроводниковых материалов с участием Me по сравнению с температурой газофазной эпитаксии по ПК-механизму. Так эпитаксиальный рост пленок Si в хлоридно-водородном процессе обычно осуществляется при $T=1200-1440$ °С. В то же время ННК Si, Ge, GaAs, GaP вырастают при $900-1100$ °С и менее. В методах молекулярно-лучевой эпитаксии температуру удается снизить до $270-600$ °С.

Если сопоставить предельную растворимость Si в растворах Me-Si при $T=1000$ °С для различных Me-катализаторов и скорости роста ННК Si, то можно увидеть обратную корреляцию (табл. 1) [2, 129, 140].

Таблица 1 – Данные о растворимости кремния в разных металлах при 1000 °С и скорости роста ННК Si при этой температуре

Металл-катализатор	Растворимость Si в металлах при температуре роста ННК, % (атомн.)	Отношение процентного содержания Si к процентному содержанию Me в растворе	Скорость роста ННК, мкм/с [129]
Ag	18	0,20	1,40
Zn	20	0,25	1,30
Cu	40	0,66	0,90
Au	50	1,00	0,50
Pd	59	1,44	0,49
Ni	60	1,50	0,45
Pt	68	2,13	0,25

Такая корреляция свидетельствует, во-первых, о влиянии растворимости кристаллизующего вещества на скорость роста

ННК, а, во-вторых, об отсутствии влияния химической природы Ме-катализатора на эту закономерность, т.е. данная закономерность характерна в целом для определенного круга или типа металлов, как таковых. Что касается первого, то обратная корреляционная зависимость скорости роста и растворимости подтверждает выводы о влиянии давления паров над раствором на процессы кристаллизации ННК.

Отсутствие влияния природы Ме-катализатора на корреляционную зависимость скорости роста ННК от растворимости легко можно объяснить коллигативными свойствами раствора капли катализатора на вершине ННК. Такие свойства определяются не химическим составом раствора (типом металла), а числом кинетических единиц – атомов или молекул – в единице объёма раствора [141]. Другими словами, коллигативные свойства зависят только от концентрации компонентов, но не зависят от их природы. Поскольку относительное понижение давления насыщенного пара растворителя (в нашем примере кремния) над раствором $\Delta P/P_0 = (P - P_0)/P_0$ пропорционально мольной доле растворенного вещества N_2 и не зависит ни от природы растворителя, ни от природы растворенного вещества, то наблюдаемая нами обратная корреляция скорости роста ННК и растворимости кремния характерна для всех типов Ме-катализаторов. Например, относительное понижение давления насыщенного пара Si над каплей раствора Au-Si при 1000 °C составит ~50 %. Следовательно, в процессах роста ННК с участием Au развиваемые в газовой фазе пересыщения должны приводить к высоким скоростям роста ННК Si. Если экспериментальные данные корреляционной зависимости скорости роста ННК Si V от растворимости Si в Ме-катализаторе [136] перестроить в координатах $V - N_2$, то получим линейную зависимость, что подтверждает наши выводы.

Следствием понижение давления насыщенного пара над каталитической каплей двухкомпонентного сплава является не только высокие скорости роста ННК и существенно более низкие температуры кристаллизации по сравнению с двумерной эпитаксией, но и убывающая размерная зависимость скорости

роста, наблюдаемая во многих экспериментах [3, 142-144]. Действительно, в соответствии с законом Гиббса-Оствальда-Фрейндлиха о зависимости растворимости от кривизны поверхности дисперсных частиц растворимость кристаллизуемого вещества в каплях жидкофазного катализатора снижается с уменьшением их размера [140]. Стало быть, с уменьшением радиуса капли равновесное давление насыщенного пара падает, а пересыщение растет. Следовательно, растет и скорость роста ННК (рис. 10).

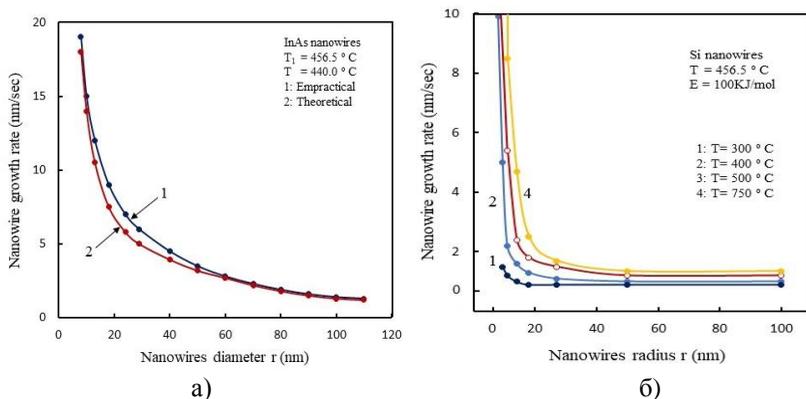


Рис. 10. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимости скорости роста ННК InAs от радиуса (температура роста $T=440^\circ\text{C}$) [144] (а) и теоретические зависимости (1-4) скорости роста ННК Si от радиуса [143] (б)

Отметим, что понижение растворимости твердой фазы в малой капле катализатора при радиусе капли $R \rightarrow 0$ является размерным эффектом, обусловленным большой отрицательной кривизной поверхности твердого тела на границе с равновесной наноразмерной каплей, и является мощным источником снижения поверхностного натяжения (рис. 11).

В работе [135] было показано, что растворимость Si в жидкой фазе переходного Me-катализатора зависит от положения металла в Периодической системе элементов, определяется интенсивностью взаимодействия расплавов металлов с кремнием и связана со степенью незаполненности s- и $(n-1)d$ -электронных орбиталей их атомов (табл. 2). При заполнении этих вакантных

мест в электронных уровнях атомов жидкого сплава растворимость снижается. Из данного факта следует, что растворимостью можно управлять. Введение в жидкую фазу такого металла добавок из выбранных непереходных металлов позволяет варьировать величину дефекта в d-полосе жидкого сплава. Так как, например, Bi, In, Sn, Sb или Ga не растворяют сколько-нибудь значительных количеств кремния при температурах роста ННК, и силицидообразование в этих системах отсутствует, можно ожидать, что рост концентрации какой-то из этих добавок в жидком Au, Ni, Pd или Pt приведет к уменьшению способности сплава взаимодействовать с кремнием и к значительному снижению равновесной для заданной температуры растворимости Si, поскольку это сопровождается заполнением 3d-полосы.

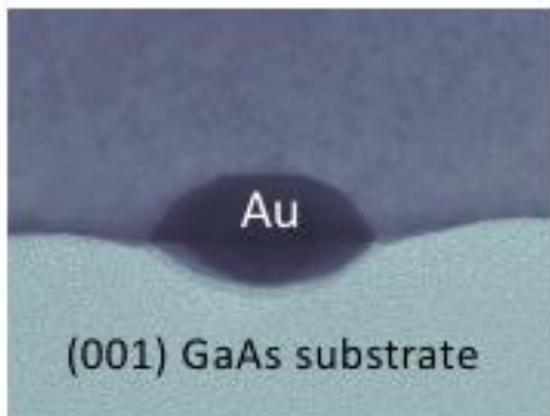


Рис. 11. РЭМ-изображение капли Au-катализатора на подложке (001) GaAs, иллюстрирующее отрицательную кривизну (центр кривизны находится в жидкости) кристалла на границе с равновесной жидкой фазой малого объема [3]

Есть еще одно следствие понижения давления насыщенного пара над раствором капли катализатора. В более мелких каплях равновесные растворимость и пересыщение ростовых частиц можно достигнуть проще по сравнению с более крупными каплями. Рост нанопроволок будет продолжаться,

только если концентрация в капле ростовых частиц выше равновесной растворимости. Поэтому путем контроля пересыщения в паровой фазе можно поддерживать давление пара ниже равновесной концентрации в крупных каплях, тогда рост самых толстых нанопроволок будет подавлен [72]. Подобное самопроизвольно происходит в любых ростовых процессах, когда вырастают тонкие ННК, а более толстые кристаллы не образуются.

Таблица 2 – Равновесная растворимость кремния в растворах жидких металлов-катализаторов, обеспечивающих стабильный рост ННК кремния [135]

Атомный номер	Металл	Содержание Si, % (атомн.)	Температура T, К
Четвертый период			
28	Ni	60	1273
29	Cu	42	1273
30	Zn	17	1273
Пятый период			
46	Pd	60	1273
47	Ag	18	1273
48	Cd	10	1273
Шестой период			
78	Pt	68	1273
79	Au	64	1273

Для Me-катализаторов, в которых растворимость атомов Si составляет менее 1 %, понижение давления насыщенного пара должно быть наиболее значительным. К таким Me относятся Sn, Zn, In, Bi, Ga, Pb и некоторые другие. Например, эвтектическая точка в системе Zn–Si соответствует 420 °С и 0,02 % (атомн.) Si [79]. Следовательно, в процессах роста ННК с участием Zn развиваемые пересыщения должны приводить к очень высоким скоростям роста ННК и, следовательно, к их морфологической неустойчивости. Аль-Тау с савтор. в работе [145] обнаружили, что синтез ННК Si посредством газофазной реакции SiCl₄ с Zn при 1000 °С приводит к получению кристаллов с диаметрами в

интервале 40-80 нм. На вершинах ННК наблюдался металлический цинк, что свидетельствовало о ПЖК-механизме роста. Нанопроволоки росли хаотично, накладываясь друг на друга и увеличиваясь в диаметре. Выращенные ННК достигали диаметра 240 нм. При этом ННК сильнее изгибались при использовании цинкового катализатора толщиной 100 нм.

Однако проблема состоит в том, что кроме Au и Ag в перечне катализаторов для роста ННК Si и Ge при температуре ниже 577 °C нет Me, имеющих на фазовой диаграмме эвтектическую точку с концентрацией Si, Ge более 10 % (атомн.) и не образующих силицидов и германидов. Это означает, что каталитические системы Me-Si с этими Me при $T < 577$ °C находятся в твердом состоянии $Me_nSi_{(n-1)}$. Например, в работе [146] показано, что при росте ННК Si из газообразного SiH_4 капли Pt образуют фазу силицида платины при температурах от 250 до 400 °C. При этих температурах сначала образуется фаза Pt_2Si , а затем фаза $PtSi$ в течение первых 30 с процесса роста.

Принципиально важно, что фундаментальным свойством наноразмерных капель катализатора, как нанодисперсных систем, является их термодинамическая нестабильность, связанная с термодинамической неравновесностью. Избыток свободной энергии, обусловленный наличием развитой поверхности раздела фаз [147], обуславливает протекание процессов, приводящих к уменьшению изохорно-изотермического потенциала системы: $dF = -TdS + d(\alpha \cdot A)$. Здесь F – энергия Гельмгольца, S – энтропия, α – удельная свободная поверхностная энергия, A – площадь поверхности капли.

Возможность протекания самопроизвольного процесса изменения термодинамически нестабильного состояния определяется неравенством $dF < 0$. Это может достигаться как путем изменения энтропии при высоких температурах (первое слагаемое), так и путем изменения энергии системы при относительно низких температурах (второе слагаемое). Последнее можно реализовать двумя способами: за счет уменьшения площади поверхности жидкой капли ($\alpha \cdot dA$) и за счет понижения межфазной свободной поверхностной энергии ($A \cdot d\alpha$).

Уменьшение удельной свободной поверхностной энергии ($d\alpha < 0$) происходит при адсорбции продуктов газообразной химической реакции на поверхности капли [2], растворении материала кристаллической подложки в каплях катализатора [148], изменении температуры в процессе роста и др.

При уменьшении площади поверхности ($dA < 0$) происходит укрупнение каталитических частиц, т.е. распределение капель по размерам смещается со временем в сторону частиц с большим радиусом. Механизмы указанного процесса самоорганизации, сопровождающего рост ННК, могут быть различны: изотермическая перегонка вещества в соответствии с эффектом Гиббса-Томсона [2], остwaldовское созревание частиц [132] и др. Стремление капли к уменьшению площади своей поверхности в результате сфероидизации под влиянием поверхностного натяжения стимулирует ее смещение в процессе роста ННК [2, 129, 130, 149].

Действительно, на вершине ННК капля катализатора приобретает форму усеченной сферы [2], что означает увеличение площади ее поверхности по сравнению с полной сферой. В процессе роста ННК в каждом элементарном акте кристаллизации под влиянием лапласовского давления капля «изгибает» под собой кристалл, стремясь приобрести сферическую форму. Вследствие этого сокращается ее поверхность, и должна выделяться избыточная энергия, связанная с этой поверхностью. Кстати, эта энергия может оказаться совсем немалой. Ее легко посчитать, если задаться объемом капли катализатора и ее начальной формой. Что же может произойти после того, как эта энергия в качестве поверхностной капле станет не нужна? Какие процессы могут сыграть роль «стоков» выделившейся энергии? Очевидно, некоторая часть этой энергии должна будет израсходоваться на то, чтобы осуществить перемещение вещества капли, в результате которого она приблизится к форме полной сферы. Дело в том, что всякое изменение формы капли связано с необходимостью преодоления сопротивления вязкой жидкости ее деформированию. Кроме того, часть выделившейся энергии может израсходоваться на нагрев капли катализатора. Кроме названных «стоков» для освобожденной энергии можно указать

еще один – уменьшение работы образования критических зародышей в процессе нуклеации под каплей. Как видите, стоков энергии много, но скорости их действия и «поглощательная способность» различны. При относительно медленной сфероидизации наноразмерной капли в условиях роста ННК выделяющаяся энергия ($-\alpha_L$) может быть израсходована в основном на снижение энергетического барьера зародышеобразования на ТЛ: $\alpha_S - \alpha_L$.

Легко понять, почему капля, формируя ННК, самопроизвольно может смещаться вертикально вверх, против силы тяжести. Из-за малости размеров капли катализатора ($1 \div 100$ нм) капиллярное (лапласовское) давление ($P_L = 2\alpha_{LV}/R$) значительно (в $10^3 - 10^5$ раз) превышает гравитационное ($P_g = m_g g / \pi r^2$ (R – радиус капли)), равное отношению силы тяжести капли массой m_g к площади контакта с твердой поверхностью ННК πr^2 (g – ускорение силы тяжести). Следовательно, весом наноразмерной капли можно пренебречь и считать, что она находится «в невесомости». Другими словами, вырастить ННК любых, сколь угодно больших диаметров, даже с Au-катализатором, как это следует из простой модели ПЖК, не представляется возможным. Отсюда следует, что устойчивый рост структурно-совершенных ННК должен наблюдаться при всех радиусах, для которых выполняется линейная зависимость $r = f(R)$, то есть сохраняется сферическая форма усеченной на периметре смачивания капли (рис. 12) [1]. Для этого поперечные размеры капли катализатора при выращивании ННК не должны превышать величины капиллярной постоянной $a = 2\alpha_{LV} / \rho_L g$, ρ_L – плотность расплава.

В условиях гравитации это возможно только при малых диаметрах ННК (для малых чисел of Bond, характеризующих сравнительное действие гравитационных и капиллярных сил [55]). Однако в условиях микрогравитации (космические условия) диаметры ННК, выращиваемых в устойчивых режимах, возможно значительно расширить.

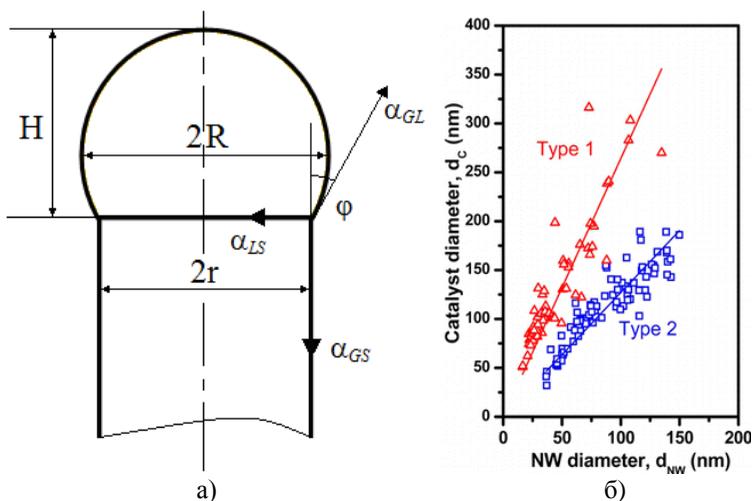


Рис. 12. Схема капли катализатора на вершине ННК (а) и соотношение диаметра капли катализатора и диаметра ННК, иллюстрирующее постоянство угла ϕ (б) [150]

Таким образом, «направивается» открытие нового перспективного направления ПЖК-синтеза кристаллов больших диаметров, а, именно, создание условий микрогравитации (космических условий) для получения структурно-совершенных объемных кристаллов больших диаметров на борту космической станции.

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РОСТА

Стремление снизить температуру технологических процессов роста ННК (что принципиально важно для создания 3D интегральных схем) стимулировало разработку твердофазных методов роста полупроводниковых нитей. Поскольку на сегодняшний день температурным «потолком» для процессов создания 3D-схем на основе Si считается область 500-700 °С, то основные исследования по росту ННК проводятся именно при этих или более низких температурах.

Как сказано выше, температура эвтектики большинства бинарных систем Ме-полупроводник значительно выше, чем у систем Au-Si или Au-Ge, что существенно ограничивает круг металлов для ПЖК-роста ННК при низких температурах. Однако вызывает удивление возможность реализации другого механизма роста квазиодномерных кристаллов, а, именно, механизма пар→кристалл→кристалл (ПКК), когда частицы катализатора остаются твердыми на протяжении всего процесса роста ННК (рис. 13) [87, 151].

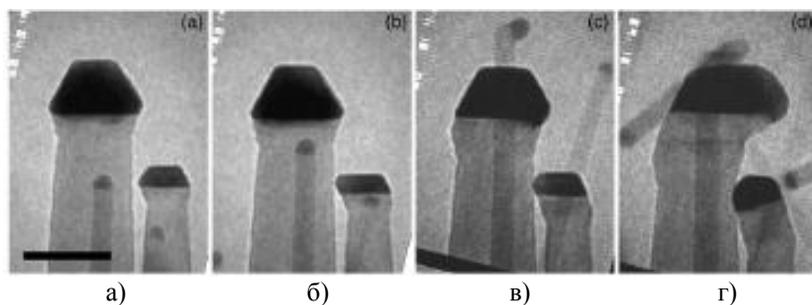


Рис. 13. Серия светлопольных изображений, полученных при выращивании *in situ* кремниевых ННК из дисилана с использованием наночастиц сплава AuAl: а) ННК в процессе роста при 575 °С; б) Те же ННК через 81 с роста; в) через 290 с роста; г) ННК в процессе роста при 495 °С через 500 с. Темная линия – граница двойника, образовавшегося при изменении температуры. Масштабная линейка 25 нм [151]

ПКК-рост ННК наблюдается при температурах ниже температур эвтектики Ме-катализатора с кристаллизующимся

веществом, т.е. жидкая фаза при температурах ниже эвтектических отсутствует. В этом случае роль катализатора в одномерном росте играет не жидкая, а твердая фаза. Механизм ПЖК реализуется при температурах, когда заведомо исключается существование жидкого раствора кристаллизуемого вещества в Ме-катализаторе.

Изображения рис. 13 иллюстрируют несколько особенностей роста ННК с участием двойных сплавов металлов: сосуществование как жидкого, так и твердого катализатора; более высокой скорости роста с жидким катализатором ($0,2 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$) по сравнению с твердым ($0,013 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$); динамическое изменение формы твердого катализатора во время роста и охлаждения.

Для механизма ПЖК характерны, с одной стороны, пониженные скорости кристаллизации, иногда на один-два порядка [138], из-за затрудненности переноса массы вещества и низкой движущей силы процесса, а, с другой стороны, тесное взаимодействие кристаллической частицы катализатора и кристалла – это приводит к кооперативным процессам, в которых частицы разворачиваются, образуя ориентированные конгломераты (примерами такого рода служат зарождение на границе кристалл-твердый катализатор двух и более слоев одновременно или мартенситные превращения). По сравнению с ПЖК-ростом ННК, синтез через твердые частицы имеет преимущество в том, что растворимость кристаллизуемого вещества в частице катализатора примерно на порядок меньше. Эта низкая растворимость может оказаться полезным свойством, поскольку практически не понижает давление насыщенного пара кристаллизуемого вещества над частицей твердого катализатора и не повышает пересыщение для роста ННК. Следствием, малого пересыщения являются небольшие скорости ПЖК-роста ННК (зачастую слишком малые, чтобы быть полезными с практической точки зрения [87, 138]), и более высокое качество кристаллов.

Другим, весьма важным, преимуществом ПЖК-роста по сравнению с ПЖК-процессом является то, что с его помощью возможно быстрое переключение материалов в аксиальных гетероструктурах и создание резких электронно-дырочных и гетеропереходов [138, 152]. При ПЖК-росте жидкий катализатор

действует как резервуар питающего материала ННК, и, следовательно, резкий переход от одного материала к другому в гетероструктуре невозможен [153]. В результате в ННК при переключении материалов возникает переходная область тощиной, сопоставимой с диаметром ННК [154]. С другой стороны, растворимость частиц кристаллизуемого вещества в фазе твердого катализатора минимальна, «эффект резервуара» практически отсутствует, что дает возможность обеспечить резкие изотипные и анизотипные переходы.

И еще один факт. ПКК-механизм значительно расширяет диапазон возможных каталитических материалов, включая материалы с высокими температурами эвтектики, что является его несомненным преимуществом данного механизма роста.

В ПКК-механизме роста ННК кристаллический характер частицы-катализатора был доказан непосредственными наблюдениями в камере высокоразрешающего микроскопа [87, 124, 155, 156]. Несферическая форма частицы катализатора на вершине ННК подтверждает то, что частица находится в твердофазном состоянии. Дело в том, что наличие связи между поверхностной энергией и формой тел дает возможность с помощью химической термодинамики провести границу между твердым и жидким агрегатным состоянием. Термодинамически устойчивой формой изотропной жидкости является сферическая форма, поскольку она имеет наименьшую поверхность при данном объеме. Твердые тела анизотропны, поэтому их форма будет отличаться от сферической, что экспериментально наблюдается в ПКК-механизме.

Однако только на основании равновесных фазовых диаграмм и РЭМ-изображений несферической формы катализатора на вершине ННК окончательный вывод о фазовом состоянии частицы, катализирующей рост кристалла, делать преждевременно. На ошибочность выводов могут повлиять такие факторы, как влияние малых количеств фоновых примесей (например, из-за взаимодействия Me с кварцевым реактором), с участием которых необходимо рассматривать диаграммы состояния тройных и четверных систем, в которых жидкая фаза может наблюдаться при гораздо меньших температурах; размерно-зависимое изменение величины поверхностного

натяжения частиц катализатора, приводящее к понижению температуры плавления сплава; отсутствие точных количественных данных о составе катализатора в процессе роста; изменение формы капли в процессе охлаждения ННК после выращивания и др. [157]. Так, в работе Росс Ф.М. с соавт. [151] описано очень интересное наблюдение. При выращивании *in situ* ННК Ge с использованием частиц Au в качестве растворителя в сверхвысоковольтном микроскопе Хитачи Н-9000 300 кВ при температуре ниже эвтектической ($361\text{ }^{\circ}\text{C}$) в потоке GeH_4 во время роста наблюдались жидкие капли катализатора Au-Ge. По мнению авторов, жидкое состояние катализатора стабилизируется благодаря пересыщению Ge под действием газового потока. Уменьшение потока газа при постоянной температуре приводит к тому, что капли затвердевают, так как пересыщение уменьшается.

Дело в том, что затвердевание растворов, а жидкие капли катализатора Au-Ge являются растворами, происходит тогда, когда равны давления пара растворителя над жидким раствором и над твердым растворителем. Как было сказано выше, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором $\Delta P = P - P_0$ равно мольной доле растворенного вещества. Поэтому при пересыщении капли Au-Ge германием его мольная доля N_2 в растворе увеличивается, и давление насыщенного пара растворителя над раствором понижается. Следовательно, давления пара Au над твердым чистым золотом и над жидким раствором Au-Ge выравниваются теперь уже при более низкой температуре, чем температура эвтектики. В результате затвердевание капли катализатора произойдет при температуре ниже эвтектической ($< 361\text{ }^{\circ}\text{C}$). На рис. 14 приведены некоторые параметры ПКК-роста ННК в системе Ni-Ge из работы Томбаре и др. [124].

Отметим, что в исследованиях роста ННК Au-катализируемых полупроводниковых соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ и др. температуру эвтектики обычно определяют по фазовым диаграммам бинарных систем состояния сплавов Au и элемента третьей группы. В первом приближении это допустимо, поскольку атомное содержание As, P или Sb в капле катализатора незначительно (как правило, около 1 % [3, 158]). Однако для

точного определения состава капель необходимо рассматривать именно тройные фазовые диаграммы, хотя нужные диаграммы тройных систем не всегда имеются, также как и отсутствуют надежные данные о поверхностной энергии границ раздела фаз, величина которой может влиять как на температуру плавления катализатора, так и энергетический барьер для нуклеации.

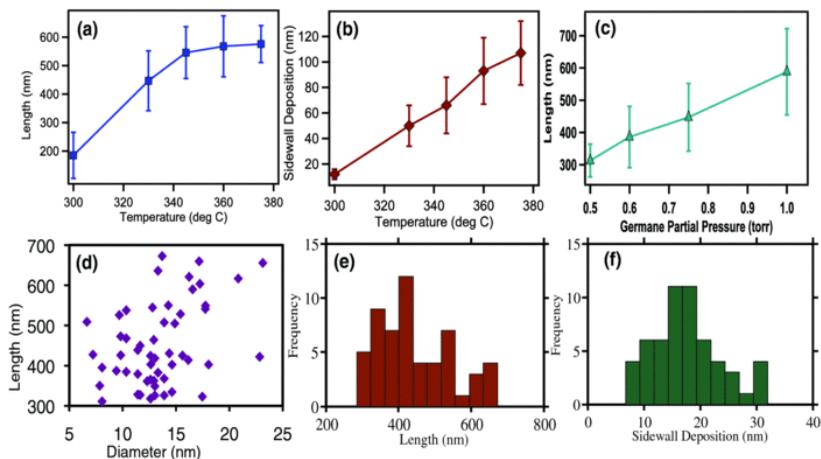


Рис. 14. Температурные зависимости удлинения (а) и толщины осажденного слоя на боковые стенки (б) ННК Ge в процессе роста при парциальном давлении GeH_4 0,75 Торр; график зависимости длины ННК Ge для разных значений парциального давления германа при 330 °C (с); зависимость длины ННК Ge от диаметра при температуре выращивания $T = 330$ °C и парциальном давлении германа 0.75 тор (d); гистограммы (е) и (f), показывающие распределение длин ННК и толщин осаждения на боковых гранях для одного и того же образца, соответственно [124]

Тем не менее, несмотря на эти доводы и исходя из предположения, что ПКК-рост, все-таки, существует, рассмотрим далее возможный механизм данного фазового перехода.

Кодамбака и др. [155] изучали рост ПЖК и ПКК Ge-нанопроволок *in situ* с использованием Au в качестве катализатора с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Было обнаружено, что рост ПКК при

температурах ниже эвтектической для системы Au-Si был в 10–100 раз медленнее, чем рост ПЖК при тех же парциальном давлении и температуре прекурсора, что может быть связано с более низкой поверхностной реакционной способностью и/или более медленной диффузией Ge через твердую частицу катализатора.

Макинтайр с соавтор. [114] по механизму ПКК выращивали ННК GaAs с несферическими каталитическими наконечниками NiGa и низкой плотностью дефектов при узком распределении диаметра равномерно по всей длине ННК. Температуры синтеза ($<375\text{ }^{\circ}\text{C}$) нанопроволок Ge в работе [114] были ниже самой низкой температуры эвтектики в бинарной системе Ni-Ge ($762\text{ }^{\circ}\text{C}$) примерно на $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. По мнению авторов [114], такие низкие температуры роста означают, что рост ННК может происходить только по механизму ПКК, поскольку катализатор остается твердым на протяжении всего процесса роста. Превосходные электрические характеристики транзисторов, изготовленных на основе полученных ННК, подтверждают высокую чистоту и качество синтезированных этим методом кристаллов.

В работе [156], используя Ni в качестве каталитической затравки, продемонстрирован ПКК-синтез кристаллических стехиометрических и плотных ННК GaAs при узком распределении диаметра ($21,0 \pm 3,9\text{ нм}$) равномерно по всей длине. Зародыши сплава NiGa образуются путем диффузии атомов Ga в частицы твердого катализатора Ni. Также показана чистота и качество кристаллов по сравнению с обычными ННК GaAs, выращенными ПЖК-методом в MBE или MOCVD процессах.

Разумеется, идея, высказанная авторами [114, 151, 155] ПКК механизме, - не единственная в своем роде. Так, Гиваргизов [2] объяснял рост ННК ZrB_2 с участием Au при температуре $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которой эвтектика в системе Au-Zr отсутствует, взаимодействием золота с кварцевым реактором. В результате чего, по его мнению, ННК ZrB_2 растут в четверной системе Au-Si-Zr-B, в которой могут быть жидкие фазы. Альтернативно суть явления ПКК-роста ННК может состоять в том, что кристаллизуемый материал переносится по поверхности

каталитической частицы. Пусть рост НК GaAs при $T=420-450$ °C лимитируется потоком As [158]. Тогда ПКК-рост НК посредством объемной диффузии As через твердую кристаллическую частицу катализатора будет невозможен по причине очень малого коэффициента объемной диффузии мышьяка ($10^{-9}-10^{-10}$ см²·с⁻¹). Поэтому можно говорить лишь о «поверхностных фазовых переходах». Движущей силой такого процесса является избыточная свободная энергия аморфного или поликристаллического, то есть несовершенного, состояния вещества на поверхности твердой каталитической частицы против структурно совершенного кристаллического вещества НК. Известно также, что расплавы можно переохлаждать на десятки и сотни градусов без наступления кристаллизации. Поэтому, при температурах, ниже температуры эвтектики, например, Me-Si, на поверхности твердой каталитической частицы может находиться либо разупорядоченная, аморфная структура, либо собственная тонкая пленка расплава, которая полностью смачивает твердый катализатор. Тем более, что наличие на поверхности твердого тела тонкой пленки расплава приводит к уменьшению энергии систем.

Таким образом, перенос атомов кристаллизуемого вещества возможен по поверхности кристаллического катализатора, движущихся в аморфной матрице или в жидкой пленке расплава к границе твердого катализатора и НК. Аналогом такого процесса служит рост кристалла в изотермических условиях из метастабильной аморфной фазы путем диффузии через тонкую зону жидкого раствора [159]. Подобием изотермической кристаллизации из метастабильной фазы является и ПЖК-процесс, реализуемый при постоянной температуре: роль метастабильной фазы здесь выполняет паровая фаза, пересыщенная кристаллизуемым веществом.

Нуклеация на когерентной границе катализатор-НК в процессе ПКК-роста кристалла может быть энергетически выгодной и более интенсивной по сравнению с границей кристалл/жидкость в ПЖК-механизме вследствие меньшей величины удельной свободной поверхностной энергии. При когерентном сопряжении двух твердых кристаллов типичное значение межфазной поверхностной энергии составляет $\sim 0,01$

Дж·м⁻², в то время как межфазная энергия между жидким Ga-As и твердым GaAs равна ~0,7 Дж·м⁻² [158].

Есть еще одна причина, благодаря которой может реализоваться ПКК-механизм. Как сказано выше, в процессе роста ННК из-за эффекта понижения давления насыщенного пара в условиях отсутствия нуклеации на ТЛ в капле раствора жидкого катализатора могут создаваться достаточно высокие пересыщения. В обычных растворах это достигается просто охлаждением или испарением растворителя [160]. При больших пересыщениях может происходить гомогенное зарождение в объеме капли и вблизи поверхности, так что в растворе могут образоваться кристаллиты. Кристаллиты будут осаждаться на границе жидкой фазы с кристаллом. Подходящий микрорельеф будет, во-первых, усиливать осаждение и, во-вторых, обеспечивать ориентированный рост ННК. Отмеченная выше высокая подвижность жидкой среды и находящихся в ней частиц облегчает их встраивание в ННК.

Наиболее ярким примером, иллюстрирующим сказанное, являются интересные результаты работы Рока-Каббаррокас и Мориса с коллег. [161] по получению ННК Si методом ПКК с помощью биметаллических катализаторов Cu-Sn. С помощью ТЕМ-исследований *in situ* они установили, что биметаллический катализатор Cu-Sn на вершине ННК Si при T=500⁰C представляет собой двухфазную систему: жидкую, имеющую помимо кремния состав 63 % (атомн.) Sn и 37 % (атомн.) Cu и твердую, обогащенную медью (16 % (атомн.) Sn и 84 % (атомн.) Cu). При этом твердая фаза в виде кластера с поперечной шириной 3-6 нм находится внутри жидкой капли. Кристаллическая структура твердого кластера соответствует силициду меди Cu₃Si с пространственной группой P3m1 и параметрами решетки a=4,06 Å и c=7,33 Å [161]. Эпитаксиальное соотношение между ННК и кластером (111)Si/(0001)Cu₃Si. При этом в контакте с ННК находятся одновременно и твердый Cu₃Si, и богатая оловом жидкость. Образование интерметаллидов может приводить к понижению межфазной энергии в результате межфазного взаимодействия на границе контакта кристалл/ расплав. В процессе роста ННК обе фазы действуют совместно, создавая новые плоскости (111) Si.

Группа исследователей под руководством К. Дик [138] детально исследовала температурную точку перехода ПЖК в ПКК-процессе роста ННК GaAs с Au-катализатором. При 420 °C индивидуальная нанопроволока GaAs диаметром 22 нм растет по механизму ПЖК. При снижении температуры до 310 °C частица затвердевает, но рост продолжался. Наблюдаемый период решетки затвердевшей капли (0,25 нм) соответствует фазе Au-Ga (~ 13 % Ga). При температуре между 420 °C и 330 °C ННК формируется в структуре вюртцита. При 320 °C и ниже проволока растет в структуре цинковой обманки.

При сравнении ПЖК- (катализируемого Au) и ПКК-роста нанопроволок GaAs, происходящего, примерно, при одинаковых скоростях роста (но с разными ростовыми условиями), авторы [138] заметили, что во время роста ПЖК каждый бислой Ga-As быстро разрастался после зарождения, но с длительным временем ожидания между последовательными наращиванием слоев. Напротив, в случае ПКК индивидуальные бислои росли медленно, но с коротким временем ожидания между последовательными слоями. Как показали С.В. Маликал с соавтор. [138], в противоположность ПЖК-росту, при котором отдельные слои под катализатором откладываются последовательно друг за другом, в случае ПКК-роста наблюдается высокая вероятность одновременного роста более чем одного слоя. В росте ПКК могут зарождаться два слоя одновременно. Многослойный рост ННК с одновременным движением эшелона ступеней объясняется незначительным барьером зародышеобразования для механизма ПКК, вследствие чего новый слой или ступень могут появиться до того, как рост предыдущего слоя или ступени будет завершен. Кроме того, Гамальский и др. [162] показали, что двойные слои могут срastаться. Низкий энергетический барьер для нуклеации в случае ПКК обусловлен низкой растворимостью Ga и As в твердом катализаторе. Поэтому любой дополнительный атом Ga или As значительно увеличивает химический потенциал, превышающий энергию образования зародыша.

Наиболее ценный результат работы [138] состоит в том, что в таком ПКК-сценарии барьер зародышеобразования становится менее важным, и требование определенного «критического»

пересыщения для ПКК-нуклеации не является серьезным узким местом. Скорость роста ННК, в этом случае, лимитируют коэффициент прилипания (или скорость прикрепления) и доставка кристаллизуемого материала.

Следует отметить, что наблюдение *in situ* за ростом ННК ZnTe в высокоразрешающем микроскопе Nanomax выявило два оригинальных аспекта роста: роль несоответствия решеток на границе раздела нанопроволока-твердая затравка Au и саморегуляцию ступеней. Кристаллы Au и ZnTe имеют одинаковую решетку Браве, но элементарная ячейка ZnTe на 3/2 больше, чем у золота. Когда монослой Au, расположенный на границе раздела, постепенно замещается монослоем ZnTe, на ступеньке возникает сильное напряжение несоответствия, которое создает барьер для образования такой ступеньки. Поэтому возникает другая ступенчатая конфигурация, состоящая из 2-х монослоев ZnTe, обращенных к 3-м монослоям Au, что практически не демонстрирует несоответствия и имеет незначительную энергию деформации. Данная конфигурация ступеней оказывается более благоприятной.

Таким образом, неудивительно, что использование твердых катализаторов еще больше расширяет возможности получения качественных (т.е. свободных от присутствия атомов катализатора) ННК, позволяя формировать атомарно резкие границы раздела в гетероструктурах. Однако, чтобы реализовать потенциал этих альтернативных катализаторов необходимо работать в рамках термодинамических и кинетических ограничений. Поэтому очень важно понимать, как работает процесс ПКК. Здесь важен точный контроль начальной подготовки поверхности, а также понимание механизмов и кинетики роста.

5. ФОРМЫ РОСТА И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Для одномерного роста ННК с торцевой сингулярной гранью должно выполняться условие $0 < (\alpha_{SV} - \alpha_{SL}) / \alpha_{LV} < 1$, где α_{LV} и α_{SL} – удельная свободная поверхностная энергия границ раздела фаз жидкость/пар и кристалл/жидкость, соответственно, [129, 130]. Выполнение данного условия необходимо для существования движущей силы $(\alpha_{SV} - \alpha_{SL}) < \alpha_{LV}$ для смещения капли катализатора в процессе роста ННК [129] (рис. 15). Другими словами, ННК должен иметь боковые стенки, для которых равновесный контактный угол с жидкой фазой φ заключен в интервале $0 < \varphi < 90^\circ$. В этом случае капля катализатора на вершине ННК (рис. 15 а), имеющая кажущийся угол смачивания $\beta = \varphi + 90^\circ$, будет находиться в состоянии устойчивого динамического равновесия, при котором отношение радиуса кристалла к радиусу капли $r/R = \cos\varphi$. Увеличение R или уменьшение φ приводит к смещению капли и восстановлению равновесия за счет увеличения r (рис. 15 б), а уменьшение R или увеличение φ – восстановлению равновесия за счет уменьшения радиуса кристалла (рис. 15 в).

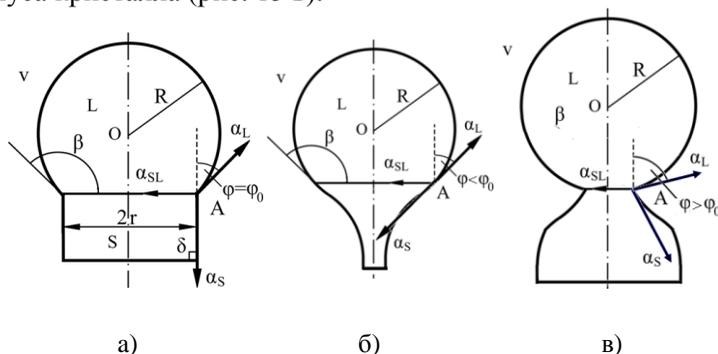


Рис. 15. Схема сопряжения границ раздела фаз пар, жидкость, кристалл на ТЛ при $0 < \varphi < 90^\circ$ и $R = \text{const}$ (а), увеличении R (б), уменьшении R (в). Здесь δ – угол наклона боковой поверхности ННК

При $\varphi \rightarrow 0$ следует ожидать устойчивого роста по ПЖК-механизму изометричных (цилиндрических, призматических и др.) кристаллов, а при $\varphi \rightarrow 90^\circ$ – к росту не ННК, а невысоких острых конусов на подложке из-за потери устойчивости капли.

Однако, необходимо понимать, что в реальной системе сложно исключить случайные колебания условий кристаллизации. Следовательно, нельзя устранить и случайные радиальные вариации положений участков периметра смачивания, которые завершаются образованием микрограней (штриховки) на периметре смачивания (рис. 16).

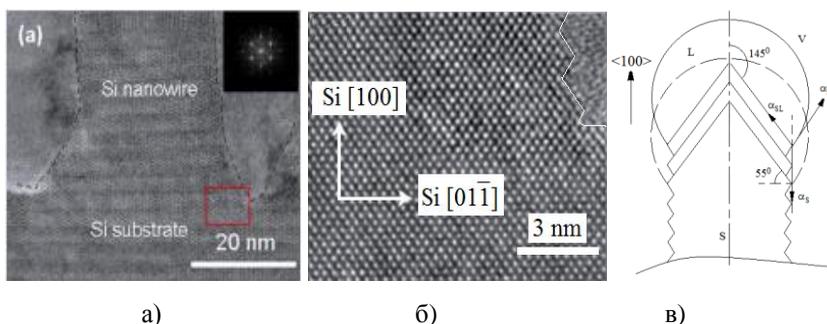


Рис. 16. ПЭМ-изображение ННК Si, выросшего в направлении $\langle 100 \rangle$ на Si-подложке (100) (а), увеличенное изображение участка этого кристалла (б) [164] и схема выращивания ННК в направлении $\langle 100 \rangle$ (в)

В среднем постоянный диаметр кристалла объясняется либо наличием состояния устойчивого равновесия на периметре смачивания в пределах изменения ориентации микрограней боковой поверхности, определяемого постоянством угла роста $\varphi_0 = \arccos((\alpha_{SV}^2 + \alpha_{LV}^2 - \alpha_{SL}^2) / 2\alpha_{SV} \cdot \alpha_{LV})$ [149, 163], либо тем, что в стационарном процессе роста средняя по времени сумма проекций сил поверхностных натяжений на горизонталь сводится к выражению $\alpha_{SL} = -\alpha_{LV} \cos\beta = \alpha_{LV} \sin\varphi$ [163]. В последнем случае растягивающие и сжимающие силы в динамике компенсируются, и последнее выражение является условием динамического равновесия. Из геометрических соображений получаем следующее уравнение, связывающее отношение линейных

размеров ННК и капли с соотношением удельной свободной поверхностной энергии границ раздела жидкость/пар и кристалл/жидкость $\gamma/R = \sqrt{1 - (\alpha_{LV}/\alpha_{SL})^2}$. Таким образом, устойчивость форм роста ННК определяется устойчивостью равновесной формы капли катализатора, находящейся на вершине.

Равновесие на периметре смачивания, видимо, можно получить, если выращивать ННК в направлениях $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ или $\langle 211 \rangle$ (рис. 17). Действительно, образование пирамиды на вершине кристалла в этих случаях дает при росте в направлении $\langle 110 \rangle$ угол δ равный $\sim 35^\circ$ ($35,3^\circ$), в направлении $\langle 100 \rangle$ – $\sim 55^\circ$ ($54,7^\circ$) при росте двойникового кристалла в направлении $\langle 211 \rangle$ – δ равный $\sim 70^\circ$ [1].

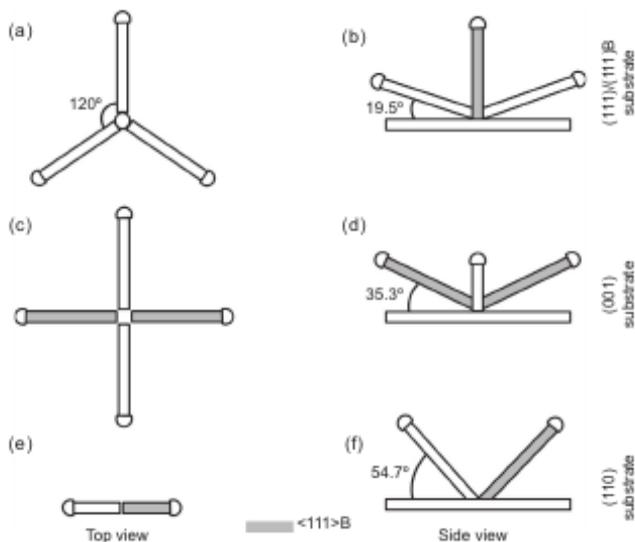


Рис. 17. Схематическая иллюстрация ННК $\langle 111 \rangle$, эпитаксиально выращенных на ростовых подложках с различной кристаллографической ориентацией. ННК как элементарных полупроводников, так и соединений, объединены на одних и тех же рисунках с направлением $\langle 111 \rangle_B$ и выделены серым цветом (a-f) [165]

Для ННК алмазной структуры (Si, Ge) грани (111) и структуры цинковой обманки (GaAs, InP, InAs и др.) грани $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ В обладают наименьшей свободной поверхностной энергией [2]. Известно, что основной вклад в поверхностную энергию вносят цепочки наиболее сильных связей между атомами. По этой причине поверхностная энергия минимальна для тех поверхностей, в которых находится наибольшее число цепочек сильных связей. Для простой кубической решетки это грани куба {100}.

Если рассмотреть грань семейства {100} Si, то на ней каждый атом верхнего слоя связан двумя гибридами связями с атомами второго слоя и имеет 2 свободные (оборванные или слабонасыщенные в растворе) связи, а, следовательно, приходящаяся на атом энергия составляет 1/2 скрытой теплоты растворения, что эквивалентно работе, которую надо совершить при разрыве двух связей, т.е. равна энергии двух связей. Однако в этом случае число атомов, приходящихся на единичную площадь, меньше по сравнению с плотноупакованной гранью {111} в отношении 1:1,154. Отсюда следует, что отношение удельных поверхностных энергий граней {100} и {111} составляет $(1,154 \cdot 1/4) : (1 \cdot 1/2) \approx 1 : 0,58$, т.е. удельная свободная энергия плотноупакованной грани {111} Si меньше, чем аналогичная свободная энергия грани {100}. Поэтому в нанопроволоках Si ковалентные связи направлены вдоль $\langle 111 \rangle$ и пронизывают непрерывной «связью» весь ННК.

Изредка сообщается и о других направлениях роста ННК, таких как $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$. У полупроводниковых соединений GaAs, GaP, InAs и InP помимо направления $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ В иногда наблюдается рост в направлении $\langle 111 \rangle$ А. ННК с вюртцитной кристаллической структурой (например, ZnO, GaN, GaAs) преимущественно ориентированы в направлении $\langle 0001 \rangle$ (ось с). III-нитридные нанопроволки меньше предпочитают определенную ориентацию роста и оси роста перпендикулярны а-плоскостям [165], m-плоскости [166] и с-плоскости [167]. С кристаллографическим направлением роста тесно связана и форма фронта кристаллизации (рис.18).

Современные модельные представления о механизмах кристаллизации не учитывают целый ряд факторов и процессов, характерных для стационарного роста ННК по методу ПЖК. Одной из ключевых проблем здесь является парадоксальная, на первый взгляд, ситуация, связанная с большими скоростями роста ННК наиболее плотноупакованными, а, следовательно, и медленно растущими, гранями $\{111\}$ [2].

Для понимания данного «парадокса» отметим две особенности кристаллизации из промежуточной жидкой фазы. Известна модель Джексона [168], согласно которой все вещества подразделяются на три категории в зависимости от их удельной теплоты плавления. Он отмечал, что равновесная поверхностная структура должна находиться в равновесии как с самим кристаллом, так и с расплавом. При малом значении указанного параметра (< 2), что характерно для металлов, фазовая граница кристалла с расплавом шероховата даже для плотноупакованных (атомно-гладких) граней. Поэтому встраивание такого вещества в решетку кристалла возможно практически по всей поверхности.

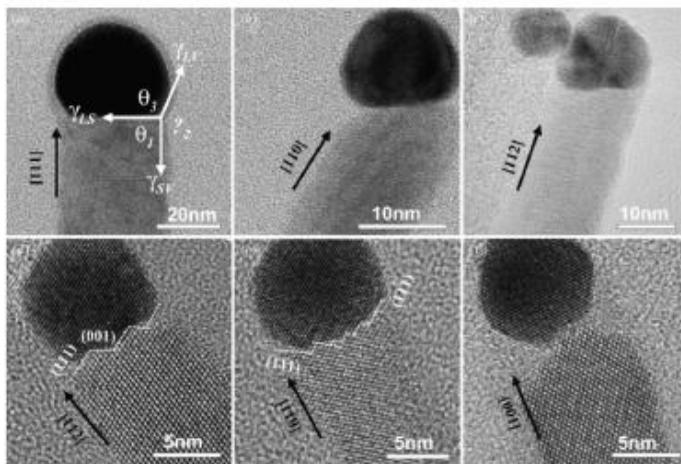


Рис. 18. ТЕМ-изображения ННК ZnSe, выращенных вдоль направлений (a) $\langle 111 \rangle$, (b) и (e) $\langle 110 \rangle$, (c) и (d) $\langle 112 \rangle$ и (f) $\langle 001 \rangle$. В целом Взаимосвязь между нанопроводом Au и ZnSe представляет собой либо одну (111) поверхность (a) - (c), либо комбинацию самой низкой энергии (111) и (001) поверхностей (d) - (f) [165]

При больших значениях теплоты плавления (> 4), что характерно для неорганических соединений, граница раздела фаз огранена. Это делает ступени необходимыми для роста, а рост кристаллов возможен лишь при относительно больших пересыщениях. И, наконец, в промежуточном случае ($2 \div 4$) большинство граней шероховаты или становятся шероховатыми при малых пересыщениях. К нему относятся элементарные полупроводники и другие неорганические кристаллы. И лишь одна из граней, так называемая сингулярная, для роста нуждается в заметных пересыщениях.

Дело в том, что диффузионный режим роста ННК может быть реализован в газовой фазе [35], а слоевой рост происходит на границе кристалл/жидкость, и эта стадия близка к равновесной. Здесь механизм определяется описанным критерием Джексона. Так для границы кристалл/жидкость этот критерий для Si равен 3,5, что должно соответствовать промежуточному механизму роста с гладкой или атомно-шероховатой границей, но ближе к слоевому. Высокие скорости роста ННК наиболее плотноупакованной гранью легко объясняются нуклеацией на ТЛ. Поэтому скорость роста кристалла в данном направлении не зависит от плотности расположения атомов в плоскостях, перпендикулярных этому направлению.

Несоответствие параметров решеток между ННК и подложкой также во многом определяет их кристаллографическое направление роста. Так, кристаллы, имеющие наибольшее несоответствие решетки с подложкой, в таких системах как InP/Si (8,1 %) [110, 169, 170] и InAs/Si (11,6 %) [170] вырастают в направлениях $\langle 111 \rangle$ не перпендикулярно подложке кремния {111}. В то время как ННК материалов с минимальным несоответствием решеток с кремнием, таких как GaP/Si (0,4 %) [169, 170] и GaAs/Ge (0,1 %) [171] могут быть легко выращены в вертикальном к подложке направлении $\langle 111 \rangle$. ННК полупроводниковых материалов с со средним несоответствием параметров решеток, в таких системах, как InP/Ge (3,7 %) [172] и GaAs/Si (4,1 %) [169, 170, 173, 174] демонстрируют меньшую тенденцию к конкретному

кристаллографическому направлению на поверхности (111) подложки [175].

С разностью параметров решеток ННК и подложки может быть связано образование, так называемых, дислокаций несоответствия, что при гетероэпитаксиальном росте кристаллов всегда имеет место в той или иной степени, а при гомоэпитаксии ННК и самокатализируемом росте может быть вызвано различными уровнями легирования или отклонением от стехиометрического состава подложки и кристалла. Переходная область, содержащая двумерную сетку и дислокации несоответствия в ННК, и результаты исследования факторов, влияющих на ее структуру, детально описаны авторами [1]. Заметим, что дислокации несоответствия характерны для гетероструктур независимо от метода их получения и могут быть сосредоточены вблизи границы с подложкой.

Дислокации несоответствия, связанные с нарушением стехиометрии сложных полупроводников, могут быть устранены, если рост ННК проводится при введении компенсирующего избытка соответствующего компонента в газовую фазу. Весьма интересно, что при росте в полярных направлениях ННК соединений $A^{III}B^V$ распределение дислокаций несоответствия асимметрично – они распространяются преимущественно в подложку при кристаллизации на плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})B$ и преимущественно в ННК – при кристаллизации на плоскости (111)A. Это явление связано с особенностями механизма гетерогенных физико-химических процессов кристаллизации ННК на A и B – плоскостях [2]. Дислокации несоответствия, связанные с различием в концентрации примеси (типе примеси, в том числе и растворяющегося в объеме ННК металла-катализатора), могут быть устранены в некоторых случаях с помощью введения соответствующих донорных и акцепторных примесей, а также структурно-компенсирующих примесей (т.е. увеличения параметра решетки, если основная примесь уменьшает его, и наоборот). Не исключено, что введение структурно-компенсирующей примеси может оказаться полезным и при выращивании гетероструктурных композиций ННК [70, 173, 175].

Необходимо заметить, что рассогласование решетки становится менее важно, если диаметр ННК становится меньше некоторого критического диаметра, который позволяет снимать деформацию посредством боковой релаксации.

Другой класс явлений, характерных для роста ННК, можно назвать «ориентационной неустойчивостью» - это изменение кристаллографической ориентации основной растущей грани или их совокупности в процессе роста. Например, на плоскости (111) подложки с алмазной кубической решеткой ННК могут расти нормально к подложке, либо по всем четырем осям $\{111\}$, и переход от одного направления роста к другому может произойти при незначительном изменении внешних условий [173, 176]. В работах [177, 178] Ванг с коллег. и Ян с сотр. было показано, что направление роста и полярность растущих граней ННК соединений могут быть заданы путем изменения концентрации компонентов и величины контактного угла капли катализатора. В ННК неполярных полупроводников IV группы отличный контроль кристаллографических направлений роста между $\langle 111 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ был достигнут посредством периодического изменения концентрации кристаллизующего вещества в капле катализатора [94].

Можно выделить два основных фактора, определяющих ориентационную неустойчивость: неориентирующие подложки и чувствительность равновесной огранки кристалла к условиям роста из газовой фазы. Первый фактор может быть устранен сознательным выбором базовой плоскости подложки с низкими индексами Миллера. Второй фактор требует очень точного регулирования параметров процесса. Так, если возможны две или более различные ориентации растущей грани, размеры соответствующих им критических зародышей под каплей катализатора будут неодинаковы, и будет изменяться морфология фронта кристаллизации [1, 138]. Например, для ориентации (111) и (100) гранецентрированной кубической решетки критические размеры зародышей при достаточно высоком пересыщении будут составлять, соответственно, три и четыре атома, так что преобладает ориентация (111). Но при очень высоких пересыщениях стабильным становится уже одноатомный зародыш, и преобладающая ориентация (111) полностью

исчезает. В этом случае скорость образования и рост новой фазы ограничиваются только скоростью переноса массы или энергии. Этот процесс известен как спинодальный распад. Поэтому с увеличением пересыщения возрастает вероятность появления и других ориентаций растущих ННК, имеющих различную огранку, а возможно - даже различное фазовое состояние кристалла [2, 30, 77, 123, 176-178]. Изменения фазового состояния под влиянием технологических факторов могут привести к кристаллизации ННК в метастабильном состоянии.

Кроме того, независимо от ориентации подложки пространственное направление оси ННК всегда совпадает с направлением достаточного температурного градиента в реакционной зоне. Это дает еще одну степень свободы в управлении ростом ННК.

К наиболее интересным и информативным явлениям, которые присущи только ННК и, которые невозможно наблюдать ни у пленок, ни у массивных кристаллов, следует отнести образование изгибов и ветвлений в процессе ПЖК-роста. Впервые на эти явления обратили внимание и детально исследовали в пионерских работах Вагнера и Элліса на примере ННК Si [1]. С помощью кино съемки ПЖК-процесса они показали, что растущие кристаллы часто ветвятся и изгибаются (рис. 19 а-с). Под воздействием градиента температур изменялась морфология фронта кристаллизации: если ННК первоначально росли перпендикулярно плоскости (111), то жидкая капля переходила с грани (111) на грань $(\bar{1}11)$, что сопровождалось изгибом кристалла. Причинами образования ветвящихся («оленьи рога») и изогнутых ННК являлись преднамеренные или случайные скачки температуры в зоне кристаллизации, боковой градиент температуры, а также резкие колебания общей скорости газового потока в реакционной трубке и соосаждение примесей. Линейные структурные дефекты, например, дислокации, существенного значения для процессов ветвления и изгибания кристаллов не имеют.

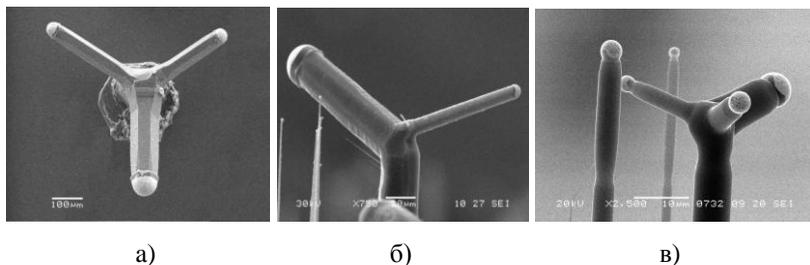


Рис. 19. Неуправляемый ПЖК-рост ННК $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, приводящий к разрыву капли и ветвлению кристалла (а–в)

К сожалению, авторам, получившим богатый экспериментальный материал, не удалось разработать более конкретных физических картин процессов образования изгибов и ветвлений ННК Si в ПЖК-системе, а следовательно, и дать рекомендации по управлению данным процессом. Изложенным в вышеупомянутых работах фактам, без сомнения, придавалось должное значение, исследования проводились тщательно и детально, но авторский анализ полученных результатов не дал ответа на многие вопросы, например, почему ННК и после изгиба сохраняют то же самое направление роста $\langle 111 \rangle$, что и до изгиба; почему изменяется морфология фронта кристаллизации при изменении температурного режима; какое влияние оказывает соосаждение примесей на возникновение процесса ветвления ННК и др. Таким образом, интересные факты неустойчивости направления роста ННК, во многом способные пролить свет на механизмы роста кристаллов, не получили должной интерпретации. В связи с этим мы отмечаем, что открытыми остаются вопросы изучения влияния температурных градиентов реакционной зоны на изотермический рост и морфологическую стабильность ННК.

Еще одной существенной морфологической особенностью ННК Si является обнаруженная и исследованная Гиваргизовым [96] периодическая неустойчивость поперечного сечения или радиальная периодическая неустойчивость субмикронных кристаллов. Схожую ритмичность наблюдали также Торнтон с сотр. на ННК Si [179], Сидней и Бреннер на нитях Ag [180], Долгачев с сотр. на кристаллах GaP [181], Гиваргизов на InAs

[2], Мяо с сотр. на НК AlN [182] и некоторые другие. Кристаллы, обладающие такой неустойчивостью, состояли из ряда узелков и перетяжек. Отмечалось, что изменение диаметра НК связано с неустойчивостью капельки агента-растворителя в процессе роста. При этом вместе с тем, что диаметр изменялся периодически, узелки несколько отличались между собой по диаметру и длине. В работе [183] показано, что причиной возникновения неустойчивости и ее механизмом являлась размерная зависимость пересыщения в капле вследствие проявления эффекта Гиббса-Томсона. Если в результате какой-нибудь флуктуации радиус кривизны капли станет меньше, то пересыщение раствора, зависящее от кривизны, должно снизиться, а это приведет к уменьшению шероховатости, следовательно, к увеличению контактного угла и, следовательно, к дальнейшему уменьшению радиуса кривизны капли. Такая последовательность событий возможна для стягивания капли, в обратном случае НК будет расширяться.

К сожалению, неясно, почему ни Pt, ни Ni не способствуют развитию неустойчивости диаметра НК; почему добавка AsCl_3 в газовую фазу подавляет автоколебательный процесс; почему радиальная неустойчивость не возникает ни при низких температурах (менее 1000 К), ни при малых пересыщениях (менее 0,6 % молярной концентрации SiCl_4 в H_2) в газовой фазе, ни при больших диаметрах НК (более $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ см); как может влиять шероховатость фронта кристаллизации на величину контактного угла капли, когда фронт огранен сингулярной гранью {111}.

6. НУКЛЕАЦИЯ НА ТРЕХФАЗНОЙ ЛИНИИ

Известно, что жидкие металлы - это энергетические жидкости высокой когезии - их энергия сцепления при температуре плавления составляет более 90% от энергии того же Me в твердом состоянии. Следовательно, хорошее смачивание капель жидкого металла кристаллической поверхности, т. е. близкое к единице, будет только в случае, если работа адгезии также высока, что возможно, если межфазная связь является сильной (при образовании химического вещества).

Если площадь поверхности кристалла, доступная для роста, ограничена, а рост ННК осуществляется из жидкофазного раствора ограниченного объема, причем образующийся кристалл плохо смачивается жидкостью, то все это может повлиять на процессы нуклеации, зарождение и развитие ступеней. Названные ограничения особенно актуальны для роста ННК полупроводников по методу ПЖК и приводят к эффекту генерации ступеней роста линией раздела трех фаз по периметру смачивания капли катализатора (рис. 20).

Следовательно, линия трехфазного контакта – важнейший нанообъект, участвующий в механизме роста ННК. Она появляется при смачивании жидкой каплей катализатора поверхности твердого тела и представляет собой переднюю границу мениска жидкости. Идея о действии ТЛ как эффективного источника ступеней роста ННК на сингулярной торцевой грани впервые была выдвинута и обоснована в работах Небольсина-Щетинина [62, 129, 130], затем развита Гласом в [65] для объяснения механизма образования ННК WZ и недавно экспериментально подтверждена *in situ* Хармандом с сотр. в [12]. Кроме того, Дубровский и др. в работе [3] обосновали физические следствия из эквивалентности условий стационарного роста ННК и нуклеации на ТЛ.

Движущей силой образования зародышей под каплей катализатора является разница между свободной энергией атома или молекулы кристаллизуемого вещества в объеме жидкой фазы и в кристалле, находящегося в контакте с пересыщенной жидкостью. Межфазная поверхностная энергия $\alpha_{sl} > 0$ препятствует зародышеобразованию, действуя в направлении

дестабилизации (растворения) возникающих зародышей. Однако существует критический размер зародыша, превышение которого увеличивает вероятность его роста, чем растворения. Это означает, что зародышеобразованием в процессе роста ННК можно до некоторой степени управлять, изменяя критический размер зародыша, который, в свою очередь, является функцией межфазной энергии. Чем меньше межфазная энергия, тем меньше критический размер, и зарождение становится более вероятным для любого данного пересыщения. Таким образом, варьируя состав раствора капли катализатора или пересыщение, зародышеобразованием можно управлять.

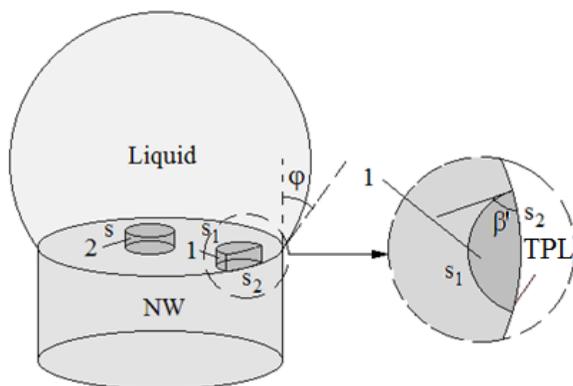


Рис. 20. Схема процесса нуклеации на фронте кристаллизации ННК под каплей катализатора: 1 - усеченный зародыш, примыкающий к ТЛ, 2 - круглый зародыш на грани фронта кристаллизации, вдали от ТЛ. β' - угол дуги окружности зародыша, примыкающего к ТЛ

Предположительно, ПЖК-рост ННК основан на снижении активационных барьеров кристаллизации за счет выделения сфероидизирующей каплей избыточной свободной энергии ненасыщенных связей в области тройного стыка фаз ($-(\alpha_{SL} + \alpha_L)$) в процессе уменьшения ее площади поверхности, следствием чего является понижение пересыщений, необходимых для роста вершинной грани ННК с заданной скоростью [149]. Известно, например, что энергия активации ПЖК-процесса при

выращивании ННК Si в технологической системе $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ составляет $31,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, тогда как при выращивании из газовой фазы на Si-подложке она равна $130 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [184].

Итак, сегодняшнее наше понимание физической природы ПЖК-механизма роста ННК основано на естественном предположении, что на поверхности капли катализатора и на боковой поверхности ННК существуют ненасыщенные, оборванные связи. При этом на растущей боковой поверхности кристалла непрерывно появляются новые ненасыщенные связи. Компенсация большей части свободной энергии, затрачиваемой на образование этих связей, свободной энергией, выделяемой в результате исчезновения ненасыщенных связей на поверхности сфероидизирующей капли жидкости при генерации (поглощении) тройной линией краевых зародышей (или моноатомных ступеней) и определяет выигрыш в свободной энергии при формировании ННК [62]. Кристалл образуется в результате непрерывного повторения процесса зародышеобразования на ТЛ, сопровождающегося ее миграцией на высоту Δh моноатомного слоя (ступени), и дальнейшего распространения ступеней по грани фронта кристаллизации. При этом для периферийного зародыша получается двойной энергетический выигрыш: за счет свободной энергии некомпенсированных связей ННК на границе кристалл/жидкость и на поверхности сфероидизирующей капли катализатора.

Обратимся теперь к раствору капли катализатора. Предельные концентрации раствора, равновесного с частицами данного размера, являются функцией этого размера в области малых частиц: значение концентрации тем больше, чем меньше размер частицы. Линии предельной растворимости, приводимые на диаграммах фазовых равновесий, соответствуют равновесию раствора предельной концентрации с частицами. Отсюда следует, что линии равновесных предельных концентраций растворов на фазовых диаграммах будут смещаться с уменьшением размеров частиц, например, зародышей кристаллизации. В качестве иллюстрации можно привести работу [185], в которой показано смещение линий фазовых равновесий на диаграмме состояния

системы Au-Ge в процессе выращивания ННК Ge с диаметрами 54 нм и 32 нм (рис. 21).

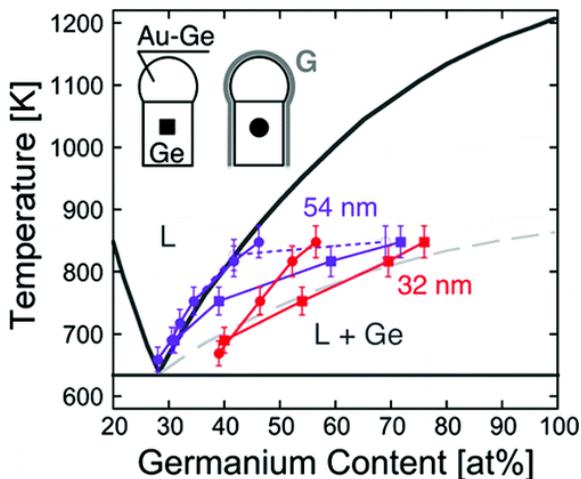


Рис. 21. Фазовая диаграмма Au–Ge, иллюстрирующая изменение предельной концентрации Ge при равновесии в крупных (макроскопических) и малых (наноскопических) каплях металлического катализатора [185]

Таким образом, смещение линий фазовых равновесий является следствием зависимости температуры плавления и растворения вещества от радиуса наночастиц. В силу зависимости температуры плавления малых частиц чистого компонента от их размера $T_{\text{melt}}(r_n)$ [186] (рис. 22, кривая 1), возникающие в начальный период на ТЛ или на регулярных местах поверхности под каплей двумерные зародыши (дозародыши) кристаллизующей фазы радиуса r_n при температуре ниже температуры плавления массивного образца T_{melt} находятся в жидком состоянии (область левее кривой 1).

В ходе их дальнейшего разрастания при $T > T_g^{\text{melt}}$ зародыши сохраняются в переохлажденном жидком состоянии, а присоединение атомов происходит к переохлажденной жидкой фазе по механизму жидкость→переохлажденная жидкость. Температура T_g^{melt} соответствует предельному переохлаждению

жидкой фазы, т.е. $T > T_g^{\text{melt}}$ определяет температуру неустойчивого состояния переохлажденной жидкости на подложке [187]. При температуре $T < T_g^{\text{melt}}$ первоначально образовавшиеся жидкие зародыши при размерах, определяемых зависимостью их температуры плавления от размера [186], кристаллизуются, и последующее их разрастание происходит уже в кристаллической фазе по механизму жидкость→кристалл. Аналогично осуществляется зародышеобразование из капель катализатора эвтектического состава: при $T < T_g^{\text{eut}}$ (T_g^{eut} – температура эвтектики двухкомпонентного сплава, например, Au-Si, массивного образца (солидус)) являются жидкими при

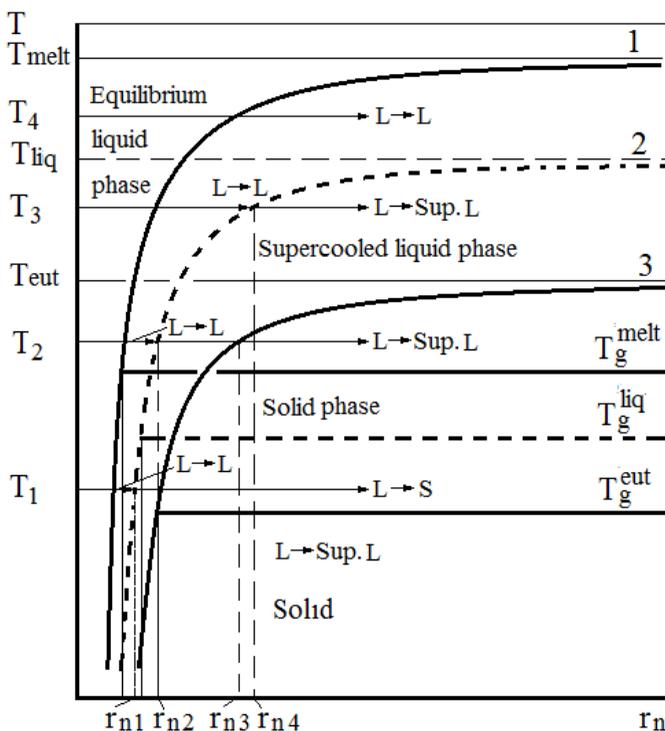


Рис. 22. Диаграмма фазового перехода жидкость→кристалл при нуклеации под каплей двухкомпонентного катализатора в условиях роста ННК [186]

размерах левее зависимости $T^{\text{eut}}(r_n)$ на рис. 22 (кривая 3), а при дальнейшем росте кристаллизуются, и реализуется механизм жидкость→кристалл (область правее кривой $T^{\text{eut}}(r_n)$). При температурах $T_g^{\text{melt}} < T < T_{\text{melt}}$ и $T_g^{\text{eut}} < T < T_{\text{eut}}$ для чистого компонента и эвтектического сплава соответственно жидкая фаза сохраняется и при больших размерах частиц, являясь переохлажденной, при этом реализуется механизм перехода жидкость→переохлажденная жидкость рис. 22 (кривая 2).

Граничная температура T_g^{melt} перехода от механизма жидкость→переохлажденная жидкость при $T_g^{\text{melt}} < T < T_{\text{melt}}$ к механизму жидкость→кристалл при $T < T_g^{\text{melt}}$, соответствует предельному переохлаждению при кристаллизации жидкой фазы на подложке и определяется ее природой. В отличие от чистых компонентов и эвтектики, существует область размеров и температур, ограниченных зависимостями $T^{\text{melt}}(r_n)$, $T^{\text{eut}}(r_n)$ и температурой T_g^{liq} , в которой сосуществуют кристаллы, например, твердого Si и расплав Au-Si. Это определяет кинетику образования и температурную устойчивость жидкой и кристаллической фаз в процессе зародышеобразования. Например, при температурах $T_g^{\text{eut}} < T < T_g^{\text{liq}}$ зародыши являются жидкими до размера r_{n1} , затем начинают кристаллизоваться, и их кристаллизация заканчивается при размерах r_{n2} , соответствующих кривой $T^{\text{eut}}(r_n)$ (кривая 3). Следовательно, при этих температурах и в интервале размеров $r_{n1} < r_n < r_{n2}$ кристаллизация осуществляется по смешанному механизму (жидкость → переохлажденная жидкость и жидкость → кристалл), а при $r_n > r_{n2}$ – разрастание зародышей по механизму жидкость → кристалл.

При температурах подложки $T_g^{\text{liq}} < T < T_{\text{liq}}$, например, T_2 или T_3 , первоначально образовавшиеся жидкофазные зародыши равновесны до размеров r_{n2} и r_{n4} соответственно, а при дальнейшем росте также могут оставаться жидкими, но в переохлажденном состоянии (механизм жидкость → переохлажденная жидкость). В зависимости от состава сплава граничная температура T_g^{liq} , до которой расплав может сохраняться в переохлажденном состоянии, изменяется от значения для чистого компонента T_g^{melt} до значения для эвтектического сплава T_g^{eut} .

Таким образом, первоначальным жидкофазным состоянием двумерных зародышей на периметре смачивания капли катализатора объясняется форма прямого цилиндра образующихся ННК, отражающая форму кругового периметра смачивания жидкофазной капли катализатора.

7. НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ КРАЕВОГО УГЛА КАПЛИ КАТАЛИЗАТОРА

Немаловажно, что наряду с поверхностной энергией ключевым параметром, характеризующим мениск жидкой фазы на вершине ННК, является контактный угол β (кажущийся угол смачивания), определяемый между касательной к поверхности жидкости в точке на линии сопряжения трёх фаз и торцевой гранью ННК. От величины контактного угла капли зависит тип формируемой кристаллической фазы (ZB или WZ для нанопроволок $A^{III}B^V$), пространственное направление роста, кристаллографическая ориентация (обычно $\langle 111 \rangle$ для ННК Si и Ge), полярность граней (111)A или $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})B$ ННК GaAs и др. [123, 178, 188].

Контактный угол является контролируемым технологическим параметром, управление которым дает возможность обеспечить стабильный, воспроизводимый рост кристаллов необходимой структуры и заданными электрофизическими характеристиками. Однако относительно угла контакта капли катализатора в литературе по росту ННК существует наибольшее непонимание и путаница [189-193]. Так, несмотря на то, что уравнение $\alpha_{SL} = -\alpha_{LV}\cos\beta$ [187], определяющее условие равновесия капли на вершине цилиндрического ННК, широко применяется и используется, в последнее время появился ряд международных работ, в которых высказываются соображения относительно сомнений в справедливости как указанного выражения, так и оценки величины угла β , определяемого данным уравнением [190, 191, 193-195]. В большинстве указанных работ контактный угол капли на вершине ННК β анализируется на основе уравнения Юнга $\alpha_{SV} = \alpha_{LV}\cos\theta + \alpha_{SL}$ (здесь θ - краевой угол (равновесный угол смачивания)) для смачивания жидкостью протяжённой твердой поверхности [189-193]. Однако проблема заключается в том, что угол контакта капли катализатора на вершине цилиндрического ННК β всегда больше 90° и не удовлетворяет условию краевого угла θ в этом уравнении Юнга [196]. Были опубликованы важные работы относительно возможной роли ребер кристалла [18, 191-

193, 195-197] и влияния объёма капли на краевой угол [1, 197]. В работах [163, 191] утверждается, что для описания условия равновесного смачивания каплей катализатора торцевой поверхности цилиндрического кристалла, ограниченной ТЛ, уравнение Юнга не может быть выполнено, так как в него входит свободная поверхностная энергия кристаллической фазы α_{sv} , характеризующая протяжённую поверхность твёрдого тела. Так, авторы [94] считают, что в отдельных случаях равновесный угол, предсказанный уравнением Юнга, может выполняться лишь в определённых точках на ТЛ. Однако, по мнению данных авторов, такие соображения не означают, что капля находится в равновесии. В результате поспешно заключается, что никакие выводы о величинах свободной поверхностной энергии границ раздела фаз на основе контактного угла капли катализатора на вершине ННК не могут быть получены [191, 194, 195].

Определённые проблемы возникают и при описании контактного угла наноразмерной капли катализатора на вершине ННК. В этом случае контактный угол $\varphi = \beta - 90^\circ$ зависит от натяжения линии трехфазного контакта, как $\sin\varphi = \sin\varphi_\infty + \chi / (\alpha_{LV} \cdot r)$, где φ_∞ - контактный угол для капли макроскопических размеров, χ - натяжение замкнутой линии трехфазного контакта, $1/r$ – кривизна ТЛ [198]. Линейное натяжение χ описывает особые свойства ТЛ. Краевой угол φ определяется из условий равновесия на ТЛ. Линейное натяжение составляет от $1 \cdot 10^{-11}$ Дж·м⁻¹ до $1 \cdot 10^{-9}$ Дж·м⁻¹ [199]. Поэтому заметный вклад в величину краевых углов жидкофазных капель катализатора с поверхностным натяжением 0,5-1,0 Дж·м⁻² линейное натяжение может внести лишь для $r \sim 10^{-9}$ м. Однако влияние χ будет существенным при гетерогенном образовании двумерных зародышей на ТЛ. Работа образования таких зародышей $A \sim (\chi \cdot l) / 2$, где l – длина ТЛ [198]. Вклад свободной энергии, связанной с линейным натяжением на границе трехфазного контакта, должен приводить к существенному увеличению энергетического барьера нуклеации.

Необходимо обратить внимание, что различные ростовые модели, учитывающие влияние линейного натяжения χ на краевые углы капли катализатора φ (или β) [198-201], включают в неявном виде допущение о том, что ТЛ в процессе роста ННК

представляет собой правильную окружность, т.е. имеют одинаковую кривизну $1/r$ на всей длине [202]. Однако детальные исследования линии смачивания в высокоразрешающих микроскопах, во многих случаях, подтверждают совершенно другую форму контура капли катализатора. ТЛ может состоять из выступов и впадин как в латеральном направлении, так и в осевом (рис. 23). Часто наблюдаются уплощенные участки контура капли. Таким образом, ТЛ может состоять из малых участков положительной, отрицательной и нулевой кривизны.

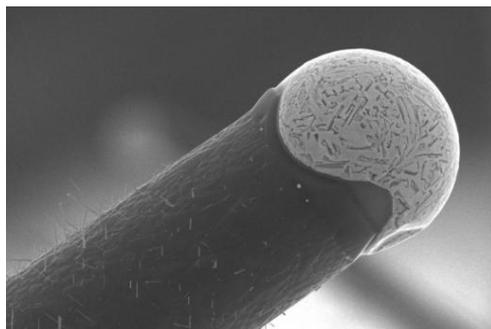


Рис. 23. РЭМ-изображение вершины ННК Si, выращенного в направлении $\langle 100 \rangle$

Этот результат показывает, что движение линии раздела трех фаз в процессе роста ННК нельзя рассматривать как плавное изменение смоченной площади в пределах всего контура сразу. Возможен другой механизм смещения капли – случайное образование опережающих участков мениска в осевом направлении и последующее тангенциальное течение жидкости под действием возникающего капиллярного давления. Очевидно, такой процесс перемещения ТЛ требует гораздо меньшей энергии активации, чем механизм, основанный на одновременном смещении ТЛ по всему периметру смачивания капли катализатора. Такой механизм движения капли при формировании ННК имеет схожие черты со скольжением дислокаций в кристаллах: образование перегибов и их дальнейшее расширение [203].

8. ГИСТЕРЕЗИС КРАЕВОГО УГЛА

Открытым остается и вопрос с определением величины краевого угла (истинного угла смачивания) θ капли катализатора в условиях ее динамического равновесия на вершинной грани $\{111\}$ ННК [30, 31, 191, 193]. Попытаемся ответить на него. Причиной непонимания является наличие концентрического излома (ребра кристалла) на торце ННК. Вследствие наличия излома на торцевой грани ННК по периметру смачивания капля катализатора должна находиться в состоянии безразличного равновесия. Поэтому, если трёхфазная система из-за кинетических ограничений не может достигнуть или сохранить единственные значения равновесных углов δ и β , определяемых выражением $\alpha_{LV}\cos\beta + \alpha_{SL} = \alpha_{SV}\cos\delta$ [129], то для обеспечения безразличного равновесия капли на вершине ННК контактный угол β должен удовлетворять следующим условиям [148]: $\alpha_{LV}\cos\beta \leq \alpha_{LV}\cos\theta$ и $\alpha_{LV}\cos(\beta - \delta) \geq \alpha_{LV}\cos\theta'$. Здесь θ' - краевой угол смачивания боковых стенок ННК. Переходя от косинусов, непосредственно, к углам, имеем $\theta \leq \beta \leq \theta' + \delta$ при $\delta > 0$ или $\theta - \delta \leq \beta - \delta \leq \theta'$ при $\delta < 90^\circ$. При $\delta = 90^\circ$ и $\beta - 90^\circ = \varphi$ получаем условие $\theta - 90^\circ \leq \varphi \leq \theta'$ или $\theta \leq \varphi + 90^\circ$, т.е. $\theta \leq \beta$.

Первое приведенное нестрогое неравенство определяет граничное условие, при котором капля не может скользить вдоль поперечной сингулярной грани, увеличивая периметр смачивания и уменьшая угол контакта. Второе неравенство задает условие, при котором капля не может опускаться на боковую поверхность ННК. Таким образом, для равновесного положения капли при $\theta < 90^\circ$ и $\delta > 0$ угол контакта β должен находиться в интервале от θ до $\theta' + \delta$. Следовательно, на сингулярной протяжённой подложке, когда $\delta = 0$, равновесный угол β фиксирован: $\beta = \theta$ или $\beta = \theta'$, в зависимости от ориентации [149]. В пределах указанного выше в неравенствах диапазона изменения угла β капля может сохранять безразличное равновесие на периметре смачивания. Данная комбинация фаз на практике дает непрерывный диапазон значений краевого угла. Теоретически, в соответствии с гистерезисом краевого угла максимальный угол смачивания $\beta = \beta_A$

$(\beta_A = \theta' + \delta)$ называется углом натекания, а минимальный угол смачивания $\beta = \beta_R$ – углом оттеkania.

Пусть капля жидкого катализатора самопроизвольно растекается по кристаллической поверхности, представляющей собой вершинную грань ННК $\{111\}$, в направлении x (рис. 24). Свободная поверхностная энергия трёхфазной системы F_S в этом процессе должна уменьшаться: $dF_S/dx < 0$. При этом непрерывно будет уменьшаться и контактный угол капли $\beta = f(x)$ ($d\beta/dx < 0$). Для гладкой грани $\{111\}$ это условие выполняется на всем пути.

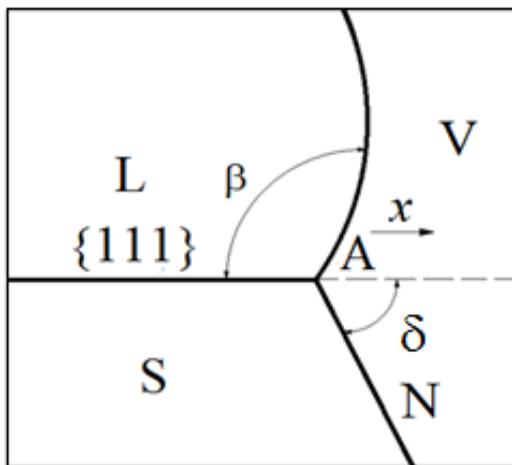


Рис. 24. Остановка контура растекающейся капли у концентрического излома AN (ребра кристалла) на торцевой грани $\{111\}$ ННК [204]

Пусть теперь на поверхности гладкой грани имеется концентрический излом (ребро) в виде окружности. Угол наклона внешней грани излома к горизонту δ может быть произвольный, но в случае роста ННК постоянного диаметра он составляет 90° . При наличии излома на периферии торцевой грани $\{111\}$ для растекания капли ситуация осложняется, так как при затекании жидкости за излом площадь её поверхности увеличивается сильнее, чем при перемещении ТЛ по гладкой поверхности вдоль направления x (пунктирная линия на рис. 24). Сила

поверхностного натяжения действует по отношению к новому направлению растекания AN под углом $(\beta-\delta)$. Соппротивление излома может быть преодолено каплей лишь при условии, что угол, образованный поверхностью жидкости и внешней поверхностью излома (боковой поверхностью ННК) $(\beta-\delta)$, больше краевого угла θ между поверхностью капли жидкости и гладкой твёрдой, протяженной поверхностью. Используя уравнение Юнга $\alpha_{SV}=\alpha_{LV}\cos\theta'+\alpha_{SL}$, где θ' - краевой (равновесный) угол смачивания каплей катализатора боковой поверхности ННК, можно найти условие перетекания: $\beta>(\theta'+\delta)$. При $\beta<(\theta'+\delta)$ излом на вершине ННК представляет непреодолимый барьер, перейти который ТЛ может только при внешних воздействиях (например, при вибрациях) или при достаточно сильных флуктуациях энергии вблизи ТЛ. Отсюда краевой угол натекания на боковую поверхность ННК: $\beta_A=\theta'+\delta$.

В условиях, когда $\beta>(\theta'+\delta)$, капля опускается на боковые стенки ННК. Опустившийся при этом периметр смачивания обеспечивает возможность роста расширяющегося к вершине кристалла. В результате роста расширяющегося кристалла угол смачивания боковой поверхности уменьшится и, в пределе, достигнет угла оттекания на боковой грани $\beta_R=\theta-\delta$. Вследствие этого ТЛ неизбежно должна подняться на ребро (излом) кристалла. При $\delta=90^0$ это ребро представляет собой линию пересечения поперечной сингулярной грани ННК с совокупностью граней кристаллографического пояса, имеющих оси, параллельные оси ННК.

Однако, если краевой угол θ' капли катализатора, насыщенного кристаллизующим веществом, превышает 90^0 , то при $\delta=90^0$ капля не имеет возможности опуститься на боковую поверхность ННК, поскольку в этом случае $\beta=\beta_A>180^0$. Это означает отсутствие контакта капли катализатора с кристаллом, т.е. отсутствие роста ННК в целом.

Таким образом, концентрический излом на вершине ННК приводит к появлению энергетического барьера при движении периметра смачивания на боковую поверхность ННК и должен повышать наблюдаемый угол смачивания (при натекании), что и отмечается в опыте. Налицо на вершине ННК проявляется

гистерезис краевого угла или гистерезис смачиваемости. Это означает, что угол натекания β_A (равно как и угол оттеkania β_R) является объективной характеристикой трехфазной контактной системы в процессе роста ННК. Величина кажущегося (наблюдаемого, измеряемого) краевого угла капли катализатора на вершине кристалла будет тем больше, чем больше крутизна боковой поверхности ННК, т.е. чем больше угол δ .

Следует также сказать, что помимо ребра (излома) кристалла на различие углов натекания и оттеkania капли катализатора могут также влиять время контакта, адсорбция на границах раздела фаз и микроштриховка боковых граней.

9. ОБРАЗОВАНИЕ ДВОЙНИКОВ

Нередко принимается как самоочевидное утверждение, что структура кристалла ухудшается с увеличением скорости роста, однако в действительности ПЖК-механизм отличается и высокой скоростью роста ННК, и очень высоким структурным совершенством образующихся кристаллов. Структурно-совершенные ННК образуются при скоростях кристаллизации до 10^2 $\text{нм}\cdot\text{с}^{-1}$ и более (для микрокристаллов до $1\text{-}2$ $\mu\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$) [2, 3]. Однако в литературе имеется много публикаций, затрагивающих проблему дефектности ННК полупроводников [3]. Наиболее часто встречаются описания несовершенств, связанных с двойникованием [173, 205-209]. Двойникованию подвергаются кристаллы Si, Ge, GaAs, GaP, InAs и др. (рис. 25). В ННК GaAs и других полупроводниковых

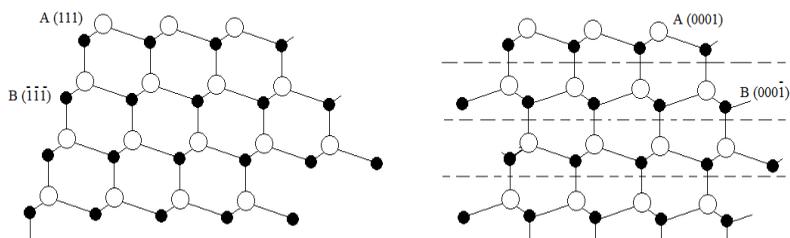


Рис. 25. Преобразование структуры цинковой обманки (слева) в структуру вюрцита (справа). Пунктирными линиями обозначены плоскости двойникования. Плоскости цинковой обманки $A\{111\}$ и $B\{111\}$ сравнимы с плоскостями $A\{0001\}$ or wurtzite plane $B\{0001\}$

соединениях с алмазной решеткой двойниковые эффекты наиболее многообразны. Часто, например, наблюдаются эффекты, вызванные многократным двойникованием (рис. 26). Появление гетерогенно распределенных многослойных двойников с плоскостью двойникования $\{111\}$, направленных перпендикулярно оси роста ННК, растущих в направлении $\langle 110 \rangle$ с участием частиц Fe_3O_4 – катализатора, наблюдали в работе [208]. Серия последовательных двойников в теле ННК GaAs в

работе Акиямы Т. С сопр. [210] рассматривается как двойниковая плоская сверхрешетка.

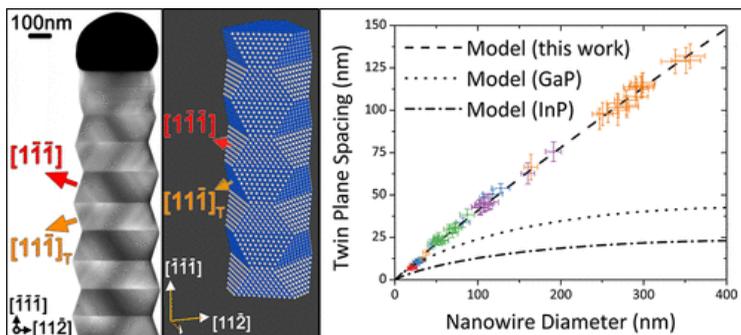


Рис. 26. Периодическое расположение двойниковых плоскостей сверхрешеточной структуры ННК GaAs (слева) и линейная зависимость расстояния между плоскостями двойникования и диаметром ННК (справа) [209]

С электрофизической точки зрения наиболее нежелателен тот факт, что двойники вызывают неоднородное распределение примесей и таким образом ухудшают электрофизические характеристики ННК. Необходимо сказать, что двойникование не является специфичной формой структурного несовершенства ННК. Однако исследование дефектов двойникования получило особенно широкое развитие именно для роста ННК. Вероятно, это в значительной степени связано с тем, что плоская форма фронта кристаллизации и малые размеры ННК облегчают наблюдение дефектов упаковки [77]. Поскольку двойники имеют строгую геометрическую форму, в ННК легко определить, в какой момент кристаллизации возник тот или иной двойниковый дефект. Проблема двойникования в ННК очень важна, поскольку может привести к изменению кристаллической фазы и образованию изгибов в кристаллах [77, 94].

Известно, что образование двойников более вероятно в материалах с низкой энергией дефектов упаковки, к которым относится кремний и другие полупроводниковые материалы [211]. А, поскольку, двойникование наиболее ярко проявляет себя

в процессе роста ННК, принципиально важно установить, что образование двойников в ННК тесно связано с особенностями ПЖК-механизма кристаллизации.

При выращивании ННК Si, Ge, GaAs, GaP, InAs и др. обычно образуются монокристаллы кубической структуры. Для ННК соединений GaAs, GaP и InAs это структура цинковой обманки. Боковая поверхность недвойникованных кристаллов Si и Ge представлена преимущественно призматическими гранями $\{112\}$, чередующимися с небольшими участками граней $\{110\}$ и расположенными под прямым углом к торцевой грани $\{111\}$. Недвойникованные ННК GaAs, GaP и InAs, растущие в направлении $\langle 110 \rangle$, также имеют боковую поверхность, представленную преимущественно гранями $\{112\}$. Грани $\{112\}$ обладают достаточно высокой свободной поверхностной энергией (для Si $\alpha\{112\} = 1,734 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ [2]) по сравнению с плотноупакованными гранями $\{111\}$ (для Si $\alpha\{111\} = 1,230 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ [2]). Каждая грань из семейства $\{112\}$ на микроскопическом уровне состоит из эшелона ступеней, ограниченных плоскостями $\{111\}$, а также из изотропных корректирующих участков поверхности между ступенями. Боковые грани $\{112\}$ поддерживают рост ННК в форме прямой призмы.

В ННК Si и Ge, а также в кристаллах соединений с структурой цинковой обманки, двойникование обычно возникает на плоскостях $\{111\}$ и направлениях $\langle 112 \rangle$ [211]. При возникновении двойника с плоскостью двойникования $\{111\}$ атомный слой, следующий за атомным слоем CUB-решетки, отличается от него поворотом атомов на угол 60° вокруг кристаллографической оси ННК $\langle 111 \rangle$. После такой переориентации слоя атомов сохраняется их плотная упаковка.

При более детальном анализе важно увидеть, что механизм образования двойников в процессе роста ННК имеет ярко выраженную специфику. Двойникование происходит, когда одновременно выполняются следующие условия:

- Фронт кристаллизации представляет собой плотноупакованную грань, примыкающую к ТЛ;

- Угол наклона боковой поверхности ННК к оси роста кристалла составляет $\sim 19,5^0$ или $\sim -19,5^0$;

- Пересыщение на грани фронта кристаллизации превышает некоторое критическое значение.

Первое условие может быть выполнено, когда нуклеация осуществляется на ТЛ. Гетерогенная нуклеация с образованием краевых зародышей на ТЛ будет энергетически выгодна, если при полном смачивании капель поверхности кристалла $\Delta W_A < 2\alpha_L$, где $\Delta W_A = \alpha_S + \alpha_L - \alpha_{SL}$ – работа адгезии между каплей катализатора и ННК, т.е. работа, которую надо затратить для обратимого изотермического отделения жидкости от кристалла (на единицу площади поверхности раздела фаз). При высоком значении ΔW_A ($\Delta W_A > 2\alpha_L$) в случае сильной адгезии будет наблюдаться хорошее смачивание жидкой каплей поверхности ННК, интенсивная нуклеация и образование зародышей на регулярных местах растущей грани под каплей, т.к. $\alpha_S - \alpha_L > \alpha_{SL}$. При малых значениях ΔW_A ($\Delta W_A < 2\alpha_L$), наоборот, будут наблюдаться слабая адгезия и плохое смачивание, приводящие к нуклеации на ТЛ и устойчивому росту ННК за счет отделения капли от кристалла при образования краевых зародышей и смещении ТЛ ($\alpha_S - \alpha_L < \alpha_{SL}$). Подбирая соответствующие Me со слабой адгезией можно создать условия для нуклеации на ТЛ.

Второе необходимое условие образования двойников может быть выполнено только при определенной величине контактного угла капли катализатора на вершине ННК β [149]. Так, следуя [149], для угла наклона боковой поверхности ННК к оси роста кристалла $\delta = 19,5^0$ можно записать выражение $\beta = \arccos((\alpha_{SV} \cos 19,5^0 - \alpha_{SL}) / \alpha_{LV})$, по которому, зная величины α_S , α_L и α_{SL} , можно задать необходимую величину контактного угла β для управления двойникованием.

Последнее условие необходимо для преодоления энергетического барьера образования двойникового зародыша на ТЛ. Величина пересыщения будет зависеть от ростовых технологических условий и от типа кристаллизуемого материала.

Физическая природа механизма возникновения двойникового зародыша на периферии грани $\{111\}$, примыкающей к ТЛ, заключается в энергетическом выигрыше,

обусловленном заменой высокоэнергетичного корректирующего участка боковой поверхности ННК между ступенями грани $\{112\}$ на плоский участок грани $\{111\}$ под углом $\sim -19,5^\circ$ [205-207]. Это связано с тем, что при образовании на ТЛ двойникового зародыша на боковой поверхности $\{112\}$ ННК по окончании формирования грани из семейства $\{111\}$ под углом $\sim 19,5^\circ$ к оси кристалла за счет изменения порядка атомной укладки (поворота размещения атомов на угол 60° вокруг оси ННК) начинает формироваться не корректирующий участок изотропной боковой поверхности $\{112\}$, содержащий большой набор всевозможных граней различной ориентации, а грань $\{111\}$ под углом $\sim -19,5^\circ$ (рис. 27). В результате понижается удельная свободная

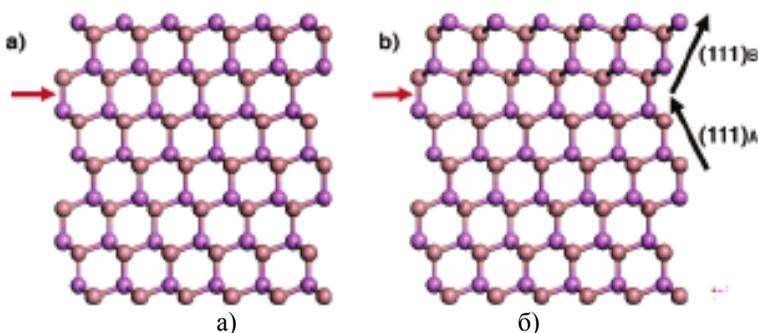


Рис. 27. Модельный сегмент ННК GaAs, вид вдоль оси зоны $\langle 110 \rangle$ без (а) и с двойниковой (б) плоскостью, отмеченной красными стрелками. Правая часть сегмента представляет собой поверхность нанокристалла. В недвойниковом ННК (а) поверхность нанопроволоки представляет собой плоскость (112) относительно высокой энергии. Двойникование, как показано в (б), устраняет поверхность боковой стенки (112) путем преобразования ее в две плоскости с более низкой энергией $(111)A$ and $(111)B$. Угол между плоскостями $(111)A$ и $(111)B$ составляет $\sim 52^\circ$, что соответствует углу измеренному с помощью ПЭМ. Чтобы поддержать осевой рост ННК, поверхность боковой стенки колеблется между плоскостями $(111)A$ и $(111)B$ с образованием поперечных двойников [207]

поверхностная энергия α_s кристалла, поскольку α_s у грани $\{111\}$ меньше, чем у всех других граней в решетке кубического

кристалла. Но при этом вследствие структурной перестройки возрастает свободная энергия образования двойникового зародыша по отношению к обычному недвойниковому зародышу за счет энергии плоскости двойникового образования. Однако повышение энергии образования двойникового зародыша может быть компенсировано за счет выделения сфероидизирующей каплей избыточной свободной поверхностной энергии в области тройного стыка фаз, а также за счет увеличения пересыщения, необходимого для обеспечения роста двойникового кристалла.

Снижение активационного барьера зарождения моноатомных слоев (ступеней) на линии трехфазного контакта вследствие ее миграции, индуцированной избытком свободной энергии капли, происходит за счет компенсации атомами расплава большей части свободной энергии, затрачиваемой на образование ненасыщенных связей растущего кристалла ($\alpha_S - \alpha_L$) [204]. Помимо этого, увеличение пересыщения в капле катализатора приводит к уменьшению размеров примыкающего к ТЛ-зародыша, а, следовательно, и к уменьшению активационного барьера его зарождения. Так как вероятность появления боковых граней $\{112\}$ выше у ННК большего диаметра, то у кристаллов должен существовать минимальный диаметр, ниже которого двойники не образуются. И, действительно, не получены двойниковые ННК GaAs с диаметрами менее 10-15 нм [92, 178], а ННК GaP – с диаметрами менее 10 нм [93, 211, 212].

Однако было установлено, что ННК Si и Ge, растущие в направлении $\langle 111 \rangle$ с участием Au-катализатора, двойников $\{111\}$ не образуют [2], а у ННК GaAs и GaP двойникование в плоскости $\{111\}$ наблюдается только при росте в направлении $\langle 110 \rangle$ [205]. Отсутствие двойников у ННК Si и Ge, выращенных с Au в направлении $\langle 111 \rangle$, может быть объяснено тем, что, например, в системе Au-Si величина контактного угла капли катализатора на вершине ННК составляет, по разным оценкам, $\sim 100^\circ$, что значительно меньше угла разрастания двойникового зародыша $\sim 109,5^\circ$. Поэтому двойниковый зародыш не может разрастись, и двойники у ННК Si и Ge не образуются. Следовательно, процесс двойникового накладывает определенные ограничения на минимальную величину

контактного угла капли на вершине ННК. У ННК GaAs и GaP с торцевой гранью $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ В или (111) А боковая поверхность представлена шестью гранями (110) . Поэтому у таких кристаллов наблюдается феноменальное трехмерное двойникование, обусловленное возможностью существования кристаллографически эквивалентных двойниковых границ с противоположными полярными связями [213]. В работе [209] продемонстрирована возможность формирования в нанопроволоках GaAs двойниковой сверхрешетки.

Таким образом, в отличие от массивных монокристаллов и поликристаллических пленок, у которых двойникование вызывается термическими напряжениями и напряжениями вокруг частиц дисперсных фаз, образующихся при кристаллизации, появление двойников в ННК обусловлено спецификой ПЖК-механизма роста [214]. Наличие ТЛ создает условия для преодоления энергии когерентных границ двойника в процессе ТЛ-нуклеации. При некотором достаточно большом пересыщении уменьшение свободной энергии двойникового зародыша вследствие его нуклеации на ТЛ будет превышать увеличение свободной энергии из-за наличия двойниковой плоскости. Другими словами, для некоторого достаточно большого пересыщения двойниковый зародыш является термодинамически выгодным [215]. Ясно, что образование двойников в ННК - это термодинамически регулируемый процесс, происходящий при определенных условиях, а не просто случайный, неконтролируемый процесс. Параметрами регулирования могут быть природа Ме-катализатора, краевой угол, температура, пересыщение в ростовой зоне и другие.

Что касается краевого угла, то в работе [149] было показано, что для одномерного роста ННК должно выполняться условие $0 < (\alpha_S - \alpha_{SL}) / \alpha_L < 1$, т.е. кристалл должен иметь грани, для которых равновесный контактный угол смачивания их жидкой фазой θ находится в интервале $0 < \theta < 90^\circ$. В этом случае на вершине вертикального цилиндрического ННК капля катализатора, имеющая кажущийся (гистерезисный) угол смачивания $\beta = 90^\circ + \varphi$, где $0 < \varphi < 90^\circ$, находится в состоянии устойчивого динамического равновесия, при котором отношение

радиуса кристалла к радиусу капли равно $r/R = \cos\varphi$. Увеличение R или уменьшение φ приведет к смещению капли и восстановлению равновесия за счет увеличения r , а уменьшение R или увеличение φ - за счет уменьшения радиуса r кристалла. При $\varphi \rightarrow 0$ следует ожидать роста изометрических кристаллов (в форме прямого кругового цилиндра). При $\varphi \rightarrow 90^\circ$ - образования на подложке невысоких острых конусов и/или двойников.

10. ПРИМЕСНАЯ ПОЛОСЧАТОСТЬ

Существенно, что коэффициент распределения компонентов между газовой, жидкой и твердой фазами зависит от парциальных и общего давления в системе, т.е. не является константой даже для узкого диапазона значений основных параметров. Поскольку газофазные системы малоинерционны, то уже небольшие колебания режима газового потока приводят к изменениям состава растущего ННК. Периодические изменения состава по длине ННК Si (примесная полосчатость) наблюдалась еще в экспериментах Вагнера и Эллиса при легировании фосфором из газовой фазы в процессе роста (рис. 28) [1]. Этот эффект был объяснен колебаниями состава газовой и жидкой фазы и колебаниями скорости роста в ПЖК-процессе.

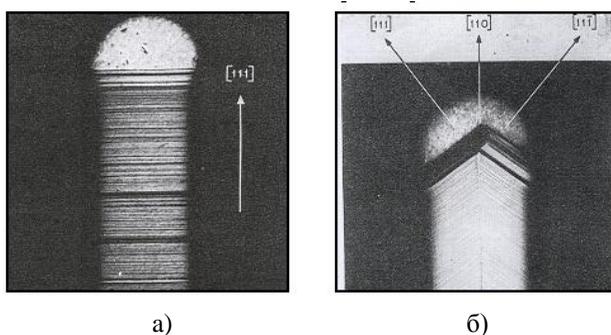


Рис. 28. Протравленное сечение НК Si $\{111\}$ (а) и $\{110\}$ (б), легированного фосфором в процессе изотермического роста с применением жидких капель Au-Si [2]. На фотографиях отчетливо видны примесные полосы

По примесным полосам можно отследить последовательные изменения формы фронта кристаллизации в процессе роста ННК. Как оказалось, эти полосы не всегда бывают плоскими, параллельными граням $\{111\}$. Ясно, что меняя концентрацию компонентов расплава можно менять как равновесную температуру, так и эффективную поверхностную энергию. Это может изменить атомную структуру поверхности

кристалла. Примесные полосы можно исключить, тщательно поддерживая точную температуру и точный состав газовой фазы.

Интересно было бы сопоставить механизм возникновения полосчатости при росте НК с основной причиной слоистого распределения примесей при вытягивании кристаллов из расплава (например, несовпадение оси вращения с осью тепловой симметрии).

11. ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ

В то время как в объемных, массивных материалах элементарных полупроводников A^{IV} и соединений $A^{III}B^V$ существует постоянная кристаллическая структура, стабильная в нормальных условиях (за исключением высокоионных кристаллов, таких как GaN, InN, AlN [18, 142, 216, 217]), ННК обнаруживают как стабильные структурные фазы (объемные), так и спонтанно появляющиеся нестабильные нанofазы (рис. 29) [7, 218-221]. Так, ННК Si, Ge, GaAs, GaP, InAs, InP и др. в обычных условиях кристаллизуются как в CUB-структуре типа DB или ZB (объемная стабильная фаза), так и в HEX-структуре типа WZ (метастабильная нанofаза).

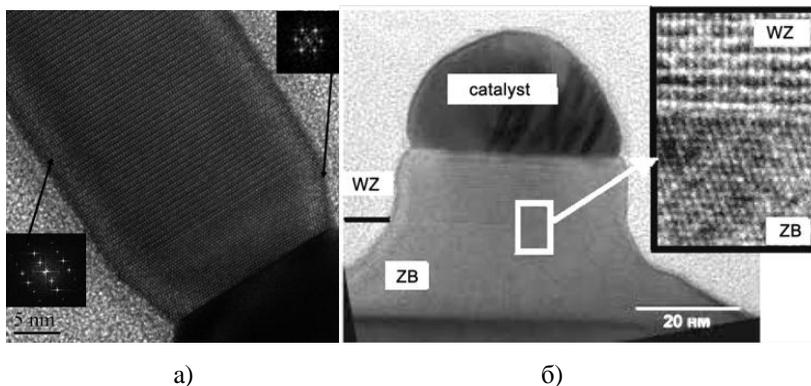


Рис. 29. Переход от вюртцитной структуры (основной кристалл) к кубической (область охлаждения) [3, 65] (а) и трансформация кубической структуры в гексагональную на начальной стадии роста ННК GaAs [3, 65] (б)

Последнее представляет собой удивительное явление, поскольку, например, HEX-фаза макроскопического GaAs образуется при высоких температурах и давлении среды в несколько десятков гигапаскалей, а ее наблюдение в объемном материале само по себе считается уникальным экспериментальным результатом [222]. Эффект спонтанного образования WZ-фазы наблюдается у большинства ННК

соединений $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, GaP, InP и др.) в различных ростовых технологиях [223, 224]. Существование кристаллических структур ZB и WZ в образцах ННК было экспериментально подтверждено данными электронно-микроскопических исследований [12, 30]. Алмазоподобная HEX-фаза также была экспериментально обнаружена в ННК Si и Ge, выращенных на поверхности (111) Si методом MOCVD с Au-катализатором [225, 226]. Однако в массивных образцах решетка Si с координационным числом $K=4$ переходит в решетку с $K=6$ при $T > 1000$ °C и давлении 20 ГПа, а Ge претерпевает подобный переход при $T > 627$ °C и давлении 12 ГПа.

Полученные результаты загадочных полиморфных превращений в процессе роста ННК пока не получили должного объяснения. В настоящее время имеются модели Гласа с сотр. [65], Дубровского [3], Пансиеры с коллег. [77] и др. В основу данных моделей положена известная термодинамическая трактовка размерных структурных эффектов. Если для макрообразцов свободная объемная энергия, отвечающая структурной модификации 1, меньше, чем для структурной модификации 2, что означает стабильность этой модификации 1, то для нанобразцов с учетом вклада свободной поверхностной энергии может выполняться противоположное условие. Это происходит в том случае, когда добавка к объемному вкладу, обусловленная избыточной поверхностной энергией для 1-й структуры, оказывается больше, чем для 2-й.

При всем этом получение ННК соединений $A^{III}B^V$ в стабильном фазовом состоянии, как в CUB- и HEX-структурах, так в структуре последовательно чередующихся фаз, является в настоящее время большой проблемой, и представляет большой теоретический и практический интерес [3, 30]. Неуправляемые полиморфные превращения с образованием метастабильных фаз в процессе роста ННК отрицательно сказывается на качестве материала. Учет же вклада свободной поверхностной энергии для определения областей стабильности различных структурных модификаций ННК сопряжен с рядом трудностей. Так величину свободной поверхностной энергии границ раздела фаз α_S , α_L и α_{SL} трудно определить экспериментально и оценить с высокой точностью теоретически.

Стремясь к минимуму энергии, атомы смещаются в новые положения. Это явление известно под названием поверхностной структурной релаксации [2]. Существует большое число механизмов, путей и способов перестройки поверхности. Но в любом случае релаксация характеризуется смещениями атомов, как статистическими, так и динамическими. Поскольку в области границ раздела фаз изменена симметрия в распределении масс и сил, действующих на атомы, то изменяются и условия их колебаний, в частности, изменяются частоты и среднединамические смещения.

Толщина приповерхностного слоя, в котором существенны эти смещения, составляет порядка нескольких межатомных расстояний. Для ННК с диаметрами в несколько десятков нанометров это дает заметную, до 10-15 % и более по объему, величину. Изложенное обстоятельство, на языке структуры, иллюстрирует известное положение о некорректности разделения в малых частицах свободной энергии на объемную и поверхностную составляющие.

Следует отметить, что образование химических связей атомов кристаллизуемого вещества с атомами ННК зависит от механизмов физико-химических процессов в кристаллизационном слое, а, следовательно, от состава катализатора, скорости роста, температуры и прочее. Изменяя условия и режим кристаллизации, можно изменить преобладающую кристаллографическую ориентацию в растущем слое ННК, осуществить инверсию кристаллической структуры. Совсем недавно в серии работ [77, 44, 123, 227, 228] и др. было показано, что кристаллическая структура ZB и WZ-фазы многих ННК соединений $A^{III}B^V$ может быть задана условиями роста и зависит от состава капель и угла смачивания. При этом наблюдаются спонтанные переброски кристаллической фазы и образование двойников, приводящие к дефектам упаковки [77].

Важной общей особенностью роста ННК GaAs с помощью Ga, является их преобладающая кристаллическая структура ZB [157, 205, 229], в отличие от структуры WZ, обычно наблюдаемой при росте, катализируемом Au [230, 231]. При использовании Au в качестве катализатора условия роста должны быть тщательно подобраны, чтобы получить чистую кубическую фазу, которая

может быть дефектной из-за наличия двойников. Как отмечают Амбросини с сотр. [157], возникновение структур ZB или WZ в ННК GaAs, выращиваемых методами МВЕ при 620°C на подложках GaAs, зависит от соотношения содержания атомов As и Ga в капле катализатора, а наличие или отсутствие наночастицы Ga на вершине ННК можно контролировать с помощью соотношения потоков V/III. В частности, рост на подложке (111)В с относительно высоким отношением As/Ga приводит к исчезновению частиц Ga. Исчезновение наночастиц Ga авторы связывают с интенсивным встраиванием атомов в твердый GaAs, происходящим в условиях, богатых мышьяком. Но после исчезновения капли рост ННК продолжается по механизму ПК. При этом формируемые ННК в условиях, приводящих к исчезновению наночастицы Ga, характеризуются структурой WZ, а рост после полного исчезновения наночастицы Ga приводит к ZB-структуре ННК GaAs.

Структура ZB обычно наблюдаются в самокаталитических ННК GaAs, выращенных в условиях с высоким содержанием Ga [157, 205, 229]. Цырлин и др. [232] интерпретировали это как подавление зародышеобразования на ТЛ вследствие низкой поверхностной энергии жидкого галлия в условиях низкого пересыщения наночастицы мышьяком.

Помимо того, что предпочтительная кристаллическая структура ZB и WZ большинства ННК $A^{III}B^V$ может задаваться условиями роста и в значительной степени зависит от состава капель и краевого угла смачивания [233], мониторинг роста *in situ* показывает возможность образования полиэдрического фронта кристаллизации с наклонными гранями, примыкающими к ТЛ (усечениями). Усечение отсутствует при малых краевых углах и присутствует при больших краевых углах капли катализатора [12, 123]. ННК $A^{III}B^V$, катализируемые каплями с небольшим контактным углом, обычно имеют плоский фронт кристаллизации и структуру WZ. Но при увеличении краевого угла выше определенного порога осуществляется переход на усеченную границу кристалл/жидкость и структуру ZB.

Так, критический радиус ННК GaAs, при котором можно ожидать преимущественной кристаллизации в структуре WZ, заключается в интервале от 5 до 25 нм [77]. Зарождение и рост

структур ZB или WZ зависит от величины контактного угла β капли катализатора на вершине ННК GaAs. При больших $>125^\circ$ и малых $<100^\circ$ углов β для самокатализируемых ННК (т.е. катализируемых Ga), и относительно больших углов $\beta > (121-124^\circ)$ для ННК, катализируемых Au, образуется ZB-фаза. В интервале средних значений углов $125^\circ > \beta > 100^\circ$ самокатализируемых ННК образуется WZ-фаза [30, 77]. Изменение соотношения потоков Ga и As при выращивании ННК GaAs также влияет на возникновение WZ-структуры. При $T=420^\circ\text{C}$ и диаметре ННК 30 нм участок ZB ННК формируется в линейных потоках As $0,06 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$ и Ga $0,15 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$. Участок ННК WZ-структуры появляется в потоках As $0,08 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$ и Ga $0,15 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$. И, наконец, вновь появляется ZB-структура ННК при потоках As $0,8 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$ и перекрытым потоком Ga [77]. Таким образом, ZB-фаза GaAs, GaP, InAs, InP систематически образуется, когда пересыщение меньше некоторого критического значения, и, наоборот, образование WZ-структуры требует большого пересыщения. При образовании фазы ZB формирование каждого нового монослоя (бислоя) происходит на регулярных местах поверхности под каплей почти мгновенно, а на ТЛ наблюдается усечение края кристалла (фаска) с наклонной, примыкающей к ТЛ гранью фронта кристаллизации (рис. 30 и 31).

При образовании фазы WZ обрезка края (фаска) отсутствует, а монослои (бислои) зарождаются на ТЛ и распространяется по всей площади границы раздела кристалл/жидкость медленно [44]. Образование HEX-фазы и(или) кристаллографических политипов GaAs, GaP, InAs, InP объясняется меньшей поверхностной энергией боковых граней вюртцитного ННК по сравнению с CUB-кристаллом типа цинковой обманки [65]. Эффект «боковых граней» может проявлять себя лишь при нуклеации на ТЛ.

Полиморфные превращения в макрообразцах термодинамически объясняются тем, что при постоянном давлении полиморфное превращение ZB \rightarrow WZ - самопроизвольный процесс, при котором изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\text{ZB}\rightarrow\text{WZ}}$ должно быть отрицательной величиной ($\Delta G_{\text{ZB}\rightarrow\text{WZ}} < 0$). Термодинамическое условие $\Delta G_{\text{ZB}\rightarrow\text{WZ}} < 0$ может

достигаться энергетическим и энтропийным путями. Энергетический путь характеризуется изменением энтальпии $\Delta H_{ZB \rightarrow WZ} = H_{WZ} - H_{ZB}$ в уравнении для изменения энергии Гиббса.

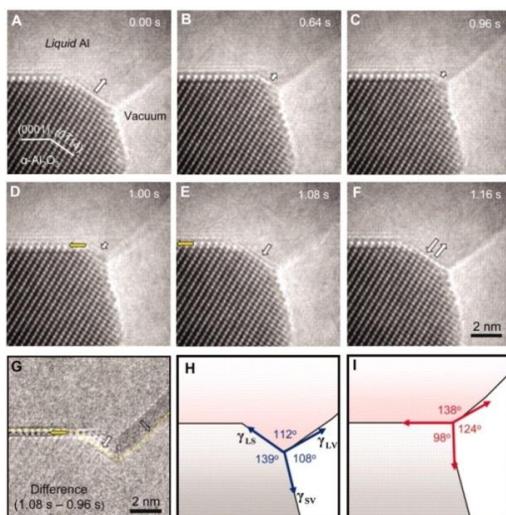


Рис. 30. Покадровая видеосъемка в ПЭМ окрестности ТЛ ННК $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, иллюстрирующая изменение площади усечения (А-Г) и схема треугольника сил, соответствующих свободной поверхностной энергии границ раздела фаз (H, I) [117]

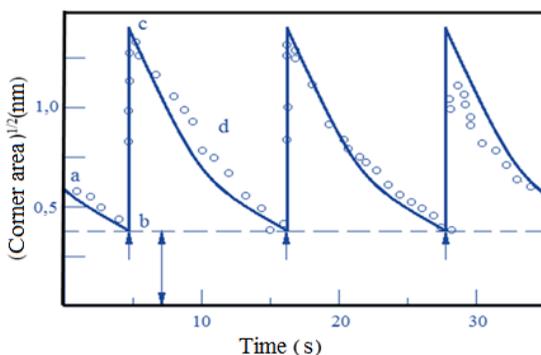


Рис. 31. Периодическое изменение площади усечения (фаски) со временем, определенная путем измерения площади жидкой капли Au-Si ниже границы Si/Au-Si [44]

Поскольку образование HEX-фазы и кристаллографических политипов GaAs, GaP, InAs, InP и др. происходит при нагреве, т.е. реакция идет, как правило, с поглощением тепла, то, следовательно, $\Delta H_{ZB \rightarrow WZ}$ при таких превращениях положительно. Чтобы $\Delta G_{ZB \rightarrow WZ}$ в этих условиях было отрицательным необходимо, чтобы $\Delta S_{ZB \rightarrow WZ} < 0$, где $\Delta S_{ZB \rightarrow WZ} = S_{WZ} - S_{ZB}$ – изменение энтропии системы, и $T\Delta S_{ZB \rightarrow WZ} > \Delta H_{ZB \rightarrow WZ}$. Отрицательное значение $\Delta S_{ZB \rightarrow WZ}$ может быть обеспечено за счет уменьшения частоты колебаний атомов в решетке. Частота колебаний атомов в решетке тем меньше, чем меньше силы связи между атомами. Из знака $\Delta H_{ZB \rightarrow WZ} > 0$ следует, что макроскопическая фаза вюртцита более «рыхлая», чем фаза цинковой обманки, а силы связи и частоты колебаний больше в низкотемпературной ZB-модификации и, следовательно, $\Delta S_{ZB \rightarrow WZ}$ при переходе к модификации с более слабыми связями (с меньшей частотой колебаний) будет положительным. В этом случае при низких температурах преобладает роль $\Delta H_{ZB \rightarrow WZ}$, а при высоких – роль $T\Delta S_{ZB \rightarrow WZ}$.

Однако в нанобразцах при низких температурах с уменьшением размера каталитических частиц вследствие увеличения их химического потенциала под влиянием вклада свободной поверхностной энергии может произойти некоторое сближение поверхностных атомов, уменьшение межатомных расстояний (поверхностная релаксация) и увеличение плотности малых частиц. При этом атомы оказываются в более «стесненных» условиях и внутренняя энергия частицы уменьшается. Причиной поверхностной релаксации является нескомпенсированность межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри частицы. Это нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс и приводит к сдвиговым деформациям. Сдвиговая деформация захватывает несколько поверхностных слоев и вызывает поправки к объему порядка D^{-1} (D – размер частицы). Следовательно, при низких температурах проигрыш свободной энергии, обусловленный уменьшением энтропии малой частицы, может быть компенсирован за счет увеличения энергии взаимодействия при сближении атомов. Это соответствует

утверждению о стабилизации фаз с меньшей поверхностной энергией в малых частицах [65]. В этом случае роль энтропийного члена не всегда преобладает. Следовательно, модели Гласа и др. [21, 65, 77, 91, 205, 220], объясняющие политипизм уменьшением поверхностной энергии боковых граней при температурах выращивания ННК 400-700 °С, с термодинамической точки зрения оправданы (рис. 32).

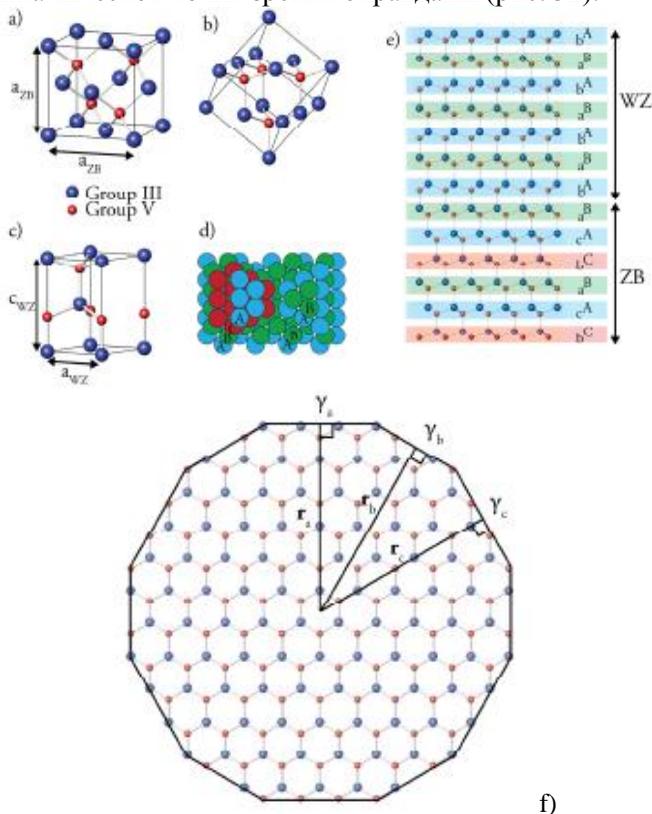


Рис. 32. Элементарная ячейка ZB полупроводникового соединения в различных ориентациях (а, б). Элементарная ячейка WZ (с). Плотнупакованные слои: кубическая упаковка слева и гексагональная упаковка справа (д). ZB и WZ ячейки в одной и той же структуре, демонстрирующие плотноупакованные последовательности укладки (е). Двумерный кристалл с равновесной кристаллической формой, которую можно описать теоремой Вульфа (ф) [234]

Анализ показывает, что фазовое состояние получаемых ННК определяется тремя важнейшими особенностями роста по ПЖК-механизму:

1. Когда скорости химической реакции в газовой фазе, поверхностной миграции или диффузии в жидкой фазе велики по сравнению со скоростью роста ННК, то рост кристаллов на ориентирующей подложке со структурой стабильной фазы (алмазная кубическая решетка для Si и Ge, GaAs и др.) даже при весьма низких температурах кристаллизации происходит в равновесном состоянии (в состоянии стабильной фазы). Микроизбирательность гетерогенных стадий приводит к выделению атомов в позициях, определяемых решеткой подложки (ZB-фаза).

2. Поскольку температура процесса кристаллизации ННК может быть весьма низкой ($\sim 0,5T_{\text{melt}}$, а в некоторых случаях даже $\sim 0,25T_{\text{melt}}$) или пересыщение высоким, то в этих температурных условиях при последовательном зарастании слоев релаксации к равновесному состоянию практически не происходит, и может быть реализован устойчивый рост метастабильной фазы (WZ-фаза).

3. Полиморфное превращение ZB \rightarrow WZ и образование при низких температурах и давлении неустойчивой высокотемпературной HEX-модификации в ННК GaAs, InAs, а также Si, Ge и других материалов, обусловлено тем, что поверхностная энергия гексагонального ННК меньше, чем кубического. Так в кубической фазе ННК GaAs, растущий в направлении $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, ограничен гранями $(\bar{1}\bar{1}0)$ и (112) [12, 65]. При этом боковая поверхность имеет $4/3$ оборванных связей, приходящихся на один монослой. Грань $(\bar{1}\bar{1}20)$ ННК GaAs вюртцитного типа, параллельная оси роста кристалла, имеет только одну ненасыщенную связь на один монослой. Следовательно, свободная поверхностная энергия гексагонального ННК меньше кубического [65]. Чем тоньше ННК, тем больше вклад свободной поверхностной энергии в энергию образования кристалла, и, следовательно, образование гексагональных структур более вероятно при достаточно малых радиусах ННК.

Критический радиус ННК, при котором меньшая величина удельной свободной поверхностной энергии боковой поверхности WZ-кристалла полностью компенсирует энергетически невыгодное возрастание химического потенциала в гексагональной (политипной) фазе, определяется как $R_c = 2(\alpha_s(\text{ZB}) - \alpha_s(\text{WZ})) / (\mu(\text{ZB}) - \mu(\text{WZ}))$ [65]. Здесь $\alpha_s(\text{ZB})$ и $\alpha_s(\text{WZ})$ - удельная свободная поверхностная энергия боковой поверхности ННК с ZB- и WZ-структурой, $\mu(\text{ZB})$ и $\mu(\text{WZ})$ - химические потенциалы в ZB- и WZ-фазе.

Изложенное выше позволяет дать следующую общую рекомендацию экспериментаторам. Из двух фазовых модификаций A_{ZB} и A_{WZ} данного кристаллизуемого вещества ННК устойчива при заданной температуре будет та, равновесная растворимость которой меньше. Для получения ZB-структур ННК GaAs при невысоких температурах и высоком содержании Ga и As в капле Au или Ga необходимо при фиксированной относительно низкой температуре понижать пересыщение в растворе капли катализатора (например, уменьшать подачу As или увеличивать поток Ga). Но для получения WZ-ННК требуется при заданной растворимости (пересыщении), наоборот, повышать температуру и пересыщение (увеличивать поток As).

12. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР

Уменьшить рассеиваемую мощность и повысить быстродействие, а также улучшить помехоустойчивость изделий электронной компонентной базы, создаваемой на основе ННК, можно получением гетероэпитаксиальных структур таких кристаллов [235-238]. Гетероструктурные ННК бывают двух видов: аксиальные, когда слои разнородных материалов располагаются поперечно оси кристалла, и коаксиальные, когда разные по природе материалы располагаются концентрически вдоль оси ННК. Пример осевых гетероструктур в полупроводниковых ННК представлен на рис. 33.

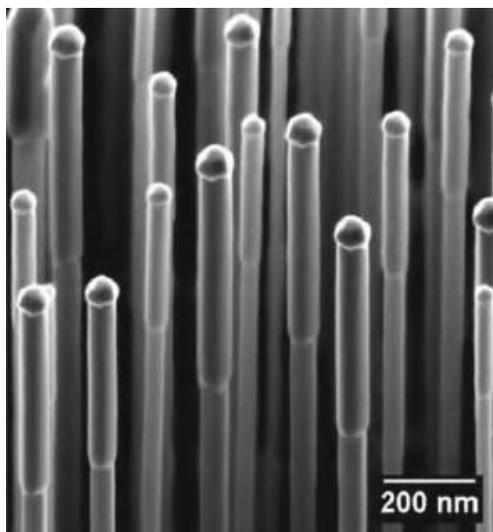


Рис. 33. Гетероструктурные ННК InAs-InSb [239]

При гетероэпитаксии обычно стремятся к тому, чтобы сингония и параметры кристаллической решетки подложки или первичного кристалла и осажденного слоя были одинаковы. Однако это не обязательно. С развитием данного направления связываются большие перспективы микро- и нанoeлектроники на основе ННК, поскольку дефектность кристаллов в двумерных

эпитаксиальных технологиях, ограничивают перспективы создания планарных гетероструктур. Дефекты переходного слоя не позволяют использовать тонкие эпитаксиальные пленочные слои и переходы. По этой причине, например, p-n переходы обычно создаются диффузией, а не эпитаксией. Кроме того, в эпитаксиальных гетероструктурных пленках с дефектами структуры связан и другой нежелательный эффект: появление глубоких донорных уровней.

В случае ННК ситуация принципиально другая. Если растущий ННК инертен по отношению к катализатору, а скорость объемной (или поверхностной) диффузии невелика, то ширина переходной области катализатор-кристалл может быть очень малой – порядка одного или нескольких параметров решетки. Такую резкую границу можно рассматривать как «поверхностное» химическое соединение атомов кристалла и катализатора. Рассмотрим для этого случая гетеропереходы типа $A^{III}B^V - A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI} - A^{II}B^{VI}$ или $A^{III}B^V - A^{II}B^{VI}$, где всегда наиболее вероятны связи A-B, но, как правило, не реализуются связи A-A и B-B. Поэтому в ННК возникающий зародыш и растущий слой образуют сплошную решетку типа цинковой обманки (например, в системе GaAs-GaP [236]). Однако в определенных условиях связь B-B становится возможной, и тогда возникают полярные двойники (111)-($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) [2].

Допустим теперь, ННК и зародыш не образуют друг с другом химического соединения (или промежуточных фаз) и при этом неизоморфны. Тогда переходный слой, в котором состав изменяется от 0 до 100 % (по каждому из веществ), оказывается двухфазным, что должно привести к образованию поликристалла (например, в системе GaAs-Si [235]). Поэтому ориентационная кристаллизация возможна лишь при образовании резкого гетероперехода между областями, составы которых находятся в пределах взаимной растворимости. В изоморфном случае возможно образование сравнительно толстого переходного слоя, обладающего свойствами объемного химического соединения. Тогда переходный слой не нарушает ориентированного характера кристаллизации (например, в системах Si-Si или Si-Ge [129]) и можно получать резкие гетеропереходы. Поскольку

коэффициенты термического расширения нового нарастающего кристалла и основного, как правило, различны, то образование такого слоя с плавно меняющимся составом даже желательно, чтобы снизить напряжения, возникающие при охлаждении гетероструктурных ННК, например, в системе Ge-Si .

Таким образом, наряду с структурно-размерным соответствием требованиям, определяемые характером диаграмм фазового состояния, должны учитываться при выборе гетероэпитаксиальных пар и условий роста ННК .

Следует также обратить внимание и на нерассматриваемое сегодня в литературе неуправляемое перераспределение легирующих примесей в ННК. Вещество подложки (обычно используется Si-подложка) вначале растворяется в жидкой фазе капли катализатора, а затем вновь осаждается вместе с кристаллизуемым веществом в теле ННК (в системах GaAs-Si, GaP-Si, Ge-Si и др.). В результате между подложкой и основной частью ННК образуется пограничная область переменного состава. Кроме того, при получении гетеропереходов в ННК, например, в системе Ge-GaAs, полупроводник (германий) является легирующей примесью по отношению к GaAs, а Ga и As – акцептором и донором по отношению к Ge. Это может приводить к появлению целого ряда паразитных p-n переходов в гетероструктурах Ge-GaAs [235].

И, наконец, охлаждение выращенного ННК или кратковременное прерывание кристаллизации также приводит к образованию переходного слоя с измененными электрофизическими свойствами.

13. САМОКАТАЛИЗИРУЕМЫЙ РОСТ

Уже через год после своего открытия ПЖК-механизм был использован для получения НК GaAs и GaP [240], причем роль катализатора, образующего легкоплавкую эвтектику, играл избыток Ga. Позже этот процесс был применен для получения многих других полупроводниковых соединений и в литературе получил название «самокатализируемый рост». При само(авто)катализируемом росте НК растет из пара через каплю нативной жидкости III-группы (Ga, In, Al, Tl) [120, 241-245]. К преимуществам автокатализируемого роста НК относятся высокие чистота, поскольку отсутствует легирующая кристалл примесь, а растворимость Ga в НК GaAs или в GaP, In в InAs и др. мала, и возможность варьирования объема (размера) капли катализатора в процессе роста. Само по себе свободное изменение объема катализатора позволяет обеспечить относительно прямой путь для изменения угла контакта капли и диаметра НК [77].

В двухкомпонентных системах один из компонентов в $A^{III}B^V$ (например, As в GaAs) или оба компонента в $A^{II}B^{VI}$ являются летучим (или летучими), т.е. в равновесии всегда находится паровая фаза. Свойства этой системы можно описать тремя независимыми переменными (давлением P , температурой T и мольной долей одного из компонентов x (например, As (x_2)). Мольная доля второго компонента (Ga) x_1 зависима, так как $x_1+x_2=1$. Следовательно, состояние двухкомпонентной системы графически описывается в пространстве трех измерений, т.е. объемной диаграммой состояния. Поэтому для нахождения составов равновесных фаз надо иметь P - T - x диаграмму состояния. Согласно правилу фаз в двухкомпонентной системе в равновесии одновременно может находиться не более четырех фаз. В такой системе число степеней свободы будет равно нулю. Однако практическое применение находит T - x проекции P - T - x диаграммы состояния [2]. На рис. 34 приведена такая T - x проекция для системы Ga-As [2].

Линия ликвидуса здесь представляет собой совокупность точек трехфазного равновесия жидкость-твердое тело-пар; давление пара летучего компонента – мышьяка – возрастает

вдоль линии ликвидуса при увеличении концентрации As в расплаве. Согласно фазовой диаграммы Ga–As при некоторой температуре T Ga растворяет x % (атомн.) мышьяка. Из диаграммы следует, что температура плавления GaAs лежит на линии ликвидуса и значительно выше температуры плавления обоих компонентов. При достижении температуры T из жидкого раствора выпадают кристаллы арсенида галлия, а раствор обогащается Ga. Следовательно, для роста НК GaAs нужна постоянная подпитка мышьяком из внешнего источника, а с увеличением температуры роста давление мышьяка в паровой фазе должно быть более высоким.

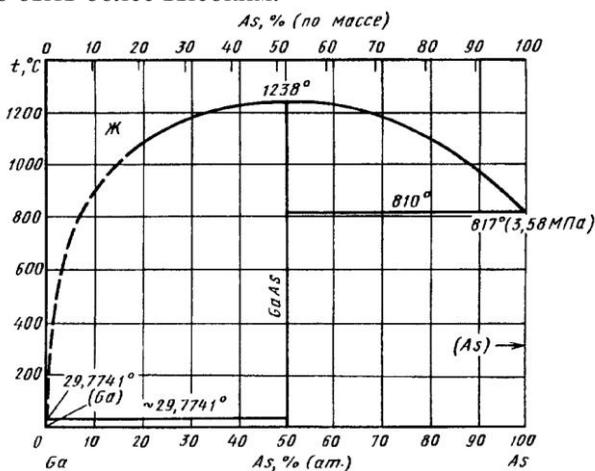


Рис. 34. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы Ga–As, образующей химическое соединение GaAs с конгруэнтной точкой плавления [246]

Если рассматривать лишь левую половину диаграммы, как самостоятельную фазовую диаграмму системы Ga–GaAs, где конгруэнтно плавящееся соединение GaAs выступает в роли компонента, то из нее следует, что x % (атомн.) As в жидком Ga соответствует y % (атомн.) GaAs. Тогда, чем выше температура и, следовательно, выше давление As в газовой фазе, тем выше растворимость GaAs в Ga. Диаграмма показывает, что GaAs можно получать кристаллизацией из жидкой фазы того же

состава, что и состав соединения. GaAs можно получать и кристаллизацией из расплава несколько отличающегося состава. Однако необходимо иметь ввиду, что в этом случае кристалл не будет иметь стехиометрический состав, а будет представлять собой твердый раствор предельной концентрации на основе GaAs, равновесный для температуры роста кристалла. Однако, растворимость Ga в GaAs крайне мала. Поэтому при температурах ниже температуры конгруэнтного плавления 1238 °С удастся выращивать чистые ННК GaAs, что является важным преимуществом метода самокатализируемого роста.

Самокатализируемый рост ННК позволяет избежать применение любых сторонних Me в качестве катализатора, в частности Au, являющегося весьма нежелательной примесью в ННК. Дело в том, что применение инородных Me-катализаторов для роста ННК (Au, Pt и др.) создает две основные проблемы. Во-первых, атомы Me, легируя кристалл в процессе роста, создают глубокие акцепторные и донорные уровни в полупроводнике и являются центрами рекомбинации электронов и дырок. А, во-вторых, коэффициент диффузии металлических примесей на несколько порядков превышает коэффициент диффузии примесей с мелкими энергетическими уровнями (например, В, Р, As). Это приводит к неконтролируемой диффузии атомов Me, свойствам металлической проводимости ННК (для кристаллов Si 10^{-2} - 10^{-4} Ом·м при 27 °С) и шунтированию р-п-переходов, а также выделению Me на дефектах решетки полупроводника. Например, растворимость Au в объемном Si при типичной температуре ПЖК-роста из SiH₄ 600 °С составляет $\sim 10^{14}$ см⁻³, а при типичной температуре ПЖК-роста из SiCl₄ 1000 °С предел растворимости составляет почти 10^{16} см⁻³. [13, 247-250]. В работе [13] было показано, что нанопроволоки Si, выращенные методом ПЖК из прекурсора SiH₄ при 450 °С из Au-катализатора, имеют уровень легирования золотом до $\sim 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³, что значительно превышает объемную растворимость. Было установлено также, что концентрация Au в отдельных проволоках Si диаметром ~ 1 мкм, выращенных методом ПЖК из SiCl₄ при 1000 °С с участием Au-катализатора, составляет $\sim 1,7 \cdot 10^{16}$ см⁻³, что значительно ближе к объемной растворимости. В любом случае такие высокие

концентрации Au могут серьезно ухудшить электронные характеристики Si. Золото является весьма нежелательной примесью при производстве изделий электронной техники еще и по причине трудностей очистки загрязненного им технологического оборудования.

Помимо очевидного преимущества, позволяющего безопасно избежать нежелательного Au-загрязнения во время процедуры ПЖК-роста, самокатализируемый метод также помогает подавить неконтролируемый политипизм ZB-WZ ННК. Так в отличие от системы Au-GaAs в системе Ga-GaAs вырастают ННК ZB-фазы, а WZ-кристаллизация подавляется [157, 205, 248, 249]. Это связано с тем, что поверхностная энергия у Ga намного меньше, чем у Au ($\alpha_{LV} = 1.24 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ для Au и $\alpha_{LV} = 0.67 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ для Ga [65, 3]), и WZ-кристаллизация, в этом случае, подавляется по поверхностным энергетическим соображениям [65, 1, 188]. Экспериментальные результаты, полученные различными авторами, подтверждают этот вывод: Ga-катализируемые GaAs действительно кристаллизуются в фазе ZB гораздо чаще, чем Au-катализируемые [65, 157, 251-253].

Тем не менее, метод самокатализируемого роста ННК сопряжен с такими проблемами, как необходимость обеспечения хорошо сбалансированных потоков прекурсоров, которые влияют на устойчивый рост и контроль фазы кристалла. Атомы Ga или In, как одного из основных строительных элементов решетки полупроводникового соединения, постоянно расходуются из капли катализатора, встраиваясь в решетку кристалла. К тому же, легкоплавкие Me-катализаторы могут испаряться и взаимодействовать с примесями газовой фазы или с материалом подложки. Поэтому объем Me в капле катализатора необходимо точно поддерживать потоками из внешних источников. Нужна дозированная подпитка ростовой зоны катализатором. В связи с этим нужно точно задавать и поток мышьяка. А это две технологически нелегкие задачи.

Кроме того, капля раствора As в Ga или в In обычно хорошо смачивает кристаллическую поверхность, что также может затруднять рост ННК. Легкоплавкий металлический растворитель (Ga, In, Tl) имеет высокое давление насыщенных паров и постепенно расходуется вследствие активного испарения

в газовую фазу, в том числе, и через химический транспорт в галогеносодержащей газовой среде. Это также требует подпитки зоны кристаллизации данным материалом. И, наконец, недостатком самокаталитической методики являются достаточно узкие диапазоны температур и скоростей осаждения для стабильного выращивания ННК [254].

Так или иначе, но до сих пор не удалось обеспечить стабильный рост ННК GaAs, GaP, InAs и др. с катализатором галлием или индием. Кристаллы могут расширяться или сужаться к вершине. Зачастую ННК имеют общее кристаллографическое направление роста, но их диаметр все время может пульсировать. При этом кристаллы могут состоять из различных кристаллитов разного диаметра, а отдельные кристаллиты могут быть разделены плоскостями двойникования. Часто образуются полисинтетические двойники (рис. 35) [244], образующиеся в результате превращения ячейки одной фазы в ячейку другой фазы. При этом четвертая ось образующейся фазы в разных доменах реализуется по двум равноправным кристаллографическим направлениям $\langle 110 \rangle$ и $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

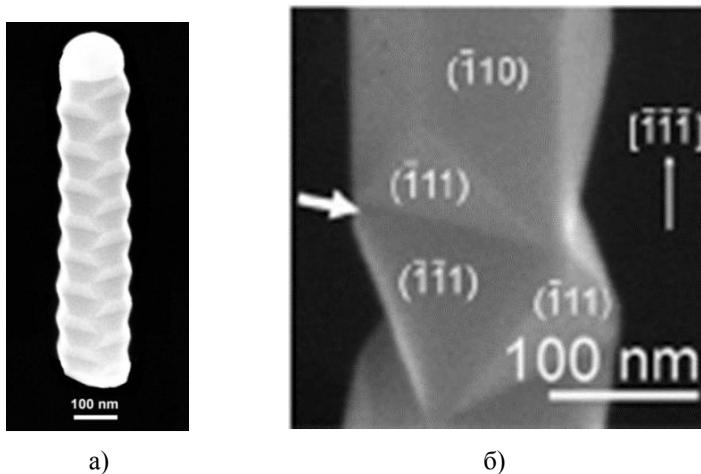


Рис. 35. «Паркетный» полисинтетический двойниковый ННК InAs, выращенный с Au-катализатором методом MOCVD при $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (а) и РЭМ-изображение участка кристалла, содержащего полный октаэдр с пометкой граней семейства $\{111\}$ (б) [244]

Исследованиями [3, 45, 255-258] убедительно показано, что устойчиво выращивать ННК соединений через жидкие капли одного из компонентов затруднительно. Но в чем причина трудностей, по мнению авторов, остается не ясным. Отмечались бесконтрольный рост кристаллов различных морфологий и невозможность добиться устойчивости процесса. Первым затруднением была разная скорость переноса Ga (In, Tl и др.) и As (P, Sb и др.) из источника в зону кристаллизации. Второй трудностью являлась необходимость реализации определенного соотношения сил поверхностного натяжения на границе раздела фаз между газовой средой, жидкой каплей и поверхностью подложки. Изучение морфологии капель на вершине ННК подтвердило, что капли находились в неустойчивом равновесии, а величина угла смачивания галлия и др. не способствовала стабильному росту ННК.

Так в работе Парка с сотр. [259] авторы самокатализируемые ННК InAs выращивали методом металлоорганической газофазной эпитаксии на подложках InAs (ТТТ)В, покрытых пленкой SiO_x ($x=1$) толщиной 13 Å. В качестве прекурсоров использовали триметилиндий (TMIIn) и AsH_3 при мольных долях $3,1 \cdot 10^{-6}$ и $8,3 \cdot 10^{-4}$. Подложки нагревали до температуры 520-660 °С в потоке H_2 . Выращенные кристаллы исследовались методами фотоэмиссионной и низкоэнергетической электронной микроскопии. Было установлено, кристаллы InAs растут по ПЖК-механизму и, что частицы индия образуют ННК InAs в течение одной минуты. Поверхностный оксид важен для иммобилизации капель индия на подложке. Так как материал капли поставляется из TMIIn, то ее размер в процессе роста может изменяться. Когда поток TMIIn выключен, а AsH_3 включен, In из капли расходуется при кристаллизации ННК, а радиус кристалла уменьшается к вершине. При включении потока TMIIn заново, может снова образоваться капля In, но необязательно на вершине ННК, и рост кристалла фактически прекращается.

Рассмотрим более детально причину нестабильности самокатализируемого роста ННК на примере системы Ga-GaAs. Обычно такие кристаллы вырастают в диапазоне температур 580-

650 °C [2, 3]. Поскольку количественное соотношение атомов галлия и мышьяка в GaAs одинаково, то для стабильности капли раствора А-В, т.е. As в Ga, необходимо, чтобы разности потоков этих веществ в каплю и из капли были одинаковы, т.е. $\Delta J_{Ga} = \Delta J_{As}$. Здесь $\Delta J_{Ga} = J_{Ga} - J'_{Ga}$ и $\Delta J_{As} = J_{As} - J'_{As}$ где J_{Ga} и J_{As} – потоки атомов компонентов III- и V-групп элементов в каплю жидкого катализатора из газовой фазы, а J'_{Ga} и J'_{As} – обратные потоки Ga и As из капли в газовую фазу вследствие испарения. Потоки вещества в каплю пропорциональны концентрациям химических соединений, содержащих Ga и As в газовой фазе N_{Ga} и N_{As} , а потоки из капли пропорциональны концентрациям Ga и As в капле N'_{Ga} и N'_{As} . Таким образом, пересыщение раствора по мышьяку, в котором растворителем является Ga, можно записать в виде $N'_{As} / (N'_{As} + N'_{Ga})$.

Пусть в процессе роста НК GaAs $\Delta J_{Ga} \gg \Delta J_{As}$. Тогда капля катализатора Ga-As будет увеличиваться в объеме, а пересыщение в ней – уменьшаться. При уменьшении пересыщения ниже критического рост НК GaAs может совсем прекратиться. При $\Delta J_{Ga} \ll \Delta J_{As}$ будут расти конусные, сужающиеся к вершине кристаллы до полного исчезновения капли. Капля может совсем исчезнуть по причине встраивания Ga в растущий кристалл. Если пересыщение раствора по мышьяку превысит критическое значение, то в жидкой капле может начаться непреднамеренная кристаллизация, и капля может затвердеть, превратившись в поликристаллическую глобулу на конце НК. При $\Delta J_{Ga} > \Delta J_{As}$ будут вырастать НК, диаметр которых увеличивается от подложки к вершине кристалла.

Из вышеприведенного анализа следует, что при самокатализируемом росте НК в общем случае баланс по питанию из газовой фазы компонентами GaAs может выполняться случайным образом. Однако при использовании в качестве катализатора стороннего Me (например, Au), который образует жидкую фазу с Ga при температуре роста НК, хорошо растворяет As и не образует с ним химических соединений, может быть обеспечено стационарное состояние капли. Механизм действия Au-катализатора возможен следующий. '

Пусть мы имеем баланс $\Delta J_{Ga} = \Delta J_{As}$, и пусть спонтанно увеличилась концентрация N_{As} . В этом случае баланс нарушится, и начнет расти N'_{As} , а концентрация N'_{Ga} будет уменьшаться. Вследствие этого поток J'_{As} будет увеличиваться, а поток J'_{Ga} – уменьшаться до восстановления баланса $\Delta J_{Ga} = \Delta J_{As}$. При случайном увеличении N_{Ga} поток J'_{Ga} , наоборот, будет увеличиваться, а поток J'_{As} – уменьшаться. В итоге, при участии Au-катализатора возникает самостабилизация, и баланс $\Delta J_{Ga} = \Delta J_{As}$ сохраняется автоматически. Если, помимо Au, любой другой Ме-катализатор не образует арсенидов, плавящихся при температуре, превышающей температуру кристаллизации, и, оставаясь жидким, неограниченно растворяет Ga, то ННК может расти с устойчивой по объему и составу каплей при любых концентрациях Ga и As в газовой фазе. При ограниченной растворимости галлия и мышьяка в жидкой фазе стороннего Ме-катализатора (Au, Al, Ag или др.), диапазон концентраций в газовой фазе ограничен теми компонентами, при которых из капли кристаллизуются фазы, отличные от GaAs.

Таким образом, в отличие от раствора А-В, жидкая фаза в системе Ме-А-В будет существовать в динамическом равновесии при любых соотношениях давлений компонентов А и В в газовой фазе, а кристаллизация соединения $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ будет идти при любых давлениях прекурсоров, отвечающих условиям конденсации. Важно также отметить, что при наличии стороннего Ме-растворителя (например, Fe при ПЖК-синтезе ННК AlN, или Au при росте ННК GaAs) нет необходимости, чтобы в процессе могли конденсироваться капли чистого элемента (в наших примерах Al и Au). Желательно также, чтобы при температуре роста ННК в тройной системе Ме-А-В не существовало твердых фаз, отличных от кристаллизующего соединения. Из анализа фазовых диаграмм тройных систем можно выделить металлы со свойствами, оптимальными для использования их в качестве катализаторов роста ННК некоторых соединений: для GaAs: Au, Pt, Cu, Pd, Ge; для SiC: Al, Fe, Ni; для TiC: Au, Ag, Pt, Pd; для CdS: Au, Pt, Cu; для Al₂O₃: Ni, Fe, Sn, Pb, Si, Ag; для NiO: Pt, S; для AlN: Fe, Ni, Co, Si; для GaAsP: Ag, Cu, Ni.

Схожая интересная модель, поясняющая нестабильный самокатализируемый рост ННК PbX_2 , где $X=Cl, Br$ или I , недавно была предложена в работе [260]. В этой модели параметр сужения ННК σ определяется соотношением скоростей газовых потоков галогена и свинца $\alpha=R^{X_2}/R^{Pb}$ при постоянном пересыщении X_2 в капле жидкого свинца и атомным отношением X_2 к Pb в жидком катализаторе $\chi = [X_2]/[Pb]$. Если $\alpha \leq \chi$, катализатор не может достичь пересыщения, необходимого для зарождения ННК, и ПЖК-рост не произойдет. При этом вещество жидкой фазы свинца будет накапливаться, а капля жидкости - увеличиваться в диаметре без образования ННК. Кроме того, если $\alpha \gg 1$, жидкий Pb -катализатор быстро насыщается галогеном и кристаллизуется в виде PbX_2 , что приводит к некоторому росту ННК или его отсутствию. Однако, если, $\alpha \approx 1$, кристаллы будут расти с минимальным сужением ($\sigma \approx 0$). Даже если α не точно равен единице, атомный процент X_2 в катализаторе все еще может поддерживаться, и рост ПЖК должен быть стабильным. Однако, чтобы поддерживать постоянный χ , катализатор будет либо медленно накапливаться ($\alpha < 1$) или расходуясь ($\alpha > 1$), вызывая увеличение ($\sigma > 0$) или уменьшаются ($\sigma < 0$) диаметра ННК по мере роста. В работе [260] продемонстрировано пять режимов роста ННК в зависимости от соотношения скоростей газовых потоков α .

Таким образом анализ показывает, что нестабильность режима или неточное регулирование тепло- и массообмена снижает качество ННК, получаемых методами самокатализируемого роста, и затрудняет сопоставление результатов, полученных на различных установках и различными авторами. Однако разработка аппаратуры, обеспечивающей высокую стабильность парциальных давлений в газовой фазе, уже позволило осуществить самостабилизируемый рост ННК $GaAs, GaP, GaN, InP, InAs, PbI_2$ и др. Другое достижение – получение чередующихся слоев ННК, например, $GaAs$ и твердого раствора $InAs_xP_{1-x}$ ($0,11 \leq x \leq 0,27$) при $375^\circ C$ [259] или гетероструктур $InAs/GaSb$, выращенных при $500-520^\circ C$ [261], без применения нежелательного стороннего катализатора. Но авторы отмечают, что такие гетероструктурные композиции еще недостаточно регулярны. Однако нерешенной, пока, остается не

менее важная задача: длительный рост легированного НК твердого раствора с непрерывным и монотонным изменением состава во всем диапазоне концентраций компонентов. Ее решение позволило бы получать полупроводниковые структуры с заданным распределением удельного сопротивления, ширины запрещенной зоны и других электрофизических свойств.

14. ОГРАНКА БОКОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Если бы поверхностное натяжение жидкости было единственным важным фактором в ПЖК-росте, то ННК всегда бы имели круглое поперечное сечение. По мере снижения температуры поверхностное натяжение усиливается. Отсюда можно было бы ожидать, что его влияние на форму кристаллов должно заметнее сказываться при низких температурах роста. Но эксперименты показывают, что это не так [163]. Возникающая во время роста нанопроволоки огранка боковой поверхности ННК обусловлена анизотропией свободной поверхностной энергии кристаллизуемого материала. Но огранка может возникать как в ПК (р), так и, что особо интересно, в ПЖК-процессе. Рассмотрим эти случаи.

Пусть растущие ННК первоначально имеют цилиндрическую форму боковой поверхности. Известно, что равновесное давление пара зависит от энергии и радиуса кривизны поверхности согласно следующему уравнению Гиббса-Томсона (применительно к цилиндрической поверхности ННК): $p = p_0 \exp(\alpha_s \Omega / kTr)$, где p и p_0 – давление пара кристаллизуемого вещества над искривленной боковой поверхностью ННК и плоской поверхностью, соответственно, α_s – удельная поверхностная энергия, Ω – атомный объем, r – радиус ННК, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура [2]. С уменьшением радиуса r при $r < 100$ нм равновесное давление насыщенных паров растет, что приводит к снижению пересыщения, и вероятность ПК-роста на боковой поверхности ННК уменьшается. Фактическое давление пересыщенного пара или концентрация ростовых частиц над растущей поверхностью может быть гораздо ниже равновесного давления пара над выпуклой (боковой) поверхностью тонких ННК. Для роста однородных высококачественных кристаллических ННК пересыщение должно быть относительно небольшим, таким образом, не будет происходить рост на боковых поверхностях. Сильное пересыщение приведет к огранению, так же как при ПК-росте кристалла из паровой фазы. Дальнейшее увеличение пересыщения приведет к вторичному зародышеобразованию на поверхностях роста, в результате

чего могут образоваться мезоскопические иерархические структуры.

Обычно боковые поверхности ННК призматические или пирамидальные (рис. 36). Необходимо сказать, что, как правило, в формах роста ННК доминируют две боковые несингулярные грани. Для ННК Si или Ge, вырастающих в направлении $\langle 111 \rangle$, характерны комбинации граней $\{112\}$ и $\{110\}$, которые одновременно формируются при температурах кристаллизации 500-1100 °С. Боковое ограничение ННК GaAs, растущих в полярных направлениях $\langle 111 \rangle_A$ и $\langle 111 \rangle_B$ составляют шесть призматических плоскостей $\{110\}$. Для ННК с гексагональными решетками $\langle 000 \bar{1} \rangle$ типичны шесть призматических граней $\{ \bar{1} \bar{1} 00 \}$ [2].

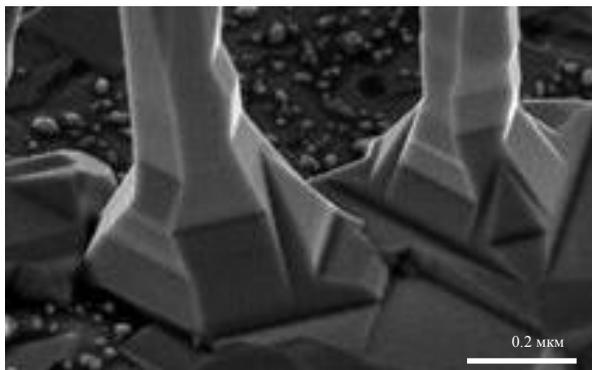


Рис. 36. Огранка боковой поверхности ННК Si, образованная по ПК-механизму

Несингулярные боковые грани формируются и развиваются по своим собственным правилам. Знание этих правил дает возможность извлекать генетическую информацию о процессах роста ННК. При этом систематические исследования роста ННК с боковыми несингулярными гранями отсутствуют, а имеются лишь разрозненные работы, посвященные этой проблеме. Так, начальная латеральная огранка кремниевых ННК может происходить на осевой стадии ПЖК-роста [257, 262].

Ступенчатая боковая поверхность ННК Si {112} имеет повторяющийся по длине серповидный профиль, состоящий из плоских, наклоненных под углом $\sim 19,5^\circ$ к оси роста и ограненных плоскостями {111} участков и шероховатых участков изотропной поверхности ННК. При этом ступени на указанных гранях движутся по кристаллу сверху вниз. Изотропные участки граней {112} представляют собой торцы макроступеней. Сингулярная грань {111}, наклоненная под углом $19,5^\circ$ к оси ННК, может начать развиваться в результате изгиба боковой поверхности кристалла во время роста пьедестала (начального конусовидного участка ННК) [255].

Предположим, что на грани фронта кристаллизации, примыкая к ГЛ, образуется некоторая наклонная плотноупакованная плоскость AC под углом δ к оси роста ННК (рис. 37). Известно, что изменение свободной поверхностной энергии имеет острый минимум на наиболее плотноупакованной сингулярной грани Si {111} [182], и при соответствующих условиях энергетически выгодно ее появление на боковой поверхности растущего ННК. При формировании наклонной плоскости движение капли по ее поверхности возможно только в том случае, когда сумма проекции свободных поверхностных энергий α_{SL} и α_L на образующуюся сингулярную грань AC будет больше свободной поверхностной энергии α_c (111) самой грани [182]. При условии $\varphi + \delta < \theta$ термодинамически выгодно появление данной наклонной грани на боковой поверхности ННК. Капля при этом будет скользить по грани, формируя вместо изотропной поверхности внешнюю наклонную грань {111}. В процессе перемещения капли по наклонной грани ее радиус R и периметр смачивания уменьшаются, а угол φ в условиях постоянства объема жидкой фазы последовательно возрастает, пока не достигнет величины равновесного краевого угла θ (в точке С). При достижении в точке С условия $\varphi + \delta = \theta$ (для Si $\sim 60^\circ$) дальнейшее движение капли по грани {111} невозможно в силу возрастания энергии в этом процессе. В точке С конфигурация капли не отвечает условию минимальной поверхностной энергии, и она начинает перемещаться, приблизительно, под углом θ к плоскости наклонной грани,

формируя расширяющийся участок изотропной поверхности ННК CD.

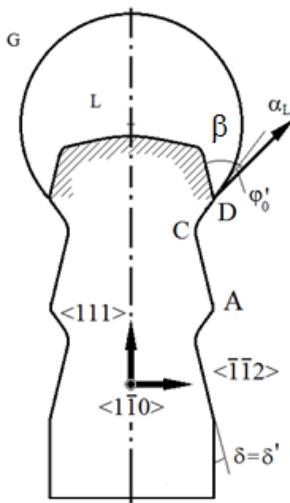


Рис. 37. Схема фасетирования боковой поверхности ННК по ПЖК- механизму

Если во время роста ННК образуются ограниченные кристаллы, скорость продольного и поперечного роста будет определяться поведением роста отдельных граней. Однако, если нанопроволоки имели бы цилиндрическую форму, скорость поперечного роста была бы значительно меньше, чем продольного, в предположении, что у всех поверхностей одинаковая энергия поверхности. Боковая поверхность с очень маленьким радиусом (< 100 нм) обладала бы значительно более высоким давлением по сравнению с плоской растущей поверхностью.

15. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

15.1. Какие метастабильные фазы образуются в ННК полупроводников IV и III-V групп?

15.2. Какова роль поверхностной энергии в механизме роста ННК?

15.3. Почему источником слоев роста ННК выступает тройная линия на границе раздела фаз пар, жидкость, кристалл?

15.4. Образуется ли вещество в нанодисперсном состоянии новую самостоятельную фазу?

15.5. Почему полисинтетический двойниковый ННК InAs называется «паркетным»?

15.6. Можно ли для описания термодинамического равновесия капли катализатора на вершине ННК применять уравнение Юнга?

15.7. Возможно ли управление процессом зародышеобразования в ННК?

15.7. Какие Вы знаете факторы, определяющие ориентационную неустойчивость ННК?

15.8. Можно ли вырастить ННК кремния с участием частиц золота при температуре ниже эвтектической?

15.9. Назовите пять основных функций, выполняемых жидкофазной каплей катализатора в процессе роста ННК.

15.10. Почему атом нельзя считать наночастицей?

15.11. Какие ростовые технологии используются для синтеза ННК полупроводников?

15.12. Являются ли ННК, выращенные из газовой фазы, содержащей смесь SiCl_4 и GeCl_4 , наногетероструктурными?

15.13. Можно ли угол смачивания капли катализатора на вершине ННК считать самостоятельным термодинамическим параметром трехфазной системы?

15.14. Является ли отсутствие контакта кристаллизующего вещества со стенками тигля или формообразователя необходимым условием для выращивания структурно-совершенных кристаллов?

15.15. Распределение компонентов между газовой фазой и жидким катализатором в процессе роста ННК определяется фазовым или химическим равновесием?

15.16. Чем объясняется понижение растворимости твердой фазы в малой наноскопической капле катализатора с уменьшением ее размера?

15.17. К каким последствиям может привести наличие неравновесных фаз и структурное несовершенство ННК при эксплуатации приборов, изготовленных на основе таких кристаллов?

15.18. Почему технологически проще синтезировать ННК GaAs стехиометрического состава, чем кристаллы твердого раствора на основе этого $A^{III}B^V$ – соединения?

15.19. Объясните, почему ННК Si удается выращивать при температурах на 200-250 К температур выращивания эпитаксиальных пленок кремния в этих же химических системах.

15.20. Почему концентрический излом на вершине ННК повышает наблюдаемый угол смачивания капли катализатора?

15.21. В каких случаях граница раздела жидкость-кристалл под каплей катализатора рост ННК будет ограничена?

15.22. Почему вывод о фазовом равновесии наночастицы катализатора роста ННК нельзя делать только на основании фазовых диаграмм металл-полупроводник?

15.23. В чем заключается принцип Эренфеста применительно к ННК?

15.24. Почему при выращивании ННК удается формировать осевые многопереходные гетероструктуры из разных материалов?

15.25. Объясните, может ли в ННК наблюдаться квантовый размерный эффект.

15.26. Назовите основные преимущества ПЖК-механизма роста кристаллов.

15.27. Каков механизм самостабилизируемого роста ННК?

15.28. Что означает термин «самокатализируемый рост»?

15.29. Почему для роста ННК GaAs нужна постоянная подпитка мышьяком и галлием из внешнего источника?

15.30. Почему хлоридный метод ($SiCl_4+H_2$, $GeCl_4+H_2$) позволяет получать более совершенные кристаллы Si и Ge, чем силановый и германовый (SiH_4 , GeH_4)?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рост ННК по ПЖК-механизму имеет много разновидностей – от классического варианта Вагнера-Эллиса, когда имеется сторонний жидкофазный Ме-катализатор и кристаллизующее вещество, до жидких катализаторов из компонентов самого кристаллизующего соединения и твердых частиц, причем роль последних может быть сведена к действию квазижидких и адсорбционных слоев. По совершенству структуры, механическим и электрофизическим свойствам ННК Si, Ge, GaAs и др. превосходят массивные кристаллы, полученные из расплава, и эпитаксиальные пленки.

ПЖК-механизм отличается большим числом степеней свободы в управлении параметрами и характеристиками ННК в процессе роста, не достижимым другими способами выращивания кристаллов. Можно выделить основные из них: широчайший спектр материалов для выращивания; контроль диаметра кристалла, кристаллографического и пространственного направления роста, фазовой структуры; управление уровнем и типом ростового легирования и огранкой боковой поверхности; возможность обеспечения аксиального роста и радиального разраствания, создания изотипных и анизотипных переходов, получения гетероструктур и сверхрешеток; габитусное профилирование, синтез на ориентирующих подложках и без подложек (безопорный рост); выбор местоположения на ростовой подложке и др.

ПЖК-кристаллизация ННК из газовой фазы с участием нанодисперсных частиц катализатора позволяет вплотную подойти к проблеме управления свойствами неорганического материала на атомном уровне в процессе его формирования. Это новый подход к кристаллизации – использование макроскопических факторов для управления элементарными процессами роста кристалла – представляется весьма важным и принципиальным. Возможно создание таких гомо- и гетероструктурных композиций материала ННК, которые нельзя получить ни одним другим методом. Конечным продуктом такого ростового процесса является твердотельная наноструктура, которая после некоторых дополнительных

технологических операций обладает необходимыми функциональными свойствами наноприбора или наносхемы.

Современную технологию газофазного синтеза ННК можно отнести к природоподобным технологиям. Она несовместима с ручным трудом и загрязнениями: все современные операции выполняются в условиях высокого вакуума, в автоматических аппаратах. Она безотходна: нет потерь как при механической и химической резке, шлифовке и полировке. Даже освободившиеся лиганды не выбрасываются в атмосферу, а они снова могут идти в цикл. Если можно будет управлять явлением полиморфизма и получать заданную структурную форму, или, что очень перспективно, получать необходимые композиции ННК с контролируемым чередованием наперед заданных модификаций, то это резко расширит круг материалов для различных сфер полупроводниковой электроники.

В том, что касается промышленных перспектив, то сферу применений ННК в электронике ждет либо продолжение рутинного, но очень значительного роста, который уже отмечен выше и основан на прикладных исследованиях и разработках, либо прорыв, который, скорее всего, будет основан на фундаментальных исследованиях управляемого роста кристаллов. Мы склоняемся ко второму варианту развития событий, так как уже сейчас происходит все более интенсивное накопление информации, которое, неизбежно, приведет к адекватному пониманию фундаментальных процессов роста. В этой связи монографии и обзоры, суммирующие современный опыт в области роста ННК, становятся чрезвычайно необходимыми. Более того, мы не исключаем возможности технологического прорыва, основанного на прикладных исследованиях, если последние позволят добиться корректировки разбаланса параметров ННК от кристалла к кристаллу и от партии к партии, получаемых по «групповой технологии».

Абсолютный объем информации, накопленный за 60 лет в области синтеза ННК полупроводниковых и других материалов, очень велик. Однако это развитие еще очень далеко до завершения; в нем отсутствует единый систематический подход, а отдельные важные задачи даже не имеют корректной постановки. Тем не менее, авторы искренне надеются, что

материалы этой статьи быстро устареют, благодаря интенсивным усилиям исследователей. Поскольку, по нашему мнению, вероятность революционного развития непланарной электроники на основе ННК довольно высока, то мы считаем рост ННК одной из самых актуальных областей для физическо-химических исследований на ближайшие несколько лет.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Wagner R.S. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth / R.S.Wagner, W.C. Ellis // *Appl. Phys. Lett.* - 1964. - V.4. - N.5. - P. 89-95.
2. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е.И. Гиваргизов // М: Наука. - 1975. – 303 с.
3. Dubrovskii V.G. Nucleation theory and growth of nanostructures / V.G. Dubrovskii // Springer-Verlag, Berlin, Germany. - 2014. - 601 p.
4. Zhang H. F. Helical Crystalline SiC/SiO₂ Core-Shell Nanowires / H. F. Zhang, C. M.Wang, L. S. Wang Helical // *Nano Lett.* - 2002. - V.2. - P. 941–944.
5. Sitarik J. P. Preparation and Morphogy of Boron Filamentary Crystals Grown by the Vapor-Liquid-Solid Mechanism / J. P. Sitarik, W.C. Ellis // *J. Appl. Phys.* - 1966. - V.37. - P.2399-2401.
6. Wang S. Synthesis Of Single-crystalline Tungsten Nanowires By Nickel-catalyzed Vapor-phase Method At 850 °C / S.Wang, Y. He, J. Zou, Y. Jiang, J. Xu, B. Huang, C. T. Liu, P. K. Liaw // *J. Cryst. Growth.* - 2007. - V.306. - P. 433–436.
7. Hailey M. F. Aluminum-Catalyzed Growth of Silicon Nanowires / M. F. Hailey, M. Sarah, S. M. Eichfeld, H. Eichfeld, T. Shen, J. Redwing // *J. Electron. Mater.* - 2015. -V.44. - N.5. - P. 1332 – 1337.
8. Lee C. J. Field Emission From Well-aligned Zinc Oxide Nanowires Grown At Low Temperature / C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee // *Appl. Phys. Lett.* - 2002. - V.81. - P. 3648–3650.
9. Crawford J.C. Surface-charge layers in BaTiO₃ whiskers / J. C. Crawford, R.D. Dragsdorf // *J. Appl. Phys.* - 1965. - V.36. - P. 2766-2772.
10. Nebol'sin V.A. Role of surface energy in the growth of carbon nanotubes via catalytic pyrolysis of hydrocarbons / V.A. Nebol'sin, A.Yu. Vorob'ev // *Inorg. Mater.* - 2011. - V.47. - N.2. - P. 128–132.
11. Dermatis S.N. Growth and Morphology of Silicon Ribbons / S.N. Dermatis, J.W. Faust, H.F. John // *J. Electrochem. Soc.* - 1965. - V.112. - N.8. - P.792-796.
12. Harmand J.-C. Atomic step flow on a nanofacet / J.-C. Harmand, G.Patriarche, F. Glas, F. Panciera, I. Florea, J.-L. Maurice, L.Travers, Y.Ollivier // *Phys. Rev. Lett.* - 2018. - N.16. - P. 166101–166109.
13. Rohtagi A. Effect of titanium, copper, and iron on silicon solar cells / A. Rohtagi, J. R. Davis, R. H. Hopkins, P. Rai-Choudhury, P. G. McMullin, J. R. McCormick // *Sol.-Stat. Electronics.* - 1980. – V.23. - N.5. - P. 415–422.

14. Schmidt V. Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires / V. Schmidt, J.V. Wittemann, U. Gösele // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – P. 361-388.
15. Kayes B.M. Growth Of Vertically Aligned Si Wire Arrays Over Large Areas With Au And Cu Catalysts / B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, M. D. Kelzenberg, N.S. Lewis // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 103110.
16. Tornberg M. Limits of III–V Nanowire Growth Based on Droplet Dynamics / M. Tornberg, C.B. Maliakkal, D. Jacobsson, K.A. Dick, J. Johansson // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2020. – V.11. – N. 8. – P. 2949-2954.
17. Suyatin D.B. Electrical Properties of Self-Assembled Branched InAs Nanowire Junctions / D.B. Suyatin, J. Sun, A. Fuhrer, D. Wallin, L.E. Fröberg, L.S. Karlsson, I. Maximov, L.R. Wallenberg, L. Samuelson, H.Q. Xu // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – P. 11001104.
18. Arbiol J. Self-assembled GaN Quantum Wires On GaN/AlN Nanowire Templates / J. Arbiol, C. Magen, P. Becker, G. Jacopin, A. Chernikov, S. Schäfer, F. Furtmayr, M. Tchernycheva, L. Rigutti, J. Teubert, S. Chatterjee, J.R. Morante, M. Eickhoff // *Nanoscale.* – 2012. –Vol. 4. – P. 7517-7524.
19. Hallberg R.T., Lehmann S., Messing M.E., Dick K.A. Palladium seeded GaAs nanowires / R.T. Hallberg, S. Lehmann, M.E. Messing, K.A. Dick // *J. Mater. Res.* – 2016. – V.31. - N.2. - P. 175-186.
20. Misra S. A review on plasma-assisted VLS synthesis of silicon nanowires and radial junction solar cells / S. Misra, L.W. Yu, W.H Chen., M. Foldyna, P. Roca i Cabarrocas // *J. Phys.* – 2014. – V. 47. P. 393001.
21. Leandro L. Wurtzite AlGaAs Nanowires / L. Leandro // *Scientific Reports.* - 2020. - V.10. – N.1. - P. 735.
22. Zamani R.R. Polarity and growth directions in Sn-seeded GaSb nanowires / R.R. Zamani, S.G. Ghalamestani, J. Niu, N. Skold, K.A. Dick // *Nanoscale.* – 2017. – V.9. – P. 3159-3168.
23. Song M.S. Growth of Bimodal Sn-Catalyzed CdS Nanowires by Using Tin Sulfide / M.S. Song, Y. Kim // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. –V. 118. – P. 5988 -5995.
24. Sahoo M. K. Integration of silicon nanowires in solar cell structure for efficiency enhancement: A review / M. K. Sahoo, P. Kale // *J. Materiomics.* - 2019. - V.5. - P. 34-48.
25. Tomioka K. A III-V Nanowire Channel on Silicon for High-Performance Vertical Transistors / K.Tomioka, M.Yoshimura, T. Fukui // *Nature.* – 2012. – V.488. – P. 189–192.
26. Gudiksen M. S. Growth of Nanowire Superlattice Structures for Nanoscale Photonics and Electronics / M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J.

- Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber // *Nature*. – 2002. – V.415. P. 617–620.
27. Небольсин В.А. Регулярный рост нитевидных кристаллов кремния / В.А. Небольсин, А.А. Щетинин, А.Ф. Татаренков // *Известия вузов. Физика*. - 1996. - № 7. - С. 120-122.
28. Wallentin J. InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13,8 % Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit / J. Wallentin, et. al. // *Science*. - 2013. - V.339. – N.6123. - P.1057-1060.
29. Krylyuk S. Tapering control of Si nanowires grown from SiCl_4 at reduced pressure / S. Krylyuk, A.V. Davydov, I. Levin // *ACS Nano*. – 2011. – V.5. P.656-664.
30. Güniat L. Vapor Phase Growth of Semiconductor Nanowires: Key Developments and Open Questions / L. Güniat, P. Caroff, A. Fontcuberta i Morral // *Chem. Rev.* – 2019. – V.119. – 15. – P. 8958-8971.
31. McIntyre P.C. Semiconductor nanowires: to grow or not to grow? / P.C. McIntyre, A. Fontcuberta i Morral // *Mater. Today Nano*. - 2020. - V.9. - P.100058.
32. Weyher J. Some Notes on the Growth Kinetics and Morphology of VLS Silicon Crystals Grown with Platinum and Gold as Liquid-Forming Agents / J. Weyher // *J. Cryst. Growth*. – 1978. - V.43. - N.2. - P. 235–244.
33. Bootsma G.A. Growth of SiC whiskers in the system $\text{SiO}_2\text{-CH}_2$ nucleated by iron / G.A. Bootsma, W.F. Knippenberg, G. Verspui // *J. Cryst. Growth*. - 1971. V.11. N.3. P. 297-309.
34. Hiruma K. GaAs Free-standing Quantum-size Wires. / K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, H. Kakibayashi // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V.74. – P. 3162– 3171.
35. Tatsumi Y. Crystallization of amorphous Si and Ge whiskers / Y. Tatsumi, M. Hirata, K. Yamada // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1981. –V.50. – N.7. P. 2288–2294.
36. Shchetinin A. A. Distribution coefficient of the initiating impurity and its influence on the electrical resistivity of filamentary silicon crystals / V. A. Nebol'sin, O. D. Kozenkov, A. F. Tatarenkov, A. I. Dunaev, E. P. Novokreshchenova // *Inorg. Mater.* –1991. – V.27. – N.7. –1137–1139.
37. Atarashiya K. Growth of silicon crystals by VLS-metod and its modification / K. Atarashiya, K.Yamamoto, R. Nagasaki // *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.* - 1986. - N.3. - P. 161-171.
38. Yumoto H. Effect of surface tension on the liquid shape of VLS grown hcp metals / H.Yumoto, R.R. Hasiguti, T. Watanabe, N. Jgata // *J. Cryst. Growth*. – 1988. – V.87. – N.1. – P.1-5.
39. Hamano T. New technique for fabrication of two-dimensional photonic bandgap crystals by selective epitaxy / T. Hamano, H. Hirayama, Y. Aoyagi // *Japan. J. Appl. Phys.* - 1997. – V. 36. – P. L286-L288.

40. Kang J. H. Crystal structure and transport in merged InAs nanowires MBE grown on (001) InAs / J. H. Kang, Y. Cohen, Y. Ronen, M. Heiblum, R. Buczko, P. Kacman // *Nano Lett.* – 2013. – V.13. – P. 5190-5196.
41. Persson A. I. Growth mechanisms for GaAs nanowires grown in CBE / A. I. Persson, B. J. Ohlsson, S. Jeppesen, L. Samuelson // *J.Cryst. Growth.* – 2004. – V.272. –P. 167-174.
42. Morales A. M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires / A. M. Morales, C. M. Lieber // *Science.* – 1998. – V. 279. – P. 208-211.
43. Wang F. Solution–Liquid–Solid Synthesis, Properties and Applications of One-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanorods and Nanowires / F.Wang, A. Dong, W. E. Buhro // *Chem. Rev.* – 2016. – V.116. - N.18. – P. 10888-10933.
44. Wen C.-Y. Periodically changing morphology of the growth interface in Si, Ge, and GaP nanowires / C.Y. Wen, J. Tersoff, K. Hillerich, M.C. Reuter, J.H. Park, S. Kodambaka, E.A. Stach, F.M. Ross // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 107, N. 12. – P. 025503.
45. Ramanujam J. Silicon Nanowire Growth and Properties: A Review / J. Ramanujam, D. Shiri, A. Verma // *Mater. Express.* 2011. – V.1. – N. 2. – P. 105-126.
46. Yang P. Semiconductor nanowire: What's next? / P. Yang, R. Yan, M. Fardy // *Nano Lett.* – 2010. –V.10. – N.5. - P.1529–1536.
47. Heiman R.B. Thin films and epitaxy: a: Basic techniques; b: Growth mechanisms and dynamics / R.B. Heiman // *Acta crystallographica.* – 1997. – V.53. – N.3. – P. 404-406.
48. Nishizava J. Latest molecular layer epitaxi technology / J. Nishizava, T. Kurabayash // *Chem. Sustain. Dev.* – 2000. – N.8. – P. 5-12.
49. Czochralski J. Ein neues verfahren zur messung der kristallisationsgeschwindigkeit der metalle / J. Czochralski // *Z. Phys. Chem.* –1918. – V.92. – P.219-221.
50. Pfan W.G. Temperature Gradient Zone-melting / W.G. Pfan // *Zone Melting*, Wiley, N.Y. – 1958. – 253 p.
51. Verneuil M.A. Artificial production of rubies by fusion / M.A.Verneuil // *Ann. Chem. Phys. NUIT Ser.* – 1904. – V.3. – P. 20-48.
52. Taylor G.F. A method of Drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses / G.F. Taylor // *Phys. Rev.* – 1924. –V. 23. –P. 655-660.
53. Patent N. USSR N.161325 Method of fabrication of metallic microwire / A.V. Ulitovsky, N.M. Avernin. – 1964. *Bull.* – N.7.

54. Stepanov A.V. New method of manufacture of products (sheets, tubes, rods, different shaped sections, etc.) / A.V. Stepanov // *J. Techn. Phys.* – 1959. – V.29. – N.3. – P.381-393.

55. Nebol'sin V.A. Capillary stability of VLS crystallization processes and its comparison to Czochralski and Stepanov growth methods / V.A. Nebol'sin, D.B. Suyatin, A.I. Dunaev, A.F. Tatarenkov // *J. Cryst. Growth.* – 2017. – Vol. 463. – P. 46-53.

56. Heurlin M. Continuous Gas-phase Synthesis Of Nanowires With Tunable Properties / M. Heurlin, D. Lindgren, K. Deppert, L. Samuelson, M. H. Magnusson, M. L. Ek, R. Wallenberg // *Nature.* – 2012. – V. 492. – P. 90–94.

57. Barrigón E. GaAs Nanowire pn-Junctions Produced by Low-Cost and High Throughput Aerotaxy / E. Barrigón, O. Hultin, D. Lindgren, F. Yadegari, M. H. Magnusson, L. Samuelson, L. I. M. Johansson, M. T. Björk // *Nano Lett.* – 2018. – V.18. – P. 1088–1092.

58. Klykov V.I. Artificial epitaxy (diataxy) of silicon and germanium / V.I. Klykov, N. N. Sheftal, E. Hartman // *Acta Phys. Sci. Hung.* – 1979. – V.47. – N.1. – P.167-183.

59. *Physics of Crystal Growth* – Cambridge: Cambridge University Press. – 1999. – Online resource (400 pages) – ISBN 978-0-511-62252-6.

60. Shchetinin A. A. Mechanism of initial stage of silicon whisker growth / A. A. Shchetinin, B. M. Darinskii, O. D. Kozenkov, V. A. Nebol'sin // *Inorg. Mater.* – 1990. – V. 26. – N.7. – P. 1157–1160.

61. Zhang Z. Epitaxial Semiconductor Nanostructure Growth with Templates / Z. Zhang // Doctoral. dissert. - Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Germany. – 2010. – P.128.

62. Nebol'sin V. A. A Mechanism of Quasi-One-Dimensional Vapor Phase Growth of Si and GaP Whiskers / V. A. Nebol'sin, A. A. Shchetinin // *Inorg. Mater.* – 2008. – V.44. – N.10. – P. 1033–1040.

63. Ehrenfest P. Welche Rolle spielt die Dreidimensionalität des Raumes in den Grundgesetzen der Physik / P. Ehrenfest. // *Ann. Phys.* – 1920 – V.61. – P. 440.

64. Лившиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах / И.М. Лившиц // *ЖЭТФ.* - 1952. - Т. 22. - С. 475-486.

65. Glas F. Why does wurtzite form in nanowires of III-V ZB semiconductors? / F. Glas, J.C. Harmand, G. Patriarche // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V.14. – P. 146101–146106.

66. Cui Y. Diameter-Controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires / Y. Cui, L. H. Lauhon, M. S. Gudixsen, J. Wang, C. M. Lieber // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V.78. – P. 2214 – 2216.

67. Krishne P. J. Phase transition in two-dimensional systems / P. J. Krishne // *Cryst. Growth.* – 1971. – V.8. – P. 60-65.
68. Nebol'sin V. A. Effect of Temperature on the Growth Rate of Semiconductor Nanowires / V. A. Nebol'sin, V. A. Yur'ev, N. Swaikat, A. Yu. Vorob'ev, A. S. Samofalova // *Inorg. Mater.* – 2022. – V. 58. – N.12. – P. 1235–1241.
69. Ustinov V.M. Quantum dot lasers / V. M. Ustinov, A.E. Zhukov, A. Yu. Egorov, N.A. Maleev // N.Y., Oxford University Press. – 2003 – 290 p.
70. Цырлин Г.Э. Квантовые точки InAs/GaAs, полученные методом субмонослойной миграционно-стимулированной эпитаксии / Г.Э. Цырлин, А. О. Голубок, С.Я. Типисев, Н.Н. Леденцов // *ФТП.* 1995. – V. 29. – №9. – P. 1697 - 1701.
71. Pribiag V. Electrical Control of Single Hole Spins in Nanowire Quantum Dots. / V. Pribiag, S. Nadj-Perge, S. Frolov, J. Van Den Berg, I. Van Weperen, S. Plissard, E. Bakkers, L. Kouwenhoven // *Nat. Nanotechnol.* – 2013. – V.8. – P.170–174.
72. Hocevar M. Growth and optical properties of axial hybrid III–V/silicon nanowires / M. Hocevar, G. Immink, M. Verheijen, N. Akopian1, V. Zwiller, L. Kouwenhoven, E. Bakkers // *Nature commun.* – 2012. – V. 3. – P. 1266-1272.
73. Nebol'sin V. A. About the Shape of the Crystallization Front of the Semiconductor Nanowires / V. A. Nebol'sin, E. V. Levchenko, V. Yuryev, N. Swaikat // *ACS Omega.* – 2023. – V. 8. – P. 8263–8275.
74. Harmand J.C. GaAs nanowires formed by Au-assisted molecular beam epitaxy: effect of growth temperature / J.C. Harmand, M. Tchernycheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, G. Cirlin // *J. Cryst. Growth.* – 2007. – V. 853. – P. 301–302.
75. Fortuna S. A. Planar GaAs nanowires on GaAs (100) substrates: Self-aligned, nearly twin-defect free, and transfer-printable / S. A. Fortuna, J. Wen, I. S. Chun, X. Li / *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – P. 4421-4427.
76. Nebol'sin V. A. Growth of Planar Silicon Whiskers via Temperature Gradient Driven Melt Droplet Migration / V. A. Nebol'sin, D. B. Suyatin, M. A. Zavalishin, S. S. Shmakova, V. P. Gorshunova, A. Yu. Vorob'ev // *Inorg. Mater.* – 2015. – V. 51. – N. 7. – P. 635–640.
77. Panciera F. Phase selection in self-catalysed GaAs nanowires / F. Panciera, Z. Baraissov, G. Patriarche, V. G. Dubrovskii, F. Glas, L. Travers, U. Mirsaidov J.-C. Harmand // *Nano Lett.* – 2020. – V.20. – N.3. – P. 1669–1675.

78. Нисидзава Д. Некоторые вопросы эпитаксиального роста кремния // Рост кристаллов / Под ред. К. Гудмана. М.: Мир. – 1981. – Т.2. – С.77– 134.
79. Schmidt V. Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties / V. Schmidt, J.V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 2681–2702.
80. Dashtestani A.D. Contamination-Assisted Rather Than Metal Catalyst-Free Bottom-Up Growth of Silicon Nanowires / A.D. Dashtestani, A Moeinian, J. Biskupek, S. Strehle // *Adv. Mater. Interfac.* – 2021. – V.8. – N.22. – P. 2101121.
81. Nebol'sin V. A. Thermodynamics of oxidation and reduction during the growth of metal catalyzed silicon nanowires / V. A. Nebol'sin, J. Johansson, D. B. Suyatin, B. A. Spiridonov // *J. Cryst. Growth.* – 2019. – V.505. – P. 52–58.
82. Takabayashi M. Epitaxial Vapor Growth of Single Crystal Ge / M. Takabayashi // *Japan J. Appl. Phys.* – 1962. – V.1. – P. 22-29.
83. Wu Z. Epitaxially grown GaN nanowire networks / Z. Wu, M. G. Hahm, Y. J. Jung, L. J. Menon // *Matl. Chem.* – 2009. – V.19. – P. 463–467.
84. Antipov V.V. Epitaxial growth of cadmium sulfide films on silicon / V.V. Antipov, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov // *Phys. Sol. Stat.* – 2016. – V.58. – N.3. – P. 629-632.
85. Chopra K. L. Thin Film Solar Cells / K. L. Chopra, S. R. Das // New York: Plenum Press. – 1983 – 180 p.
86. Wilson G. M. The 2020 photovoltaic technologies roadmap / G. M. Wilson // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2020. – V. 53. – P. 493001-493047.
87. Yang Z. Complementary Metal Oxide Semiconductor-Compatible, High-Mobility, $\langle 111 \rangle$ -Oriented GaSb Nanowires Enabled by Vapor–Solid–Solid Chemical Vapor Deposition / Z. Yang, L. Liu, S. P. Yip, D. Li, L. Shen, Z. Zhou, N. Han, T. F. Hung, E. Y.-B. Pun, X. Wu, A. Song, J. C. Ho // *ACS Nano.* – 2017. – V. 11. – P. 4237–4246.
88. Han N. Manipulated Growth of GaAs Nanowires: Controllable Crystal Quality and Growth Orientations via a Super-saturation-Controlled Engineering Process / N. Han, F. Wang, J. J. Hou, S. Yip, H. Lin, M. Fang, F. Xiu, X. Shi, T. Hung, J. C. Ho // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V.12. – P. 6243–6249.
89. Cheung, H.-Y. Modulating Electrical Properties of InAs Nanowires via Molecular Monolayers / H.-Y. Cheung, S. Yip, N. Han, G. Dong, M. Fang, Z.-x. Yang, F. Wang, H. Lin, C.-Y. Wong, J. C. Ho // *ACS Nano.* – 2015. – V.9. – 7545–7552.
90. Pissard S. Formation and electronic properties of InSb nanocrosses. / S. Pissard, I. Weperen, D. Car, M. Verheijen, G. Immink, J. Kammhuber, L. J.

Cornelissen, D. B. Szombati, A. Geresdi, S. M. Frolov, L. P. Kouwenhoven, E. Bakkers // *Nat. Nanotechnology*. – 2013. - V.8. – N.11. – P. 859-864.

91. Glas F. Self-narrowing of Size Distributions of Nanostructures by Nucleation Antibunching / F. Glas, V.G. Dubrovskii // *Phys. Rev. Mater.* – 2017. – Vol. 1. – P.036003.

92. Davidson F. M. Supercritical fluid-liquid-solid synthesis of gallium arsenide nanowires seeded by alkanethiol-stabilized gold nanocrystals / F. M. Davidson, A. D. Schricker, R.Wiacek, B. A. Korgel // *Adv. Mater.* – 2004. –V. 16. – P. 646-649.

93. Davidson F. M. Supercritical fluid-liquid-solid synthesis of gallium phosphide nanowires / F. M. Davidson, R.Wiacek, B. A. Korgel // *Chem. Mater.* - 2005. – V.17. – P. 230-233.

94. Krogstrup P. Structural Phase Control in Self-Catalyzed Growth of GaAs Nanowires on Silicon (111) / P. Krogstrup, R. Popovitz-Biro, E. Johnson, M. H. Madsen, J. Nygård, H. Shtrikman // *Nano Lett.* – 2010. - V.10. – N.11. – P. 4475-4482.

95. Tian B. Single-crystalline Kinked Semiconductor Nanowire Superstructures / B. Tian, P. Xie, T. J. Kempa, D. C. Bell, C. M. Lieber // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – V. 4. – P. 824–829.

96. Gentile P. Effect of HCl on the doping and shape control of Si nanowires / P. Gentile, A. Solanki, N. Pauc, F. Oehler, B Salem, G. Rosaz, T. Baron, M. Den Hertog, V. Calvo // *Nanotechnology*. – 2012. – V. 23. – P. 215702.

97. Givargizov E. I. Periodic instability in whisker growth / E. I. Givargizov // *J. Cryst. Growth*. – 1973. V.20. - N.3. - P. 217–226.

98. Feng S. Q. The growth mechanism of silicon nanowires and their quantum confinement effect / S. Q. Feng, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, Y. Ding // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – V.209. – N.2-3. – P. 513–517.

99. Kyropulos S. Dielektrizitätskonstanten regulärer kristalle / S. Kyropulos // *Zs. Phys.* – 1930. – V.63. – N.11-12. – P.849-854.

100. Ahmad I. Preparation of beta-rhombohedral boron whiskers / I. Ahmad, W.J. Heffernan // *J. Electrochem. Soc.* –1971. – V.118. – P. 1670-1677.

101. Rutter J. W. A prismatic substructure formed during solidification of metals / J. W. Rutter, B. Chalmers // *Can. J. Phys.* – 1953. – V.31. – N.15. – P. 15-39.

102. Westwater J. Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction / J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H.Ruda // *J. Vac. Scie. and Technol. B.* – 1997. – V.15. – N.3. – P. 554-557.

103. Hochbaum A. I. Controlled growth of Si nanowire arrays for device integration / A. I. Hochbaum, R. Fan, R. He, P. Yang // *Nano Lett.* – 2005. – V.5. – N.3. – P. 457–460.
104. Шефер Г. Химические транспортные реакции / Г. Шефер // Пер. с нем. М.: Мир. – 1964. – P. 190 p.
105. Ma Z. Vapor-liquid-solid growth of serrated GaN nanowires: Shape selection driven by kinetic frustration / Z. Ma, D. McDowell, E. Panaitescu, A. V. Davidov, M. Upmanyu, L. Menon // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V.1. – N.44. – P. 7294–7302.
106. Antonov V.A. Analysis of crystal-meniscus system behavior under Czochralski crystal growth / V.A. Antonov // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – V.226. – P. 555–561.
107. Hogness T. R. The thermal decomposition of silane / T. R. Hogness, T. L. Wilson, and W. C. Johnson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1936. – V.58. – P. 108–112.
108. Hochbaum A. I. Controlled growth of Si nanowire arrays for device integration / A. I. Hochbaum, R. Fan, R. He, and P. Yang // *Nano Lett.* – V.5. – N.3. – P. 457–460.
109. Запевалин А. И. Обзор газовой химии, используемой для плазмохимического травления Si, SiO₂ и Si₃N₄ / А. И. Запевалин // *Совр. научн. иссл. и инновац. Ч.1.* – 2014. – №.6.
110. Дубровский В.Г. О роли поверхностной диффузии адатомов при формировании нанометровых нитевидных кристаллов / В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Р.А. Сурис, Г.Э. Цырлин, В.М.Устинов, М. Tchernysheva, J.C. Harmand // *ФТП.* – 2006. – V.40. – N.9. – P. 1103–1110.
111. Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава / Г. Мюллер // М.: Мир. – 1991. – 143 с.
112. Ратников Д. Г. Бестигельная зонная плавка / Д.Г. Ратников. // М.: Металлургия. – 1976. – 1973. – 224 с.
113. Bloem J. Trends in the Chemical Vapour Deposition of Silicon / J. Bloem // *Semicond. Silic.* – 1973. – P.180–190.
114. Fung W.Y. Applications of Semiconductor Nanowires for Nanoelectronics and Nanoelectromechanical Systems / W.Y. Fung // *Doctor. Thesis.* – University of Michigan, USA. – 2012. – 117 p.
115. Woodruff J. H. Vertically oriented germanium nanowires grown from gold colloids on silicon substrates and subsequent gold removal / J. H. Woodruff, J. B. Ratchford, I. A. Goldthorpe, P. C. McIntyre, C. E. D. Chidsey // *Nano Lett.* – 2007. – V.7. – N.6. – P. 1637–1642.
116. Wittemann J.V. Silver catalyzed ultrathin silicon nanowires grown by low-temperature chemical-vapor-deposition / J.V. Wittemann, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V.107. – P. 96–105.

117. Oh S. H. Oscillatory mass transport in vapour-liquid-solid growth of sapphire nanowires / S. H. Oh, et al. // *Science*. – 2010. – V. 330. N.6003. – P. 489-493.
118. Wang N. Transmission electron microscopy evidence of the defect structure in Si nanowires synthesized by laser ablation / N. Wang, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V.283. – P. 368-372.
119. Yuan Z. Wafer-level site-controlled growth of silicon nanowires by Cu pattern dewetting / Z.Yuan, Y. Chen, Z. Ni, Y. Wang, H. Yi, T. Li // *Nano Res.* – 2015. – V.8. – N.8. – P. 2646 - 2653.
120. Tersoff J. Stable Self-Catalyzed Growth of III–V Nanowires / J. Tersoff // *Nano Lett.* – 2015. – V.15. – P. 6609-6613.
121. Wagner R. S. Study of the Filamentary Growth of Silicon Crystals from the Vapor / R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson, S. M. Arnold // *J. Appl. Phys.* – 1964. – V.35. – P. 2993-3000.
122. Yu L. Bismuth-Catalyzed and Doped Silicon Nanowires for One-Pump-Down Fabrication of Radial Junction Solar Cells / L.Yu, F. Fortuna, B. O'Donnell, T. Jeon, M. Foldyna, G. Picardi, P. Roca i Cabarrocas // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – N.8. – P. 4153–4158.
123. Jacobsson D. Interface Dynamics and Crystal Phase Switching in GaAs Nanowires / D. Jacobsson, F. Panciera, J. Tersoff, M.C. Reuter, S. Lehmann, S. Hofmann, K.A. Dick, F.M. Ross // *Nature*. – 2016. – V.531. – P. 317-322.
124. Shruti V. Kinetics of germanium nanowire growth by the vapor-solid-solid mechanism with a Ni-based catalyst / V. Shruti, A. F. T. Marshall, P. C. McIntyre // *APL Mater.* – 2013. – V.1. – P. 061101.
125. Garnett E. C. Growth and electrical characteristics of platinum-nanoparticle-catalyzed silicon nanowires / E. C. Garnett, W. Liang, P. Yang // *Adv. Mater.* – 2007. – V.19. – P. 2946-2950.
126. Miyamoto Y. Role of agents in filamentary growth of amorphous silicon / Y. Miyamoto, M. Hirata // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1976. – N.15. – P.1159-1160.
127. Yu L. Core-shell structure and unique faceting of Sn-catalyzed silicon nanowires / L. Yu, O'Donnell B., Maurice J.-L., P. R. Cabarrocas, I. Cabarrocas // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V.97. – N.2. – P. 023107.
128. Kamins T.I. Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: microscopy and growth mechanisms / T.I. Kamins, et. al. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89. – N.2. – P. 1008–1016.
129. Небольсин В.А. Рост нитевидных кристаллов / В.А. Небольсин, А. А.Щетинин // Воронеж: ВГУ. – 2003. – 620 с.

130. Небольсин В.А. Активируемый капельной жидкостью рост НК из газовой фазы / В.А. Небольсин // Автореф. дис. докт. техн. наук (01.04.07). Воронеж: ВГТУ. – 2004. – 35 с.
131. Vermout P. Surface imperfection and epitaxy / P.Vermout, W. Dekeyser // *Physica*. – 1959. – V.25. – N.1. – P.53-54.
132. Hannon J. B. The Influence Of The Surface Migration Of Gold On The Growth Of Silicon Nanowires / J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross, R. M. Tromp // *Nature*. – 2006. – V.440. – P. 69–71.
133. Drucker J. Spreading of Liquid AuSi on Vapor–Liquid–Solid-Grown Si Nanowires / J. Drucker, P. Madras, E. Dailey // *Nano Lett.* – 2010. – V.10. N.5. - P. 1759–1763.
134. Hertog M. I. Thiery Baron Control of Gold Surface Diffusion on Si Nanowires / M. I. Hertog, J.-L. Rouviere, F. Dhalluin, P. J. Desre, P. Gentile, P. Ferret, F. Oehler // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – N.5. – P. 1544–1550.
135. Nebol'sin V.A. Effect of the Electronic Structure of Metal Solvents on Silicon Whisker Growth / V.A. Nebol'sin, M. A. Zavalishin, E. V. Zotova, A. N. Korneeva, V. P. Gorshunova // *Inorg. Mater.* – 2012. – V.48. – N.1. – P. 1–6.
136. Реньян В.Р. Технология полупроводникового кремния / В.Р. Реньян. Пер. с англ. // М.: Металлургия. –1969. –365 с.
137. Kodambaka S. Control of Si nanowire growth by oxigen / S. Kodambaka, J.B. Hannon, R.M. Tromp, F.M. Ross. // *Nano Lett.* – 2006. – V.6. – P. 1292-1296.
138. Maliakkal C. B. Vapor-solid-solid growth dynamics in GaAs nanowires / C. B. Maliakkal, M. Tornberg, D. Jacobsson, S. Lehmann, K. A. Dick // *Nanoscale Adv.* – 2021. – V.3. – P. 5928-5940.
139. Petrucci R.H. General Chemistry (8th ed.) / R.H. Petrucci, W.S. Harwood, F. G. Herring // Prentce-Hall. – 2002. – P. 557-558.
140. Nebol'sin V. A. Effect of the nature of the metal solvent on the vapor-liquid-solid growth rate of silicon whiskers / V. A. Nebol'sin, A. A. Shchetinin, A. A. Dolgachev, V. V. Korneeva / *Inorg. Mater.* – 2005. – 41. – N.12. – P. 1256–1259.
141. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг // Л.: Химия. – 1984. – 368 с.
142. Debnath R.K. L^uth Mechanism of molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires on Si (111) / R.K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.90. – N.12. – P. 123117-123128.

143. Mohammad S. N. General theoretical model for the vapor-phase growth and growth rate of semiconductor nanowires / S. N. Mohammad // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2010. – V.28. – N.2. – P. 329 – 352.
144. Dick K. A. Optimization of Au-assisted InAs nanowires grown by MOVPE / K. A. Dick, K. Deppert, L. Samuelson, W. J. Seifert // *Cryst. Growth.* – 2006. – V. 297. – V.2. – P. 326–333.
145. Al-Taay H. F. Growth and characterization of silicon nanowires catalyzed by Zn metal via Pulsed Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition / H.F.Al-Taay M. A. Mahdi D. Parlevlieta Z. Hassan P. Jennings // *Superlatt. and Microstructur.* – 2014. – V.68. – P. 90-100
146. Hibst N. The mechanisms of platinum-catalyzed silicon nanowire growth / N. Hibst, P. Knittel, J. Biskupek, C. Kranz, B. Mizaikoff, S. Strehle // *Semicond. Sci. Technol.* – 2016. – V.31. – P. 025005 – 025012.
147. Israelashvili J. Intermolecular and Surfaces Forces / J. Israelashvili // *Acad. Press. London.* – 1994. – 256 p.
148. Naidich Y. V. Surface properties of binary melts, formed by gold with germanium and silicon / Y. V. Naidich, V. M. Perevertailo, L. P. Obushchak, *Zh. Fiz. Khim.* - 1975. – V.49. – N.6. – P.1554–1556.
149. Nebol'sin V. A. On the Stability of Catalyst Drops at the Vapor-Liquid-Solid Contact during the Growth of Nanowires / V. A. Nebol'sin, V. A. Yuriev, N. Swaiat, V. V. Korneeva, E. N. Vasin // *RENSIT.* – 2022. – V.14. – N.4. – P.381-392.
150. Dhalluin F. Nanofils de Silicium: Depot chimique en phase vapeur assiste par catalyseurs metalliques et premisses d'integration / F. Dhalluin // *Doctor. dissert. University of Grenoble, Grenoble.* – 2010. – 209 p.
151. Ross F.M. Stach The growth and characterization of Si and Ge nanowires grown from reactive metal catalysts / F.M. Ross, C.-Y. Wen, S. Kodambaka, B.A. Wacaser, M.C. Reuter and E.A. // *Phil. Mag.* – 2010. – V.90. – N.20. – P. 2807–2816.
152. Wen C.-Y. Formation of Compositionally Abrupt Axial Heterojunctions in Silicon-Germanium Nanowires / C.-Y. Wen, et. al. // *Science* – 2009. – 326. – P.1247–1250.
153. Perea D. E. Controlling Heterojunction Abruptness in VLS-Grown Semiconductor Nanowires via in situ Catalyst Alloying / D. E. Perea, N. Li, R. M. Dickerson, A. Misra, S. T. Picraux // *Nano Lett.* 2011. – V.11. – P. 3117–3122.
154. Clark T.E. Diameter Dependent Growth Rate and Interfacial Abruptness in Vapor-Liquid-Solid Si/Si_{1-x}Ge_x Heterostructure Nanowires / T.E. Clark, P. Nimmatoori, K.-K. Lew, L. Pan, J.M. Redwing, E.C. Dickey // *Nano Lett.* – 2008. – V.8. – P.1246 - 1253.

155. Kodambaka S. Germanium nanowire growth below the eutectic temperature / S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuter, F.M. Ross // *Science*. – 2007. – V.316. – P. 729-735.
156. Han N. Facile synthesis and growth mechanism of Ni-catalyzed GaAs nanowires on non-crystalline substrates / N. Han, F. Wang., A.T. Hui, J. J. Hou, G. Shan, F. Xiu, T. Hung, J. C. Ho // *Nanotechnology*. – 2011. – V.22. – N.28. – P. 285607.
157. Ambrosini S. Vapor-liquid-solid and vapor-solid growth of self-catalyzed GaAs nanowires / S. Ambrosini, M. Fanetti, V. Grillo, A. Franciosi, S. Rubini // *AIP Adv.* – 2011. – V.1. – P. 042142.
158. Koryakin A.A. On the mechanism of the Vapor-Solid-Solid Growth of Au-Catalyzed GaAs nanowires / A. A. Koryakin, S. A. Kukushkin, N.V. N.V. Sibirev // *Semiconductors*. – 2019. – V. 53. –N.3. – P. 350-360.
159. Hurle D.T.J. The use of a metastable phase in thin alloy zone crystallization / D. T. J. Hurle, J.B. Mullin, E.R. Pike // *Sol. State Commun.* – 1964. – V.2. – N.2. – P. 197-199.
160. Smith H.I. Oriented crystallization on amorphous substrates using artificial surface-relief gratings / H. I. Smith, D. C. Flanders // *Appl. Phys. Lett.* – 1978. –V. 32. – N.6. – P. 349-350.
161. Ngo E. Liquid-assisted vapor-solid-solid silicon nanowire growth mechanism revealed by *in situ* TEM when using Cu-Sn bimetallic catalysts / E. Ngo, W. Wang, P. Bulkin, I. Florea, M. Foldyna, P. Roca i Cabarrocas, J.-L. Maurice // *J. Phys. Chem. C*. – 2021. . – V.125. - N.36. – P. 19773-19779.
162. Gamalski A.D. Cyclic Supersaturation and TPB Dynamics in Ge NW Growth / A. D. Gamalski, C. Ducati, S. Hofman // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V.115. – P. 4413-4417.
163. Nebol'sin V. About a fundamental uncertainty of the contact angle of the catalyst drop on the top of the nanowire / V. Nebol'sin, E. V. Levchenko, N. Swaiikat, V. Yuryev // *J. Appl. Phys.* – 2021. – V.129. – P. 164302.
164. Zang Z. Epitaxial Semiconductor Nanostructure Growth with Templates (PhD tesis) / Z. Zang // Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Germany. – 2010. – 128 p.
165. Fortuna S.A. Metal-catalyzed semiconductor nanowires: A review on the control of growth directions / S. A. Fortuna, Li. Xiuling // *Semicond. Sci. Technol.* – 2010. – V.25. – P. 024005-0240020.
166. Chen R.-S. On-chip fabrication of well-aligned and contact-barrier-free GaN nanobridge devices with ultrahigh photocurrent responsivity / R.-S. Chen, S.-W. Wang, Z.-H. Lan, J. T.-H. Tsai, C.-T. Wu, L.-C. Chen, K.-H. Chen, Y.-S. Huang, C.-C. Chen // *Small*. – 2008. – V.4. – P.925–934.

167. Kuykendall T. Crystallographical alignment of high-density gallium nitride nanowire arrays / T. Kuykendall, P. J. Pauzauskie, Y. Zhang, J. Goldberger, D. Sirbuly, J. Denlinger, P. Yang // *Nat. Mater.* – 2004. – V.3. – P. 524–532.

168. Jackson K.A. in books: *Liquid Metals and Solidification* / K.A. Jackson // Cleveland. Ohio. –1958. – 174 p.

169. Fonseka H. A. High vertical yield InP nanowire growth on Si (111) using a thin buffer layer / H. A. Fonseka, H. H. Tan, J. Wong-Leung, J. H. Kang, P. Parkinson, C. Jagadish // *Nanotechnology.* – 2013. – V.24. – N.46. – P. 465602.

170. Roest A. L. Position-controlled epitaxial III–V nanowires on silicon / A. L. Roest, M. A. Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem, E. P. Bakkers // *Nanotechnology.* – 2006. – V.17. – P.271-276.

171. Song M. S. Vertically standing Ge nanowires on GaAs (110) substrates / M. S. Song, J. H. Jung, Y. Kim, Y. Wang, J. Zou, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish // *Nanotechnology.* – 2008. – V.19. – P. 125602.

172. Bakkers E. P. A. M. Epitaxial growth of InP nanowires on germanium / E. P. A. M. Bakkers, J. A. van Dam, S. De Franceschi, L. P. Kouwenhoven, M. Kaiser, M. Verheijen, H. Wondergem, P. Van Der Sluis // *Nat. Mater.* – 2004. – V.3. – P. 769–773.

173. Bao X.-Y. Heteroepitaxial growth of vertical GaAs nanowires on Si(1 1 1) substrates by metal–organic chemical vapor deposition / X.-Y. Bao, C. Soci, D. Susac, J. Bratvold, D. P. R. Aplin, W. Wei, C.-Y. Chen, S. A. Dayeh, K. L. Kavanagh, D. Wang // *Nano Lett.* – 2008. – V.8. – P. 3755–3760.

174. Ihn S.-G. Morphology– and orientation-controlled gallium arsenide nanowires on silicon substrates / S.-G. Ihn, J.-I. Song, T.-W. Kim, D.-S. Leem, T. Lee, S.-G. Lee, E. K. Koh, K. Song // *Nano Lett.* – 2007. – V.7. – P. 39–44.

175. Bakkers E. P. A. M. Epitaxial growth of III–V nanowires on group IV substrates / E. P. A. M. Bakkers, M. T. Borgstrom, M. A. Verheijen // *MRS Bull.* -2007. – V.32. – P.117–122.

176. Boles S. T. Influence of indium and phosphine on Au-catalyzed InP nanowire growth on Si substrates / S. T. Boles, C. V. Thompson, E. A. Fitzgerald // *J. Cryst. Growth.* – 2009. – V.311. – P.1446–1450.

177. Wang J. Reversible Switching Of InP Nanowire Growth Direction By Catalyst Engineering / J. Wang, S. R. Plissard, M. A. Verheijen, L. F. Feiner, A. Cavalli, E. P. A. M. Bakkers // *Nano Lett.* – 2013. – V.13. – P. 3802–3806.

178. Yuan X. Tunable Polarity in a III-V Nanowire by Droplet Wetting and Surface Energy Engineering / X.Yuan, P. Caroff, J. Wong-Leung, H. H. L. Fu, C. Jagadish. // *Adv. Mater.* – 2015. – V.27. – N. 40. – P. 6096–6199.

179. Thornton P.R. Silicon Whisker Growth by the Vapor-Liquid-Solid Process / P. R. Thornton, D.W. F. James, C. Lewis, A. Bradford // *Phil. Mag.* – 1966. – V.14. – P.165.

180. Sidney S. The growth of whiskers by the reduction of metal salts / Sidney S., Brenner S. // *Acta Met.* – 1956. – V.4. – P. 62-74.

181. Долгачев А. А. Некоторые закономерности процессов газофазного осаждения нитевидных кристаллов фосфида галлия / А. А. Долгачев, В. А. Небольсин, А. А. Щетинин, А. Ф. Татаренков // Воронеж. политехн. ин-т. Воронеж. – 1986. – 55 с. Деп. в ВИНТИ 12.02.86. № 1001-B86.

182. Miao W.-G. Morphologies and growth mechanism of aluminium nitride whiskers / W.-G. Miao, Y. Wu, H.-P. Zhou // *J. Mater. Sci.* – 1997. – V.32. – P. 1969-1975.

183. Nebol'sin V. A. Development of Growth Theory for Vapor-Liquid-Solid Nanowires: Wetting Scenario, Front Curvature, Growth Angle, Linear Tension, and Radial Instability / V. A. Nebol'sin, N. Swaiat, A. Yu. Vorob'ev // *J. Nanotechnology.* – 2020. - P. 5251823.

184. Wagner R.S. Controlled Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon Crystals / R.S. Wagner, C.J. Doherty // *J. Electrochem. Soc.* – 1966. –V.113. - P.1300 -1305.

185. Sutter A. E. Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires / A. E. Sutter, W. P. Sutter // *ACS Nano.* – 2010. – V.4. – N.8. – P. 4943–4947.

186. Hill T. L. Thermodynamics of Small Systems / T. L. Hill // New York: Dover Publications. – 1994. – 416 p.

187. Buffat P. Size effect on the melting temperature of Gold particles / P. Buffat, J. P. Borel // *Phys. Rev. A.* – 1976. – V. 13. – P. 2287.

188. Tornberg M. Thermodynamic Stability of Gold Assisted InAs Nanowire growth / M. Tornberg, K. A. Dick, S. J. Lehmann // *Phys. Chem. C.* – 2017. – P. 121. – P. 21678-21684.

189. Nebol'sin V. A. Role of Surface Energy in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon / V. A. Nebol'sin, A. A. Shchetinin // *Inorg. Mater.* – 2003. – V.39. – N.9. – P. 1050–1055.

190. Dubrovskii V. G. Development of Growth Theory for VLS NWs: Contact Angle, Facets, Crystal Phase / V. G. Dubrovskii // *Cryst. Growth Des.* 2017. – V.17. – N.5. – P. 2544-2548.

191. Ghisalberti L. Questioning liquid droplet stability on nanowire tips: from theory to experiment / L. Ghisalberti, H. Potts, M. Friedl, M. Zamani, L. Güniat, G. Tütüncüoğlu, W. C. Carter, A. Fontcuberta i Morral // *Nanotechnology*. – 2019. – V.30. – P. 285604-285613.
192. Panciera F. Controlling nanowire growth through electric field-induced deformation of the catalyst droplet / F. Panciera, M. M. Norton, S.B. Alarm, S. Hofmann, K. Molhave, F. M. Ross // *Nature Communications*. – 2016. – V.7. – P. 12271.
193. McIntyre P. C. Semiconductor nanowires: to grow or not to grow? / P. C. McIntyre, A. Fontcuberta i Morral // *Mater. Today Nano*. – 2020. – V.9. – P. 100058-100065.
194. Ahtapodov L. A Story Told by a Single Nanowire: Optical Properties of Wurtzite GaAs / L. Ahtapodov, J. Todorovic, P. Olk, T. Mjaland, P. Slattnes, D. L. Dheeraj, A. T. J. van Helvort, B.-Q. Fimland, H. Weman // *Nano Lett.* – 2012. – V.12. – P.6090–6095.
195. Fang G. Understanding the Edge Effect in Wetting: A Thermodynamic Approach / G. Fang, A. Amirfazli // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – P. 9421-9430.
196. Young T. An Essay on the Cohesion of Fluids / T. Young // *Philos. Trans. Roy. Soc. London*. – 1805. – V.95. – P. 65-87.
197. Kolíbal M. Real-Time Observation of Collector Droplet Oscillations during Growth of Straight Nanowires / M. Kolíbal, T. Vystavěl, P. Varga, T. Šíkola // *Nano Lett.* – 2014. – V.14. – P. 1756.
198. Babak V.G. Line Tension in the Thermodynamics of Thin Liquid Films / V.G. Babak // *Usp. Khim.* – 1992. – V. 61. – N.10. – P. 1777–1804.
199. Rowlinson J. S. Molecular Theory of Capillarity / J. S. Rowlinson, B. Widom, Dover Publications, Mineola, NY.- Ch.8. – 2002. – P.209.
200. Schmidt V. The Shape of Epitaxially Grown Silicon Nanowires and the Influence of Line Tension / V. Schmidt, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V.80. – P. 445–450.
201. Nebol'sin V. A. Contribution of the Free Energy of the Three Phase Line of Contact to the Thermodynamic Equilibrium Conditions of a Metal Solvent Droplet in Si and Ge Whisker Growth / V. A. Nebol'sin, D. B. Suyatin, A. I. Dunaev, S. S. Shmakova, M. A. Zavalishin, E. V. Ivannikova // *Inorg. Mater.* – 2015. – V.51. –N.3. –P. 191–196.
202. Roper S. M. Voorhees Radius selection and droplet unpinning in vapor-liquid-solid-grown nanowires / S. M. Roper, A. M. Anderson, S. H. Davis, P. W. // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V.107. – P. 114320-114327.
203. Трефилов В.И. Особенности структуры ультрадисперсных алмазов, полученных высокотемпературным синтезом в условиях взрыва / В.И.

Трефилов, Г.И. Саввакин, В. В. Скороход, Ю.М. Солонин, А.Ф. Хриенко // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 239. – №4. – С. 838-840.

204. Nebol'sin V. A. About Some Fundamental Aspects of the Growth Mechanism Vapor-Liquid-Solid Nanowires / V. A. Nebol'sin, N. Swaikat // J. Nanotechnology. – 2023. – P. 1-18.

205. Spirkoska, D. Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures / D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M.H. Gass, A.L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber // Phys. Rev. B. – 2009. – V.80. – N.24. – P. 245325.

206. Algra R. E. Twinning Superlattices in Indium Phosphide Nanowires / R.E. Algra, et. al. // Nature. – 2008. – Vol. 456. – P. 369-372.

207. Davidson, F. M. Lamellar twinning in semiconductor nanowires / F. M. Davidson, D. C. Lee, D. Dayne, D. D. Fanfair, B. A. Korgel // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V.111. – P. 2929–2935.

208. Bismas S. Diameter-Controlled Germanium Nanowires with Lamellar Twinning and Polytypes / S. Bismas, J. Doherty, D. Majumbar // Chem. Mater. – 2015. – V.27. – N.9. – P. 3408.

209. Burgess T. Wong-Leung Twinning Superlattice Formation in GaAs Nanowires / T. Burgess, S. Breuer, P. Caroff, J. Wong-Leung, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish // ACS Nano. – 2013. – V.7. – N.9. – P. 8105-8114.

210. Akiyama T. Effects of surface and twinning energies on twinning-superlattice formation in group III-V semiconductor nanowires: a first-principles study / T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito // Nanotechnology. – 2019. – V.30. – N.23. – P. 234002.

211. Husanu E. Growth of defect-free GaP nanowires / E. Husanu, D. Ercolani, M. Gemmi, L. Sorba // Nanotechnology. – 2014. – V.25. – N.20. – P. 205601.

212. Thomas R. N. Influence of impurities on the surface structures and fault generation in homoepitaxial Si (111) films / R. N. Thomas, M. H. Francombe // Surf. Sci. – 1971. – V. 25. – P. 357-378.

213. Uccelli E. Three-Dimensional Multiple-Order Twinning of Self-Catalyzed GaAs Nanowires on Si Substrates / E. Uccelli, J. Arbiol, C. Magen, P. Krogstrup, E. Russo-Averchi, M. Heiss, G. Mugny, F. Morier-Genoud, J. Nygard, J. R. Morante, A. Fontcuberta i Morral // Nano Lett. – 2011. – V.11. – N.9. – P. 3827-3832.

214. Caroff P. Controlled Polytypic and Twin-plane Superlattices in III-V Nanowires / P. Caroff P. K.A. Dick, J. Johansson, M.E. Messing, K. Deppert, L. Samuelson // Nat. Nanotechnol. – 2009. – Vol. 4. – P. 50-55.

215. Hurle D.T. J. in: Sir Charles Frank 80th Birthday Tribute / D.T. J. Hurle, R.G. Chambers, J. Enderby, A. Keller, A.R. Lang, J.W. Steeds (Hilger, Bristol, 1991). – P.188.
216. Calarco R. InN Nanowires: Growth and Optoelectronic Properties / R. Calarco // *Mater.* – 2012. – V.5. – P. 2137–2150.
217. Jon P. Growth kinetic and substrate stability during high-temperature molecular beam epitaxy of AlN nanowires / P. Jon, M. G. Ruiz, L. van Deurzen, J. Lahnemann, A. Trampert, L. Geelhaar, O. Brandt, T. Auzelle // *Nanotechnology.* – 2023. –V.6. – P. 09184.
218. Koguchi M. Crystal structure change of GaAs and InAs whiskers from zinc-blende to wurtzite type / M. Koguchi, H. Kakibayashi, M. Yazawa, K. Hiruma, T. Katsuyama // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1992. – V.31. – N.7R. – P. 2061–2067.
219. Bolinsson J. Wurtzite-zincblende superlattices in InAs nanowires using a supply interruption method / J. Bolinsson, P. Caroff, B. Mandand, K.A. Dick // *Nanotechnology.* – 2011. – V.22. – P. 509901.
220. Johansson J. Effects of Supersaturation on the Crystal Structure of Gold Seeded III–V Nanowires / J. Johansson, L. S. Karlsson, K. A. Dick, J. Bolinsson, B. A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson // *Cryst. Growth Des.* – 2009. – V.9. – P. 766–773.
221. Xu T. Faceting, composition and crystal phase evolution in III-V antimonide nanowire heterostructures revealed by combining microscopy techniques / T. Xu, K. A. Dick, S. Plissard, T. H. Nguyen, Y. Makoudi, M. Berthe, J.-P. Nys, X. Wallart, B. Grandidier, P. Caroff // *Nanotechnology.* – 2012. – V.23. – P. 095702.
222. McMahon M.I. Observation of a Wurtzite Form of Gallium Arsenide / M.I. McMahon, R.J. Nemes // *Phys. Rev. Lett.* –2005. – V.95. – N.215 – P. 215505.
223. Johansson J. Structural properties of <111>B-oriented III-V nanowires / J. Johansson, L. S. Karlsson, C. Patrik, T. Svensson, T. Martensson, B. A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert // *Nat. Mater.* – 2006. – V.5. – N.7 – P. 574 –580.
224. Harmand J.C. Analysis of Vapor–Liquid–Solid mechanism in Au-assisted GaAs nanowire growth / J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Pe're'-Laperne, M.-N. Me'rat Combes, L. Travers, F. Glas // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V.87. – P.203101.
225. Fontcuberta i Morral A. Syntesis of silicon nanowires with wurtzite crystalline structure by using standart chemical vapor deposition / A. Fontcuberta i Morral, J. Arbiol, J. D. Prades, A. Cirera, J. R. Morante // *Adv. Mater.* – 2007. – V.19. – P. 1347–1351.

226. Chuang L.C. Optical properties of InP nanowires on Si substrates with varied synthesis parameters / L.C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, C. Chang-Hasnain // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V.92. – N.13. – P. 013121.

227. Dubrovskii V. G. Classification of the Morphologies and Related Crystal Phases of III-V Nanowires Based on the Surface Energy Analysis / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, N. N. Halder, D. Ritter // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V.123. – N.30. – P. 18693–18701.

228. Thelander C. Effects of Crystal Phase Mixing On the Electrical Properties of InAs Nanowires / C. Thelander, P. Caroff, S. Plissard, A.W. Dey, K.A. Dick // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – P. 2424–2429.

229. Dick K. A. A Review of Nanowire Growth Promoted by Alloys and Nonalloying Elements with Emphasis on Au-assisted III–V Nanowires / K. A. Dick // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* – 2008. – 54. – P. 138–173.

230. Strikman H. Metod for suppression of stacking faults in wurtzite III-V nanowires / H. Strikman, R. Popovitz-Biro, A. Kretinin, M. Heiblum // *Nano Lett.* – 2009. – V.9. N.4. – P. 1506-1510.

231. Joyce H. J. Phase perfection in zinc blende and wurtzite III-V nanowires using basic growth parameters / H. J. Joyce, J. Wong-Leung, Q. Gao, H. Hoe Tan and C. Jagadish // *Nano Lett.* – 2010. – V.10. – N.3 – P. 908 - 915.

232. Cirlin G. E. Self-catalyzed, pure zincblende GaAs nanowires grown on Si (111) by molecular beam epitaxy / G. E. Cirlin, V. G. Dubrovskii, Y. B. Samsonenko, A. D. Bouravleuv, K. Durose, Y. Y. Proskuryakov, B. Mendes, L. Bowen, M. A. Kaliteevski, R. A. Abramand, D. Zeze // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V.82. – N.3. – P. 035302.

233. Sivaram V.S. Surface Hydrogen Enables Subeutectic Vapor–Liquid–Solid Semiconductor Nanowire Growth / V.S. Sivaram, H.Y. Hui, M.d.l. Mata, J. Arbiol, M.A. Filler // *Nano Lett.* – 2016. – V.16. - N.11. – P. 6717-6723.

234. Jacobsson D. Crystal Structures in GaAs Nanowires. Growth and Characterization / D. Jacobsson // *Djcn. Diss.*, Lund University, Sweden. – 2015. – 89 p.

235. Minami Y. Growth and characterization of GaAs nanowires on Ge(111) substrates by selective-area MOVPE / Y. Minami, A. Yoshida, J. J. Motohisa, K. Tomioka // *J. Cryst. Growth.* – 2018. – V.506. – P. 135-139.

236. Mohseni P.K. GaP/GaAsP/GaP core–multishell nanowire heterostructures on (111) silicon / P.K. Mohseni, C. Maunders, G.A. Botton, R.R. La Pierre // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18. – N.44. – P. 445304.

237. Munshi A.M. Crystal phase engineering in self-catalyzed GaAs and GaAs/GaAsSb nanowires grown on Si (111) / A.M. Munshi, D.L.

Dheeraj, J. Todorovic, A.T.J. van Helvoort, H. Weman, B.-O. Fimland // *J. Cryst. Growth* – 2013. – V.372. – P. 163-169.

238. Priante G. Abrupt GaP/GaAs Interfaces in Self-Catalyzed Nanowires / G. Priante, G. Patriarche, F. Oehler, F. Glas, J.-C. Harmand // *Nano Lett.* – 2015. – V. 15. - N.9. – P. 6036-6041.

239. Peng C.S. Relaxed $\text{Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$ alloy layer with low threading dislocation densities grown on low-temperature Si buffers / C.S. Peng, Z. Y. Zhao, W.Q. Cheng, J. H. Li, Y. K. Li, L. W. Cuo, D. Y. Dai, Q. Huang, J.M. Zhou, Y.H. Zhang, T.T. Sheng, C.H. Tung // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V.72. - N.4 – P. 3160-3162.

240. Barns R.L. Whisker crystals of gallium arsenide and gallium phosphide grown by the vapor-liquid-solid mechanism / R.L. Barns., W.S. Ellis // *J. Appl. Phys.* – 1965. – V.36. – N.7. – P. 229 - 2301.

241. Gomes U. P. Nucleation and Growth Mechanism of Self-Catalyzed InAs Nanowires on Silicon / U. P. Gomes; D. Ercolani, V. Zannier, J. David, M. Gemmi, F. Beltram, L. Sorba // *Nanotechnology.* – 2016. – V.27. – P. 255601.

242. Mandl B. Growth Mechanism of Self-Catalyzed Group III–V Nanowires / B. Mandl, J. Stangl, E. Hilner, A. A. Zakharov, K. Hillerich, A. W. Dey, L. Samuelson, G. Bauer, K. Deppert, A. Mikkelsen // *Nano Lett.* – 2010. – V.10 – P. 4443–4449.

243. Mohammad S.N. Self-catalysis: A contamination-free, substrate-free growth mechanism for single-crystal NW and nanotube growth by chemical vapor deposition / S.N. Mohammad // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 125. – P. 094705.

244. Heiss M. Self-assembled Quantum Dots in A Nanowire System for Quantum Photonics / M. Heiss // *Nat. Mater.* – 2013. – V. 12. – P. 439-444.

245. Yan X. Self-catalyzed growth of pure zinc blende $\langle 110 \rangle$ InP nanowires / X. Yan, X. Zhanga, J. Li, Y. Wu, X. Ren // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – V.107. – P. 023101.

246. Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams / T. B. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprzak, 2nd Edn, V.1-3. ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990.

247. Maiolo J. R. High Aspects Ratio Silicon Wire Array Photoelectrochemical Cells / J. R. Maiolo, B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, M. D. Kelzenberg, H. A. Atwater, and N. S. Lewis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V.129. – P. 12346 -12347.

248. Stolwijk N.A. Diffusion and solubility of gold in silicon / N.A. Stolwijk, B. Schuster, J. Hölzl, H. Mehrer, W. Frank // *Physica B+C.* - 1983. - V.116. - N. 1–3. – P. 335-342.

249. Goodey A. P. Silicon nanowire array photoelectrochemical cells / A. P. Goodey, S. M. Eichfeld, K. K. Lew, J. M. Redwing, and T. E. Mallouk // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V.129. – P. 12344-12345.
250. Wu Y. Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires / Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell, C. M. Lieber // *Nano Lett.* - 2004. – V.4. – P.433–439.
251. Fontcuberta i Morral A. Cold-free GaAs nanowire synthesis and optical properties / A. Fontcuberta i Morral // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* – 2011. – V.17. – P. 819-828.
252. Lehmann S. Crystal phase control in GaAs nanowires: opposing trends in the Ga- and As-limited growth regimes / S. Lehmann, D. Jacobsson, K. Dick // *Nanotechnology.* – 2015. – V.26. – N.30. – P. 301001.
253. Kim W. Bistability of contact angle and its role in achieving quantum-thin self-assisted GaAs nanowires / W. Kim, V. G. Dubrovskii, J. Vukajlovic-Plestina, G. Tütüncüoğlu, L. Francaviglia, L. Güniat, H. Potts, M. Friedl, J.-B. Leran, A. Fontcuberta i Morral // *Nano Lett.* – 2018. – V.18. – N.1. – P. 49–57.
254. Nastovjak A.G. Examination of Self-Catalyzed III-V Nanowire Growth by Monte Carlo Simulation / A. G. Nastovjak, A. G. Usenkova, N. L. Shwartz, I.G. Neizvestny // *Semiconductors.* – 2019. – V.53. – P.2106-2109.
255. Dick K. A. Control of III-V Nanowire Crystal Structure by Growth Parameter Tuning / K.A. Dick, P. Caroff, J. Bolinsson, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson // *Semicond. Sci. Technol.* – 2010. – V. 25. – N.2. – P. 024009.
256. Wagner R.S. Mechanism of Crystal Growth Discovered / R.S. Wagner // *Bell. Labs. Res.* - 1964. - V.42. - N.4. - P. 142-147.
257. Terrones M. Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures / M. Terrones, W. Hsu, H. Terrones, J. P. Zhang, S. Ramos, J. P. Hare, R. Castillo, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, D. R. Walton // *Chem. Phys. Lett.* –1996. – V.259. – N.5-6. – P.568-573.
258. Nebol'sin V. A. Development of Lateral Faces during Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon Whiskers / V. A. Nebol'sin, A. A. Shchetinin, A. N. Korneeva, A. I. Dunaev, A. A. Dolgachev, T. I. Sushko, and A. F. Tatarenkov // *Inorg. Mater.* – 2006. – V.42. – N.4. – P. 339–345.
259. Park J. H. Self-Catalyzed Growth and Characterization of In(As)P Nanowires on InP(111)B Using Metal-Organic Chemical Vapor Deposition / J. H. Park, M. Pozuelo, P. D. B. Setiawan, C.-H. Chung // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – V.11. – H.208.
260. Meyers J. K. Self-Catalyzed Vapor-Liquid-Solid Growth of Lead Halide Nanowires and Conversion to Hybrid Perovskites / J. K.

Meyers, S. Kim, D. J. Hill, E. E. M. Cating, L. J. Williams, A. S. Kumbhar, J. R. McBride, J. M. Papanikolas, J. F. Cahoon // Nano Lett. – 2017. – 17. – P. 7561–7568.

261. Ji X. Self-Catalyzed Growth of Vertical GaSb Nanowires on InAs Stems by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition / X. Ji, X. Yang, T. Yang // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – V.12. – N.1. – P. 428.

262. Maurice J.-L. Visualizing the effects of plasma-generated H atoms in situ in a transmission electron microscope / J.-L. Maurice, P. Bulkin, É. Ngo, W. Wang, M. Foldyna, I. Florea, P. Roca i Cabarrocas, R. Béjaud, O. H. Duparc // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2022. – V.97. – V.7. – P. 1-5.

Учебное издание

НЕБОЛЬСИН Валерий Александрович

АКТУАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА РОСТА
НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ
ПАР→ЖИДКОСТЬ→КРИСТАЛЛ

Учебное пособие

Издание публикуется в авторской редакции
и авторском наборе

Подписано в печать 30.10.2023. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 9,53. Тираж 500 экз. Заказ 222.

ООО Издательско-полиграфический центр
«Научная книга»
394018, г. Воронеж, ул. Никитинская, 38, оф. 308
Тел. +7 (473) 200-81-02, 229-78-68
<http://www.n-kniga.ru>. E-mail: zakaz@n-kniga.ru

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга».
394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 11/5
Тел. +7 (473) 229-32-87
<http://www.n-kniga.ru>. E-mail: nautyp@yandex.ru