

УДК 548.52

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РОСТА НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© 2022 г. В. А. Небольсин<sup>1</sup>, \*, В. А. Юрьев<sup>1</sup>, Н. Свайкат<sup>1</sup>, А. Ю. Воробьев<sup>1</sup>, А. С. Самофалова<sup>1</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, Воронеж, 394026 Россия

\*e-mail: vcmso13@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 09.08.2022 г.

Исследована зависимость скорости роста нитевидных нанокристаллов (ННК) от температуры. С учетом полученных экспериментальных данных и критического анализа современных представлений о влиянии температуры на кинетику роста ННК показано, что температурные зависимости скорости роста ННК можно предсказать термодинамическим путем, а лимитирующей стадией является кристаллизация на границе кристалл/жидкость.

**Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы, катализатор, рост, температура, кинетика, лимитирующая стадия

DOI: 10.31857/S0002337X22110124

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на обилие работ и очевидный прогресс в исследованиях полупроводниковых нитевидных микро- и нанокристаллов (ННК), наблюдаемый в последние годы, механизм роста пар → жидкость → кристалл (ПЖК), еще не до конца понят. В частности, ответ на вопрос о стадии, определяющей скорость процесса, является одним из основных в понимании ПЖК-механизма. Однако важные экспериментальные сведения о кинетике роста ННК остаются ограниченными и противоречивыми [1–7]. Известно, что скорость и механизм ПЖК-процесса сильно зависят от условий кристаллизации [2]. При этом температура ( $T$ ) является фактором, оказывающим наибольшее влияние на скорость роста ННК ( $v$ ), с помощью которого можно судить и о механизме, и о его лимитирующей стадии. Но в данном важнейшем вопросе имеется много неясностей и разногласий [2, 6].

Цель настоящей работы – выяснить основные причины разногласий в вопросе влияния температуры на скорость роста ННК и показать, что ход зависимости  $v(T)$  определяется термодинамикой, а не кинетикой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ННК Si получали кристаллизацией из газовой фазы в хлоридно-водородной системе с использованием в качестве катализаторов частиц Cu, Au,

Ni, Pt и Cu–Al размером от 50 нм до 20 мкм [2, 8]. Температурный диапазон роста ННК составлял от 850 до 1100°C. Мольное отношение компонентов  $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2$  поддерживалось в интервале от 0.005 до 0.02. Ростовыми подложками служили пластины Si с ориентацией {111}. Скорость роста ННК определялась по методике “меток времени” [2]. Выращенные кристаллы исследовались методами растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии. Кинетические характеристики ННК Si, Ge, GaAs и др. также анализировались по данным [1–3, 6, 7, 9–11].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости скорости роста ННК Si, выращенных с участием различных металлов (М) в интервале температур от 1000 до 1100°C. Видно, что с увеличением  $t$  скорость роста ННК понижается. Снижение  $v$  наблюдается для разных типов М-катализаторов, разных диаметров ННК и для различных концентраций  $\text{SiCl}_4$  в газовой фазе. В то же время с повышением  $t$  наблюдается усиление радиального роста ННК (рис. 2).

Убывающая температурная зависимость  $v$  (рис. 1) не характерна для роста ННК Si и Ge, получаемых при более низких  $t$  ( $< 1000^\circ\text{C}$ ), для них с повышением  $t$  скорость экспоненциально увеличивается (рис. 3а), а энергия активации составля-

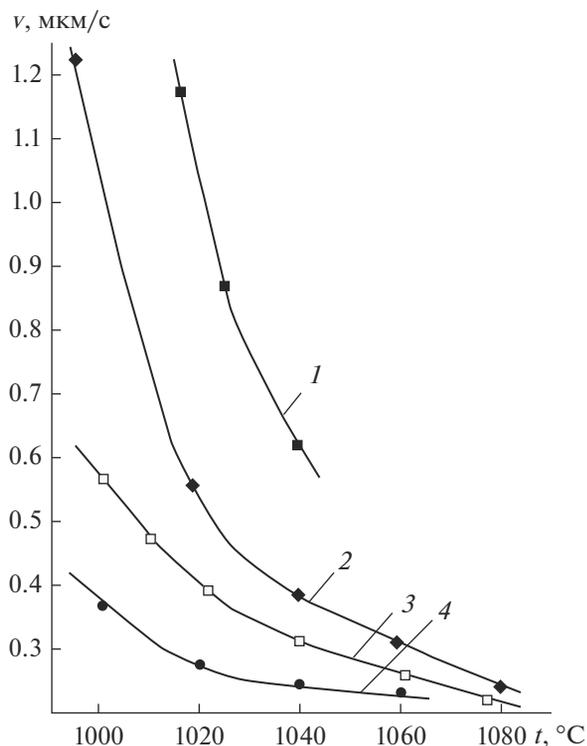


Рис. 1. Температурные зависимости скорости роста ННК Si со средним радиусом 500 нм; катализаторы: 1 – Al–Cu, 2 – Cu, 3 – Au, 4 – Pt.

ет для Si  $\sim 200$  кДж/моль, для Ge  $\sim 130$  кДж/моль [1]. В качестве лимитирующих стадий (среди кинетических) здесь можно предположить процессы адсорбции–десорбции и собственно поверхностные реакции [12].

На рис. 3б приведены полученные в работе [6] зависимости  $v = f(t)$  для роста ННК Si различных радиусов. Видно, что  $v$  увеличивается с ростом  $t$ , достигает пиковых значений, а затем уменьшается. Энергия активации, определенная по кривой 1, составляет  $E_a = 100$  кДж/моль. На рис. 3в показаны зависимости  $v = f(t)$  для ННК GaAs с  $r = 20$  нм [6], полученные теоретически (кривая 1) в работе [10] и экспериментально (кривая 2) в работе [9]. Для нанопроволок GaAs при  $t = 480^\circ\text{C}$   $E_a = 118$  кДж/моль. При этом скорость роста ННК GaAs полярными гранями (111)А и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{B}$  различается в пять раз, а для граней {211} и {111} ННК Si  $v_{\{211\}} \gg v_{\{111\}}$  [2].

Экспериментальные логарифмические зависимости скорости роста от обратной температуры для ННК GaAs, GaP и InAs, синтезированных методом газофазной эпитаксии с участием частиц Au с радиусом  $\sim 25$  нм в интервале температур  $350\text{--}525^\circ\text{C}$ , приведены на рис. 3г [11]. При низких

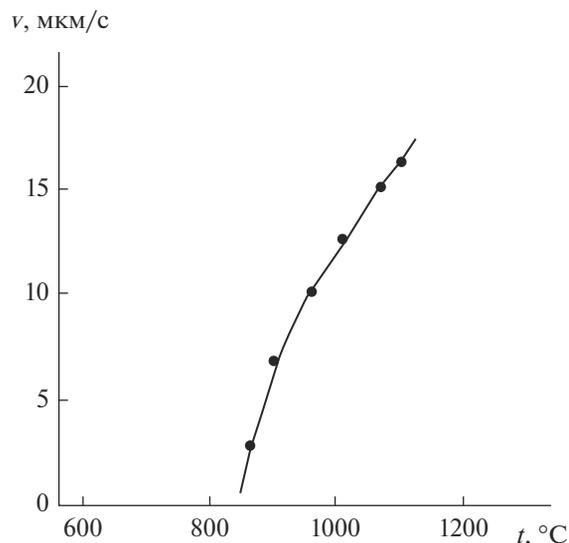
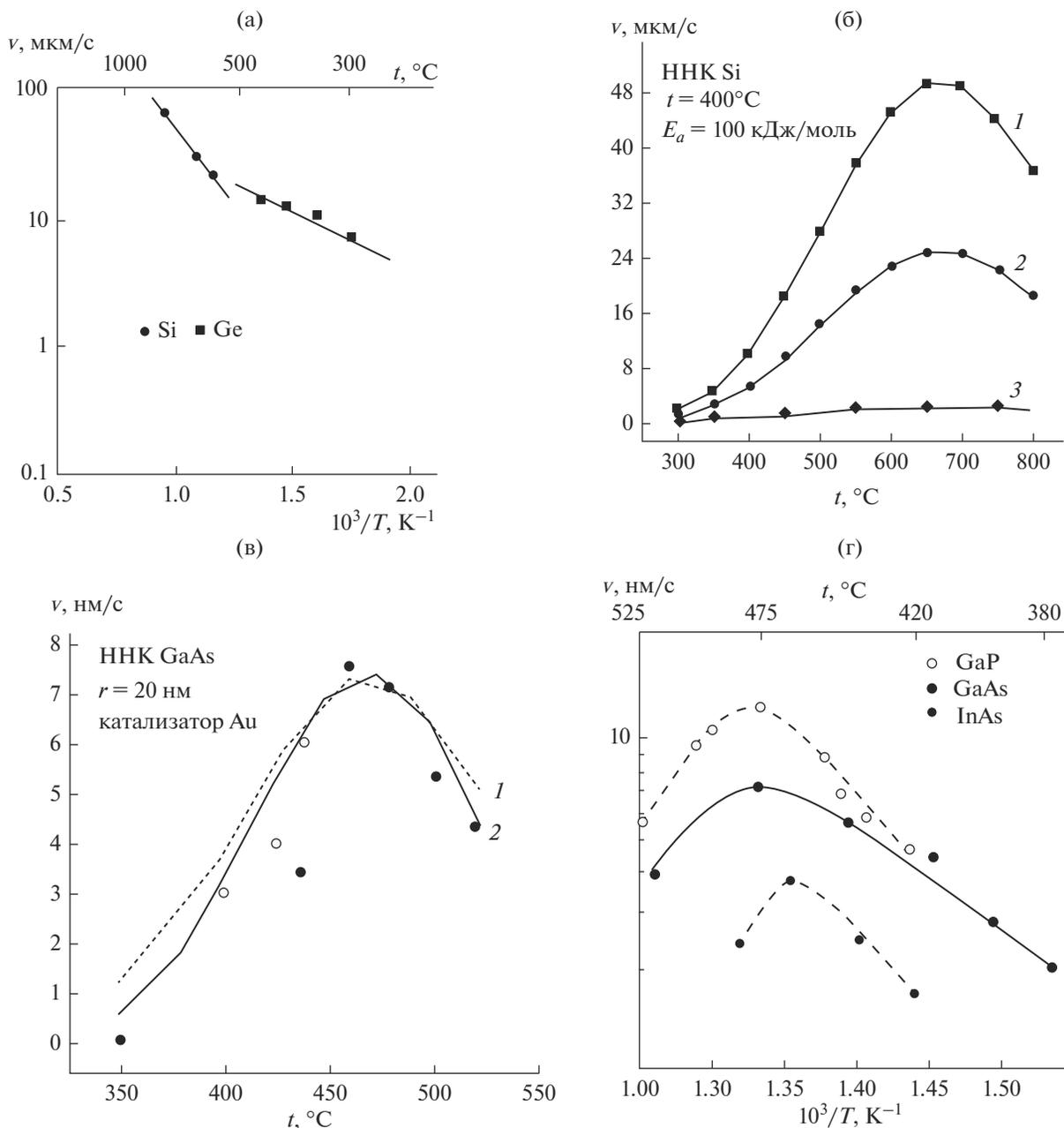


Рис. 2. Зависимость скорости радиального (латерального) роста ННК Si от температуры процесса.

$t$  (рис. 3г) кривые скорости роста ННК GaAs, GaP и InAs асимптотически приближаются к предельным кривым, соответствующим типичной энергии активации  $E_a$ . Однако при повышении температуры, в области  $470\text{--}475^\circ\text{C}$ , для ННК GaAs, GaP и InAs наклон кривых существенно уменьшается, а  $v$  достигает максимума. При  $t > 450\text{--}475^\circ\text{C}$  скорость роста ННК фактически убывает с температурой.

Для нескольких температур исследован характер удлинения ННК Si ( $l$ ) с течением времени (рис. 4). Как видно из рис. 4, функция  $l(t)$  является линейной с почти постоянным углом наклона.

Для объяснения наблюдающихся различий зависимостей  $v = f(t)$  проанализируем имеющиеся представления и модели. Считается, что для экспериментов по химическому паровому осаждению при больших размерах частиц катализатора ( $r > 1$  мкм), высоких ростовых температурах ( $\sim 1000^\circ\text{C}$  для Si и  $\sim 700^\circ\text{C}$  для GaAs) и, следовательно, очень малых длинах диффузионного пробега  $\bar{\lambda}_a$  ( $\bar{\lambda}_a \ll 1$  мкм) адсорбированных атомов (адатомов) характерен адсорбционно-контролируемый рост ННК, определяющий активационную природу зависимости  $v(t)$  [1, 2]. Картина роста таких нитей [5, 6] показывает, что их скорость лимитируется адсорбционно-десорбционными процессами на поверхности капли как результат прямых соударений атомов парового вещества с жидкой фазой [2]. Следовательно, длина ННК не может быть больше толщины осажденного слоя ( $l'$ ), если нет десорбции. Но фактически это не так и  $l/l' \approx 7\text{--}10$  [2].



**Рис. 3.** Логарифмические зависимости аксиальной скорости роста ННК Si и Ge, выращенных из SiH<sub>4</sub> и GeH<sub>4</sub> при давлении  $p_{\text{SiH}_4} = p_{\text{GeH}_4} = 1.33 \times 10^3$  Па, от обратной температуры [1] (а); температурные зависимости скорости роста ННК Si для нанопроволок с радиусом  $r = 1$  (1), 2 (2) и 25 нм (3) [7] (б); сравнение экспериментальной (2) и теоретической (1) температурных зависимостей скоростей роста нанопроволок GaAs [6, 9, 10] (черные кружки – экспериментальные данные [10], светлые кружки – результаты расчетов [9]) (в); температурные зависимости скорости роста ННК GaAs, GaP и InAs, полученных методом газовой фазной эпитаксии из металлоганических соединений [11] (г).

Появление новых современных источников кристаллизуемого материала позволило существенно снизить ростовые температуры и уменьшить диаметры ННК до 10–100 нм. Поэтому принимается, что прямое поступление атомов из газовой фазы в каплю пренебрежимо мало, а контроль

роста ННК обеспечивают диффузионный и адсорбционно-десорбционный вклады с поверхности подложки и боковых стенок кристаллов [5, 6].

Так, для объяснения зависимости, показанной на рис. 3г, авторы [5, 11] прибегают к предполо-

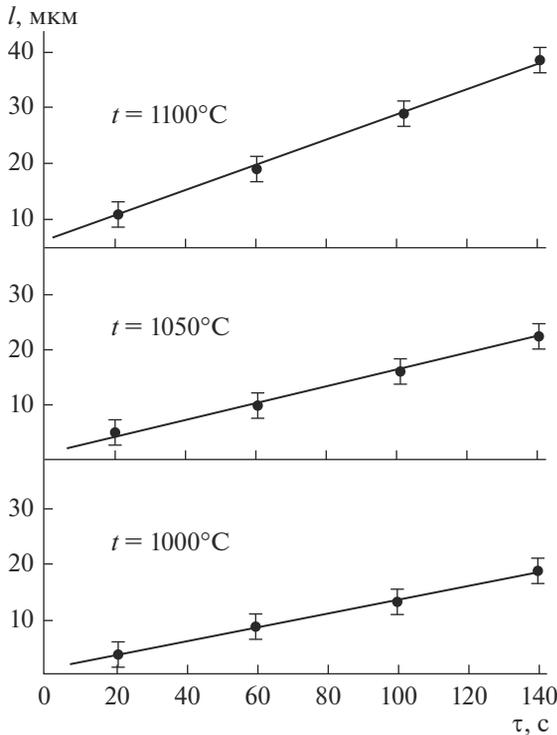


Рис. 4. Зависимости удлинения ННК Si диаметром 0.8 мкм от времени выращивания при различных температурах; катализатор Ni.

жениям, что в высокотемпературной области (при  $t > 450\text{--}475^\circ\text{C}$  на рис. 3г) средняя длина диффузионного пути адатомов на поверхности подложки  $\bar{\lambda}_a$  лимитируется десорбцией, поэтому  $\bar{\lambda}_a$  уменьшается. В области  $t < 450^\circ\text{C}$ , где десорбция мала, уменьшение  $t$  приводит к возрастанию концентрации адатомов  $N_1^c$  кристаллизуемого материала на поверхности подложки. Из-за возрастающей  $N_1^c$  адатомы не успевают достигнуть движущейся вершины ННК, поскольку их захватывают растущие островки. Следовательно, при низких  $t$  величина  $\bar{\lambda}_a$  лимитируется адсорбцией на поверхности подложки. Но давайте проанализируем эти процессы детально на примере роста ННК Si.

Пусть растущие ННК Si находятся в атмосфере пара кристаллизуемого вещества при давлении  $p$  и температуре  $T$ . Тогда в соответствии с кинетической теорией газов первоначально на единицу площади поверхности ростовой подложки с наночастицами М-катализатора в единицу времени осаждается  $p/(2mkT)^{1/2}$  частиц массы  $m$  вещества (здесь  $k$  — постоянная Больцмана) [13]. Будем рассматривать адсорбцию лишь на подложке и боковых стенках ННК. Тогда концентрация адатомов равна

$$N_1^c \cong N_0 \exp(-E_{ads}/kT), \quad (1)$$

где  $N_0$  — поверхностная плотность атомов (для (111) Si  $N_0 = 7.84 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ),  $E_{ads}$  — энергия активации процесса адсорбции.

О том, что термоактивируемая адсорбция (1) не лимитирует рост ННК, свидетельствует зависимость скорости роста от их кристаллографической ориентации на одинаковых по ориентировке подложках [2], т. е. зависимость  $v$  от структуры растущей торцевой грани, а также интенсификация образования кристаллических слоев по двумерному механизму на подложке и боковых стенках кристаллов Si с ростом  $t$  в широком интервале температур:  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$  [1] и  $800\text{--}1100^\circ\text{C}$  (рис. 2). При быстрой адсорбции концентрация адатомов на подложке и боковых стенках ННК возрастает, атомы захватываются растущей поверхностью и идет усиливающийся рост по механизму пар  $\rightarrow$  кристалл (наблюдается экспоненциальная зависимость скорости радиального роста ННК от  $t$ ), хотя ход зависимости  $v(t)$  для осевого роста ННК в этих температурных диапазонах неоднозначен (рис. 3).

Однако из положения адсорбции под влиянием тепловых колебаний адатом может покинуть поверхность со скоростью десорбции  $\sim \exp(-E_{des}/kT)$ , где  $E_{des}$  — энергия активации процесса десорбции при переходе адатома обратно в паровую фазу. Время жизни адатомов  $\tau_a$  на поверхности ростовой подложки

$$1/\tau_a \cong v_a^c \exp(-E_{des}/kT), \quad (2)$$

где  $v_a^c$  — частота колебаний адатомов около положения равновесия ( $10^{12}\text{--}10^{13}$  Гц). При равенстве потоков конденсирующихся атомов и атомов, покидающих подложку, выражение для концентрации  $N_1^c$  на подложке будет иметь вид

$$N_1^c = p(v_a^c)^{-1} (2\pi mkT)^2 \exp(E_{des}/kT). \quad (3)$$

Поскольку в качестве ростовых подложек для роста ННК как правило используются пластины Si{111}, проведем оценку  $N_1^c$  и  $\tau_a$  для грани (111) Si в контакте с собственным паром при  $t = 927^\circ\text{C}$  и  $p = 1.6 \times 10^{-5}$  Па. Принимая  $m_{\text{Si}} = 4.76 \times 10^{-27}$  кг,  $E_{des} = 231.8$  кДж/моль и  $v_a^c \approx 10^{13}$  Гц, получим  $N_1^c \approx 3 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$ . Так как поверхностная плотность атомов на грани Si (111) равна  $1.54 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$ , то доля позиций, заполненных адатомами, составляет  $\sim 1.46 \times 10^{-3}$ . При понижении  $t$  до  $727^\circ\text{C}$  и постоянстве плотности потока доля заполненных мест увеличится до  $\sim 1.46 \times 10^{-1}$ . Тогда длительность пребывания адатома на Si-поверхности  $\tau_a$  составит  $\sim 0.06$  с

при  $t = 927^\circ\text{C}$  и  $\sim 6$  с при  $t = 727^\circ\text{C}$ . С дальнейшим понижением температуры  $\tau_a$  возрастет еще больше.

Ада́томы совершают тепловые колебания, которые приводят к перескокам в соседние положения адсорбции, это обеспечивает диффузию по поверхности подложки и, в конечном счете, переход атомов на боковые стенки ННК. Количество перескоков в единицу времени определяется эффективным коэффициентом поверхностной диффузии

$$D_a^c = a^2 v_a^c \exp(-U_a^c/kT), \quad (4)$$

где  $U_a^c$  – энергия активации диффузии,  $a$  – межатомное расстояние.

На основании уравнений (2) и (4) вычислим длину свободного пробега адатома за время его пребывания  $\tau_a$  на ростовой Si-подложке

$$\bar{\lambda}_a \approx (D_a^c \tau_a)^{1/2} = a \exp[(E_{des} - U_a^c)/2kT]. \quad (5)$$

Энергия активации диффузии для атомов Si на грани (111) составляет  $U_a^c \approx 115$  кДж/моль, а  $E_{des} = 231$  кДж/моль [13]. При  $t = 727^\circ\text{C}$  среднее расстояние прохождения адатома за время нахождения его на грани (111) Si равно  $\bar{\lambda}_a \approx 1.8 \times 10^3 a \approx 8.1 \times 10^{-7}$  м (здесь  $a \approx 0.45$  нм). Так как  $E_{des} > U_a^c$ , то  $\bar{\lambda}_a$  зависит от соотношения  $E_{des}/kT$  и средняя длина диффузионного пробега адатомов  $\bar{\lambda}_a$  должна существенно возрастать с уменьшением  $t$ . Следовательно, при десорбционном контроле процесса с понижением температуры скорость роста ННК должна экспоненциально возрастать, что противоречит экспериментальным данным (рис. 1 и 3).

Вероятность поступления адатомов из соседних мест адсорбции на площадку  $a^2$  составляет  $\sim N_1^c a^2 v_a^c \exp(-U_a^c/kT)$ , в то время как вероятность поступления атомов из газовой атмосферы пропорциональна  $\sim pa^2/(2\pi mkT)^{1/2}$ . С учетом (2) соотношение этих вероятностей равно  $\exp[(E_{des} - U_a^c)/2kT]$ . Если учесть, что  $E_{des} \gg U_a^c$ , то можно считать, что основная доля материала для заполнения мест адсорбции поступает за счет миграции атомов из соседних мест адсорбции, а не путем прямой конденсации из пара. Так, по оценкам [14], для грани Si (111) при  $t = 727^\circ\text{C}$  отношение указанных выше вероятностей равно  $\sim 4 \times 10^6$ . Из этих оценок следует, что при осаждении Si из пара  $\exp[(E_{des} - U_a^c)/2kT] \gg 1$ . Таким образом, нуклеация на поверхности Si-подложки и ННК с ростом  $t$  не может уменьшать скорость роста.

Однако поверхностная диффузия на подложке и боковой поверхности ННК также не может контролировать скорость роста кристаллов, поскольку в условиях разреженной атмосферы и больших  $\bar{\lambda}_a$  ( $\sim 3$ – $10$  мкм), больших  $D_a^c$  и малых транспортных путей доставки питающего материала в силу малости размеров ННК (диаметр  $d \sim 10$ – $100$  нм и длина  $l \sim 1$  мкм) диффузия, наоборот, протекает очень быстро ( $l < \bar{\lambda}_a$ ). Так, в случае роста ННК GaAs при  $t = 580^\circ\text{C}$   $\bar{\lambda}_a$  атома Ga на поверхности GaAs ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) составляет  $\sim 6$  мкм, а на боковой поверхности ННК GaAs {110} по расчетам – от 2–3 до 8–10 мкм [5]. Аналогично, при типичных длинах ННК Si  $l \sim 1$  мкм и типичных коэффициентах поверхностной диффузии (для Si(111) при  $t = 727^\circ\text{C}$ , по оценкам,  $D_a^c \sim 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с) скорость поверхностной диффузии составляет  $v_{DS} \sim D_a^c/l \sim 10^{-5}$  м/с. Такой величины могли бы достигать в пределе скорости роста ННК Si при лимитировании процесса стадией поверхностной диффузии. Однако наблюдаемые скорости роста ННК (1–10 нм/с) на три–четыре порядка ниже полученных оценочных величин.

Выводы о диффузионном режиме роста ННК также противоречат и наблюдаемым экспоненциальным, т.е. сильным, температурным зависимостям  $v = f(t)$  (типичный вид таких зависимостей показан рис. 3а), свидетельствующим об активационном характере процесса ( $E_a$  обычно составляет 40–200 кДж/моль). Но известно, что температурная зависимость диффузии слабая, степенная (с показателем степени не более 1.5–2), а энергия активации диффузии обычно не превышает 4–20 кДж/моль [2].

Кроме того, наблюдаемые пиковые зависимости  $v = f(t)$  и  $\ln v = f(1/T)$  с характерной ниспадающей ветвью при более высоких температурах (правые ветви кривых на рис. 3б, 3в и левая ветвь кривых на рис. 3г) не получается объяснить ни в рамках кинетической, включая адсорбционно-десорбционную, ни в рамках диффузионной моделей [1–11].

Вместе с тем, непонятна недооценка авторами многих моделей стадии встраивания атомов вещества в решетку ННК при столь низких температурах ростовых процессов (340–640°C). Учитывая эту стадию, характерный вид кривых  $\ln v = f(1/T)$  можно было бы интерпретировать следующим образом.

Рассмотрим реакцию кристаллизации вещества А на границе жидкость (L)/кристалл (S), которая приводит к росту ННК:  $A_L \rightleftharpoons A_S$ , ( $\Delta H \leq 0$ ), где  $\Delta H$  – тепловой эффект (энтальпия) реакции

при постоянном давлении. При кристаллизации Si, Ge, GaAs и др. процесс характеризуется отрицательной теплотой реакции ( $\Delta H < 0$ , т.е. реакция экзотермическая, теплота выделяется). Несмотря на это, в начале температурного диапазона с повышением  $t$  скорость роста ННК быстро увеличивается (рис. 3). Данный факт наряду с экспоненциальной зависимостью  $v(T)$  в начальной температурной области (рис. 3а (прямые линии), 3б и 3в (левые ветви кривых) и рис. 3г (правые ветви)) и зависимостью скорости роста от ориентации ННК [2] служит сильным доводом в пользу кинетического режима роста с лимитирующей стадией встраивания вещества в решетку кристалла. Кроме того, из линейной функции  $l = f(\tau)$  (рис. 4) следует, что  $v = dl/d\tau = \text{const}$  и не зависит от концентрации кристаллизующего вещества при  $t = \text{const}$ . Это возможно только для поверхностного процесса нулевого порядка по объемной концентрации реагента, поскольку порядок реакций в диффузионной области всегда первый. В этом случае состав капли вблизи границы кристалл/жидкость мало отличается от состава ННК и процесс не требует диффузии.

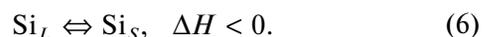
В кинетической области кривые скорости роста приближаются к кривым, соответствующим характерным для кристаллизации значениям  $E_a$  ( $> 100$  кДж/моль). Но при повышении  $t$  до  $650\text{--}700^\circ\text{C}$  (рис. 3б) и  $450\text{--}475^\circ\text{C}$  (рис. 3в, 3г) наклон кривых уменьшается по мере того, как все более существенными становятся термодинамические факторы.

В области высоких  $t$  скорость роста ННК фактически убывает с ростом температуры (рис. 3б, 3в (правая ветвь кривых) и рис. 3г (левая ветвь)), поэтому кажется, что процесс перешел в диффузионный режим [5, 6]. На самом деле зависимость  $v = f(t)$ , характеризующая процесс с  $\Delta H < 0$ , определяется термодинамическими причинами. С ростом  $t$  равновесие процесса кристаллизации смещается в сторону эндотермической реакции растворения кристаллического вещества и скорость роста ННК падает. При этом максимумам на кривых рис. 3б–3г соответствует  $t$ , при которой все факторы оказывают на  $v$  одинаковое влияние.

Очевидно, в исследованном интервале температур кинетический член  $\exp(-E_a/RT)$ , где  $R$  – газовая постоянная, не вносит заметного вклада в наблюдаемую скорость роста ННК, если она определяется термодинамикой, а не кинетикой процесса. Более того, большая величина энергии активации ( $100\text{--}200$  кДж/моль) [6] не может служить признаком кинетического режима для десорбции, поскольку процесс десорбции эндотер-

мичен и  $\Delta H > 0$ . Убывающую зависимость  $v = f(t)$  (рис. 1) нельзя объяснить и снижением выхода Si, так как суммарная теплота реакции из смеси  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$  положительна ( $\Delta H > 0$ , реакция эндотермическая) и с увеличением  $t$  скорость роста ННК должна возрастать.

Для того чтобы понять возможность влияния термодинамических факторов на рост ННК Si, рассмотрим реакцию на границе кристалл/газ



Если предположить, что скорость роста ННК определяется объемной диффузией или реакцией на межфазной границе, то, упрощенно, выделим три стадии ПЖК-процесса вблизи равновесия: 1) диффузия Si в жидкой капле к растущей грани ННК; 2) встраивание атомов Si в решетку кристалла (6); 3) диффузия атомарного Si от торцевой грани ННК к поверхности капли.

Скорость первой стадии можно выразить как перенос массы вещества

$$v_{D1} = k_{D1} (C_{surf} - C_L), \quad (7)$$

где  $v_{D1}$  – скорость диффузии атомов Si к растущей поверхности,  $k_{D1}$  – коэффициент массопереноса Si,  $C_{surf}$  и  $C_L$  – концентрации кристаллизующего вещества вблизи поверхности капли и на границе с кристаллом.

Скорость обратимой реакции кристаллизации (6)  $v_k$  выразим как

$$v_k = k_{k\ dir} C_L - k_{k\ back} C_S, \quad (8)$$

где  $k_{k\ dir}$  и  $k_{k\ back}$  – константы скорости прямой и обратной реакции,  $C_S$  – равновесная концентрация атомов на границе с кристаллом.

Скорость диффузии атомарного Si от торцевой грани ННК выразится как

$$v_{D2} = k_{D2} C_S. \quad (9)$$

При записи выражения (9) предполагалось, что изначально жидкая фаза содержит равновесную концентрацию Si и, следовательно,  $C_L = C_S$ .

Если рост ННК проходит в стационарном режиме, то скорости всех звеньев равны:  $v_{D1} = v_{D2} = v_k = v$ , где  $v$  – наблюдаемая скорость роста ННК. Из уравнений (7)–(9) получаем соотношение для скорости роста ННК

$$v = \left[ k_{k\ dir}^{-1} + k_{D1}^{-1} + k_{k\ back} (k_{D2} k_{k\ dir})^{-1} \right] C_{surf}. \quad (10)$$

Выражение в скобках показывает, что обратная величина константы скорости роста ННК равна сумме обратных значений констант скоростей стадий процесса. Реакция (6) – реакция первого порядка, поэтому можно записать

$$K = k_{k\ dir} k_{k\ back}^{-1}, \quad (11)$$

где  $K$  – константа равновесия реакции кристаллизации. Коэффициенты диффузии  $k_{D1}$  и  $k_{D2}$  в (7) и (9) должны быть одинаковы, т.е.

$$k_{D1} = k_{D2} = k_D, \quad (12)$$

где  $k_D$  – коэффициент массопереноса. Подставляя (11) и (12) в (10), получим

$$v = \left[ k_{k\ dir}^{-1} + k_D^{-1} (1 + K^{-1}) \right] C_{surf}. \quad (13)$$

Константа  $k_{k\ dir}$  возрастает с температурой по экспоненциальной зависимости, которую можно описать уравнением Аррениуса

$$k_{k\ dir} = A \exp(-E_a/RT). \quad (14)$$

Коэффициент  $k_D$  связан с  $T$  степенной функцией. Поэтому скорость диффузионного процесса в первом приближении можно принять

$$k_D = bT^{3/2}, \quad (15)$$

где  $b$  – коэффициент пропорциональности. Температурная зависимость константы  $K$  определяется интегральным выражением Вант-Гоффа

$$K = m \exp(-\Delta H/RT), \quad (16)$$

где  $m$  – некоторая постоянная. Подставляя (14), (15) и (16) в (13), получаем

$$v = \left( \left( A \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \right)^{-1} + b^{-1} T^{2/3} \left( 1 + m \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \right)^{-1} \right) C_{surf}. \quad (17)$$

Из выражения (17) следует, что при  $C_{surf} = \text{const}$  и низких  $T$  решающее влияние на скорость роста ННК оказывает первое слагаемое и процесс подчиняется кинетическим закономерностям. В этой области функция  $\ln v = f(1/T)$  носит линейный характер (рис. 3а, левая ветвь кривых на рис. 3б, 3в и правая ветвь кривых на рис. 3г). Но с ростом  $T$  для реакции кристаллизации с относительно высокими значениями (по модулю)  $\Delta H < 0$  зависимость  $v(T)$  будет определяться третьим слагаемым в (17) и подчиняться термодинамическим закономерностям (рис. 1, рис. 3б, 3в (правая ветвь кривых) и рис. 3г (левая ветвь)). Для ростовых систем с  $\Delta H \geq 0$  и  $T$  выше максимальных наблюдаемая скорость роста ННК  $v \sim T^{3/2}$ .

Таким образом, можно констатировать, что причины, лежащие в основе различий представлений о влиянии  $T$  на скорость роста ННК, заключаются в преобладающей роли термодинамического фактора экзотермической реакции кристаллизации, а не кинетики процесса роста.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что недооценка влияния термодинамических факторов является основной причиной, определяющей различия результатов изучения влияния  $T$  на скорость роста ННК и противоречивые выводы о лимитирующей стадии ПЖК-процесса. Для обратимых процессов кристаллизации ННК Si, Ge, GaAs и др., у которых теплота реакции отрицательна ( $\Delta H < 0$ ), в области низких  $T$  преобладает кинетический режим с лимитирующей стадией кристаллизации на границе кристалл/жидкость. При повышении  $T$  ход зависимости  $v(T)$  определяется термодинамическими, а не кинетическими причинами. Интенсифицировать рост ННК в экзотермическом процессе можно, понижая температуру и давление.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00449, <https://rscf.ru/project/22-22-00449/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bootsma G.A., Gassen H.J.* A Quantitative Study on the Growth of Silicon Whiskers from Silane and Germanium Whiskers From Germane // J. Cryst. Growth. 1971. V. 10. P. 223–234.
2. *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
3. *Weyher J.* Some Notes of the Growth Kinetics and Morphology of VLS Si Crystals Grown with Pt and Au as Liquid-Forming Agents // J. Cryst. Growth. 1978. V. 43. P. 235–244.
4. *Lew K.K., Redwing J.M.* Growth Characteristics of Silicon Nanowires Synthesized by VLS Growth in Nanoporous Al Templates // J. Cryst. Growth. 2003. V. 254. № 1–2. P. 14–22.
5. *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Суриц Р.А., Цырлин Г.Э., Устинов В.М., Тchernycheva М., Harmand J.C.* О роли поверхностной диффузии адатомов при формировании нанометровых НК // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 9. С. 1103–1110.
6. *Noor Mohammad S.* General Theoretical Model for the Vapor-Phase Growth and Growth Rate of Semiconductor Nanowires // J. Vac. Sci. Technol. B. 2010. V. 28. № 2. P. 329–352.
7. *Thombare S.V., Marshall A.F., McIntyre P.C.* Kinetics of Ge NW Growth by the Vapor-Solid-Solid Mechanism with a Ni-Based Catalyst // APL Mater. 2013. V. 1. P. 061101.
8. *Небольсин В.А., Щетинин А.А., Даринский Б.М., Попов Е.Е.* Кинетика роста НК Si в реакторе с горячими стенками // Изв. вузов. Физика. 1995. Т. 38. № 10. С. 22–27.

9. *Dick K., Deppert K., Karlsson L., Wallenberg L.R., Samuelson L., Seifert W.* A New Understanding of Au-Assisted Growth of III–V Semiconductor Nanowires // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. № 10. P. 1603–1610.
10. *Soci C., Bao X.-Y., Aplin D. P. R., Wang D.* A Systematic Study on the Growth of GaAs NWs by MOCVD Deposition // *Nano Lett.* 2008. V. 8. № 12. P. 4275–4282.
11. *Seifert W., Borgstrom M., Deppert K., Dick K.A., Johansson J., Larsson M.W., Martensson T., Skold N., Svensson C.P., Wacaser B.A., Wallenberg L.R., Samuelson L.* Growth of One-Dimensional Nanostructures in MOVPE // *J. Cryst. Growth.* 2004. V. 272. P. 211–220.
12. *Glas F., Dubrovskii V.G.* Energetics and Kinetics of Monolayer Formation in Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth // *Phys. Rev. Mater.* 2020. V. 4. P. 083401.
13. Современная кристаллография в 4-х томах. Т. 3: Образование кристаллов / Под ред. Чернова А.А. и др. М.: Наука, 1980. 407 с.
14. *Кранухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д.* Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1982. 352 с.